UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Matheus Antônio da Silva

Estudo térmico e adsortivo de argisolo caulinítico da região amazônica

São José do Rio Preto
2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Matheus Antônio da Silva

Estudo térmico e adsortivo de argisolo caulinítico da região amazônica

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Profª. Drª. Iêda Aparecida Pastre Fertonani.

São José do Rio Preto
8 de julho de 2016.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Silva, Matheus Antonio da.
Estudo térmico e adsortivo de argisolo caulinítico da região amazônica / Matheus Antonio da Silva. -- São José do Rio Preto, 2016
95 f. : il.

Orientador: Iêda Aparecida Pastre Fertonani
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química do solo. 2. Solos - Amazônia - Tratamento térmico. 3. Caulinita. 4. Análise térmica. 5. Adsorção. I. Fertonani, Iêda Aparecida Pastre. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 631.41

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Matheus Antônio da Silva

Estudo térmico e adsortivo de argisolo caulinítico da região amazônica

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Profª. Drª. Iêda Aparecida Pastre Fertonani.

Comissão Examinadora

Profª. Drª. Iêda Aparecida Pastre Fertonani
Unesp – São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Ossamu Hojo
Unesp – Araraquara

Profª. Drª. Vera Aparecida de Oliveira Tiera
Unesp – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto
8 de julho de 2016

Resumo

Tratou-se e modificou-se o argisolo caulinítico da região amazônica, a fim de se obter novos materiais para remoção de contaminantes da fase aquosa. As modificações fora realizadas por dois métodos: tratamento térmico em presença de fibra de cana de açúcar e modificação com surfactantes em solução; com posterior utilização dos materiais modificados na adsorção do corante Azul de Metileno (AM), usado como sonda espectrofotométrica. Tratou-se o argisolo com ataque ácido e troca de cátions e posterior calcinação a 400 ^{0}C com e sem fibra, e a 800 ^{0}C sem fibra. Os sólidos foram caracterizados por difratometria de raios X, espectrofotometria na região do infravermelho e análise térmica. Procedeu-se também a adsorção do AM em argisolo em presença de surfactante catiônico, Brometo de Cetiltrimetilamônio, e aniônico, Dodecil Sulfato de sódio. O argisolo sem calcinação apresentou apenas argila caulinita e quartzo como constituintes com cristalinidade. As amostras calcinadas a 400 ^{0}C com fibra e a 800 ^{0}C sofreram o processo de desidroxilação, ocasionando a mudança de fase da caulinita presente no argisolo; com a amostra calcinada a 400 ^{0}C sem fibra mantendo a estrutura característica da caulinita e do quartzo. Por meio da análise térmica, foi possível notar que a energia liberada pela fibra é suficiente para promover a mudança de fase da caulinita em temperaturas mais baixas em relação à mesma sem fibra, promovendo o processo de desidroxilação do material em condições ambientais mais brandas. Os estudos de variação no tempo de calcinação e de razão fibra:solo indicaram que ambos influenciam na desidroxilação do material e razões fibra:solo maiores que 1:2 e o tempo de três horas são as condições mais indicadas para a formação da metacaulinita. As isotermas de adsorção de AM evidenciam uma mudança na forma da isoterma de adsorção, onde o argisolo calcinado a 400 ^{0}C sem fibra e sem calcinação possuem isotermas do tipo L e maior correlação ao modelo de Freundlich, característicos de adsorção favorável e em multicamadas; enquanto os materiais calcinados a 800 ^{0}C e a 400 ^{0}C com fibra exibem isotermas do tipo C e correlação com o modelo de Langmuir, comuns a materiais de superfície microporosa e em monocamada. Os estudos de adsorção na presença de surfactantes evidenciaram que a interação do surfactante catiônico com o argisolo e do corante aniônico com o AM desfavoreceram a adsorção e resultaram em menor remoção do corante da fase aquosa.

Palavras-chave: Argisolo. Caulinita. Calcinação. Adsorção. Metacaulinita. Desidroxilação. Argilas Organofílicas. Surfactante.

Abstract

Kaolinitic clay soil of Amazon region was treated and modified,in order to obtain new materials for removal of contaminants from aqueous phase. The modification was performed by two methods: thermal treatment in presence of sugar cane fiber and modification with surfactants; using the new materials in adsorption of Methylene Blue (AM), used as spectrophotometric probe. The clay soil was treated with acid attack, cation change and after calcination at 400 0C with and without sugar cane fiber, and at 800 0C. All material was characterized by X-ray Diffraction, Infrared spectrophotometry and thermal analysis. Adsorption of AM was proceed in presence of cationic (Cetyltrimethylammonium Bromide) and anionic (Sodium Dodecyl Sufate) surfactants. Samples of clay soil without calcination presents only kaolinite and quartz as compounds with cristallinity. Clay soil calcined at 400 0C with fiber and 800 0C were dehydroxyled, causing a phase change form kaolinite to metakaolin; when the kaolinite structure was maintained in clay soil calcined at 400 0C without fiber. In thermal analysis, the energy released by the fiber is sufficient to cause the phase change of kaolinite at lower temperatures relative to the same without fiber, promoting the process of dehydroxylation of the material in softer environmental conditions. The variation in time of calcination studies and ratio fiber:clay evidence that both influence the dehydroxylation and rates fiber:clay larger than 1:2 and the time of three hours are the best conditions for formation of metakaolin. Adsorption isotherms of AM exhibit changes in isotherms format, clay soil calcined at 400 0C without fiber and clay soil without calcination shows L-type isotherms and best correlation with Freundlich model, typical for favourable multiple layered adsorption; when the materials calcined at 400 0C with fiber and 800 0C shows C-type and correlation with Langmuir isotherms, typical monolayered adsorption in materials with microporous surface. The study of adsorption in presence of surfactants indicated that interactions among cationic surfactant with claysoil and anionic surfactant with AM prejudicing the adsorption of AM and results in less dye remotion of aqueous phase.

Keywords: clay soil. Kaolinite. Calcination. Adsorption. Metakaolin. Dehydroxylation. Organoclays. Surfactant.

Dedico minha dissertação,

bem como toda minha trajetória acadêmica,

a todos que me encorajaram,

mais ou menos, a trilhar o caminho da pesquisa científica.

Sou extremamente grato a todos vocês.

“Brilhantes esperanças se tornam realidade
À medida que caminhamos cidade adentro
Sorrindo e rindo.

Exaustos e com amigos,
Celebramos
Uma espera de dois anos.

Um sonho distante nasce.

Comemos e bebemos até nos satisfazer
E, então, pagamos
Com tudo o que temos por enquanto;

Sentamos animados
Ouvindo nós mesmos tamborilar
Ao ritmo da música,

Ninguém parece ouvir.

Isso é completamente diferente,
Nós vivemos em outro mundo
Onde nós nunca somos invisíveis

Alguns dias depois
Conversamos novamente,
Mas não soava bem.
Estávamos todos de acordo,
De acordo com a maioria das coisas.

Vamos fazer melhor da próxima vez,
Mas esse é um bom começo.”

Música: Agætis Byrjun (Um bom começo), da banda Sigur Rós.

Lista de Figuras

Figura 1: Classes de Giles, baseadas na forma das isotermas de adsorção, com a concentração adsorvida no eixo das ordenadas e a concentração de equilíbrio nas abscissas 25

Figura 2: a) Agregação do azul de metileno b) Protonação e desprotonação do azul de metileno 29

Figura 3: Representação da estrutura de duas camadas da Caulinita, com seu espaço interlamelar 30

Figura 4: Estrutura da metacaulinita 32

Figura 5: Local de coleta do argisolo 39

Figura 6: Aparelhagem de laboratório usada para determinação da CTC 43

Figura 7: Espectro de transmissão na região do infravermelho da caulinita e metacaulinita, e a localização das bandas avaliadas 50

Figura 8: Transmitâncias relativas em 3690 cm^{-1} dos materiais calcinados em diferentes razões fibra:solo 52

Figura 9: Transmitâncias relativas em 1004 cm^{-1} dos materiais calcinados em diferentes razões fibra:solo 52

Figura 10: Transmitâncias relativas em 910 cm^{-1} dos materiais calcinados em diferentes razões fibra:solo 52

Figura 11: Difratogramas de raios X obtidos para o argisolo natural e argisolo tratado, T0 53

Figura 12: Difratogramas de raios X obtidos para as amostras calcinadas, C400, CF400 e C800 54

Figura 13: Curvas de TG, DTG e DTA do argisolo tratado 55

Figura 14: Curvas de TG, DTG e DTA da fibra processada 56

Figura 15: Curvas de TG, DTG e DTA de argisolo e fibra calcinados em razão 1:1 57

Figura 16: Curvas de TG, DTG e DTA de C400 58

Figura 17: Curvas de DTG e DTA de CF400 58

Figura 18: Espectros na região do infravermelho dos materiais estudados. 60

Figura 19: Curva analítica do AM em de metileno em 665 nm. 62
Figura 20: Tensão superficial da água e da suspensão em: a) função da concentração de SDS e b) função da concentração de CTABr. T = 27^0C 64
Figura 21: Gráfico de concentração do surfactante pela diferença das absorvâncias ($Abs_{[surfactante]}$) – ($Abs_{[0mol/L]}$). 66
Figura 22: Efeito da concentração de SDS na adsorção do AM em suspensão do argisolo caulinítico. 67
Figura 23: Representação das interações de surfactante aniônico (S) e moléculas catiônicas (L) 68
Figura 24: Azul de metileno adsorvido pela concentração de CTABr no meio. 69
Figura 25: Isotermas de adsorção de AM em T0, C400, CF400 e C800. T = 27^0C 70

Lista de Quadros

Quadro 1: Proporções fibra:solo e condições utilizadas na calcinação de cada material. 44

Quadro 2: Materiais calcinados para o estudo da influência da razão fibra:solo e do tempo de calcinação. 45

Quadro 3: Valores dos parâmetros obtidos na caracterização e valores da literatura para solos 49

Quadro 4: bandas de transmissão do argisolo natural, T0 e C400. 61

Quadro 5: bandas de transmissão da fibra de cana-de-açúcar processada, CF400 e C800. 61

Quadro 6: Resultados das medidas de tensão superficial 59 64

Quadro 7: valores de Ɛ obtidos para o azul de metileno em água e em presença de surfactante. 65

Quadro 8: Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para os sistemas adsortivos estudados. T = 27±1 ^{0}C. 72

Quadro 9: Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich aplicados à concentração de AM inicial até 4,95 x 10^{-6} mol L^{-1}. 73

Quadro 10: área superficial específica estimada. 73

Lista de símbolos, siglas e abreviaturas

$Abs_{[0mol/L]}$	Absorvância de azul de metileno na ausência de surfactante.
$Abs_{[surfactante]}$	Absorvância de Azul de metileno na presença de surfactante.
AM	Azul de Metileno, corante catiônico.
A_{sup}	Área superficial do material adsorvente.
b	Parâmetro da isoterma de Langmuir, indica a capacidade máxima de adsorção.
C (C1, C2, C3, C4)	“Constant partition”, classe de isotermas identificada na classificação de Giles.
C400	Argisolo calcinado a 400 0C sem presença de fibra de cana-de-açúcar.
CF400	Argisolo calcinado a 400 0C com fibra de cana-de-açúcar em razão de massa 1:1.
C800	Argisolo calcinado a 800 0C sem presença de fibra de cana-de-açúcar.
C_{ads}	Concentração adsorvida.
C_{ads}/m	Concentração adsorvida dividida pela massa de adsorvente na amostra.
Ceq ou C_{eq}	Concentração do adsorvato no sobrenadante em equilíbrio nas isotermas de Langmuir e Freundlich.
CMC	Concentração Micelar Crítica, concentração a partir da qual se começa a formar micelas de surfactante.
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento.
CTABr	Capacidade de troca catiônica.
CTC	Brometo de cetiltrimetilamônio, surfactante catiônico.
d001C	Espaçamento basal da argila caulinita, expresso em angstrom (Å = 10^{-10} metros).
DTA	Análise térmica diferencial.
DTG	Termogravimetria derivada.

H (H1, H2, H3, H4)	“High-affinity”, classe de isotermas identificada na classificação de Giles.
IBILCE/UNESP	Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas / Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.
K_f	Constante de Freundlich.
K_l	Constante de Langmuir.
L (L1, L2, L3, L4)	“Langmuir”, classe de isotermas identificada na classificação de Giles.
n	Parâmetro que indica, qualitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do adsorvente na isoterma de Freundlich.
N_A	Número de Avogadro.
q_e	Concentração de moléculas adsorvidas nas isotermas de Langmuir e Freundlich.
Qm	Quantidade de adsorvato adsorvida nas isotermas.
R^2	Coeficiente de correlação linear.
R_l	Parâmetro de Langmuir, utilizado para indicar ase um processo adsortivo é favorável ou não.
S (S1, S2, S3, S4)	“Spherical”, classe de isotermas identificada na classificação de Giles.
SDS	Dodecil sulfato de sódio, surfactante aniônico
T	Temperatura ambiente registrada nos ensaios.
TG	Termogravimetria.
T0	Argisolo tratado sem calcinação.
V_m	Volume molar ocupado por uma molécula de adsorvato.
ε	Coeficiente de absortividade molar.
λ	Comprimento de onda.

Sumário

1.	**Introdução**	**16**
2.	**Objetivos**	**19**
2.1.	Objetivos Gerais	19
2.2.	Objetivos Específicos	19
2.2.1.	Modificação por calcinação com fibra de cana-de-açúcar	19
2.2.2.	Modificação com surfactantes	19
3.	**Revisão Bibliográfica**	**21**
3.1.	Adsorção	21
3.1.1.	Isotermas de adsorção	23
3.1.1.1.	Classificação de Giles: isotermas de adsorção de acordo com seu formato.	23
3.1.1.2.	Isoterma de adsorção segundo Langmuir	25
3.1.1.3.	Isotermas de adsorção segundo Freundlich	27
3.2.	Corantes catiônicos	28
3.2.1.	Azul de metileno	28
3.3.	Caulinita	29
3.4.	Metacaulinita	31
3.4.1.	Usos da metacaulinita	33
3.5.	Cana-de-açúcar	34
3.5.1.	Biomassa	35
3.6.	Argilas organofílicas	35
3.7.	Surfactantes	37
4.	**Materiais e métodos**	**39**
4.1.	Materiais	39
4.2.	Outros reagentes utilizados	39
4.3.	Equipamentos utilizados	40
4.4.	Procedimentos	40
4.4.1.	Pré-tratamento do argisolo	40
4.4.2.	Caracterização do argisolo pré-tratado	41
4.4.2.1.	Teor de umidade	41
4.4.2.2.	Quantificação de ferro livre total	41

4.4.2.3. Quantificação de matéria orgânica 42
4.4.2.4. Capacidade de troca catiônica, CTC 42
4.4.2.5. Estudo de granulometria 43
4.4.3. Tratamento da fibra de cana-de-açúcar 44
4.4.4. Calcinação dos materiais 44
4.4.5. Caracterização dos materiais 45
4.4.5.1. Análise por difratometria de raios X 45
4.4.5.2. Análise termogravimétrica 45
4.4.5.3. Análise por espectrofotometria na região do infravermelho 46
4.4.6. Obtenção da curva analítica do azul de metileno em solução aquosa 46
4.4.7. Medidas de tensão superficial 46
4.4.8. Estudos dos sistemas constituídos por surfactantes e Azul de metileno 47
4.4.8.1. Análise espectrofotométrica em concentração variável de corante e concentração fixa de surfactante 47
4.4.8.2. Análise espectrofotométrica em concentração variável de surfactante e concentração fixa de corante 47
4.4.9. Ensaio em concentração de argisolo e corante fixos e concentração de surfactante variável 48
4.4.10. Isotermas de adsorção de azul de metileno nos compósitos calcinados 48
5. Resultados e discussão 49
5.1. Caracterização do argisolo pré-tratado 49
5.2. Estudo da influência do tempo de calcinação e da quantidade de fibra 50
5.3. Caracterização dos materiais calcinados 53
5.3.1. Difratometria de raios X 53
5.3.2. Análise Térmica 55
5.3.3. Espectrofotometria na região do infravermelho 59
5.4. Comportamento espectrofotométrico do AM em diferentes pH e obtenção da curva analítica 61

5.5. Estudos dos sistemas envolvendo argisolo, corante e surfactantes 62
5.5.1. Medidas de tensão superficial 62
5.5.2. Comportamento espectrofotométrico de AM na presença de surfactantes. 64
5.5.3. Interação entre AM em argisolo na presença de surfactantes 66
5.6. Isotermas de adsorção 69
5.6.1. Isotermas de Langmuir e Freundlich 70
6. Conclusão **74**
6.1. Perspectivas Futuras 75
7. Referências **76**
Anexo I: dados das isotermas de adsorção de AM nos materiais modificados. 85
Anexo 2: Artigo para submissão 87

1. Introdução

A poluição das águas, decorrente da ação antropogênica, é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pela sociedade moderna.(BAIRD, 1995; ATUN et al, 2009). O problema da contaminação das águas, aliado ao aumento do consumo humano, contribui para a falta de água potável para a população (Tundisi, 2003).

Diversos segmentos de indústrias, tais como as de tintas, papéis e têxteis utilizam corantes para tingir seus produtos e consomem grandes volumes de água, que resulta em uma quantidade considerável de resíduos coloridos (ATUN et al, 2009; CRINI, 2005; IMMICH, 2006).

Na indústria têxtil, o uso de corantes se faz em larga escala em processos que envolvem tingimento, gerando problemas devido à eliminação de rejeitos tóxicos provenientes dos subprodutos gerados na indústria. Estima-se que de 20 a 50% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras. Os efluentes desta, se não tratados convenientemente antes de serem lançados em corpos hídricos, são capazes de atingir reservatórios e estações de água, sendo a preocupação ecológica mais emergente (GUARATINI, ZANONI, 2000).

Um aspecto importante dos corantes é sua permanência sem alteração de sua cor, a isso chamamos de resistência ou solidez à luz (GUARATINI, ZANONI, 2000). Em geral, esses compostos não são facilmente removíveis por meio de processos tradicionais de tratamento de efluentes e podem provocar efeitos mutagênicos, carcinogênicos e/ou teratogênicos, além de causar considerável impacto negativo ao meio ambiente aquático, pois restringem a passagem de radiação solar e diminuem a atividade fotossintética natural dos recursos hídricos, provocando alterações na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica destes ecossistemas (SALLEH et al, 2011; DALLAGO, SMANIOTTO, OLIVEIRA, 2005). Além disso, o uso rotineiro de vários outros aditivos químicos de composição diversificada, como umectantes, antiespumantes, eletrólitos, dispersantes, ajustadores de pH, normalizadores, sequestrantes, etc, durante o processo de tingimento de tecidos dificultam o processo de remoção dos corantes da fase aquosa residual (SILVA, 2008).

Portanto, pesquisas vêm sendo conduzidas com métodos físico-químicos visando a remoção de corantes de efluentes. Estes estudos incluem a utilização de técnicas de coagulação, processos oxidativos avançados, ultra-filtração, eletroquímica e adsorção. Destes métodos, a adsorção vem se mostrando como uma forma eficiente e econômica para o processo de remoção de corantes e outros compostos orgânicos e inorgânicos e também como forma de controle da demanda bioquímica de oxigênio (KANAAN, SUNDARAM, 2001).

Recentemente, várias abordagens têm sido estudadas para o desenvolvimento de adsorventes mais baratos e eficazes, incluindo materiais naturais, biosorventes e resíduos provenientes da indústria e agricultura foram propostos (CRINI, 2005). Dentre esses adsorventes, materiais como silicatos (KRYSZTAFKIEWICZ, BINKOWSKI, JESIONOWSKI, 2002), resíduos agrícolas e resíduos industriais (TSENG, TSENG, WU, 2006; CHOWDHURY, 2011; YILMAZ, 2011; SATISHKUMAR, P., ARULKUMAR, M., PALVANNAN, 2012), biomassas (CHAVES, 2008), quitosanas (CHIOU, LI, 2002) e outros agentes (ELKADY, IBRAHIM, EL-LATIF, 2011; GEORGIOU, WALTON, SINITZIS, 2009), ou modificações destes, se destacam.

Argisolos cauliníticos são objetos de estudo do presente trabalho como adsorvente por ser encontrado em abundância na natureza e possuir grandes quantidades do argilomineral caulinita (LEAL, DOS ANJOS, MAGRIOTIS, 2011). As argilas têm interessantes propriedades adsortivas por possuírem grande área superficial e capacidade adsortiva, podendo ser melhorada por meio de tratamento físico ou químico (CRINI, 2005; GONEN, RYTWO, 2006).

O bagaço de cana-de-açúcar, um dos principais resíduos da indústria sucro-alcooleira, possui composição química variada, dependendo de diversos fatores, dentre eles, o tipo de cana, o tipo de solo, as técnicas de colheita e até o manuseio do mesmo. Estudos têm sido realizados utilizando o bagaço de cana como biomassa adsorvente de contaminantes orgânicos com resultados satisfatórios (ALBERTINI, CARMO, PRADO FILHO, 2007).

O grupo de pesquisa do laboratório de Fotoquímica está a quase vinte anos desenvolvendo estudos na área de físico-química, fotoquímica e fotofísica, principalmente em sistemas micro heterogêneos constituídos por argilominerais.

Inicialmente, as pesquisas focavam-se na modificação de argilas, produzindo novos materiais com diferentes características físico-químicas e

também na utilização de sondas para caracterização dos microambientes das argilas modificadas por meio de técnicas espectrofotométricas, principalmente por espectrofotometria na região do UV-Visível e por espectrofotometria de fluorescência; objetivando o emprego de argilas e argilas modificadas na remoção de corantes, herbicidas e outras substâncias da fase aquosa por meio de adsorção.

Sistemas contendo argila e surfactante são objetos frequentes dos estudos do grupo de pesquisa, estudando o processo adsortivo de argilas, principalmente bentonita, monttmorilonita e laponita, e modificações dessas com surfactante. Estudou-se também o potencial desses novos materiais para a remoção de hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno, tolueno, xileno e antraceno; de corantes, como azul de metileno e índigo carmin, e outras substâncias, como halossulfurom-metálico, paraquate e herbicidas. O estudo da utilização de fibra de cana-de-açúcar como adsorvente também é objeto de pesquisa no grupo, principalmente para a remoção de BTX e de diclofenaco.

Nesses estudos, além da caracterização estrutural dos novos materiais, são empregados modelos de cinética e equilíbrio de adsorção que possibilitam elucidar os mecanismos de interação entre a superfície dos novos materiais e os adsorvatos.

O presente estudo segue a mesma linha de estudos anteriores, objetivando a modificação com surfactantes para a remoção de corantes da fase aquosa e o estudo de sistemas micro-heterogêneos com fibra de cana-de-açúcar e corante. Entretanto, esse estudo utiliza argisolo contendo argila 1:1 como base para modificação, enquanto os estudos predecessores no grupo de pesquisa empregam argilas 2:1.

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

O presente trabalho objetivou modificar e caracterizar novos compósitos a partir do argisolo oriundo da região amazônica e estudar a adsorção desses novos compósitos utilizando azul de metileno como sonda espectrofotométrica.

Objetivou-se duas formas de modificação do argisolo: a interação desde com surfactantes, a fim de produzir um compósito organofílico; e a calcinação do argisolo com e sem fibra de cana-de-açúcar, com o propósito de efetuar modificações físico-químicas e obter um novo material.

2.2. Objetivos específicos

2.2.1. Modificação por calcinação com fibra de cana-de-açúcar

i. Modificar o argisolo caulinítico por meio de tratamento térmico;

ii. Estudar a influência da presença da fibra de cana-de-açúcar na calcinação do argisolo por meio de espectrofotometria na região do infravermelho;

iii. Caracterizar os novos compósitos obtidos na calcinação por meio de espectrometria na região do infravermelho, análise térmica e difratometria de raios X;

iv. Estudar a adsorção do azul de metileno nos novos compósitos, examinando as formas das isotermas e aplicar os modelos de Langmuir e Freundlich.

2.2.2. Modificação com surfactantes

i. Modificar o argisolo caulinitico por meio da adição de surfactantes à sistemas aquosos onde o argisolo está inserido;

ii. Estudar o comportamento espectrofotométrico do azul de metileno em presença de surfactante aniônico e catiônico;

iii. Estudar a adsorção de azul de metileno nos sistemas contendo argisolo caulinítico e surfactantes, examinando o comportamento e a adsorção do corante em diferentes concentrações dos surfactantes.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Adsorção

É o processo onde sólidos atraem para sua superfície moléculas e íons presentes na solução que estão em contato. Sólidos que são usados para adsorver substâncias dissolvidas são chamados adsorventes e as substâncias que sofrem o processo de adsorção são geralmente referidos coletivamente como o adsorvato (ELKADY, IBRAHIM, EL-LATIF, 2011). A adsorção é utilizada como um método de separação de misturas, havendo um fenômeno de superfície caracterizado pelo aumento da concentração de um composto em particular na interface existente entre duas fases, sólido/líquido ou sólido/gás (SALLEH et al, 2011).

Em geral, a adsorção é gorvernada por uma série de forças, tais como troca iônica, ligação covalente, atração eletrostática, ligação de hidrogênio ou interações não-polares entre as espécies adsorvidas, a interação lateral associativa, a hidratação, e dessolvatação. A adsorção é resultado cumulativo de algumas ou de todas as forças acima (GÜRSES et al, 2010). Desse modo, a efetividade da adsorção não depende apenas das propriedades do adsorvente e do adsorvato, como carga, área superficial e concentração, mas também das condições do meio onde a adsorção acontece: pH, força iônica, temperatura, existência de competição por ligantes em solução, aliando o tempo e a superfície de contato (CRINI, 2005).

