



## Avaliação de metodologias de intercalação de caulinita com acetato de potássio através da técnica de IVTF

Polyana Martinello <sup>1</sup> Cristiane Regina Budziak Parabocz <sup>2</sup>

07 abr. 2015

Resumo – Complexos de caulinita intercalada com acetato de potássio estão em destaque em diversos estudos devido a sua variada aplicação na indústria. A facilidade com que ocorre a reação de intercalação do acetato de potássio na matriz da caulinita corrobora na utilização do material em muitas outras reações e produtos. Duas metodologias de intercalação foram comparadas nesse trabalho, reação mecanoquímica e reação via úmida. A técnica de IVTF é de certa forma simples, porém, mostra detalhes específicos das características da caulinita pura e após a inserção do KAc entre suas lamelas. A diminuição da banda na região de  $3695\text{ cm}^{-1}$  ocorre após a intercalação do KAc junto com o surgimento das bandas em 1600 a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , mostrando assim que ambas as metodologias podem ser utilizadas para a obtenção do produto de intercalação.

Palavras-chave: caulinita. acetato de potássio. intercalação. IVTF.

### 1. INTRODUÇÃO

A caulinita é um argilomineral de fórmula molecular  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  com tamanho de 0,7 nm, formados pela decomposição de feldspatos de processos geológicos. Sua estrutura é formada por camadas de octaedros de alumínio e tetraedros de silício, unidas por ligações hidrogênio (FROST et al., 2000; MATUSIK e KLAPYTA, 2013). Sua estrutura é considerada lamelar, na qual há o empilhamento de camadas com duas dimensões ligadas entre si por forças fracas. Entre as lamelas é que ocorrem as principais reações químicas e físicas de modificação da caulinita (MURRAY, 1991).

A caulinita tem grande procura na indústria cerâmica, de papel, pigmento em revestimentos e aditivo funcional de polímeros (CHENG et al., 2010). Outra potencial aplicação de complexos de caulinita/KAc está relacionada com a agricultura, onde estudos visam aplicar nutrientes necessários as plantas como potássio, amônia, nitrato e fosfato em reações de intercalação com caulinita para o uso em fertilizantes (SOLIHIN et al., 2011). A caulinita assim como óxidos de ferro presentes na composição dos solos influencia em vários aspectos, tais como: estrutura, trocas iônicas, retenção de água, entre outras (MELO et al., 2002). Economicamente viável é o uso da

<sup>1</sup> [polyana\\_martinello@hotmail.com](mailto:polyana_martinello@hotmail.com), UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.

<sup>2</sup> UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.



caulinita em estudos para obtenção de diversos outros materiais já que uma das reservas comercialmente utilizáveis se encontra no Brasil (MURRAY, 2000).

A estrutura da caulinita pode ser modificada com a inserção de moléculas orgânicas e inorgânicas entre suas lamelas, caracterizando assim uma reação de intercalação para a obtenção de materiais de interesse (CHENG et al., 2010). Além das características de ordem estrutural, complexos de caulinita intercalada com acetato de potássio, são amplamente estudados devido as suas características específicas em relação ao comportamento térmico, decomposição e tamanho da partícula (CHENG et al., 2012; MURRAY, 2000). O tratamento mecânico, moagem, da caulinita resulta geralmente em uma mudança na estrutura do argilomineral, aumentando sua área superficial, o que é um fator relevante para facilitar as reações de intercalações (VALÁSKOVÁ et al., 2011).

Metodologias diversas são propostas para que a reação de intercalação ocorra, entre elas está a via úmida, utilizada em reações de inserção de várias moléculas na matriz da caulinita. Consiste na reação da caulinita com a imersão da mesma em solução do composto que se deseja intercalar (CHENG et al., 2010; FROST et al., 2002). Estudos do comportamento de intercalação e com diferentes variáveis para a inserção de compostos via úmida foram já realizados, neles a porcentagem dos reagentes, pH da solução, comparação de diversas moléculas e concentrações das soluções foram então elucidadas (CHENG et al., 2010).

Outra alternativa para a reação de intercalação na matriz da caulinita é a reação mecanoquímica, com moagem a seco dos reagentes. Tal metodologia é usada também como método de intercalação não somente de KAc como de outros materiais. O método de intercalação via seca utiliza normalmente como equipamento um moinho de bolas (MAKÓ et al., 2013; SOLIHIN et al., 2011).

