



FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS CELULOSE- ÓXIDO DE ZIRCÔNIO
HIDRATADO PELOS MÉTODOS DA PRECIPITAÇÃO CONVENCIONAL E DA
PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA E POSTERIOR ADSORÇÃO DE
ÍONS**

Daniella Regina Mulinari

Lorena – SP – Brasil
2005

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS CELULOSE- ÓXIDO DE ZIRCÔNIO
HIDRATADO PELOS MÉTODOS DA PRECIPITAÇÃO CONVENCIONAL E
PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA E POSTERIOR ADSORÇÃO DE
ÍONS

Dissertação de mestrado apresentada como parte das exigências para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Banca examinadora:

Prof.^a Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva (Presidente)
Prof. Dr. George Jackson de Moraes Rocha
Prof.^a Dra. Mirabel Cerqueira Rezende

Aluna:

Daniella Regina Mulinari

Lorena – SP – Brasil
2005

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS CELULOSE-ÓXIDO DE ZIRCÔNIO
HIDRATADO PELOS MÉTODOS DA PRECIPITAÇÃO CONVENCIONAL E
PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA E POSTERIOR ADSORÇÃO DE
ÍONS

Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva

Lorena – SP – Brasil
2005

Aos meus pais

*por terem me dado apoio, compreensão e amor durante a
realização deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

À DEUS, por estar presente na minha vida.

À minha família por estar sempre presente em minha vida.

À Prof^ª. Dra. Maria Lúcia C. P. da Silva pela oportunidade e dedicação na realização desse trabalho, além de sua amizade.

Aos professores Dr. Gilberto L. J. P. da Silva e Dr. George J. M. Rocha, pela colaboração e amizade.

À Prof^ª. Dra. Jayne Barboza, pela colaboração nas análises de espectroscopia na absorção no infravermelho (FTIR) e pela amizade.

À Prof^ª. Dra. Heizir F. Castro, pela colaboração nas análises estatísticas.

Ao Prof. Dr. Gilberto M. da Cruz e ao Msc. Cramer V. Gomes, pela colaboração nas análises de área superficial específica (B.E.T.).

Ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior e à Msc. Vanessa Mota, pela colaboração nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Ao Prof. Paulo Suzuki, pela colaboração nas análises de difratometria de raios X.

Ao Prof. Shigue e à técnica de laboratório Suellen (DEMAR), pela colaboração nas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

À técnica de laboratório Mariana (DEQUI), pela colaboração e amizade.

À Liana pela amizade, dedicação e por me ajudar sempre que precisei, principalmente na adsorção de íons, a qual sempre fez com muita responsabilidade.

Às secretárias Fátima e Helena pelo atendimento as solicitações, além do incentivo, carinho e amizade.

Aos alunos e amigos do Laboratório de Novos Materiais, em especial ao Fábio, Paulo e Claudinha.

Às amigas Ana Beatriz, Elaine, Flávia, Larissa Luciana e Tânia por ter me apoiado nos momentos mais difíceis desse trabalho.

SUMÁRIO

I. Introdução	1
II. Revisão Bibliográfica	3
II. 1. Composição do Bagaço de Cana-de-Açúcar	3
II. 2. Óxidos Metálicos	7
II. 3. Compósito: Celulose/ Óxido de Zircônio Hidratado	8
II. 4. Adsorção	11
III. Materiais e Métodos	15
III. 1. Materiais Utilizados	15
III.1.1. Reagentes	15
III. 1.2. Soluções	16
III. 1.3. Equipamentos	17
III. 2. Metodologia	18
III. 2.1. Separação dos Materiais Lignocelulósicos	18
III. 2.2. Preparação da Celulose Branqueada	18
III. 2.3. Preparação do $ZrO_2.nH_2O$	19
III.2.3.1. Preparação do $ZrO_2.nH_2O$ via Método da Precipitação Convencional (PC)	19
III. 2.3.2. Preparação do $ZrO_2.nH_2O$ via Método da Precipitação em Solução Homogênea (PSH)	20
III. 2.4. Preparação dos Compósitos Celulose/ $ZrO_2.nH_2O$ (Cel/ $ZrO_2.nH_2O$)	22
III. 2.4.1. Preparação do Compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ via Método da Precipitação Convencional (PC)	22
III. 2.4.2. Preparação do Compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ via Método da Precipitação em Solução Homogênea (PSH)	22
III. 3. Metodologia de Análise dos Resultados	24
III. 3.1. Caracterização dos Materiais	24
III. 3.1.1. Difratomia de Raios-X (DRX)	24

III.3.1.2. Termogravimetria (TG/ DTG).....	24
III. 3.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
III. 3.1.4. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	25
III. 3.1.5. Análise de Área Superficial Específica (B.E.T.)	25
III. 3.1.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	25
III. 4. Estudo de Adsorção.....	26
III. 4.1. Estudo de Adsorção de Íons Fosfato.....	26
III. 4.2. Estudo de Adsorção de Íons Sulfato	27
III. 4.3. Estudo de Adsorção de Íons Dicromato.....	28
III. 4.4. Caracterização dos Materiais após Adsorção de Íons.....	29
IV. Resultados e Discussão	30
IV. 1. Caracterização dos Materiais	30
IV. 1.1. Difratomia de Raios-X	30
IV. 1.2. Termogravimetria (TG/ DTG).....	34
IV. 1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
IV. 1.4. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	45
IV. 1.5. Análise de Área Superficial Específica (B. E. T.)	48
IV. 1.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	48
IV. 1.7. Estudo de Adsorção	54
IV. 1.7.1. Estudo de Adsorção de Íons Fosfato nos $ZrO_2.nH_2O$	54
IV. 1.7.2. Estudo de Adsorção de Íons Sulfato nos $ZrO_2.nH_2O$	56
IV. 1.7.3. Estudo de Adsorção de Íons Fosfato nos Compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$	59
IV. 1.7.4. Estudo de Adsorção de Íons Sulfato nos Compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$	63
IV.1.7.5. Estudo de Adsorção de Íons Dicromato nos $ZrO_2.nH_2O$	68
IV.1.7.6. Estudo de Adsorção de Íons Dicromato nos Compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$	69
IV. 1.8. Caracterização dos Materiais após Adsorção de Íons.....	73
IV. 1.8.1. Caracterização dos Compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ Adsorvidos com Íons Fosfato	73
IV. 1.8.2. Caracterização dos Compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ Adsorvidos com Íons Sulfato.....	79

IV. 1.8.3. Caracterização dos Compósitos Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O Adsorvidos com Íons Dicromato	85
V. Conclusão	89
VI. Referências Bibliográficas	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Unidade repetitiva da celulose.....	4
Figura 2- Estrutura da celulose (a) unidade de celobiose; (b) extremidade redutora e não redutora	5
Figura 3- Tipos de ligações que ocorrem entre grupos hidroxilas das moléculas de celulose: A - pontes de hidrogênio intramoleculares; B - pontes de hidrogênio intermoleculares.	6
Figura 4- Polpa bruta.....	18
Figura 5- (A) Sistema para obtenção da celulose branqueada; (B) Celulose branqueada....	19
Figura 6- Fluxograma da preparação dos $ZrO_2.nH_2O$ obtidos pelos métodos da precipitação convencional (PC) e da precipitação em solução homogênea (PSH).....	21
Figura 7- Fluxograma da preparação dos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ obtidos pelos métodos da precipitação convencional (PC) e da precipitação em solução homogênea (PSH).	23
Figura 8- Difratoograma de raios-X da celulose branqueada.....	30
Figura 9- Difratoograma de raios-X do $ZrO_2.nH_2O$ (PC).	31
Figura 10- Difratoograma de raios-X do $ZrO_2.nH_2O$ (PSH).....	31
Figura 11- Difratoograma de raios-X do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g)/ PC.....	32
Figura 12- Difratoograma de raios-X do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g)/ PSH.....	32
Figura 13- Difratoograma de raios-X do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC.....	33
Figura 14- Difratoograma de raios-X do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PSH	33
Figura 15- Curva termogravimétrica da celulose branqueada.....	34
Figura 16- Curva termogravimétrica do $ZrO_2.nH_2O$ (PC).....	35

Figura 17- Curva Termogravimétrica do $ZrO_2.nH_2O$ (PSH).....	35
Figura 18- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PC.	36
Figura 19- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PSH.....	36
Figura 20- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC.....	37
Figura 21- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PSH.....	37
Figura 22- Micrografia da celulose branqueada 800X.	41
Figura 23- Micrografia do $ZrO_2.nH_2O$ 300X (PSH).	42
Figura 24- Micrografia do $ZrO_2.nH_2O$ 300X (PC).	42
Figura 25- Micrografia do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ 800X (2g) PSH.....	43
Figura 26- Micrografia do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ 800X (3g) PSH.....	43
Figura 27- Micrografia do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ 800X (2g) PC.....	44
Figura 28- Micrografia do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ 800X (3g) PC.....	44
Figura 29- Espectros na região do infravermelho (220- 4000 cm^{-1}):— Branco; — Celulose	46
Figura 30- Espectros na região do infravermelho (220- 4000 cm^{-1}): — Branco; — $ZrO_2.nH_2O$ (PC); — $ZrO_2.nH_2O$ (PSH);	46
Figura 31- Espectros na região do infravermelho (220- 4000 cm^{-1}): — Branco; — Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PC; — Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC;	47
Figura 32- Espectros na região do infravermelho (220- 4000 cm^{-1}): — Branco; — Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PSH; — Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PSH;	47
Figura 33- Curva de DSC da celulose branqueada.....	49

Figura 34- Curva de DSC do $ZrO_2.nH_2O$ (PC).	49
Figura 35- Curva de DSC do $ZrO_2.nH_2O$ (PSH).	50
Figura 36- Curva de DSC do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PC.	50
Figura 37- Curva de DSC do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC.	51
Figura 38- Curva de DSC do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PSH.	51
Figura 39- Curva de DSC do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PSH.	52
Figura 40- Isoterma de adsorção de íons fosfato no $ZrO_2.nH_2O$ (PC).	56
Figura 41- Isoterma de adsorção de íons fosfato no $ZrO_2.nH_2O$ (PSH).	56
Figura 42- Isoterma de adsorção de íons sulfato no compósito $ZrO_2.nH_2O$ (PC).	58
Figura 43- Isoterma de adsorção de íons sulfato no compósito $ZrO_2.nH_2O$ (PSH).	59
Figura 44- Isoterma de adsorção de íons fosfato no compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PC. ...	61
Figura 45- Isoterma de adsorção de íons fosfato no compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC. ...	62
Figura 46- Isoterma de adsorção de íons fosfato no compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PSH. ...	62
Figura 47- Isoterma de adsorção de íons fosfato no compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PSH. ...	63
Figura 48- Isoterma de adsorção de íons sulfato no compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PC. ...	66
Figura 49- Isoterma de adsorção de íons sulfato no compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PSH. ...	66
Figura 50- Isoterma de adsorção de íons sulfato no compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC. ...	67
Figura 51- Isoterma de adsorção de íons sulfato no compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PSH. ...	67
Figura 52- Pareto do teste t para o intervalo de confiança de 95% do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$, usando 2g de $ZrOCl_2.8H_2O$ no sistema reacional.	70

Figura 53- Pareto do teste t para o intervalo de confiança de 95% do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O, usando 3g de ZrOCl ₂ .8H ₂ O no sistema reacional.....	72
Figura 54- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PC após adsorção de íons fosfato.....	73
Figura 55- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PSH após adsorção de íons fosfato.....	74
Figura 56- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC após adsorção de íons fosfato.....	74
Figura 57- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PSH após adsorção de Íons fosfato.....	75
Figura 58 - Micrografia do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O após adsorção de íons fosfato 200X (2g) PC.....	77
Figura 59- Micrografia do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PSH após adsorção de íons fosfato, 200X.....	77
Figura 60 - Micrografia do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC após adsorção de íons fosfato, 200X.....	78
Figura 62- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O após adsorção de íons sulfato (2g) PC.....	79
Figura 63- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PSH após adsorção de íons sulfato.....	80
Figura 64- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC após adsorção de íons sulfato.....	80
Figura 65- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PSH após adsorção de íons Sulfato.....	81

Figura 66 - Micrografia do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PC após adsorção de íons sulfato, 300X.....	83
Figura 67 - Micrografia do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PSH após adsorção de íons sulfato, 300X.....	83
Figura 68 - Micrografia do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC após adsorção de íons sulfato, 300X.....	84
Figura 69 - Micrografia do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PSH após adsorção de íons sulfato, 300X.....	84
Figura 70- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PC após adsorção de íons dicromato.....	85
Figura 71- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC após adsorção de íons dicromato.....	86
Figura 72 - Micrografia do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PC após adsorção de íons dicromato, 800X.	87
Figura 73 - Micrografia do compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC após adsorção de íons dicromato, 200X.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades biométricas de alguns tipos de biomassa.....	3
Tabela 2- Níveis dos fatores para o planejamento fatorial simples 2^3	28
Tabela 3- Matriz de planejamento experimental segundo um planejamento fatorial simples 2^3 , com repetição.....	29
Tabela 4- Resultados obtidos por meio das curvas termogravimétricas.	39
Tabela 5- Resultados obtidos para o grau de hidratação dos $ZrO_2.nH_2O$	40
Tabela 6- Porcentagem de material enxertado nos compósitos.....	40
Tabela 7- Resultados da área superficial específica dos materiais.	48
Tabela 8- Resultados obtidos das curvas de DSC dos materiais.	54
Tabela 9- Resultados da adsorção de íons fosfato no $ZrO_2.nH_2O$ obtido pelo método PC..	55
Tabela 10- Resultados da adsorção de íons fosfato no $ZrO_2.nH_2O$ obtido pelo método PSH.	55
Tabela 11- Resultados da capacidade de adsorção (N_f) de íons fosfato nos $ZrO_2.nH_2O$ obtidos pelos métodos PC e PSH.....	55
Tabela 12- Resultados da adsorção de íons sulfato no $ZrO_2.nH_2O$ obtido pelo método PC.	57
Tabela 13- Resultados da adsorção de íons sulfato no $ZrO_2.nH_2O$ obtido pelo método PSH.	57
Tabela 14- Resultados da capacidade de adsorção (N_f) de íons sulfato nos $ZrO_2.nH_2O$ obtidos pelos métodos PC e PSH.....	58
Tabela 15- Resultados da adsorção de íons fosfato no compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PC.	59

Tabela 16- Resultados da adsorção de íons fosfato no compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PSH.	60
Tabela 17- Resultados da adsorção de íons fosfato no compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC.	60
Tabela 18- Resultados da adsorção de íons fosfato no compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PSH.	60
Tabela 19- Resultados da capacidade de adsorção (N _f) de íons fosfato nos compósitos Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O.	61
Tabela 20- Resultados da adsorção de íons sulfato no compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PC.	64
Tabela 21- Resultados da adsorção de íons sulfato no compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PSH.	64
Tabela 22- Resultados da adsorção de íons sulfato no compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC.	64
Tabela 23- Resultados da adsorção de íons sulfato no compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PSH.	65
Tabela 24- Resultados da capacidade de adsorção (N _f) de íons sulfato nos compósitos Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O.	65
Tabela 25- Resultados do planejamento fatorial para adsorção de íons dicromato nos ZrO ₂ .nH ₂ O	68
Tabela 26- Resultados do planejamento fatorial para adsorção de íons dicromato nos compósitos Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O, usando 2g de ZrOCl ₂ .8H ₂ O no sistema reacional	69
Tabela 27- Estimativas dos efeitos, os erros-padrão e o teste t de Student para a resposta da capacidade de adsorção de íons dicromato no compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O, usando 2g de ZrOCl ₂ .8H ₂ O no sistema reacional.	70

Tabela 28- Resultados do planejamento fatorial para adsorção de íons dicromato nos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$, usando 3g de $ZrOCl_2.8H_2O$ no sistema reacional.	71
Tabela 29- Estimativas dos efeitos, os erros-padrão e o teste t de Student para a resposta da capacidade de adsorção com o íon dicromato, usando 3g de $ZrOCl_2.8H_2O$ no sistema reacional.	72
Tabela 30- Resultados obtidos por meio das curvas termogravimétricas após adsorção de íons fosfato.	76
Tabela 31- Resultados obtidos por meio das curvas termogravimétricas após adsorção de íons sulfato.	82
Tabela 32- Resultados obtidos por meio das curvas termogravimétricas após adsorção de íons dicromato.	87

LISTA DE ABREVIATURAS

TG	Termogravimetria
DTG	Derivada da termogravimetria
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectrômetro de energia dispersiva
DRX	Difração de raios-X
B.E.T.	Análise de área superficial específica segundo método B.E.T.
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
T_f	Temperatura de fusão
T_c	Temperatura de cristalização
FTIR	Infravermelho com transformada de fourier
PC	Precipitação Convencional
PSH	Precipitação em solução homogênea

RESUMO

Preparação dos Compósitos Celulose- Óxido de Zircônio Hidratado pelos Métodos da Precipitação Convencional e Precipitação em Solução Homogênea e Posterior Adsorção de Íons. Daniella Regina Mulinari. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química. Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Orientadora: Dra. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva (Departamento de Engenharia Química, FAENQUIL, CP 116, 12.600-970, Lorena, SP, Brasil). Banca examinadora: Dr. George Jackson de Moraes Rocha e Dra. Mirabel Cerqueira Rezende, Agosto 2005.

Este trabalho visa a obtenção dos compósitos celulose/ óxido de zircônio hidratado preparados a partir da celulose do bagaço de cana-de-açúcar e posterior adsorção de íons.

Os compósitos celulose/óxido de zircônio hidratado foram preparados pelos métodos da precipitação convencional e da precipitação em solução homogênea. Na precipitação convencional os compósitos foram sintetizados por reação do precursor, oxicloreto de zircônio, com a celulose utilizando como precipitante uma solução amoniacal. Para o método da precipitação em solução homogênea os compósitos foram sintetizados pela reação do precursor, oxicloreto de zircônio, com a celulose utilizando como precipitante a uréia. Estudou-se a quantidade de oxicloreto de zircônio no sistema reacional, para determinar qual dos compósitos celulose/óxido de zircônio hidratado apresentam melhor percentagem de adsorção de íons.

Foram preparados, também, os óxidos de zircônio hidratados pelos dois métodos, a fim de compará-los com os compósitos celulose/óxido de zircônio hidratado. Os óxidos metálicos e os respectivos compósitos preparados, bem como a celulose, foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), área superficial específica pelo método B.E.T e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Os compósitos celulose/ óxido de zircônio hidratado e os óxidos metálicos obtidos foram estudados para adsorção de íons fosfato, sulfato e dicromato. O estudo de adsorção de íons fosfato foi realizado reagindo uma solução de KH_2PO_4 com molibdato de amônio sob condições ácidas para formar um complexo fosfomolibdico de amônio. Para o estudo de adsorção de íons sulfato utilizou-se o método de turbidimetria. E para o estudo de adsorção de íons dicromato utilizou-se planejamento fatorial simples 2^n , onde as variáveis estudadas foram concentração de íons dicromato, tempo de agitação e massa do trocador. Os compósitos que apresentaram a melhor percentagem de adsorção foram caracterizados por termogravimetria (TG/DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os compósitos celulose/óxido de zircônio hidratado preparados com maior quantidade de oxicloreto no sistema reacional, apresentaram melhor percentagem de adsorção de íons. No entanto, os compósitos preparados pelos métodos da precipitação convencional adsorvidos com íons fosfato e dicromato apresentaram melhor percentagem de adsorção em relação aos compósitos preparados pelo método da precipitação em solução homogênea, com exceção do compósito preparado pelo método da precipitação em solução homogênea adsorvido com íons sulfato. A ordem decrescente de adsorção apresentada para os

compósitos foi: íons fosfato > íons dicromato > íons sulfato. Em todos os casos de adsorção estudados os compósitos apresentaram melhor comportamento como adsorvente em relação aos óxidos metálicos.

