

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

JULIANA CRISTINA DE OLIVEIRA PIRES

**ATIVAÇÃO ÁCIDA DA CAULINITA *IN NATURA* E INTERCALAÇÃO DE
POTÁSSIO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2018

JULIANA CRISTINA DE OLIVEIRA PIRES

ATIVÇÃO ÁCIDA DA CAULINITA *IN NATURA* E INTERCALAÇÃO DE POTÁSSIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, *Campus* Pato Branco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador (a): Prof. Dr^a. Cristiane Regina Budziak Parabocz

Coorientador (a): M.^a. Anne Raquel Sotiles

PATO BRANCO

2018

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Ativação ácida da caulinita *in natura* e Intercalação de potássio foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 8.1.2018-B de 2018.

Fizeram parte da banca os professores.

Cristiane Regina Budziak Parabocz

Patrícia Teixeira Marques

Elídia Aparecida Vetter Ferri

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças para vencer mais essa etapa na minha vida. Aos meus pais, Leonice e Alvinho Pires que sempre confiaram em mim e no meu potencial, batalharam sem medir esforços nos meus estudos, além de todo apoio e amor.

Ao meu noivo Tiago Poleze pela paciência, dedicação, amor, carinho e incentivo a alcançar meus objetivos e nunca pensar em desistir.

À Prof^a. Dr. Cristiane Regina Budziak Parabocz, pela orientação, ensinamentos, apoio e confiança.

À minha coorientadora Anne Raquel Sotiles, pelo auxílio, amizade e orientação deste trabalho.

Ao Prof^o Julio Klein Neves, pela realização das análises de MEV e EDS.

À Grazielli da Rocha da UFPR, pela realização das análises do IVTF.

A todos os meus amigos que fizeram parte desta etapa da minha vida, me apoiando e dando forças, sem eles o trajeto seria àrduo e difícil.

E por fim, ao Departamento Acadêmico de Química, juntamente com os laboratórios e a Central de Análises, por ceder os materiais, os equipamentos e o espaço necessário para a realização deste projeto fosse concluída.

Muito obrigada a todos!

RESUMO

PIRES, Juliana C. de O. **Ativação da Caulinita *in natura* e Intercalação de Potássio**. 41 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.

A caulinita é um argilomineral abundante que apresenta um vasto campo de aplicação em diversos setores da indústria, tais como cerâmicos, papel e fertilizantes. Buscando ampliar sua aplicação, são realizados tratamentos como a intercalação com a interação das hidroxilas superficiais com o íon acetato de potássio e a ativação ácida, possibilitando um aumento área superficial e no espaço interlamelar da estrutura cristalina da caulinita. Com o objetivo de facilitar o processo de inserção de íons realizou-se a ativação da caulinita com ácido fosfórico 10 mol L^{-1} e posterior intercalação com acetato de potássio em diferentes concentrações. As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difractometria de Raios X (DRX), Análise Térmica (DTA), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fotometria de Chama. Pelos difratogramas obtidos na análise de DRX foi possível comprovar que ocorreu a intercalação da molécula de acetato de potássio, uma vez que houve o surgimento do pico em $6,2^\circ$ de 2θ e a diminuição do pico em 12° de 2θ característico da caulinita. Nos espectros de IVTF houve uma diminuição na intensidade das bandas relativas ao OH presente na caulinita devido a interação com o acetato de potássio. A fotometria de chama comprovou que ocorre uma liberação progressiva de íon potássio ao longo do tempo e a ativação ácida aumenta os níveis de liberação. Entretanto não houve a completa lixiviação do íon no meio, mesmo em estudos de 48 horas, indicando que poderiam ser aplicados como possíveis fertilizantes.

Palavras Chave: Acetato de potássio, ácido fosfórico, distância basal, lixiviação.

ABSTRACT

PIRES, Juliana C. de O. **Activation of Kaolinite *in natura* and potassium intercalation.** 41 p. Final Paper (Bachelor of Chemistry) – Federal University of Technology of Paraná. Pato Branco, 2018.

Kaolinite is an abundant clay which has a wide range of applications in various sectors of the industry, such as ceramics, paper and fertilizers. In order to extend its application through treatments such as the intercalation with the interaction of the surface hydroxyls with the potassium acetate ion and the acid activation are carried out, allowing an increase in the surface area and in the interlamellar space of the kaolinite crystalline structure. In order to facilitate the process of ion insertion, the acid activation of kaolinite with 10 mol L⁻¹ phosphoric acid and subsequent intercalation with potassium acetate in different concentrations was carried out. The samples were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffractometry (XRD), Thermal Analysis (DTA), Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) and Scanning Electron Microscopy (SEM) and Flame Photometry. By the diffractograms obtained in the XRD analysis it was possible to prove that the intercalation of the potassium acetate molecule, since there was the appearance of the peak 6.2° of 2θ and the decrease of the peak in 12° of 2θ kaolinite characteristic. In the IVTF spectra there was a decrease in the intensity of the bands relative to the OH present in kaolinite due to interaction with the potassium acetate. The flame photometry has shown that a gradual release of potassium ion occurs over time and acid activation increases the levels of release. However, there was no complete leaching of the ion in the medium, even in 48-hour studies, indicating that they could be applied as possible fertilizers.

Keywords: Potassium acetate, phosphoric acid, basal distance, leaching.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Estrutura da caulinita com identificação das lamelas | 15 |
| Figura 2 - Fluxograma das atividades | 18 |
| Figura 3 - Infravermelho da amostra de caulinita in natura, caulinita intercalada com acetato de potássio a 10% (KI10), 20% (KI20) e 30% (KI30)..... | 23 |
| Figura 4 - Infravermelho da amostra de caulinita in natura, caulinita ativada com ácido fosfórico e intercalada com acetato de potássio a 10% (KA10I10), 20% (KA10I20) e 30% (KA10I30)..... | 24 |
| Figura 5 - Difratoograma da caulinita in natura..... | 27 |
| Figura 6 - DRX amostra de caulinita in natura (K), caulinita intercalada com acetato de potássio a 10% (KI10), 20% (KI20) e 30% (KI30). | 27 |
| Figura 7 - DRX amostra de caulinita in natura (K), caulinita ativada com ácido fosfórico e intercalada com acetato de potássio a 10% (KA10I10), 20% (KA10I20) e 30% (KA10I30). | 28 |
| Figura 8 - Análise térmica da caulinita in natura (KI) e intercalada com acetato de potássio nas concentrações a 10% (KI10), 20% (KI20) e 30% (KI30). | 29 |
| Figura 9 - Análise térmica da caulinita in natura (KI), ativada com ácido fosfórico e intercalada com acetato de potássio nas concentrações a 10% (KA10I10), 20% (KA10I20) e 30% (KA10I30)..... | 30 |
| Figura 10 - Imagens do MEV das amostras da caulinita intercalada com acetato de potássio a 10% (a), 20% (b) e 30% (c), e tratamento ácido com ácido fosfórico e intercalada com acetato de potássio a 10 (d), 20 (e) e 30% (f). | 32 |
| Figura 11 - Fotometria de chama da amostra de caulinita in natura intercalada com acetato de potássio a 10% (KI10), 20% (KI20) e 30% (KI30) em diferentes tempos de 2, 4, 6, 14 e 24h. | 34 |
| Figura 12 - Fotometria de chama da amostra de caulinita ativada com ácido fosfórico e intercalada com acetato de potássio a 10% (KA10I10), 20% (KA10I20) e 30% (KA10I30) em diferentes tempos de 2, 4, 6, 14, 24 e 48h. | 35 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Identificação das amostras de acordo com os tratamentos realizados... | 19 |
| Tabela 2 – Índice de reação e distância lamelar da caulinita in natura e das amostras intercaladas, com ativação ácida e em diferentes concentrações, 10, 20 e 30% de Acetato de potássio (KAc)..... | 26 |
| Tabela 3 – Tratamentos realizados nas amostras de análise térmica e identificação dos picos | 29 |
| Tabela 4 – Dados obtidos por EDS dos diferentes tratamentos de caulinita e a porcentagem dos elementos. | 32 |
| Tabela 5 – Dados obtidos por fotometria de chama em diferentes tempos (2, 4, 6, 14 e 24h) para as amostras de caulinita in natura intercalada com acetato de potássio em 10% (KI10), 20% (KI20) e 30% (KI30)..... | 33 |
| Tabela 6 – Dados obtidos por fotometria de chama em diferentes tempos (2, 4, 6, 14, 24 e 48h) para as amostras de caulinita ativada com ácido fosfórico e intercalada com acetato de potássio em 10 (KA10I10), 20 (KA10I20) e 30% (KA10I30). | 34 |

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 TRATAMENTOS DA CAULINITA | 15 |
| 3.3 ARGILOMINERAIS E FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA | 16 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 18 |
| 4.1 PREPARO DA AMOSTRA | 18 |
| 4.2 TRATAMENTO DA CAULINITA | 18 |
| 4.3 INTERCALAÇÃO COM ACETATO DE POTÁSSIO | 19 |
| 4.4 CARACTERIZAÇÃO | 19 |
| 4.4.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF) | 19 |
| 4.4.2 Difração de Raios X (DRX) | 20 |
| 4.4.3 Análise Térmica | 21 |
| 4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) | 21 |
| 4.4.5 Fotometria de Chama | 21 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 23 |
| 5.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF) | 23 |
| 5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X | 25 |
| 5.3 ANÁLISE TÉRMICA | 28 |
| 5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) | 31 |
| 5.5 FOTOMETRIA DE CHAMA | 33 |
| 6 CONCLUSÃO | 36 |
| 7 PROPOSTAS PARA ETAPAS FUTURAS | 37 |
| REFERÊNCIAS | 38 |

INTRODUÇÃO

É constante a busca por novas fontes de nutrientes para o solo e para o desenvolvimento de plantas, pois quanto maior a capacidade de troca de cátions (CTC) do solo melhor será a fertilidade, uma vez que ocorre a adsorção dos nutrientes. Dentre os nutrientes está o íon potássio, que é um dos elementos mais consumidos e é essencial tanto para a respiração quanto para o crescimento das plantas.

A capacidade de troca de cátions CTC ou adsorção é de grande importância, pois representa a quantidade da liberação de nutrientes, assegura a fertilidade do solo no qual evita a ocorrência de efeitos tóxicos da aplicação de fertilizante. Além disso, também representa a quantidade de cátions que um solo é capaz de reter por unidade de massa ou volume. No caso do íon potássio, por possuir apenas uma carga elétrica (K^+), é pouco adsorvido em solos bem drenados e com menor CTC e sua lixiviação é bem maior (DE ALMEIDA JÚNIOR et al., 2011).