O acetato de potássio é um dos compostos estudados com maior facilidade de intercalação na matriz da caulinita, devido ao maior espaçamento interlamelar

que ele provoca sendo um composto relativamente grande. (MAKO, RUTKAI e KRISTOF, 2010). Sua importância como reagente de intercalação esta relacionado com a facilidade de se tornar precursor em outras reações de intercalações, tornando o espaçamento basal maior para a inserção de outros materiais (LI, ZHANG e PAN, 2008). Assim o estudo da caulinita para a produção de novos materiais empregados na agricultura, como fertilizantes de liberação controlada de potássio para os cultivos, já que o K é um macronutriente necessário em várias etapas do desenvolvimento das plantas (GIERTH e MASER, 2007).

Assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar duas metodologias de incorporação de acetato de potássio em caulinita através da técnica de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF). A reação via úmida com a imersão da caulinita em solução aquosa de KAc e a reação mecanoquímica com a moagem a seco em gral e pistilo dos reagentes secos.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados na parte experimental foram caulinita proveniente do Rio Capim – PA, acetato de potássio e água destilada. Todos os reagentes foram usados sem purificação prévia.

As reações de intercalação foram realizadas por duas metodologias distintas. A reação mecanoquímica, moagem de caulinita e acetato de potássio seco, em gral e pistilo de ágata, durante sete horas (BUDZIAK-FUKAMACHI, WIYPYCH e MANGRICH, 2007). O gral e pistilo selecionados foram de ágata para que não ocorresse contaminação do material. E a reação via úmida, deu-se submergindo caulinita em uma solução de acetato de potássio, sob agitação durante duas horas (XU et al., 2011; CHENG et al., 2012). A relação em massa dos reagentes foi de 30% de KAc e 70% de caulinita em ambas as metodologias.

A caracterização do produto de intercalação e a verificação da ocorrência da reação foram obtidas através de análises de IVTF. As medidas de espectroscopia na região do infravermelho com



transformada de Fourier foram realizadas em um espectrofotômetro FT-IR Spectrometer Frontier (PerkinElmer), no modo de transmissão na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e acumulação de 16 varreduras (XU et al., 2009).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As reações de intercalação foram caracterizadas através da técnica de IVTF. Todas as moléculas possuem certa quantidade de energia distribuída em sua estrutura, tal energia provoca contrações e estiramentos das ligações deformando-se em uma frequência específica. A técnica de espectroscopia no infravermelho faz com que a radiação eletromagnética irradiada nas moléculas seja absorvida quando a frequência de radiação corresponde à frequência da vibração. Sendo cada frequência característica de cada movimento molecular. Assim podem-se determinar os movimentos moleculares que cada composto possui através do seu espectro na região do infravermelho (McMURRY, 2006). A transformação matemática feita pela Transformada de Fourier no sinal de infravermelho converte o interferograma em um espectro de absorção em função da frequência (SHRIVER e ATKINS, 2003).

As bandas de absorção na região de 3695  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros da caulinita pura são referentes ao alongamento da hidroxila interna presente na estrutura da caulinita, após a intercalação do KAc pode-se observar em ambos os espectros (Figura 1 e Figura 2) a diminuição dessa banda, caracterizando a formação do produto de intercalação. Junto com a diminuição da banda na região de 3695  $\text{cm}^{-1}$  o aparecimento das bandas nas regiões de 1592 e 1409  $\text{cm}^{-1}$  para a metodologia a seco (Figura 1) e 1560 e 1419  $\text{cm}^{-1}$  para a reação via úmida (Figura 2) também caracterizam o material intercalado. Tais bandas são atribuídas aos estiramentos simétrico e antissimétrico do grupo  $\text{CH}_3\text{COOH}$ - inseridos na matriz da caulinita (XU et al., 2009; CHENG et al., 2010). Observa-se também uma maior intensidade nessas bandas na moagem a seco nas amostras moídas durante 5 horas, o que caracteriza uma maior

intercalação do material na caulinita.

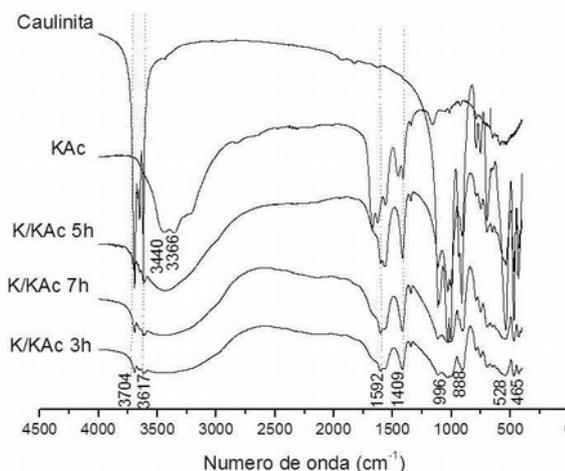


Figura 01 – Espectros de IVTF referentes a intercalação de KAc em caulinita, reação mecanoquímica.

