

Síntese e caracterização de nanocompósitos de caulinita e TiO₂ utilizando o método dos precursores poliméricos

Synthesis and characterization of kaolinite and TiO₂ nanocomposites using the polymer precursor method

Ana Paula Polzin de Melo¹, Anne Raquel Sotiles², Elidia Aparecida Vetter Ferri³, Mariana de Souza Sikora^{3,4}, Cristiane Regina Budziak Parabocz³

¹ Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Via do Conhecimento, Km 1 - CEP: 85503-390, Pato Branco, PR, Brasil

² Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química - Universidade Federal do Paraná - UFPR, Avenida Coronel Francisco Heráclito dos Santos, 100 - CEP: 81530-900, Curitiba, PR, Brasil

³ Departamento de Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Via do Conhecimento, Km 1 - CEP: 85503-390, Pato Branco, PR, Brasil

⁴ Programa de Pós-Graduação em Química, Campus CEDETEG, Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO), Alameda Élio Antonio Dalla Vecchia, CEP 85040-167, Guarapuava, PR, Brasil.

e-mail: anapaulapolzin@hotmail.com, anne.sotiles@gmail.com, eferri@utfpr.edu.br, marianasikora@utfpr.edu.br, cristianerb@utfpr.edu.br

RESUMO

No presente trabalho, utilizou-se a caulinita como material base para a obtenção de materiais nanocompósitos. A caulinita foi utilizada na forma *in natura*, tratada termicamente à 700 °C e quimicamente com ácidos fosfórico e sulfúrico na concentração de 6 mol L⁻¹. O objetivo dos tratamentos foi modificar e preparar a estrutura da caulinita para ser usada como um suporte para o TiO₂. Por meio do método dos precursores poliméricos foi sintetizado o TiO₂ e nanocompósitos à base de caulinita e TiO₂. Os nanomateriais foram caracterizados por Difractometria de Raios X (DRX), UV-Vis, para determinar o Bandgap, Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Por meio dos espectros de FTIR foi possível verificar as bandas características da caulinita *in natura* e o aparecimento de vibrações características da metacaulinita. A análise de DRX revelou que foi possível promover o aumento da cristalinidade das amostras de caulinita após tratamento com o citrato de titânio, isto pode ser decorrente da adesão do óxido de titânio na superfície da caulinita. Pela análise de EDS foi possível determinar a porcentagem de Ti (m/m) nas amostras sintetizadas, sendo que seu valor ficou entre 2,03 e 4,16 %. As análises por ICP-OES indicam que as amostras apresentam de 2,65 a 4,07% de Ti e os dados do Bandgap variam de 1,69 a 3,44 eV para as amostras com e sem Ti em sua composição.

Palavras-chave: Caulinita, metacaulinita, ativação ácida, Método dos Precursores Poliméricos, Dióxido de Titânio.

ABSTRACT

The present work used kaolinite as base material to obtain nanocomposite materials. Kaolinite was used in its natural form, heat treated at 700 °C and chemically using 6 mol L⁻¹ phosphoric and sulfuric acids. The objective of the acid treatments was to modify and prepare the kaolinite structure to be used as a support for TiO₂. Using the polymeric precursor method, TiO₂ and nanocomposites based on kaolinite and TiO₂ were synthesized. Nanocomposites were characterized by X-ray Diffraction (XRD), UV-Vis, to determine Band Gap, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Dispersive Energy Spectroscopy (EDS). Through the FTIR spectra it was possible to verify the characteristic bands of *in natura* kaolinite, and the appearance of characteristic vibrations of metakaolin. XRD analysis revealed that it was possible to promote increased crystallinity of kaolinite samples after treatment with titanium citrate, this

may be due to the adhesion of oxide on the kaolinite surface. By EDS analysis it was possible to determine the percentage of Ti (m/m) in the synthesized samples, and its value was between 2.03 and 4.16%. ICP-OES analyzes indicate that samples have 2.65 to 4.07% Ti and Bandgap data range from 1.69 to 3.44 eV for samples with and without Ti in their composition.

Keywords: Kaolinite, metakaolinite, acid activation, Polymeric Precursor Method, Titanium Dioxide.

INTRODUÇÃO

Os semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2) podem ser suportados em materiais como sílica, zeólitas, carvão ativado, matriz de vidro, fibra óptica, placas de aço inoxidável, membranas sintéticas, entre outros [1, 2]. A incorporação de TiO_2 em argila como a caulinita não só melhora o desempenho fotocatalítico, mas também evita a geração dos agregados macroscópicos de compostos fotoativos que ocasionam a redução da eficiência [3].

A caulinita apresenta propriedades como alta área superficial e capacidade de adsorção e permite que sejam feitas modificações estruturais e químicas, agregando a esta argila capacidade de ser aplicada como catalisador ou suportes catalíticos [4, 5]. Tais modificações podem ser feitas por inúmeras técnicas que incluem a ativação mecanoquímica, intercalação, tratamento térmico e ativação química, sendo a ativação com ácido [6, 7] uma das formas mais eficientes de ativação química.

No entanto, pesquisas apontam que a caulinita apresenta resistência à ativação ácida devido ao alto teor de alumínio octaédricos presentes em sua estrutura, o que dificulta a lixiviação e, sendo assim, é sugerido um tratamento térmico prévio ao procedimento ácido [8, 9, 10]. A calcinação desta argila em elevadas temperaturas (450 – 700 °C) acarreta a formação da metacaulinita, que é mais vulnerável ao ataque ácido do que a forma *in natura* [5, 8, 10-12].

Estudos envolvendo a aplicação da caulinita como substrato para incorporar nanopartículas de TiO_2 relatam que o composto caulinita/ TiO_2 possui bons resultados no processo fotocatalítico [13, 14]. Um dos métodos mais utilizados para sintetizar o TiO_2 é o método dos precursores poliméricos (MPP) [15, 16].

O método dos precursores poliméricos consiste na preparação de nanomateriais [17], filmes finos e óxidos inorgânicos [18, 19] a partir da formação de uma rede polimérica (resina), na qual os íons metálicos estão distribuídos de forma homogênea. A resina é produzida por meio de três etapas: formação de quelantes metálicos, poliesterificação e a formação de ésteres [20, 21].

Para que ocorra a formação de um precursor polimérico (resina), é empregado um agente quelante, sendo este um ácido hidroxicarboxílico, como os ácidos tartárico, acético e cítrico, sendo o último o mais comumente aplicado neste processo. Utiliza-se, ainda, um agente reticulante do tipo álcool polihidroxílico (poliálcool), como a glicerina, o polietilenoglicol e o etilenoglicol [17, 18, 22-25], o qual é o mais utilizado.

No presente trabalho, foram estudadas a caulinita *in natura* e a metacaulinita ativadas em meio ácido, visando torná-las um melhor substrato para o TiO_2 . Todas as amostras com e sem TiO_2 obtidas apresentaram bons valores de Bandgap (Eg), o que indica que estes materiais podem ser aplicados em processos fotocatalíticos. Com a utilização do método dos precursores poliméricos buscou-se desenvolver uma nova síntese para obtenção de nanomateriais contendo TiO_2 . Vale salientar, que até o presente momento, não foi encontrado na literatura a síntese de nanocompósitos contendo caulinita e TiO_2 pelo método dos precursores poliméricos, ressaltando a importância deste trabalho.