É um processo de separação e equilíbrio bem conhecido e pode ser um método eficaz para aplicações na despoluição e descontaminação da água (BAIRD, 1995; CRINI, 2005; CHAVES et al, 2008; RAFATULLAH et al, 2010). O processo adsortivo é muito aplicado na remoção de corantes e especialmente usado para poluentes que não sofrem degradação biológica ou não são removidos pelos tratamentos convencionais de efluentes (CRINI, 2005; OZCAN et al, 2007). Tem sido instituída como superior a outras técnicas em termos de custo inicial, flexibilidade, facilidade de instalação e sensibilidade a poluentes tóxicos, não formando substâncias nocivas no processo (CRINI, 2005; RAFATULLAH et al, 2010), sendo também bastante atrativo do ponto de vista ambiental (OZCAN et al, 2007).

Entre os materiais adsorventes propostos, o carvão ativado é o mais utilizado na remoção de poluentes das águas residuárias. Por sua grande capacidade adsortiva o carvão ativado é um adsorvente eficaz e esta capacidade é devida principalmente às suas características estruturais, a textura porosa que lhes dá uma grande área de superfície e a sua natureza química, que pode ser modificada por tratamento químico a fim de aumentar as suas propriedades adsortivas (CRINI, 2005). Entretanto, a recuperação do carbono saturado é dispendiosa, complicada e resulta em perda do adsorvente. O uso de carbonos é baseado em matérias-primas relativamente cara e injustificada para a maioria das aplicações de controle de poluição (SALLEH et al, 2011).

Por esses motivos, adsorventes de baixo custo vêm sendo considerados como opções e, entre eles, estão as argilas (LEAL, DOS ANJOS, MAGRIOTIS, 2011; RAFATULLAH et al, 2011; OZCAN et al, 2007). Minerais de argila apresentam características de sorção impressionantes devido à sua elevada área superficial específica e sua carga de superfície negativa que surge a partir das substituições isomórficas que ocorrem na estrutura do mineral. Por esse motivo, moléculas de corantes catiônicos, como o azul de metileno (KANAAN, SUNDARAM, 2001), possuem uma elevada afinidade pela superfície das argilas e são facilmente adsorvidas quando adicionadas a suspensões das mesmas (KRYSZTAFKIEWICZ, BINKOWSKI, JESIONOWSKI, 2002; GONEN, RYTWO, 2006; AL-GHOUTI et al, 2003). O mecanismo de adsorção de corantes pela argila natural é devido à fisiossorção, que é dependente do tamanho das partículas, e das interações eletrostáticas que, por sua vez, dependem das cargas do adsorvente e adsorvato e do pH do meio (CRINI, 2005; AL-GHOUTI et al, 2003), sendo a adsorção dominada principalmente pelo processo de troca iônica.

Como outros materiais, argilas e argilominerais podem ser modificados para aumentar sua capacidade adsortiva, tornando estes melhores adsorventes (CRINI, 2005). A modificação química das argilas permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidades aos novos materiais (GÜRSES et al, 2010; OZCAN et al, 2007; AL-GHOUTI et al, 2003).

3.1.1. Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção ou de dessorção são curvas obtidas em experimentos de adsorção à temperatura constante, a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio (MYERS, 2003).

Para que seja feita uma avaliação experimental de adsorção em uma solução contendo interface sólido/líquido, normalmente se faz a medição de mudanças na concentração do soluto em solução depois de o processo de adsorção ter atingido o equilíbrio. O método mais comum para a análise do mecanismo de adsorção é realizado por meio das isotermas de adsorção. Os fatores mais importantes a serem considerados na análise de isotermas são: a natureza da interação entre o adsorvato e o adsorvente, a taxa de adsorção, a forma da isoterma de adsorção e o significado de seus patamares, pontos de inflexão, e a extensão da adsorção. Outros fatores, como a interação do solvente com a superfície sólida, o efeitos de solvatação do adsorvato, a orientação das moléculas adsorvidas na interface e o efeito dos fatores ambientais como temperatura, composição do solvente, e pH também influenciam as isotermas de adsorção (MYERS, 2003).

3.1.1.1. Classificação de Giles: isotermas de adsorção de acordo com seu formato.

Devido a uma variedade de mecanismos possíveis de adsorção, uma variedade de formas de isotermas foram identificadas e determinadas experimentalmente. O sistema de classificação fornece quatro formas de isotermas fundamentais baseadas em suas conformações em baixas concentrações, conforme demonstrado na **Figura 1** (MYERS, 2003).

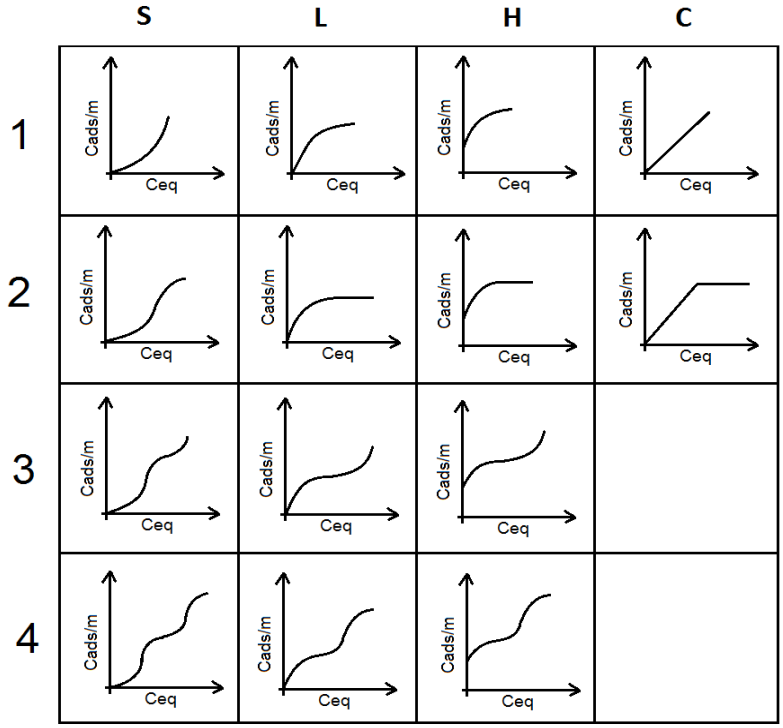
A isoterma da classe L, Langmuir, é uma das mais comuns, sendo uma curva típica da adsorção física em sólidos pouco porosos com tendência a formação de multicamadas. É identificada por apresentar uma região inicial, L1, côncava em relação ao eixo da concentração. Conforme a concentração do adsorvato aumenta, a isoterma pode chegar a um patamar como em L2, seguido por uma seção convexa ao eixo de concentração, L3. L3 e L4 são características

da adsorção em sólidos microporosos, onde há a cobertura da superfície e preenchimento dos microporos por capilaridade, formando uma monocamada e terminando em um patamar, devido a uma interação fraca entre as moléculas de adsorvato. Nas isotermas da classe S, o início da curva é convexo em relação ao eixo de concentração indicando um processo de baixa afinidade entre adsorvente e adsorvato e uma adsorção cooperativa que aumenta com o aumento da concentração do adsorvato no meio. Essa forma de isoterma indica que a interação entre as moléculas de adsorvato são mais intensas que entre adsorvente e adsorvato. A adsorção é inicialmente lenta até a cobertura da superfície suficiente para que a interação entre as moléculas adsorvidas e livres passam a dominar o processo. Representa um processo auto catalítico em termos de adsorção. As isotermas do tipo S apresentam, muitas vezes, um ponto de inflexão o qual leva à forma “S” característica (MYERS, 2003).

A classe H de isotermas, ou classe de alta afinidade, “high-affinity”, ocorre como resultado de uma intensa adsorção em baixa concentração de adsorvato, característica de forte interação adsorvente – adsorvato. A isoterma resultante, portanto, aparenta ter uma interceptação positiva nas ordenadas[26]. Como tipo final de isoterma, a classe C, “Constant partition”, demonstra um sistema de porção inicial linear, indicando que o número de sítios para a adsorção permanece constante, ou seja, quanto mais soluto é adsorvido mais sítios são criados. Este resultado ocorre quando o soluto tem maior atração pelo substrato que as moléculas do solvente podendo quebrar ligações do substrato, levando a esfoliação, mais facilmente que o solvente. As moléculas do adsorvato podem penetrar na estrutura do substrato em regiões não acessadas pelo solvente. Esse tipo de isoterma ocorre em sólidos com superfície microporosa, levando a uma separação constante do adsorvato entre a solução e o adsorvente (MYERS, 2003).

A inclinação inicial depende da velocidade de mudança da disponibilidade de sítios para a adsorção, com o aumento na concentração do soluto adsorvido. Em C2 verifica-se um ponto de inflexão com a presença de um patamar indicando que quanto mais soluto é adsorvido, em geral, há menor chance do mesmo encontrar um sítio disponível no qual ele possa ser adsorvido.

Figura 1: Classes de Giles, baseadas na forma das isotermas de adsorção, com a concentração adsorvida no eixo das ordenadas e a concentração de equilíbrio nas abscissas (MYERS, 2003).



3.1.1.2. Isoterma de adsorção segundo Langmuir

Dentre os diferentes modelos de adsorção, a equação de Langmuir tornou-se muito atrativa, pois fornece um parâmetro quantitativo, relacionado à máxima capacidade de adsorção, e um qualitativo, que expressa a energia de ligação. Nesse tipo de isoterma, desconsidera-se as interações entre os átomos adsorvidos nos sítios e a presença de sítios de adsorção acima da primeira camada. Assim sendo, a isoterma de Langmuir é válida para o processo de adsorção em monocamada numa superfície que contém um número finito de sítios de adsorção, assume que a energia de adsorção sobre a superfície seja uniforme e homogênea, e nenhuma migração do adsorbato sobre a superfície acontece durante o processo de adsorção (BRUCH, COLE, ZAREMBA, 1997).

A equação de Langmuir é a seguinte:

$$q_e = \frac{K_l b C_{eq}}{1 + K_l C_{eq}} \qquad \textbf{(1)}$$

Onde K_l e b são parâmetros de Langmuir. A energia de ligação é indicada por K_l e a capacidade máxima de adsorção do íon no adsorvente é estimada por b, onde a afinidade do adsorvente com o adsorvato pode ser avaliada. C_{eq} representa a concentração do adsorvato na fase líquida no equilíbrio, e q_e representa a concentração de moléculas adsorvidas.

Invertendo os termos da Equação 1, temos:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_l b C_{eq}} + \frac{1}{b} \qquad \textbf{(2)}$$

Multiplicando a Equação 2 por Ceq, tem-se a forma linearizada para a equação de Langmuir:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K_l b} + \frac{C_{eq}}{b} \qquad \textbf{(3)}$$

Considerando C_{eq}/q_e como variável dependente e C_{eq} como variável independente, obtêm-se os valores de K_l e b, onde $1/K_l\, b$ é estimado pelo o coeficiente linear e $1/b$ é estimado pelo coeficiente angular da reta (SODRÉ, LENZI, COSTA, 2001). A constante b, dada em mg g^{-1}, permite quantificar a capacidade de adsorção do adsorvente e está relacionada com a concentração de saturação da monocamada. A constante de equilíbrio K_l, dada em L mg^{-1}, está relacionada a energia envolvida no processo de adsorção e representa a afinidade entre adsorvente e adsorvato (MARCO-BROWN et al., 2014).

Por meio do parâmetro R_l calculado pela **Equação 4** é possível indicar se o processo de adsorção é favorável ou não. R_l é uma constante adimensional utilizada como um parâmetro de equilíbrio e quando seus valores estão entre zero e um a adsorção é considerada favorável. Quanto mais próximo de zero, R_l indica que mais irreversível a adsorção se torna (GÖK et al., 2008; MOUSAVI, SEYEDI, 2010).

$$R_l = \frac{1}{1 + K_l C} \qquad \textbf{(4)}$$

3.1.1.3. Isotermas de adsorção segundo Freundlich

A isoterma de Freundlich, mesmo sem uma base teórica, é um modelo empírico que descreve resultados experimentais de adsorção (MOUSAVI, SEYEDI, 2010). Considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas.

A equação de Freundlich é a seguinte:

$$q_e = K_f C_{eq}{}^{1/n} \quad \textbf{(5)}$$

Onde n indica, qualitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do solo e K_f pode sugerir a adsorção do íon no solo. De acordo com o autor, quando n é igual a um, todos os sítios energéticos se equivalem e os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir. Entretanto, quando n é diferente de um, a distribuição dos sítios energéticos tende a variar com a densidade de adsorção. Quanto maior o valor de n maior a heterogeneidade dos sítios de adsorção (LINHARES et al, 2008).

Aplicando propriedades logarítmicas temos:

$$\log\ q_e = \log\ K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log\ C_e \quad \textbf{(6)}$$

Construindo-se o gráfico de log q_e versus log C_e, obtêm-se os valores de K_f e n, onde log K_f é o coeficiente linear e $1/n$ é o coeficiente angular da reta. K_f coeficiente de adsorção de Freundlich que pode sugerir a adsorção do adsorvente no adsorvato e n indica qualitativamente a reatividade dos sítios de ligação do solo (SODRÉ, LENZI, COSTA, 2001).

3.2. Corantes catiônicos

Nas moléculas dos corantes há dois componentes importantes: cromóforos que são responsáveis pela absorção de luz seletiva e produção de cor, e os grupos auxiliares que aumentam a afinidade do corante pelo substrato. Geralmente, os corantes utilizados na indústria são os corantes básicos, ácidos, reativos, azocorantes, diretos, mordentes, dispersos e sulfurosos. Eles também podem ser classificados em catiônicos, aniônicos e não-iônicos (SALLEH et al,

2011).

Corantes catiônicos são largamente usados para tingir acrílicos, lã, nylon e seda. Esses corantes incluem diferentes estruturas químicas baseada nos grupos aromáticos que os compõem (CRINI, 2005). Como são catiônicos, carregam cargas positivas em suas moléculas, se apresentam na forma de sal, geralmente cloreto, solúveis em água (SALLEH et al, 2011).

Moléculas de corantes catiónicos também possuem uma afinidade muito elevada com superfícies de argila e são facilmente adsorvidas. Elas também exibem um comportamento característico em função de sua concentração em solução (SALLEH et al, 2011), podendo se unir formando dímeros moleculares, ou mesmo trímeros e agregados maiores. Mesmo em concentrações bem baixas, da ordem de 10^{-4} mol L^{-1}, muitas soluções de corantes já apresentam a presença de agregados. Os espectros de absorção de luz visível são diferentes para as moléculas que se encontram nas formas agregadas quando comparadas aos vistos para os monômeros do corante, uma vez que a agregação altera significativamente os níveis de energia para as transições eletrônicas das mesmas (LEAL, DOS ANJOS, MAGRIOTIS, 2007).

3.2.1. Azul de metileno

O azul de metileno é um corante catiônico utilizado em diversos campos industriais e muito utilizado para tingir algodão, madeira e seda (LEE, TIWARI, 2012). Embora possua baixa toxicidade (SALLEH et al, 2011), o azul de metileno pode causar vários efeitos nocivos. Grandes dosagens podem causar dores no peito, intensa dor de cabeça, sudorese excessiva, confusão mental, micção dolorosa e meta-hemoglobinemia (GHOSH, D., BHATTACHARYYA, 2002). Como possuem alta capacidade de absorção de luz, pequenas quantidades causam intensa coloração na água, o que impede a entrada de luz nos corpos d'água e a realização da fotossíntese e, por consequência, a vida naquele ambiente aquático. Portanto, o tratamento de efluentes é de interesse devido a seus impactos nocivos sobre águas receptoras (LIU et al, 2012).

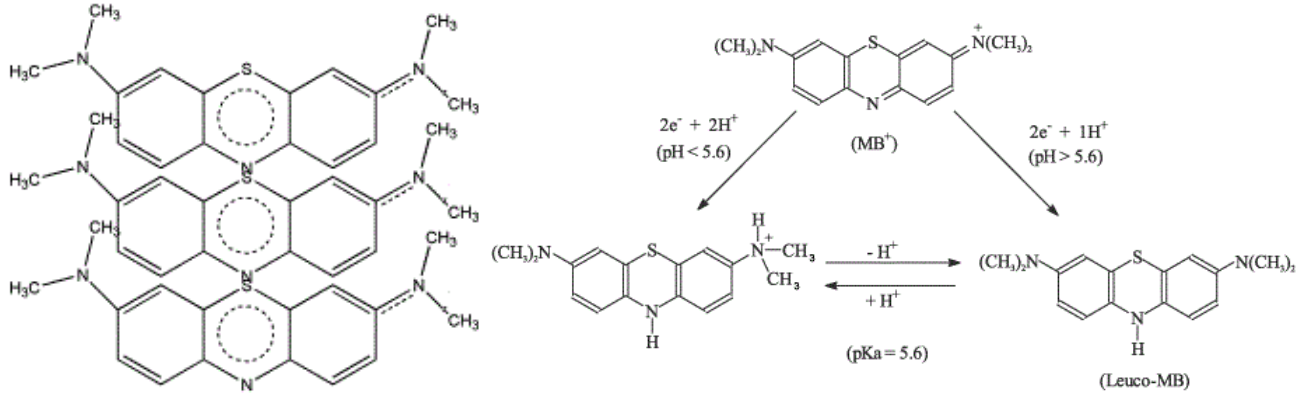
Apresenta-se como uma molécula modelo já que as bandas de absorção de suas diferentes espécies, como monômeros, dímeros, agregados e espécies protonadas, são bem conhecidas e aparecem em bandas distintas na região

visível do espectro eletromagnético (LEAL, DOS ANJOS, MAGRIOTIS, 2007). Em soluções de azul de metileno, com concentrações da ordem de 10^{-6} mol L^{-1}, nota-se uma banda de absorção máxima em 670 nm, aproximadamente, correspondente aos monômeros de azul de metileno. Em concentrações mais altas, a banda dos monômeros diminui e outra banda com máximo em 605 nm, atribuída aos dímeros de azul de metileno, passa a predominar. Em concentrações ainda maiores é possível observar outra banda próximo a 575 nm, referente aos trímeros e agregados maiores. Além disso, a espécie monomérica desprotonada apresenta comprimento de onda máximo de absorção em 715 nm (SALLEH et al, 2011).

Devido a essa capacidade de formar diferentes espécies, como observado na figura 2, com bandas de absorção relativamente bem separadas, é uma molécula bastante utilizada como sonda espectrofotométrica no estudo de sistemas micro-heterogêneos, principalmente aqueles constituídos por argilas (PAVIA, LAMPMAN, KRIZ, 1979).

Figura 2: a) Agregação do azul de metileno (LIU et al., 2012) b) Protonação e desprotonação do azul de metileno (SCOTTI et al., 2006).

30) **b)**



3.3. Caulinita

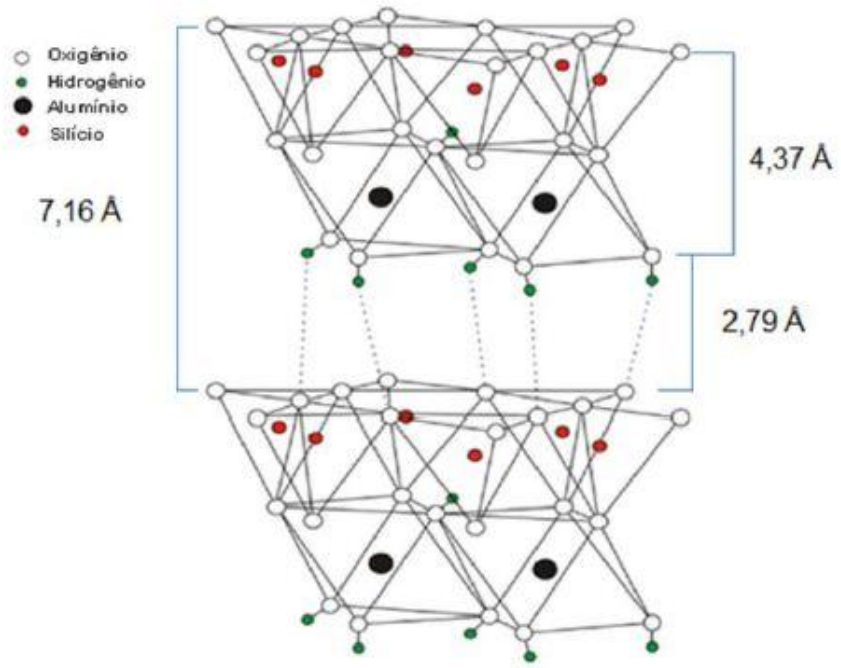
A Caulinita é um argilomineral de ampla ocorrência, sendo um dos mais abundantes minerais de solos e sedimentos. De ampla ocorrência na maioria dos solos ácidos de regiões tropicais e na Amazônia, esse argilomineral é importante na agricultura, e utilizado como matéria-prima na indústria de

cerâmica, cimento, metalurgia, petróleo, entre outras (LEAL, DOS ANJOS, MAGRIOTIS, 2007; GHOSH, BHATTACHARYYA, 2002).

É derivada da alteração dos silicatos de alumínio, particularmente o feldspato, encontrada em uma mistura com feldspato nas rochas que estão sofrendo alteração, formando depósitos inferiores (LEAL, DOS ANJOS, MAGRIOTIS, 2007).

A argila caulinita é composta de silicatos e aluminatos hidratados dispostos em camadas, ou lamelas, formadas por uma subcamada, ou “folha”, de tetraedros de silício e oxigênio e outra subcamada de octaedros compostos por átomos de alumínio e oxigênio, sendo classificada como argilomineral do tipo 1:1. Entre uma camada e outra há um espaço, chamado espaço interlamelar. As lamelas encontram-se ligadas por ligações de hidrogênio entre o oxigênio dos tetraedros de silício de uma camada e as hidroxilas dos octaedros de alumínio da outra. Cada unidade, tetraedros, octaedros e espaço interlamelar, possui 7 Å de altura em estrutura ordenada e 7,16 Å nas estruturas mais desordenadas (GRIM, 1962; BROWN, 1961). Sua estrutura pode ser visualizada na **Figura 3**.

Figura 3: Representação da estrutura de duas camadas da Caulinita, com seu espaço interlamelar (SILVA, SANTANA, 2013).



Dois terços dos átomos localizados entre o silício e o alumínio são oxigênios compartilhados, e compõem tanto os tetraedros quanto os octaedros,

enquanto as hidroxilas se localizam apenas na face interlamelar dos octaedros de alumínio. Por causa da superposição das hidroxilas dos octaedros com os oxigênios dos tetraedros de silício, as camadas são ligadas por ligações de hidrogênio. A fórmula estrutural da caulinita é $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$, e as cargas na estrutura são balanceadas, ou seja, praticamente não há substituições isomórficas na estrutura em bicamada. As poucas substituições são átomos de ferro, magnésio ou titânio nas posições tipicamente ocupadas por alumínio (GRIM, 1962; SILVA, SANTANA, 2013; BELVER, MUÑOZ, VICENTE, 2002).

Os argilominerais do grupo da caulinita são materiais de alta passividade química, não ocorrendo mudanças significativas quando submetidos a ataques ácidos, mesmo sob condições de alta concentração e de temperatura (BELVER, MUÑOZ, VICENTE, 2002). A pouca substituição isomórfica faz com que ela possua uma baixa capacidade de troca catiônica, da ordem de 3 a 15 meq/100g, fazendo com que ela não seja um grande permutador de íons (GHOSH, BHATTACHARYYA, 2002).

Em adsorções que dependem principalmente de troca iônica, como a adsorção da forma protonada do azul de metileno em argila (LEAL, DOS ANJOS, MAGRIOTIS, 2011), a caulinita é menos eficiente quando comparada com outros tipos de argila como a montmorilonita, ilita, bentonita, goethita e muscovita (GRIM, 1962), porém mais eficiente do que a alumina e a sílica (CRINI, 2005). Os grupos hidroxila nas laterais da camada de hidróxido de alumínio são passíveis, no entanto, de interações com compostos de coordenação inorgânicos catiônicos, que apresentam átomos de oxigênio, ou nitrogênio, por exemplo, com pares de elétrons livres para formarem ligações de hidrogênio (GRIM, 1962).

A caulinita sofre mudanças morfológicas a altas temperaturas. Entre 500 e 650 ^{0}C, aproximadamente, a sua estrutura sofre desidroxilações dos grupos moleculares próximos, originando uma nova forma que se mostra amorfa nos difratogramas de raios X, a metacaulinita (BROWN, 1961; BERGAYA, THENG, LAGALY, 2006).