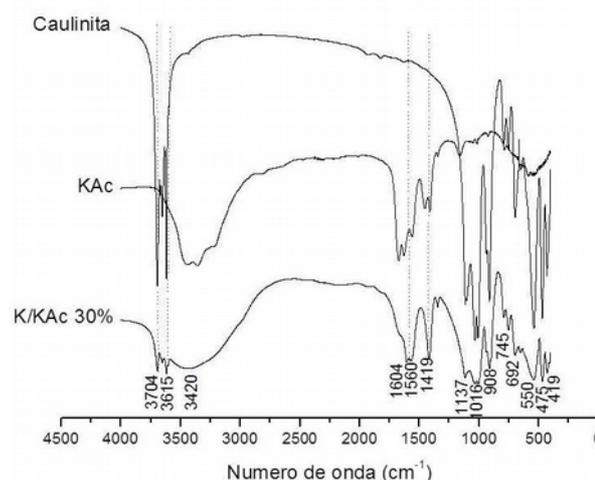


Figura 02 – Espectros de IVTF referentes a intercalação de KAc em caulinita, reação por imersão.

Tabela 01 – Bandas do espectro de IVTF da caulinita, produto de intercalação e respectivas atribuições.

Banda e número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3695, 3668, 3650	Estiramentos das hidroxilas superficiais internas da caulinita
3620	Estiramentos das hidroxilas internas da caulinita
1643	Referente a água na camada intermediária do produto de intercalação
1560	Estiramento antissimétrico do grupo O-C-O
1409	Estiramento simétrico O-C-O do acetato de potássio
1340	Deformação simétrica do grupo $\text{CH}_3$
1124	Estiramento Si-O
998 e 1031	Vibração planar do grupo Si-O-Si
912 e 943	Dobramento das hidroxilas
742 e 784	Translação das hidroxilas

Fonte: CHENG et al. (2012) e SILVERSTEIN et al. (2005)

As bandas entre 1137 e 1016  $\text{cm}^{-1}$  caracterizam em ambos os espectros os estiramentos do grupo Si-O e



a vibração planas do Si-O-Si e o dobramento e translação das hidroxilas pode ser visto nas bandas entre 888 e 745  $\text{cm}^{-1}$ .

Na tabela 1 encontram-se referenciados os números de onda e suas respectivas atribuições para os espectros de IVTF para os reagentes puros e o produto de intercalação de KAc em caulinita.

#### 4. CONCLUSÃO

As bandas atribuídas nos espectros de IVTF

caracterizam o material antes e depois das reações de intercalação. Ambas as metodologias utilizadas, por via seca e via úmida mostraram-se eficazes na reação de inserção de KAc na matriz da caulinita, podendo ser utilizadas como metodologia para a intercalação de outros compostos em caulinita.

#### Agradecimento

Agradecemos ao apoio financeiro concedido pela CAPES e ao apoio no projeto pela UTFPR – Campus Pato Branco.

## Assessment methodologies kaolinite intercalation with potassium acetate using the technique of FTIR

Abstract – Complexes of kaolinite intercalated with potassium acetate are highlighted in several studies due to its wide application in industry. The ease with which the reaction occurs intercalation of potassium acetate in kaolinite matrix material assists in the use of many other reactions and products. Two methodologies were compared merge this work, mechanochemical reaction and reaction to moist. The FTIR technique is somewhat simpler way, however, shows specific characteristics of the pure kaolinite and after insertion of KAc details between their lamellae. The reduction of the band in the region of 3695  $\text{cm}^{-1}$  occurs after intercalation with KAc the appearance of bands at 1600 - 1400  $\text{cm}^{-1}$ , showing that both methods can be used to obtain the product merge.

Keywords: kaolinite. potassium acetate. intercalation. FTIR.

#### REFERÊNCIAS

BUDZIAK-FUKAMACHI, C. R.; WYPYCH, F.; MANGRICH, A. S.. Use of Fe<sup>3+</sup> ion probe to study the stability of urea-intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 313, p. 537–541, 2007.

CHENG H.; LIU, Q.; ZHANG, J.; YANG, J.; FROST, R.L. Delamination of kaolinite–potassium acetate intercalates by ball-milling. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 348, p. 355–359, 2010.

CHENG H.; LIU, Q.; YANG, J.; DU, W.; FROST, R. L. Influencing factors on kaolinite–potassium acetate intercalation complexes. **Applied Clay Science**. v. 50, p. 476–480, 2010.