ABSTRACT

In recent years it had a significant increase in the vegetable fibers use, proceeding from agricultural residues, for to obtain of new materials. Great parts of these residues are used for burning in the energy production, but it also generates a surplus that can be used, for example, in the construction of chemical filters. This work aimed to obtain of the cellulose/ hydrated zirconium oxide composites prepared from the cellulose of the sugarcane bagasse and later adsorption ions.

The cellulose/ hydrated zirconium oxide composites were prepared by conventional precipitation and homogeneous solution precipitation methods. In the conventional precipitation the composites were synthesized by reaction of the precursor, zirconium oxychloride, with the cellulose using an ammonium solution as precipitating. For the homogeneous solution precipitation method the composites were synthesized by reaction of the precursor, zirconium oxychloride, with the cellulose using the urea as precipitating. Amount of zirconium oxychloride in the reactional system was studied, to determine which of the cellulose/ hydrated zirconium oxide composites showed percentage better adsorption ions.

The hydrated zirconium oxides also were prepared by two methods, in order to compare them with the cellulose/ hydrated zirconium oxide composites. The metallic oxides and the respective prepared composites, well as the cellulose were characterized by X-ray diffractometry, thermogravimetry, scanning electron microscopy, spectroscopy of absorption infrared, surface area measurements and differential scanning calorimetry.

The cellulose/ hydrated zirconium oxide composites and metallic oxides were studied for adsorption phosphate, sulphate and dichromate ions. The study of adsorption phosphate ions was carried reacting a KH_2PO_4 solution with ammonium molybdate under acid conditions to form an ammonium phosphomolybdic complex. For the study of adsorption sulphate ions used the turbidimetry method. For the study of adsorption dichromate ions used simple factorial design 2^n , where the variable concentration of dichromate ions, agitation time and mass of the exchanger were studied. The composites that showed percentage better adsorption were characterized by thermogravimetry and scanning electron microscopy.

The cellulose/ hydrated zirconium oxide composites prepared with bigger amount of oxychloride in the reactional system showed percentage better of adsorption ions. However, the composites prepared conventional precipitation methods showed better percentage of adsorption phosphate and dichromate ions in relation to the composites prepared for the homogeneous solution precipitation methods, with exception of the composite prepared for the homogeneous solution precipitation method that showed better percentage of adsorption sulphate ions. The decreasing order of adsorption for the composites was: phosphate ions > dichromate ions > sulphate ions. In all the cases studied the composites showed that behavior better as adsorbent in relation to metallic oxide

I. Introdução

Atualmente estão sendo cada vez mais estudados métodos que utilizam resíduos agro-industriais para a obtenção de novos materiais. Dentre os resíduos agro-industriais, o bagaço de cana-de-açúcar é muito abundante no Brasil e pode ser usado em diversas aplicações (SENE *et al.*, 2002; ADSUL *et al.*, 2004; JORAJUR e RAJVANSI, 1997). Além disso, ocupa um lugar de destaque em vários países, pela fácil disponibilidade e baixo custo, além de ser um grande recurso natural que pode ser aproveitado pelo homem (PANDEY *et al.*, 2000). A utilização desse resíduo vem se tornando desejável tanto economicamente quanto ambientalmente.

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), a produção nacional de cana-de-açúcar deve alcançar a marca de 450,2 milhões de toneladas na safra 2005/06. Mais de 89% da colheita, cerca de 400 milhões de toneladas, deve ser destinada à fabricação de açúcar e álcool. O restante, 48,7 milhões de toneladas, será usado para fabricação de produtos como cachaça, rapadura e ração animal (CONAB, 2005).

Como a cana-de-açúcar é muito usada para a produção tanto de açúcar quanto de álcool, gera-se uma grande quantidade de bagaço de cana-de-açúcar, o que tem causado sérios problemas de estocagem, além do impacto ao meio ambiente. Com isso, o uso do bagaço de cana-de-açúcar, além de ser utilizado em grande parte para a geração de energia, tem se prestado para diversas aplicações, tais como: compósitos poliméricos (NOGUEIRA *et al.*, 1999), compósitos orgânicos/inorgânicos (DA SILVA *et al.*, 1995), retardantes à chama (LEÃO, 1997) e componentes para as indústrias automobilística, aeronáutica e de construção civil (YOUNG, 1997; SANADI, 2002).

A utilização da celulose proveniente de material lignocelulósico recoberto com óxidos metálicos para a obtenção de materiais compósitos apresenta algumas vantagens intrínsecas, como baixo custo, biodegradabilidade e simplicidade na preparação e manuseio (MATTOSO, 1999).

Existem na literatura vários estudos com compósitos celulose/ óxidos metálicos, resultando em materiais com diferentes aplicações como em: processos de troca iônica (LAZARIN e GUSHIKEM, 2002), imobilização de enzimas (DA SILVA e

GUSHIKEM,1996) e adsorção de espécies químicas em solução (BORGIO e GUSHIKEM, 2002).

A preparação desses compósitos varia dependendo da forma que se deseja obter a celulose: fibra ou filme. Na forma de fibra, a celulose é misturada à solução aquosa ou não aquosa de um precursor do óxido que é então hidrolisado. Para a obtenção de filmes, podem-se utilizar dois processos: a) o acetato de celulose e o reagente precursor são dissolvidos em um solvente não-aquoso, moldados como filmes pelo processo de inversão de fases e hidrolisado; b) a membrana previamente preparada é imersa em uma solução do reagente precursor e submetida à hidrólise (TOLEDO, 1998).

Esses compósitos podem ser caracterizados de várias formas. A termogravimetria (TG/ DTG) determina a estabilidade térmica dos compósitos e dos óxidos, permitindo calcular a quantidade de material enxertado. Para avaliar o grau de dispersão do óxido sobre a celulose é feita uma análise composicional dos materiais através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um EDS, bem como fornecer informações quanto à morfologia dos materiais. Uma outra técnica é a difração de raios X (DRX) que visa determinar a estrutura cristalina da celulose com os compósitos obtidos, verificando se o material é amorfo ou cristalino. Além dessas, outras técnicas analíticas podem ser determinadas, a saber: área superficial específica pelo método de B.E.T., para a determinação da área superficial do material; calorimetria exploratória diferencial (DSC), a qual fornece informações, sobre a temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c) e as entalpias envolvidas no processo e espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), para determinar como ocorreu a ligação celulose/óxido metálico por meio da identificação das vibrações e estiramentos das ligações efetivas.

II. Revisão Bibliográfica

II. 1. Composição do Bagaço de Cana-de-Açúcar

A composição física do bagaço de cana-de-açúcar consiste em 50% de água, 45% de fibras, 2-3% de sólidos solúveis e 2-3% de sólidos insolúveis (GEPLACEA, 1990). Do ponto de vista morfológico, o bagaço possui: 50% de fibras, 30% de parênquimas, 15% de vasos e 5% de epidermes.

As propriedades biométricas do bagaço de cana-de-açúcar podem variar em função do processo de moagem ao qual é submetido na usina, como também da variedade de cana-de-açúcar. Valores médios podem ser vistos e comparados com outras fontes de fibras (Tabela 1).

Tabela 1- Propriedades biométricas de alguns tipos de biomassa

FONTES	DIMENSÕES DAS FIBRAS		
	COMPRIMENTO MÉDIO (MM)	DIÂMETRO MÉDIO (μ M)	RELAÇÃO COMPRIMENTO/ DIÂMETRO
Bagaço de Cana-de- Açúcar	1,5	20	75
Pinus Silvestris	2,9	28	103
Eucaliptos Globulus	1,0	13	77

Fonte: FENGEL e WEGENER, 1989.

Do ponto de vista químico, o bagaço de cana-de-açúcar é composto por celulose (40-48%), hemicelulose (25%), lignina (20%) e de extrativos e cinzas.

A lignina constitui uma macromolécula complexa de estrutura polifenólica e não convertida em açúcares fermentáveis (LADISCH, 1979). Este complexo atua como um “cimento” entre as fibras oferecendo barreira à degradação enzimática do material celulósico (GOLDSTEIN, 1981).

A hemicelulose é, depois da celulose, o complexo orgânico natural de maior ocorrência na biosfera. Este complexo está presente em todas as camadas da parede celular do vegetal, porém concentrado nas camadas primárias e secundárias, onde ocorre em associação com a celulose e a lignina (BISARA e GHOSE, 1981).

A celulose (Figura 1) é o principal componente das fibras vegetais. A celulose é um homopolímero linear formado por unidades de anidro- glicose que se ligam entre si através de ligações β -(1 \rightarrow 4)- glicosídicas.

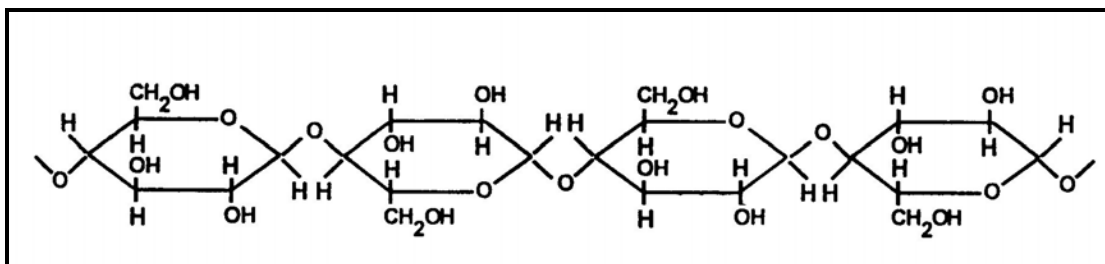


Figura 1- Unidade repetitiva da celulose (FENGEL e WEGENER, 1989).

Quando dois anéis glicosídicos se unem através deste tipo de ligação forma-se a celobiose (comprimento de 1,03 nm). O grupo hidroxílico no carbono 1 (C₁) possui propriedades redutoras, enquanto as hidroxilas (OH) do carbono 4 (C₄) são não redutoras.

A celulose é composta por unidades monoméricas de celobiose (Figura 2a) que se repetem apresentando sempre o oxigênio que liga os anéis glicosídicos na posição equatorial. A Figura 2b mostra o grupo hidroxílico no carbono 1 (extremidade redutora) e as hidroxilas (OH) do carbono 4 (extremidades não redutoras).

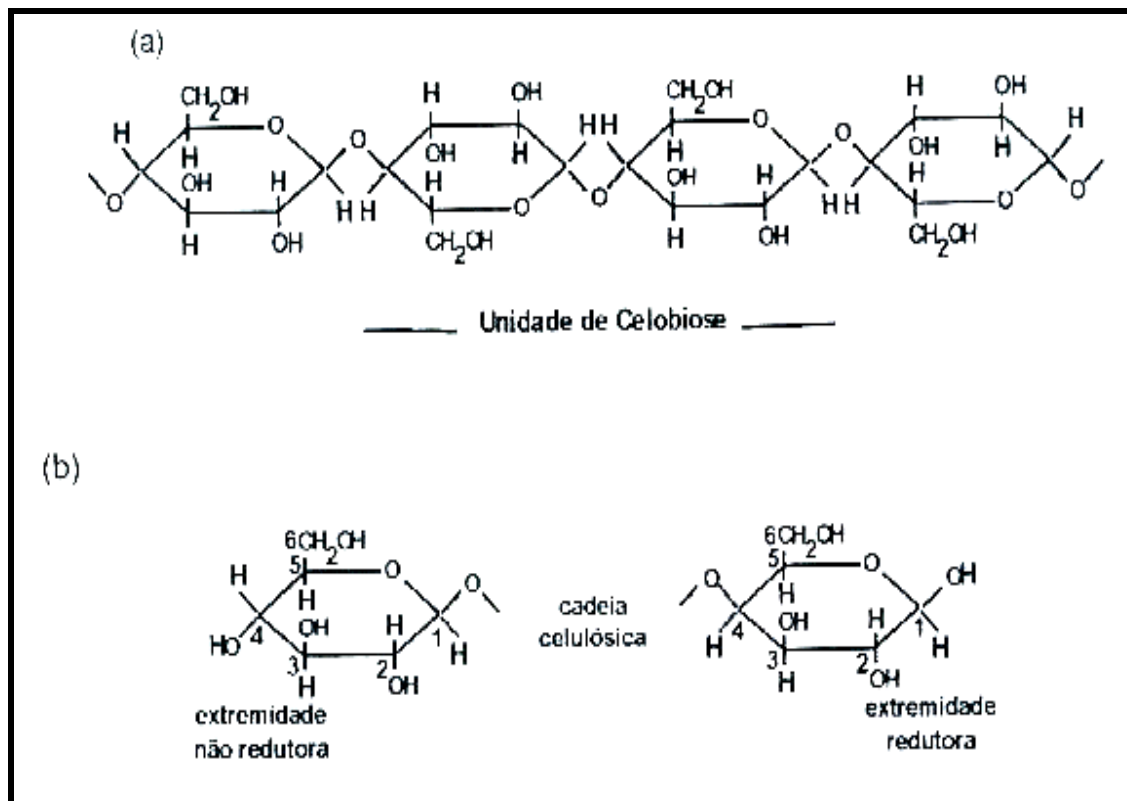


Figura 2- Estrutura da celulose (a) unidade de celobiose; (b) extremidade redutora e não redutora (FENGEL e WEGENER, 1989).

As moléculas de celulose (Figura 3) tendem a formar pontes de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. O primeiro tipo de interação é responsável por uma certa rigidez das cadeias unitárias e o segundo pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra (KOGA, 1988). Por meio destas ligações, arranjos cristalinos podem ser formados. Além disso, as fortes interações entre estes grupos são responsáveis pela pequena reatividade do polímero com reagentes orgânicos e inorgânicos (CAMPOS, 1998).

Como resultado do arranjo conformacional e das ligações intra e intermoleculares, a macroestrutura da celulose apresenta-se basicamente como fibras compostas de domínios amorfos e cristalinos. O rompimento dessas ligações resulta em mudanças na cristalinidade do polímero (CAMPOS, 1998).

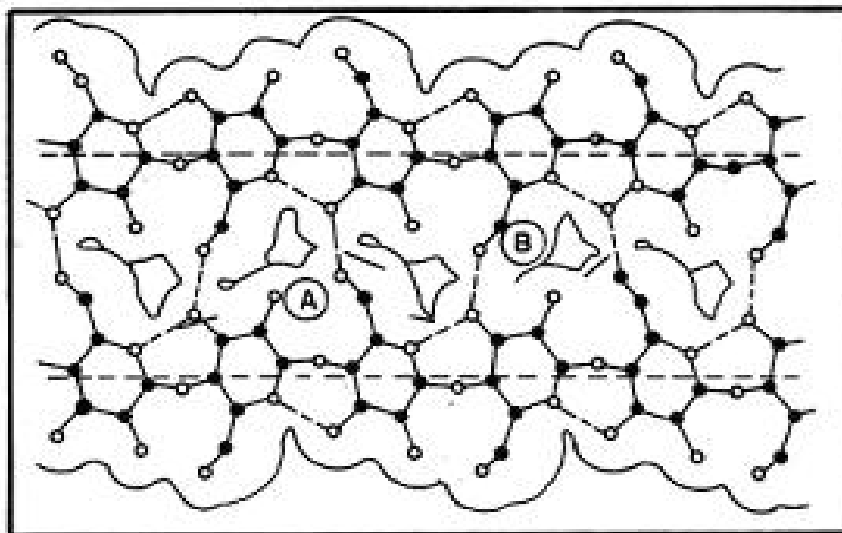


Figura 3- Tipos de ligações que ocorrem entre grupos hidroxilas das moléculas de celulose: A - pontes de hidrogênio intramoleculares; B - pontes de hidrogênio intermoleculares (KOGA, 1988).

Embora a celulose seja um polímero abundante e renovável, constituindo cerca de 50% da biomassa existente, o seu uso industrial é relativamente limitado, pois existem dificuldades em combinar o polímero com outros materiais, devido às fortes interações intra e intermoleculares já comentadas.

Visando melhorar a reatividade da celulose, são feitas modificações na sua superfície por meio do recobrimento com moléculas orgânicas e com óxidos metálicos, com a finalidade de aumentar a capacidade de troca iônica (PADILHA *et al.*, 1995).

Uma das vantagens do uso da celulose é na construção de filtros químicos, devido à facilidade em moldá-la na forma de fibras ou membranas e de ser um material com caráter renovável. Para formar o filtro é preciso recobri-la com películas extremamente finas, constituídas de óxidos metálicos de titânio, zircônio, antimônio, alumínio ou nióbio (GUSHIKEM e TOLEDO, 1999).

A utilização dos principais componentes do bagaço de cana-de-açúcar possui um certo interesse, devido às suas características intrínsecas. Pode-se citar como exemplo a lignina, aplicada na substituição de parte do fenol que é utilizado na síntese de matrizes termofixas fenólicas em compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar

(BENAR *et al.*, 1999). A hemicelulose, utilizando palha de milho, foi estudada quanto aos parâmetros no processo fermentativo para a obtenção de xilitol (DA SILVA, 1999).

A celulose, como visto em trabalhos recentes utilizando o bagaço e palha de cana-de-açúcar, foi amplamente estudada para obtenção de compósitos como reforço do polipropileno (LUZ, 2004).

II. 2. Óxidos Metálicos

Os óxidos de metais polivalentes hidratados ocupam uma importante posição entre os materiais inorgânicos para troca iônica, sendo o óxido de zircônio hidratado ($ZrO_2 \cdot nH_2O$) um importante material desse grupo. O interesse por esses materiais tem-se mantido, pois esses apresentam os requisitos de seletividade e estabilidade necessários à troca-iônica, bem como são de fácil preparação e em geral com menor custo quando comparados às resinas orgânicas. Os óxidos metálicos hidratados são praticamente insolúveis em água e na maioria dos ácidos, apresentam estruturas rígidas, sofrendo pouca dilatação ou compressão quando imersos em solução aquosa, características estas necessárias para um bom desempenho como trocador iônico (SERAFIM *et al.*, 1996).

Tagliaferro (2003) cita o trabalho de Cheethan e Day onde eles afirmam que os óxidos de metais hidratados podem ser classificados em dois grupos quanto à sua estrutura: num primeiro grupo, a troca iônica ocorre apenas na superfície do trocador; um segundo grupo incluem-se aqueles que possuem cavidades ou túneis onde os íons de troca estão localizados. No último grupo apenas uma pequena quantidade de sítios estão localizados na superfície, a quase totalidade dos mesmos está localizada nas lamelas, que são unidas uma às outras essencialmente por meio de ligações do tipo pontes de hidrogênio.

Os óxidos de cromo (III), zircônio (IV), titânio (IV) e tório (IV) hidratados entre outros, são normalmente preparados por adição de hidróxido de amônio a uma solução do sal apropriado (precipitação convencional), filtrando-se ou centrifugando-se e secando-se à temperatura ambiente (CLEARFIELD, 1982).

Inoue (1987) cita o trabalho de Kraus e colaboradores sobre o comportamento do óxido de zircônio, basicamente como trocador aniônico, sendo que na literatura pouca ênfase tem sido dada ao estudo deste material como trocador catiônico. O óxido de zircônio

é um óxido anfótero com ponto de carga zero igual 6,7. Por isso em baixos pH's adsorve exclusivamente ânions.