1. MATERIAIS E MÉTODOS

A caulinita (K) extraída do Rio Capim - Pará foi doada pela empresa Imerys Itatex. A K *in natura* foi seca em estufa a 100 °C durante 24 horas e posteriormente peneirada em peneira ABNT 30 e abertura de 0,59 mm. O tratamento térmico ocorreu em mufla à temperatura de 700 °C por 3 horas [26].

Para a ativação ácida foram utilizados os ácidos sulfúrico (H_2SO_4) e fosfórico (H_3PO_4) nas concentrações de 6 mol L⁻¹. O tratamento consistiu em 15 g de caulinita ou metacaulinita com 150 mL de solução do ácido em um balão com condensador de refluxo à temperatura de 100 °C durante 3 h. Depois de resfriada, a solução foi filtrada, sendo o filtrado lavado com água destilada e centrifugado sucessivas vezes em uma centrífuga (NT 820 Novatecnica) a 3500 rpm, durante cinco minutos, a 23°C. Este procedimento foi repetido até o sobrenadante atingir um pH neutro. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 110 °C e passadas em peneira de 0,59 mm [7, 26, 27].

O citrato de titânio foi obtido pelo método dos precursores poliméricos utilizando-se uma proporção molar 3:1 de ácido cítrico: cátions metálicos, respectivamente. 600 mL de água destilada aquecida à 60 °C

foram adicionados à 190 g de ácido cítrico, sob agitação constante, até a total dissolução do ácido. A esta solução de ácido cítrico adicionou-se rapidamente 77 mL de butóxido de titânio IV para evitar a reação de hidrólise entre o alcóxido com o ar atmosférico. A temperatura foi elevada até 80°C, com agitação constante, e o volume foi aferido para 1 L. Depois que a solução ficou incolor e homogênea (após 3 h), o aquecimento foi desligado e a solução permaneceu em agitação por 2,5 h e o volume foi novamente aferido para 1 L. Realizou-se a filtração em papel filtro qualitativo e o citrato de titânio obtido foi armazenado em frasco de vidro [15, 16].

Para obtenção dos nanomateriais com TiO₂, em um béquer contendo 30 mL de água destilada, foi adicionado 1 g de K sob agitação e aquecimento. Na temperatura de 55 °C, foram gotejados 10 mL de citrato de titânio 1 mol L⁻¹ e a solução foi mantida por uma hora sob agitação. Posteriormente, foram gotejados 3 mL de etilenoglicol para promover a polimerização do citrato pela reação de poliesterificação (formação da resina), em uma proporção aproximada de 60% de etilenoglicol para 40% de ácido cítrico (60:40% m/m). Em seguida, a temperatura foi mantida entre 90-100 °C até a solução ficar viscosa. A solução foi mantida em agitação e resfriada até a temperatura ambiente, obtendo-se a resina polimérica, que foi calcinada a 350 °C durante 2 horas, para promover a decomposição de compostos orgânicos como ácido cítrico (C₆H₈O₇) e etilenoglicol (C₂H₆O₂). Depois de calcinada, a resina foi pulverizada em almofariz e pistilo de ágata. Este procedimento foi realizado para todos os tratamentos da caulinita [15, 16]. A identificação das amostras está descrita na Tabela 1 de acordo com cada tratamento realizado.

Tabela 1: Identificação das amostras de acordo com o tratamento empregado.

AMOSTRAS	CALCINAÇÃO 700°C	ÁCIDO FOSFÓRICO	ÁCIDO SULFÚRICO	CITRATO DE Ti
KIN	-	-	-	-
KINP	-	X	-	-
KINS	-	-	X	-
KINT	-	-	-	X
KINPT	-	X	-	X
KINST	-	-	X	X
KC	X	-	-	-
KCP	X	X	-	-
KCS	X	-	X	-
KCT	X	-	-	X
KCPT	X	X	-	X
KCST	X	-	X	X

A KIN e todas as demais amostras obtidas a partir dela foram caracterizadas por DRX (Rigaku - Miniflex 600), FTIR (Perkin Elmer - Frontier), MEV/ EDS (Tescan Vega3 LMU) e a determinação da Eg ocorreu por DRUV-Vis. Para as análises de DRX foi usado fonte de Cobre K α com 30 kV e 30 mA. A varredura foi realizada de 3 a 75° e passo de 0,5°/min de 2 θ . Os espectros de FTIR foram obtidos no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 2 cm⁻¹, utilizando pastilhas com 99 mg de brometo de potássio (KBr) e 1 mg de amostra. As micrografias por MEV e a composição química por EDS foram realizadas com tensão de 10 kV.

Para a determinação da quantidade de titânio, foi empregada a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em um espectrômetro da Thermo Scientific - ICAP 6500, operando com visão axial e software iTeVa Analyst. Para a análise, efetuou-se a pesagem de aproximadamente 0,3 g de amostra e 8 g de sulfato de amônio (NH₄)₂SO₄. Foram adicionados 20 mL de H₂SO₄ e 1 mL de HNO₃, sendo a mistura agitada e mantida em aquecimento até completa dissolução. O volume foi aferido para 50 mL com água Milli-Q e filtrado em papel filtro qualitativo. Uma alíquota de 25 μ L desta solução foi diluída para 50 mL com água Milli-Q [28].

Os espectros na região do DRUV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro UV-Visível Cary 100Bio no modo reflectância, com varredura de 200 a 900 nm e intervalo de 1 nm. Os espectros gerados foram transformados para a função de Kubelka-Munk (KM) versus Energia do fóton (hv) [29]. O tratamento matemático de KM em termos de reflectância está expresso nas Equações 1 a 3 [30]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \tag{1}$$

em que $F(R)$ é o coeficiente de absorção difusa e R corresponde a reflectância difusa do material.

A função KM é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção α [30], e este está diretamente relacionado à energia do fóton incidente conforme a Equação 2 [31-33]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \tag{2}$$

em que α é o coeficiente de absorção.

O α pode ser substituído pelo coeficiente de absorção difusa, $F(R)$, por intermédio da função KM em termos de refletância, obtendo-se a Equação 3 [33]:

$$(F(R) \cdot h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \tag{3}$$

em que h é a constante de Planck, ν é a frequência, A é uma constante que depende da probabilidade de transição e E_g corresponde ao Band Gap em eV.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Difratomia de Raios X (DRX)

Pela análise de DRX foi possível verificar os picos característicos bem definidos da KIN em $2\theta = 12^\circ$ e $2\theta = 25^\circ$ (ICDD 01-080-0885), que correspondem às reflexões dos planos [001] e [002] (Figura 1A). Pela Lei de Bragg foi determinada a distância basal, obtendo o valor de 7,14 Å. Estes valores estão de acordo com os observados na literatura [4, 7, 27, 34-36].

De acordo com BARBOSA *et al.* [34], os picos de baixas intensidades entre as regiões de $2\theta = 12,3$ e $2\theta = 25^\circ$ são referentes à K, assim como os demais picos em 36° , 39° , 45° , 51° , 55° , 57° , 62° e 65° de 2θ , que também são referentes à K, mas podem variar dependendo da origem da argila como comentado por AYODELE [27] e PANDA *et al.* [7].