Apesar do fato de que os solos brasileiros apresentam baixos teores de nutrientes e elevada acidez em decorrência das condições climáticas (LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009; DA SILVA et al., 2012), a acidez do solo diminui o potencial e desenvolvimento da planta e absorção de nutrientes. Por este motivo primeiramente é realizado o aprimoramento das características físicas e químicas do solo, acarretando na expansão da produção agrícola no Brasil.

No intuito de diminuir os impactos ambientais, a importação de insumos, e reduzir o baixo custo de produção, além de melhorar a qualidade do solo e contribuir com a grande demanda da produção de alimentos, buscaram-se novas alternativas para a obtenção de fertilizantes, principalmente os potássicos, pois a liberação lenta desses fertilizantes supriria as necessidades de falta ou biodisponibilidade de tal nutriente para a planta.

Pesquisas envolvendo a aplicabilidade de fertilizantes têm sido realizadas e algumas envolvem a aplicação de argilominerais, a partir da inserção de moléculas em sua estrutura, já que apresentam estrutura em camadas. Tais estudos evidenciam que as moléculas intercaladas apresentam potenciais aplicações.

Os argilominerais são amplamente encontrados na natureza, mas nem todos possuem a capacidade de adsorver íons, assim como a caulinita, que consiste das mais diversas classes de solos, bem como os sedimentos. A caulinita, pertencente

aos argilominerais do grupo do caulim, é um filossilicato, no qual sua estrutura cristalina é distribuída em camadas formadas pela sobreposição de folhas tetraédricas de silício (SiO_4) e octaédricas de alumínio $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ unidas por ligações covalentes, as camadas adjacentes estão unidas por interações de hidrogênio.

Por apresentar uma estrutura cristalina, que pode sofrer modificações ou a intercalação de moléculas, a caulinita é amplamente aplicada em diversas atividades industriais. As modificações comumente realizadas envolvem a intercalação, ativação ácida, ativação mecanoquímica e o tratamento termoquímico ou até mesmo a junção de dois tratamentos (PANDA et al., 2010).

A ativação ácida se baseia na alteração da composição e da estrutura do argilomineral e na dissolução das impurezas, substituição dos cátions por íons de hidrogênio, acarretando em uma maior área superficial (VALENZUELA DÍAZ, SANTOS, 2001). Neste sentido, o objetivo do trabalho foi estudar a ativação ácida da caulinita *in natura* e a intercalação de fontes de potássio, com o intuito de avaliar as modificações na estrutura da caulinita, além da capacidade de inserção e lixiviação de íons potássio, visando a aplicação deste material como fertilizante de liberação controlada.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a intercalação de acetato de potássio na caulinita *in natura* e modificada, verificar a cristalinidade da caulinita após a ativação ácida, além de observar o comportamento dos produtos obtidos quanto à lixiviação do potássio e a possível aplicação em fertilizantes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Tratar a caulinita com ácido fosfórico na concentração de 10 mol L^{-1} ;
- Realizar a intercalação de íons acetato de potássio por via úmida utilizando soluções de 10, 20 e 30% nas amostras tratadas e na caulinita *in natura*;
- Verificar as alterações estruturais da caulinita ocorridas com os diferentes tratamentos e com a intercalação por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e por Difratomia de Raios X (DRX);
- Analisar as mudanças superficiais e de textura da caulinita *in natura* e das amostras modificadas utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Verificar a porcentagem de íons potássio inserido na caulinita pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);
- Estudar o comportamento térmico dos materiais obtidos através da Análise Térmica (TGA/DTG);
- Estudar a liberação de íons potássio, através de Espectrofotometria de chama.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CAULINITA

Os argilominerais são filossilicatos hidratados muito utilizados pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, no processo de remediação de solos e em aterros sanitários. Dentre os argilominerais, o mais utilizado é a caulinita que possui inúmeras aplicabilidades tecnológicas do seu uso através da modificação química, que acrescenta grande valor a esse valioso e abundante recurso natural (TEIXEIRA-NETO, TEIXEIRA-NETO, 2009).

A caulinita, de composição química $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ é um argilomineral lamelar constituído por dois tipos de folhas cristalinas, formando uma estrutura 1:1, onde uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica (Figura 1) (VELDE, 1992).

Entre essas lamelas que apresentam camadas assimétricas eletricamente neutras, onde possuem íons OH^- de um lado e O^{2-} no outro lado das bases 1:1 isto pode ser observado na Figura 1, a interação dos íons no interior das lamelas. Por apresentar um caráter polar, os grupos OH propiciam a intercalação de moléculas polares, além da interação dipolo/dipolo, ou por ligações de hidrogênio (COELHO, SANTOS, SANTOS, 2007).

As estruturas das argilas consistem em camadas tetraédricas de silício e de camadas octaédricas de alumínio, pela ligação dos hidrogênios dos grupos OH presentes nos octaedros de alumínio, com oxigênios pertencentes aos tetraedros de silício. As folhas estão unidas por ligações covalentes realizadas pelo oxigênio (forças intralamelares), enquanto que as lamelas são conectadas por interações de hidrogênio, estas sendo chamadas de forças interlamelares (RODRIGUES, ARAUJO, PERES, 2010).

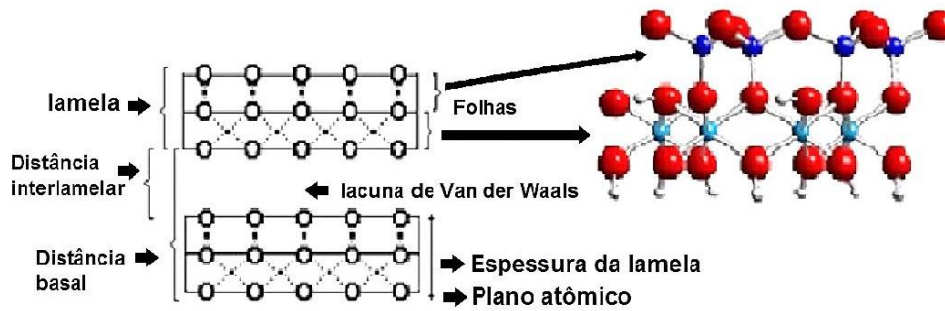


Figura 1 - Estrutura da caulinita com identificação das lamelas

Fonte: Adaptado de MARANGON, 2008.

Os argilominerais como a caulinita possuem área superficial específica elevada, estrutura em camadas e alta capacidade de troca iônica, conferindo-os grande potencial de adsorção e para ampliar este potencial, diferentes tratamentos são aplicados para a modificação da estrutura (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009; SILVA E SILVA; SANTANA, 2013).

3.2 TRATAMENTOS DA CAULINITA

Os tratamentos mais utilizados em argilominerais são a intercalação, ativação ácida, ativação mecanoquímica e o tratamento termoquímico (PANDA et al., 2010). A intercalação do acetato de potássio em argilominerais acontece nos grupos OH da camada interna da folha octaédrica Al-OH, assim como nos átomos de O da folha tetraédrica O-Si-O (FROST et al., 1998).

No processo de Intercalação há o rompimento das ligações de hidrogênio, o espaçamento lamelar da caulinita é expandido, em seguida ocorre a organofilicidade, onde o intercalado necessita ter polaridade forte, assim o monômero da intercalação deve ser de tamanho apropriado. Por fim, os íons de potássio intercalada deve ser ligada em ambas as folhas, tanto nas folhas octaédricas, quanto em um átomo de oxigênio de um tetraedro SiO₄ (ZHANG et al., 2007).

Há vários estudos que retratam a intercalação da caulinita com fosfato, apresentando uma ampla gama de aplicações, sendo utilizados na adsorção de íons metálicos, no melhoramento das propriedades mecânicas e térmicas de materiais fabricados com a caulinita, no tratamento eletroquímico de águas residuais e na aplicação de fertilizantes de liberação lenta (ADEBOWALE; UNUABONAH;

OLUOWOLABI, 2005; CHARFI; DHOUIB SAHNOUN; BOUAZIZ, 2013; MA; WANG; WANG, 2007; ZHANG; TONGAMP; SAITO, 2011).

A intercalação ou inserção de moléculas eletricamente neutras, orgânicas e ou inorgânicas, entre as lamelas 1:1 da caulinita apresenta um comportamento de expansão basal além dos 7,16 Å da caulinita *in natura* (COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. DE S.; SANTOS, H. DE S., 2007). A capacidade de absorção e a expansão lamelar dos argilominerais influenciam nas transformações cristalinas da estrutura do material pelo tratamento térmico e pelo tratamento ácido (DE ARAUJO et al., 2012).

As transformações ocorridas na matriz da argila, por meio de tratamentos para melhorar suas propriedades dentre eles a ativação mecanoquímica é um método alternativo a intercalação, pelo fato de facilitar a desorganização cristalina do material, além da deformação e amorfização (MARTINELLO, BUDZIAK-PARABOCZ, 2015; MAKÓ et al., 2013; SOLIHIN et al., 2011).

A ativação ácida auxilia tanto na retirada de impurezas quanto na modificação superficial do interior das lamelas, através da remoção de íons livres que pode ocorrer no interior lamelar devido as interações dipolo ou pela interação do hidrogênio. Os agentes de ativação mais utilizados são o ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico e o ácido fosfórico (ESPAÑA et al., 2016).

3.3 ARGILOMINERAIS E FERTILIZANTES DE LIBERAÇÃO CONTROLADA

Os nutrientes em sua maioria, com a exceção do nitrogênio, são de origem mineral, o potássio no solo orienta-se pela água na drenagem, função pela qual pode ser perdido por lixiviação, sendo assim transportado para as raízes (DE OLIVEIRA; VILLAS BÔAS, 2008).

O uso de fertilizantes contribui muito no aumento da produtividade e nos avanços na agricultura além de melhorias no solo em que é necessário suprir as devidas necessidades da agroecologia (LAPIDO-LOUREIRO et al., 2009). Os fertilizantes de liberação controlada, normalmente são revestidos por substâncias orgânicas, inorgânicas ou resinas sintéticas. Que são substâncias derivadas de ureia, assim como a poliamida, de enxofre elementar ou de polímeros de diferentes naturezas (GUARESCHI et al., 2011).

A utilização de rochas ou argilas com grande quantidade de íon potássio é uma fonte alternativa na produção e aplicação de sais de potássio como fertilizantes de liberação lenta. Economicamente é um atrativo agrícola do país, principalmente para os pequenos produtores, visando atender aos variados tipos de cultura e condições de solo mais adequado para uma aplicação eficiente desse fertilizante controlado (DE ALMEIDA JÚNIOR et al., 2010).