3.4. Metacaulinita

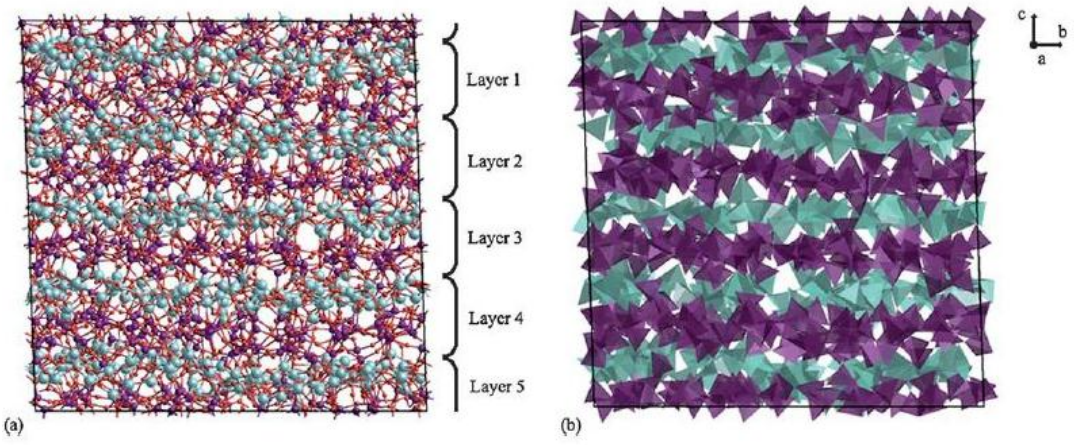
Também denominada de caulinita metaestável, é o material oriundo da desidroxilação endotérmica da caulinita. A desidroxilação acontece em

temperaturas entre 500 e 650 ^{0}C de acordo com a reação (BERGAYA, THENG, LAGALY, 2006):

$$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \rightarrow 2\ Al_2O_3 . 4\ SiO_2 + 4\ H_2O \qquad \textbf{(7)}$$

Esse processo retira algumas hidroxilas dos octaedros de alumínio, principalmente as que se localizam mais próximo do espaço interlamelar da caulinita (BROWN, 1961). A perda dessas hidroxilas causa uma queda no número de coordenação dos átomos de alumínio, de seis para quatro ou cinco, e apenas de 8 a 10% dos átomos de alumínio permanecem na formação octaédrica (BROWN, 1961; CHEN, LAN, TUAN, 2000). Essa mudança no número de coordenação faz o alumínio migrar e entrar em desordem na estrutura. Como resultado, ilustrado na **Figura 4**, a metacaulinita ainda apresenta resquícios da estrutura 1:1 oriunda da caulinita, com os tetraedros de silício, apesar de algumas distorções, mantendo sua estrutura tetraédrica, e a folha octaédrica se apresenta desmontada devido à mudança de coordenação do alumínio. Não há espaço interlamelar na metacaulinita, pois não há mais as ligações de hidrogênio formadas entre as hidroxilas e os átomos de oxigênio, e as estruturas de alumínio e silício ficam intimamente ligadas (SPERNICK et al, 2011).

Figura 4: Estrutura da metacaulinita (SPERNICK et al, 2011).



30) átomos representados como esferas, alumínio em turquesa, silício em roxo, e oxigênios e hidroxilas em vermelho; b) volume ocupado pelos óxidos e hidróxidos de silício, em roxo, e alumínio em turquesa.

Segundo dados da literatura, a metacaulinita é mais suscetível a lixiviação dos átomos de alumínio. A metacaulinita apresenta uma reatividade maior quando comparada a caulinita, devido, principalmente aos átomos de alumínio tetra e pentacoordenados, formando sítios ácidos de Lewis reativos na superfície do material (NASCIMENTO et al, 2011; BERGAYA, THENG, LAGALY, 2006). A reação de argilominerais com ácidos causa a dissolução seletiva de cátions da folha octaédrica nas argilas, como ferro, alumínio ou magnésio (OKADA et al, 1998). Essa dissolução causa a desagregação das partículas do argilomineral, eliminação de impurezas e alteração química e estrutural do material lixiviado (BELVER, MUNOZ, VICENTE, 2002).

3.4.1. Usos da metacaulinita

Industrialmente o metacaulim também apresenta grande aplicação na produção de polímeros, principalmente como “carga” em polímeros utilizados como revestimento de fios elétricos, devido ao seu bom isolamento térmico e elétrico (KUGLER, PASHIN, 1994). A metacaulinita, quando ativada por ataque ácido e lixiviação de sua estrutura, vem sendo utilizada para catalisar reações de compostos orgânicos, como esterificação de ácidos graxos (NASCIMENTO et al, 2011), desidratação de álcoois e isomerização de alcenos de cadeia pequena (PERISSINOTO et al, 1996). A metacaulinita lixiviada possui fortes sítios ácidos de Lewis, que auxiliam algumas reações em compostos orgânicos, incluindo a catálise heterogênea para a produção de biodiesel (MORENO, RAGAJOPAL, 2009).

Entretanto, a metacaulinita é mais empregada e utilizada na área da construção civil. Ela possui atividade pozolânica, ou a capacidade de reagir e se combinar com hidróxido de cálcio e formar compostos estáveis de poder aglomerante. Pozolanas, incluindo a metacaulinita, quando incorporadas a cimentos, concretos e argamassas, proporcionam maior resistência mecânica, permeabilidade e isolamento térmico aos materiais, além de reduzir a reação com álcalis, cloretos, sulfatos e outros materiais (SHVARZMAN et al, 2003).

O emprego do metacaulim na construção civil colabora com a diminuição da produção de dióxido de carbomo oriundo da produção das matérias-primas do cimento, pois a produção do metacaulim gera apenas vapor de água, ao

passo que produção e calcinação de calcário e clínquer, materiais utilizados na produção de cimento Portland, possuem CO_2 como um de seus produtos (SILVA JR et al, 2009). A metacaulinita também auxilia na diminuição do consumo de energia para a fabricação de cimento Portland, pois o processo de mudança de fase da caulinita para a metacaulinita acontece em temperaturas menores que 700 ^{0}C, enquanto o tradicional processo de clinquerização demanda temperaturas acima de 1400 ^{0}C (LOTHENBACH, SCRIVENER, HOOTON, 2011; SANTI, 1997). Sendo assim, a adição de metacaulinita em materiais como cimento, argamassa e concreto auxiliam na diminuição da demanda de energia de produção e na produção de gases que agravam o efeito estufa, dois dos maiores desafios da indústria de concreto e cimento na atualidade (BENENHAL et al, 2013; VARGAS, MASUERO, VILELA, 2006; VAN OSS, PADOVANI, 2003).

No Brasil, argilas calcinadas e metacaulinita estão entre os materiais com maior potencial e facilidade de emprego como pozolana, pois estão presentes em maior abundância por todo o território brasileiro em comparação com a distribuição de outros materiais, como cinzas volantes e calcário de grande pureza (KIHARA, SHUKUZAWA, 1982).

3.5. Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar, nome comum de herbácea vivaz, de acordo com a nova classificação é pertencente à família das Poáceas, do gênero *Saccharum*, de nome botânico *Saccharum spp*, originária da Ásia meridional. É muito cultivada em países tropicais e subtropicais, onde se alteram as estações secas e úmidas, devido a sacarose contida em seu colmo (ERNESTO, 2009; CRESPI et al, 2011).

Compõe-se em duas partes: uma subterrânea constituída pelos rizomas e pelas raízes e, outra, aérea, pelo colmo, folhas e flores. Existem diversas variedades cultivadas de cana-de-açúcar, que se distinguem pela cor e pela altura do caule (ERNESTO, 2009).

Desde 2005, o maior produtor do mundo de cana-de-açúcar é o Brasil (CRESPI et al, 2011). Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento, foram produzidas mais de 654 milhões de toneladas na safra 2014/15, resultando em

28,6 bilhões de litros de etanol e 35,5 milhões de toneladas de açúcar (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB, 2015).

O uso da referida planta, inclui a produção de açúcar, melados, rum, cachaça e etanol para combustível, solvente e higienização. Durante a produção de açúcar e álcool é gerado como subproduto o bagaço de cana resultante da extração do caldo da cana-de-açúcar pelo processo de moagem. A quantidade desse bagaço extraído chega a aproximadamente 30% da cana moída e geralmente é usado para produzir energia na forma de calor e na geração de energia elétrica para o consumo (ERNESTO, 2009).

3.5.1. Biomassa

A biomassa, nome dado ao bagaço da cana, é a matéria orgânica vegetal capaz de ser aproveitada para gerar eletricidade, parece ser a maior e mais sustentável fonte de energia renovável pronta para uso (ERNESTO, 2009).

É um resíduo sólido composto de lignina e celulose “in natura”, constituído por 45% de fibras lignocelulósicas, 50% de umidade, 2 a 3% de sólidos insolúveis e 2 a 3% de sólidos solúveis em água. Quimicamente é formada de celulose, hemicelulose e lignina, com 45%, 25% e 25%, respectivamente, com base na massa seca de bagaço (CRESPI et al, 2009).

Embora seja considerado também um dos maiores rejeitos da agroindústria nacional, sua aplicação industrial transcende desde a fabricação de composto para ração animal, fertilizante e biogás à matéria-prima para compensados e para indústria química em geral, sendo utilizada como combustível. Assim, independentemente da forma e da fonte de energia utilizada, ela tem se mostrado ao longo de décadas um determinante fator de desenvolvimento econômico e social dos países industrializados e, por extensão, se tornando igualmente determinante em muitos aspectos da vida econômica e social no contexto atual (COELHO, 1999; ERNESTO, 2009).

3.6. Argilas Organofílicas

Também denominados de organoargilas, as argilas organofílicas são argilominerais podem ser modificadas intercalando cátions orgânicos entre suas

camadas, após essa transformação, as argilas se tornam mais organofílicas e as cargas negativas são neutralizadas e assim são atrativas para utilização como adsorventes seletivos devido à sua camada orgânica (SMITH et al, 1991).

No entanto, investigações relacionadas com adsorção de corantes por aluminossilicatos organicamente modificados não são muito difundidas (TONLÉ et al, 2008). A maioria dessas investigações são voltadas para a adsorção de corantes aniônicos, não-iônicos e compostos orgânicos neutros (YANG, 2005; SMITH, GALAN, 1995), e pouco para corantes catiônicos. Argilas organofílicas também são usadas como meio cromatográfico para separação de misturas de vapores orgânicos.

Em um estudo de nanoargilas modificadas com surfactantes aniônicos, catiônicos e neutros Yang et al (2005) deduz que as forças de van der Waals e interações hidrofóbicas foram as duas grandes forças envolvidas na sorção de corantes em organoargilas, com a atração iônica ainda exercendo grande influência, porém menor que em argilas naturais (YANG et al, 2005). Estudos com argilas tratadas com alquilamônio diferenciam entre a adsorção de argilas organofílicas, que ocorrem com sítios específicos da argila e governada pelas isotermas de Langmuir e Freundlich, e as adsorções organofílicas, onde os solutos hidrofóbicos se repelem da solução e cria afinidade pela camada hidrofóbica e normalmente descrita pelo coeficiente de partição, sendo assim, organoargilas teriam adsorção intermediária, embora não aditivas (SMITH et al, 1991; ZHU, CHEN, SHEN, 2000; GONEN, RYTWO, 2005). A adsorção específica devido à forte interação entre soluto em determinados sítios na argila organofílica ocorre intensamente em concentrações baixas, e, após a saturação dos sítios de adsorção, um mecanismo de particionamento predomina, onde o soluto é fracionado entre a parte hidrofóbica da organoargila e o solvente mais hidrofílico (LEE, TIWARI, 2012).

O tamanho da parte hidrofóbica do cátion orgânico também influencia na adsorção. Cátions menores (com menos de dez carbonos) criam superfícies mais rígidas enquanto cátions maiores criam um meio de partição orgânico mais estável através de suas cadeias alquilas grandes. Essa característica influencia na concentração adsorvida, onde a argila modificada com grupos menores adsorve melhor compostos em baixa concentração e a modificada com grupos maiores adsorve melhor em concentrações mais altas (SMITH, GALAN, 1995;

OZDEMIR et al, 2004; GÜRSES et al, 2010). Sendo assim, o mecanismo de adsorção de argilas organofílicas é dado em função da estrutura molecular do cátion orgânico, da quantidade de cátions que a argila pode trocar, dos componentes químicos da solução e da estrutura molecular do soluto (ZHU, CHEN, SHEN, 2000).

Além dessas propriedades, as argilas organofílicas possuem distâncias maiores entre as camadas de aluminossilicatos da argila. Essa distância depende principalmente da quantidade de cargas da argila e do comprimento da cadeia do cátion orgânico, formando diferentes arranjos entre as camadas, com eles organizados em monocamadas, bicamadas ou até tricamadas (LEE, TIWARI, 2012).

Alguns desses estudos propuseram a utilização de uma combinação de adsorção e de partição para alcançar adsorventes eficazes que podem proporcionar alta capacidade de adsorver solutos com várias características químicas (LEE, TIWARI, 2012; GONEN, RYTWO, 2006; SMITH et al, 1991; ZHU CHEN SHEN, 2000).

3.7. Surfactantes

Também chamado de agente tenso-ativo, são substâncias detergentes que, quando adicionado a água, reduz a tensão superficial da mesma. A molécula de tensioactivo deve ser parcialmente hidrofílica, geralmente carregada positiva ou negativamente e parcialmente lipofílica apolar. Concentra-se nas interfaces entre organismos ou gotículas de água e as de óleo, ou lipídios, para atuar como um agente emulsificante, ou agente espumante. Os surfactantes são utilizados principalmente como agentes molhantes, dispersantes, agentes de nivelamento e para melhorar os processos de tingimento através do aumento da solubilidade, estabilizando o estado disperso, e promover uma distribuição uniforme do corante num têxtil (RASHIDI-ALAVIJEH et al, 2011).

Surfactantes tem também a propriedade de formar micelas em concentrações maiores. Em concentrações baixas, a tensão superficial diminui ligeiramente, com o surfactante ocupando alguns lugares esparsos na interface ar/água. A partir de uma certa concentração maior, as moléculas de surfactante passam a preencher cooperativamente essa interface ar/água, e a concentração

decresce mais rapidamente até preencher essa interface. A concentração do surfactante necessária para preencher essa interface é chamada de concentração micelar crítica (CMC), pois a partir dessa concentração começa a se formar micelas de surfactante, com a parte hidrofílica em contato com a água (na extremidade da micela) e a parte hidrofóbica livre do contato com o meio aquoso (internamente na micela) (MUKHERJEE, MOULIK, RAKSHIT, 2013).

Surfactantes podem interagir tanto com argilas, formando as organoargilas, como com corantes opostamente carregados, formando um agregado corante-surfactante, com menos força iônica e de van der Waals (BIELKSA, SOBCZYNSKA, PROCHASKA, 2009). Esses agregados mudam a aglomeração de surfactante, a solubilização e o comportamento espectrofotométrico, e é mais comum entre corantes aniônicos e corantes cátionicos. Essa interação ocorre em concentrações maiores do surfactante, onde os cátions do corante interagem com os ânions externos da micela; e em concentrações menores, onde há a formação de vários tipos de agregados (pares iônicos, auto-agregados induzidos e complexos corante-surfactante pré-micelares) (RASHIDI-ALAVIJEH et al, 2011). Entretanto, interações entre sistemas ternários de azul de metileno, argila e surfactante são pouco estudadas.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

Corante: Azul de Metileno – Merck®

Argisolo: Coletado no km 82 da Rodovia BR-174 (Rod. Manaus-Boa Vista), município de Manaus – AM. Próximo ao Rio Preto, **Figura 5**.

Figura 5: Local de coleta do argisolo.



Fibra de cana-de-açúcar: coletada em usina da região de São José do Rio Preto, após moagem da cana-de-açúcar.

Sufrtactantes: Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTABr) – $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)3Br$ – Aldrich® e Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) – $C_{12}H_{25}SO_4Na$ – Aldrich®.

4.2. Outros Reagentes utilizados

Ácido Clorídrico, Cloreto de sódio, nitrato de prata no pré-tratamento.

Orto-fenantrolina, dicromato de potássio, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, difenilamina, cloreto de amônio, hidróxido de sódio, ácido bórico e vermelho de metila e verde de bromocresol na caracterização do argisolo tratado.

Tampões Ácido Fosfórico/Fosfato Monobásico, pH 3,0; Ácido Acético/Acetato, pH 5,0; Fosfato Monobásico/Fosfato Dibásico, pH 7,0; Hidróxido de Amônio/Cloreto de Amônio, pH 9,0; Fosfato Dibásico/Fosfato Tribásico, pH 12,0 no estudo do comportamento espectrofotométrico do azul de metileno em solução aquosa.

4.3. Equipamentos utilizados

Espectrofotômetro UV-Visível, Varian, Cary – 1E. Pertencente ao Laboratório de Fotoquímica do Departamento de Química e Ciências Ambientais do IBILCE/UNESP.

Infravermelho FTIR-ATR Spectrometer Spectrum Two, Perkin Elmer. Pertencente ao Laboratório de Sucroquímica e Química Ambiental do Departamento de Química e Ciências Ambientais do IBILCE/UNESP.

Difratômetro de raios X MiniFlex 300 – Rigaku. Pertencente ao Laboratório de Sucroquímica e Química Ambiental do Departamento de Química e Ciências Ambientais do IBILCE/UNESP.

Equipamento de Análise Térmica – TA Instruments SDT 2960, para análise TG/DTG – DTA. Pertencente ao Instituto de Química, UNESP, campus Araraquara.

Tensiômetro Fischer Scientific Surfactant Tensiometer. Laboratório de Biomateriais e Nanotecnologia do Departamento de Química e Ciências Ambientais do IBILCE/UNESP.

4.4. Procedimentos

4.4.1. Pré-tratamento do argisolo

Os torrões de argisolo foram desagregados e peneirados em malha de 2,0 mm e acondicionados em recipiente plástico.

No tratamento ácido, 20,01 g do argisolo foi tratado com 500 mL de ácido clorídrico 3,0 mol L^{-1} durante um dia. O sobrenadante do ataque ácido foi utilizado para teste de quantificação de ferro.

Na troca de cátions para obtenção do argisolo de sódio, procedeu-se a lavagem do material sólido resultante do ataque ácido, com 500 mL de cloreto de sódio 3,0 mol L^{-1} com um tempo de contato de duas horas. O procedimento foi realizado três vezes em sequência.

As lavagens com água, para retirada do excesso de íons cloreto, foram feitas adicionando-se grandes quantidades de água deionizada ao argisolo, submentendo à agitação mecânica e mantendo a suspensão em repouso para a sedimentação. Após a sedimentação do argisolo, retirou-se o sobrenadante. Em uma alíquota do mesmo, verificou-se a presença de cloreto com o teste de precipitação com nitrato de prata. O teste é positivo quando observa–se a formação do precipitado de AgCl. As lavagens foram efetuadas até obtenção de resultado negativo para cloreto no sobrenadante. Após as lavagens o argisolo foi seco ao ar e o produto obtido, considerado como argilsolo pré-tratado, T0, foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

4.4.2. Caracterização do argisolo pré-tratado

4.4.2.1. Teor de umidade

Para verificar o teor de umidade do argisolo tratado, 20,00 g de T0 foram colocados em um cadinho previamente tarado e pesado, e colocado em estufa a 110ºC até obter massa constante. A diferença entre as massas de argisolo antes e depois do aquecimento determina o teor de água livre existente no argisolo.

4.4.2.2. Quantificação de ferro livre total

O sobrenadante obtido pelo tratamento com ácido clorídrico foi utilizado para a quantificação do ferro presente no argisolo. O ferro foi quantificado pelo método espectrofotométrico com 1,10-fenantrolina, medindo-se as absorvâncias no espectrofotômetro na região do visível, em 510 nm (JACINTHO, CATANI, PIZZINATO, 1969).

4.4.2.3. Quantificação de matéria orgânica

Para determinar a quantidade de matéria orgânica, utilizamos o método de Walkley-Black, realizando a oxidação-redução na presença dos pares de íons cromato e dicromatode uma amostra de T0 e titulação reversa com o indicador difenilamina (JACINTHO, CATANI, PIZZINATO, 1969).

4.4.2.4. Capacidade de troca catiônica, CTC

Primeiramente, manteve-se 20,0 g de T0 sob agitação magnética em 200 mL de solução aquosa de cloreto de amônio 3,0 mol L^{-1} por um período de 24 horas. A suspensão permaneceu em repouso até sedimentação total retirando-se o sobrenadante após a sedimentação e realizando a lavagem do precipitado com água deionizada para a remoção do excesso de sal de amônia. Com o sólido resultante procedeu-sefizemos a destilação de Kjeldahl.

O aparelho para determinação de nitrogênio total pelo método de Kjeldahl foi construído no próprio laboratório, **Figura 6**. O sistema construído foi previamente testado para verificar a eficiência de recuperação da amônia introduzida no sistema a fim de garantir a confiabilidade dos resultados.

Para a verificação da recuperação da amônia, foram realizados em triplicata ensaios com concentração conhecida de cloreto de amônio, que foram colocadas no balão de destilação [3] após garantir a vedação do sistema adicionou-se por meio de funil de decantação [1] solução de NaOH 0,0979 mol L^{-1}. O balão foi aquecido com manta aquecedora [4] para facilitar o arraste da amônia pelo vapor de água. O gás de amônia e vapor de água liberados foram levados por meio de condensador [5] ao frasco coletor [8] contendo 50,0 mL de acido bórico de concentração 0,0302 mol L^{-1}.

Após termino da destilação, que ocorreu no período de 1 hora, mediu-se o volume da solução de ácido bórico contido no frasco [8] e o excesso de NH_4OH formado foi titulado com solução padronizada de HCl 0,100 mol L^{-1}, com indicador misto de vermelho de metila e verde de bromo cresol, com a modificação da coloração, de verde para vermelha, no ponto de equivalência. Após verificação da eficiência do método e da aparelhagem utilizada na

determinação de nitrogênio, passou-se a determinação da CTC das amostras do argisolo trocadas com o íon NH_4^+.

Figura 6: Aparelhagem de laboratório usada para determinação da CTC.



[1] Funil com tampa; [2] Conector de destilação simples; [3] Balão de fundo redondo; [4] Manta aquecedora; [5] Condensador reto; [6] banho de gelo para resfriamento da água do condensador; [7] tubo conector cotovelo com respiro junta esmerilhada; [8] Erlenmeyer de 125 mL; [9] Agitador magnético com aquecimento.

4.4.2.5. Estudo de granulometria

Para inferir a granulometria do argisolo estudado, realizou-se o ensaio de pipetagem segundo Suguio. Colocou-se 50,00 g de uma amostra de T0 e 100 mL de Hidróxido de amônio 1,0 mol L^{-1} em uma proveta de 1000 mL e completou-se o volume com água destilada até a marca de 1000 mL. Agitou-se a mistura na proveta por 12 segundos e após 58 segundos coletou-se uma amostra de 20 mL a 20 cm abaixo do nível da suspensão na proveta. Nova alíquota foi retirada da mesma forma após espera de 123 minutos.

As duas alíquotas foram secas em estufa e pesadas. A primeira alíquota possui a fração silte+argila e a segunda alíquota equivale à apenas a fração argila. O procedimento foi realizado em duplicata (SUGUIO, 1973).

4.4.3. Tratamento da fibra de cana-de-açúcar

As fibras foram primeiramente lavadas com água destilada para remover a poeira e outras impurezas e depois secas a 60 °C em estufa de secagem e esterilização. Estando as fibras secas, estas foram mecanicamente processadas, a fim de se obter um pó.

As fibras foram separadas de acordo com a sua granulometria, com utilização de peneiras de malhas. Elas foram separadas em cinco alíquotas com os seguintes diâmetros (em milímetros): menor que 0,250; 0,250; 0,350; 0,500 maior que 0,500 mm. Utilizou-se a fração de diâmetro menor que 0,250 mm na realização dos experimentos e análises.

4.4.4. Calcinação dos materiais

O argisolo e a fibra foram calcinadas seguindo o **Quadro 1**:

Quadro 1: Razões fibra:solo e condições ambientais utilizadas na calcinação de cada material modificado.

Compósito	Argisolo	Fibra	Razão de massa (fibra:solo)	Temperatura de calcinação	Tempo de calcinação
C400	X	-	---	400 ^{0}C	3 horas
CF400	X	X	1:1	400 ^{0}C	
C800	X	-	---	800 ^{0}C	

Calcinou-se também uma porção de fibra de cana-de-açúcar a 400 ^{0}C por três horas, para análise espectrofotométrica no infravermelho.

Para estudar a influência da quantidade de fibra adicionada na calcinação e o tempo de calcinação na formação dos novos materiais, calcinou-se amostras onde variou-se a razão de fibra de cana-de-açúcar:argila e o tempo de calcinação de acordo com o **Quadro 2**.

Quadro 2: Massa de cada material e tempos de calcinação medidos para o estudo da influência da razão fibra:solo e do tempo de calcinação.

Razão fibra:solo	Massa de argisolo	Massa de fibra	Tempos de calcinação
1:4	1,000g	0,250g	1,5h; 2h; 2,5h e 3h.
1:2	1,000g	0,500g	
3:4	1,000g	0,750g	
1:1	1,000g	1,000g	

Procedeu-se a análise espectrofotométrica na região do infravermelho de cada um dos materiais e analisou-se a variação de intensidade conforme a mudança na quantidade de fibra ou no tempo de calcinação.

4.4.5. Caracterização dos materiais

4.4.5.1. Análise por difratometria de raios X

Foram analisadas por difratometria de raios X as amostras de argisolo calcinado, C400, CF400 e C800. As amostras foram analisadas de 2θ variando de 5 a 65 graus, com resolução de 0,1 grau para as amostras de argisolo natural e T0 e de 0,01 para as amostras de C400, CF400 e C800. As análises foram realizadas sob radiação Cu K_{α}= 1,54184Å, e ângulo incidência com a superfície (2θ) de 5 a 65º, 30 kV e 15 mA.

4.4.5.2. Análise termogravimétrica

Amostras de T0, fibra processada, mistura de T0 e fibra, C400 e CF400 foram analisadas por termogravimetria. As análises foram realizadas com cerca de 7,0 mg de cada um dos materiais, em atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min^{-1}, com temperatura inicial de 20 ^{0}C e aumento de temperatura na razão de 20 ^{0}C até o patamar de 1000 ^{0}C.