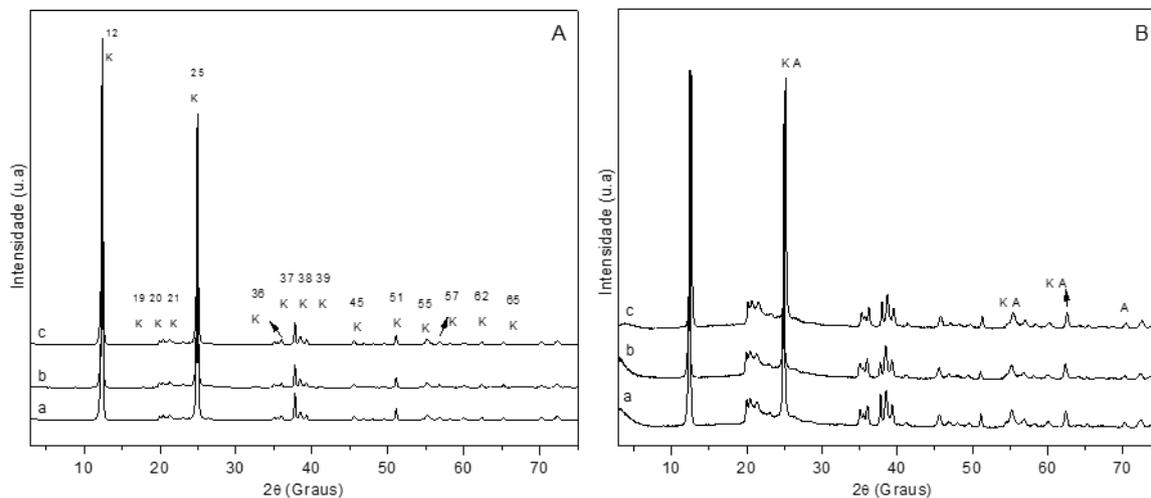


Figura 1: Padrões de difratometria de raios X (A) das amostras (a) caulinita *in natura* (KIN), (b) caulinita *in natura* ativada com ácido fosfórico (KINP), (c) caulinita *in natura* ativada com ácido sulfúrico (KINS) e (B) das amostras (a) caulinita *in natura* após incorporação do TiO₂ (KINT), (b) caulinita *in natura* ativada com ácido fosfórico após incorporação do TiO₂ (KINPT) e (c) caulinita *in natura* ativada com ácido sulfúrico após incorporação do TiO₂ (KINST). K= Caulinita, A= Anatase, R= Rutilo.

Após o tratamento com os ácidos sulfúrico e fosfórico na KIN, o difratograma das amostras KINP e KINS não apresentaram modificações significativas.

Nos difratogramas das amostras KINT, KINPT e KINST (Figura 1B), observam-se que os picos característicos da K foram mantidos. O mesmo resultado foi observado por BARBOSA *et al.* [34], que após calcinar a 400 °C a K com o TiO₂, constatou que os picos característicos da argila permaneceram, concluindo

que a estrutura foi mantida. Em comparação com os difratogramas dos precursores (Fig. 1A), após a incorporação do titânio, as amostras apresentaram um aumento no sinal em $2\theta = 25^\circ$, possivelmente devido a fase anatase do TiO_2 que se sobrepõe ao sinal da K, já que a mesma possui um pico característico nessa região (ICDD 01-071-1167). BARBOSA *et al.* [34] também concluiu que os picos característicos da fase anatase são muito próximos aos picos da K, dificultando assim a análise.

A temperatura de calcinação de 350°C para a incorporação do TiO_2 na caulinita pode ter facilitado a formação das fases de TiO_2 , por isso, os mesmos foram identificados no difratograma. HADJLTAIEF *et al.* [2] e WANG *et al.* [14] também definem que os picos em 55° e 62° de 2θ correspondem a fase da anatase dos planos cristalinos (105) e (213), respectivamente. Outros picos em 70° e 72° de 2θ aparecem após a adição do TiO_2 e correspondem a fase anatase e rutilo, respectivamente.

Todas as amostras de caulinita com TiO_2 possuem as fases anatase, como visto nos difratogramas (Figura 1B). Contudo, após adição do TiO_2 , não ocorreu um aumento na distância basal da caulinita, uma vez que seus dois picos característicos não apresentaram deslocamento das regiões. BARBOSA *et al.* [34], quando trataram esta argila com isopropóxido de Ti (IV), também obtiveram o mesmo resultado, pois a adição desse alcóxido nas regiões interlamelares da caulinita é difícil devido as interações de hidrogênio que mantêm sua estrutura. Tal fato indica que a K foi usada como suporte e não ocorreu a intercalação do TiO_2 .

O difratograma das amostras KC, KCP e KCS (Figura 2A) são típicos de um material de baixa cristalinidade, visto que não possuem sinais definidos característicos de materiais cristalinos. Os difratogramas dessas amostras apresentaram muita semelhança, o mesmo resultado foi observado por LENARDA *et al.* [10] após tratar a KC com H_2SO_4 .

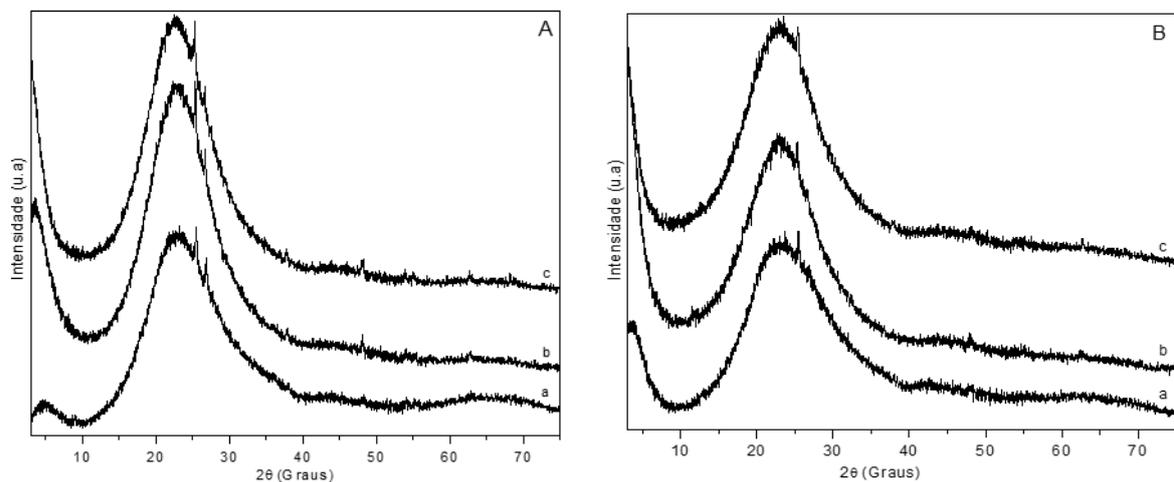


Figura 2: Padrões de difratometria de raios X (A) das amostras (a) metacaulinita (KC), (b) metacaulinita ativada com ácido fosfórico (KCP) e (c) metacaulinita ativada com ácido sulfúrico (KCS) e (B) das amostras (a) metacaulinita após incorporação do TiO_2 (KCT), (b) metacaulinita ativada com ácido fosfórico após incorporação do TiO_2 (KCPT) e (c) metacaulinita ativada com ácido sulfúrico após incorporação do TiO_2 (KCST).