A capacidade de troca de cátions (CTC) ou adsorção é de suma importância, pois representa o quanto de nutriente é liberado, e assegura a fertilidade do solo, da argila, no qual favorece a conservação ou evita a ocorrência de efeitos tóxicos da aplicação de fertilizante (DE ALMEIDA JÚNIOR et al., 2011).

A lixiviação de argilominerais gera resíduos nas superfícies específicas que são utilizados como adsorventes ou catalisadores.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO DA AMOSTRA

O fluxograma na Figura 2 apresenta as atividades realizadas e envolvem as amostras com caulinita *in natura* intercaladas com acetato de potássio 10, 20 e 30% (m/v), caulinita tratada com ácido fosfórico 10 mol L⁻¹ e intercalada com acetato de potássio a 10, 20 e 30% (m/v) e a caracterização de todas as amostras.

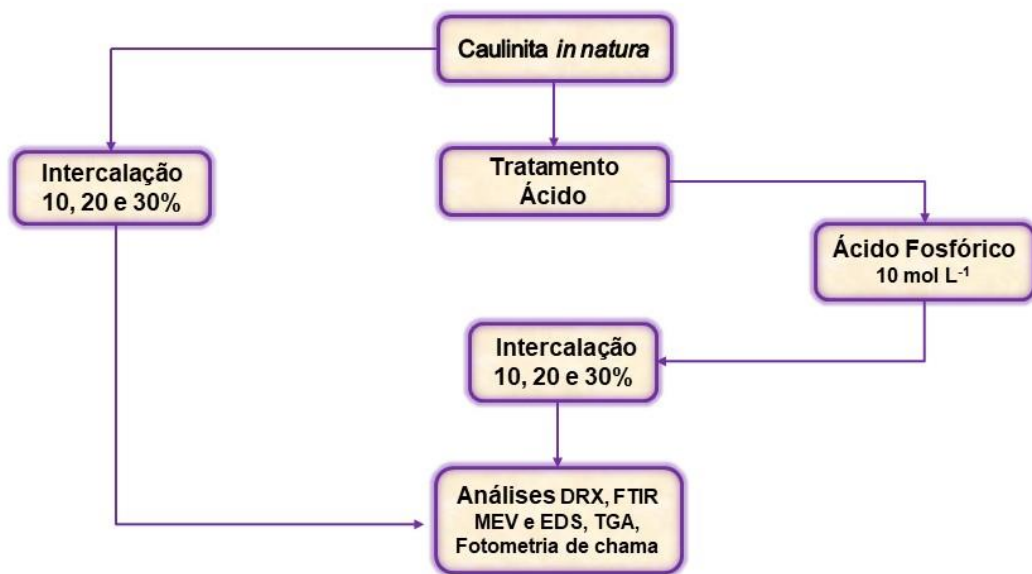


Figura 2 - Fluxograma das atividades

4.2 TRATAMENTO DA CAULINITA

A caulinita *in natura* utilizada é proveniente do Rio Capim do estado do Pará – Brasil, foi doada pela empresa Imerys Itatex. A metodologia utilizada para o tratamento da caulinita foi a de Panda (2010), que consiste na reação de 100 g de caulinita *in natura* com 400 mL de solução de ácido fosfórico na concentração de 10 mol L⁻¹ (Alphatec 85%) na proporção de 4:1 (ácido fosfórico e caulinita), em temperatura de 110 °C por um período de 4 horas em um condensador de refluxo. Decorrido este período a reação foi interrompida pela adição de água destilada gelada. As amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo, onde a velocidade de filtração é moderada de modo a não passar amostra, logo após lavadas com

água destilada de modo que a reação parasse de ocorrer e a retirada completa do excesso de ácido. Posteriormente as amostras foram secas em estufa (Medclave – Modelo 5) a 110 °C por 24 horas e maceradas em almofariz e pistilo de ágata.

4.3 INTERCALAÇÃO COM ACETATO DE POTÁSSIO

A intercalação do acetato de potássio foi realizada por via úmida, na qual a cada 5 g de amostra de caulinita foram adicionados 100 mL de solução acetato de potássio (CH_3COOK) nas concentrações de 10, 20 e 30% (m/v). As amostras foram mantidas sob agitação em shaker de bancada a 150 rpm durante 24 horas e posteriormente filtradas em papel filtro quantitativo. A secagem foi realizada em estufa a 110 °C por 24 horas e maceradas com almofariz e pistilo de ágata.

As amostras obtidas nos diferentes tratamentos realizados foram identificadas de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Identificação das amostras de acordo com os tratamentos realizados

| Tratamento | Concentração (mol L^{-1}) | Amostra |
|-------------------------------|--------------------------------------|---------|
| Caulinita <i>in natura</i> | - | K |
| Caulinita Intercalada | - | KI10 |
| Caulinita Intercalada | - | KI20 |
| Caulinita Intercalada | - | KI30 |
| Ácido Fosfórico e intercalada | 10 | KA10I10 |
| Ácido Fosfórico e intercalada | 10 | KA10I20 |
| Ácido Fosfórico e intercalada | 10 | KA10I30 |

4.4 CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF)

A caracterização por Espectroscopia de IVTF foi realizada na Universidade Federal do Paraná – UFPR, *Campus* Curitiba, por meio de medidas de transmitância

em um espectrofotômetro da marca Bruker, modelo Vertex 70 (origem Ettlingen, Alemanha), equipado com uma fonte MIR Global e detector de DTGA.

O brometo de potássio (KBr) e as amostras foram mantidos em estufas a 105° C durante 24 horas antes da análise, logo após pesou-se cerca de 1 mg em balança analítica digital AND HR 200. As pastilhas de KBr foram preparadas em um pastilhador PIKE de 13 mm e prensados na prensa SPECAC.

As medições foram realizadas na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, designada como região do infravermelho médio, com resolução de 2 cm⁻¹ e acumulações de 16 varreduras.

A análise no IVTF foi realizada a fim de se obter informações referentes aos grupos funcionais presentes na caulinita e com os diferentes tratamentos realizados.

4.4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As análises de Difractometria de Raios X (DRX) das amostras na forma de pó foram realizadas em um difratômetro de bancada da marca Rigaku Miniflex 600 com fonte de CuK α , voltagem de 40 kV e 15 mA. As medidas realizadas foram no modo de varredura de 5°/min, na faixa de 5 a 60° de 2 θ .

A técnica foi realizada a fim de verificar a cristalinidade do produto da intercalação, a eficácia da metodologia utilizada, o cálculo de espaçamento basal após a inserção do reagente em estudo e o grau dessa inserção em cada etapa do processo.

Por intermédio das Equações 1 e 2 e da análise de DRX, foi calculado o índice de reação (IR) da intercalação para cada amostra e sua respectiva variação na distância lamelar (Tabela 2). O IR foi obtido pela equação 1, onde $I_{i(001)}$ é a intensidade do pico intercalado e $I_{K(001)}$ é a intensidade do pico da caulinita pura.

$$IR = [I_{i(001)}/I_{K(001)} + I_{i(001)}] \times 100 \quad (1)$$

A distância lamelar foi obtida por intermédio da Lei de Bragg (Equação 2), onde d é a distância lamelar, λ o comprimento de onda da fonte de feixe de raios X incidente ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e n é um número inteiro.

$$2d \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (2)$$

4.4.3 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica foi realizada na Central de Análises da UTFPR/PB, empregando o analisador da TA Instruments, modelo SDTQ – 600, no qual utilizou-se de porta amostra de α – alumina em atmosfera de ar sintético. A análise foi realizada na faixa de temperatura de 30° C a 800° C e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A análise térmica foi realizada a fim de se obter informações referentes aos espectros presentes na caulinita e com os diferentes tratamentos realizados.

4.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As micrografias realizadas por MEV e a composição química obtidas por EDS das amostras foram realizadas no laboratório do Departamento de Mecânica da UTFPR, *campus* Curitiba em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss modelo EVO – MA 15. As análises foram conduzidas com uma tensão de 15 kV e com ampliação de 500 vezes. Os componentes principais a serem analisados foram o fósforo e o potássio. A análise do EDS foi realizada a fim de se obter os resultados da porcentagem atômica aproximada (% at.) para a análise qualitativa das amostras. Para o MEV foi realizada a fim de se obter a cavidade das amostras da caulinita *in natura*, intercalada e com ativação ácida de modo a observar se houve diferença.

4.4.5 FOTOMETRIA DE CHAMA

A análise foi realizada no laboratório de Solos da UTFPR/PB, empregando o equipamento modelo B – 462 com resolução de leitura para K (potássio) de 0 a 100 ppm e a curva de calibração foi realizada com 5 pontos de diferentes concentrações: 0,0001, 0,0002, 0,0004, 0,0006 e 0,001 mol L⁻¹.

Para a leitura das amostras foram preparadas dispersões a partir da pesagem e 0,5 g de cada amostra e o volume aferido em balão volumétrico de 100 mL. As amostras foram mantidas em repouso em tempos de 2, 4, 6, 14 e 24 h.

Decorrido os tempos de repouso, foram pipetados 5 mL do sobrenadante, diluído em balão de 50 mL e o volume foi aferido com água destilada e armazenado em um tubo do tipo Falcon para posterior análise.

A análise de fotometria de chama foi realizada a fim de se observar a liberação do íon potássio em solução, o comportamento em cada amostra e nos diferentes tratamentos realizados, a fim de se obter os resultados da lixiviação e concentração do íon potássio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTROCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF)

Os espectros da caulinita *in natura* e intercalada com acetato de potássio a 10, 20 e 30% estão apresentados na Figura 3.