4.4.5.3. Análise por espectrofotometria na região do infravermelho

Foram analisadas por espectrofotometria na região do infravermelho as amostras de T0, C400, CF400 e C800, além de amostras do argisolo natural e da fibra de cana-de-açúcar processada e calcinada. As amostras foram analisadas no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1}, em mediana de duas análises realizadas com oito acumulações cada e com resolução de 1 cm^{-1}.

30.50.6. Obtenção da curva analítica do azul de metileno em solução aquosa

A solução estoque do corante foi preparada dissolvendo-se em água deionizada 31,9 mg de azul de metileno em balão volumétrico de 200,0 mL, resultando em uma solução de concentração 5,00 x 10^{-4} mol L^{-1}.

Para a determinação da curva padrão e obtenção do coeficiente de absortividade molar do azul de metileno, ε, foram realizadas medidas espectrofotométricas de soluções de concentração variada do corante. As soluções foram preparadas adicionando-se 3,0 mL de água deionizada na cubeta do espectrofotômetro e inserindo-se de microlitros da solução estoque, de forma que as amostras tivessem concentração entre 3,31 x 10^{-7} a 4,54 x 10^{-5} mol L^{-1}. Após cada adição a solução era homogeneizada e procedia-se o levantamento do espectro de absorvância da amostra. A curva padrão foi construída com as leituras no comprimento de onda de máxima aborvância da espécie monomérica que foi de 665 nm para o corante em solução aquosa.

4.4.7. Medidas de tensão superficial

Realizou-se estudo de tensão superficial de soluções de surfactante e de suspensões de surfactante e argilossolo. Foram preparadas duas séries de amostras de 20,0 mL;

A primeira série de amostras foi constituída pelos surfactantes em meio aquoso, onde se variou a concentração dos surfactantes, CTABr de 1,0 x 10^{-6} a 1,0 x 10^{-4} mol L^{-1} e SDS de 8,2 x 10^{-4} a 8,2 x 10^{-2} mol L^{-1}.

A segunda série de amostras foram constituídas por uma suspensão de 4,00 mg de argisolo pré-tratado em solução aquosa de surfactante nas mesmas concentrações utilizadas na primeira série de amostras. As amostras foram agitadas por 24 horas e, após esse período, foram realizadas medidas de tensão superficial.

4.4.8. Estudos dos sistemas constituídos por surfactantes e Azul de metileno

4.4.8.1. Análise espectrofotométrica em concentração variável de corante e concentração fixa de surfactante

Procedeu-se o estudo espectrofotométrico do corante em solução aquosa na presença dos surfactantes CTABr e SDS. Amostras foram preparadas contendo concentração fixa do surfactante e variável de AM. Após agitação magnética das soluções por 24 horas, foi realizada a leitura espectrofotométrica de cada amostra em 612 nm. A análise foi realizada em duas concentrações fixas para cada surfactante, sendo de $1,0 \times 10^{-5}$ e $1,5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} para o CTABr e $5,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} para o SDS. A concentração do AM variou de $5,68 \times 10^{-6}$ a $6,12 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}.

4.4.8.2. Análise espectrofotométrica em concentração variável de surfactante e concentração fixa de corante

O estudo espectrofotométrico foi realizado para sistemas contendo concentração fixa de corante e concentração variada dos surfactantes. As amostras foram preparadas fixando-se a concentração de azul de metileno em $5,68 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} e variando as concentrações dos surfactantes de $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} para o CTABr e de $8,2 \times 10^{-4}$ a $8,2 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} de SDS. Após agitação magnética das soluções por 24 horas, foi realizada a leitura espectrofotométrica de cada amostra em 665 nm.

4.4.9. Ensaio em concentração de argisolo e corante fixos e concentração de surfactante variável

Realizou-se o preparo das amostras adicionando-se massa fixa de argisolo pré-tratado em cada amostra, obtendo-se a concentração fixa de 0,2 g L^{-1} em todas as amostras. Adicionou-se volumes variados da solução estoque dos surfactante, de modo a obter-se concentrações que variaram de 1,0 x 10^{-6} a 1,0 x 10^{-4} mol L^{-1} para o CTABr e de 8,2 x 10^{-4} a 8,2 x 10^{-2} mol L^{-1} para o SDS. As amostras contendo quantidade fixa de argisolo e variáveis de surfactantes foram submetidas à agitação magnética por 24 horas. Após a agitação, adicionou-se igual volume da solução estoque do corante em cada amostra, a fim de se obter concentração fixa de 2,62 x 10-5 mol L^{-1} colocando-se novamente sob agitação magnética. Após a segunda agitação, as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 10 minutos e procedeu-se a leitura espectrofotométrica do sobrenadante em 612 nm.

4.4.10. Isotermas de adsorção de azul de metileno nos compósitos calcinados

As amostras foram preparadas em temperatura de 27 ± 1 ^{o}C, variando-se as concentrações de azul de metileno de 7,49 x 10^{-7} a 9,80 x 10^{-6} mol L^{-1} nas suspensões de concentração fixa do adsorvente, 0,11 g L^{-1} para cada um dos materiais preparados: T0, C400, CF400 e C800**.**

Para cada adsorvente preparou-se 8 frascos contendo uma massa de 0,0011g do adsorvente em 10,0 mL de água. O sistema foi mantido sob agitação magnética por um período de 24 horas para obtenção de uma suspensão estável. Após esse período, adicionou-se alíquotas do azul de metileno às suspensões e procedeu-se sob agitação magnética por 24 horas. Após esse tempo, as amostras foram centrifugadas em 2000 rpm por 20 minutos, separou-se a fase sólida e procedeu-se a leitura em espectrofotômetro na região visível do espectro do sobrenadante. Utilizou-se a absorvância em 665 nm para o levantamento das isotermas de adsorção. Os experimentos foram realizados em triplicata.

5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização do argisolo pré-tratado

Realizou-se a quantificação do teor de umidade, matéria orgânica, teor de ferro, granulometria e CTC. Os resultados obtidos experimentalmente para o argilossolo e os valores encontrados na literatura para solos em geral são apresentados no **Quadro 3**. Os parâmetros possuem valores considerados baixos de matéria orgânica, CTC, e de ferro total quantificado como Fe(II). Os dados obtidos são condizentes com os valores médios obtidos para solos cauliníticos (FERREIRA, FERNANDES, CURI, 1999).

Quadro 3: Valores dos parâmetros obtidos na caracterização e valores da literatura para solos (JACINTHO, CATANI, PIZZINATO, 1969; FERREIRA, FERNANDES, CURI, 1999).

Parâmetro	Valor quantificado	Valor da literatura
Umidade atual	2,77 g /100 g	
Matéria orgânica	10,87 g kg^{-1} de argisolo	>45 g kg^{-1}: teor alto, >15 g e < 45 g kg^{-1}: teor médio, <15 g kg^{-1}: teor baixo.
Quantidade de ferro	Não detectada (valores abaixo do nível de detecção do método)	< 8%: baixo, entre 8 e 18%: médio, entre 18 e 36%: alto, > 36%: muito alto.
CTC	7,5 meq x 100 g^{-1}	Até 15 meq x 100 g^{-1}: baixa, 15-30 meq x 100 g^{-1} moderada, 30-50 meq x 100 g^{-1} alta, mais de 50 meq x 100 g^{-1} muito alta.
Granulometria	25% argila, 23% silte, 52% areia.	Solo argilo-arenoso, determinado pelo triângulo de Feret (FERREIRA, FERNANDES, CURI, 1999).

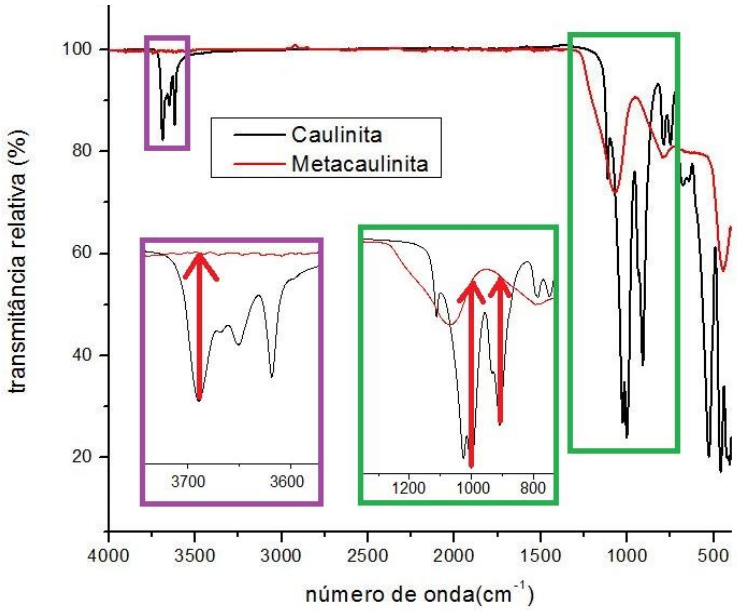
5.2. Estudo da influência do tempo de calcinação e da quantidade de fibra

A fim de estudar a influência da variação do tempo de calcinação e da razão fibra:solo no sistema, calcinou-se materiais variando a razão fibra:solo de 1:4 até 1:1, em diferentes tempos de calcinação, de 90 a 180 minutos.

Obteve-se os espectros na região do infravermelho e analisou-se o aumento da transmitância em três regiões do espectro: em 3690 cm^{-1}, relacionado à ligação O-H; em 1004 cm^{-1}, banda relacionada ao estiramento da ligação Si-O; e em 910 cm^{-1}, banda relacionada à variação angular da ligação Al-O-H, ilustradas na **Figura 7** (BELVER, MUÑOZ, VICENTE, 2002; SANTOS et al, 2011).

Utilizou-se três bandas de transmissão para se avaliar as três principais mudanças na mudança de fase da caulinita. O estudo da banda em 3690 cm^{-1} consiste na desidroxilação do material e no aumento da banda de transmissão de O-H até o nível dos ruídos, o aumento da banda em 1004 cm^{-1} assinala o alargamento das bandas de Si-O e Si-O-Si e a amorficidade do material, enquanto o aumento da transmitância em 910 cm^{-1} assinala a diminuição de ligações Al-O-H e a desidroxilação interna e a mudança de coordenação dos átomos de alumínio (BELVER, MUÑOZ, VICENTE, 2002; SANTOS et al, 2011).

Figura 7: Espectro de transmissão na região do infravermelho da caulinita e metacaulinita, e a localização das bandas avaliadas.



As transmitâncias relativas obtidas nas análises estão dispostos nas **Figuras de 8 a 10**. Observa-se que nas três bandas de transmissão o comportamento é similar.

Nos materiais com menor razão fibra:solo a transmissão aumenta nos tempos de calcinação acima de 2 horas, dando início ao processo de mudança de fase da caulinita, mas a transmitância final é menor do que o obtido nos materiais de razões fibra:solo maiores. Nos materiais de razões maiores, o processo de calcinação se inicia entre 1,5 e 2 horas.

Nos materiais de razão 1:2, a diferença entre as transmitâncias em 1,5 e 2 horas e entre 2 e 2,5 horas são menores do que os materiais em razões maiores, mas o material final em 3 horas possui transmitância similar aos materiais calcinados com maior quantidade de fibra de cana-de açúcar. Os materiais de razão 3:4 a diferença de transmitância também é menor nos tempos mais curtos de calcinação, entretanto, a partir do material calcinado em 2,5 horas, as transmitâncias são similares ao material com mesma massa de fibra e argila. Os materiais calcinados com razão 1:1 por 1,5 e 2 horas apresentam a maior diferença, com o material de 1,5 horas tendo a menor transmitância de todas as razões e o de 2 horas a maior transmitância. A partir das 2,5 horas os materiais de razão 1:1 possuem patamares similares aos materiais de razão 3:4.

Nas razões de 1:2, 3:4 e 1:1, as transmissões aumentam conforme o tempo de calcinação aumenta, e apenas os materiais de razão 1:2, 3:4 e 1:1 calcinados por três horas completaram a conversão de caulinita para metacaulinita. Assim sendo, tanto o tempo de calcinação quanto a razão fibra:solo influenciam na desidroxilação da caulinita, e razões maiores que 1:2 e 3 horas de calcinação são suficientes para a mudança de fase de toda a caulinita para metacaulinita. A razão 1:4 não conseguiu completar a desidroxilação da caulinita, pois as transmitâncias estudadas eram maiores que a dos outros materiais.

Figura 8: Transmitâncias relativas em 3690 cm^{-1} dos materiais calcinados em diferentes razões fibra:solo.

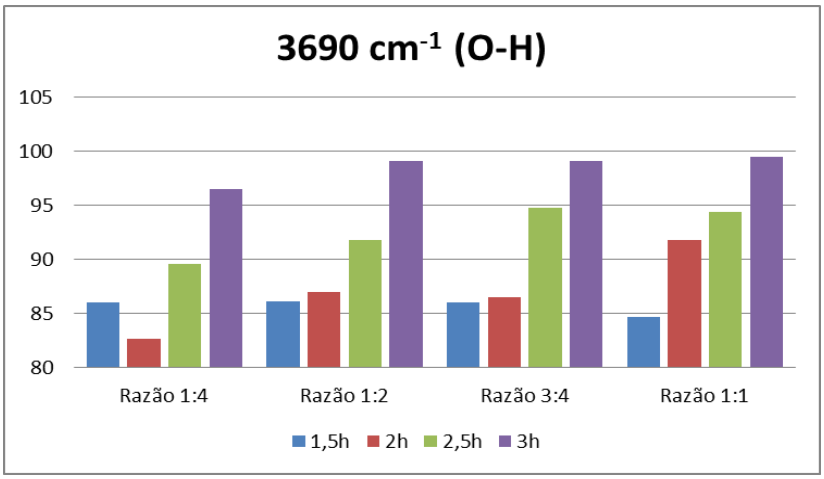


Figura 9: Transmitâncias relativas em 1004 cm^{-1} dos materiais calcinados em diferentes razões fibra:solo.

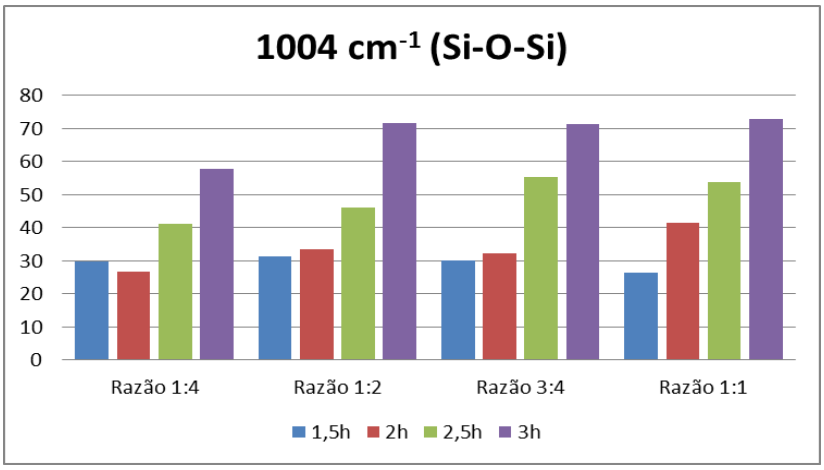
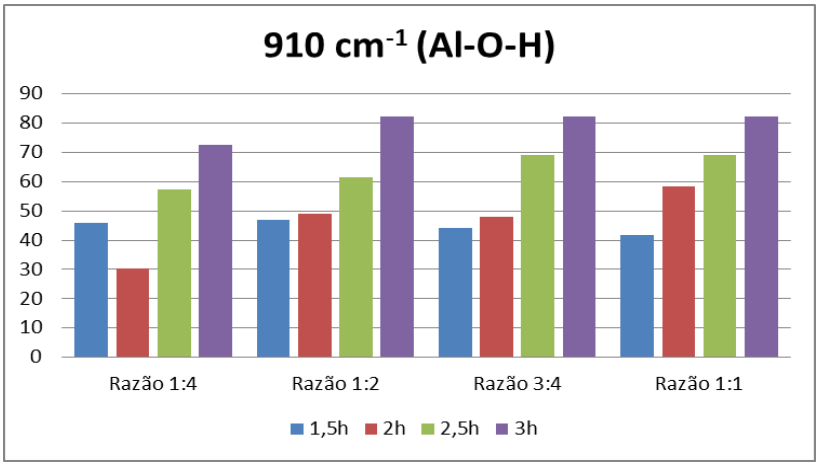


Figura 10: Transmitâncias relativas em 910 cm^{-1} dos materiais calcinados em diferentes razões fibra:solo.



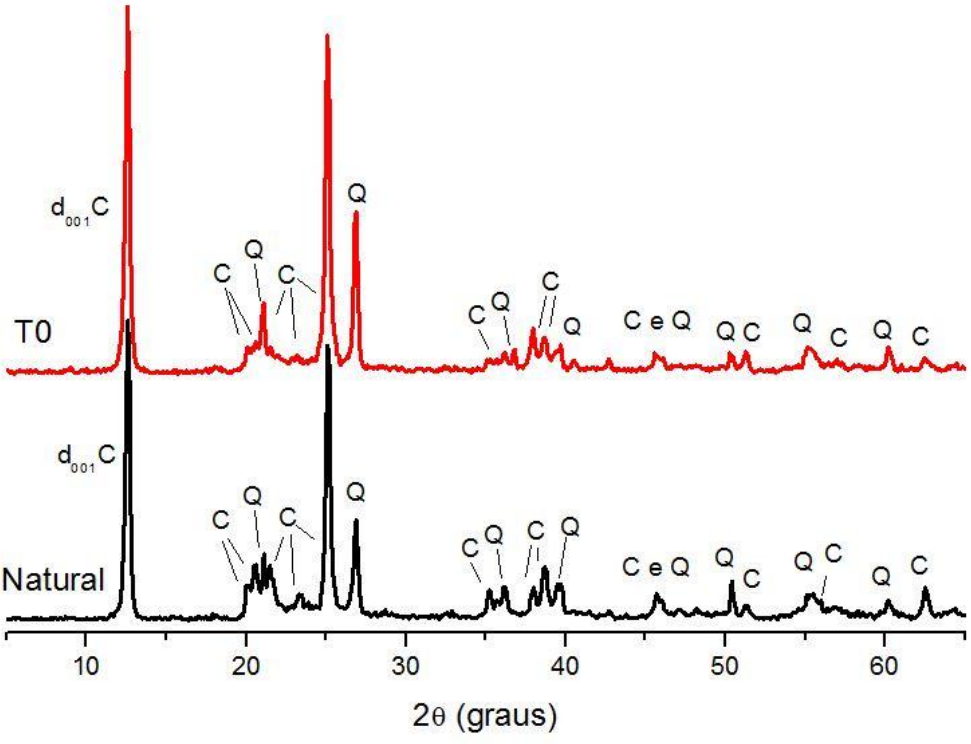
5.3. Caracterização dos materiais calcinados

5.3.1. Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X do argisolo natural e de T0 estão apresentados na **Figura 11**, e os obtidos para C400, CF400 e C800 encontram-se na **Figura 12**.

Por meio das inflexões do argisolo natural, é indicado que a argila caulinita e quartzo são os constituintes do argisolo que possuem cristalinidade (BROWN, 1961). É possível observar que os picos acontecem nos mesmos graus de inflexão, evidenciando que o pré-tratamento químico não modificou a estrutura cristalina do argisolo (BROWN, 1961). A distância basal encontrada para a inflexão d_{001} determinada pela Lei de Bragg é de 7,03 Å, valor em concordância com a literatura para caulinita com pouco grau de desordem, que variam de 7,00 a 7,05 Å (GRIM, 1962; BROWN, 1961; SPERNICK et al, 2011).

Figura 11: Difratogramas de raios X obtidos para o argisolo natural e argisolo pré-tratado, T0.



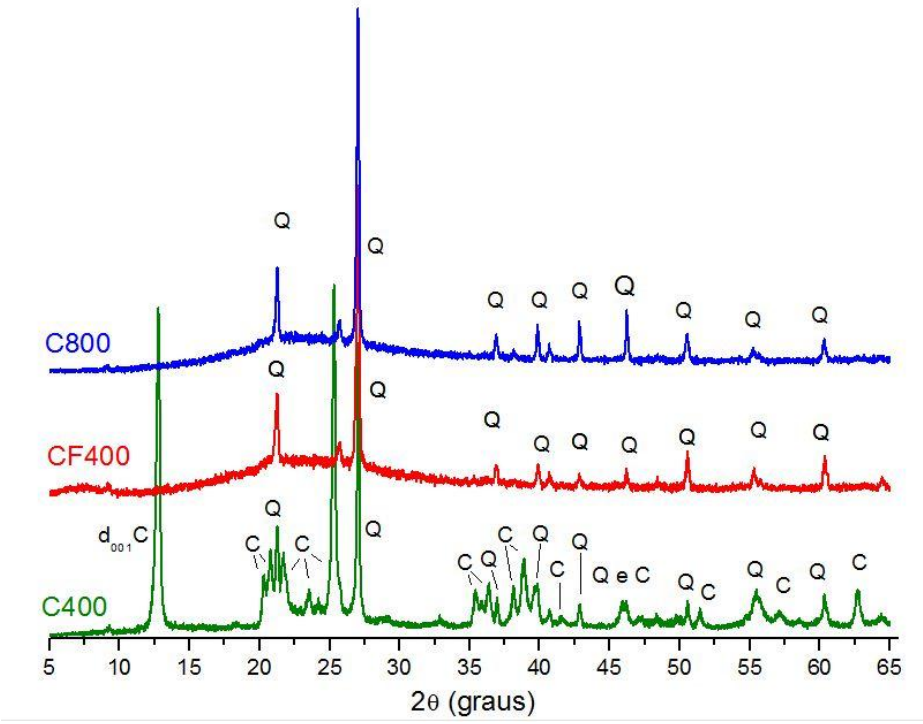
Na Figura, C representa as inflexões da caulinita e Q do quartzo.

As inflexões do difratograma de C400 se exibem muito semelhante aos do argisolo natural e de T0, denotando que a calcinação a 400 ^{0}C não causou modificaçõesna estrutura cristalina do argisolo. A distância basal determinada pela Lei de Bragg se mantém em 7,01 Å, com o material calcinado a 400 ^{0}C mantém o mesmo grau de ordenação que o argisolo sem calcinação.

Apenas as inflexões referentes ao quartzo permanecem evidenciadas nos difratogramas de CF400 e C800, e as inflexões de caulinita não são detectadas, constatando que os materiais apresentam certa amorficidade após o tratamento térmico. Pode-se notar que a mudança de fase da caulinita ocorreu apenas quando calcinada com fibra de cana-de-açúcar a 400 ^{0}C, obtendo–se um material com a mesma estrutura cristalina do argisolo calcinado a 800 ^{0}C. Isso evidenciaa que, em ambos os casos, a caulinita perdeu sua estrutura cristalina, dando lugar a um material amorfo característico da metacaulinita (GRIM, 1962; BROWN, 1961; SPERNICK et al, 2011).

Nota-se também, que o quartzo possui estabilidade térmica, pois suas inflexões permaneceram as mesmas em todos os materiais calcinados (BROWN, 1961).

Figura 12: Difratogramas de raios X obtidos para as amostras calcinadas, C400, CF400 e C800.



Na Figura, C representa as inflexões da caulinita e Q do quartzo.

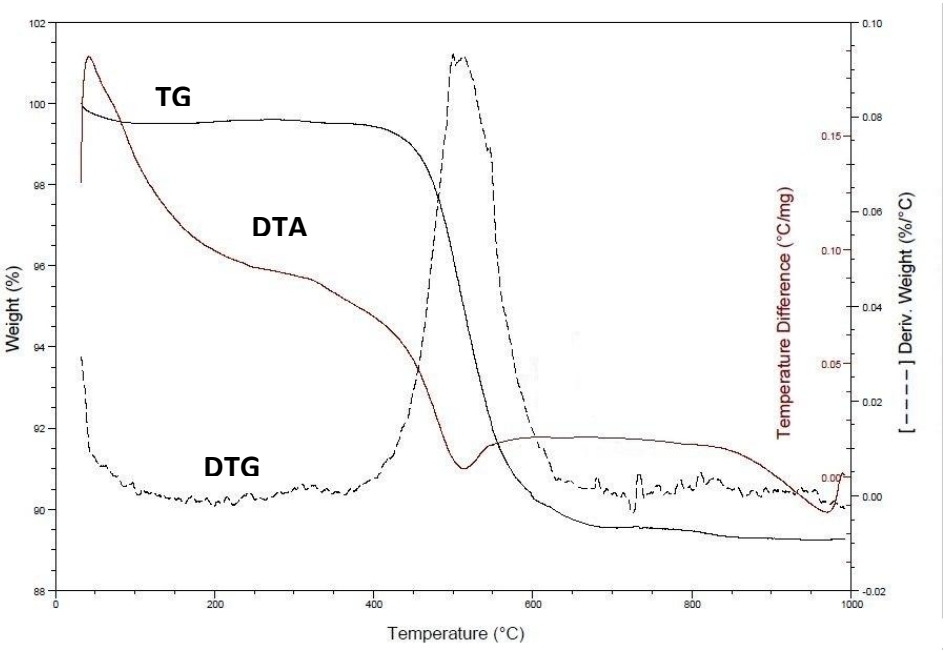
5.3.2. Análise Térmica

Foram realizados estudos de análise térmica de todos os materiais adsorventes e da fibra de cana-de-açúcar, no intervalo de temperatura de 20 a 1000 ^{0}C. As curvas de TG, DTG e DTA de T0 e da fibra de cana-de-açúcar estão apresentadas nas **Figuras 13 e 14,** respectivamente.

Em T0 é possível notar dois eventos de perda de massa. O primeiro deles é exotérmico e termina em 124 ^{0}C. O segundo evento é endotérmico, com início em 398 ^{0}C, máximo em 512 ^{0}C e término em 668 ^{0}C. Esses eventos são similares aos encontrados para a caulinita na literatura (GRIM, 1962; BROWN, 1961; BELVER, MUÑOZ, VICENTE, 2002).