Ao analisar os picos em $12,3^\circ$ e 25° de 2θ característicos da KIN (Fig 1A-a), os mesmos não estão conspícuos na Figura 2, isso indica a transformação da K em metacaulinita (KC). Quando se calcina o caulim a temperaturas superiores a 470°C , ocorre a desidroxilação da estrutura e tal episódio resulta na ausência do pico de difração basal (001), levando a formação de uma nova fase amorfa denominada de KC [37].

Já nos difratogramas das amostras KCT, KCPT e KCST (Figura 2B), percebe-se que não houve mudanças consideráveis em relação aos difratogramas das amostras KC, KCP e KCS, continuando um material com baixa cristalinidade mesmo após a incorporação do TiO_2 .

2.2 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Nos espectros obtidos das amostras KIN, KINP e KINS (Figura 3A) é possível verificar os quatro primeiros sinais característicos dessa argila, que estão situados nas regiões entre 3700 até 3600 cm^{-1} e são referentes às vibrações de estiramento O-H [4, 38]. Quando a K apresenta maior teor de Al nas posições octaédricas possui quatro bandas de absorção nesta região [39], sendo o caso da amostra em estudo.

As bandas em 3697 , 3665 , 3650 cm^{-1} são referentes às hidroxilas (Al-OH) da superfície interna, sendo

que o primeiro sinal é uma banda forte e o último é uma banda fraca e correspondem às vibrações de alongamento fora do plano e estiramento simétrico, respectivamente. Estas três vibrações estão situadas na superfície octaédrica das camadas formando fracas interações de hidrogênio com os oxigênios das ligações Si-O-Si com a superfície inferior da camada seguinte. Entretanto, a absorção em 3620 cm^{-1} corresponde a hidroxilas localizadas entre as lamelas tetraédricas e octaédricas da K [7, 27, 34, 39, 40].

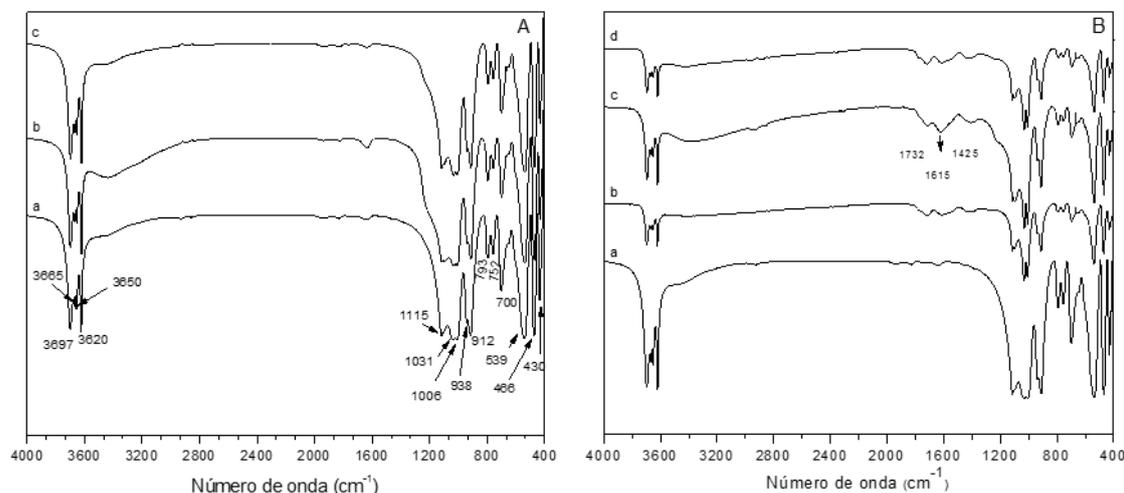


Figura 3: Espectros de infravermelho (A) das amostras (a) caulinita *in natura* (KIN), (b) caulinita *in natura* ativada com ácido fosfórico (KINP) e (c) caulinita *in natura* ativada com ácido sulfúrico (KINS) e (B) das amostras (a) KIN em comparação com (b) caulinita *in natura* após incorporação do TiO_2 (KINT), (c) caulinita *in natura* ativada com ácido fosfórico após incorporação do TiO_2 (KINPT) e (d) caulinita *in natura* ativada com ácido sulfúrico após incorporação do TiO_2 (KINST).

As vibrações em 1115 , 793 e 646 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico Si-O [4, 40, 41], enquanto que os sinais em 1031 e 1006 cm^{-1} são referentes ao estiramento Si-O [7, 42]. Já, as vibrações em 430 e 466 cm^{-1} são atribuídas à vibração de deformação da ligação Si-O [4, 40-43].

A absorção em 938 cm^{-1} é referente a vibrações de flexão em planos dos grupos hidroxilas (Al-OH) da superfície interna, essa região é sensível aos processos de intercalação, o mesmo não acontece para a banda em 912 cm^{-1} , pois esta é dificilmente afetada por intercalações de moléculas. Este sinal corresponde a vibrações de flexão das hidroxilas na ligação Al-OH [4, 7, 40]. Já as bandas situadas em 753 e 700 cm^{-1} são características de estiramento Si-O-Al [7, 37, 43], e o sinal em 539 cm^{-1} como deformação Al-O-Si [4].

As bandas em 798 e 760 cm^{-1} tiveram uma leve redução em suas intensidades, o mesmo resultado foi presenciado por AYODELE [27] depois de tratar a caulinita com o ácido fosfórico (5 mol L^{-1}), isto acontece pela redução do teor de alumínio. Segundo SAHNOUN e BOUAZIZ [44], a ativação ácida induz as bandas Si-O, Si-O-Al e Al-OH a terem um alargamento e diminuição em termos de intensidade, isto confere uma distorção nas camadas tetraédricas e octaédricas da argila.

Já nas amostras KINT, KINPT e KINST, que contêm TiO_2 (Figura 3B), constatou-se a formação de três novas bandas em 1732 , 1615 e 1425 cm^{-1} , estes sinais podem ser referentes ao Ti (IV) ligado aos grupos carboxílicos presentes no ácido cítrico. Os sinais na região de 1200 - 1900 cm^{-1} também são referentes as vibrações simétricas e antissimétricas das ligações dos grupos carboxílicos do ácido com o titânio, já que possivelmente ambos permaneceram nas amostras após o processo de calcinação [34].

Outra observação perceptível para as amostras que contêm Ti é que os sinais em 1031 e 1006 cm^{-1} apresentaram-se mais definidos, mas o mesmo não foi observado para as bandas 793 , 752 e 700 cm^{-1} , pois tem suas intensidades significativamente diminuídas nas amostras KINT, KINPT e KINST (Figura 3B). De acordo com WANG *et al.* [14] e SHAO *et al.*, [43], os sinais desta região, atribuídos a ligação Si-O, são afetados pela sobreposição dos sinais da ligação Ti-O e pela possível formação da ligação Si-O-Ti.

Os espectros das amostras KC, KCP e KCS que foram calcinadas (Figura 4A) também apresentaram semelhanças entre si. Quando comparado ao espectro da KIN, não se observa as bandas nas regiões de 3700 a 3200 cm^{-1} , sinais estes pertencentes às ligações de O-H da argila da superfície interna e hidroxilas internas localizadas entre as lamelas tetraédricas e octaédricas da K, a não visualização destas bandas no espectro caracteriza a transformação da K em KC. Isto ocorre devido à desidroxilação (perda da água na

camada intermediária) da argila, ou seja, as ligações entre as lamelas do material começam a ser quebradas (entram em colapso) [34, 37, 45].