CHENG H.; LIU, Q.; YANG, J.; ZHANG, J.; FROST, R. L. Thermal analysis and infrared emission spectroscopic study of halloysite–potassium acetate intercalation compound. **Thermochemica Acta**. v. 511, p. 124–128, 2010.

CHENG H.; LIU, Q.; YANG, J.; ZHANG, Q.; FROST, R. L.

Thermal behavior and decomposition of kaolinite–potassium acetate intercalation composite. **Thermochemica Acta**. v. 503–504, p. 16–20, 2010.

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.

GIERTH, M.; MASER, P. Potassium transporters in plants – Involvement in K<sup>+</sup> acquisition, redistribution and homeostasis. **FEBS Letters**.v. 581, p. 2348–2356, 2007.

FROST, R. L.; KRISTOF, J.; MAKO, E.; KLOPROGGE, J. T. Modification of the Hydroxyl Surface in Potassium-Acetate-Intercalated Kaolinite between 25 and 300 °C. **Langmuir**. n. 16, p. 7421–7428, 2000.

FROST, R.; VAN DER GAAST, S.J.; ZBIK, M.; KLOPROGGE, J.T.; PAROZ, G.N. Birdwood kaolinite: a highly ordered kaolinite that is difficult to intercalate—an XRD, SEM and Raman



- spectroscopic study. **Applied Clay Science**. v. 20, p. 177– 187, 2002.
- LI, Y.; ZHANG, B.; PAN, X.. Preparation and characterization of PMMA–kaolinite intercalation composites. **Composites Science and Technology**. v. 68, p. 1954–1961, 2008.
- MAKÓ, E.; RUTKAI, G.; KRISTOF, T. Simulation-assisted evidence for the existence of two stable kaolinite/potassium acetate intercalate complexes. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 349, p. 442–445, 2010.
- MAKÓ, É.; KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E.; VÁGVÖLGYI, V.. Mechanochemical intercalation of low reactivity kaolinite. **Applied Clay Science**. v. 83–84, p. 24–31, 2013.
- MATUSIK, J.; KLAPYTA, Z. Characterization of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides using XRD, TGA/DTA and CHNS elemental analysis. **Applied Clay Science**. v. 83–84, p. 433–440, 2013.
- McMURRY, J. **Química Orgânica**. 6. ed. São Paulo: Thomson, 2006.
- MELO, V. F.; SCHAEFER, C. E. G. R.; SINGH, B.; NOVAIS, R. F.; FONTES, M. P. F. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do grupo barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. **R. Bras. Ci. Solo**. v. 26, p. 53–64, 2002.
- MURRAY, H. H. Overview – Clay mineral applications. **Applied Clay Science**. v. 5, p. 379–395, 1991.
- MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**. v. 17, p. 207–221, 2000.
- SHRIVER, D. F. e ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. **Identification of Organic Compounds**. 7 ed. United States of America: Ed. John Wiley & Sons, ICN. 72-108, 2005.
- SOLIHIN, M.; ZHANG, Q.; TONGAMP, W.; SAITO, F. Mechanochemical synthesis of kaolin–KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and kaolin–NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> complexes for application as slow release fertilizer. **Powder Technology**. v. 212, p. 354–358, 2011.
- 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.
- XU, T.; HAN, W.; CHEN, J.; LI, Z.; ZOU, T. Preparation of potassium acetate intercalated metakaolinite. **Applied Clay Science**. v. 45, p. 201–205, 2009.
- XU, H.; WANG, M.; LIU, Q.; CHEN, D.g; WANG, H.; YANG, K.; LU, H.; ZHANG, R.; GUAN, S. Stability of the compounds obtained by intercalating potassium acetate molecules into kaolinite from coal measures. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 72, p. 24–28, 2011.

Correspondência:

Polyana Martinello

polyana\_martinello@hotmail.com, UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.

Recebido: 30/07/2014

Aprovado: 07/04/2015

Como citar: MARTINELLO, Polyana; BUDZIAK PARABOCZ, Cristiane Regina. Avaliação de metodologias de intercalação de caulinita com acetato de potássio através da técnica de IVTF. **Syn. Scy. UTFPR**, Pato Branco, v. 10, n. 1, p. 9–13, jan./mar. 2015. ISSN 2316-4689 (Eletrônico). Artigos convidados da SIMTEQ 2014, Pato Branco-PR. Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/synscy>>. Acesso em: DD mmm. AAAA.

DOI: “em processo de registro”

Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.