O primeiro evento se refere à saída de água adsorvida na estrutura da caulinita. O segundo evento é atribuído a saída de água referente a desidroxilação da caulinita com conseqüente mudança de fase para a metacaulinita. A perda de massa na mudança de fase da caulinita para a metacaulinita foi de 10,46%.

Figura 13: Curvas TG, DTG e DTA do argisolo tratado (amostras de T0). Massa da amostra 7,0 mg; atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min^{-1}, razão de aquecimento 20 ^{0}C min^{-1}.

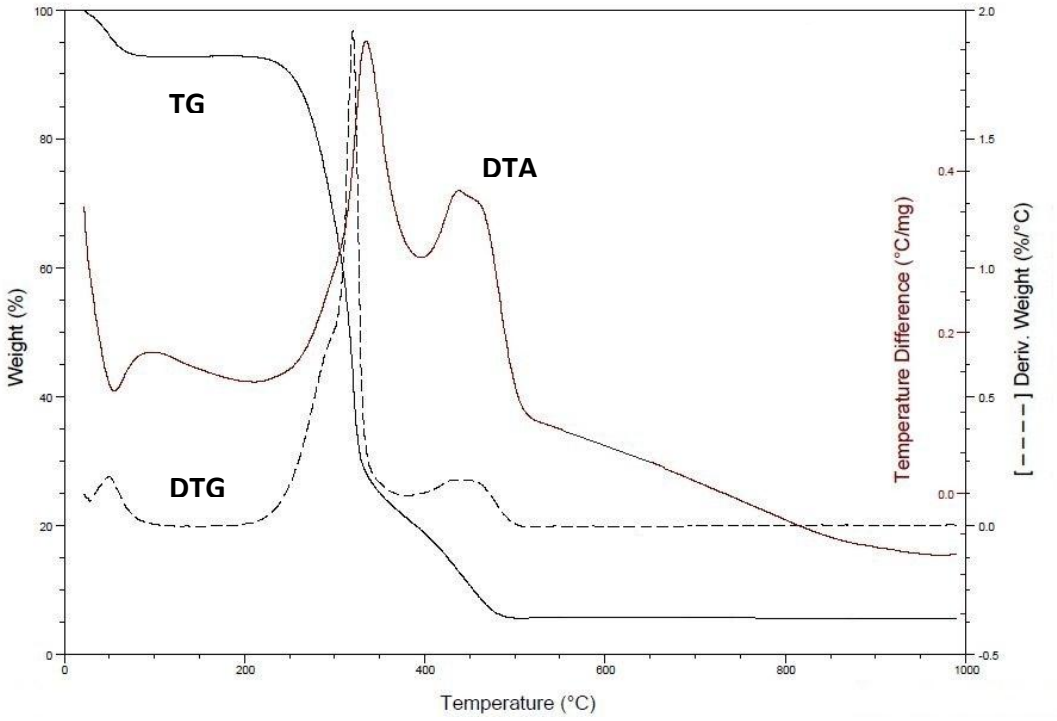


Nos eixos, Weight (%), é o eixo das ordenadas da TG, Temperature Difference (^{o}C/mg) é o eixo da DTA, e Deriv. Weight (%/^{o}C) é o eixo da DTG.

Na **Figura 14**, são apresentados os dados obtidos de TG/DTG e DTA para a fibra de cana-de-açúcar. Na TG/DTG é possível identificar três eventos e pela DTA verifica-se que todos são exotérmicos. Pela DTG observa-se que o primeiro evento possui perda de massa com final em 83 ^{0}C. O segundo inicia em 219 ^{0}C com máximo na DTG em 317 ^{0}C sendo o evento com maior perda de massa na análise da TG. O terceiro evento possui máximo na DTG em 439 ^{0}C e final em 507 ^{0}C. Não é possível identificar o exato final do segundo evento nem o início do terceiro evento, pois verifica-se a sobreposição do término do segundo evento e início do terceiro.

O primeiro evento é relacionado à perda de água adsorvida; o segundo evento diz respeito a decomposição térmica rápida da celulose e hemicelulose, enquanto o terceiro evento está relacionado com a decomposição mais lenta da lignina (CRESPI et al, 2011; SANTOS, 2011). No fim da análise, restou no cadinho apenas 4,98% da massa total de fibra adicionada, sendo atribuída a material inorgânico presente na fibra.

Figura 14: Curvas TG, DTG e DTA da fibra natural. Massa da amostra 7,0 mg; atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min^{-1}, razão de aquecimento 20 ^{0}C min^{-1}.

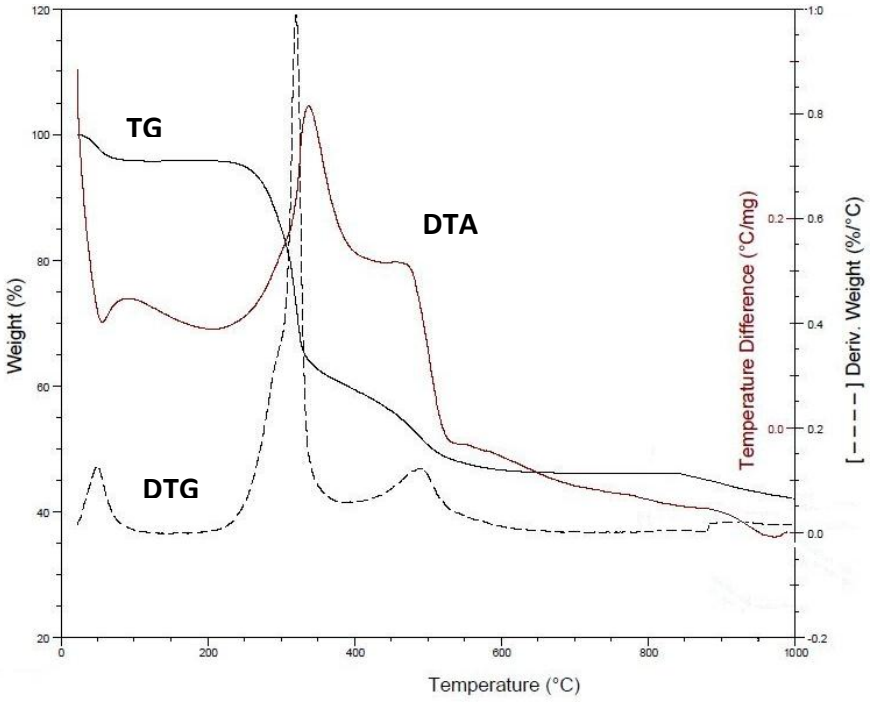


Nos eixos, Weight (%), é o eixo das ordenadas da TG, Temperature Difference (^{o}C/mg) é o eixo da DTA, e Deriv. Weight (%/^{o}C) é o eixo da DTG.

Quando se procedeu a análise térmica do argisolo sem calcinar e da fibra de cana-de-açúcar na razão 1:1 obteve-se a TG, DTG e DTA apresentada na **Figura 15**. É possível observar três eventos de perdas de massa, muito parecidos com os encontrados na análise da fibra, **Figura 14**.

As principais diferenças ficam evidenciadas na região posterior a 400 ^{0}C. Nesta região, o terceiro evento de perda de massa é resultado da decomposição térmica mais lenta da lignina com a desidroxilação da caulinita. É possível notar que os eventos exotérmicos da fibra ultrapassam o evento endotérmico de desidroxilação da caulinita, e o resultado final da DTA são três eventos exotérmicos.

Figura 15: Curvas TG, DTG e DTA de argisolo e fibra calcinados em razão1:1. Massa da amostra 7,0 mg; atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min^{-1}, razão de aquecimento 20 ^{0}C min^{-1}.



Nos eixos, Weight (%), é o eixo das ordenadas da TG, Temperature Difference (^{o}C/mg) é o eixo da DTA, e Deriv. Weight (%/^{o}C) é o eixo da DTG.

Também é possível notar que, após o término desses três processos, a quantidade de massa presente no cadinho é de 47,4% da massa inicial, demostrando que, ao final do terceiro evento, a queima da fibra e o processo de desidroxilação já terminaram. Considerando a porcentagem de 47,3%

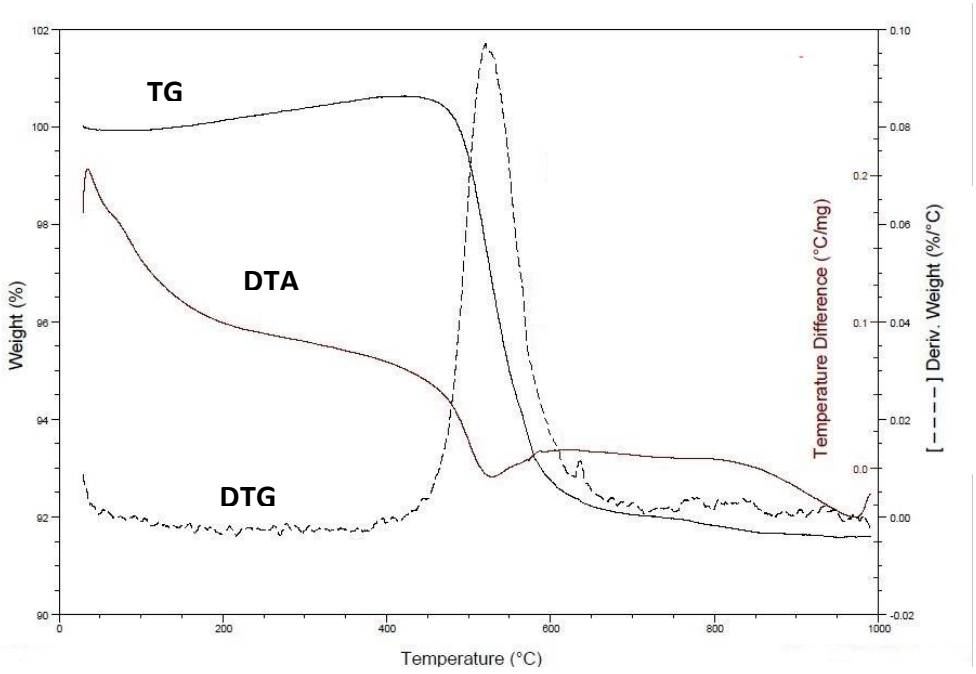
corresponde a massa teórica restante no fim do processo, considerando a massa restante da queima da fibra e caulinita separadamente. Pela DTA, observa-se que o fim do processo de desidroxilação acontece em 550 ^{0}C, ou seja, cerca de 140 ^{0}C antes do final da desidroxilação da caulinita na ausência de fibra.

Isso evidencia que a energia liberada na queima da fibra de cana-de-açúcar tem a capacidade de antecipar a desidroxilação da caulinita.

A análise térmica dos materiais previamente calcinados, C400 e CF400 são apresentadas nas **Figuras 16 e 17**, respectivamente.

O adsorvente C400 apresenta apenas um evento, similar ao evento de desidroxilação do argisolo não calcinado. O início do evento de perda de massa na TG acontece em 416 ^{0}C, tendo seu início retardado cerca de 20 ^{0}C em relação a amostra T0. A amostra C400 apresenta na DTG máximo em 517 ^{0}C com final do evento em 649 ^{0}C, tendo esse evento antecipado em 20 ^{0}C em relação a T0. A perda de massa no evento é muito próxima a perda de massa de T0, como evidenciado pela TG.

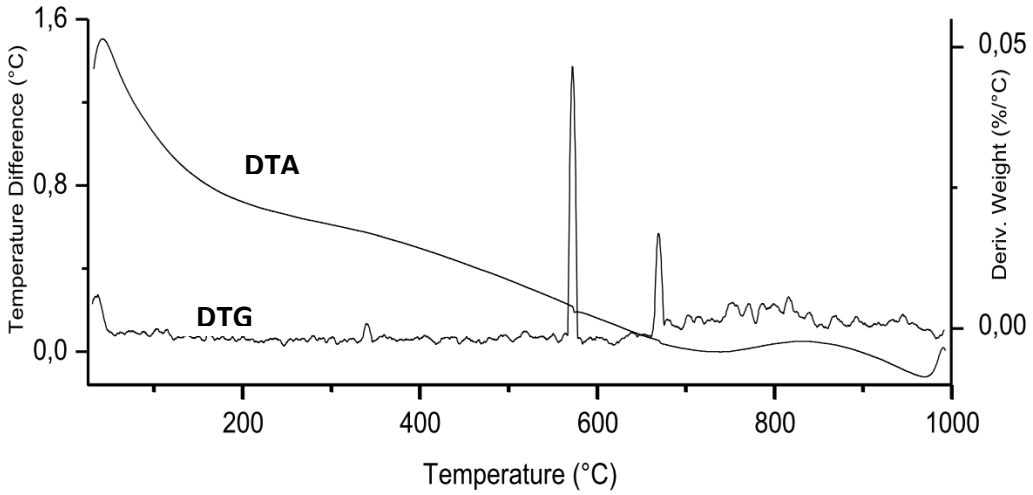
Figura 16: Curvas TG, DTG e DTA de C400. Massa da amostra 7,0 mg; atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min^{-1}, razão de aquecimento 20 ^{0}C min^{-1}.



. Nos eixos, Weight (%), é o eixo das ordenadas da TG, Temperature Difference (^{o}C/mg) é o eixo da DTA, e Deriv. Weight (%/^{o}C) é o eixo da DTG.

Observa-se que CF400, correspondente a amostra de caulinita e fibra previamente calcinadas, não apresenta variações de massa na DTG e eventos na DTA indicando que a amostra possui estabilidade térmica. Isto evidencia que o material obtido pela calcinação da caulinita com a fibra a 400 ^{o}C é a metacaulinita.

Figura 17: Curvas DTG e DTA de CF400. Massa da amostra 7,0 mg; atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min^{-1}, razão de aquecimento 20 ^{0}C min^{-1}.



5.3.3. Espectrofotometria na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos materiais estudados são apresentados na **Figura 18**. O número de onda de menor transmitância do argisolo natural, T0 e C400 se encontram no **Quadro 4** e os de CF400, C800 e da Fibra de cana-de-açúcar calcinada a 400 ^{0}C se encontram no **Quadro 5**.

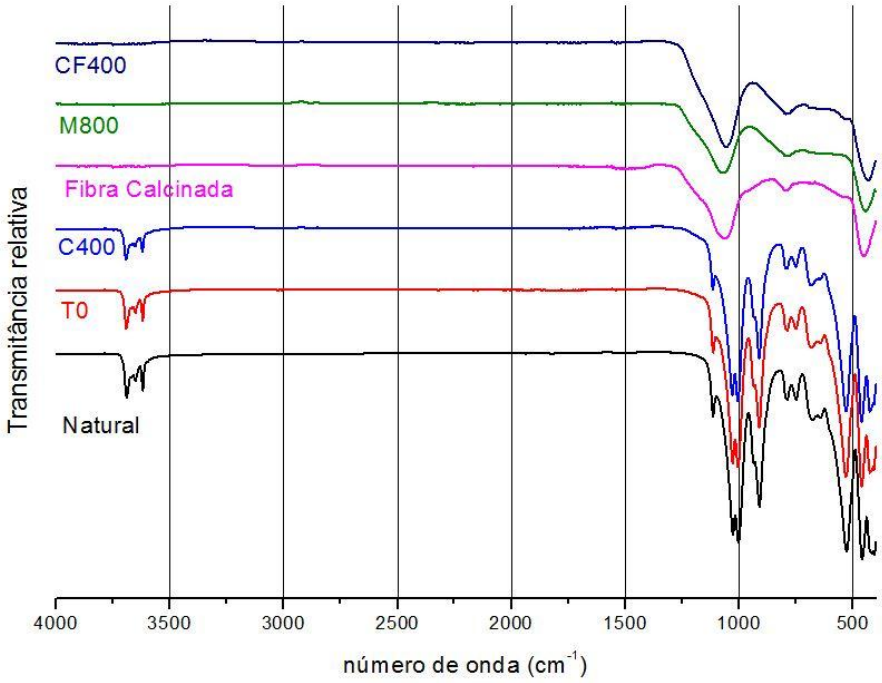
No espectro do argisolo natural observa-se as bandas características da caulinita: as bandas de O-H entre 3600 e 3700 cm^{-1}; de Si-O e Si-O-Si entre 1000 e 1100 cm^{-1} e abaixo de 500 cm^{-1}; de Si-O-Al entre 700 e 800 cm^{-1} e por volta de 530 cm^{-1}; e de Al-O-H entre 900 e 950 cm^{-1} e entre 600 e 700 cm^{-1} (BELVER, MUÑOZ, VICENTE, 2002).

Os espectros de T0 e C400 apresentam as mesmas bandas de transmitância que o argisolo natural. Esses espectros evidenciam que tanto o processo de pré-tratamento quanto a calcinação do argisolo a 400 ^{0}C não modificam as ligações químicas na estrutura do argisolo.

Em CF400 e C800, as bandas características da caulinita não estão presentes e os espectros apresentam apenas três bandas na região de impressão digital no infravermelho, de 1400 a 400 cm^{-1}. As bandas entre 3600 e 3700 cm^{-1}, características de ligação O-H, desaparecem, bem como há a diminuição de bandas de Al-O-H e o alargamento das bandas de Si-O e Si-O-Si, com apenas as bandas de Si-O-Al, em aproximadamente 795 cm^{-1}, se mantém (BELVER, MUÑOZ, VICENTE, 2002; SPERNICK et al, 2011). A fibra de cana-de-açúcar calcinada também apresenta bandas similares (ERNESTO, 2009).

O desaparecimento das bandas de O-H evidenciam a desidroxilação do material em CF400 e C800, e a diminuição das bandas de Al-O-H mostra a diminuição da coordenação dos átomos de alumínio, que passam de hexacoordenados para tetra ou pentacoordenados. O alargamento das bandas de silício demonstram o modo amorfo que os óxidos de silício se encontram no material (BELVER, MUÑOZ, VICENTE, 2002).

Figura 18: Espectros na região do infravermelho dos materiais estudados.



Quadro 4: Bandas de transmissão do argisolo natural, T0 e C400.

Banda (cm^{-1})			Ligação
Natural	T0	C400	
3689	3690	3690	O-H Superfície Externa
3668	3670	3671	
3651	3651	3653	
3619	3619	3620	O-H Superf. Interna
1114	1114	1114	Si-O apical
1027	1028	1029	Estiramento Si-O-Si
1003	1004	1005	
935	935	934	Al-O-H angular
911	911	912	
789	789	790	Si-O-Al angular
750	750	751	
683	683	684	O-H Translação
642	643	643	
528	530	530	Si-O-Al Plano Comum
459	462	463	Si-O-Si angular
427	425	426	

Quadro 5: Bandas de transmissão da fibra de cana-de-açúcar processada, CF400 e C800.

Banda (cm^{-1})			Ligação
Fibra	CF400	M800	
1062	1056	1070	Si-O Estiramento
795	794	797	Si-O-Al angular
444	440	436	Si-O-Si angular

Os processos industriais utilizam um tempo de aquecimento de 3 horas e temperatura de 800 ^{o}C, aproximadamente, para a obtenção da metacaulinita. Os dados obtidos apontam que, na mistura do solo caulinítico com a fibra da cana de açúcar, a caracterização do material obtido após a calcinação evidencia a formação da metacaulinita em tempo e temperatura inferiores ao utilizado nos processos industriais.

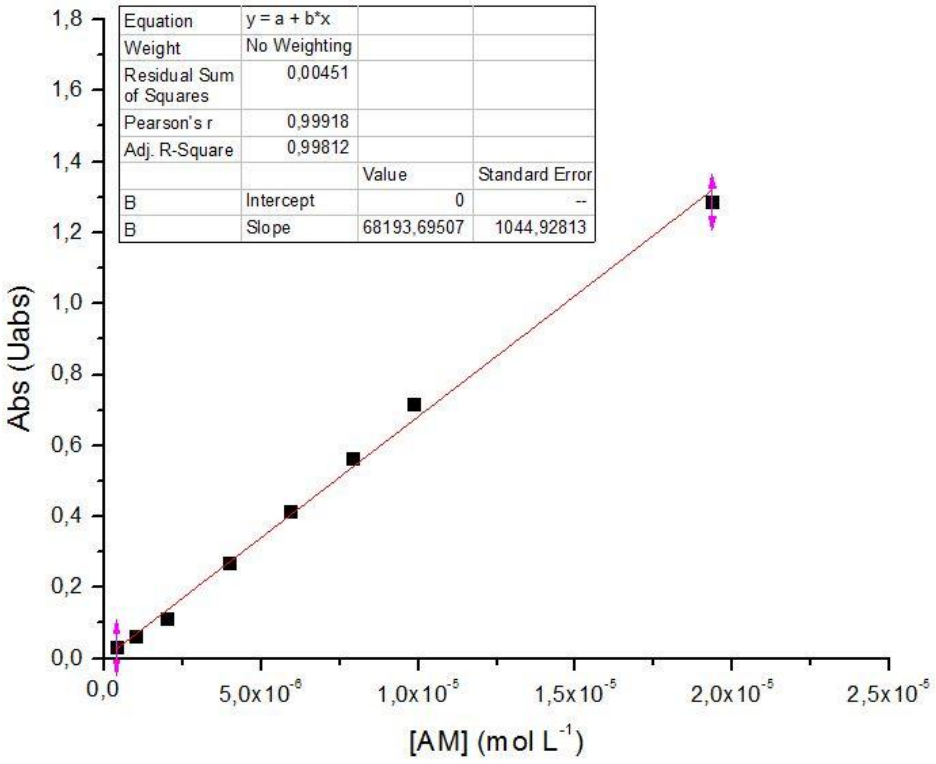
5.4. Comportamento espectrofotométrico do AM em diferentes pH e obtenção da curva padrão.

Primeiramente, avaliou-se o espectro de absorvância do AM na concentração de 1,32 x 10^{-5} mol L^{-1}, no intervalo de comprimento de onda de 400 a 750 nm nos pH 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 e 12,0 para se obter o comprimento de onda de máxima absorvância do corante em solução aquosa e verificar o efeito do pH no intervalo de 3,0 a 12,0. No espectro observou-se um máximo de absorvância em 665 nm referente aos monômeros de AM e uma banda de menor intensidade em 612 nm referente ao AM na forma de dímeros, ambos com pouca variação de absorvância na faixa de pH estudada.

O comprimento de onda de 665 nm foi o escolhido para a obtenção da curva analítica, **Figura 19**, por ser o máximo de maior absorvância da solução estoque de AM.

O coeficiente de correlação (R^2) obtido na **Figura 19** foi de 0,99812; indicando que a variável dependente, absorvância, pode ser correlacionada com a concentração do corante no intervalo de concentração estudado. O coeficiente angular da curva padrão fornece o coeficiente de absortividade molar Ɛ, e oencontrado para o do azul de metileno em solução aquosa, em 665 nm é igual a $6,8 \times 10^{-4}$ mol^{-1} L cm^{-1}.

Figura 19: Curva analítica do AM em de metileno em 665 nm.



5.5. Estudos dos sistemas envolvendo argisolo, corante e surfactantes

5.5.1. Medidas de tensão superficial

A intensidade da tensão superficial depende da natureza do líquido que estamos tratando, para a água pura a temperatura ambiente encontramos um

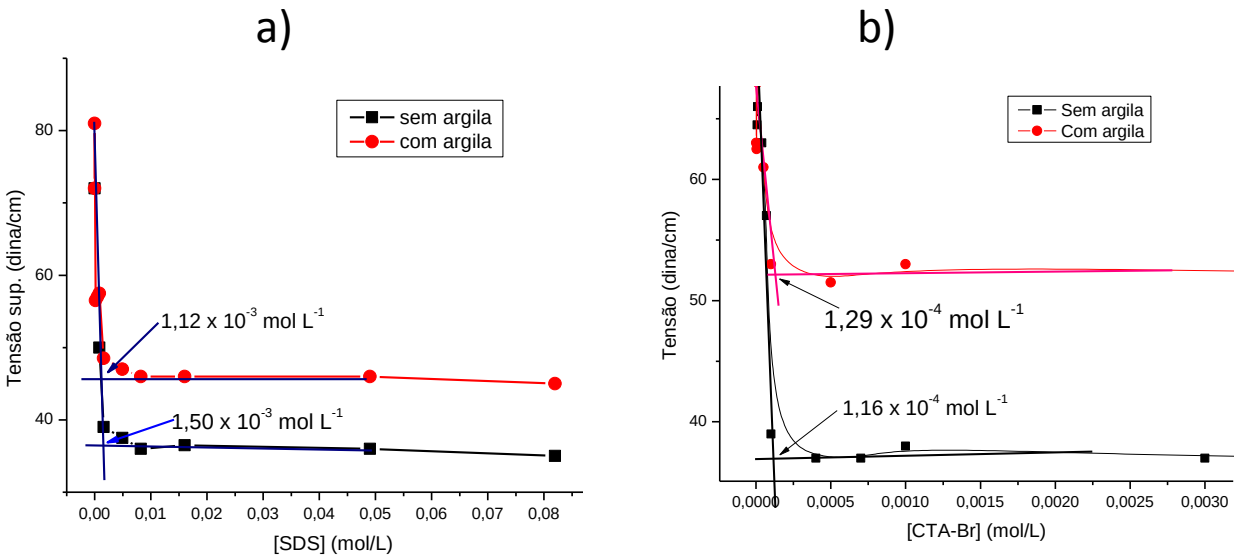
valor de 72,5 dina cm^{-1}. A adição de solo caulinítico 0,2 g L^{-1} não ocasionou variação perceptível na tensão superficial, este fato pode ser atribuído a sua baixa densidade de carga. Observa-se que SDS e CTABr são agentes de superfície ativa, causando decréscimo da tensão superficial da água com o aumento da concentração dos mesmos, **Figura 20**. Tanto SDS quanto CTABr diminuem o valor da tensão superficial da água para 36 dina cm^{-1}. A concentração de ermal ante necessária para a saturação da interface água – ar são iguais a 1,50 x 10^{-3} mol L^{-1} para o SDS e 1,16 x 10^{-4} mol L^{-1} para o CTABr; diferença essa atribuída as características dos surfactantes, tendo o CTABr cadeia hidrofóbica maior que o SDS e valores de CMC iguais a 6,46 x 10^{-4} mol L^{-1} e 8,20 x 10^{-3} mol L^{-1}, respectivamente.