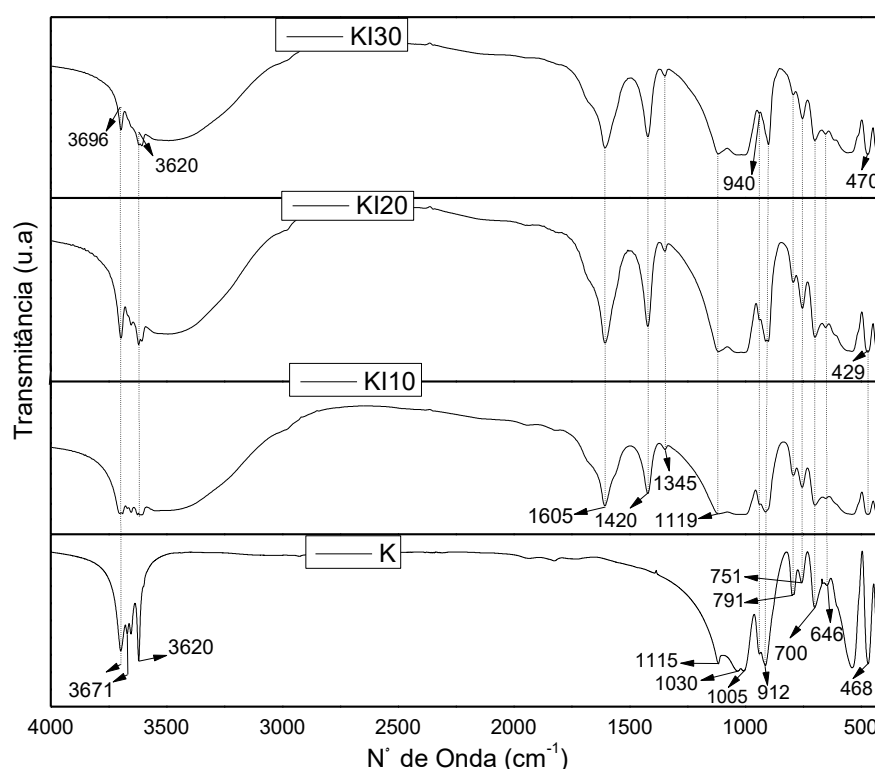


Figura 3- Infravermelho da amostra de caulinita *in natura*, caulinita intercalada com acetato de potássio a 10% (KI10), 20% (KI20) e 30% (KI30).

O espectro da caulinita *in natura* (amostra K) exibe bandas de absorção em 3696, 3671 e 3620 cm^{-1} que são características de grupamento OH. Após a intercalação com o acetato de potássio, as demais amostras de KI10, 20 e 30 apresentaram uma diminuição da intensidade das bandas em 3696, 3671 cm^{-1} , 3620 cm^{-1} . Tal fato está associado à interação do íon acetato com as hidroxilas da superfície (entre as lamelas da caulinita) como descrito por Frost et al, 2003 e por Cheng et. al (2012).

A banda em 1420 cm^{-1} (KI10, 20 e 30) referente à interação do íon acetato com a caulinita após a intercalação, de modo que na caulinita *in natura* (K) não

apresenta essa banda em 1420 cm^{-1} característico da intercalação. Nas bandas em 1605 e 1345 cm^{-1} (K110, 20 e 30), observam-se a interação da água e o grupo COO formado após o processo de intercalação, referente a interação ácido-base favorecido pela água no meio.

As bandas em 1115 cm^{-1} e 646 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento simétrico Si-O das camadas tetraédricas da caulinita, enquanto que em 470 cm^{-1} da amostra de K130, 420 cm^{-1} entre 429 cm^{-1} são bandas características de deformação angular do plano Si-O. As bandas de absorção em 1030 cm^{-1} e 1005 cm^{-1} referem-se às vibrações de estiramento Si-O-Si enquanto que as bandas em 700 cm^{-1} e 540 cm^{-1} referem-se à ligação Si-O-Al (PANDA, 2010; MADEJOVÁ; KOMADEL, 2001).

As bandas situadas em 937 cm^{-1} e em 912 cm^{-1} correspondem às hidroxilas internas e externas, respectivamente da folha octaédrica e tetraédrica da caulinita. A caulinita apresenta alta ordem estrutural ao apresentar duas bandas de absorção em 792 cm^{-1} e 755 cm^{-1} que são atribuídas às deformações angulares das ligações Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente (GARDOLINSKI; MARTINS FILHO; WYPYCH, 2003).

Os espectros de IVTF das amostras de caulinita ativada com ácido fosfórico e intercaladas com acetato de potássio a 10, 20 e 30% (Figura 4) apresentaram o perfil espectral parecido das amostras sem o tratamento ácido, mas com algumas modificações pois o ácido fosfórico remove as impurezas da caulinita.

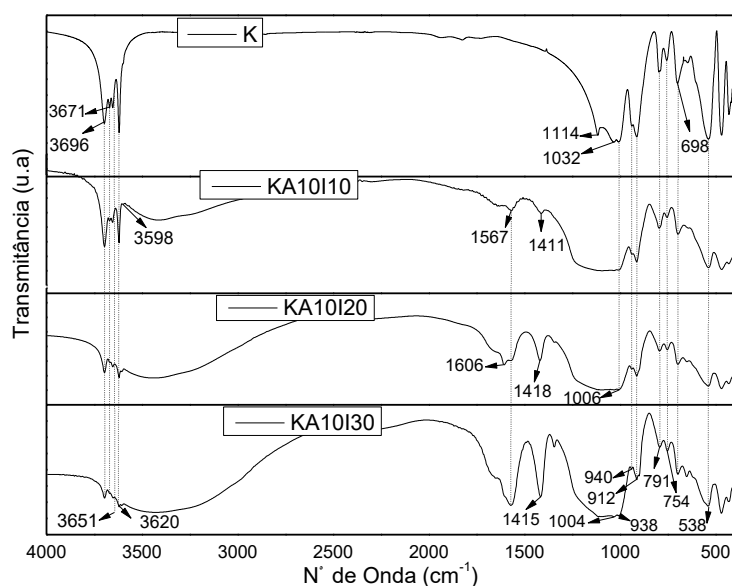


Figura 4 - Infravermelho da amostra de caulinita *in natura*, caulinita ativada com ácido fosfórico e intercalada com acetato de potássio a 10% (KA10I10), 20% (KA10I20) e 30% (KA10I30).

O surgimento das bandas em 3651 e 3598 cm^{-1} das amostras KA10I10, 20 e 30 sendo possível observar uma diminuição da intensidade da banda atribuída ao grupamento OH pela interação do íon acetato de potássio e íon do ácido fosfórico. A permanência da banda em 3620 cm^{-1} caracteriza a interação do ácido com as hidroxilas da superfície.

As bandas em 1567 e 1565 cm^{-1} das amostras de KA10I10, 20 e 30, referente ao estiramento assimétrico do grupo O-C-O do acetato de potássio e a interação nas lamelas na caulinita. Outra banda em 1114 cm^{-1} da caulinita *in natura* e a banda de 1006 cm^{-1} das amostras de K, KA10I10, KA10I20 respectivo a um alongamento no plano Si-O, essa mesma banda na amostra de KA10I30 tem menor intensidade em 1004 cm^{-1} .

As bandas desordenadas e alargadas em 698 e 754 cm^{-1} , são características das amostras pois conforme aumenta a porcentagem do intercalação e ativação ácida, a interação desses íons nas lamelas diminui a cristalinidade da caulinita, pode ser observado na banda da amostra de KA10I30 uma menor intensidade.

As vibrações das bandas desordenadas e alargadas em 538 cm^{-1} que corresponde a ligação Al-O-Si da caulinita (MADEJOVÁ; KOMADEL, 2001).

O espectro da amostra da caulinita com ativação ácida com e intercaladas com o íon acetato de potássio a 10, 20 e 30% (Figura 4), apresentam um comportamento diferente em comparação as amostras *in natura* (Figura 3). Isto ocorre devido ao fato de o ácido fosfórico remover as impurezas, desordenar a superfície da caulinita (ESPAÑA et al., 2016).

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas obtidos para as amostras foram agrupados de acordo com os tratamentos realizados. A Tabela 2 apresenta os resultados do índice de reação e os valores da distância basal e a expansão lamelar em relação à caulinita *in natura*. Todas as amostras apresentaram expansão lamelar quando comparadas com a caulinita *in natura*. As amostras com ativação ácida apresentaram maior expansão em relação às suas respectivas amostras sem o tratamento prévio com ácido. Possivelmente o ácido fosfórico lixiviou parte das folhas octaédricas e enfraqueceu as interações interlamelares, facilitando a entrada do acetato de potássio.

Tabela 2- Índice de reação e distância lamelar da caulinita *in natura* e das amostras intercaladas, com ativação ácida e em diferentes concentrações, 10, 20 e 30% de Acetato de potássio (KAc).

| Amostra | Descrição | IR (%) | Distância basal [Å] | Expansão lamelar [Å] |
|------------|-----------------------------|--------|---------------------|----------------------|
| K | Caulinita <i>in natura</i> | 0 | 7,16 | 0 |
| KI 10 | Caulinita + 10% KAc | 69,33 | 14,05 | 6,89 |
| KI 20 | Caulinita + 20% KAc | 89,09 | 14,22 | 7,06 |
| KI 30 | Caulinita + 30% KAc | 96,30 | 14,76 | 7,60 |
| KA 10 I 10 | Caulinita + ácido + 10% KAc | 55,70 | 14,47 | 7,31 |
| KA 10 I 20 | Caulinita + ácido + 20% KAc | 85,42 | 14,84 | 7,68 |
| KA 10 I 30 | Caulinita + ácido + 30% KAc | 86,40 | 14,86 | 7,70 |

Além disto, é possível verificar que conforme ocorreu o aumento do IR houve também o aumento da expansão entre as lamelas quando ao analisar as amostras com o tratamento ácido e intercaladas, assim como as amostras intercaladas. As que se destacam são a KI30, apresentando o maior índice de reação (96,30%) e uma expansão da distância basal em 7,60 Å e a KA10I30 apresenta a maior expansão (7,70 Å) dentre todas as amostras.

Os valores obtidos para a distância basal corroboram com os descritos na literatura, pois de acordo com Wada (1961), a intercalação do acetato de potássio acarreta no aumento da distância basal da caulinita, obtendo valores de 14 Å para mais, característico da caulinita *in natura* o quanto pode ser expansível no interior das lamelas.

Na Figura 5 observa-se o difratograma da caulinita *in natura* que apresenta uma estrutura cristalina com picos bem definidos em 12° e 25° de 2θ e são característicos do material e correspondem a valores de espaçamento equivalente a 7,16 Å. Os picos em aproximadamente 20° de 2θ também são característicos da caulinita. Outros picos em 35°, 40°, 47°, e 58° de 2θ são atribuídos a caulinita, mas variam para amostras de diferentes origens (MORAES; MACHADO; PERGHER, 2003; AYODELE, 2013).