Silva e colaboradores (2001) estudaram a preparação do óxido de nióbio hidratado pelo método da Precipitação Convencional (PC) e pelo método da Precipitação em Solução Homogênea (PSH) usando como agente precipitante a uréia. Observou-se que na precipitação em solução homogênea os precipitados de óxido de nióbio hidratado são mais facilmente filtráveis, cuja área superficial específica foi de 91 m²/g para o material obtido pelo método PC e 199 m²/g para o método PSH.

Silva e colaboradores (2002) estudaram posteriormente a precipitação do óxido de zircônio hidratado via precipitação em solução homogênea com diferentes agentes precipitantes como uréia, carbonato de amônio e nitrato de sódio para aplicação como trocador iônico. Observou-se que os óxidos de zircônio hidratados obtidos pelo método da PSH apresentaram formas amorfas e áreas superficiais relativamente altas mostrando ser um bom trocador iônico. Além disso, foram mais facilmente filtráveis do que o óxido de zircônio obtido pelo método da precipitação convencional.

II. 3. Compósito: Celulose/ Óxido de Zircônio Hidratado

Compósitos são materiais constituídos de dois ou mais materiais, combinados para formar um novo material com propriedades diferentes aos constituintes puros. Geralmente, os materiais compósitos são formados pela matriz, ou seja, fase contínua e de maior fração volumétrica da mistura, e a fase dispersa, ou seja, a carga ou o agente modificador (CALLISTER, 2002). Ambos os materiais podem ser compostos orgânicos ou inorgânicos. Com relação às aplicações, a principal função exercida ainda hoje por esses materiais é a formação de materiais estruturais, ou seja, materiais que fazem parte da estrutura de sustentação de construções, veículos, e outros objetos.

Os compósitos podem ser preparados via dois procedimentos distintos:

- a) mistura termomecânica dos componentes: os materiais que irão compor o compósito já existem e são misturados fisicamente sob pressão e/ ou temperatura.
- b) método químico: o modificador é inserido dentro da matriz através de reações químicas ou é formado *in situ*, ou seja, dentro da matriz.

Os materiais compósitos podem ser classificados segundo o tipo de matriz (metálica, cerâmica ou polimérica), reforços e seus arranjos. No primeiro caso os compósitos são classificados de acordo com a função química dos componentes, assim pode-se ter os compósitos polímero-polímero, os compósitos polímero-óxidos, metal-polímero e cimento-polímero dentre outros. No segundo caso, os compósitos são classificados de acordo com a natureza geométrica do modificador, assim sendo, pode-se ter compósitos particulados, fibrosos, laminados e híbridos. Um terceiro modo que começa a ser utilizado com frequência na literatura científica utiliza-se do tamanho do agente modificador incorporado na matriz para fins de classificação. Seriam três classes distintas: a) macrocompósitos, ($>1 \mu\text{m}$ no seu eixo maior); b) microcompósitos, (entre 10 e 100 nm); e c) nanocompósitos, ($< 10 \text{ nm}$) (RODRIGUES JR., 1996).

Compósitos com matriz polimérica são bastante utilizados na indústria moderna, sendo que seus modificadores ou cargas podem ser os mais diversos, desde talco até metais (RODRIGUES JR., 1996).

Mais recentemente tem sido estudados compósitos orgânico-inorgânico, devido ao grande interesse em aplicações comerciais, e por apresentarem propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam as estabilidades térmica e química dos materiais (RODRIGUES JR., 1996).

Trabalhos desenvolvidos por Dias *et al.* (2002) têm mostrado que a modificação da celulose com partículas de óxidos metálicos, com a formação de compósitos do tipo Cel/ M_xO_y (Cel = celulose, M = Ti (IV), Zr (IV), Nb (V), Sb (V) e Sb (III)), vem sendo realizada com excelente grau de aderência dos óxidos sobre a superfície, o que torna esses materiais muito atraentes em diversas aplicações, tais como: imobilização de enzimas, imobilização de espécies eletroativas e na construção de sensores de oxigênio.

As transformações estruturais dos óxidos estão relacionadas com a forma como este interage com a celulose. Gushikem e Da Silva (2001) citam o trabalho de Kennedy e Cabral onde os autores afirmam que a interação do zircônio se dá através dos grupos hidroxilas da celulose, as quais atribuem um caráter covalente.

Gushikem e Da Silva (2001) também citam o trabalho de Pataky e colaboradores sobre o compósito Cel/ TiO_2 , onde a celulose apresenta estabilidade térmica até cerca de 473 K, com uma perda de 3% de massa até esta temperatura, devido à umidade absorvida.

Apesar da estabilidade térmica da celulose pura e modificada serem muito semelhantes, nota-se uma alteração no intervalo de temperatura de 573 a 673 K, decorrente das cisões heterolíticas das ligações na cadeia celulósica, nas posições C (2,6), que são as mais susceptíveis ao ataque do óxido metálico.

O óxido de zircônio disperso sobre acetato de celulose tem sido usado para a imobilização de urease e de outras enzimas, mostrando-se também bastante eficiente na adsorção de fosfato (GUSHIKEM e TOLEDO, 1999).

A literatura mostra a preparação do compósito Cel/ ZrO₂ (BORGIO e GUSHIKEM, 2002), usando como materiais de partida uma celulose comercial e o oxiclreto de zircônio. O óxido é gerado na superfície da celulose pela passagem de um fluxo de gás amônia.

Com o objetivo de dar continuidade aos trabalhos que vem sendo desenvolvidos no Grupo de Novos Materiais DEQUI/FAENQUIL a proposta para este projeto foi preparar e caracterizar o compósito celulose/ óxido de zircônio hidratado obtido pelos métodos da precipitação convencional (PC) e da precipitação em solução homogênea (PSH), a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Em seguida foi estudada a adsorção de íons fosfato, sulfato e dicromato sobre os compósitos preparados, a fim de utilizá-los como filtro químico com potencial para serem usados em laboratórios e indústrias.

A literatura enfatiza a preparação desse tipo de compósito usando fluxo de amônia (BORGIO e GUSHIKEM, 2002).

Neste trabalho algumas adaptações foram feitas ao método descrito na literatura, que foi denominado precipitação convencional (PC), bem como foi estudada a preparação do compósito pelo método da preparação em solução homogênea (PSH).

No método de precipitação convencional, o precipitante (solução amoniaca) é adicionado a uma solução ácida do sal de zircônio, gerando o precipitado no sistema.

No método da precipitação em solução homogênea, o precipitante não é materialmente adicionado, mas é lentamente gerado por uma reação química no seio da solução. O precipitado se forma, assim, em condições que eliminam os efeitos indesejáveis da concentração que estão inevitavelmente associados aos processos convencionais de precipitação. O precipitado formado então é denso e facilmente filtrável; a co-precipitação se reduz ao mínimo. Além disso, mediante a variação da velocidade da reação que produz o precipitante na solução homogênea, é possível alterar a aparência física do precipitado.

Através da decomposição térmica do agente precipitante tem-se a elevação do pH da solução ácida permitindo a lenta formação dos óxidos hidratados pela geração das espécies hidroxilas (VOGEL, 1992).

Deve ser salientado que, a capacidade de troca iônica dos óxidos metálicos hidratados está diretamente relacionada com o tamanho e forma dos cristais (quanto maior os cristais maior a capacidade de troca iônica), bem como a técnica de precipitação, o tipo de agente precipitante utilizado e sua concentração, pois esses parâmetros definem a morfologia dos óxidos metálicos hidratados e, conseqüentemente, seu comportamento de troca iônica. A facilidade de trocar íons apresentados por um trocador depende do seu grau de hidratação, da carga elétrica e do raio iônico do íon (DORFNER, 1991). Portanto, a característica físico-química de um trocador está diretamente relacionada com a forma da sua precipitação e com os fatores que a influenciam. Dessa forma, é importante que se estude o melhor método para a preparação desses compósitos.

Os materiais então preparados serão comparados aos óxidos metálicos hidratados obtidos por precipitação convencional e precipitação em solução homogênea.

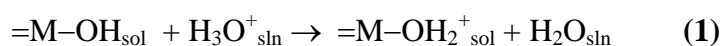
Algumas técnicas de análises fornecem informações sobre os materiais modificados, podendo assim compará-los com os materiais puros. A morfologia do óxido metálico disperso sobre a celulose pode ser estudada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os efeitos térmicos sobre os compósitos podem ser acompanhados por termogravimetria (TG/ DTG) a fim de determinar a perda de massa num certo intervalo de temperatura e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinar as propriedades de entalpias envolvidas.

II. 4. Adsorção

O processo de troca-iônica é um tipo de adsorção que acontece em uma interface líquido-sólido, e onde a superfície do sólido encontra-se eletricamente carregada. Esta superfície é então neutralizada pela adsorção de íons, ditos móveis. Em seguida coloca-se esta superfície em contato com uma solução de eletrólito, onde há um deslocamento dos íons móveis pelos íons da solução, adsorbatos, o que caracteriza o processo como sendo de troca-iônica. Esses íons podem ser cátions ou ânions conforme a natureza da carga na superfície do trocador. A natureza dessas cargas superficiais depende do tipo de grupos

existentes na superfície e no meio que as cerca. Grupos aniônicos são trocadores de cátions e grupos catiônicos são trocadores de ânions (WHEATON e LEFEVRE, 1981). Os tipos de grupos trocadores-iônicos superficiais podem ser os mais variados, desde grupos orgânicos até grupos inorgânicos.

Existem trocadores iônicos que podem ser trocadores aniônicos ou catiônicos de acordo com o pH do meio em que estão imersos e por isto são chamados anfoteros. Dentre esses, estão óxidos que apresentam uma mudança de sinal na carga superficial com a variação do pH segundo as equações (1) e (2) abaixo (HUNTER, 1981):



Reação I. Formação de carga positiva na superfície de um óxido em meio ácido.



Reação II. Formação de carga negativa na superfície de um óxido em meio básico.

O pH no qual ocorre a mudança de sinal na carga da superfície é chamado de ponto de carga zero (pcz). Neste pH a superfície atinge a eletroneutralidade. Em outros valores de pH, a superfície encontra-se carregada e a eletroneutralidade é atingida pela adsorção de ânions, abaixo do pcz, ou cátions, acima de pcz.

O parâmetro mais importante para avaliar um material adsorvente é a capacidade de adsorção. Este parâmetro pode ser expresso como o número de moles de adsorbatos fixos, N_f , que é a razão de N_f pela área superficial específica do material. Segundo Rodrigues Jr. (1996), N_f é calculado pela equação (3) abaixo:

$$N_f = \frac{(C_f - C_i)}{m} V, \quad (3)$$

sendo C_i e C_f as concentrações inicial e final dos íons a serem adsorvidos em solução (mol. L^{-1}); V é o volume da solução em L e m é a massa do composto em g.

A adsorção de ânions sobre suportes sólidos modificados ou não, tem sido bastante estudada nos últimos anos visando principalmente a remoção de metais presentes em meio aquoso ou não aquoso, como por exemplo em águas de fontes tanto pontuais como difusas (GUSHIKEM *et al.*, 1995). Com isso materiais híbridos (orgânicos-inorgânicos) têm sido

preparados para aplicação em química ambiental, por exemplo, no tratamento de efluentes (PADILHA *et al.*, 1995).

Dentre os diversos materiais suporte que possuem capacidade de adsorver ânions, a celulose apresenta propriedades interessantes (GUSHIKEM e TOLEDO, 1999).

Atualmente a adsorção de íons fosfato, sulfato e dicromato vem sendo muito utilizada na recuperação de efluentes industriais (RENZONI *et al.*, 2000). A agressividade potencial do efluente, aliada às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimulam as pesquisas nesta área, que visam a obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficiente no tratamento de água e despejos.

Fosfatos constituem um dos mais importantes minerais da natureza tendo largo uso na indústria moderna. Os fosfatos servem de matéria-prima para a fabricação de detergentes, agrotóxicos, líquidos anticorrosão, fertilizantes, dentre outras aplicações. Os fosfatos são importantes macronutrientes para a maioria dos seres vivos, desempenhando diversas funções nos organismos vivos. Entretanto, seu excesso pode levar a sérios problemas ambientais, especialmente em lagos e rios. O excesso de fosfato ou qualquer outro macronutriente em um rio, lago ou mar leva a um aumento de plantas aquáticas, o que recebe o nome de eutroficação (BAIRD, 2002). O processo de eutroficação de um lago acontece quando os níveis de fósforo total em águas pluviais são superiores a $10 \mu\text{g. L}^{-1}$ e em ambientes marinhos maiores que $1 \mu\text{g. L}^{-1}$. Em termos ecológicos este crescimento na população de plantas aquáticas, especialmente algas, leva a um desbalanceamento na cadeia alimentar do ecossistema acompanhado de uma diminuição do oxigênio dissolvido. Como consequência há uma mortandade de peixes e crustáceos, em especial aquelas espécies de água fria com alta demanda de oxigênio. Algumas destas algas também produzem toxinas capazes de matar os peixes.

O cromo tem sido revelado como um dos elementos químicos de fundamental importância na atividade humana, especialmente na indústria metalúrgica e de acabamento (AMORIM *et al.*, 2003). O cromo pode existir em estados de oxidação de -2 a $+6$. Do ponto de vista de risco ao meio ambiente e à saúde humana o estado mais oxidado, Cr(+6) ou Cr(VI), representa um perigo maior se for levado em conta não apenas a toxidez como a frequência com que ocorre nos dejetos industriais. Faz-se necessário uma pequena ressalva sobre a diferença de comportamento bioquímico dos íons de Cr (III) e Cr (VI), os dois

estados de oxidação mais comumente encontrados. Enquanto o Cr (III) é um micronutriente essencial aos animais e seres humanos, o Cr (VI) é extremamente tóxico devido à sua ação mutagênica, carcinogênica e teratogênica quase sempre ligada a sua atividade redox (KUBOTA *et al.*, 1991). As principais fontes de contaminação de Cr (VI) vêm das indústrias de curtimento de couros, tintas, esmaltes, óleos anticorrosivos, ferramentas, aços, ligas especiais e cromagem de superfícies (HANDA, 1988). Os dejetos dessas indústrias necessitam ser tratados antes de serem despejados no meio ambiente devido ao alto teor de Cr (VI) que esses possuem.

O sulfato apesar da baixa toxicidade causa grandes prejuízos, porque provoca entupimento e corrosão nas tubulações das indústrias químicas, de fertilizantes e mineradoras que o produzem, como subproduto em suas plantas industriais.

O íon sulfato é produzido como resultado final da oxidação dos sulfetos, sulfitos, tiosulfatos e da matéria orgânica no ciclo do enxofre, que por sua vez, são fontes de energia para as sulfobactérias que transformam os sulfitos em sulfatos (RENZONI *et al.*, 2000). A redução do sulfato sob condições anaeróbias pode produzir o íon sulfeto, que em equilíbrio com o íon hidrogênio pode gerar o sulfeto de hidrogênio. Isto causa um odor desagradável, além de deixar o pH da água ácido, pois o sulfeto de hidrogênio ao consumir o oxigênio da água estará gerando o ácido sulfúrico. Como consequência do consumo exagerado de oxigênio do meio aquático, ocorre a morte de peixes em abundância.

É sabido também que tanto o sulfato de sódio como o de magnésio apresentam efeito laxativo, portanto a quantificação de íons sulfato é também importante por este aspecto.

Devido aos graves problemas ambientais gerados pelos descartes de efluentes industriais desses três agentes poluidores, a pesquisa nesta área vem se tornando atraente, visando a obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos industriais.

Com base nos conceitos apresentados, aliados aos interesses da despoluição ambiental, a proposta deste trabalho é utilizar os óxidos de zircônio hidratado e os compósitos celulose/óxido de zircônio hidratado obtidos tanto pelo método da precipitação convencional quanto da precipitação em solução homogênea para possível eliminação destes íons.

III. Materiais e Métodos

III. 1. Materiais Utilizados

III. 1.1. Reagentes

Para a preparação dos materiais e soluções utilizadas nos experimentos foram usados os seguintes reagentes:

- Polpa Bruta do Bagaço de Cana-de-Açúcar (Preparado pelo DEBIQ/FAENQUIL)
- Celulose Branqueada do Bagaço de Cana-de-Açúcar (Preparada no Laboratório de Novos Materiais/ DEQUI/ FAENQUIL)
- Ácido Acético Glacial (Merck – P. A.)
- Clorito de Sódio (Aldrich – P. A.)
- Oxidoreto de Zircônio (Vetec – P. A.)
- Ácido Clorídrico (Synth – P. A.)
- Hidróxido de Amônio (Synth – P. A.)
- Uréia (Synth – P.A.)
- Nitrato de Prata (Coleman – P. A.)
- Hidróxido de Sódio (Synth – P. A.)
- Ácido Ascórbico (Quimis – U.S.P.)
- Ácido Sulfúrico (Carlo Erba – P. A.)
- Tartarato de Antimônio e Potássio (Vetec- P.A.)
- Molibdato de Amônio (Vetec – P. A.)
- Fosfato de Potássio Monobásico (Synth - P. A.)
- Sulfato de Sódio (Merck – P. A.)
- Etanol (Coleman – P. A.)
- Cloreto de Bário Anidro (CAAL – P.A.)
- Glicerina Comercial (ISO FAR)
- Cloreto de Sódio (Synth – P. A.)
- Dicromato de Potássio (Synth – P.A.)

III. 1.2. Soluções

- Solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹: Dissolveu-se 5 mL do ácido em um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água deionizada.
- Solução de ZrOCl₂.8H₂O: Dissolveu-se 5g do sal em 100 mL de HCl 0,5 mol.L⁻¹ em um béquer de 500 mL.
- Solução de NH₄OH: Diluiu-se 10 mL de NH₄OH em 30 mL de água deionizada em uma proveta de 100 mL.
- Solução de AgNO₃ 0,05 mol.L⁻¹: Dissolveu-se 8,5g de AgNO₃ em balão volumétrico de 1L, completando o volume com água deionizada.
- Solução de NaOH 1,5 mol.L⁻¹: Dissolveu-se 60g de NaOH em balão volumétrico de 1L, completando o volume com água deionizada.
- Solução de H₂SO₄ 14% v/v: Diluiu-se 70 mL de H₂SO₄ em água deionizada em um balão volumétrico de 500 mL.
- Solução de C₄H₄KO₇Sb. 1/2H₂O 0,008 mol.L⁻¹: Dissolveu-se 2,7g de C₄H₄KO₇Sb. 1/2H₂O em um balão volumétrico de 1 L, completando o volume com água deionizada.
- Solução de (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O 0,032 mol.L⁻¹: Dissolveu-se 40g de (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O em um balão volumétrico de 1 L, completando o volume com água deionizada.
- Solução de C₆H₈O₆ 0,01 mol.L⁻¹: Dissolveu-se 1,76g de C₆H₈O₆ em um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água deionizada.
- Solução de KH₂PO₄ 0,003 mol.L⁻¹: Dissolveu-se 439 mg de KH₂PO₄ em um balão volumétrico de 1L, completando o volume com água deionizada.
- Solução de KH₂PO₄ 0,00003 mol.L⁻¹: Diluiu-se 1 mL de solução de KH₂PO₄ 0,003 mol.L⁻¹ em um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água deionizada.
- Solução de Na₂SO₄ 0,001 mol.L⁻¹: Dissolveu-se 147,9 mg de Na₂SO₄ em um balão volumétrico de 1L, completando o volume com água deionizada.
- Solução de Na₂SO₄ 0,0001 mol.L⁻¹: Diluiu-se 10 mL de solução de Na₂SO₄ 0,001 mol.L⁻¹ em um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água deionizada.