Observa-se que a presença da argila reduz a concentração de SDS necessária para saturar a superfície, como apresentado no **Quadro 6**, indicando que o equilíbrio $SDS_{suspensão} \rightleftarrows SDS_{interface}$ está deslocado para a direita quando comparado ao sistema SDS/água, **Figura 20ª**, devido a repulsão causada pelas cargas negativas presente na argila.

Com relação ao sistema argila – CTABr, **Figura 20b**, verifica-se que a presença da argila aumenta a concentração de CTABr necessária para saturar a superfície, Quadro 6. Esse aumento é atribuído a quantidade de moléculas de surfactante que interage com os sítios aniônicos presentes na superfície da argila e promove a adsorção do surfactante na superfície do argissolo.

Essa adsorção permite estimar a CTC do argisolo, cujo valor é estimado pelo número de mols de surfactante adsorvidos divididos pela massa de argila e adequado para a unidade de medida padrão de medida de CTC; o valor estimado, mostrado no **quadro 6** é concordante com o encontrado na literatura para a argila caulinita e próximo ao encontrado pelo método de Kjeldahl, mostrado no **quadro 3**.

Figura 20: Tensão superficial da água e da suspensão: a) em função da concentração de SDS; b) em função da concentração de CTABr. T = 27^{0}C.



Quadro 6: Resultados das medidas de tensão superficial

Sistema	Saturação da interface (mol L^{-1})	Tensão superficial (dina cm^{-1})	CTC (meq / 100 g)
Água/SDS	1,50 x 10^{-3}	36	----------
Água/CTABr	1,16 x 10^{-4}	36	----------
Água/solo/SDS	1,12 x 10^{-3}	46	----------
Água/solo/CTABr	1,29 x 10^{-3}	53	6,5

5.5.2. Comportamento espectrofotométrico de AM na presença de surfactantes.

Realizou-se o estudo do comportamento espectrofotométrico da espécie dimérica do Azul de metileno (λ = 612 nm) em solução aquosa na presença de duas concentrações de surfactante, 1,0 x 10^{-5} mol L^{-1} e 1,5 x 10^{-4} mol L^{-1} para CTABr e 5,0 x 10^{-4} mol L^{-1} e 1,0 x 10^{-2} mol L-1 para SDS, e em concentração variável de AM. Em CTABr o valor de ε na região de 612 nm foi um pouco maior que o obtido para o azul de metileno em água, **Quadro 7**. Os dados permitem sugerir que o corante está presente na fase aquosa e que o CTABr induz a formação de dímeros do corante.

O coeficiente de absortividade molar, tanto em alta quanto em baixa concentração de SDS, apresenta menores valores que o observado em água e CTABr, **Quadro 7**. Estes dados indicam que o corante esta preferencialmente na forma monomérica em um microambiente com características diferentes da fase aquosa. O valor encontrado pode ser atribuído ao ε do monômero em 612 nm, localizado em ambiente de polaridade menor que o da água. Isso acontece em razão da interação entre as cargas negativas do grupo polar do SDS e as cargas positivas do AM e pela afinidade das cadeias hidrofóbicas (NEUMANN; GEHLEN, 1990). Para concentrações de SDS acima da CMC o AM se localiza na interface carregada micela/água do surfactante, diminuindo a viabilidade do mesmo interagir entre si e aumentando a absorvância característica da forma monomérica do azul de metileno.

Quadro 7: Valores de ε obtidos para os dímeros de azul de metileno (λ = 612 nm) em água e em presença de surfactante.

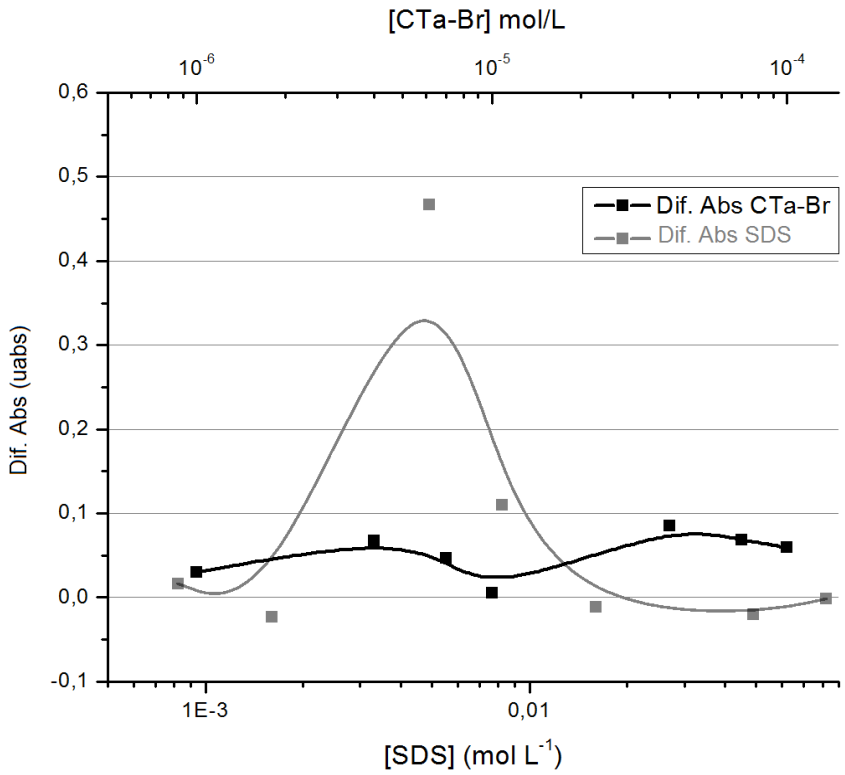
Surfactante	Ɛ (mol^{-1} L cm^{-1})	R^2
Na ausência de surfactante	40448	0,996
CTABr $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}	46236	0,993
CTABr $1,5 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}	41700	0,997
SDS $5,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}	22168	0,998
SDS $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}	27496	0,964

No estudo com a variação da concentração de surfactante e concentração fixa de corante, fez-se a subtração da absorvância do AM (665 nm) em surfactante em relação à obtida para o AM em água, **Figura 21.**

Em CTABr, a absorvância apresenta um leve aumento em relação ao obtido para o AM em água e manteve-se praticamente constante no intervalo de concentração de surfactante adicionado.

Em SDS, a absorvância diminui com a adição do surfactante. Entretanto, em regiões onde a concentração está próxima a da CMC, a absorvância aumenta significativamente, devido à redistribuição das moléculas de AM positivas nos sítios negativos dos agregados micelares, indicando que o corante fica localizado na interface micela/água do surfactante. Em altas concentrações do surfactante a absorvância decresce devido a floculação do sistema.

Figura 21: Gráfico de concentração do surfactante pela diferença das absorvâncias ($Abs_{[surfactante]}$) – $Abs_{[0mol/L]}$).

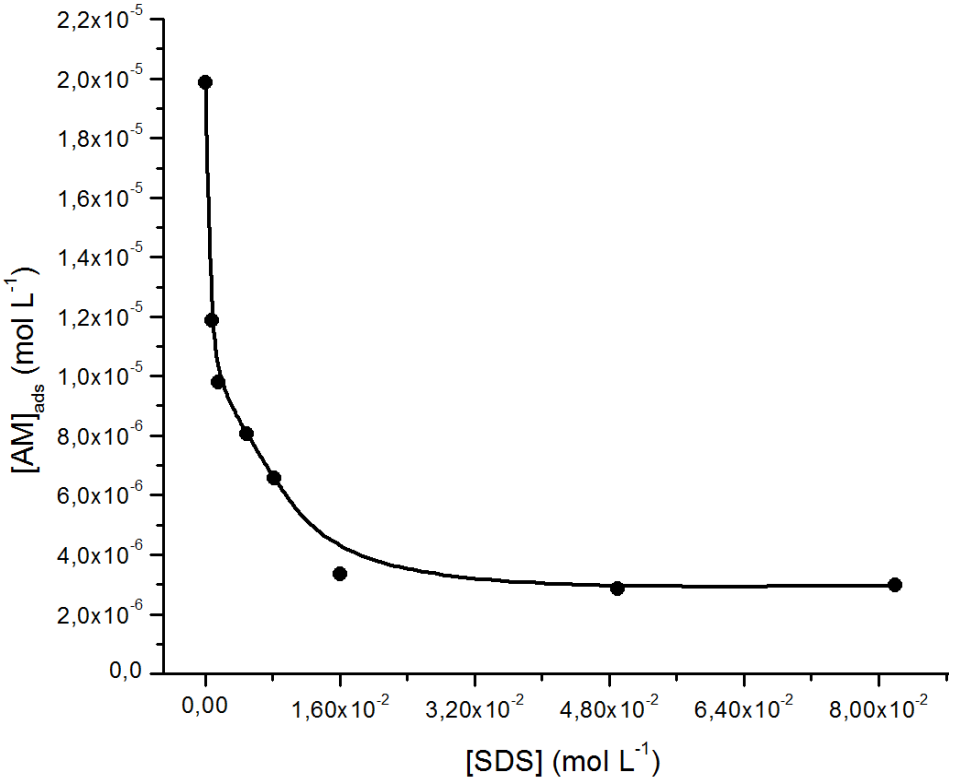


5.5.3. Interação entre AM em argisolo na presença de surfactantes

Os gráficos de adsorção de AM em argisolo pré-tratado na presença de surfactantes são mostrados nas **Figuras 22 e 24**. A concentração de AM foi fixada em 2,625 x 10^{-5} mol L^{-1} e do argisolo em 0,2 g L^{-1} para todas as amostras. A concentração do surfactante foi variada.

Na adsorção de AM em argisolo na presença de SDS, **Figura 22**, observa-se que a concentração de azul de metileno adsorvida diminui consideravelmente em alta concentração do surfactante. Sem a presença de surfactante, a concentração de AM adsorvida no argisolo é de 2,03 x 10^{-5} mol L^{-1}, e nas concentrações mais altas de SDS no ensaio, a concentração adsorvida decresce para valores da ordem de 3,16 x 10^{-6} mol L^{-1}. Esses dados indicam que o azul de metileno se adsorve preferencialmente nos sítios aniônicos do argisolo em baixas concentrações, devido à maior área superficial e sítios de adsorção da argila. Com o aumento da concentração do surfactante na suspensão o corante interage com as cargas aniônicas do surfactante e agregados de surfactante ficando solúvel na fase aquosa e indisponível para a adsorção.

Figura 22: Efeito da concentração de SDS na adsorção do AM em suspensão do argisolo caulinítico.

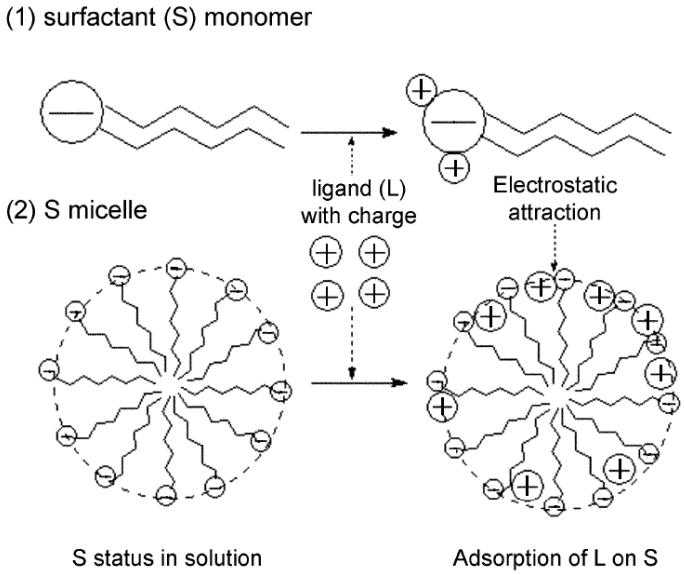


As principais interações entre o azul de metileno e o surfactante aniônico, como o SDS, são devido a interação da carga positiva do corante com a porção hidrofílica do surfactante e a interação do corante com as micelas formadas pelo surfactante, como ilustrado na **Figura 23**. Nas concentrações abaixo da concentração micelar crítica, a interações são apenas das porções polares do

surfactante com as cargas positivas do azul de metileno; e, em concentrações acima da CMC, além dessas há também interações com as micelas do surfactante (WANG, ZAO, GHAO, 2003; MYERS, 2003).

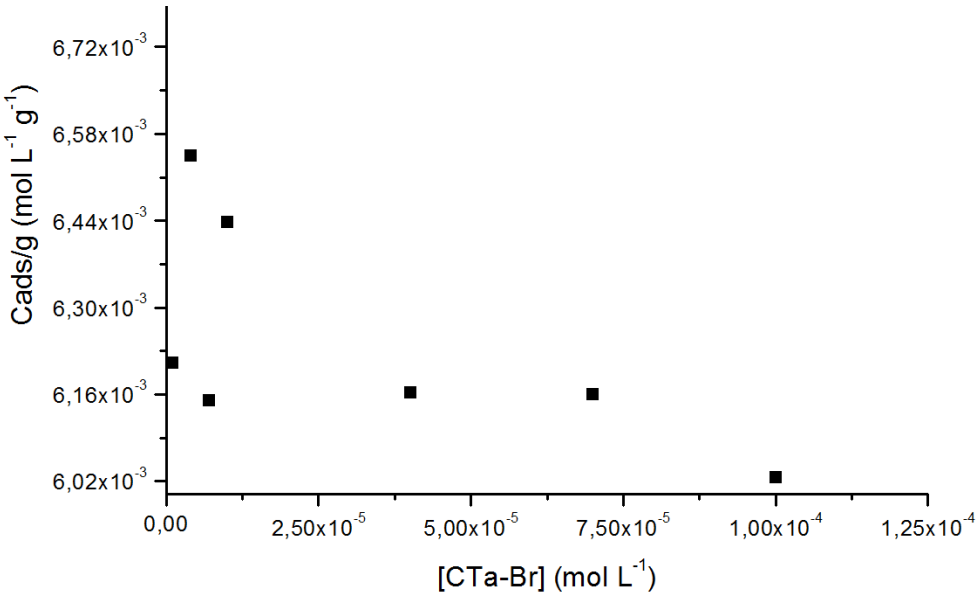
Com o aumento do número de micelas de SDS formadas aumenta a interação do AM com as micelas, com conseqüente decréscimo na concentração do corante adsorvido pelo argisolo. Observa-se que a concentração adsorvida diminuiu mais de oito vezes quando comparada a adsorção em presença de SDS abaixo da CMC.

Figura 23: Representação das interações de surfactante aniônico (S) e moléculas catiônicas (L) (WANG, ZAO, GHAO, 2003)



Nos estudos de adsorção do AM em argisolo na presença de CTABr, Figura 26, observa – se pequeno decréscimo na concentração de AM adsorvido por grama de argila. Esse comportamento é atribuído à adsorção do surfactante pelo argisolo. O brometo de cetiltrimetilamônio possui carga positiva em sua porção hidrofílica, e em solução ele é adsorvido pelos sítios aniônicos do argisolo; assim, CTABr e AM competem pelos mesmos sítios de adsorção do argisolo.

Figura 24: Azul de metileno adsorvido pela concentração de CTABr no meio.

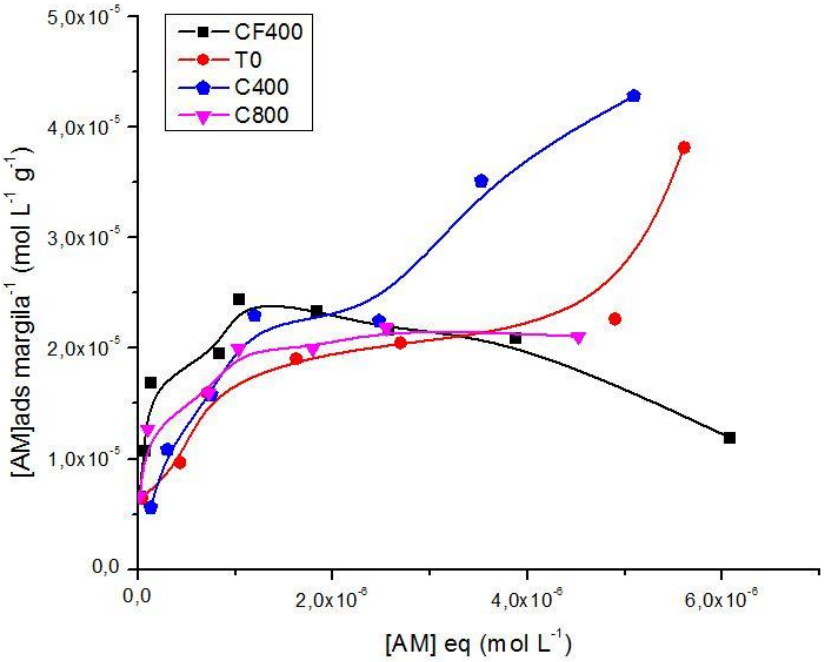


5.6. Isotermas de adsorção

As isotermas obtidas na interação de AM com os materiais, **Figura 25**, nota-se dois comportamentos distintos. T0 e C400 possuem isotermas do tipo L, com uma curva convexa no início da adsorção, seguido por um patamar de saturação da monocamada e do início do preenchimento de outra monocamada. Esse tipo de isoterma é característica de sistemas onde o adsorvente possui afinidade pelo adsorvato e o processo de adsorção é facilitado (MYERS, 2003). C400 consegue adsorver mais AM que T0, pois sua isoterma atinge um patamar de equilíbrio mais alto e a segunda camada de adsorção do corante se inicia em concentrações menores que o argisolo apenas sem calcinação.

Já os compósitos CF400 e C800 há a mudança do tipo de isoterma, ambas possuem isotermas mais próximas ao tipo C, com uma adsorção praticamente linear até atingir um patamar de equilíbrio de adsorção. Em ambos os casos, em concentrações mais altas de adsorvato, há a dessorção do AM. Isotermas do tipo C é característica de sistemas onde o adsorvente possui superfície microporosa, e um número limitado de moléculas de adsorvato consegue interagir com a superfície do adsorvente (MYERS, 2003). Por meio da isoterma é possível notar que CF400 consegue uma adsorção máxima maior que C800, adsorvendo mais AM no equilíbrio de adsorção.

Figura 25: Isotermas de adsorção de AM em T0, C400, CF400 e C800. T = 27^{0}C.



Os quatro adsorventes atingem o patamar de equilíbrio de adsorção em valores próximos, variando de 2,0 x 10^{-5} mol L^{-1}, de T0 e C800 a 2,4 x 10^{-5} mol L^{-1} para C400 e CF400. A quantidade de AM adsorvida nesse equilíbrio também é condizente com a adsorção em caulinita descrita na literatura (LEAL, DOS ANJOS, MAGRIOTIS, 2011).

5.6.1. Isotermas de Langmuir e Freundlich

De posse dos dados de adsorção em AM, **anexo 1**, aplicou-se os mesmos em modelos matemáticos propostos para as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich, a fim de entender melhor o processo adsortivo. Para tal, aplicou-se os dados de adsorção de AM em T0, C400, CF400 e C800 na equação linearizada de Langmuir e Freundlich, os parâmetros obtidos nos modelos são mostrados no **Quadro 8**.

Por meio do coeficiente de linearidade dos quadrados perfeitos, R^2, conseguimos avaliar qual dos dois modelos consegue representar melhor o processo de adsorção. Para a adsorção de AM em T0 e em C400 o modelo de Freundlich obteve maior R^2 e esse modelo se adequou mais ao processo de adsorção. Esses dados indicam que T0 e C400 possuem uma superfície mais

heterogênea e adsorção em várias camadas, que é demonstrada mais adequadamente pelo modelo de Freundlich.

Os valores de n para a adsorção em T0 e C400 demonstram a heterogeneidade do material; quanto mais distante da unidade maior a heterogeneidade do adsorvente; com n = 3,557, T0 se mostra um material com maior heterogeneidade que C400, que possui n = 1,954. Os valores de n indicam que a calcinação do argisolo diminuiu a heterogeneidade dos adsorventes.

A calcinação provocou um aumento na capacidade adsortiva, Kf, do material em relação ao material sem calcinação, onde C400 possui capacidade de 11,245 mg g^{-1} e T0 possui capacidade de 7,404 mg g^{-1}.

Para CF400 e C800 o modelo de Langmuir teve maior R^2 e melhor linearidade. Isso demonstra que CF400 e C800 tem sua adsorção melhor demonstrada pelo modelo de adsorção de Langmuir, compatível com superfícies mais homogêneas e adsorção em monocamada.

Os dois materiais apresentam constante b, que estima a capacidade máxima de adsorção em monocamada, com valores próximos. A constante de Langmuir, K_l, é maior para C800, quando comparado com CF400 e, como a relação de Langmuir, R_l, é inversamente proporcional a Kl, CF400 apresenta maior R_l quando comparada a C800.

Por meio da relação de Langmuir, verifica-se que a adsorção de AM em CF400 e C800 é favorável, com ambos os adsorventes tendo relação entre zero e um. A capacidade de adsorção, representada pelo parâmetro b na isoterma de Langmuir, são próximas e com valor similar ao obtido por T0 na isoterma de Freundlich, evidenciando que a desidroxilação não modificou a capacidade de adsorção dos adsorventes. Entretanto, C800 possui maior afinidade pelo corante do que o obtido para CF400.

Quadro 8: Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para os sistemas adsortivos estudados entre 7,49 x 10^{-7} a 4,95 x 10^{-6} mol L^{-1}. T = 27±1 ^{0}C.

	Langmuir				**Freundlich**		
	R^2	b (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2	Kf (mg g^{-1})	n
T0	0,8009	11,726	0,2975	0,4120	**0,9191**	**7,404**	**3,557**
C400	0,8298	18,055	0,5000	0,2942	**0,9578**	**11,245**	**1,954**
CF400	**0,9946**	**7,585**	**0,0015**	**0,9928**	0,3547	8,000	13,053
C800	**0,9963**	**7,639**	**0,0333**	**0,8622**	0,9164	7,867	4,7292

Com os dados de adsorção também é possível estimar a área superficial de cada um dos materiais (RABOCKAI, 1979; HANG, BRINDLEY, 1970). Para tal, aplicou-se o modelo matemático de Langmuir nos valores da adsorção até o preenchimento da monocamada do adsorvente, ou seja, nos valores de adsorção até cada adsorvente atingir o patamar na isoterma de adsorção na figura 19, cerca de 4,95 x 10^{-6} mol L^{-1}. Aplicando o modelo de Langmuir, obtém-se o valor de capacidade máxima de adsorção, Qm, e com esse valor é possível estimar a área superficial do material por meio da seguinte equação (RABOCKAI, 1979):

$$A_{sup} = Q_m \cdot V_m \cdot N_A \cdot 10^{-20} \quad \textbf{(8)}$$

Onde A_{sup} é a área superficial do material, em m^2 g^{-1}; Qm é a quantidade do adsorvato adsorvida, em mol L^{-1} g^{-1}; V_m é o volume ocupado por uma molécula de adsorvato, dado em $Å^2$; e N_A é o número de Avogadro. No caso da adsorção com azul de metileno, seu volume molar é estimado na literatura entre 130 e 135 $Å^2$, e o número de Avogadro é 6,022 x 10^{23} (HANG, BRINDLEY, 1970).

Os valores obtidos na aplicação do modelo de Langmuir estão dispostos no **Quadro 9**. A correlação de linearidade de Langmuir foi satisfatória em todas as adsorções no intervalo estudado, e maiores do que suas correspondentes no modelo de Freundlich.

É possível notar que a adsorção nos materiais que sofrem desidroxilação, CF400 e C800, são mais favoráveis. As constantes de equilíbrio de Langmuir, que leva em conta parâmetros termodinâmicos, desses materiais são maiores do que as de C400 e T0. A adsorção mais favorável dos materiais desidroxilados

também é evidenciada na isoterma de adsorção, com os primeiros pontos da curva de adsorção de CF400 e C800 mais favoráveis.

Quadro 9: Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich aplicados à concentração de AM inicial entre 7,49 x 10^{-7} a 4,95 x 10^{-6} mol L^{-1}.

	Langmuir				**Freundlich**		
	R^2	Qm (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2	Kf (mg g^{-1})	n
T0	**0,9668**	**7,247**	**9,870**	**0,0601**	0,8991	7,453	3,182
C400	**0,9747**	**8,737**	**6,903**	**0,0838**	0,9012	9,763	2,048
CF400	**0,9922**	**7,268**	**80,462**	**0,0063**	0,8665	8,712	4,298
C800	**0,9884**	**7,081**	**25,173**	**0,0245**	0,9376	7,580	4,361

A área superficial calculada está disposta no **Quadro 10**. Os valores de área superficial da caulinita são condizentes com os encontrados na literatura, que variam de 11 a 19 m^2 g^{-1} (LEAL, DOS ANJOS, MAGRIOTIS, 2007; GHOSH, BHATTACHARYYA, 2002; BELVER, MUÑOZ, VICENTE, 2002; SPERNICK et al, 2011; HANG, BRINDLEY, 1970). A área de T0, CF400 e C800 pouco varia, com os valores se situando entre 17,33 e 17,79 m^2 g^{-1}, ou entre 18,00 e 18,47 m^2 g^{-1}, evidenciando que a desidroxilação pouco modifica a área superficial dos materiais. O motivo da variação da área superficial específica em da variação do volume molar de AM encontrado na literatura.