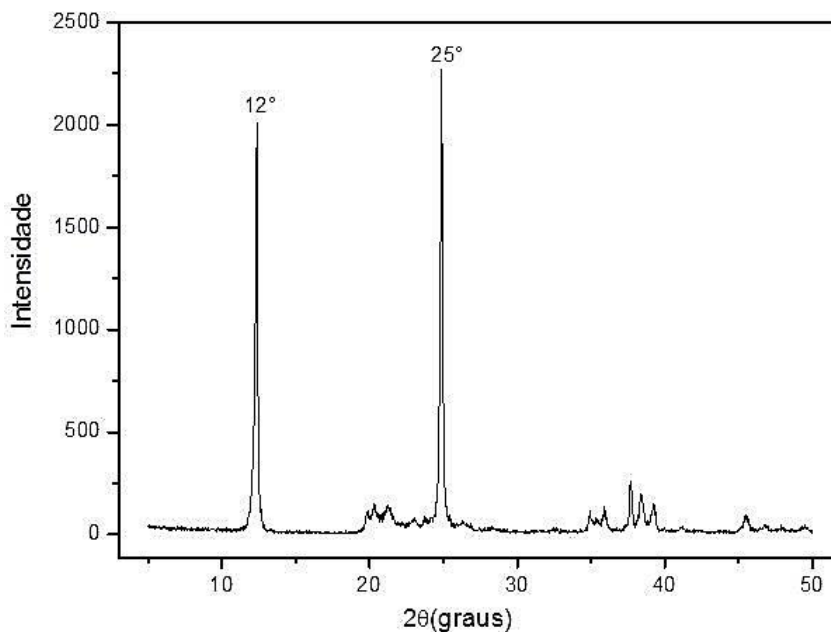


Figura 5 - Difratograma da caulinita *in natura*

No que tange ao difratograma das amostras KI10, KI20 e KI30 (Figura 6), observa-se o surgimento do pico decorrente do produto de intercalação na região de $6,2^\circ$ de 2θ . Entretanto, os picos característicos da estrutura da caulinita em 12° e 25° de 2θ se mantêm presentes em todas as amostras, indicando que não houve alteração na estrutura lamelar, somente a expansão das amostras com a intercalação (MORAES; MACHADO; PERGHER, 2003; AYODELE, 2013).

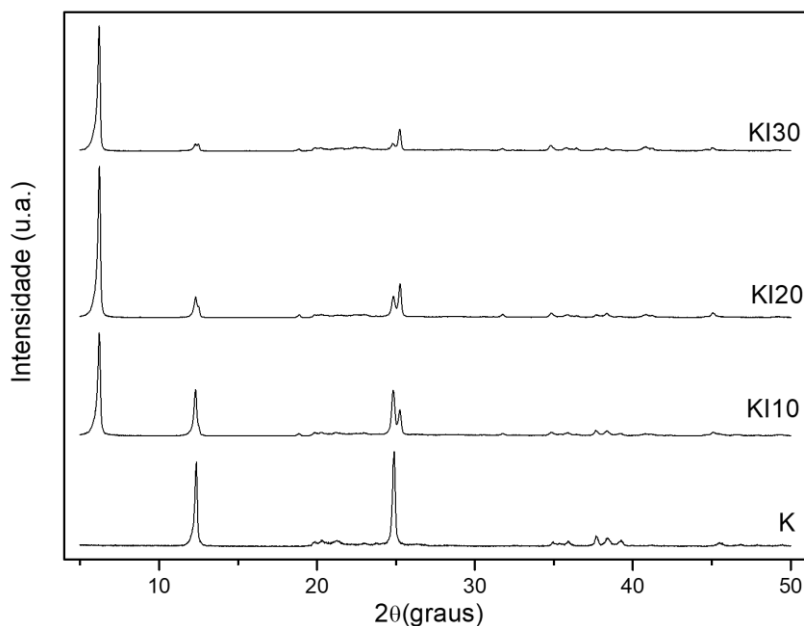


Figura 6- DRX amostra de caulinita *in natura* (K), caulinita intercalada com acetato de potássio a 10% (KI10), 20% (KI20) e 30% (KI30).

Em se tratando do índice de reação, a amostra KI30 apresentou um melhor resultado comparado com as outras amostras de KI10 e KI20, que é referente ao íon acetato de potássio intercalado no argilomineral. E é observado um aumento na distância basal da caulinita (tabela 2).

Nos difratogramas das amostras intercaladas após a ativação ácida, Figura 7, observa-se a diminuição da cristalinidade da amostra, possivelmente atribuída a lixiviação da camada octaédrica causada pela elevada concentração do ácido fosfórico. Após a intercalação observa-se um pico em $6,2^\circ$ de 2θ , apenas para as amostras de KA10I20 e KA10I30, observa-se que o pico em 12° de 2θ diminui nestas duas amostras referente a expansão da lamela.

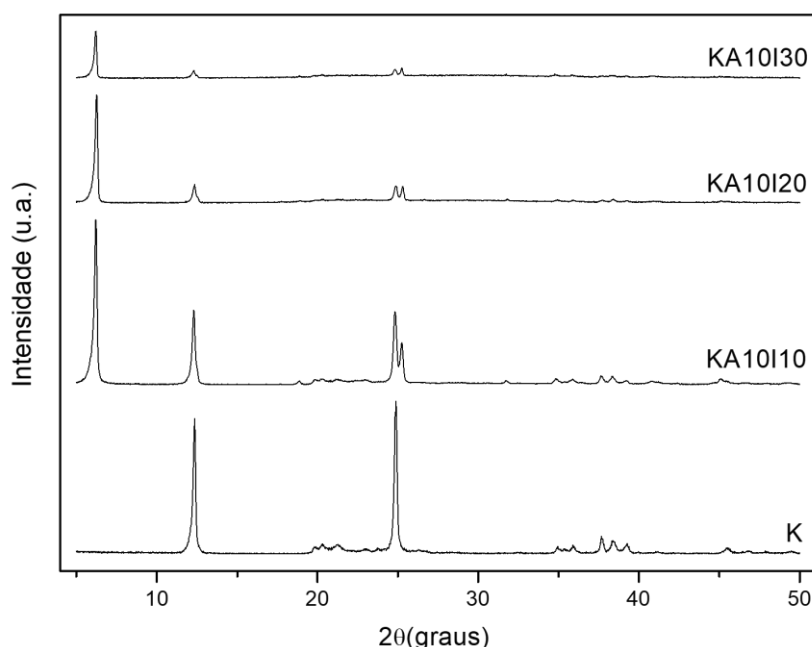


Figura 7 - DRX amostra de caulinita *in natura* (K), caulinita ativada com ácido fosfórico e intercalada com acetato de potássio a 10% (KA10I10), 20% (KA10I20) e 30% (KA10I30).

5.3 ANÁLISE TÉRMICA

As curvas de TGA e DTG estão relacionadas diretamente com a massa das amostras analisadas. Curvas de TGA, porém nos revelam características de decomposição do material e DTG relaciona os eventos térmicos com a desidratação e oxidação.

As Figuras 8 e 9 apresentam as curvas obtidas na análise térmica das diferentes amostras e, na Tabela 3 estão descritas as temperaturas dos eventos observados.

Tabela 3- Tratamentos realizados nas amostras de análise térmica e identificação dos picos

| Tratamento | Amostra | Temperatura dos eventos (° C) |
|-------------------------------|---------|-------------------------------|
| Caulinita <i>in natura</i> | K | 514 |
| Caulinita Intercalada | KI10 | 507, 495, 360 |
| Caulinita Intercalada | KI20 | 475, 360 |
| Caulinita Intercalada | KI30 | 464, 360 |
| Ácido Fosfórico e intercalada | KA10I10 | 487, 387 |
| Ácido Fosfórico e intercalada | KA10I20 | 406, 350 |
| Ácido Fosfórico e intercalada | KA10I30 | 380, 352 |

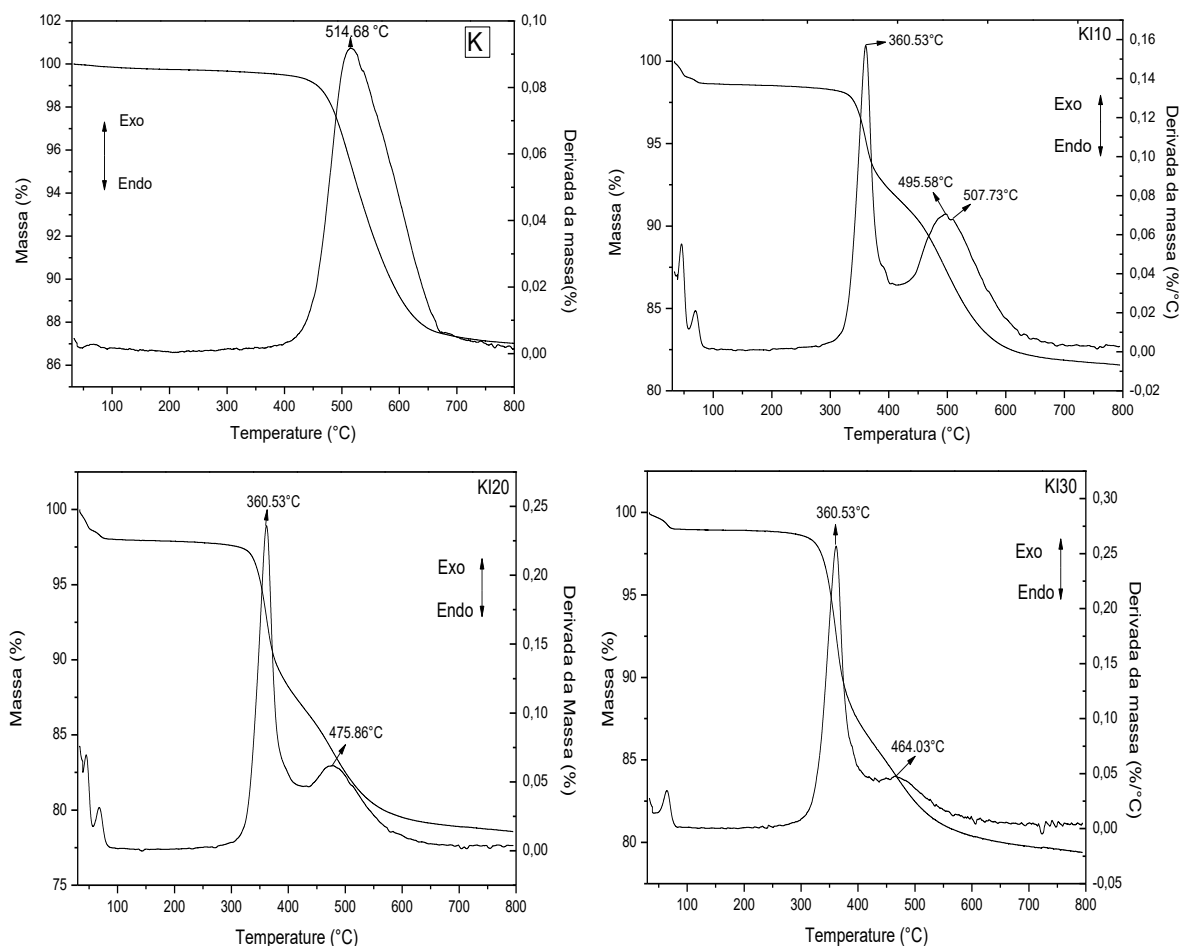


Figura 8- Análise térmica da caulinita *in natura* (KI) e intercalada com acetato de potássio nas concentrações a 10% (KI10), 20% (KI20) e 30% (KI30).