- Solução de Ácido Clorídrico-Cloreto de Sódio: Dissolveu-se 60g de NaCl em água deionizada, em seguida adicionou-se 5 mL de ácido clorídrico, o qual foi diluído em um balão volumétrico de 250 mL, completando o volume com água deionizada.
- Solução de Etanol-Glicerina: Diluiu-se 100 mL de glicerina com 200 mL de etanol em um béquer.
- Solução de $K_2Cr_2O_7$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em meio H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$: Dissolveu-se 29,4190g do sal em um balão volumétrico de 1 L com 55,5 mL de H_2SO_4 96% e água deionizada até completar o volume.
- Solução de $K_2Cr_2O_7$ $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ em meio H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$: Dissolveu-se 58,838g do sal em um balão volumétrico de 1 L com 55,5 mL de H_2SO_4 96% e água deionizada até completar o volume.

III. 1.3. Equipamentos

- Balança analítica, marca CHYO BALANCE CORPORATION modelo JK-200 com precisão de 0,0001g.
- Banho-maria com agitação, marca DUBNOFF modelo MA-096.
- Bomba a vácuo, marca MARCONI modelo MA-057.
- Calorímetro Exploratório Diferencial, marca DP Union, modelo DSC Q10 (DEMAR/ FAENQUIL).
- Chapa de aquecimento, marca PACHAME modelo 038.
- Difrátômetro de raios X, marca RICH SEIFERT modelo ISSO-DEBYFLEX 1001 (DEMAR/ FAENQUIL).
- Espectrofotômetro de absorção no UV-Visível, marca FEMTO, modelo 600 (DEQUI/ FAENQUIL)
- Estufa elétrica, marca FANEN, modelo 315-SE.
- Medidor de área superficial, marca QUANTACHROME modelo CHEMBET-3000 (DEQUI/ FAENQUIL).
- Medidor digital de pH, marca DIGIMED modelo DM-20.
- Microscópio eletrônico de varredura, marca LEO modelo 1450VP (DEMAR/ FAENQUIL).

- Termobalança, marca SHIMADZU, modelo TGA-50, faixa de temperatura ambiente a 1500°C, com análise simultânea de TG-DTG (DEQUI/ FAENQUIL).

III. 2. Metodologia

III. 2.1. Separação dos Materiais Lignocelulósicos

A separação dos materiais lignocelulósicos foi realizada no DEBIQ/ FAENQUIL, onde o bagaço de cana-de-açúcar foi preparado com solução de H₂SO₄ 10% (reator de 350 mL a 120°C, 10 min), com a finalidade de separar as pentosanas. Com isso, a celulignina foi deslignificada com solução de NaOH 1,5% (reator de 350 L a 100°C, 1 h) obtendo-se assim a polpa bruta como mostra a Figura 4 (ROCHA, 2003).



Figura 4- Polpa bruta.

III. 2.2. Preparação da Celulose Branqueada

A preparação da celulose branqueada foi feita através de uma adaptação do método utilizado por BROWING (1963). O branqueamento foi feito em escala de laboratório, empregando-se clorito de sódio, para remover a lignina residual contida na polpa bruta. Pesou-se 50g de polpa bruta e transferiu-se para um erlenmeyer de 500 mL. Adicionou-se 320 mL de água destilada, 1 mL de ácido acético glacial e 3g de clorito de sódio ao erlenmeyer, tampando-o com outro erlenmeyer invertido sobre o frasco. Efetuou-se a reação em banho-maria à temperatura entre 70- 80°C por 1 h com agitação constante. Em

seguida adicionou-se novamente 1 mL de ácido acético glacial e 3g de clorito de sódio, prosseguindo a reação por mais 1 h. Depois o erlenmeyer foi resfriado em banho de gelo até atingir 10°C. O conteúdo foi filtrado em um funil de Büchner e lavado com água deionizada. Posteriormente a celulose foi transferida para um béquer de 500 mL, onde foi adicionado 20 mL de NaOH 1,5 mol.L⁻¹ e 20 mL de água deionizada. Em seguida o béquer foi colocado em uma placa de aquecimento e aquecida a 40- 50°C sob agitação por 30 min (Figura 5A). O conteúdo foi novamente filtrado em um funil de Büchner e lavado com água deionizada. A polpa branqueada foi então seca em uma estufa a 50°C por 12 horas, obtendo-se, assim, a celulose branqueada como mostra a Figura 5B.



(A)



(B)

Figura 5- (A) Sistema para obtenção da celulose branqueada; (B) Celulose branqueada.

III. 2.3. Preparação do $ZrO_2 \cdot nH_2O$

III. 2.3.1. Preparação do $ZrO_2 \cdot nH_2O$ via Método da Precipitação Convencional (PC)

O óxido de zircônio hidratado preparado pelo método da precipitação convencional foi obtido a partir da dissolução de 5g de oxicloreto de zircônio em meio ácido com solução de HCl (0,5 mol.L⁻¹) em um béquer de 500 mL. Após a solubilização de todo o material, adicionou-se uma solução de NH₄OH (1:3) lentamente através de uma bureta, sob agitação

até pH = 10 para a precipitação do $ZrO_2.nH_2O$. A solução resultante foi deixada em digestão por 5 horas. A seguir, filtrou-se a vácuo, e o precipitado foi lavado com várias porções de água deionizada até ausência de íons cloreto no líquido filtrado, realizando o teste com solução de $AgNO_3$ ($0,05 \text{ mol. L}^{-1}$). O sólido resultante foi secado em estufa a 50°C durante 20 horas e em seguida triturado.

III. 2.3.2. Preparação do $ZrO_2.nH_2O$ via Método da Precipitação em Solução Homogênea (PSH)

O óxido de zircônio hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea foi obtido a partir da dissolução de 5g de oxicloreto de zircônio em meio ácido com solução de HCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) em um béquer de 500 mL. Após solubilização de todo material, adicionou-se 20g de uréia como agente precipitante. Em seguida a mistura foi aquecida a 90°C sob uma placa de aquecimento em banho de areia, para que houvesse a decomposição lenta e gradual da uréia, gerando “in situ” as hidroxilas necessárias para que ocorra a formação do óxido metálico. Após a precipitação de todo o material, o sistema foi mantido ligado por 5 horas para digestão. A mistura foi então filtrada a vácuo, e o precipitado foi lavado com várias porções de água deionizada até ausência de íons cloreto no líquido filtrado, realizando o teste com solução de $AgNO_3$ ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$). O sólido resultante foi secado em estufa a 50°C durante 20 horas e em seguida triturado.

Os óxidos metálicos foram preparados de acordo com o fluxograma da Figura 6.

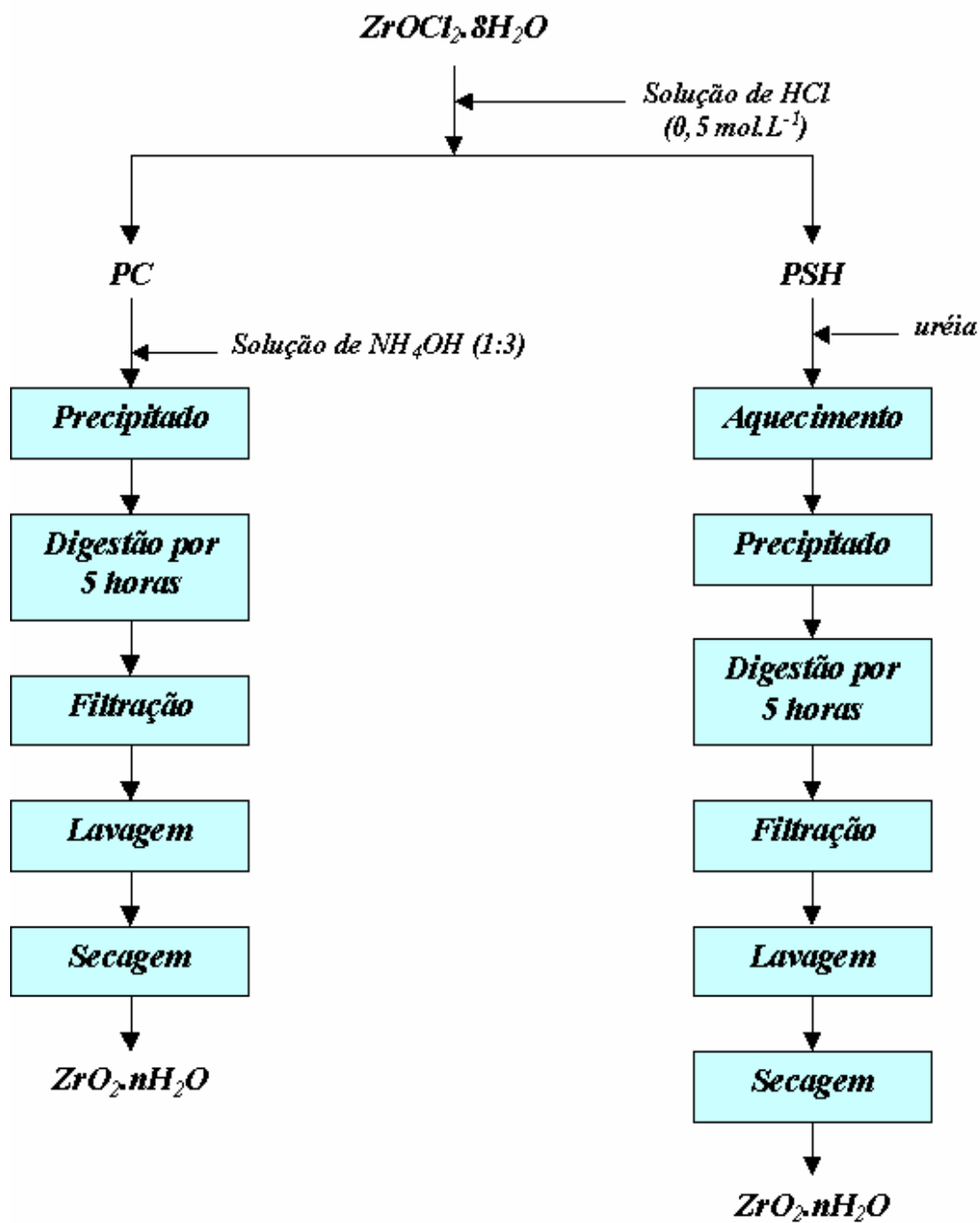


Figura 6- Fluxograma da preparação dos $ZrO_2 \cdot nH_2O$ obtido pelos métodos da precipitação convencional (PC) e da precipitação em solução homogênea (PSH).

III. 2.4. Preparação dos Compósitos Celulose/ $ZrO_2.nH_2O$ (Cel/ $ZrO_2.nH_2O$)

III. 2.4.1. Preparação do Compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ via Método da Precipitação Convencional (PC)

Os compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ foram preparados pela dissolução de 2g de oxicloreto de zircônio em meio ácido com solução de HCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) em um béquer de 500 mL. Em seguida adicionou-se 5g de celulose, ficando em repouso por 24 horas. Posteriormente foi adicionada uma solução de NH_4OH (1:3) lentamente através de uma bureta, sob agitação até $pH = 10$ para a precipitação do $ZrO_2.nH_2O$ sobre a celulose. Após a precipitação, o sistema foi mantido ligado por 5 horas para digestão.

A mistura então foi filtrada a vácuo, o precipitado lavado com água deionizada até ausência de íons cloreto realizando o teste com solução de $AgNO_3$ ($0,05 \text{ mol. L}^{-1}$) e secado numa estufa a $50^\circ C$ por 24 horas.

O mesmo procedimento foi repetido, porém variando-se a quantidade de massa do oxicloreto de zircônio (3g), para que se possa avaliar a melhor relação massa de celulose/ massa de oxicloreto de zircônio a ser utilizada.

III. 2.4.2. Preparação do Compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ via Método da Precipitação em Solução Homogênea (PSH)

Os compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ foram preparados pela dissolução de 2g de oxicloreto de zircônio em meio ácido com solução de HCl ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) em um béquer de 500 mL. Após solubilização de todo material foi adicionada a esse meio 5g de celulose, ficando em repouso por 24 horas. Posteriormente foi adicionado 20g de uréia como agente precipitante. Em seguida aqueceu-se o sistema a $90^\circ C$ para que houvesse a decomposição lenta e gradual da uréia gerando as hidroxilas necessárias para que ocorra a formação do óxido metálico. Após a formação do óxido metálico o sistema foi mantido ligado por 5 horas para digestão.

A mistura então foi filtrada a vácuo, e o precipitado foi lavado com água deionizada até ausência de íons cloreto realizando o teste com solução de $AgNO_3$ ($0,05 \text{ mol. L}^{-1}$) e secado numa estufa a $50^\circ C$ por 24 horas.

O mesmo procedimento foi repetido, porém variando-se a quantidade de massa do oxicloreto de zircônio (3g) no meio reacional.

Os compósitos foram preparados de acordo com o fluxograma da Figura 7.

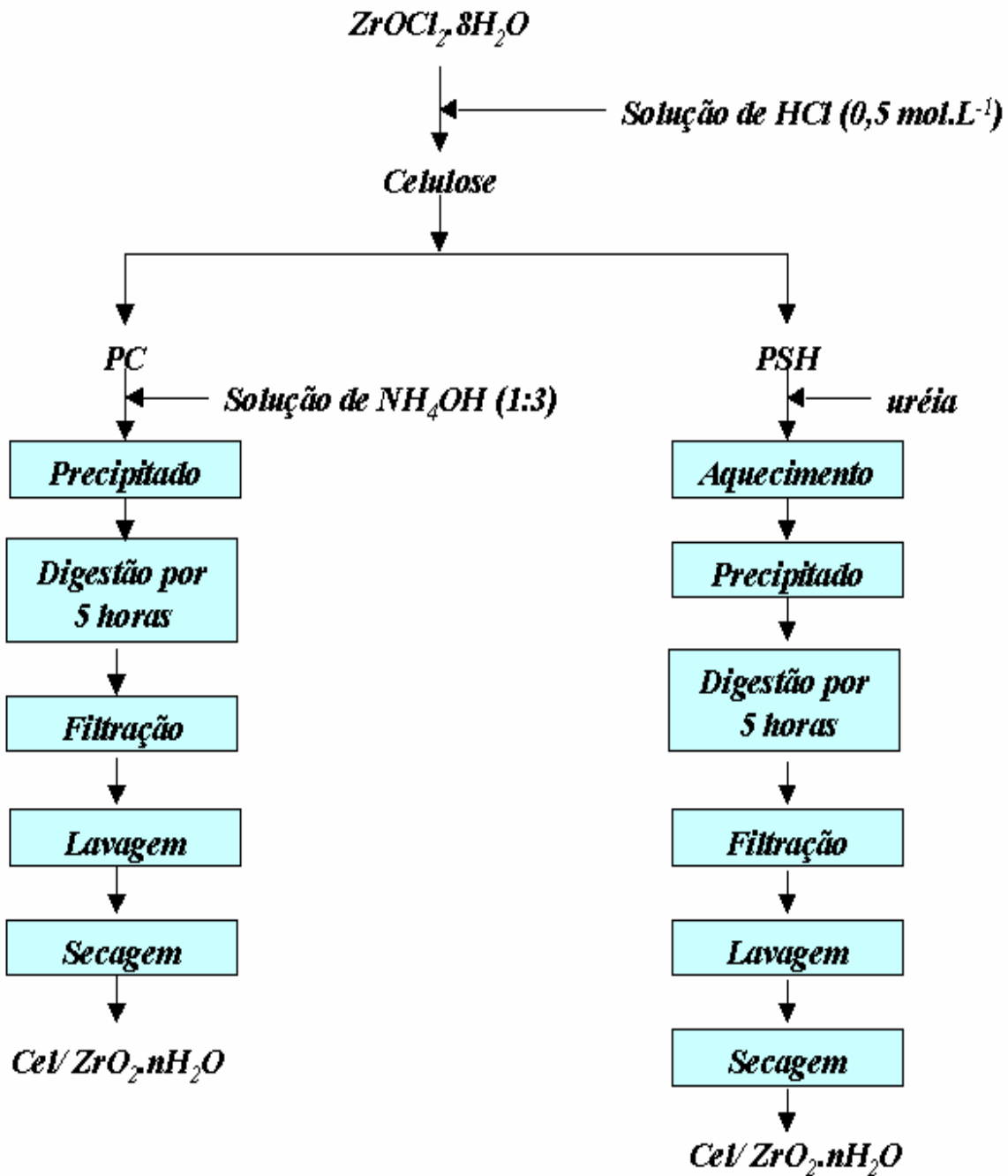


Figura 7- Fluxograma da preparação dos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O obtido pelos métodos da precipitação convencional (PC) e da precipitação em solução homogênea (PSH).

III. 3. Metodologia de Análise dos Resultados

III. 3.1. Caracterização dos Materiais

Os materiais preparados foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), análise térmica (TG/DTG e DSC), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), análise de área superficial específica pelo método de B.E.T. e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

III. 3.1.1. Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X é um método que determina o tipo de estrutura física, ou seja, os parâmetros de redes e os espaçamentos interplanares da rede cristalina do material, permitindo identificá-lo mediante comparação com estruturas cristalinas já conhecidas, determinando se o material é amorfo ou cristalino. Desta forma, foram obtidos os difratogramas de raios X da celulose pura, dos $ZrO_2.nH_2O$ e dos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$. Para obter os difratogramas, as amostras foram prensadas em um pastilhador utilizando uma pressão de 6 kgf.cm^{-2} durante 5 min e usou-se um difratômetro de raios X, com fonte de radiação $CuK\alpha$, 30 kV, 40 mA, varredura 0,05 ($2\theta/ 5 \text{ s}$) para valores de 2θ entre 10 e 70°.

III. 3.1.2. Termogravimetria (TG/ DTG)

Os materiais preparados foram caracterizados por termogravimetria (TG/ DTG) usando uma termobalança da marca Shimadzu modelo TGA-50, com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C.min}^{-1}$ em fluxo de nitrogênio numa faixa de temperatura entre 25 e 900°C , a fim de determinar a estabilidade térmica da celulose branqueada e dos compósitos, assim como, dos $ZrO_2.nH_2O$. Determinar também a porcentagem de material enxertado, tomando como base a perda de massa em função da temperatura. A porcentagem de material enxertado é calculada usando a equação (4):

$$\% \text{ de material enxertado} = (m_i - m_p) / m_p \cdot 100, \quad (4)$$

sendo: m_i = massa inicial da amostra; m_p = massa perdida da amostra.

Por meio desta técnica pode-se também determinar a estequiometria dos óxidos ($ZrO_2.nH_2O$), a fim de avaliar a perda de massa da água.

III. 3.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste no estudo das características físicas das amostras, fornecendo informações quanto à morfologia e composição dos materiais analisados. As amostras foram fixadas no porta amostra com uma fita de carbono autocolante de dupla face. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura LEO1450 VP a baixo vácuo, usando elétrons retroespalhados para a celulose e para os compósitos e elétrons secundários para os óxidos.

III. 3.1.4. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

Os materiais preparados foram analisados na região do infravermelho por um espectrofotômetro Spectrum One Perkin Elmer, com a finalidade de identificar as vibrações e estiramentos das ligações efetivas dos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$. Uma mistura de KBr (300 mg) e cerca de 1,5 mg de amostra foram maceradas em gral e pistilo de ágata. As pastilhas foram obtidas no pastilhador utilizando uma pressão de 10 kgf.cm^{-2} sob vácuo durante 5 min, em seguida efetuou-se a varredura numa faixa espectral de 4000 a 220 cm^{-1} .