Já C400 apresenta um aumento na área superficial, provocando o aumento na adsorção de azul de metileno observados tanto na isoterma quanto nos modelos de adsorção. Esse aumento se deve a ausência de resíduos de matéria orgânica e outros materiais agregados a caulinita, esses materiais que não foram removidos no pré-tratamento são eliminados na calcinação.

Quadro 10: área superficial específica estimada.

Material	Área superficial específica (m^2 g^{-1})
T0	17,74 a 18,35
C400	21,38 a 22,21
CF400	17,79 a 18,47
C800	17,33 a 18,00

6. Conclusão

A calcinação do argisolo causa modificações na caulinita presente no argisolo.

A calcinação do argisolo a 400 ^{0}C sem fibra não provoca a desidroxilação da caulinita. Isso é evidenciado pela manutenção da cristalinidade e das ligações químicas na difratometria de raios X e na espectrofotometria na região do infravermelho, respectivamente, que demonstram que o material não mudou de fase.

A desidroxilação e mudança de fase da caulinita para metacaulinita acontece apenas no argisolo calcinado com fibra a 400 ^{0}C e no argisolo calcinado a 800 ^{0}C. A energia liberada pela mineralização da fibra de cana-de-açúcar consegue realizar o processo de mudança de fase em temperaturas menores quando comparado à calcinação apenas do argisolo e ambos os materiais possuem as mesmas caraterísticas cristalinas e de ligações químicas. Os estudos de adsorção também sinalizam padrões similares para ambos os materiais.

Nos estudos de variação de tempo e quantidade de fibra de cana-de-açúcar na calcinação, foi possível observar que ambos influenciam a desidroxilação da estrutura; que as três mudanças nas ligações químicas, a desidroxilação, a mudança de coordenação dos átomos de alumínio e a amorficidade maior do material acontecem concomitantemente; e que as condições ótimas para o processo foram razões fibra:solo acima de 1:2 e o tempo de calcinação de 3 horas.

As isotermas e os modelos de adsorção exemplificam a diferença desses materiais. A mudança no formato da isoterma em CF400 e C800 para o tipo C, característico de adsorventes microporosos, evidencia a ausência de espaço interlamelar característico da metacaulinita.

As isotermas mostram também que a calcinação do argisolo a 400 ^{0}C com fibra e a 800 ^{0}C possuem processos adsortivos parecidos, pois CF400 e C800 possuem a mesma classificação de formato de isoterma, bem como ambas seguem o modelo de isoterma de Langmuir e com capacidade máxima de

adsorção parecidas, sendo diferenciadas apenas pelo parâmetro termodinâmico K_L.

T0 e C400 seguem o modelo de isoterma de Freundlich, mas tanto o parâmetro termodinâmico Kf quanto o parâmetro da heterogeneidade do material, n, são diferentes, demostrando que a calcinação do argisolo a 400 ^{0}C altera sensivelmente a heterogeneidade do material e melhora sensivelmente a adsorção no ponto de vista termodinâmico.

As modificações com surfactantes resultaram em um desfavorecimento da adsorção do corante Azul de Metileno no argisolo. A adição de CTABr e SDS influenciam decisivamente no processo de adsorção, resultando em uma melhor adsorção do corante quando comparada com o argisolo pré-tratado sem modificação. Era esperado que a adsorção aumentasse devido à apolaridade criada pela modificação com surfactantes. Entretanto, alguns efeitos, como a interação com o surfactante no caso do SDS e a competição pelos sítios do argilossolo no caso do CTABr, influenciaram mais do que a partição apolar que os surfactantes criam nas superfícies de adsorção e desfavorecem a adsorção do corante.

6.1. Perspectivas futuras

Nos que tange a caracterização, serão realizadas análises de microscopia eletrônica, a fim de se examinar a superfície e arranjo dos novos materiais calcinados, bem como estudos de cinética de adsorção de AM do argisolo caulinítico e dos novos materiais.

Dentre os estudos a serem conduzidos com metacaulinita, serão realizados estudos de adsorção de AM em presença de surfactantes, e uma avaliação da quantidade de calor e energia envolvida no processo de mudança de fase da caulinita para metacaulinita, com e sem fibra, em escala maior.

Será realizada a aplicação da metacaulinita obtida pela calcinação com fibra na ativação ácida, a fim de comparar os efeitos com a metacaulinita obtida pela calcinação tradicional.

7. Referências

AL-GHOUTIi, M. A., KHRAISHEH, M. A. M., ALLEN, S. J., AHMAD, M. N. **The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth.** Journal of Environmental Management, v.69, 229–238, 2003.

ALBERTINI, S., CARMO, L. F., PRADO FILHO, L. G. **Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.27(1), 113-118, 2007.

ATUN, G., TUNÇAY, M., HISARLI, G., TALMAN, R. Y., HOŞGÖRMEZ, H. **Adsorption equilibria between dye and surfactant in single and binary systems onto geological materials.** Applied Clay Science, v.45, 254–261, 2009.

BAIRD, C. **Environmental Chemistry.** Editor W. H. Feeman and Compagny, 1ª edição, 1995.

BELVER, C., MUÑOZ, M. A. B., VICENTE, M. A. **Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions**. Chemical Materials, v. 12, 2033-2043, 2002.

BENHALAL, E., ZAHEDI, G., SHAMSAEI, E., BAHADORI, A. **Global Strategies and Potentials to Curb CO2 Emissions in Cement Industry**. Journal of Cleaner Production, v. 51, p. 142-161, jul. 2013.

BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G. **Handbook of Clay Science: volume 1**, Editora Elsevier, 1ª edição, 2006.

BIELSKA, M., SOBCZYNSKA, A., PROCHASKA, K. **Dye–surfactant interaction in aqueous solutions**. Dyes and Pigments. V.80, 201–205, 2009.

BROWN, G. **The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals.** Editora Jarrols and Sons Ltd., 1ª edição, 1961.

BRUCH, L. W., COLE, M. W., ZAREMBA, E. **Physical Adsorption – Forces and Phenomena.** Editora Claredon Press andOxford University Press, 1997.

CHAVES, K. O., MONTEIRO, C. R. L., MUNIZ, C. R., GOMES, R. B., BUARQUE, H. L. de B. **Adsorção de índigo carmim em biomassas mortas de aspergillus niger.** Engenharia Sanitária Ambiental, v.13, 351–355, 2008.

CHEN, C.Y., LAN, G. S., TUAN, W. H. **Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina**. Journal of the European Ceramic Society, v. 20, 2519-2525, 2000.

CHIOU M. S., LI, H. Y. **Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads.** Journal of Hazardous Materials, v.93(2), 233–48, 2002.

CHOWDHURY, S., MISHRA, R., SAHA, P., KUSHWARA, P. **Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk.** Desalination, v.265, 159–168, 2011.

COELHO S. T. **Mecanismos para implementação da co-geração de eletricidade a partir de biomassa: um modelo para o Estado de São Paulo**. 1999. 278 f. Tese (Doutorado) – Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Séries históricas de área plantada, produtividade e produção, relativas às safras 2005/06 a 2014/15 de cana-de-açúcar.** Brasília: Conab, 2015.

CRESPI, M. S., MARTINS, Q. V., ALMEIDA, S., BARUD, H. S., KOBELNIK, M., RIBEIRO, C.A. **Characterization and ermal behavior of residues from industrial sugarcane processing**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.106, 753–757, 2011.

CRINI, G., **Non Conventional Low – cost absorbents for dye removal a review.** Bioresource Technology, v.97(9), 1601 – 1085, 2005.

DALLAGO, M.R., SMANIOTTO, A., OLIVEIRA, A.C.L. **Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso.** Química Nova, v.28, 433 – 437, 2005.

ELKADY, M. F., IBRAHIM, A. M., EL-LATIF, M. M. A. **Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads.** Desalination, v.278, 412–423, 2011.

ERNESTO, V.A.R.T.; **Caracterização térmica do bagaço da cana-de-açúcar visando a aplicação energética**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". 2009.

FERREIRA, M. M., FERNANDES, B., CURI, N. **Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de latossolos da região sudeste do Brasil.** Revista Brasileira de Ciências do Solo, v.23**,** 515–524, 1999.

GEORGIOU, P., WALTON, J., SINITZIS, J. **Surface modification of pyrolyzed carbon fibres by cyclic voltammetry and their characterization with XPS and dye adsorption.** Electrochimica Acta, v.55, 1207–1216, 2010.

GHOSH, D., BHATTACHARYYA, K. G. **Adsorption of methylene blue on kaolinite.** Applied Clay Science, v.20(2)**,** 295–300, 2002.

GÖK, Ö.; ÖZCAN, A.; ERDEM, B.; ÖZCAN, A. S. **Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 317(1-3), 174–185, 2008.

GONEN, Y., RYTWO, G. **Using the dual-mode model to describe adsorption of organic pollutants onto an organoclay.** Journal of Colloid and Interface Science, v.299, 95–101, 2006.

GRIM, R. E. **Applied Clay Mineralogy.** Editora McGraw-Hill Book Company Inc. 1ªedição, 1962.

GUARATINI, C.C.I., ZANONI, M.V.B. **Corantes Têxteis.** Química Nova, v.23(1), 71 – 78, 2000.

GÜRSES, A., KARACA, S., AKSAKAL, F., AÇIKYILDIZ, M. **Monomer and micellar adsorptions of CTAB onto the clay/water interface.** Desalination, v.264, 165–172, 2010.

HANG, P. T., BRINDLEY, G. W. **Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII)** Clays and Clay Minerals, V.18, 203-212, 1970.

IMMICH, A.P.S., **Remoção de corantes de efluentes de indústrias têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente.** Dissertação de Mestrado em química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

JACINTHO, A. O., CATANI, R. A., PIZZINATO, A. A. **Determinação do teor total de cobre, ferro, alumínio, manganês e fósforo do solo.** Anais da Escola Superior Agricola “Luiz Queiroz”, v.26**,** 157–172, 1969.

KANAAN, N., SUNDARAM, M. M**. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons — a comparative study**. Dyes and Pigments, v.51**,** 25–40, 2001.

KIHARA, Y. ; SHUKUZAWA, J. K. **Contribuição do Estudo de Pozolanas no Brasil.** Cerâmica, São Paulo, v. 28, n. 145, 15-24, 1982.

KRYSZTAFKIEWICZ, A., BINKOWSKI, S., JESIONOWSKI, T. **Adsorption of dyes on a silica surface.** Applied Surface Science, v.199**,** 31–39, 2002.

KUGLER, R. L.; PASHIN, J. C. **Reservoir heterogeneity in Carter Sandstone. North Blowhorn Creek oil unit and vicinity, Black Warrior Basin, Alabama**, 1ª ed., Tuscaloosa: Association for Information and Image Management, 1994.

LEAL, P. V. B., DOS ANJOS, J. P., MAGRIOTIS, Z. M. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa.** Jornal de Biotechnologia e Biodiversidade, v.2**,** 38–42, 2011.

LEE, S. M., TIWARI, D. **Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview.** Applied Clay Science, v.59-60, 84–102, 2012.

LINHARES, L. A., EGREJA FILHO, F. B., IANHEZ, R., SANTOS, E. A. **Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros.** Revista Tecnológica, v.17, 49-60, 2008.

LIU, D. B., WEN, L., NAKATA, K., ZHAO, X., LIU, S., OCHIAI, T., MURAKAMI, T. FUJISHIMA, A. **Polymeric Adsorption of Methylene Blue in TiO2 Colloids—Highly Sensitive Thermochromism and Selective Photocatalysis**. Chemistry – A European Journal, v.18(40), 12705–12711, 2013.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. **Supplementary Cementitious Materials**. Cement and Concrete Research, v.41(12), 1244-1256, 2011.

MARCO-BROWN, J. L.; ARECO, M. M.; TORRES SÁNCHEZ, R. M.; DOS SANTOS AFONSO, M. **Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: Kinetic and equilibrium studies.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 449, 121–128, 2014.

MCNAUGHT, A. D., WILKINSON, A. **Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book**. Editora Blackwell Science, 2ª edição, 1997.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. **Desafios da acidez na catálise em estado sólido**. Química Nova, v.32, 538-542, 2009.

MOUSAVI, H. Z., SEYEDI, S. R. **Kinetic and equilibrium studies on the removal of Pb (II) from aqueous solution using nettle ash.** Journal of the Chilean Chemical Society, v.55(3), 307-311, 2010.

MUKHERJEE, I., MOULIK, S. P., RAKSHIT, A. K. **Tensiometric determination of Gibbs surface excess and micelle point: A critical revisit.** Journal of Colloid Interface Science, v.394, 329–336, 2013.

MYERS, D. **Surfaces, interfaces colloids – Principles and Appications**. Editora JW Sons, 16ª edição, 2003.

NASCIMENTO, L. A. S., ANGÉLICA, R. S., COSTA, C. E. F., ZAMIAN, J. R., ROCHA FILHO, G. N. **Comparative study between catalysis for esterification prepared from kaolins**. Applied Clay Science, v.51, 267-273, 2011.

NEUMANN, M. G., GEHLEN, M. H. **The Interaction of Cationic Dyes with Anionic Surfactants in the Premicellar Region**. Journal of Colloid and Interface Science. V.135, 209–217, 1990.

OKADA, K.; SHIMAI, A.; TAKEI, T.; HAYASHI, S.; YASUMORI, A.; MACKENZIE, K. J. D. **Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method.** Microporous and Mesoporous Materials, v.21, 289-296, 1998.

OZCAN, A., OMEROĞLU, C., ERDOĞAN, Y., OZCAN, A. S. **Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19.** Journal of Hazardous Materials, v.140,173–9, 2007.

OZDEMIR, O., ARMAGAN, B., TURAN, M., ÇELIK, M. S. **Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals**. Dyes and Pigments. V.62, 49–60, 2004.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; **Introduction to Spectroscopy; A guide for studants of Organic Chemistry**. Sauders College, Philadelphia, 1979.

PERISSINOTO, M., LENARDA, M., STORARO, L., GANZERLA, R. **Solid acid catalysts fron clays: Acid leached metakaolin as isopropanol dehydration and 1-butene isomerization catalyst.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.121, 103-109, 1997.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies.** Editora da organização dos estados americanos, 1ª edição, 1979.

RAFATULLAH, M., SULAIMAN, O., HASHIM, R., AHMAD, A. **Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review.** Journal of Hazardous Materials, v.177**,** 70–80, 2010.

RASHIDI-ALAVIJEH, M., JAVADIAN, S., GHARIBI, H., MORADI, M., TEHRANI-BAHGA A. R., SHAHIR, A. A. **Intermolecular interactions between a dye and cationic surfactants: Effects of alkyl chain, head group, and counterion**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. V.380, 119–127, 2011.

SALLEH, M. A. M., MAHMOUD, D. K., KARIM, W. A. W. A., IDRIS, A. **Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review.** Desalination v.280**,** 1–13, 2011.

SANTI, A. M. M. **O Emprego de Resíduos Como Combustíveis Complementares na Produção de Cimento na Perspectiva da Energia, da Sociedade e do Meio Ambiente: estudo de caso: Minas Gerais no período 1980-1997**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

SANTOS, M. L., LIMA, O. J., NASSAR, E. J., CIUFFI, K. J., CALEFI, P. S. **Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica.** Quimica Nova, V. 34(3), 507-511, 2011.

SATISHKUMAR, P., ARULKUMAR, M., PALVANNAN, T. **Utilization of agro-industrial waste Jatropha curcas pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR).** Journal of Cleaner Products, v.22, 67–75, 2012.

SCOTTI, R., LIMA, E. C., BENEVUTTI, E. V., PIATNICKI C. M. S., DIAS, S. L. P., GUSHIKEN, Y., KUBOTA, L. TL. **Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO2 e SiO2/TiO2: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. Química Nova.** V. 29(2), 208–212, 2006.

SHVARZMAN, A., KOVLER, K., GRADER, G. S., SHTER, G. E. **The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite**. Cement and concrete Research, v. 33, 405-416, 2003.

SILVA, M. S., SANTANA, G. P. **Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção**. Scientia Amazonia, v. 2, n.3, 54-70, 2013.

SILVA, T. C. **Tratamento de efluentes têxteis por adsorção em argilas e terra de filtro usadas.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Departamento de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco, 2008.

SILVA JR., J. Z. R, MIRA, M. A. S., FONSECA, R. S., SANTOS FILHO, W. M. **Concreto de alto desempenho em estacas tipo raiz**. Traços (UNAMA), v. 11, 33-46, 2009.

SMITH, J. A., SURVEY, U. S. G., ROAD, B. T., TRENTON, W., JAFF, P. R. **Comparison of Tetrachloromethane Sorption to an Alkylammonium-Clay and an Alkyldiammonium-Clay**. Enviromental Science Technology, v.25, 2054–2058, 1991.

SMITH, J. A., GALAN, A. **Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water**. Environmental Science and Technology, v.29, 685–92, 1995.

SODRÉ, F. F., LENZI, E., COSTA, A. C. S. **Utilização de Modelos Físico-Químicos de Adsorção no Estudo do Comportamento do Cobre em Solos Argilosos**. QuimICA Nova, V.24(3), 324-330, 2001.

SPERNICK, S., RAITERI, P., MARKS, N., WRIGHT, K. **Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin – a molecular dynamics study.** Journal of Material Chemistry, v.21, 2118-25, 2011.

SUGUIO, K. **Introdução à Sedimentologia.** Editora EDUSP, São Paulo, p. 317, 1973.

TOTLAND, C., LEWIS, R. T., NERDAL, W. **1H NMR relaxation of water: A probe for surfactant adsorption on kaolin.** Journal of Colloid Interface Science. V.363, 362–370, 2011.

TSENG, R.-L., TSENG, S.-K., WU, F.-C. **Preparation of high surface area carbons from Corncob with KOH etching plus CO2 gasification for the adsorption of dyes and phenols from water.** Colloids Surfaces A Physicochemistry Engineering, v.297**,** 69–78, 2006.

VAN OSS, H. G.; PADOVANI, A. C. Cement Manufacture and the Environment: part II: environmental challenges and opportunities. Journal of industrial Ecology, v. 3, n. 1, p. 93–126, 2003.

VARGAS, A. S., MASUERO, A. B., VILELA, A. C. F. **Investigations on the use of electric-arc furnace dust (EAFD) in pozzolan-modified portland cement I (MP) pastes**. Cement and Concrete Research, v.36, 1833-1841, 2006.

WANG, H., GAO, H., ZHAO, J. **Interaction of Indigo Carmine with Cetyltrimethylammonium Bromide and Application to Determination of Cationic Surfactant in Wastewater**. Bulletin of Korean Chemistry Society, v.24, 1444–1448, 2003.

YANG, Y., HAN, S., FAN, Q., UGBOLUE, S. C. **Nanoclay and Modified Nanoclay as Sorbents for Anionic, Cationic and Nonionic Dyes**. Textile Research Journal. V.75, 622–627, 2005.

YILMAZ, A. E., BONCUKCUOĞLU, R., KOCAKERIM, M., KARAKAŞ, İ. H. **Waste utilization: The removal of textile dye (Bomaplex Red CR-L) from aqueous solution on sludge waste from electrocoagulation as adsorbent.** Desalination, v.277, 156–163, 2011.

ZHU, L., CHEN, B., SHEN, X. **Sorption of Phenol , p-Nitrophenol , and Aniline to Dual-Cation Organobentonites from Water**. Enviromental Science and Technology, v.34, 468–475, 2000.

Anexo I: dados das isotermas de adsorção de AM nos materiais modificados.

Quadro I: Resultados obtidos no estudo de adsorção de azul de metileno a) no argisolo tratado e em b) C400 c) CF400 d) C800. T=27ºC.

Quadro I a)

T0		
[AM] inicial (mol L^{-1})	[AM] equilíbrio (mol L^{-1})	[AM] adsorvida / massa de adsorvernte (mol L^{-1} g^{-1})
$7,49 \times 10^{-7}$	$4,10 \times 10^{-8}$	$6,44 \times 10^{-6}$
$1,99 \times 10^{-6}$	$4,31 \times 10^{-7}$	$9,67 \times 10^{-6}$
$2,98 \times 10^{-6}$	$7,12 \times 10^{-7}$	$1,59 \times 10^{-5}$
$3,77 \times 10^{-6}$	$1,63 \times 10^{-6}$	$1,90 \times 10^{-5}$
$4,95 \times 10^{-6}$	$2,69 \times 10^{-6}$	$2,05 \times 10^{-5}$
$7,39 \times 10^{-6}$	$4,90 \times 10^{-6}$	$2,26 \times 10^{-5}$
$9,80 \times 10^{-6}$	$5,61 \times 10^{-6}$	$3,81 \times 10^{-5}$

Quadro I b)

C400		
[AM] inicial (mol L^{-1})	[AM] equilíbrio (mol L^{-1})	[AM] adsorvida / massa de adsorvernte (mol L^{-1} g^{-1})
$7,49 \times 10^{-7}$	$1,30 \times 10^{-7}$	$5,63 \times 10^{-6}$
$1,99 \times 10^{-6}$	$3,01 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^{-5}$
$2,98 \times 10^{-6}$	$7,51 \times 10^{-7}$	$1,58 \times 10^{-5}$
$3,77 \times 10^{-6}$	$1,20 \times 10^{-6}$	$2,29 \times 10^{-5}$
$4,95 \times 10^{-6}$	$2,47 \times 10^{-6}$	$2,25 \times 10^{-5}$
$7,39 \times 10^{-6}$	$3,52 \times 10^{-6}$	$3,51 \times 10^{-5}$
$9,80 \times 10^{-6}$	$5,09 \times 10^{-6}$	$4,28 \times 10^{-5}$

Quadro I c)

CF400		
[AM] inicial (mol L^{-1})	[AM] equilíbrio (mol L^{-1})	[AM] adsorvida / massa de adsorvernte (mol L^{-1} g^{-1})
$7,49 \times 10^{-7}$	$1,50 \times 10^{-8}$	$6,67 \times 10^{-6}$
$1,25 \times 10^{-6}$	$6,10 \times 10^{-8}$	$1,08 \times 10^{-5}$
$1,99 \times 10^{-6}$	$1,30 \times 10^{-7}$	$1,69 \times 10^{-5}$
$2,98 \times 10^{-6}$	$8,27 \times 10^{-7}$	$1,96 \times 10^{-5}$
$3,77 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-6}$	$2,44 \times 10^{-5}$
$4,46 \times 10^{-6}$	$1,83 \times 10^{-6}$	$2,34 \times 10^{-5}$
$4,95 \times 10^{-6}$	$2,56 \times 10^{-6}$	$2,17 \times 10^{-5}$
$6,17 \times 10^{-6}$	$3,87 \times 10^{-6}$	$2,09 \times 10^{-5}$
$7,39 \times 10^{-6}$	$6,07 \times 10^{-6}$	$1,19 \times 10^{-5}$

Quadro I d)

C800		
[AM] inicial (mol L^{-1})	[AM] equilíbrio (mol L^{-1})	[AM] adsorvida / massa de adsorvernte (mol L^{-1} g^{-1})
$7,49 \times 10^{-7}$	$1,90 \times 10^{-8}$	$6,64 \times 10^{-6}$
$1,99 \times 10^{-6}$	$1,01 \times 10^{-7}$	$1,27 \times 10^{-5}$
$2,98 \times 10^{-6}$	$7,28 \times 10^{-7}$	$1,60 \times 10^{-5}$
$3,77 \times 10^{-6}$	$1,04 \times 10^{-6}$	$1,99 \times 10^{-5}$
$4,46 \times 10^{-6}$	$1,79 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^{-5}$
$6,17 \times 10^{-6}$	$2,55 \times 10^{-6}$	$2,18 \times 10^{-5}$
$7,39 \times 10^{-6}$	$4,52 \times 10^{-6}$	$2,11 \times 10^{-5}$

Anexo 2: Artigo para submissão:

THERMAL STUDY AMAZONIAN RAINFOREST CLAY SOIL TREATED AND MODIFIED WITH FIBER OF SUGARCANE

Matheus Antonio da Silva[1], Fernando Luís Fertonani[1], Iêda Ap. Pastre[1]
[1]*IBILCE-UNESP, S. J. do Rio Preto, SP, Brazil*
+55(17)3221 2357 pastre@ibilce.unesp.br; www.ibilce.unesp.br

Abstract

The present work describes changes in samples of the Amazonian region kaolinitic clay soil by heat treatment at different temperatures and in presence of sugarcane fiber. The claysoil was pre-treated with acid attack, exchange of cations and calcination at 400 ^{0}C with and without fiber. The solids was characterized by X-ray diffraction, spectroscopy in the infrared region and in thermal analysis. In sample without calcination only the presence of clay and quartz kaolinite was observed. Through thermal analysis, the energy released by the fiber is sufficient to cause changes in kaolinite structure at lower temperatures relative to the same without fiber, promoting its dehydroxylation in softer environmental conditions. Samples calcined at 400 ^{0}C with fiber was dehydroxilated , causing phase change of the kaolinite present in clay soil to metakaolin, while clay soil calcined at 400 ^{0}C without fiber maintaining the characteristic ordering of kaolinite. The studies of variation in time of calcination and ratio fiber:clay soil notes that both have influence in dehydroxylation. Rates of fiber:clay soil larger than 1:2 and three hours are the best conditions for the formation of metakaolin in these conditions.