Outra modificação estrutural que ocorre na K pode ser atribuída à ausência da banda na região de 900 cm^{-1} , (ligação Al-O-H). A redução dos sinais na faixa dos 500 e 900 cm^{-1} e o surgimento de um novo sinal em 800 cm^{-1} é decorrente da alteração na coordenação do Al^{3+} octaédrico da K para o tetraédrico da KC [34, 37, 45, 46].

As bandas visualizadas no espectro da KC (Fig. 4A-b) em 3460 e 1648 cm^{-1} são referentes a vibrações de alongamento e flexão dos grupos O-H e de moléculas de água presentes na superfície da amostra [14, 43, 45, 47-49].

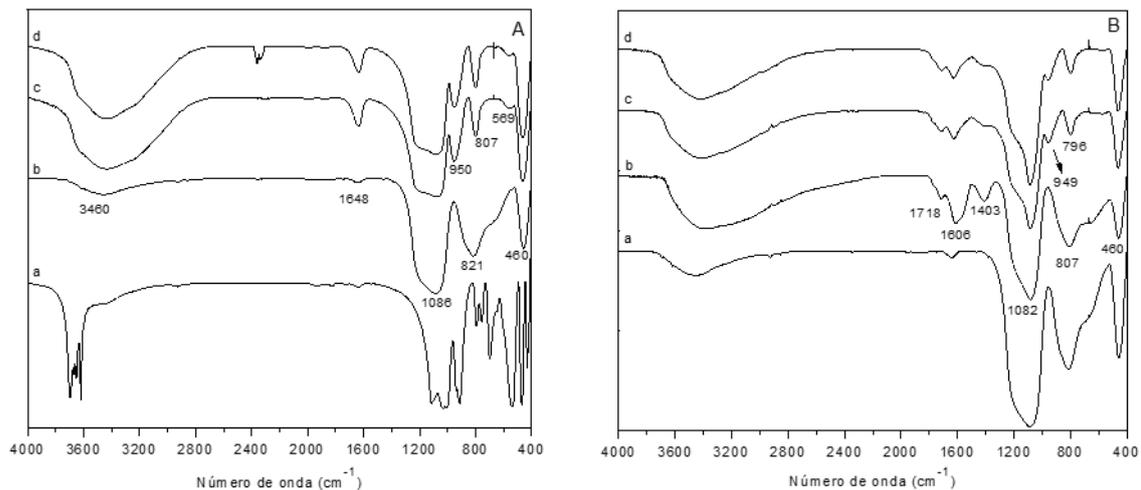


Figura 4: Espectros de infravermelho (A) das amostras (a) caulinita *in natura* (KIN), (b) metacaulinita (KC), (c) metacaulinita ativada com ácido fosfórico (KCP), (d) metacaulinita ativada com ácido sulfúrico (KCS) e (B) das amostras (a) metacaulinita (KC), (b) metacaulinita após incorporação do TiO_2 (KCT), metacaulinita ativada com ácido fosfórico após incorporação do TiO_2 (KCPT) e metacaulinita ativada com ácido sulfúrico após incorporação do TiO_2 (KCST).

O sinal em 1086 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento Si-O-Si e a sílica amorfa (SiO_2), por outro lado o sinal em 821 cm^{-1} corresponde a vibração da ligação de Al-O do Al_2O_3 , o que caracteriza a estrutura de metacaulinita. Já a banda em 460 cm^{-1} está relacionada à vibração de deformação do O-Si-O [14, 34, 37, 47, 50].

No entanto, após a ativação ácida, observa-se um aumento na intensidade e largura de algumas bandas (3460 e 1648 cm^{-1}). TANG *et al* [38] e VOLZONE; ORTIGA [51] relataram que, após o tratamento com ácido sulfúrico na metacaulinita, os sinais entre 3445 e 1634 cm^{-1} ficaram mais intensos, indicando a adsorção de água na superfície do material.

Há formação de duas novas bandas em 950 e 569 cm^{-1} , que são comentadas por TANG *et al* [38], sendo o sinal em 950 cm^{-1} responsável pela diminuição da intensidade do sinal em 800 cm^{-1} . As duas novas bandas formadas 959 e 568 cm^{-1} , correspondem ao alongamento Si-O-H e ao alongamento de Si-O-Al, respectivamente [38, 52].

Ao analisar o espectro das amostras KCT, KCPT e KCST (Figura 4B), denota-se que possuem o mesmo padrão. Após a adição do óxido nas amostras KC, KCP e KCS ocorre o aparecimento das bandas 1718 , 1403 cm^{-1} . Estes sinais também foram observados para as amostras de K *in natura* e ativadas com ácidos após a incorporação do TiO_2 em suas estruturas, podendo ser referentes a ligações de titânio com os grupos carboxílicos do ácido, conforme relatado anteriormente [34].

A banda na região de 950 cm^{-1} aparece somente para as amostras que foram ativadas com ácidos, porém com uma menor intensidade. O sinal em 460 cm^{-1} também aparece com uma redução na intensidade.

2.3 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As micrografias das amostras de KIN e KC (Figura 5-a,d) evidenciam uma morfologia mais definida, na forma de cristais pseudo-hexagonais, que se sobrepõem e são característicos da caulinita e metacaulinita. Já as amostras tratadas com ácido (Figura 5-b,c,e,f) apresentam um aspecto de flocos com bordas irregulares e

se agrupam formando placas [33, 35]. Em se tratando das imagens das amostras KINT, KINPT, KINST, KCT, KCPT e KCST (Figura 5 g-l) não houve grandes alterações na morfologia quando comparadas com as amostras precursoras sem a incorporação do titânio.

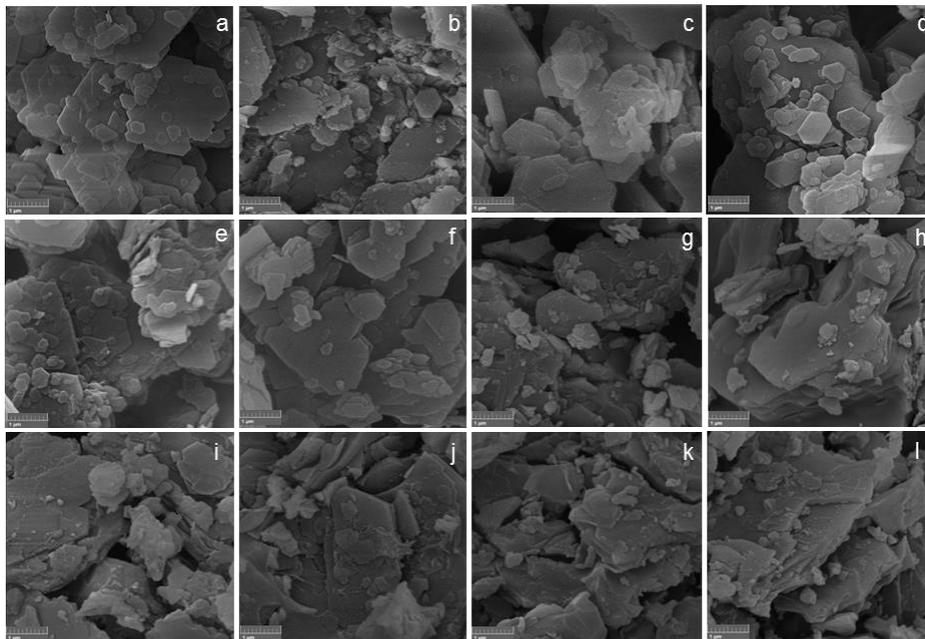


Figura 5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (a) caulinita *in natura* (KIN), (b) caulinita *in natura* ativada com ácido fosfórico (KINP), (c) caulinita *in natura* ativada com ácido sulfúrico (KINS), (d) metacaulinita (KC), (e) metacaulinita ativada com ácido fosfórico (KCP) e (f) metacaulinita ativada com ácido sulfúrico (KCS) e amostras após reação com citrato de Ti: (g) caulinita *in natura* (KINT), (h) caulinita *in natura* ativada com ácido fosfórico (KINPT), (i) caulinita *in natura* ativada com ácido sulfúrico (KINST), (j) metacaulinita (KCT), (k) metacaulinita ativada com ácido fosfórico (KCPT) e (l) metacaulinita ativada com ácido sulfúrico (KCST), com ampliação de 50 mil vezes.