III. 3.1.5. Análise de Área Superficial Específica (B.E.T.)

Para a determinação da área superficial específica dos materiais utilizou-se um Analisador de Adsorção Gasosa (Gas Sorption Analyzer), sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL. min^{-1} e o método aplicado as amostras foi segundo B.E.T. (BRUNAUER *et al.*, 1938). Foram feitos ainda dois pré-tratamentos, um a 50°C sob vácuo por 16 hs e outro, no próprio porta amostra (célula) a 50°C por 3h (utilizando-se manta aquecedora), passando-se um fluxo de nitrogênio de 30 mL. min^{-1} .

III. 3.1.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram feitas em um calorímetro da marca DP Union, aquecendo-se cerca de 5 mg de cada amostra na faixa de temperatura de 40 a 550°C, sob atmosfera de nitrogênio à uma razão de aquecimento 10°C.min⁻¹. Essas medidas servem para determinar as entalpias do processo.

III. 4. Estudo de Adsorção

III. 4.1. Estudo de Adsorção de Íons Fosfato

Os estudos de adsorção de íons fosfato foram realizados nos óxidos e nos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O obtidos pelos métodos PC e PSH. O objetivo deste estudo foi verificar qual dos óxidos ou compósitos apresentam melhor percentagem de adsorção.

As análises foram feitas reagindo uma solução de KH₂PO₄ com molibdato de amônio sob condições ácidas para formar um complexo fosfomolibdico de amônio (RADOJEVIC e BASHKIN, 1999).

Este método consiste na reação de uma solução ácida de molibdato de amônio com uma solução contendo fosfato levando a formação do complexo. Esta solução ácida foi preparada em um balão volumétrico de 250 mL, ao qual foi adicionado 100 mL de solução de ácido sulfúrico 14% v/v, 10 mL de solução de ácido tartarato de antimônio e potássio 0,008 mol.L⁻¹, 30 mL de solução de molibdato de amônio 0,032 mol.L⁻¹ e 60 mL de solução de ácido ascórbico 0,01 mol.L⁻¹, completando-se o volume com água deionizada.

Para estudar a adsorção de íons fosfato, construiu-se isotermas de adsorção. Existem vários modelos publicados na literatura para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção. No entanto, Rodrigues Jr. (1996) desenvolveu uma equação que vem sendo frequentemente usada para descrever isotermas para aplicação em tratamentos de águas e efluentes (conforme descrito no item II. 4).

As isotermas de adsorção foram feitas adicionando-se 0,2 g de ZrO₂.nH₂O (PC e PSH) em um erlenmeyer de 100 mL, ficando em contato durante 5 min com 100 mL de uma solução de fosfato de potássio monobásico 0,00003 mol.L⁻¹ sob agitação constante. Filtrou-se o ZrO₂.nH₂O, e do líquido resultante, transferiu-se alíquotas de 10 e 20 mL para um balão volumétrico de 50 mL, ao qual foi adicionado 8 mL de solução ácida e em

seguida avolumou-se. As isotermas foram feitas em diferentes concentrações de íons fosfato.

As análises para determinar a concentração após a adsorção de íons fosfato foram feitas em um espectrofotômetro de absorção no UV-Visível, num comprimento de onda de 880 nm.

O mesmo procedimento foi repetido para o estudo de adsorção dos íons fosfato para os compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (PC e PSH), porém variando a quantidade de $ZrOCl_2.8H_2O$ no sistema reacional.

III. 4.2. Estudo de Adsorção de Íons Sulfato

O estudo de adsorção de íons sulfato foi realizado nos $ZrO_2.nH_2O$ e nos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ obtidos pelos métodos PC e PSH. O objetivo deste estudo foi determinar qual dos óxidos ou compósitos apresentam melhor percentagem de adsorção.

As análises de íons sulfato foram feitas pelo método de turbidimetria (RADOJEVIC e BASHKIN, 1999).

As isotermas de adsorção foram feitas com 0,2 g de $ZrO_2.nH_2O$ (PC e PSH) em um erlenmeyer de 100 mL, deixando-o em contato durante 5 min com 50 mL de uma solução de sulfato de sódio $0,0001 \text{ mol.L}^{-1}$ sob agitação constante. Posteriormente filtrou-se o $ZrO_2.nH_2O$, e 80 mL do líquido resultante foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL, ao qual foi adicionado 8 mL de solução de ácido clorídrico-cloreto de sódio e 8 mL de solução de etanol-glicerol e em seguida avolumou-se. Foi adicionado a esta solução um excesso de cloreto de bário (~0,15 g) precipitando sulfato de bário. As isotermas foram feitas em diferentes concentrações de íons sulfato.

As análises para determinar a concentração após a adsorção de íons sulfato foram feitas em um espectrofotômetro de absorção no UV-Visível, num comprimento de onda de 420 nm.

O mesmo procedimento foi repetido para o estudo de adsorção dos íons sulfato para os compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (PC e PSH), porém variando-se a quantidade de $ZrOCl_2.8H_2O$ no sistema reacional.

Para calcular a capacidade de adsorção de íons sulfato nos materiais estudados, utilizou-se a equação (3), conforme descrito no item II.4.

III. 4.3. Estudo de Adsorção de Íons Dicromato

O estudo de adsorção de íons dicromato foram realizados nos $ZrO_2.nH_2O$ e nos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ obtidos pelos métodos PC e PSH. Este estudo tem por objetivo determinar qual dos materiais (óxidos ou compósitos) apresenta melhor percentagem de adsorção.

A adsorção de íons dicromato nos $ZrO_2.nH_2O$ (PC e PSH) foi realizada em meio ácido. Os experimentos foram realizados em erlenmeyer de 100 mL da solução de dicromato de potássio utilizando o planejamento fatorial simples 2^n , sendo $n = 3$ (números de variáveis) e 2 o número de níveis, resultando numa condição de $2^3 = 8$ experimentos. As variáveis estudadas foram: concentração inicial dos íons dicromato, tempo de agitação e massa do trocador, conforme mostra a Tabela 2.

O mesmo procedimento foi repetido para o estudo de adsorção dos íons dicromato para os compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (PC e PSH), porém variando-se a quantidade de $ZrOCl_2.8H_2O$ no sistema reacional.

Tabela 2- Níveis dos fatores para o planejamento fatorial simples 2^3 .

Variáveis	Níveis	
	-	+
Concentração de Íons ($mol. L^{-1}$)	0,1	0,2
Tempo de Agitação (min)	20	40
Massa do Trocador (g)	0,1	0,2

A Tabela 3 mostra a matriz com 8 experimentos, onde foram estudadas as 3 variáveis.

Tabela 3- Matriz de planejamento experimental segundo um planejamento fatorial simples 2^3 , com repetição.

Experimentos	Níveis das Variáveis		
	Concentração de Íons	Tempo de Agitação	Massa do Trocador
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Após a adsorção dos íons dicromato nos compósitos foi efetuada uma análise por espectrofotometria de absorção no UV-Visível, usando um equipamento da marca FEMTO modelo 600, num comprimento de onda de 420 nm. Em seguida foi realizada uma análise estatística dos dados obtidos utilizando-se o programa “Statistic”, a fim de verificar a significância dos fatores experimentais.

III. 4.4. Caracterização dos Materiais após Adsorção de Íons

Para melhor compreensão dos materiais que apresentaram melhor percentagem de adsorção de íons sulfato, fosfato e dicromato, fez-se a caracterização dos mesmos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termogravimetria (TG/ DTG).

IV. Resultados e Discussão

Na síntese dos $ZrO_2 \cdot nH_2O$ pelos métodos PC e PSH, observou-se uma variação considerável em relação ao tempo de preparação. O $ZrO_2 \cdot nH_2O$ obtido pelo método PC foi preparado em 10 horas, enquanto o $ZrO_2 \cdot nH_2O$ obtido pelo método PSH foi preparado em 120 horas. Porém os $ZrO_2 \cdot nH_2O$ apresentaram o mesmo aspecto (pó branco).

Na síntese dos compósitos Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ pelos métodos PC e PSH, observou-se também uma variação no tempo de preparação. O compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ obtido pelo método PC foi preparado em 34 horas, enquanto o compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ obtido pelo método PSH foi preparado em 144 horas. Porém, os compósitos Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ apresentaram o mesmo aspecto (material bastante rígido quando comparado com a celulose pura).

IV. 1. Caracterização dos Materiais

IV. 1.1. Difratomia de Raios X

As Figuras de 8 a 14 mostram os difratogramas de raios X da celulose branqueada, dos $ZrO_2 \cdot nH_2O$ e dos compósitos Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ obtidos pelo método da PC e pelo PSH.

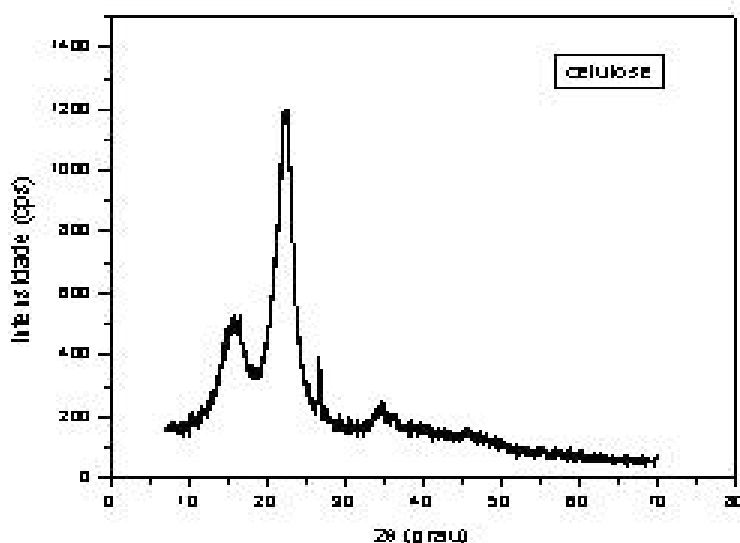


Figura 8- Difratograma de raios X da celulose branqueada.

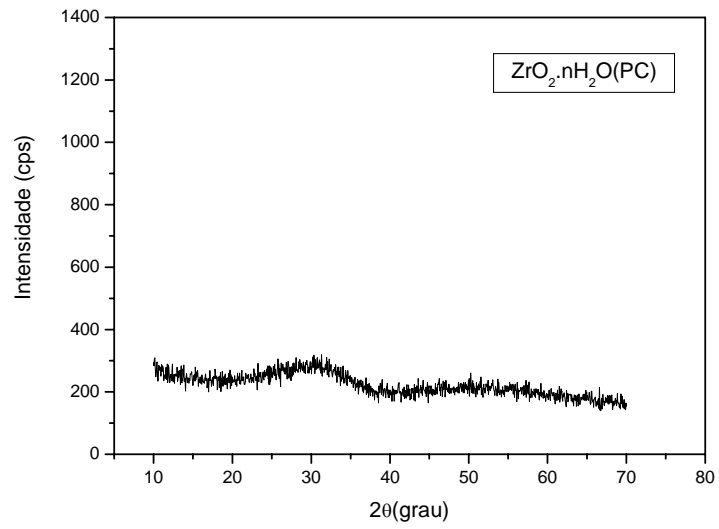


Figura 9- Difratoograma de raios X do ZrO₂.nH₂O (PC).

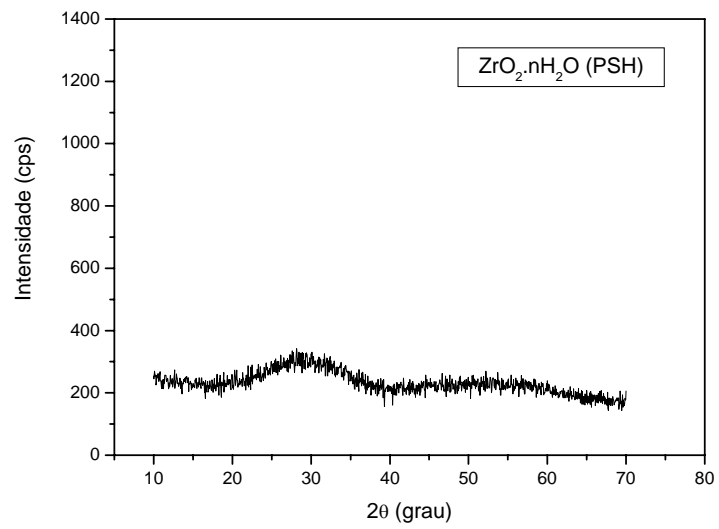


Figura 10- Difratoograma de raios X do ZrO₂.nH₂O (PSH).

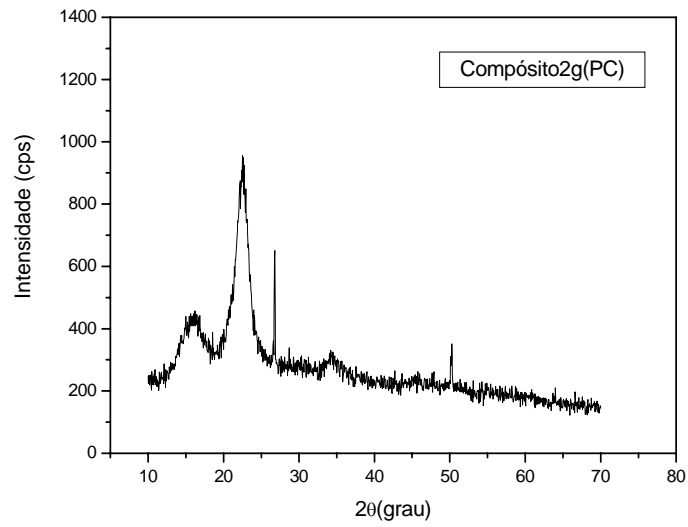


Figura 11- Difratoograma de raios X do composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PC.

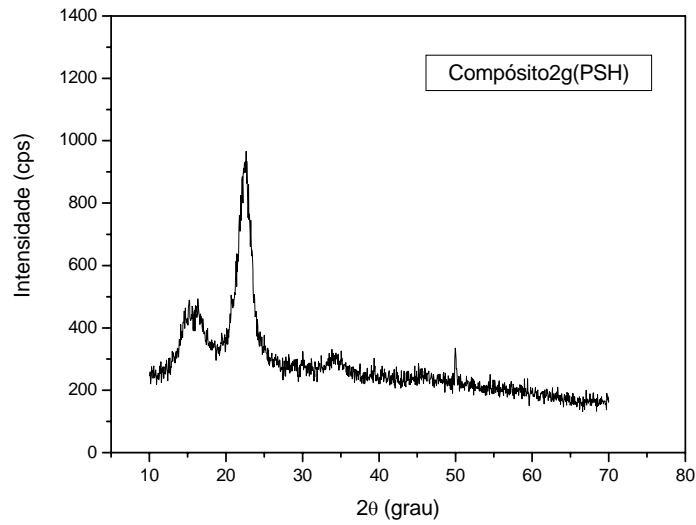


Figura 12- Difratoograma de raios X do composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PSH.

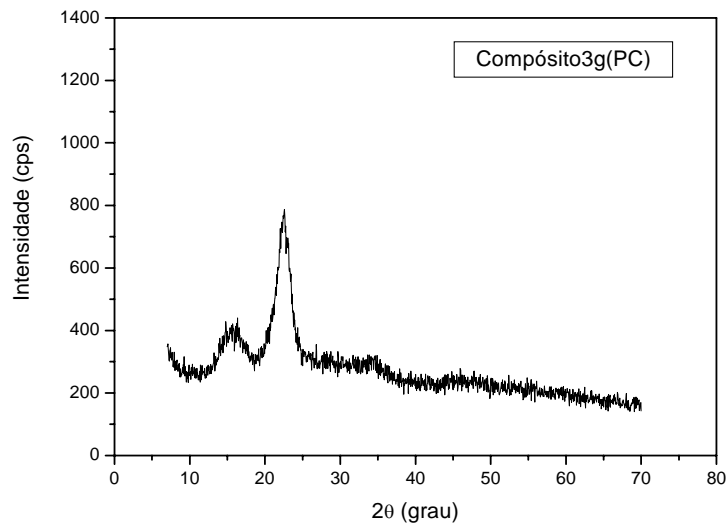


Figura 13- Difratoograma de raios X do compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PC.

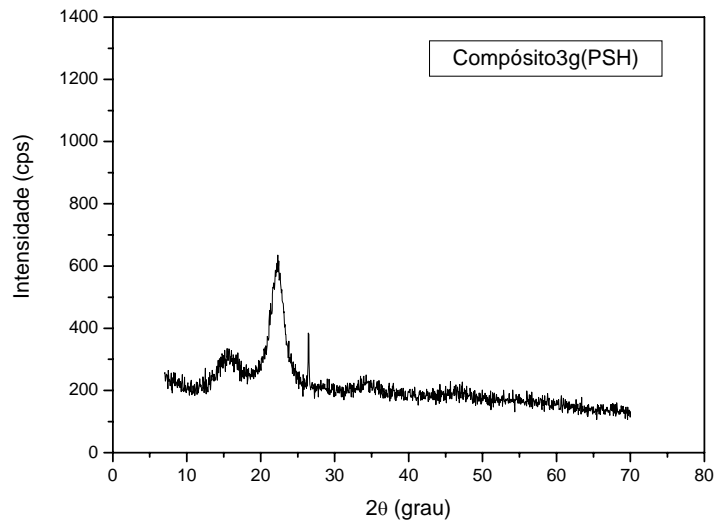


Figura 14- Difratoograma de raios X do compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PSH.

Os difratogramas de raios X dos $ZrO_2.nH_2O$ obtidos tanto pelos métodos PC e PSH, mostram características de materiais amorfos, sem reflexões definidas (Figuras 9 e 10), enquanto que o difratograma de raios X da celulose mostra característica de material cristalino, com reflexão intensa (Figura 8).

Com isso, observou-se que ao recobrir a celulose com $ZrO_2.nH_2O$, verificou-se uma progressiva redução da cristalinidade, que é atribuída ao caráter amorfo dos $ZrO_2.nH_2O$ (Figuras 11 e 12). Pode-se notar também que, ao aumentar a quantidade de $ZrOCl_2.8H_2O$ no sistema reacional verificou-se uma redução ainda maior da cristalinidade (Figuras 13 e 14).

IV. 1.2. Termogravimetria (TG/ DTG)

A termogravimetria (TG/DTG) foi utilizada para verificar a estabilidade térmica dos compósitos, dos óxidos e da celulose, bem como a quantidade de material enxertado.

As curvas termogravimétricas de todos os materiais preparados estão nas Figuras de 15 a 21.

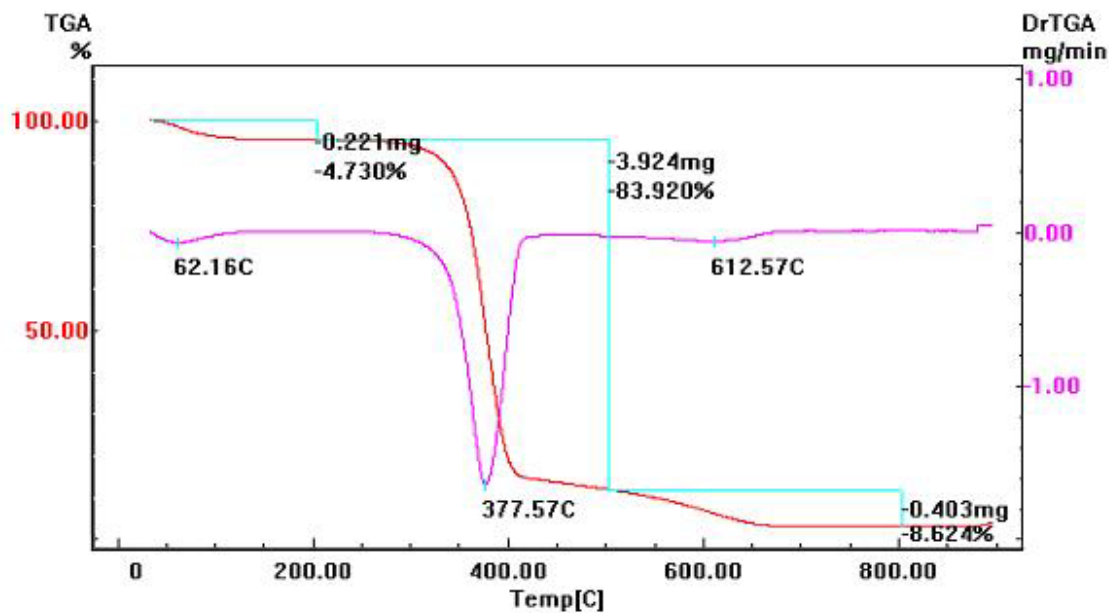


Figura 15- Curva termogravimétrica da celulose branqueada.