Keywords: Clay Soil. Kaolinite. Metakaolin. Dehydroxilation. Calcination. Thermal Analysis.

1. INTRODUCTION

Amazonian clay soils are derived from changes in aluminum silicates, particularly feldspar, precursor of kaolinite, and formed by the action of weathering [1]. Widespread in most tropical areas of acid soils, kaolinite is a clay mineral with each unit cell having one tetrahedral layer of silica and one octahedral layer of alumina [1,2]. Due to its structural characteristics, kaolinite clays have a high degree of passivity for chemical reactions, and have structural change when heated to high temperatures [2].

Between 600 and 850 ^{0}C approximately kaolinite undergoes the process of dehydroxylation of aluminum octahedra, particularly those located close to the interlayer space, making alumina migrate and cause structural disorder of kaolinite, giving a new phase, amorphous in the X-ray diffraction, the metakaolin [3,4]. Although with some disorder, metakaolin remains with traces of structure 1:1 derived from kaolinite, with silicon tetrahedra maintaining partially its ordered structure and the octahedral layers have disassembled due to change of aluminum coordination from six- to four- or five-fold [5]. There's no longer interlayer space in metakaolin and aluminum and silicon structures are closely linked. Metakaolin has a higher reactivity compared with kaolinite, mainly due to four- or five-fold coordinated aluminum atoms, forming reactive sites on surface of the material and promoting chemical modifications more easily [6].

The metakaolin is widely used as a cement additive in construction, containing pozzolanic activity and other chemical properties that increase the lifespan of cement structure [7,8]. It is also used for production of polymers and coating of wires and electric structures [9]. Many studies have been conducted using metakaolin as precursor of different types of zeolites [10] and as a basis for heterogeneous catalysts [9,11].

The fiber of sugarcane is the solid residue derived from sugar cane plant for production of sugar, alcohol and other derivatives. Chemically it is composed of cellulose, hemicellulose and lignin, 45%, 25% and 25%, respectively, based on the dry mass of fiber [12]. Although considered one of the major waste of agricultural industry, it is widely used in other activities, particularly on power generation by thermochemical conversion, due to its high heat of combustion [13].

This work aims to study the structural changes in Amazonian rainforest kaolinitic clay soil by heat treatment in the presence of sugar cane fiber.

3. MATERIALS AND METHODS

MATERIALS

The sample of clay soil was collected near the BR-174 (Manaus - Boa Vista highway), state of Amazonas, Brazil. Its was pretreated by performing attack with hydrochloric acid and after exchange cations with sodium chloride. The resulting solid was washed and dried in a kiln.

The fiber cane was collected in a sugarcane mill in region of Sao Jose Rio Preto, São Paulo, Brazil, after grinding to remove the saccharose. The fiber was washed with deionized water to remove sugars and other impurities, air dried and triturated mechanically. This study used sugar cane fibers with dimensions less than 250 microns.

Two samples of calcined materials were based on clay soil pretreated and sugarcane fiber processed. A sample contained only clay soil (C400) and another sample contained mixture of clay soil and fiber ratio fiber:clay of 1:1 in mass ratio (CF400), both were calcined in a muffle at 400 °C for three hours after it has reached the desired temperature. Clay soil sample was calcined at 800 ^{0}C for three hours (M800) for the purpose of obtain complete dehydroxylation of material, after characterization, used as reference of material 100% dehydroxylated.

STUDY OF MASS FIBER INFLUENCE AND CALCINATION TIME

In order to study the influence of both parameters, were calcined mixtures of clay soil and fiber at 400 ^{0}C in different ratios of fiber:clay afnd different times of calcination, with subsequent analysis of each calcined material in IR. Ratios of fiber:clay studied were 1:4; 1:2; 3:4 and 1:1 and the range of calcination times were 1.5 to 3 hours. In the analyzes conducted by IR the 3690 cm^{-1} wavenumber was used as to measure the dehydroxylation process. 3690 cm^{-1} represents O-H bond vibration of the outer surface layer of kaolinite [2,14], increases in relative transmittance of materials in that specific band means lower vibration in O-H bonds and a dehydroxylation process more advanced [14].

CARACHTERISATION

Qualitative analysis of materials were made by X-ray diffractometry (XRD) and by spectrophotometry in the infrared (FTIR-ATR). Analyses of (XRD) were conducted in Mini Flex II X-Ray Difractometer - Rigaku®, and analyzes were performed under Cu Ka = 1.54184Å angle incidence to the surface (2θ) 5-65^0, resolution 0.01, 30 kV and 15 mA.

The samples were analyzed by FTIR-ATR performed in infrared spectrophotometer with attenuated total reflectance (FTIR-ATR) FT-IR Spectrum model UART Two - Perkin Elmer® in the wave number range of 4000-400 cm^{-1}, median two analyzes eight accumulations each and with a resolution of 1 cm^{-1}.

THERMAL ANALYSIS

The materials without calcination and calcined were analyzed by thermogravimetry (TG / DTG) and differential thermal analysis (DTA). TG / DTG and DTA were performed in thermal analyzer TA Instruments SDT 2960, a constant flow of synthetic air 50 mL min^{-1}, with an initial temperature of 20 °C and the heating rate 20 °C min^{-1} and the final temperature was 1000 ^{0}C.

4. RESULTS AND DISCUSSION

STUDY OF MASS FIBER INFLUENCE AND CALCINATION TIME

The graph of relative transmittance at wavenumber 3690 cm^{-1} is shown in Figure 1. Increases in transmittance begins with the materials calcined for two hours in the ratios 1:2 or higher, and the calcined material 2.5 hours at a ratio of 1:4. The increase in transmittance shows decreased amount of O-H bonds in material and the beginning of dehydroxylation process [6,14,15]. This process began in calcined material for two hours and equal to or greater reasons than 1:2, while in the ratio 1:4 this process started later.

The samples calcined for three hours reached highest transmittance of each ratio. 1:1 has reached highest transmittance, while ratios of 1:2 and 3:4 also reached levels close to 100% transmittance, and 1:4 ratio was the only one not to reach next to background of analysis [14]. Dehydroxylation process was advanced in all material calcined for three hours, except for the material ratio 1:4, which did not increase the transmittance in 3690 cm^{-1} close to background of analysis.

XRD AND IR CARACHTERISATION

XRD of natural and pretreated clay soil, Figure 2 (a), indicate presence of kaolinite clay and quartz as a component having crystallinity [4,7,15,16]. C400, Figure 2 (b), also obtained the same inflections of natural and pretreated clay soil, whiles as CF400 and M800, Figure 2 (b), presented inflections only quartz and the presence of amorphous material in the XRD pattern, consistent with the mixture of metakaolin with quartz [4,7,16]. Analyses of FTIR-ATR, Figure 3, natural clay soil, pretreated clay soil and C400 showed characteristic absorption bands of kaolinite clay, including O-H bonds present, and Si-O bond, indicating the presence of quartz, while M800 and CF400 showed only three absorption bands and the absence of O-H vibration bands [6,14].

ANALYSIS TG / DTG - DTA.

Thermal analysis of clay soil without calcination is shown in Figure 4 (a), it identified two events of mass loss. The first loss is associated with the adsorbed water in clay soil structure; and second, with a maximum near 520 ^{0}C and end in 668 ^{0}C, endothermic and more prominent compared to the first, refers to dehydroxylation of the kaolinite clay and change phase to metakaolin [2,16,17]. The total loss of mass analysis was 10.46%.

Figure 4 (b) shows the thermal analysis of sugarcane fiber without calcination, was observed three exothermic mass loss events. First refers to the evaporation of moisture; second, more evident, referring to the decomposition of cellulose and hemicellulose; and a third event, a 442 ^{0}C shoulder, referring to slow decomposition of lignin [12,13]. At the end of the analysis, the total mass loss was 95.02% and the remaining mass analysis was attributed to inorganic materials and remains in the solid state [13].

The clay soil without calcining mixed with sugarcane fiber mass ratio of 1: 1, Figure 4 (c) shows same thermal behavior obtained for the sugar cane fiber, with the first two mass loss steps the same behavior. In the mixture, the third mass loss event is assigned to an overlap of slower thermal decomposition of lignin in the fiber sugarcane and dehydroxylation of kaolinite in clay soil. The energy released in exothermic combustion of sugarcane fiber exceeds dehydroxylation endothermic process kaolinite, and the end result is three exothermic events of mass loss. In the DTA is observed the end of dehydroxylation process in the presence of the fiber occurs at 550 ^{0}C, around 120 ^{0}C before the clay soil in absence of fiber in the same analysis conditions. The total mass loss of the analysis was 52.6%, which is the expected mass for the end of the process, it coincides with the sum of the mass of starting materials in order analysis divided by two.

Thermal analysis of the C400, Figure 4 (d) showed the same behavior analysis of clay soil without calcination, with mass loss due to dehydroxylation 657 ^{0}C. Thermal analysis of CF400 and M800 showed no mass loss events, showing that the material is thermally stable at temperatures up to 1000 ^{0}C [7,8,10,17].

5. CONCLUSION

This thermal study provides evidence of influence of heat treatment on the Amazon region clay soil, especially with regard to dehydroxylation of kaolinite clay present in clay soil.

The presence of sugarcane fiber provides energy for favoring the dehydroxylation of material and assists in the phase shift of kaolinite clay, this is evidenced by the presence of only exothermic events in the thermal analysis of the mixtures of clay soil and sugarcane fiber and dehydroxylation process in softer conditions compared to same process without the presence of fiber.

Both time of calcination and ratio fiber:clay influence the dehydroxylation of kaolinite and ratios greater than or equal to 1:2 and 3 hours of calcination at 400 ^{0}C proved to be sufficient for phase shift of kaolinite to metakaolin.

6. ACKNOWLEDGMENTS

To IBILCE / UNESP São José do Rio Preto, the Photochemistry Laboratory, the LBN and LQBoA.

7. REFERENCES

[1] LEAL, P. V. B., DOS ANJOS, J. P., MAGRIOTIS, Z. M. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em caulinita rosa. Jornal de Biotechnologia e Biodiversidade, v.2, 38–42, 2011.

[2] BELVER, C., MUÑOZ, M. A. B., VICENTE, M. A. Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. Chemical Materials, v. 12, 2033-2043, 2002.

[3] BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G. Handbook of Clay Science: volume 1, Editora Elsevier, 1st edition, 2006.

[4] SAND, L. B.; COMER, J. J. A study in morphology by electron diffraction. Clays and Clay Minerals, v. 3, 26-30, 1954.

[5] MAKÓ, É.; SENKÁR, Z.; KRISTÓF, J.; VÁGVÖLGYI, V. Surface modification of mechanochemically activated kaolinites by selective leaching. Journal of Colloid and Interface Science, v. 294, p. 362-370, 2006.

[6] SPERNICK, S., RAITERI, P., MARKS, N., WRIGHT, K. Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin – a molecular dynamics study. Journal of Material Chemistry, v.21, 2118-25, 2011.

[7] KAKALI, G.; PERRAKI, T.; TSIVILIS, S.; BADOGIANNIS, E. Thermal treatmentof kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. Applied ClayScience, v. 20, p. 73-80, 2001.

[8] WILD, S., KHATIB, J. M., JONES, A., Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. Cement and Concrete Research, v. 26, n. 10, 1537-1544, 1996.

[9] KUGLER, R. L.; PASHIN, J. C. Reservoir heterogeneity in Carter Sandstone. North Blowhorn Creek oil unit and vicinity, Black Warrior Basin, Alabama, 1 ed., Tuscaloosa: Association for Information and Image Management, 1994.

[10] Maia, A. A. B., R. S. Angélica, R. S., Neves, R. F., Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. Cerâmica, v.54, n.331, 2008.

[11] RAHMAN, M. B. A.; TAJUDIN, S. M.; HUSSEIN, M. Z.; RAHMAN, R. N. Z. R. A.; BASRI, SALLEH, A. B. S.; BARIA, M. Application of natural kaolin as support for the immobilization of lipase from Candida rugosa as biocatalyst for effective esterification. Applied Clay Science, v. 29, p. 111-116, 2005.

[12] CRESPI, M. S., MARTINS, Q. V., ALMEIDA, S., BARUD, H. S., KOBELNIK, M., RIBEIRO, C.A. Characterization and thermal behavior of residues from industrial sugarcane processing. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.106, 753–757, 2011.

[13] ERNESTO, V.A.R.T.; Caracterização térmica do bagaço da cana-de-açúcar visando a aplicação energética. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. 2009.

[14] MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. Vibrational Spectroscopy, v.31, p. 1-10, 2003.

[15] SILVA, M. S., SANTANA, G. P. Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. Scientia Amazonia, v. 2, n.3, 54-70, 2013.

[16] BROWN, G. The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Editora Jarrols and Sons Ltd., 1st edition, 1961.

[17] GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M. F.; WYPYCH, F. Comportamento térmico da caulinita hidratada. Quim. Nova, v. 26, p. 30-35, 2003.

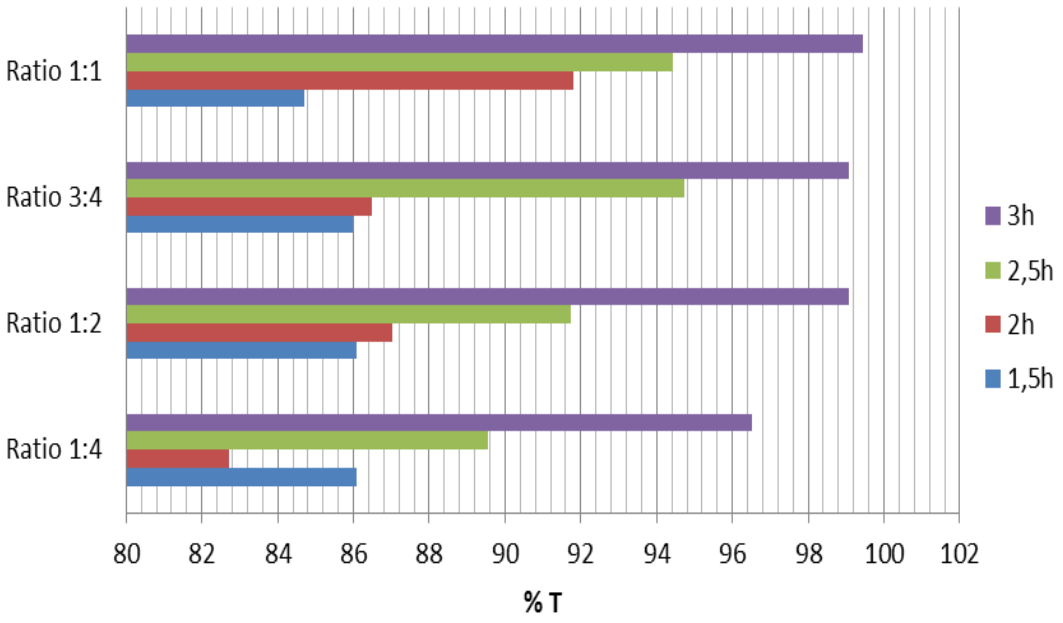


Figure 1: Transmittance in 3690 cm^{-1} wavenumber for the materials calcined with diferent ratios of fiber: clay soil and times of calcination.

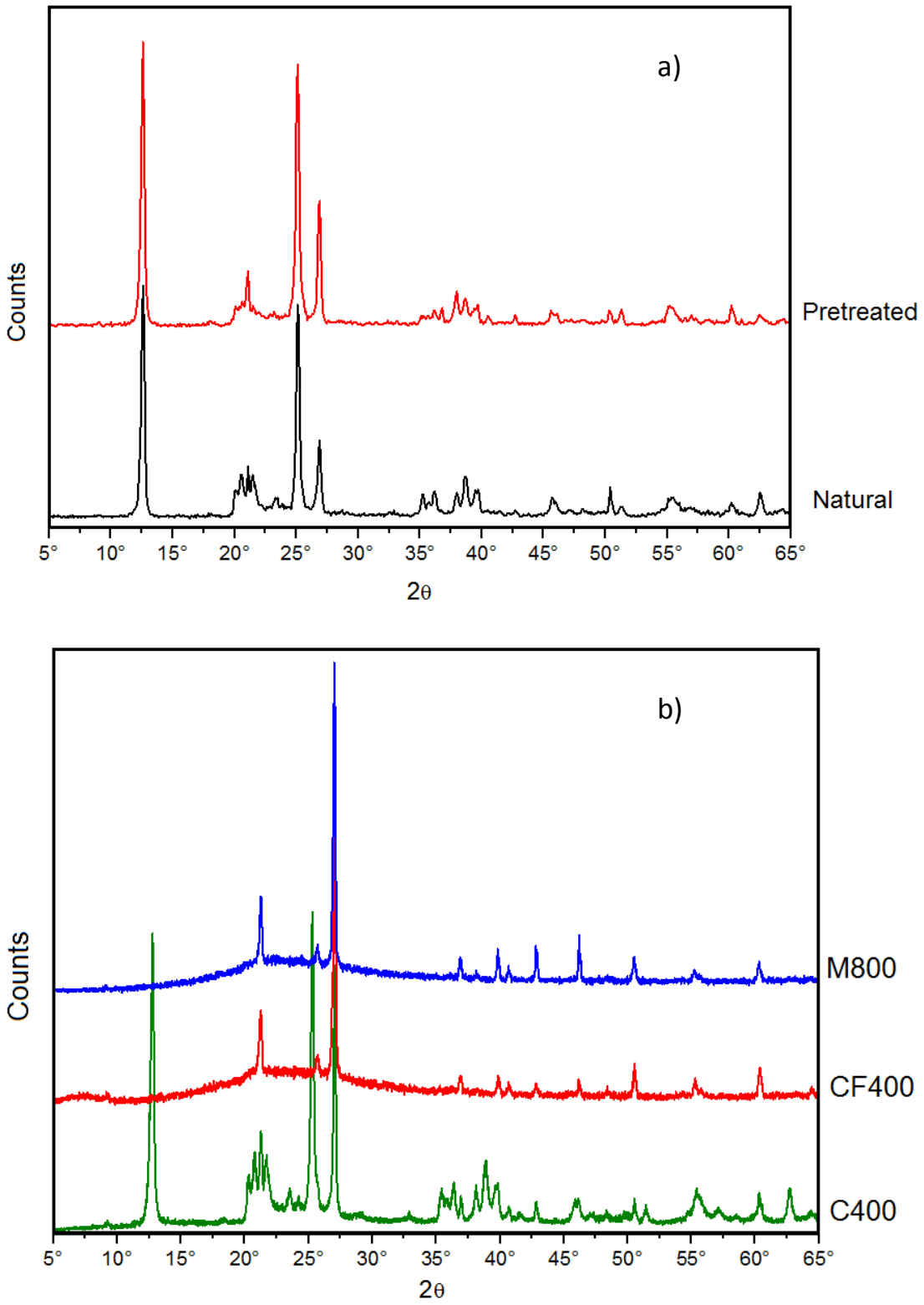


Figure 2: XRD of kaolinitic clay soil: a) natural and pretreated ; b) calcined at 400 ^{o}C (C400), with sugarcane fiber calcined at 400 ^{o}C (CF400) and calcined at 800 ^{o}C (C800).

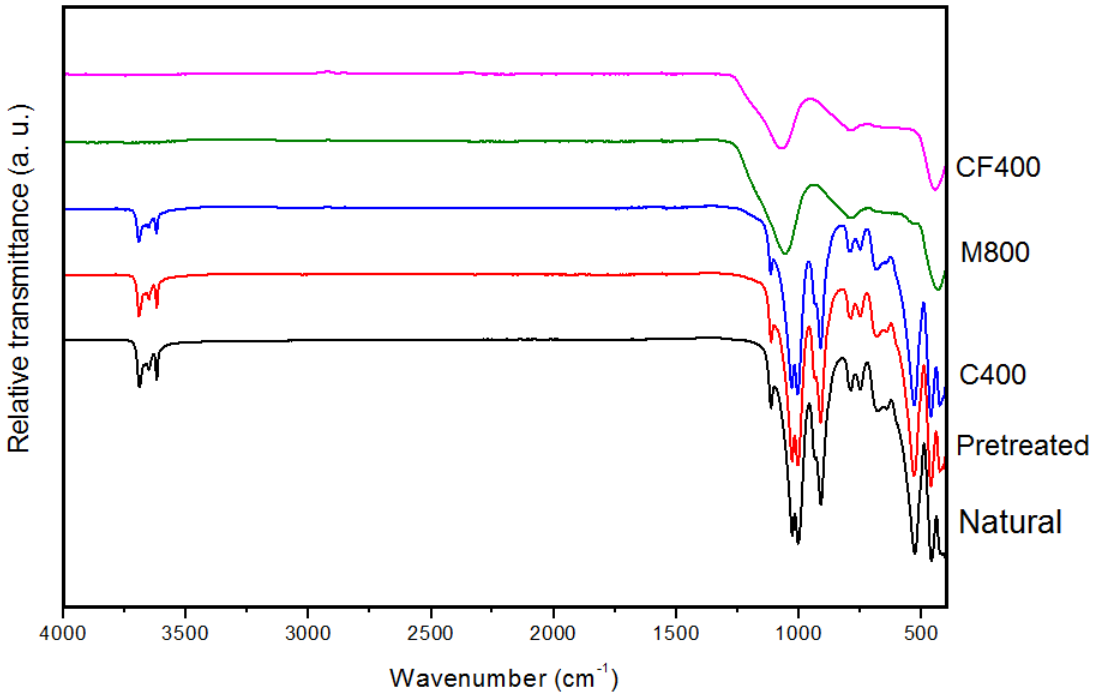


Figure 3: Infrared transmitance spectrum of natural kaolinitic clay soil, pretreated Clay soil, calcined Clay soil at 400 ^{o}C (C400), calcined Clay soil at 800 ^{o}C (M800) and clay soil with sugarcane mixture calcined at 400 ^{o}C.

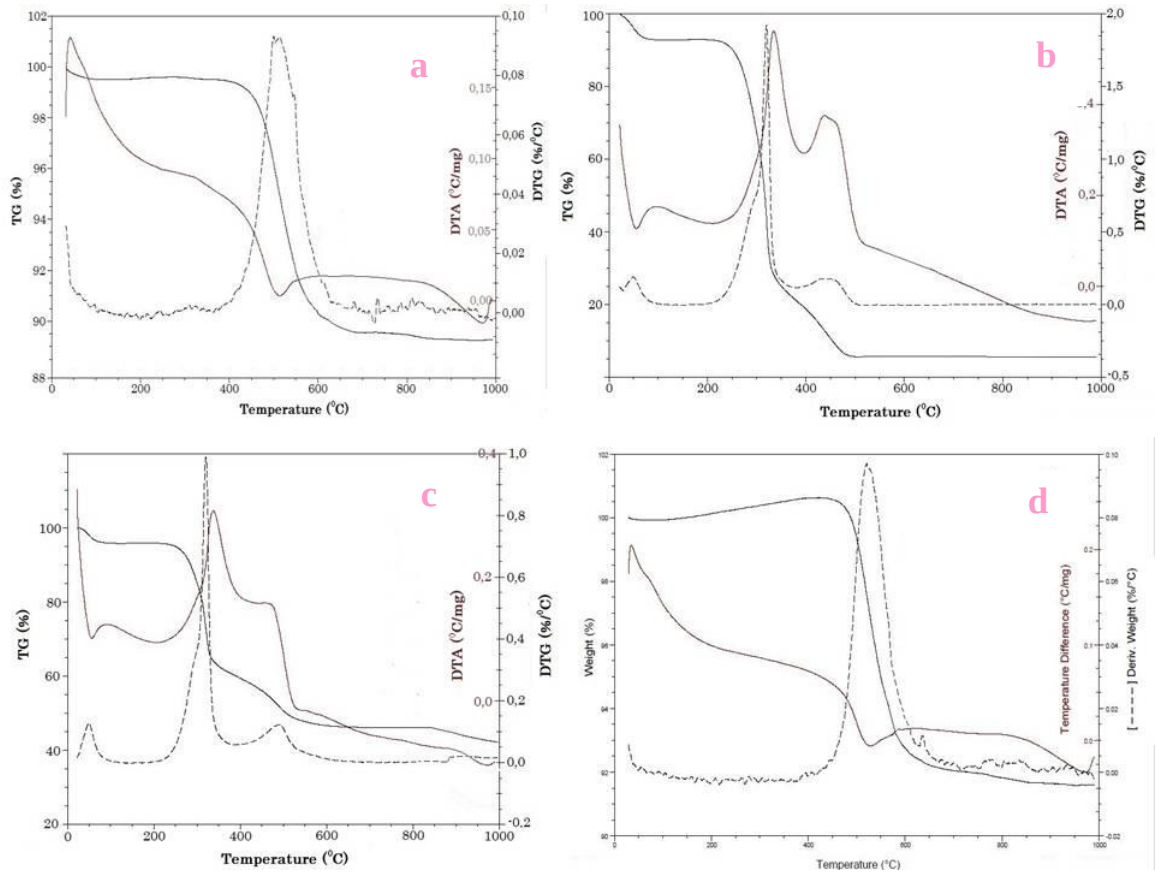


Figure 4: TG/DTG and DTA curves: **(a)** of the pretreated kaolinitic clay soil; **(b)** of the sugar cane fiber; **(c)** mixture of the kaolinitic clay soil with sugarcane fiber (ratio 1:1) calcined at 400 ^{O}C; (d) kaolinitic clay soil pretreated calcined at 400 ^{O}C (C400); 7,0 mg of sample mass under a dynamic syntetic air (50 mL min^{-1}); heating rate 20 ^{0}C/min.