Por intermédio da análise de EDS foi possível determinar, de forma qualitativa, os elementos presentes nas amostras (Tabela 2). Comparando-se as amostras KINP e KINS com a amostra KIN, houve uma leve redução no teor de alumínio, decorrente da lixiviação ácida. Entretanto, quando as amostras KCP e KCS que passaram pela calcinação e posterior tratamento ácido, o teor de alumínio reduziu drasticamente e, por consequência, aumentou o percentual de silício. Isso ocorre pois o tratamento térmico, que transforma a caulinita em metacaulinita torna a amostra mais vulnerável ao tratamento ácido [8- 10, 53, 54].

Tabela 2: Composição das amostras em % do número atômico obtida por EDS.

AMOSTRA	% NÚMERO ATÔMICO				
	Al	Si	O	Ti	C
KIN	15,96	16,02	67,86	0,16	-
KINP	15,04	18,98	65,83	0,15	-
KINS	14,47	17,59	67,77	0,17	-
KC	18,96	19,32	61,72	-	-
KCP	0,62	34,10	61,72	-	-
KCS	0,38	33,94	65,46	0,22	-
KINT	6,94	6,24	40,31	4,16	42,35
KINPT	3,37	4,09	36,46	2,03	54,06
KINST	7,41	4,07	35,34	2,15	51,03
KCT	9,99	7,05	47,04	4,08	31,84
KCPT	2,6	9,73	36,71	3,16	47,8

KCST	0,69	15,68	44,1	3,89	35,64
------	------	-------	------	------	-------

Algumas amostras apresentaram teores de titânio antes da incorporação deste metal, tais como as amostras KIN (0,16%), KINP (0,15%), KINS (0,17%) e KCS (0,22%). Possivelmente, estes teores são decorrentes da presença de titânio na matéria-prima. Estudos envolvendo caulinita oriunda das cidades de Calcutá, Índia [7], Tijucas do Sul, Estado do Paraná [26] e da mesma região das amostras utilizadas neste trabalho, Região do Rio Capim-Pará [55], também descrevem a presença de titânio, com teores de até 0,74%.

Após a reação de incorporação, as amostras apresentaram tanto a presença de carbono decorrente do citrato como a presença do titânio em teores maiores do que os obtidos antes da incorporação. Os maiores teores foram obtidos nas amostras KINT (4,16%) e KCT (4,08%).

2.4 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

Por ICP-OES foi possível quantificar a quantidade de titânio presente nas amostras KINT, KINPT, KINST, KCT, KCPT e KCST, e os dados obtidos estão listado na Tabela 3.

Tabela 3: Quantidade de Ti em g/100g de amostra.

AMOSTRAS	Ti (g/100g AMOSTRA)
KINT	2,8771
KINPT	3,8142
KINST	2,6525
KCT	4,0733
KCPT	3,6805
KCST	4,0272

Os valores de titânio obtidos por ICP-OES foram próximos aos obtidos por EDS. Tais resultados evidenciam que o método dos precursores poliméricos utilizando butóxido de titânio ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) é mais eficiente do que o método sol-gel com isopropóxido de titânio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$), o qual apresentou resultados de até 1% de Ti em caulinita [56]. Contudo, estudos envolvendo o método sol-gel e cloreto de titanila ($TiOCl_2$) resultaram na incorporação de Ti na caulinita em teores que variam entre 40 e 90% [43], enquanto que a hidrólise termal do sulfato de titanila ($TiOSO_4$) indicou a presença de 60% deste metal na caulinita [13].

No geral, as amostras calcinadas (KCT, KCPT e KCST) apresentaram maiores teores de titânio em relação as demais amostras. O mesmo ocorreu no trabalho de Dědková [57], no qual os compósitos obtidos a 600 °C apresentaram maiores teores de TiO_2 do que os obtidos em 105 °C.

2.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV- Vis (DRUV-Vis)

Foi realizada a análise de DRUV-Vis e os espectros de reflectância gerados foram transformados para a função (Kubelka-Munk) versus ($h\nu$), e, após a extrapolação na região linear do espectro, foi possível estimar os valores dos gaps das amostras.

O espectro de absorção da Figura 6 é da amostra KC, a qual possui uma Eg de 2,53 eV.

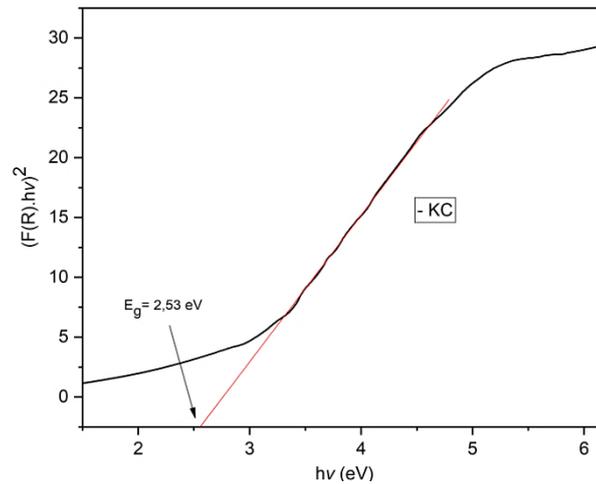


Figura 6: Espectro de UV-Vis da amostra KC.

O TiO₂ possui valores de gaps entre 3,0, 3,2 e 3,26 eV, para as fases rutilo, anatase e bruquita, respectivamente [3]. Na Tabela 4, estão listados os valores de Eg de todas as amostras, na qual é possível verificar que a Energia de Bandgap (Eg) das amostras está dentro dos valores estipulados para serem bons fotocatalisadores.

Tabela 4: Valores da Eg das amostras.

AMOSTRAS	BANDGAP (EV)
KIN	3,20
KINP	3,44
KINS	2,45
KINT	2,61
KINPT	2,02
KINST	1,69
KC	2,53
KCP	2,19
KCS	2,45
KCT	2,92
KCPT	2,12
KCST	2,63

Os valores de Eg determinados para os nanomateriais estão próximos aos encontrados por ZHANG *et al.* [3] e SHAO *et al.* [43], que obtiveram valores de Gap que variam de 3,0 a 3,2 eV para materiais compostos por K e Ti. Estes valores de Bandgap estabelecem a possível eficiência destes nanocompostos para a aplicação em processos fotocatalíticos, ressaltando assim a importância da síntese destes materiais.

