

TRATAMENTO COM ÁCIDO FOSFÓRICO EM CAULINITA E INTERCALAÇÃO COM FONTES DE FOSFATO

A. C. GLUITZ¹, A. PRASNIEWISKI¹, J. C. K. NEVES², L. ZATTA¹, C. R. BUDZIAK-PARABOCZ¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, Departamento de Química

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Departamento de Mecânica
E-mail para contato: adrianaglutz@hotmail.com

RESUMO – A caulinita é um argilomineral que possui estrutura baseada no empilhamento de camadas, sendo possível realizar a incorporação química de uma molécula estranha entre estas, tal processo é denominado como intercalação. Outra modificação na caulinita é a ativação ácida, a qual altera composição química e sua estrutura, resultando no aumento da área superficial e da porosidade da caulinita. Neste trabalho foi realizado o tratamento ácido a fim de facilitar o processo de intercalação de moléculas de fosfato na estrutura da caulinita. O tratamento com ácido alterou a estrutura cristalina da caulinita, porém não se observou pela técnica de DRX a intercalação devido à baixa concentração dos agentes intercalantes empregadas no processo. Observou-se por IVTF variações nas intensidades e deslocamentos de bandas, isso se deve possivelmente a lixiviação do tratamento ácido.

1. INTRODUÇÃO

A caulinita é um argilomineral, constituído de silicatos hidratados de alumínio (Zhang *et al.*, 2011) e caracterizada como um composto lamelar por possuir sua estrutura formada pelo empilhamento das camadas compostas por unidades de sílica (SiO_4) e alumina ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$) (Matusik *et al.*, 2013). Devido a sua estrutura em camadas é possível realizar a incorporação química de uma molécula estranha na sua unidade estrutural, sendo este processo chamado de intercalação (Lopes *et al.*, 2003).

Outra modificação na caulinita é o tratamento com ácido, conhecido como ativação ácida onde são empregados ácidos inorgânicos. No processo de ativação ocorre alteração da composição química e de sua estrutura, resultando no aumento da área superficial e da porosidade da caulinita (Panda *et al.*, 2010).

Alguns trabalhos da literatura relatam o processo de intercalação da caulinita com fosfato, estes materiais apresentam diferentes aplicações, uma que se destaca, é o emprego deste tipo de material como fertilizante à base de fósforo de liberação lenta (Zhang *et al.*, 2011).

Com o objetivo de aumentar a área superficial e a porosidade da caulinita a fim de facilitar o processo de intercalação, inicialmente foi realizado o processo de ativação com o ácido fosfórico, após este processo, o material obtido foi submetido ao processo de intercalação com precursor de fosfato.

Acredita-se que os ânions fosfatos oriundos do ácido fosfórico possam ser retidos na estrutura da caulinita durante o processo da ativação ácida, o que pode contribuir com o objetivo do trabalho de obtenção de materiais com função de fertilizante, baseados nos processos de ativação ácida e intercalação.

2. METODOLOGIA

2.1. 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 (80 mesh).

2.2. Tratamento com Ácido Fosfórico

O tratamento foi realizado conforme descrito por Ayodele (2013). Utilizou-se soluções de ácido fosfórico em duas concentrações, 5 e 10 mol.L⁻¹, os materiais obtidos foram nomeados como Cau-5M e Cau-10M, respectivamente.

Em um balão de fundo redondo pesou-se 50 gramas de caulinita e adicionou-se 200 mL de solução de ácido fosfórico. O balão foi acoplado a um condensador de refluxo a uma temperatura de 110 °C durante 2 horas. Após o término, a reação foi imediatamente arrefecida pela adição de água gelada. A caulinita ativada foi filtrada e lavada com água destilada até pH próximo a 7, com o objetivo de remover o ácido não consumido. Posteriormente as amostras foram secas em estufa a 110 °C por 12 horas. Decorrido o período de secagem as amostras foram trituradas com almofariz e pistilo de ágata.

2.3. Intercalação com Fosfato

A intercalação da caulinita com fosfato foi realizada nas amostras de caulinita pura (Cau-0) e materiais obtidos pela ativação com ácido fosfórico, Cau-5M e Cau-10M. Cada amostra foi intercalada com dois precursores diferentes de fosfato, sendo o fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄) e o fosfato de potássio bibásico anidro (K₂HPO₄).