À medida que aumenta a porcentagem de acetato de potássio intercalado na caulinita, observa-se um deslocamento do pico que indica a desidroxilação para

temperaturas mais baixas, como observado na Figura 8 para as amostras K, KI10, 20 e 30, onde as temperaturas são respectivamente 514, 495, 475 e 464°C.

As amostras revelam um evento em 495 °C (KI10) referente à desidroxilação da caulinita e um evento de perda de massa para a amostra de KI20 em 475 °C. O evento que ocorre está relacionado com a perda de água estrutural da caulinita. É possível observar um evento com menor intensidade para tal perda.

Outro evento em 360°C referente à decomposição do acetato de potássio, KI10, KI20 e KI30. O evento em 475 (KI20) e 464°C (KI30) está relacionada com a perda do acetato de potássio (íon intercalado) e a água associada a intercalação do mesmo, do espaço interlamelar em que foi inserido.

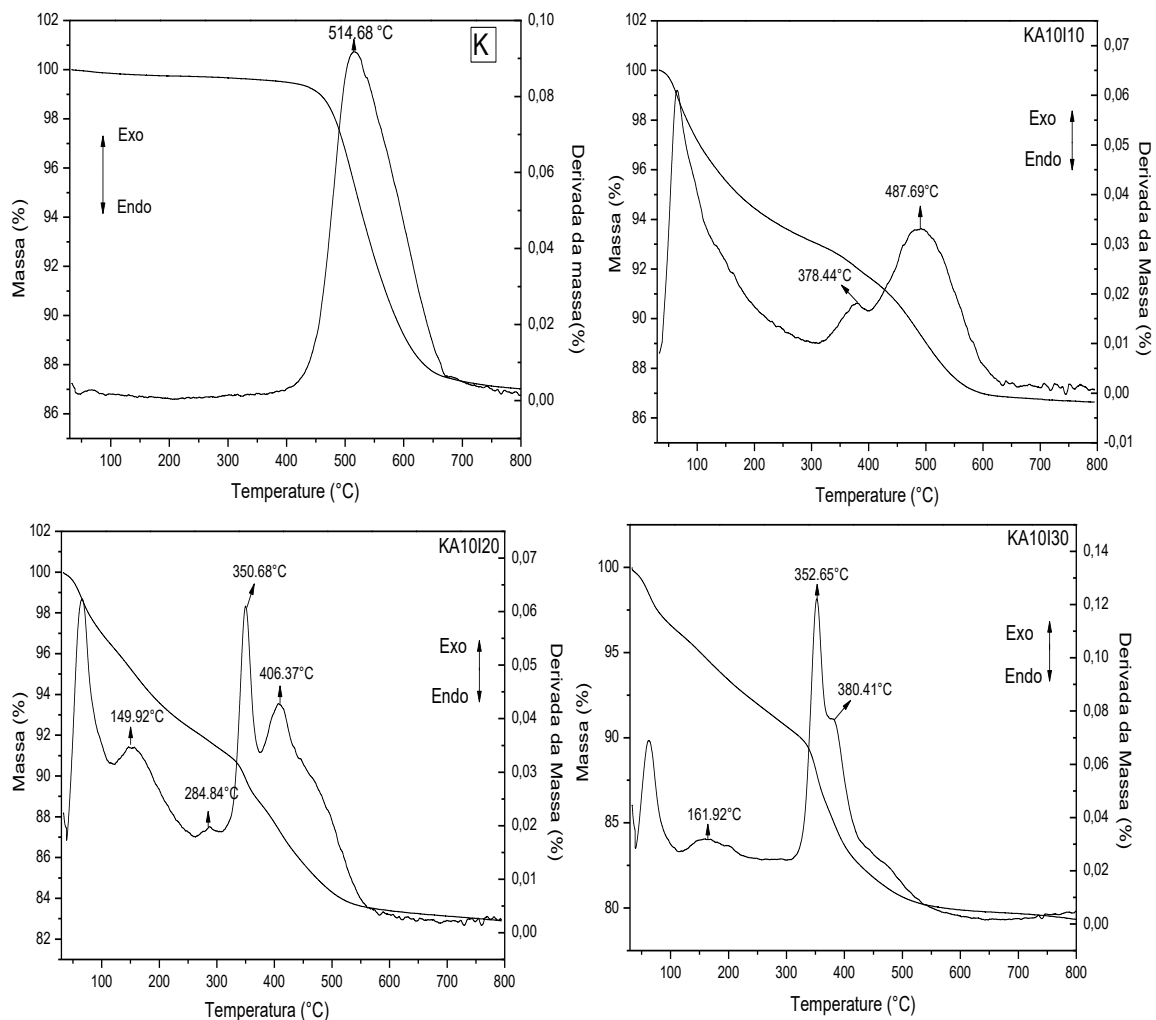


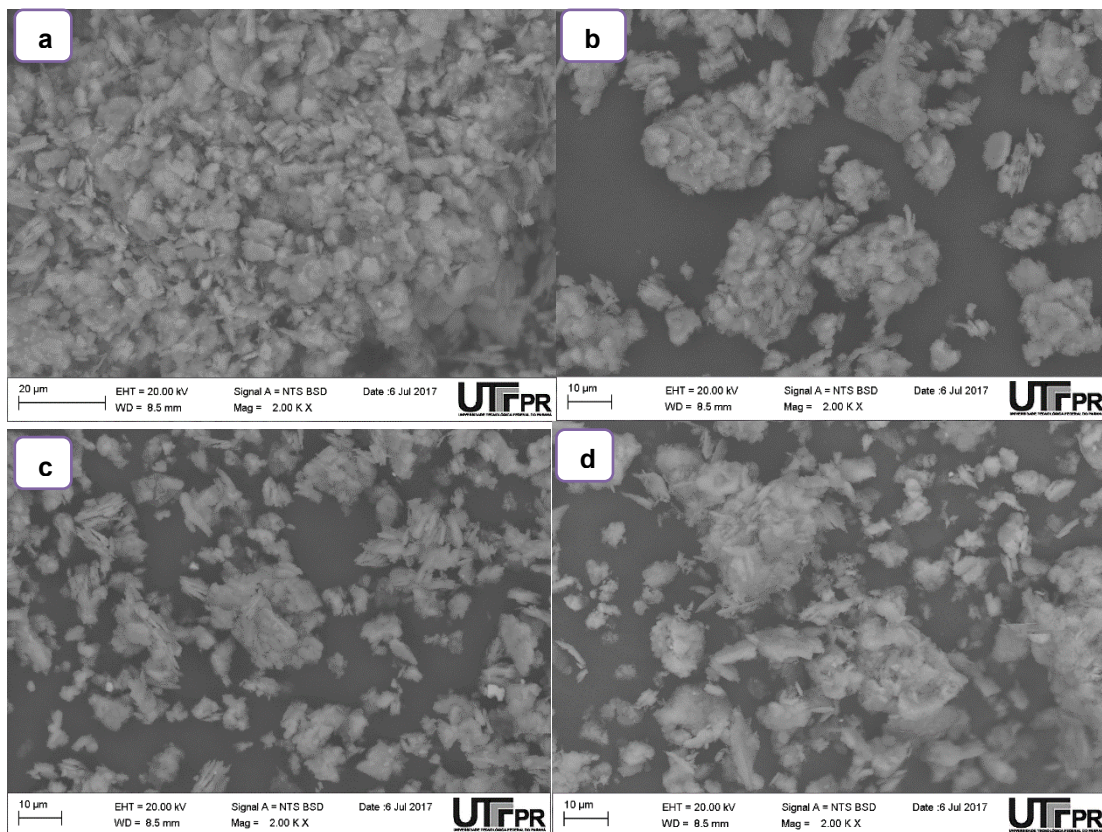
Figura 9 - Análise térmica da caulinita *in natura* (K), ativada com ácido fosfórico e intercalada com acetato de potássio nas concentrações a 10% (KA10I10), 20% (KA10I20) e 30% (KA10I30).

Observa-se que a caulinita *in natura* a amostra apresenta em 514°C o um evento máximo de desidroxilação do argilomineral. Quando a argila passa por um tratamento com ácido fosfórico a 10 mol L⁻¹ e a intercalação de acetato de potássio,

observa-se que a temperatura de desidroxilação diminui à medida que se aumenta a concentração do intercalante.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A análise do MEV foi realizada para as amostras de caulinita em diferentes tratamentos de maneira a verificar as alterações morfológicas (Figura 10), a porosidade da amostra e até mesmo o comportamento entre as partículas e a eficiência do material intercalado e do ácido.



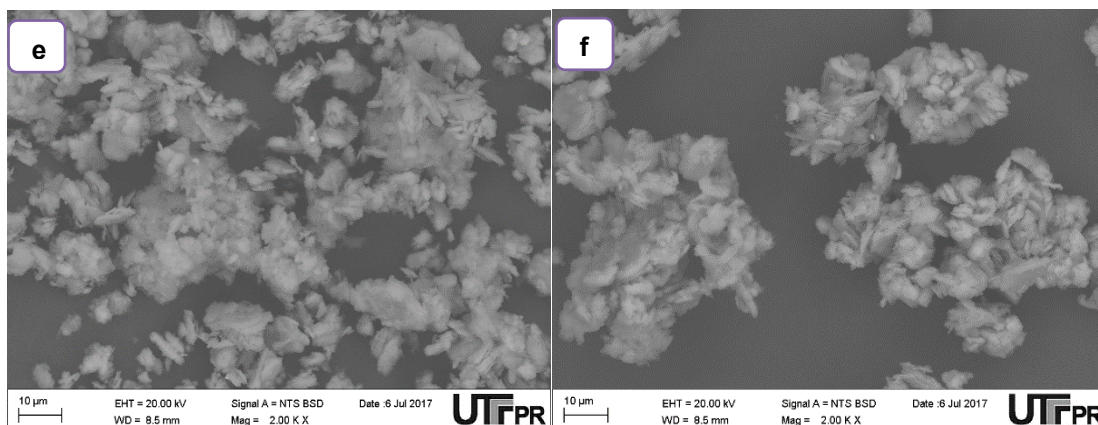


Figura 10 - Imagens do MEV das amostras da caulinita intercalada com acetato de potássio a 10% (a), 20% (b) e 30% (c), e tratamento ácido com ácido fosfórico e intercalada com acetato de potássio a 10 (d), 20 (e) e 30% (f).