3. CONCLUSÕES

O tratamento térmico aplicado na caulinita *in natura* de 700 °C por 3 h mostrou ser eficiente para transformar a sua estrutura em metacaulinita, a partir da perda de água presente na camada intermediária da argila, denominado desidroxilação. Esta mudança de estrutura pôde ser confirmada pelas técnicas de DRX e FTIR, onde os sinais característicos da argila não estão conspícuos.

Com o tratamento ácido ocorreu a lixiviação do Al da amostra KIN, como era o esperado, porém, não foi o suficiente para fazer dela um material amorfo. No entanto, para as amostras tratadas termicamente, os ácidos conseguiram uma elevada remoção de Al, sendo quase totalmente eliminados de sua estrutura. Este resultado condiz com a literatura, dado que a caulinita na forma de metacaulinita é mais vulnerável ao ataque ácido.

Pelo método dos precursores poliméricos foi sintetizado TiO₂ e posteriormente foi possível preparar os nanocompósitos de caulinita/TiO₂. Por intermédio das técnicas de caracterização, verificou-se que o óxido de titânio não foi intercalado, este resultado pode ser comprovado pelo DRX, que não apresentou deslocamento dos picos característicos da caulinita. No entanto, as técnicas de EDS e de ICP-OES evidenciaram a presença de Ti nestas amostras, comprovando que o titânio ficou aderido nas amostras.

O método dos precursores poliméricos foi eficiente para sintetizar nanomateriais de caulinita/TiO₂, com valores de Bandgap próximos aos encontrados na literatura, produzindo materiais que funcionam como suporte para o TiO₂ em sua superfície. Estes materiais podem apresentar características interessantes em futuras aplicações fotocatalíticas.

4. AGRADECIMENTOS

A Imerys Itatex, Central de análises da UTFPR/PB, Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, ao Grupo de Química Ambiental da UFPR, em especial ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi e aluna Mayara Padovan dos Santos pela análise de ICP-OES. APPM e ARS agradecem a CAPES pela bolsa.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] CHONG, M.N., VIMONS, V., LEI, S., *et al.*, “Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst”. *Microporous and Mesoporous Material*, v. 117, pp. 233-242, Jan. 2009.
- [2] ZINA, H.B., GALVEZ, M.B., COSTA, P.M.E., “Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO–TiO₂ catalysts”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 315, pp. 25-33, Jan. 2016.
- [3] ZHANG, Y., GAN, H., ZHANG, G., “A novel mixed-phase TiO₂/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants”. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, pp. 936-943, Ago. 2011.
- [4] CAGLAR, B., “Structural characterization of kaolinite-nicotinamide intercalation composite”. *Journal of Molecular Structure*, v. 1020, pp. 48-55, Ago. 2012.
- [5] PTÁČEK, P., SOUKAL, F., OPRAVIL, T., *et al.*, “The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique”. *Powder Technology*, v. 208, pp. 20-25, Mar. 2011.
- [6] KOOLI, F., LIU, Y., AL-FAZE, R., *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. 116117, pp. 23–30, Nov. 2015.
- [7] PANDA, A.K., MISHRA, B.G., MISHRA, D.K., *et al.*, “Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay”. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 363, pp. 98–104, Jun. 2010.
- [8] GAO, W., WU, H., DELIGEER, W., *et al.*, “Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue”. *Applied Clay Science*, v. 126, pp. 98-106, Jun. 2016.
- [9] NASCIMENTO, L.A.S., ANGÉLICA, R.S., COSTA, C.E.F., *et al.*, “Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins”. *Applied Clay Science*, v. 51, n. 3, pp. 267–273, Fev. 2011.
- [10] LENARDA, M., STORARO, L., TALON, A., *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, pp. 537–543, 15 Jul. 2007.
- [11] STENGL, V., POPELKOVÁ, D., GRYGAR, T.M., “Composite pigments based on surface coated kaolin and metakaolin”. *Applied Clay Science*, v. 101, pp. 149-158, Nov. 2014.
- [12] SOUZA, P.S.L., DAL MOLIN, D.C.C., PICANÇO, M.S., *et al.*, “Avaliação do módulo de elasticidade em concreto com metacaulim de alta reatividade, proveniente de rejeito industrial”. *Revista Matéria*, v. 20, n. 4, pp. 982-991, 2015.
- [13] KOČI, K., MATĚJKA, V., KOVAR, P., *et al.*, “Comparison of the pure TiO₂ and kaolinite/TiO₂ composite as catalyst for CO₂ photocatalytic reduction”. *Catalysis Today*, v. 161, pp.105-109, Mar., 2011.

- [14] WANG, C., SHI, H., ZHANG, P., *et al.*, "Synthesis and characterization of kaolinite/TiO₂ nano-photocatalysts". *Applied Clay Science*, v. 53, pp. 646–649, Out. 2011.
- [15] MARQUES, V.S. "Synthesis of (Ca,Nd)TiO₃ powders by complex polymerization, Rietveld refinement and optical properties". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 74, pp. 1050-1059, Dez. 2009.
- [16] NAKATA, M.M., MAZZO, T., CASALI, G.P., *et al.*, "A large red-shift in the photoluminescence emission of Mg_{1-x}Sr_xTiO₃". *Chemical Physics Letters*, v. 622, pp. 9-14, 14 jan. 2015.
- [17] QUIROZ, L.E.L., URBINA, B.A.P., OVREGÓN D.V., *et al.*, "Preparation and structural characterization of cuni nanoalloys obtained by polymeric precursor method". *Materials Letters*. v. 91, pp. 67-70, 15 Jan. 2013.
- [18] CIACO, R.C., PONTES, F.M., PINHEIRO, C.D., *et al.*, "The role of network modifiers in the production of photoluminescence in CaWO₄". *Cerâmica*, v. 50, pp. 43-49, 2004.
- [19] WINCK, L.B., FERREIRA, J.L.A., MARTINEZ, J.M.G., *et al.*, "Synthesis, sintering and characterization of ceria-based solid electrolytes codoped with samaria and gadolinium using the pechini method". *Ceramics International*, v. 43, pp. 16408-16415, Dez. 2017.
- [20] JESUS, F.A.A., SILVA, R.S., MACEDO, Z.S., "Synthesis of Bi₄Ge₃O₁₂ ceramic scintillators by the polymeric precursor method". *J Therm Anal Calorim*, pp. 537-541, 2009.
- [21] JESUS, F.A.A., ANDREETA, M.R.B., HERNANDES, A.C., *et al.*, "Bismuth germanate films prepared by pechini method". *Optical Materials*. v. 32, pp. 1286-1290, Ago. 2010.
- [22] COSTA, A.C.F.M., RAMALHO, M.A.F., NEIVA, L.S., *et al.*, "Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini". *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2.3, pp. 1809-8797, Dez. 2007.
- [23] RIBEIRO, P.C., COSTA, A.C.F.M., KIMINAMI, R.H.G.A., *et al.*, "Synthesis of TiO₂ by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red". *Materials Research*, v. 16, pp. 468-472, Abr. 2013.
- [24] SANGEETHA, A. CHIKKAHANUMANTHARAYAPPA, AGABHUSHANA, B.M., "Comparative study of photoluminescence of single and mixed phase zrtio₄ prepared by solution combustion and polymeric precursor method". *Journal of Molecular Structure*, v. 1179, pp. 126-131, Mar. 2019.
- [25] ARAÚJO, D.S., DINIZ, V.C.S., TORQUATO, R.A., *et al.*, "Avaliação gap óptico do TiO₂ obtido pelo método Pechini: influência da variação das fases anatásio-rutilo". *Revista Matéria*, v. 23, n. 1, e-11949, 2018.
- [26] LIMA P.E.A., ANGÉLICA, R.S., SCHELLER, T., *et al.*, "Investigação da reatividade e da cinética de dissolução do metacaulim em ácido sulfúrico". *Cerâmica*, v. 59, pp.317-325, 2013.
- [27] 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, pp. 74-83, Fev. 2013.
- [28] SANTOS, E.J. "Rapid determination of Ti in TiO₂ by ICP OES". *Analytical Methods*, 2016.
- [29] KOCÍ, K., OBALOVÁ, L., MATEJOVÁ, L., *et al.*, "Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂". *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, pp. 494-502, Jul. 2009.
- [30] OHTANI, B., "Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 11, n. 4, pp. 157-178, Dez. 2010.
- [31] AMBREEN, S., PANDEY, N.D., MAYER, P., *et al.*, "Characterization and photocatalytic study of tantalum oxide nanoparticles prepared by the hydrolysis of tantalum oxo-ethoxide ta8(μ₃-o)2(μ-o)8(μ-oet)6(oet)14". *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v.5, pp. 1082–1090, Jul. 2014.
- [32] MURPHY, A.B. "Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 91, pp. 1326-1337, Set. 2007.
- [33] WANG, P.F., LI, Z.H., ZHU, Y.M., "Research on the direct doping effect of silicon on cubic boron nitride ceramics by UV–Vis diffuse reflectance". *Materials Chemistry and Physics*, v. 123, pp. 356-359, Out. 2010.
- [34] BARBOSA, L.V., MARCAL, L., NASSAR, E.J., *et al.*, "Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation". *Catalysis Today*, v. 246, pp. 133-142, Mai. 2015.