Realizou-se o processo de intercalação de acordo com uma adaptação da metodologia descrita por Unuabonah, Adebawale e Olu-Owolabi (2007) pela intercalação via-úmida. Para cada 6 gramas de amostra foram adicionados 120 mL de solução a 0,001 mol.L⁻¹ dos reagentes de fosfato (KH₂PO₄ e K₂HPO₄).

As amostras Cau-0 intercalada com KH₂PO₄ (Cau-0K) e com K₂HPO₄ (Cau-0K2), a Cau-5M intercalada com KH₂PO₄ (Cau-5MK) e com K₂HPO₄ (Cau-5MK2) e a Cau-10M intercalada com KH₂PO₄ (Cau-10MK) e com K₂HPO₄ (Cau-10MK2) foram agitadas em agitador magnético durante 24 horas e posteriormente foram filtradas. Em seguida foram levadas para secagem em estufa a 110 °C por 24 horas. As amostras secas foram moídas em gral e pistilo de ágata.

2.4. Caracterização

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier: A caracterização através da Espectroscopia de IVTF foi realizada 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^{-1} a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e acumulação de 16 varreduras.

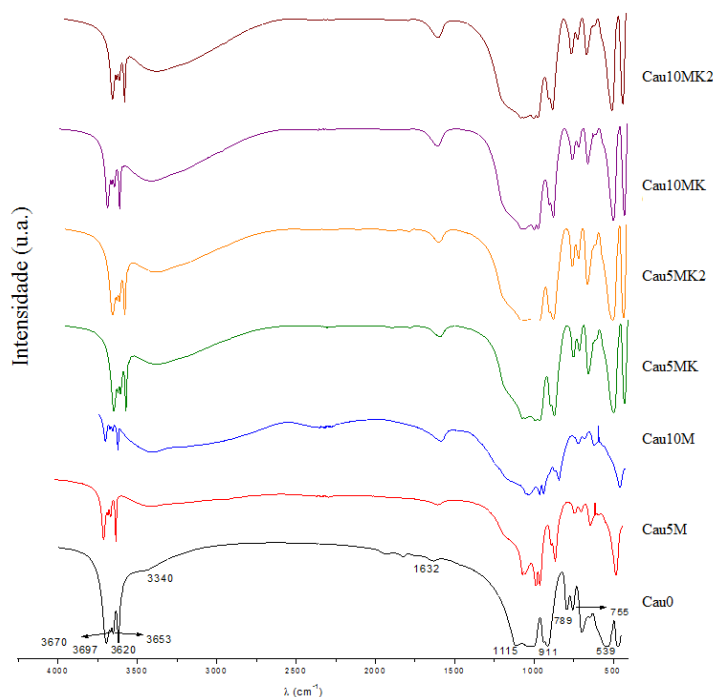
Difratometria de Raios X: As análises de Difração de Raios X foram realizadas em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD 7000. Utilizando radiação Cu-K α com ângulos de varredura de 3° a 60° de 2θ , com um passo de 0,02. A análise de DRX permitiu a identificação da composição mineralógica das amostras e através desta análise foi possível obter a distância interlamelar afim de verificar se ocorreu aumento deste parâmetro em relação a caulinita pura, e a taxa de intercalação da caulinita com o objetivo de constatar se ocorreu efetivamente a intercalação das moléculas de interesse (Li *et al.* 2009).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IVTF)

A figura 1 mostra os espectros da caulinita pura, caulinita tratada com ácido e intercalada.

Figura 1 – Espectro de IVTF



As vibrações na faixa de 3670 , 3697 e 3653 cm^{-1} da caulinita pura representam as hidroxilas localizadas na superfície interna da caulinita (Matusik *et al.*, 2013; Sahnoun; Bouaziz, 2012), proveniente do estiramento Al-OH (Panda *et al.*, 2010). No entanto a banda

3620 cm^{-1} é referente as hidroxilas internas (Frost *et al.*, 2000; Matusik *et al.*, 2013), ou seja, são as hidroxilas da superfície interlamelar da caulinita (Li *et al.*, 2009) que se encontram entre as suas camadas tetraédricas e octaédricas (Ayodele, 2013).