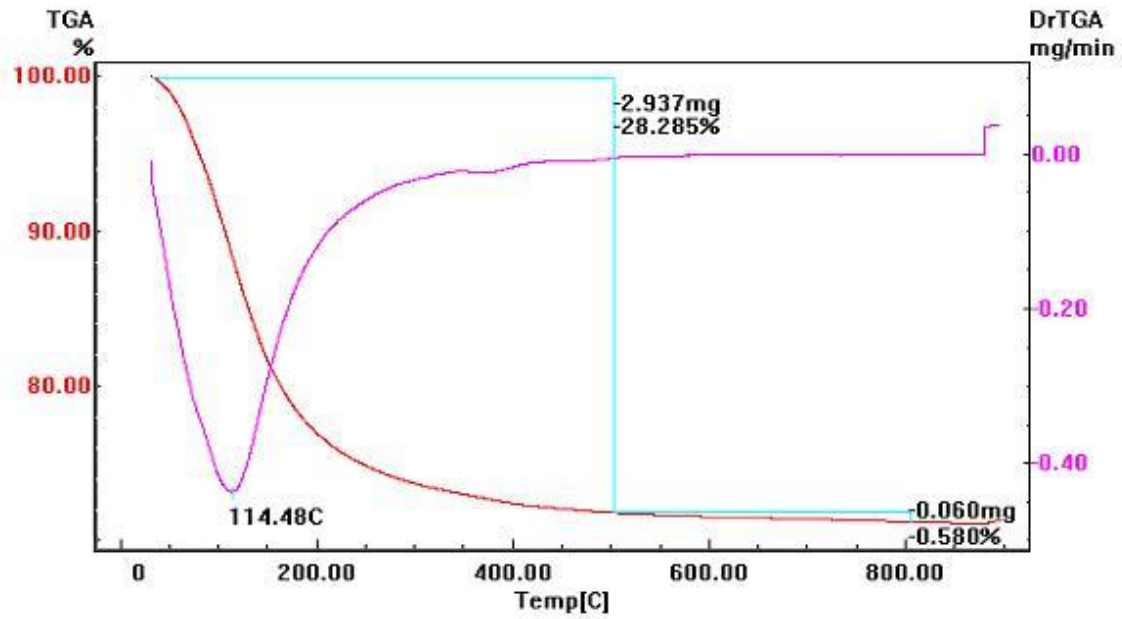


Figura 16- Curva termogravimétrica do ZrO₂.nH₂O (PC).

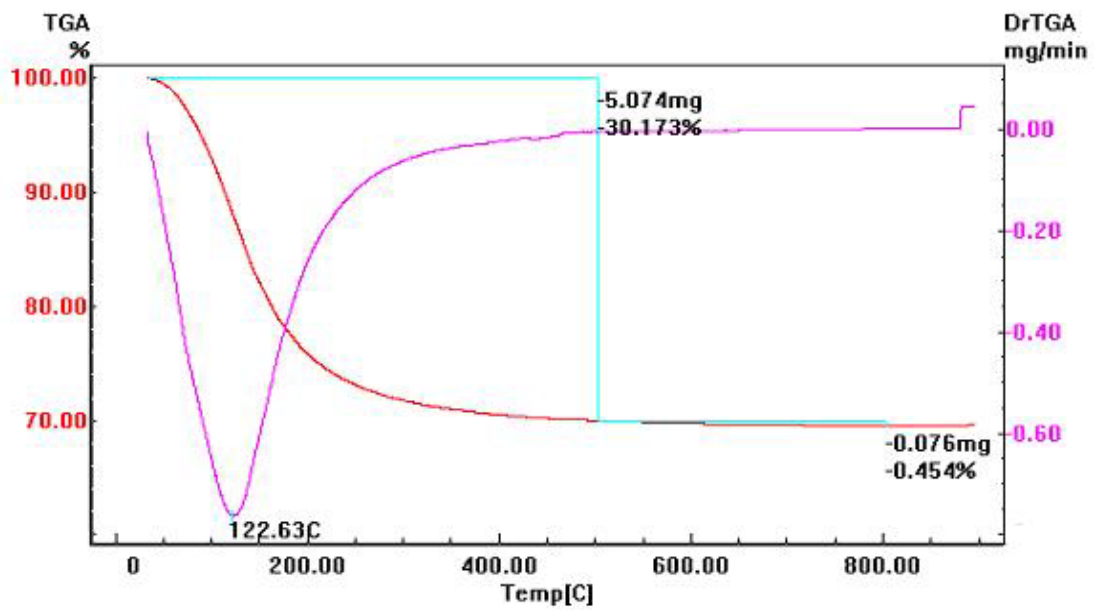


Figura 17- Curva Termogravimétrica do ZrO₂.nH₂O (PSH).

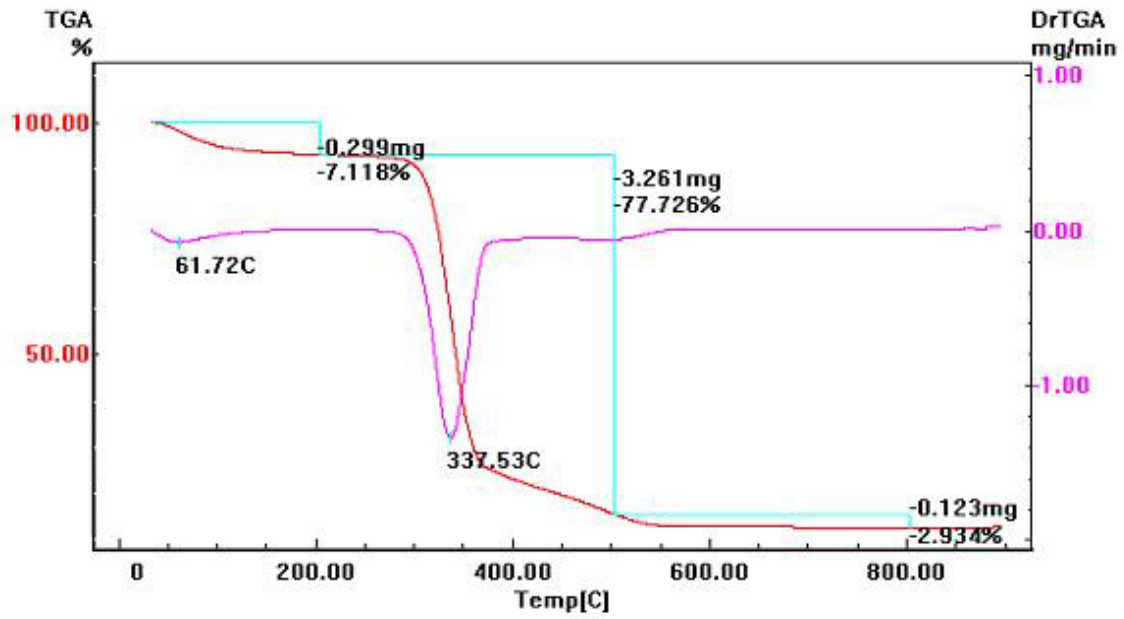


Figura 18- Curva termogravimétrica do composto Cel/ZrO₂.nH₂O (2g) PC.

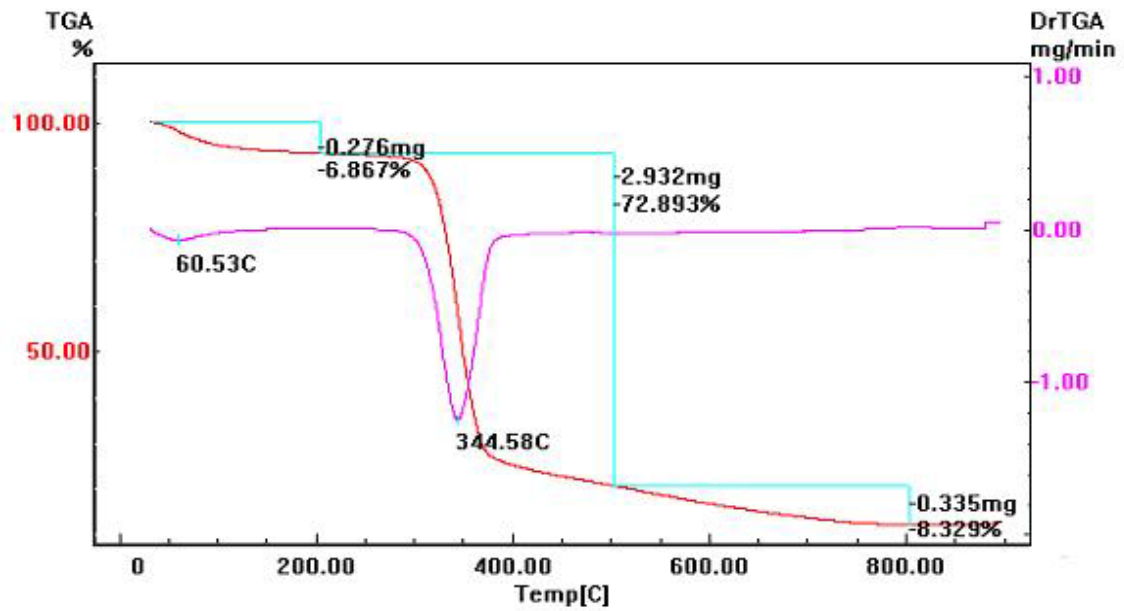


Figura 19- Curva termogravimétrica do composto Cel/ZrO₂.nH₂O (2g) PSH.

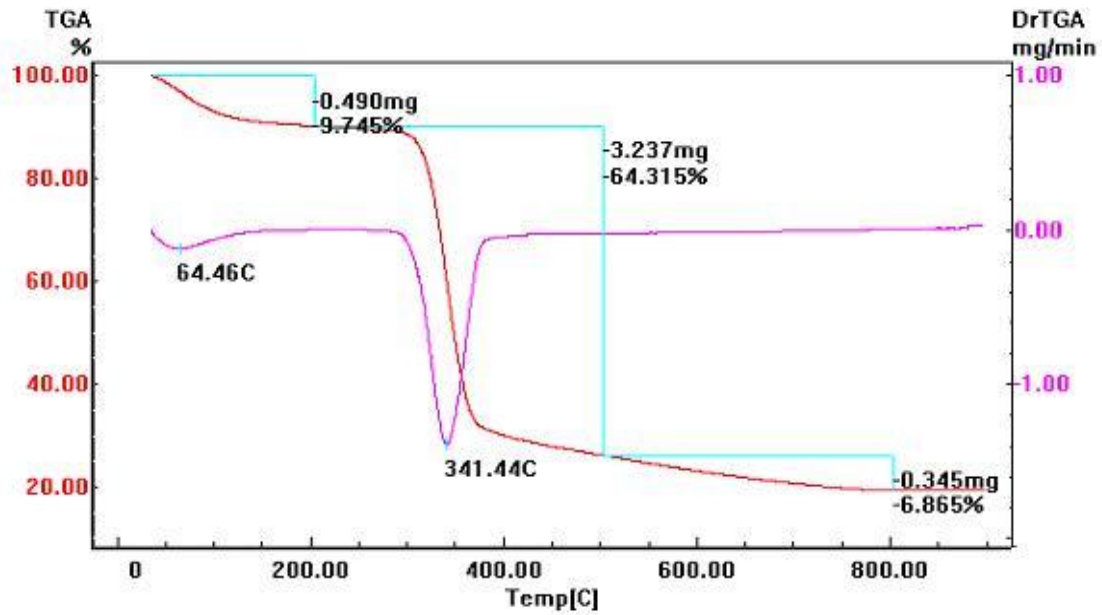


Figura 20- Curva termogravimétrica do composto Cel/ZrO₂.nH₂O (3g) PC.

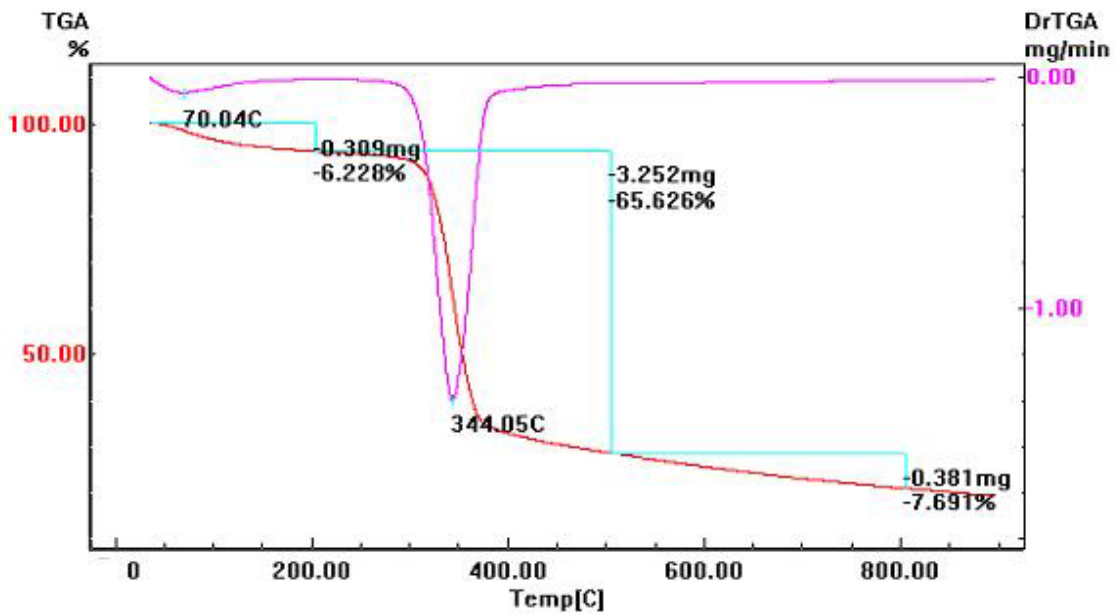


Figura 21- Curva termogravimétrica do composto Cel/ZrO₂.nH₂O (3g) PSH.

A curva termogravimétrica da celulose apresenta uma maior perda de massa em relação aos compósitos tanto pelo método PC quanto pelo método PSH, no intervalo de temperatura entre 200 a 500°C. Isso se deve à presença do óxido metálico na superfície da celulose retardando a degradação dos mesmos.

A partir das curvas termogravimétricas pode-se observar também que a quantidade de resíduo nos compósitos aumenta, à medida que aumenta-se a quantidade de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ no sistema reacional, tanto pelo método PC quanto pelo método PSH. O resíduo de cada compósito refere-se à quantidade de óxido, o qual não foi degradado.

A Tabela 4 mostra a porcentagem de perda de massa e de resíduo ocorrida nos compósitos.

Comparando-se a curva termogravimétrica da celulose com as dos óxidos, observa-se que os óxidos apresentam uma menor perda de massa em relação a celulose, pois a celulose foi praticamente toda degradada enquanto que o óxido apresentou um resíduo de 71%. No intervalo de temperatura entre 40 e 500°C as perdas ocorreram por eliminação das moléculas de água ligadas tanto à celulose quanto ao óxido.

Por meio dessas curvas pode-se calcular a fórmula estequiométrica de cada óxido preparado, considerando-se a perda de água apresentada nos intervalos de temperatura entre 40 e 500°C.

Utilizando-se a expressão matemática (5) abaixo, pode-se calcular a quantidade de água em cada $ZrO_2 \cdot nH_2O$.

$$18n = \frac{X(M + 18n)}{100} \quad (5)$$

Sendo: M - massa molar do composto resultante da análise;

X – porcentagem de massa de água perdida;

n – número de moléculas de água.

Tabela 4- Resultados obtidos por meio das curvas termogravimétricas.

Material	Temperatura correspondente ao máximo de perda na curva DTG (°C)	Intervalo (°C)	Perda de massa na curva TG (%)	Resíduo (%)
Celulose	62,16	40 – 200	4,73	2,73
	377,57	200 – 500	83,92	
	612,57	500 – 800	8,62	
	$\Sigma = 97,27$			
ZrO ₂ .nH ₂ O (PC)	114,48	40 – 500	28,29	71,13
		500 – 800	0,58	
	$\Sigma = 28,87$			
ZrO ₂ .nH ₂ O (PSH)	122,63	40 – 500	30,17	69,38
		500 - 800	0,45	
	$\Sigma = 30,62$			
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PC	61,72	40 – 200	7,12	12,22
	337,53	200 - 500	77,73	
		500 – 800	2,93	
	$\Sigma = 87,78$			
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PSH	60,53	40 – 200	6,87	11,9
	344,58	200 - 500	72,9	
		500 – 800	8,33	
	$\Sigma = 88,1$			
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC	64,46	40 – 200	9,74	19,09
	341,44	200 – 500	64,31	
		500 – 800	6,86	
	$\Sigma = 80,91$			
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PSH	70,04	40 – 200	6,23	20,46
	344,05	200 – 500	65,62	
		500 – 800	7,69	
	$\Sigma = 79,54$			

Efetuuou-se os cálculos pela equação (5), obtendo-se o grau de hidratação para cada $ZrO_2.nH_2O$ e, conseqüentemente, sua fórmula estequiométrica, estes resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5- Resultados obtidos para o grau de hidratação dos $ZrO_2.nH_2O$.

Material	% de massa perdida na curva TG	Grau de hidratação (n)
$ZrO_2.nH_2O$ (PC)	28,28	2,7
$ZrO_2.nH_2O$ (PSH)	30,17	3,0

Os resultados da Tabela 5 mostram que o $ZrO_2.nH_2O$ obtido pelo método PSH apresentou maior grau de hidratação em relação ao $ZrO_2.nH_2O$ obtido pelo método PC. Teoricamente quanto maior o grau de hidratação maior o número de sítios ativos para troca-iônica e, conseqüentemente, melhor a capacidade para adsorção.

A Tabela 6 mostra as porcentagens de $ZrO_2.nH_2O$ enxertado na celulose, cujos dados foram extraídos das curvas termogravimétricas. Sendo que a massa perdida corresponde ao intervalo de 200 a 300°C, ou seja, onde houve maior perda de massa.

Tabela 6- Porcentagem de material enxertado nos compósitos.

Material	Massa inicial (mg)	Massa perdida (mg)	Massa final (mg)	Material enxertado (%)
Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2 g) PC	4,195	3,261	0,934	28,6
Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2 g) PSH	4,023	2,932	1,091	37,2
Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3 g) PC	5,023	3,237	1,786	55
Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3 g) PSH	4,955	3,252	1,703	52

Observou-se que o compósito Cel/ZrO₂.nH₂O (2g) obtido pelo método PSH apresentou uma percentagem de enxertia maior que o compósito Cel/ZrO₂.nH₂O (2g) obtido pelo método PC. Já os compósitos Cel/ZrO₂.nH₂O (3g) obtidos tanto pelo método PC quanto pelo método PSH apresentaram praticamente a mesma percentagem de enxertia. Pode-se observar também que ao aumentar a quantidade de ZrOCl₂.8H₂O no sistema reacional, ocorre um acréscimo de material enxertado de aproximadamente 90%.