- [35] CAGLAR, B., ÇIRAK, C., TABAK, A., *et al.*, “Covalent grafting of pyridine-2-methanol into kaolinite layers”. *Journal of Molecular Structure*, v. 1032, pp. 12-22, Jan. 2013.
- [36] ZHANG, Y., GAN, H., ZHANG, G., “A novel mixed-phase tio₂/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants”. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, pp. 936-943, Ago. 2011.
- [37] KUTLÁKOVÁ, K.M., TOKARSKY, J., KOVAR, P., *et al.*, “Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂”. *Journal of Hazardous Materials*, v. 188, pp. 212–220, Abr. 2011.
- [38] TANG, W., “Effects of surface acid-activated kaolinite on the fire performance of polypropylene composite”. *Thermochimica Acta*, v. 648, pp. 1-12, Fev. 2017.
- [39] MADEJOVA, J., “FTIR techniques in clay mineral studies”. *Vibrational Spectroscopy*, v. 31, pp. 1-10, Jan. 2003.
- [40] MAIA, A.A.B., ANGÉLICA, R.S., FREITAS, R., *et al.*, “Use of ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes”. *Applied Clay Science*, v. 87, pp. 189-196, Jan. 2014.
- [41] LIEW, Y.M., KAMARUDIN, H., BAKRI, A.M.M.A., *et al.*, “Processing and characterization of calcined kaolin cement powder”. *Construction and Building Materials*, v. 30, pp. 794–802, Mai. 2012.
- [42] ALKAN, M., HOPA, C., YILMAZ, Z., *et al.*, “The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite”. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 86, pp. 176-184, Nov. 2005.
- [43] SHAO, G.N., ENGOLE, M., IMRAN, S.M., *et al.*, “Sol–gel synthesis of photoactive kaolinite-titania: Effect of the preparation method and their photocatalytic properties”. *Applied Surface Science*, v.331, pp. 98-107, Jan. 2015.
- [44] SHANOUN, R.D., BOUAZIZ, J., “Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder”. *Ceramics International*, v. 38, pp. 1-7, Jan. 2012.
- [45] HU, P.Y., OUYANG, J.H., “Synthesis and characterization of Sb–SnO₂/kaolinites nanoparticles”. *Applied Clay Science*, v. 55, pp. 151-157, Jan. 2012.
- [46] KAKALI, G., PERRAKI, T., TSIVILIS, S., *et al.*, “Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity”. *Applied Clay Science*, v. 20, pp. 73-80, Set. 2011.
- [47] CRISTÓBAL, A.G.S., CASTELLÓ, R., LUENGO, M.M.M., *et al.*, “Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins”. *Materials Research Bulletin*, v. 44, pp. 2103-2111, Nov. 2009.
- [48] OMRI, A., LAMBERT, S.D., GEENS, J., *et al.*, “Synthesis, Surface Characterization and Photocatalytic Activity of TiO₂ Supported on Almond Shell Activated Carbon”. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 30, pp. 894-902, Set. 2014.
- [49] RASOULI, H.R., FARD, F.G., MIRHABIBI, A.R., *et al.*, “Fabrication and properties of microporous metakaolin-based geopolymer bodies with polylactic acid (PLA) fibers as pore generators”. *Ceramics International*, v.41, pp. 7872-7880, Jul. 2015.
- [50] SALES, P.F., MAGRIOTIS, Z., ROSSI, M.A.L.S., *et al.*, “Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents”. *Journal of Environmental Management*, v. 128, pp. 480–488, Out. 2013.
- [51] VOLZONE, C., ORTIGA, J., “SO₂ gas adsorption by modified kaolin clays: Influence of previous heating and time acid treatments”. *Journal of Environmental Management*, v. 92, pp. 2590-2595, Out. 2011.
- [52] MAKÓ, E., KRISTÓF, J., HORVÁTH, E., *et al.*, “Kaolinite–urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension techniques - A comparative study”. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 330, pp. 367–373, Fev. 2009.
- [53] GONÇALVES, C.L., CORAZZA, M.L., OLIVEIRA, M.M., *et al.*, “Síntese e caracterização de catalisadores SnO₂.Nb suportado em argila maranhense”. *Revista Matéria*, v. 23, n. 1, e-11972, 2018.
- [54] 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, pp. 3734–3742, Mai. 2007.
- [55] MORAES, É.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, pp. 63-69, 2003.

[56] KIBANOVA, D., TREJO, M., DESTAILLATS, H., *et al.*, “Synthesis of hectorite–TiO₂ and kaolinite–TiO₂ nanocomposites with photocatalytic activity for the degradation of model air pollutants”. *Applied Clay Science*, v. 42, pp. 563–568, 2009.

[57] DĚDKOVÁ, K., MATĚJOVÁ, K., LANG, J., *et al.*, “Antibacterial activity of kaolinite/nanoTiO₂ composites in relation to irradiation time”. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 135, pp. 17–22, 2014.

ORCID

Ana Paula Polzin de Melo

<https://orcid.org/0000-0003-0410-0140>

Anne Raquel Sotiles

<https://orcid.org/0000-0003-4148-1974>

Elidia Aparecida Vetter Ferri

<https://orcid.org/0000-0003-0211-4098>

Mariana de Souza Sikora

<http://orcid.org/0000-0002-3925-5452>

Cristiane Regina Budziak Parabocz

<http://orcid.org/0000-0002-8905-8553>