Nessa mesma região, para os espectros da caulinita tratada e intercalada observa-se que a única banda que permanece com intensidade próxima à do precursor de caulinita pura é a banda em 3620 cm^{-1} , pois as hidroxilas internas não participam das interações de hidrogênio com as moléculas intercalantes (Li *et al.*, 2009), como o ocorre com as hidroxilas da superfície da caulinita (Cheng *et al.*, 2010).

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

Nos espectros da caulinita ativada e intercalada é possível observar um aumento na intensidade dos picos em 3340 cm^{-1} e 1634 cm^{-1} , ou seja, uma maior quantidade de água nas amostras. Esse fato pode ser justificado devido ao processo de lixiviação (Panda *et al.*, 2010) decorrente tanto do processo de tratamento ácido quanto do processo de intercalação.

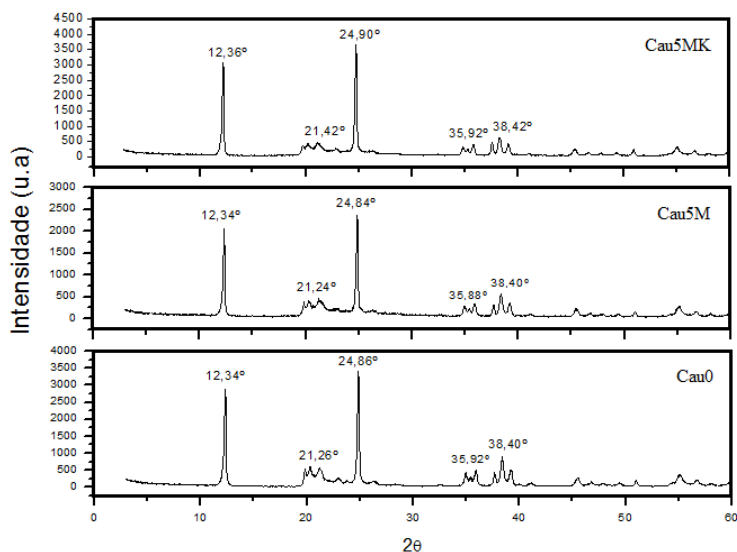
As vibrações na região de 1115 cm^{-1} , representam o grupamento $-\text{SiO}$ da superfície da caulinita (Panda *et al.*, 2010; Sahnoun; Bouaziz, 2012). Observa-se que nos espectros da caulinita tratada e intercalada essa região se mantém, quase não sofrendo deslocamento (Faria *et al.*, 2009; Elbokl e Detellier, 2008).

Segundo Ayodele (2013) as bandas 910, 795 e 755 cm^{-1} representam, respectivamente as vibrações Al-Al-OH, Al-Mg-OH, Si-O-Al da folha da argila e a alta intensidade da banda 910 cm^{-1} é devido as vibrações dos grupos hidroxila. A banda em 539 cm^{-1} também representa as alterações de Si-O-Al, e observa-se modificações nesta região durante os tratamentos, provavelmente deve-se a lixiviação das espécies presentes durante o tratamento ácido (Sahnoun; Bouaziz, 2012).

3.2. Difractometria de Raios X

Os difratogramas de raios X da caulinita pura, caulinita tratada com ácido fosfórico a 5 mol/L, e caulinita tratada com ácido fosfórico a 5 mol/L e intercalada com KH_2PO_4 estão representados na Figura 2.

Figura 2 – Difractogramas de raios X



Através do difratograma da caulinita pura pode-se observar picos agudos e bem definidos, indicando um argilomineral com alto grau de cristalinidade (Gardolinski; Lagaly, 2005).

O difratograma da caulinita pura apresenta dois picos característicos de caulinita, em aproximadamente 12° e 25° de 2θ correspondente a reflexão de [001], 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 do pico em aproximadamente 12° de 2θ. De acordo com Panda *et al.* (2010) isso ocorre devido a desordem estrutural que ocorreu após o tratamento ácido, afetando o carácter cristalino da argila.