Nota-se que as amostras no MEV são bem semelhantes entre si, não apresentando maiores diferenças. No entanto, para as análises de EDS (Tabela 4) observa-se maiores porcentagens de íon potássio nas amostras com o aumento da concentração de acetato de potássio aplicado. As amostras com tratamento ácido apresentaram maior teor de potássio em relação às sem ativação, corroborando com os dados da expansão lamelar.

Tabela 4- Dados obtidos por EDS dos diferentes tratamentos de caulinita e a porcentagem dos elementos.

| | O (%) | Al (%) | Si (%) | K (%) | Ti (%) | P (%) | Fe (%) |
|----------------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| KI10 | 59,47±0,00 | 16,61±0,00 | 17,73±0,00 | 5,71±0,00 | - | - | 0,47±0,00 |
| KI20 | 57,69±1,17 | 16,62±0,56 | 18,03±0,53 | 7,31±0,03 | - | - | 0,32±0,02 |
| KI30 | 62,22±2,28 | 14,27±0,68 | 15,38±0,77 | 7,99±0,68 | - | - | 0,23±0,00 |
| KA10I10 | 51,73±1,22 | 10,57±1,71 | 22,42±1,66 | 9,76±0,60 | 0,18±0,00 | - | 0,31±0,00 |
| KA10I20 | 57,01±3,31 | 7,04±1,09 | 19,42±4,09 | 11,54±0,54 | - | 4,98±0,24 | - |
| KA10I30 | 55,28±2,98 | 7,39±0,18 | 16,62±0,80 | 16,13±2,03 | - | 4,57±0,32 | - |

O teor de alumínio diminuiu nas amostras ativadas, pois de acordo com Panda et al. (2010) e Gao et al. (2015), o tratamento com ácido causa lixiviação dos íons Al^{3+} da camada octaédrica e a eliminação de impurezas.

A presença do ferro é justificada por Silva e Silva, Santana (2013), devido a substituições isomórficas do Al^{3+} por Fe^{3+} nos sítios octaédricos.

Diferentemente das demais, as amostras KA10I20 e KA10I30 apresentaram teores de fósforo, possivelmente em decorrência da permanência de resquícios do ácido utilizado na ativação. A presença de titânio na amostra KA10I10 pode ser decorrente de uma contaminação ou característico da composição da caulinita *in natura*.

5.5 FOTOMETRIA DE CHAMA

Na Tabela 5 constam os dados da variação da concentração de potássio em função do tempo nas amostras de caulinita *in natura* intercaladas com acetato de potássio, sendo possível observar que à medida que o tempo aumenta a liberação é gradativa.

Tabela 5 - Dados obtidos por fotometria de chama em diferentes tempos (2, 4, 6, 14 e 24h) para as amostras de caulinita *in natura* intercalada com acetato de potássio em 10% (KI10), 20% (KI20) e 30% (KI30).

| Tempo (h) | KI10 | | KI20 | | KI30 | |
|-----------|---------------|-------------------------------------|---------------|-------------------------------------|---------------|-------------------------------------|
| | Leitura (ppm) | Concentração (mol L ⁻¹) | Leitura (ppm) | Concentração (mol L ⁻¹) | Leitura (ppm) | Concentração (mol L ⁻¹) |
| 2 | 21 | 5,93. 10 ⁻³ | 30 | 8,93. 10 ⁻³ | 32 | 9,59. 10 ⁻³ |
| 4 | 21 | 5,93. 10 ⁻³ | 27 | 7,93. 10 ⁻³ | 34 | 10,26. 10 ⁻³ |
| 6 | 23 | 6,59. 10 ⁻³ | 27 | 7,93. 10 ⁻³ | 32 | 9,59. 10 ⁻³ |
| 14 | 22 | 6,26. 10 ⁻³ | 28 | 8,26. 10 ⁻³ | 34 | 10,26. 10 ⁻³ |
| 24 | 22 | 6,26. 10 ⁻³ | 29 | 8,59. 10 ⁻³ | 36 | 10,93. 10 ⁻³ |

Os dados obtidos para a liberação de potássio nas amostras sem ativação ácida (Figura 11) evidenciam que quanto maior a concentração do acetato de potássio utilizado na intercalação, maior será a lixiviação do cátion. Em se tratando da possível aplicação como fertilizante de liberação lenta, as amostras KI20 e KI30 se sobressairiam perante a KI10, pois é possível observar que para a amostra KI10, a liberação do íon K⁺ entra em equilíbrio após 12 horas enquanto que para as demais amostras o equilíbrio não é alcançado no período analisado (24 horas), indicando que ainda existem íons a serem lixiviados e, conseqüentemente, o tempo de atuação do fertilizante seria maior.

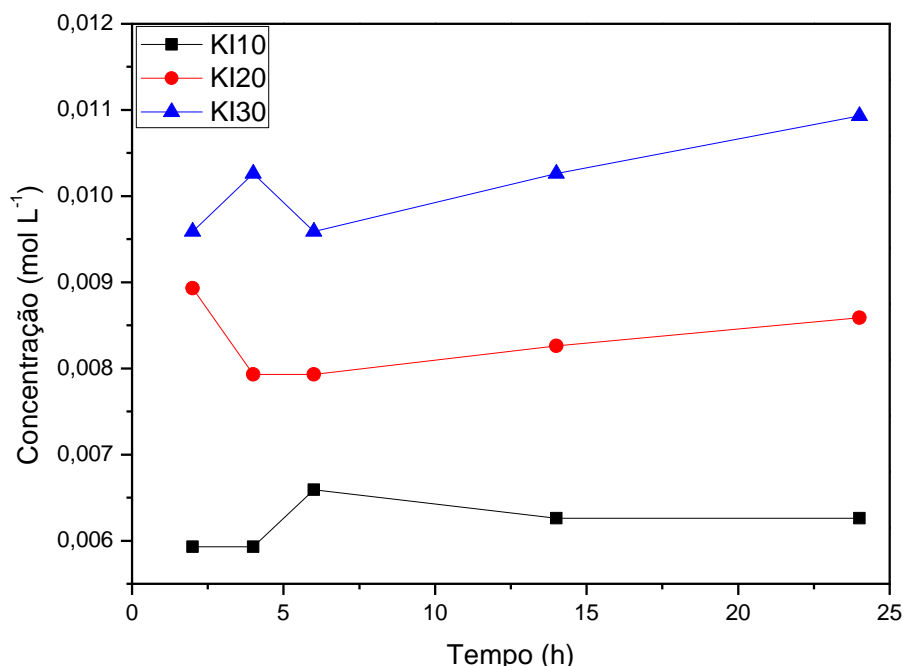


Figura 11- Fotometria de chama da amostra de caulinita *in natura* intercalada com acetato de potássio a 10% (KI10), 20% (KI20) e 30% (KI30) em diferentes tempos de 2, 4, 6, 14 e 24h.

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos pela análise de fotometria de chama referentes à variação da concentração de potássio em função do tempo nas amostras de caulinita ativada com ácido fosfórico 10 mol L⁻¹ e intercalada com KAc em diferentes concentrações.

Tabela 6 - Dados obtidos por fotometria de chama em diferentes tempos (2, 4, 6, 14, 24 e 48h) para as amostras de caulinita ativada com ácido fosfórico e intercalada com acetato de potássio em 10 (KA10I10), 20 (KA10I20) e 30% (KA10I30).

| Tempo (h) | KA10I10 | | KA10I20 | | KA10I30 | |
|-----------|---------------|-------------------------------------|---------------|-------------------------------------|---------------|-------------------------------------|
| | Leitura (ppm) | Concentração (mol L ⁻¹) | Leitura (ppm) | Concentração (mol L ⁻¹) | Leitura (ppm) | Concentração (mol L ⁻¹) |
| 2 | 22 | 6,26. 10 ⁻³ | 31 | 9,26. 10 ⁻³ | 40 | 12,27. 10 ⁻³ |
| 4 | 23 | 6,59. 10 ⁻³ | 31 | 9,26. 10 ⁻³ | 40 | 12,27. 10 ⁻³ |
| 6 | 22 | 6,26. 10 ⁻³ | 35 | 10,59. 10 ⁻³ | 42 | 12,93. 10 ⁻³ |
| 14 | 25 | 7,26. 10 ⁻³ | 36 | 10,93. 10 ⁻³ | 44 | 13,60. 10 ⁻³ |
| 24 | 26 | 7,59. 10 ⁻³ | 36 | 10,93. 10 ⁻³ | 43 | 13,27. 10 ⁻³ |
| 48 | 38 | 16,13. 10 ⁻³ | 43 | 18,12. 10 ⁻³ | 07 | 38,1. 10 ⁻³ |

No que tange as amostras de caulinita ativadas com ácido fosfórico e intercaladas (Figura 12), é possível observar que assim como nas amostras anteriores, quanto maior a concentração do intercalante, maior é a liberação de K⁺ no meio. No período de tempo analisado, há um aumento gradativo na lixiviação e nenhuma amostra apresentou equilíbrio em 48h.

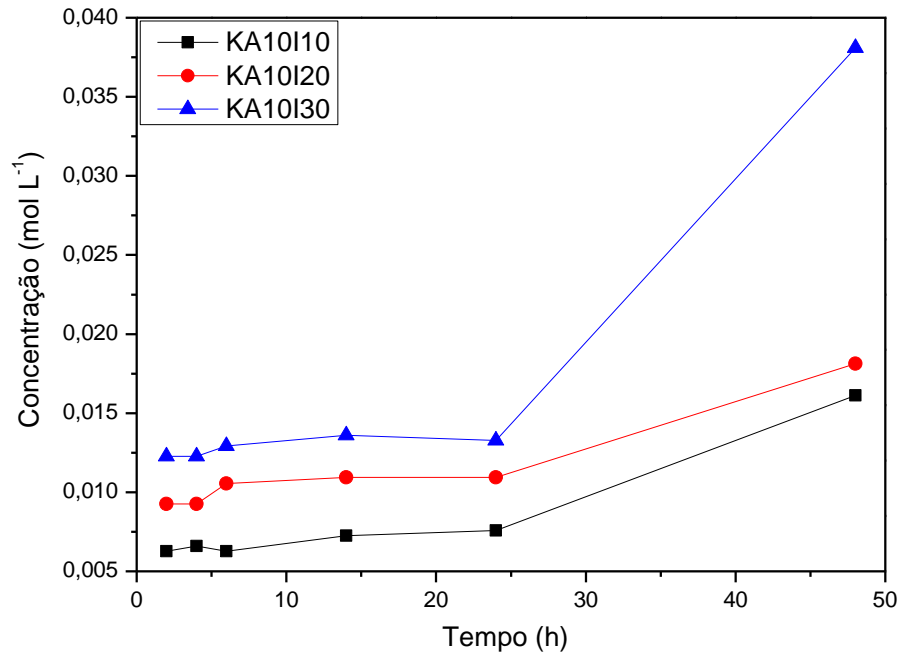


Figura 12- Fotometria de chama da amostra de caulinita ativada com ácido fosfórico e intercalada com acetato de potássio a 10% (KA10I10), 20% (KA10I20) e 30% (KA10I30) em diferentes tempos de 2, 4, 6, 14, 24 e 48h.