IV. 1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras de 22 a 28 mostram as micrografias obtidas dos ZrO₂.nH₂O e dos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O (2 e 3g) obtidos pelos métodos PC e PSH, bem como da celulose branqueada.

As micrografias dos ZrO₂.nH₂O foram obtidas com ampliação de 300X. Já as micrografias da celulose e dos compósitos foram obtidas com a mesma ampliação (800X), para melhor visualização e comparação dos materiais.

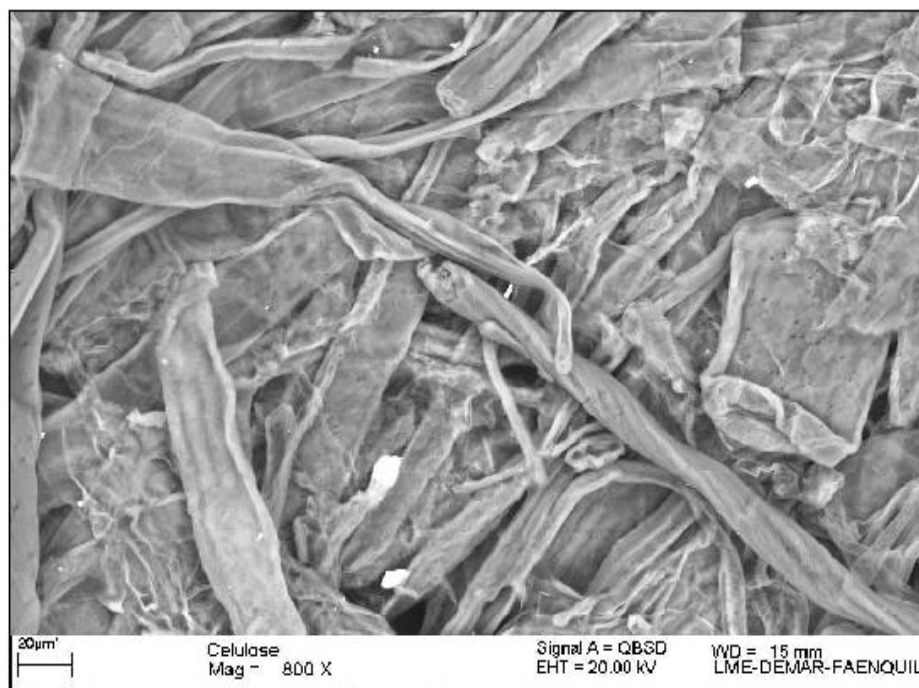


Figura 22- Micrografia da celulose branqueada, 800X.

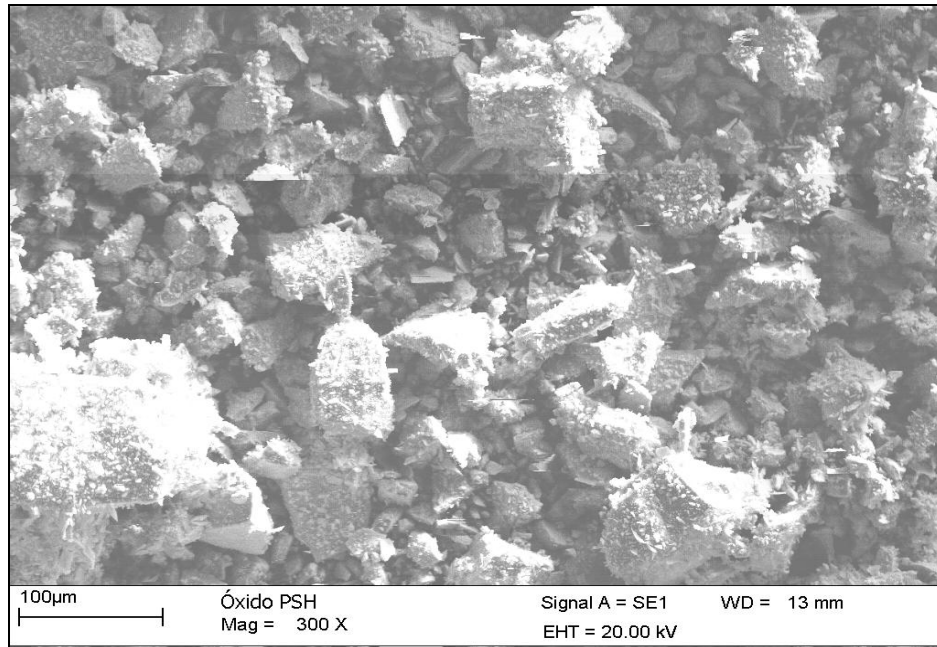


Figura 23- Micrografia do ZrO₂.nH₂O 300X, (PSH).

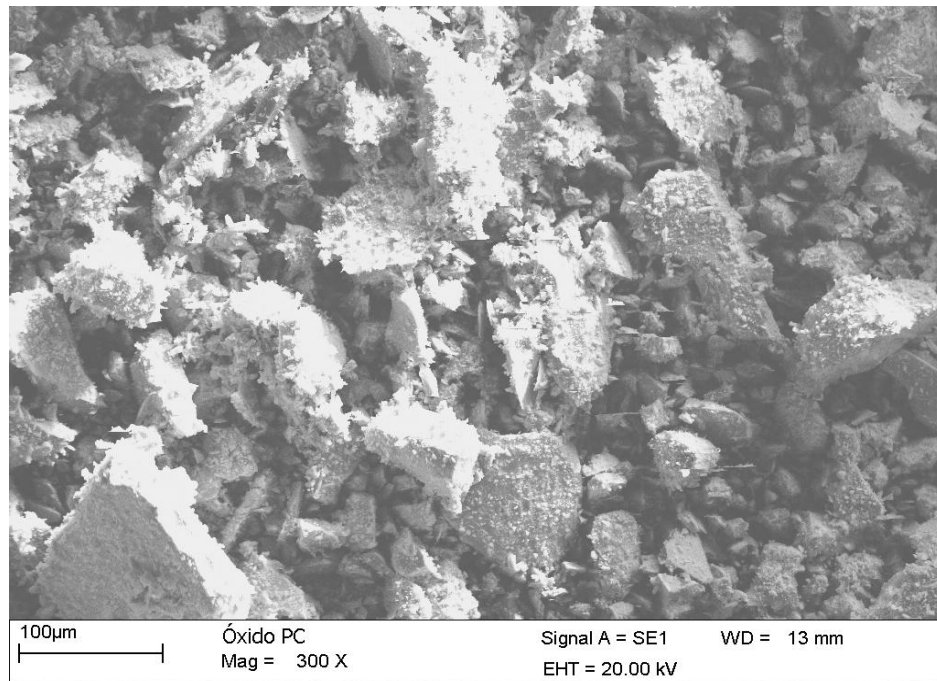


Figura 24- Micrografia do ZrO₂.nH₂O 300X, (PC).

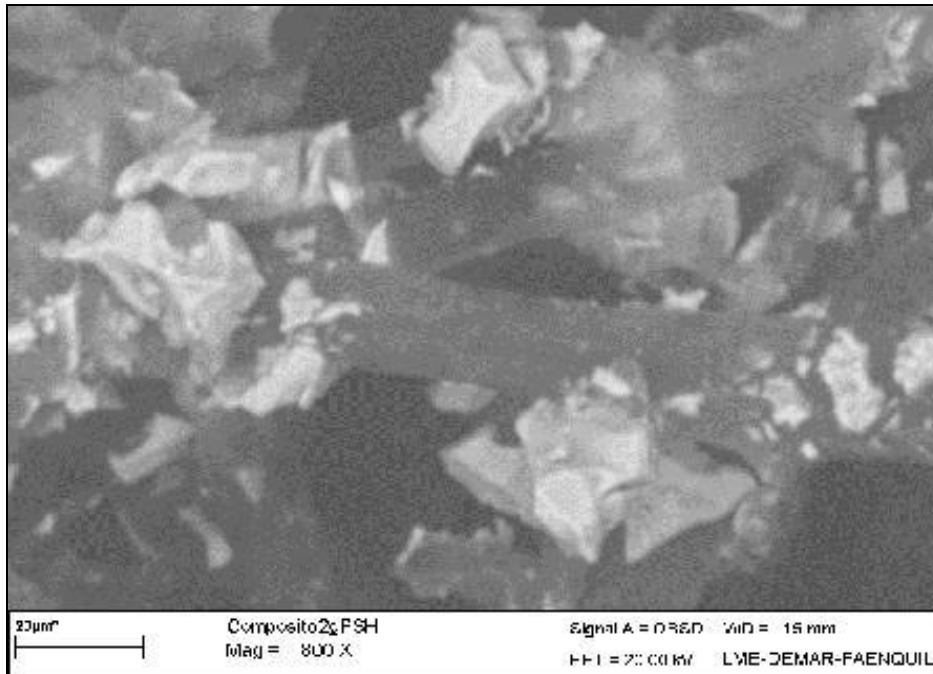


Figura 25- Micrografia do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O(2g)$ PSH, 800X.

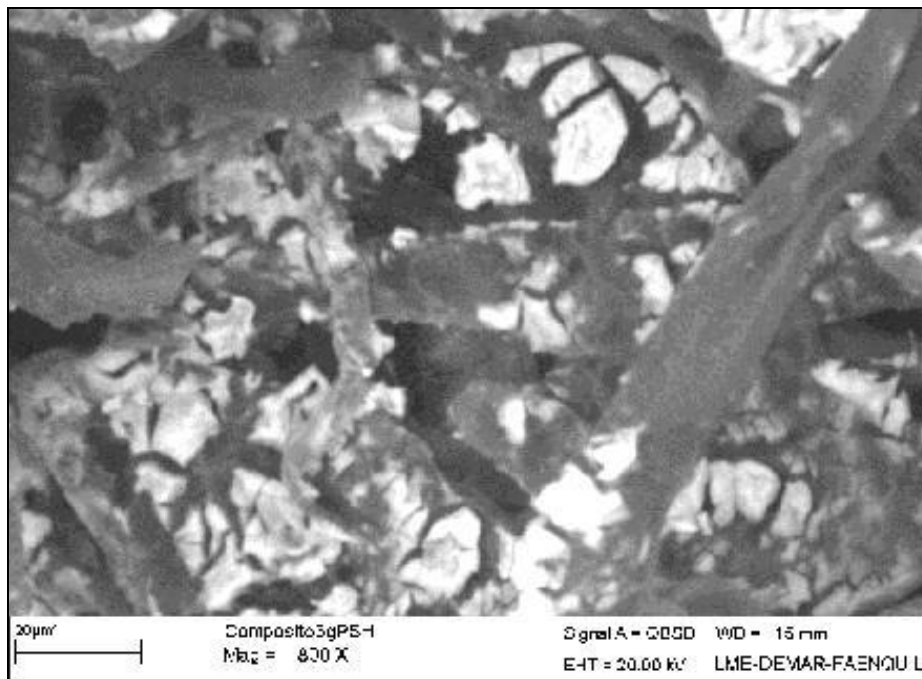


Figura 26- Micrografia do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O(3g)$ PSH, 800X.

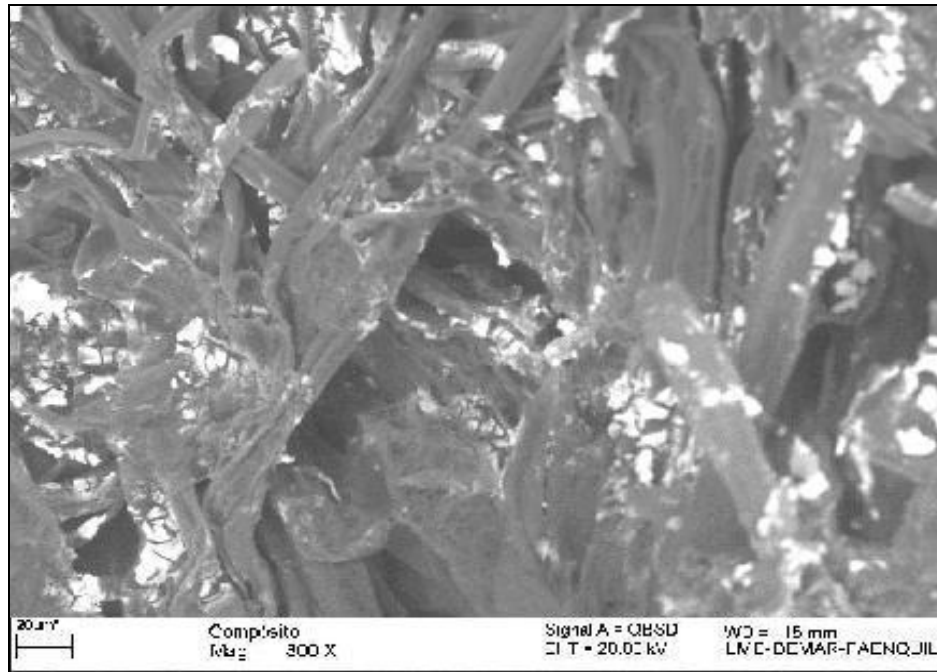


Figura 27– Micrografia do compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PC 800X.

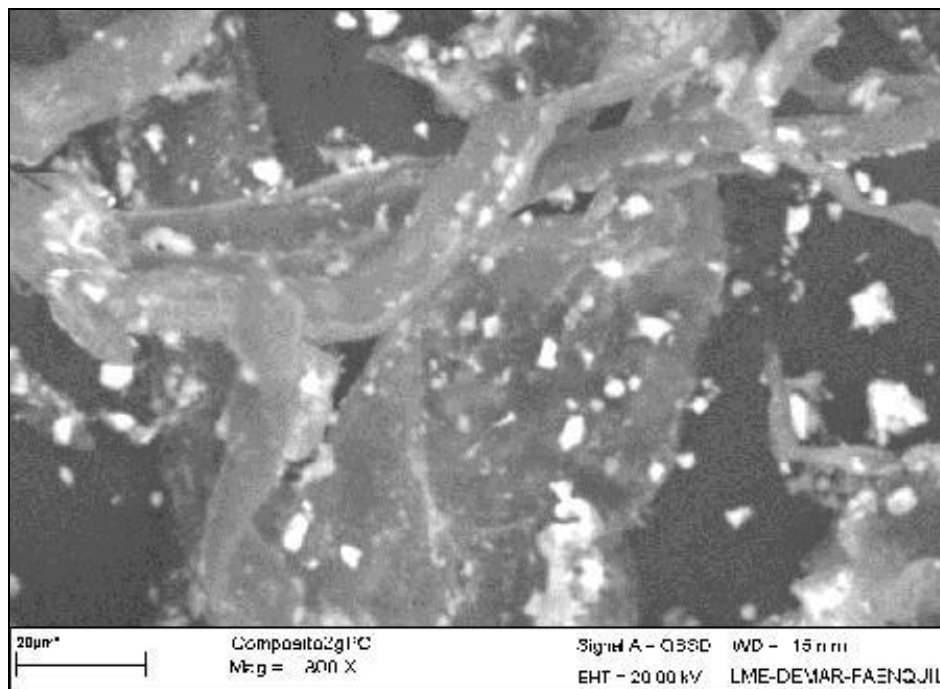


Figura 28– Micrografia do compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PC, 800X.

A micrografia da celulose branqueada (Figura 22) mostra que a maioria das fibras apresentam formas achatadas com extremos afilados.

As Figuras 23 e 24 permitem avaliar que os óxidos obtidos apresentam-se como um aglomerado pouco poroso.

As Figuras 25 a 28 mostram as fibras de celulose com depósitos de óxido, porém, nota-se que o óxido não ficou depositado de forma uniforme sobre as fibras.

Pelo método PC o $ZrO_2.nH_2O$ ficou melhor distribuído na superfície da celulose do que o método PSH. A falta de uniformidade deve estar ligada à ausência de agitação no sistema reacional utilizado na preparação do compósito pelo método PSH.

Pode-se observar um inchaço progressivo das fibras da celulose para os compósitos preparados pelos métodos PC e PSH.

IV. 1.4. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

As Figuras 29 a 32 mostram os espectros na região do infravermelho para os compósitos e óxidos obtidos pelos métodos PC e PSH, bem como para a celulose.

Os espectros foram estudados quanto à mudança nas bandas da região de 3400 cm^{-1} , referente ao estiramento da hidroxila (O-H), nas bandas da região de 2916 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C-H e nas bandas da região de 1060 cm^{-1} referente ao estiramento C-O de éteres.

No espectro da celulose branqueada (Figura 29) pode-se evidenciar em 3425 cm^{-1} a banda referente à deformação axial de O-H em ligações de hidrogênio intra e intermolecular e em 2921 cm^{-1} , absorção referente à deformação axial de ligação C-H em cadeia carbônica saturada.

Notou-se também uma mudança nas bandas em 3400 cm^{-1} referente às deformações O-H nos $ZrO_2.nH_2O$ obtidos pelos métodos PC e PSH (Figura 30).

Após o recobrimento do óxido metálico sobre a superfície da celulose (Figura 31 e 32), houve uma pequena diminuição da intensidade da banda de O-H em 3400 cm^{-1} e em 1060 cm^{-1} , absorção referente as ligações C-O de éteres, em comparação com a celulose branqueada. No entanto, o compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (PSH/ 2g) apresentou um pequeno

aumento das bandas em 3400 cm^{-1} e em 1060 cm^{-1} , em comparação com a celulose branqueada e com os demais compósitos.