Aplicando a lei de Bragg obteve-se a distância interlamelar, no qual a Cau0 apresentou-se com 7,16 Å, a Cau5M também com 7,16 Å e a Cau5MK com 7,15 Å. Desta maneira pode se observar que nem o tratamento ácido, nem a intercalação ocasionaram um aumento na distância interlamelar da caulinita, indicando que os precursores baseados em fosfato podem estar interagindo nas bordas e na região superficial do argilomineral.

4. CONCLUSÃO

Com este trabalho foi possível observar as alterações estruturais ocasionadas pelo tratamento ácido e posteriormente pela intercalação com moléculas de fosfato.

No entanto, observou-se através da análise de DRX, que a intercalação de fosfato não ocorreu entre as camadas interlamelares da caulinita, provavelmente devido a baixa concentração dos reagentes de KH_2PO_4 e K_2HPO_4 utilizados, mas possivelmente se ligaram aos grupamentos das hidroxilas externas da caulinita, tal fato foi comprovado pelo IVTF nas regiões de 3670, 3697 e 3653 cm^{-1} . O tratamento ácido pode não ter sido suficiente para facilitar o processo de intercalação das moléculas de fosfato. Concentrações maiores de KH_2PO_4 e K_2HPO_4 , serão utilizadas para verificar se a intercalação ocorre na caulinita.

6. REFERÊNCIAS

- AYODELE, O. B. Effect of phosphoric acid treatment on kaolinite supported ferrioxalate catalyst for the degradation of amoxicillin in batch photo-Fenton process. *App. Clay Sci.*, v. 72, p. 74–83, 2013.
- CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; MA, S.; FROST, R. L. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes - A review. *Thermochimica Acta*, v. 545, p. 1–13, 2012.
- ELBOKL, T. A.; DETELLIER, C. Intercalation of cyclic imides in kaolinite. *J. coll. & Interface Sci.* v. 323, n. 2, p. 338–48, 15 jul. 2008.
- FARIA, E. H.; LIMA, O. J.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO, R.; CALEFI, P. S. Hybrid materials prepared by interlayer functionalization of kaolinite with pyridine-carboxylic acids. *J. Coll. & Interf. Sci.*, v. 335, p. 210-215, 2009.
- FROST, R. L.; KRISTOF, J.; HORVATH, E.; KLOPROGGE, J. T. Effect of water on the formamide-intercalation of kaolinite. *Spectroc. acta: Molec. & biomolec. spectr.*, v. 56A, p. 1711–29, 2000.
- GARDOLINSKI, J. E. F. C.; LAGALY, G. Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination. *Clay Min.*, v. 40, p. 547-556, 2005.
- LI, Y.; SUN, D.; PAN, X.; ZHANG, B. Kaolinite intercalation precursors. *Clays & Clay Min.*, v. 57, p.779–786, 2009.
- LOPES, P.C.; Dias, F. A; Silva, L. R. D. da. Decomposition kinetics by thermogravimetry for the intercalation of kaolin with dimethylsulphoxide. *Mat. Lett.*, v. 57, p. 3397–3401, 2003
- MATUSIK, J.; KŁAPYTA, Z.; OLEJNICZAK, Z. NMR and IR study of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides. *App. Clay Sci.*, v. 83-84, p. 426–432, 2013.
- PANDA, A. K.; MISHRA, B. G.; MISHRA, D. K.; SINGH, R. K. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Coll. & Surf.: Physic. & Eng. Aspec.*, v. 363, p. 98–104, 2010.
- SAHNOUN, R. D.; BOUAZIZ, J. Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder. *Ceram. Intern.*, v. 38, n. 1, p. 1–7, 2012.
- UNUABONAH, E. I.; ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, B. I. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. *J. hazard. mater.*, v. 144, p. 386–95, 2007

ZHANG, Q.; TONGAMP, W.; SAITO, F. Mechanochemical synthesis of kaolin– KH_2PO_4 and kaolin– $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ complexes for application as slow release fertilizer. *Powd. Tech.*, v. 212, p. 354–358, 2011.