Observando os tempos analisados e os valores referentes à liberação de potássio de todas as amostras, é possível observar que a ativação ácida proporciona uma maior quantidade de íons potássio lixiviado e por tempos maiores. Estas amostras seriam assim, fertilizantes mais efetivos do que as amostras sem ativação ácida.

6 CONCLUSÃO

As análises de DRX evidenciaram que o acetato de potássio foi intercalado, pois houve o surgimento do pico característico na região de $6,2^\circ$ de 2θ consequente a diminuição dos picos 12° de 2θ e 25° de 2θ , característicos da caulinita *in natura* e comprovando a expansão das lamelas. A estrutura cristalina e ordenada da caulinita foi mantida em todas as amostras mesmo sob os diferentes tratamentos analisados, pois os difratogramas permaneceram com picos das reflexões basais bem definidos.

Os espectros de IVTF apresentaram as bandas características do acetato em todas as amostras intercaladas. Além disto, as bandas atribuídas ao OH da caulinita apresentaram menor intensidade nas amostras de caulinita *in natura* e com tratamento ácido seguido da intercalação, devido a interação com o acetato (íon potássio).

Pela análise térmica observou-se que a temperatura de desidroxilação diminuiu à medida que se aumenta a concentração de acetato de potássio intercalado, pois com o aumento da expansão interlamelar os grupos OH das argilas ficam mais expostos, acarretando na desidroxilação em temperaturas menores.

No índice de reação observa-se um aumento na porcentagem a medida que se aumenta a porcentagem de acetato de potássio, e para as amostras do tratamento ácido e intercaladas com acetato de potássio, foi observado o mesmo comportamento.

A análise de fotometria de chama comprovou que o íon potássio presente no espaço interlamelar é liberado progressivamente. E nos tempos analisados não houve a total liberação do íon K^+ , sendo necessária a ampliação do tempo de estudo. No entanto, avaliando o potencial de lixiviação, as amostras com prévio tratamento ácido se mostraram mais eficientes em relação às demais amostras, pois o teor do potássio liberado foi maior.

7 PROPOSTAS PARA ETAPAS FUTURAS

Para a complementação deste estudo sugere-se a ampliação do tempo de liberação de potássio para 72 h ou mais para todas as amostras, até que não haja mais íon potássio disponível para lixiviação. Outro estudo a ser realizado é a determinação da cinética da liberação e a ordem da reação.

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.

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, 2013.

BELVER, Carolina; BAÑARES MUÑOZ, Miguel Angel; VICENTE, Miguel Angel. Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 5, p. 2033-2043, 2002.

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.; LIU, Q.; CUI, X.; ZHANG, Q.; ZHANG, Z.; FROST, R. L. Mechanism of dehydroxylation temperature decrease and high temperature phase transition of coal-bearing strata kaolinite intercalated by potassium acetate. **Journal of Colloid and Interface Science**. n. 376, p. 47–56, 2012.

COELHO, Antonio Carlos Vieira; SANTOS, Pérsio de Souza; SANTOS, Helena de Souza. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1282–1294, 2007.

DA SILVA, Adriana de Aquino Soeiro; MEDEIROS, Marta Eloísa; SAMPAIO, João Alves; GARRIDO, Francisco Manoel dos Santos. Caracterização do verdete de cedro do abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de potássio. **Holos**, v. 5, p. 42, 2012.

DE ALMEIDA JÚNIOR, Agenor B.; DO NASCIMENTO, Clístenes W.A.; SOBRAL, Márcio F.; DA SILVA, Fernando B.V; GOMES, Wellington A.; Fertilidade do solo e absorção de nutrientes em cana-de-açúcar fertilizada com torta de filtro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 10, p. 1004–1013, 2011.

DE ARAUJO, A.L.P.; NOGUEIRA, I.L.; DA SILVA, M.G.C.; GIMENES, M. L.; DE BARROS, M.A.S.D. Tratamento térmico em argila Bentonita para uso na remoção de zinco em leite fixo, 2012.

ESPAÑA, Victor Andres Arias; SARKAR, Binoy; BISWAS, Bhabananda; RUSMIN, Ravi; NAIDU, R. Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. **Environmental Technology & Innovation**, 2016.

FRANÇA, S. C. A.; SILVA, A. A. S.; RONCONI, C. M. ESTUDO DA CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO CONTIDO NO FLOGOPITITO DA BAHIA, 2010.

FROST, Ray L.; KRISTOF, Janos; PAROZ, Gina N.; TRAN, Thu Ha.; KLOPROGGE, J. Theo. The role of water in the intercalation of kaolinite with potassium acetate. **Journal of colloid and interface science**, v. 204, n. 2, p. 227-236, 1998.

GAO, Zhenyu; LI, Xiaochun; WU, Huisi; ZHAO, Si-Qin; DELIGEER, Wang; ASUHA, Sin. Magnetic modification of acid-activated kaolin: Synthesis, characterization, and adsorptive properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 1–7, 2015.

GARDOLINSKI, José Eduardo; MARTINS FILHO, Harley Paiva; WYPYCH, Fernando. Comportamento térmico da caulinita hidratada. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 30–35, 2003.

GIRARDI, E.A.; MOURÃO FILHO, F.A.A. Emprego de fertilizantes de liberação lenta na formação de pomares de citros. **Revista Laranja**, Cordeirópolis, v.24, n.2, p.507-518, 2003.

GUARESCHI, Roni Fernandes; GAZOLLA, Paulo Roberto; PERIN, Adriano; SANTINI, José Matheus Kondo. Adubação antecipada na cultura da soja com superfosfato triplo e cloreto de potássio revestidos por polímeros. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 4, p. 643–648, 2011.

LAPIDO-LOUREIRO, Francisco E.; NASCIMENTO, Marisa; NEUMANN, Reiner; RIZZO, Andrea C. Tecnologias de aplicação de glaucomita como fonte de potássio na agricultura: o caso brasileiro e a experiência indiana. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM**. 2009. p. 111-119.

LETAIEF, Sadok; DIACO, Thomas; PELL, Wendy; GORELSKY, Serge I.; DETELLIER, Christian. Ionic conductivity of nanostructured hybrid materials designed from imidazolium ionic liquids and kaolinite. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 22, p. 7136–7142, 2008.

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.

Madejová, J., Komadel, P. 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No.5, 410-432, 2001.

MAKÓ, Éva; KRISTÓF, János; HORVÁTH, Erzsébet; VÁGVÖLGYI, Veronika. Mechanochemical intercalation of low reactivity kaolinite. **Applied Clay Science**. v. 83–84, p. 24–31, 2013.

MARTINELLO, Polyana; BUDZIAK-PARABOCZ, Cristiane Regina. Avaliação de metodologias de intercalação de caulinita com acetato de potássio através da técnica de IVTF. **Synergismus scyentifica UTFPR**, v. 10, n. 1, p. 9-13, 2015.

MARANGON, Antonio Augusto dos Santos. Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita funcionalizada. 2008. Tese de Doutorado. Programa de Pós - graduação em Engenharia –Pipe. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

MING, Hui. Modification of kaolinite by controlled hydrothermal deuteration—a DRIFT spectroscopic study. **Clay Minerals**, v. 39, n. 3, p. 349-362, 2004.

MORAES, É. D. P.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. B. C. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 25, n. 1, p. 63–69, 2003

DE OLIVEIRA, Marcus V. A. M.; VILLAS BÔAS, Roberto L. Uniformidade De Distribuição Do Potássio E Do Nitrogênio Em Sistema De Irrigação Por Gotejamento. **Engenharia Agrícola**, p. 95–103, 2008.

PANDA, Achyut K.; MISHRA, B. G.; MISHRA, D. K.; SINGH, R. K. 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, 2010.

PETRIKOSKI, Ana Paula; BORGES, Roger; MARQUES, Patrícia Teixeira; BUDZIAK-FUKAMACHI, Cristiane Regina. Estudos preliminares do desenvolvimento de um fertilizante de liberação lenta de nitrogênio recoberto a partir de fonte biodegradável de polímero. **Synergismus Scyentifica UTFPR**, Pato Branco, v.06, 2011.

RODRIGUES, Otávia Martins Silva; ARAUJO, Armando Corrêa de; PERES, Antônio Eduardo Clark. Microflotação de caulinita utilizando aminas. Rem: **Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 4, p. 661–666, 2010. Escola de Minas.

SILVA E SILVA, Marcondes; SANTANA, Genilson Pereira. Caulinita: Estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. **Scientia Amazonia**, v. 2, n.3, p. 54–70, 2013.

SOLIHIN; ZHANG, Qiwu; TONGAMP, William; SAITO, Fumio. Mechanochemical synthesis of kaolin–KH₂PO₄ and kaolin–NH₄H₂PO₄ complexes for application as slow release fertilizer. **Powder Technology**. v. 212, p. 354–358, 2011.

SOTILES, Anne Raquel, DA ROCHA, Raquel Dalla Costa, NEVES, Júlio Klein, PARABOCZ, Cristiane Regina Budziak. Alterações na estrutura da caulinita promovidas pelo tratamento térmico. **Synergismus scyentifica UTFPR**, v. 12, n. 1, p. 67–73, 2017.

TEIXEIRA-NETO, Érico; TEIXEIRA-NETO, Ângela Albuquerque. 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.

VALÁSKOVÁ, M; BARABASZOVÁ, K.; HUNDÁKOVÁ, M.; RITZ, M.; PLEVOVÁ, E. Effects of brief milling and acid treatment on two ordered and disordered kaolinite structures. **Applied Clay Science**. v. 54, p. 70–76, 2011.

VALENZUELA DÍAZ, Francisco R.; SANTOS, Pérsio de Souza. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 345–353, 2001.

VELDE, B.; Introduction to Clay Minerals, Chapman & Hall: New York, 1992; Yariv, S.; Cross, H., eds.; Organo-Clay Complexes and Interactions, Marcel-Dekker: New York, 2002; Meunier, A.; Clays, Springer: Berlin, 2005.

WADA, K. Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. **American Mineralogist**, v. 46, p. 78–91, 1961.

ZHANG, Bo; LI, Yanfeng; PAN, Xiaobing; JIA, Xin; WANG, Xiaolong. Intercalation of acrylic acid and sodium acrylate into kaolinite and their in situ polymerization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, n. 2, p. 135–142, 2007.

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.