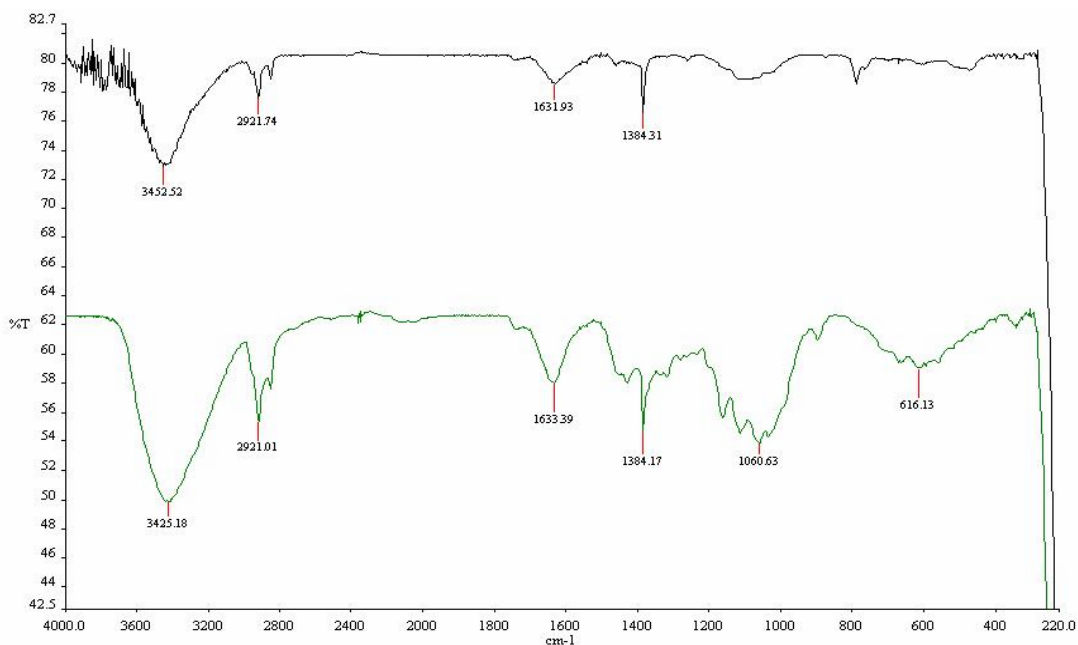


Figura 29- Espectros na região do infravermelho ($220\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$):

— Branco; — Celulose

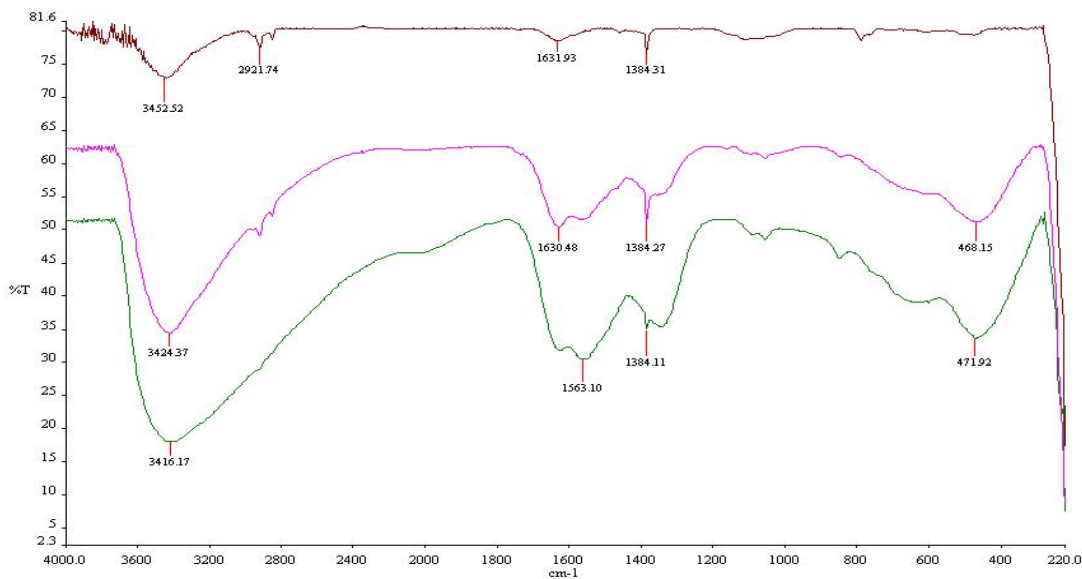


Figura 30- Espectros na região do infravermelho ($220\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$):

— Branco; — $\text{ZrO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PC); — $\text{ZrO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PSH);

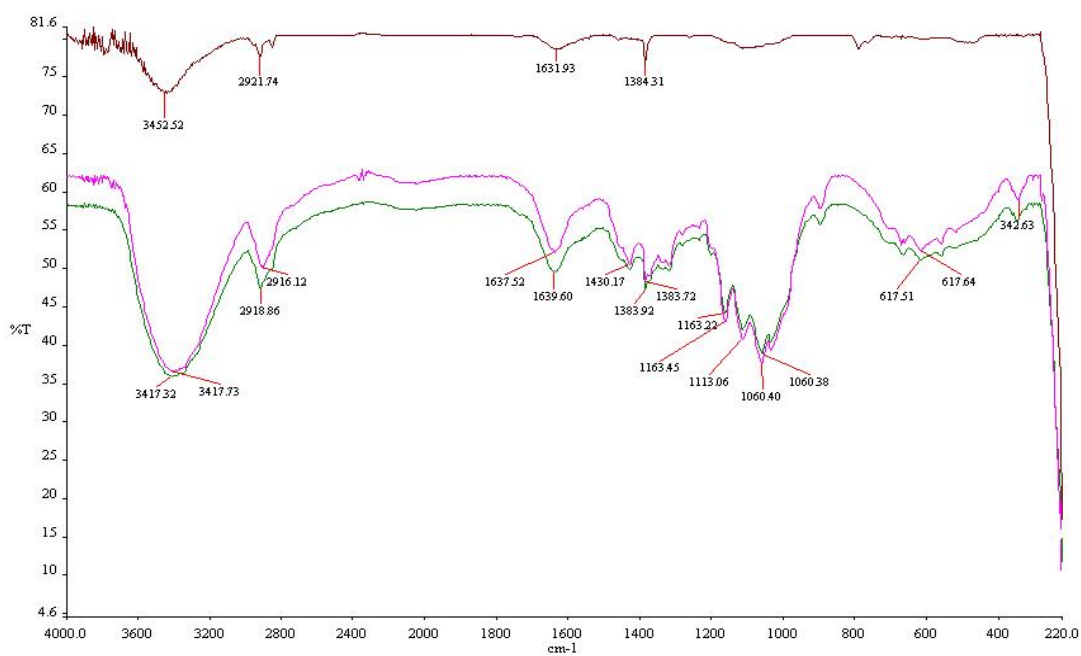


Figura 31- Espectros na região do infravermelho (220- 4000 cm^{-1}):

— Branco; — Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2g) PC; — Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3g) PC;

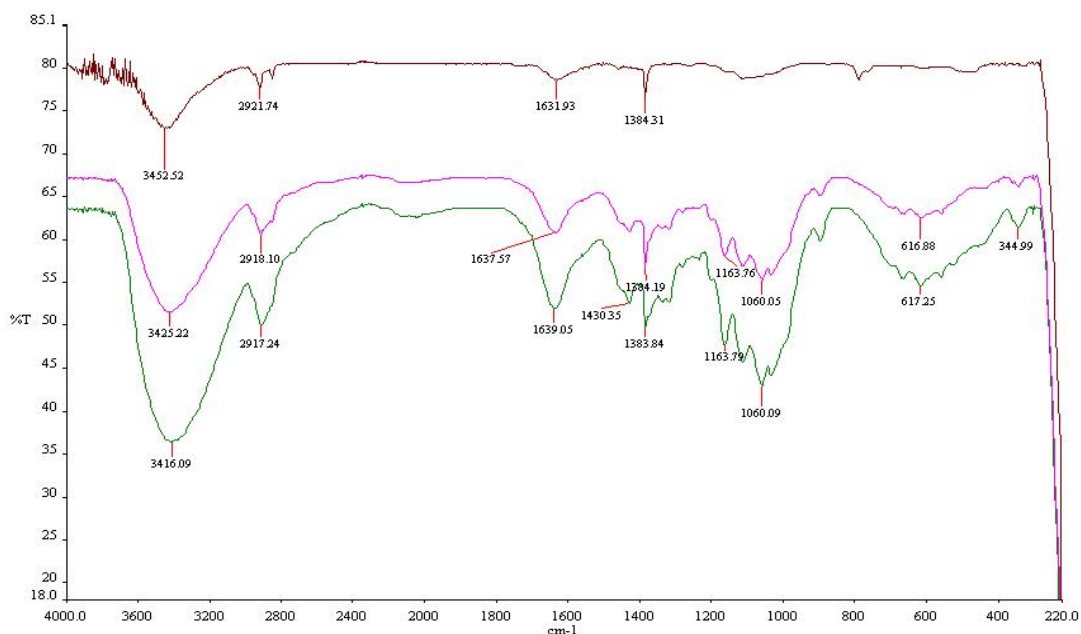


Figura 32- Espectros na região do infravermelho (220- 4000 cm^{-1}):

— Branco; — Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2g) PSH; — Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3g) PSH;

IV. 1.5. Análise de Área Superficial Específica (B. E. T.)

A área superficial específica está diretamente relacionada ao sítio ativo da superfície do substrato, que no caso dos óxidos metálicos hidratados, são as hidroxilas. Desta forma, a área superficial também influencia na capacidade de troca iônica do material, pois quanto maior a área superficial específica, maior a quantidade de sítios na superfície do material e conseqüentemente maior a capacidade de troca iônica do mesmo. Na Tabela 7 estão os resultados de área superficial específica para os materiais preparados.

Tabela 7- Resultados da área superficial específica dos materiais.

Materiais	Área (m². g⁻¹)
Celulose	0,6
ZrO ₂ .nH ₂ O/ PC	253,7
ZrO ₂ .nH ₂ O/ PSH	248,9
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PC	36,1
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PSH	25,3
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC	57,2
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PSH	46,5

Comparando os resultados das análises de área superficial específica dos ZrO₂.nH₂O com os compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O, observa-se que tanto o ZrO₂.nH₂O quanto o compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O obtidos pelo método PC apresentaram áreas superficiais maiores que os materiais obtidos pelo método PSH. Observou-se também um aumento direto das mesmas à medida que aumenta a quantidade de ZrOCl₂.8H₂O no sistema reacional.

IV. 1.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial foi utilizada para determinar as entalpias do processo. As Figuras 33 a 39 mostram o comportamento das curvas de DSC da celulose, dos ZrO₂.nH₂O e dos compósitos Cel/ZrO₂.nH₂O.

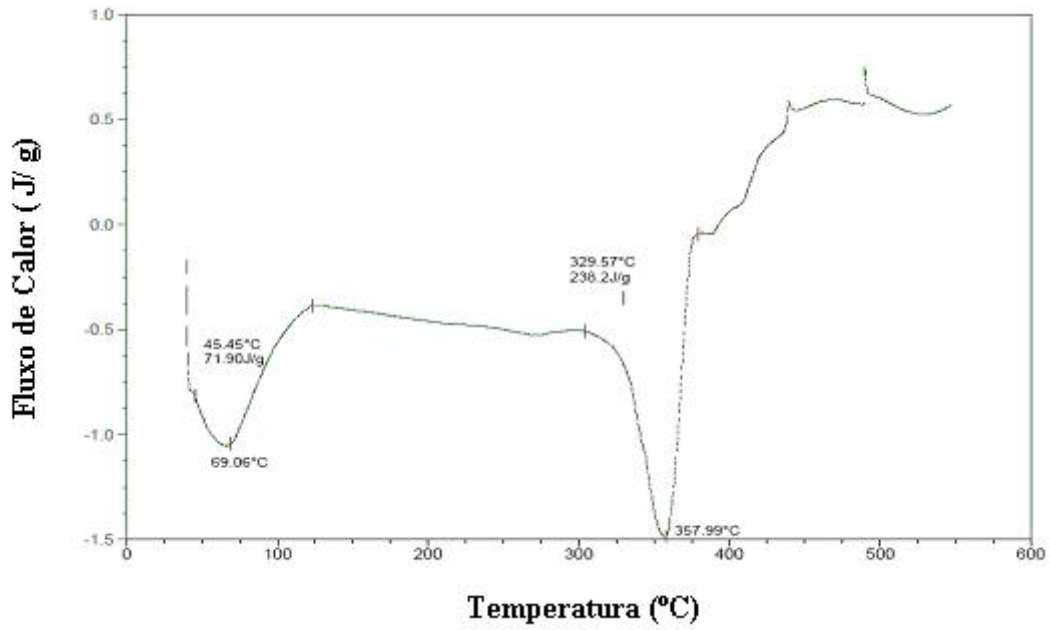


Figura 33- Curva de DSC da celulose branqueada.

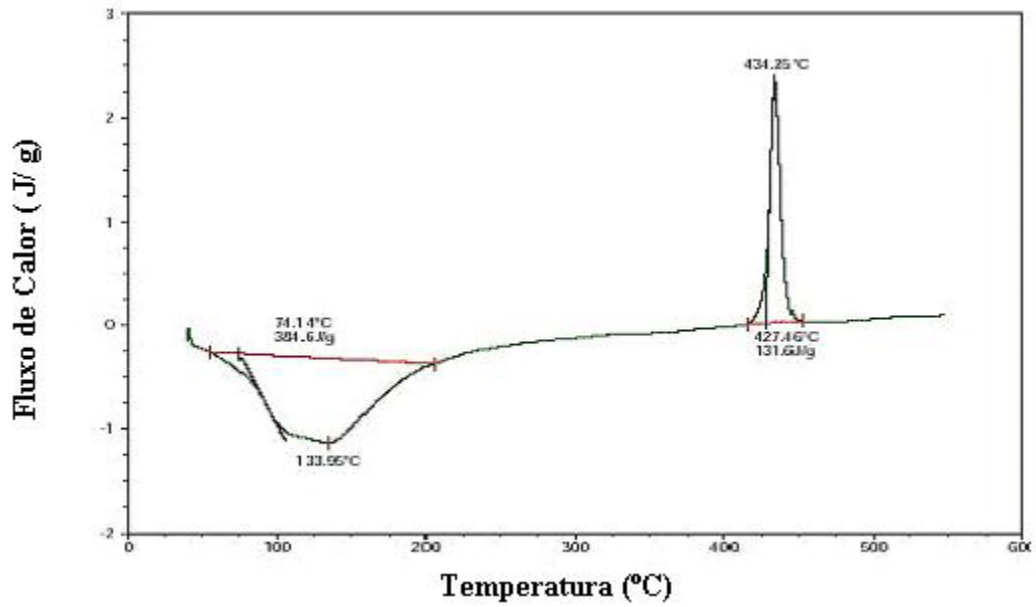


Figura 34- Curva de DSC do ZrO₂.nH₂O (PC).

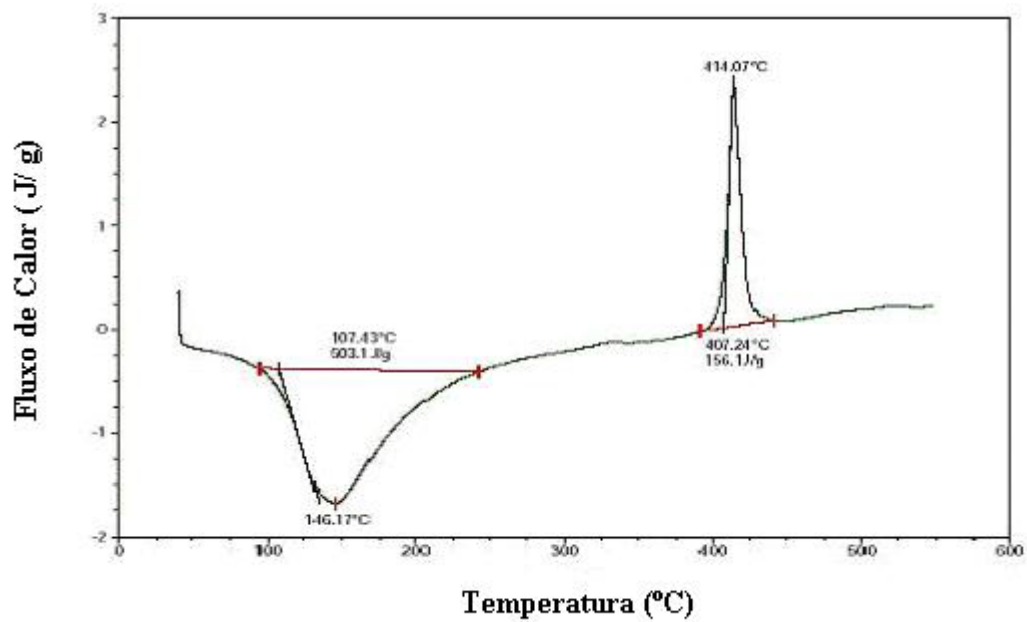


Figura 35- Curva de DSC do ZrO₂.nH₂O (PSH).

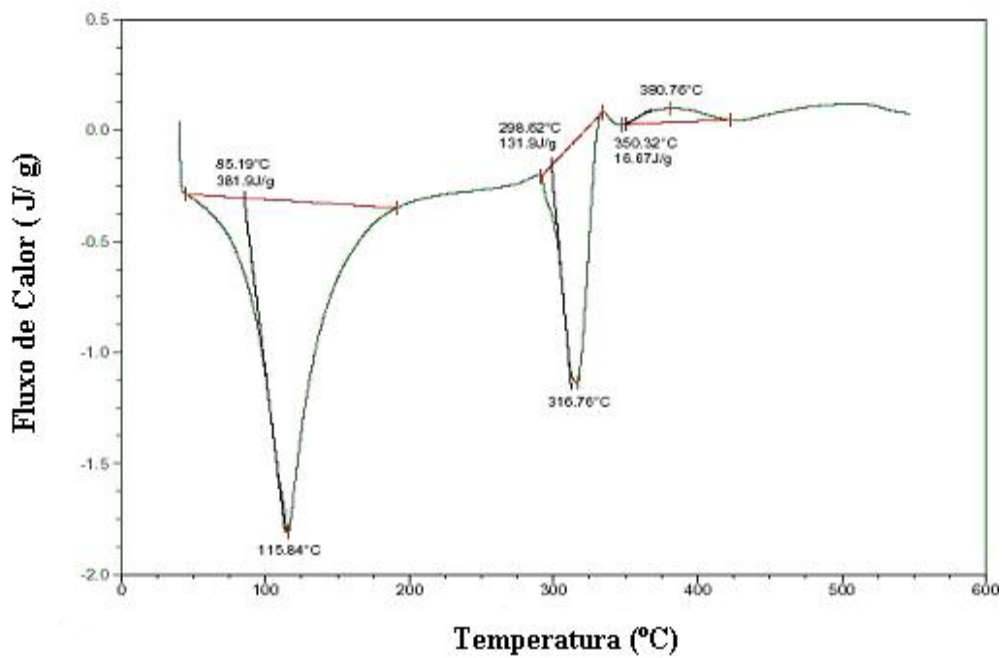


Figura 36- Curva de DSC do compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PC.

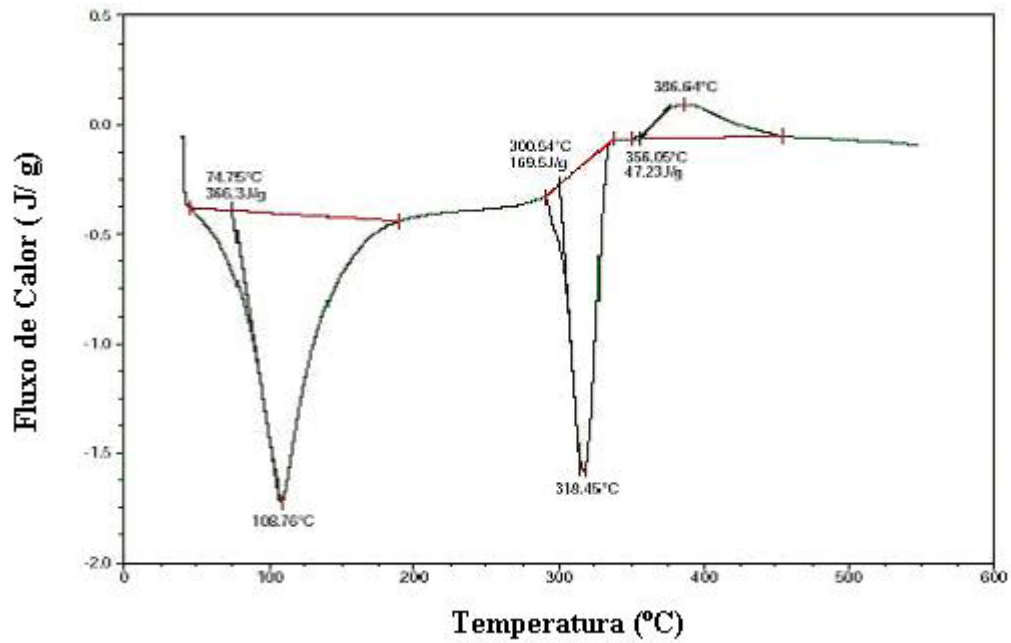


Figura 37- Curva de DSC do compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PC.

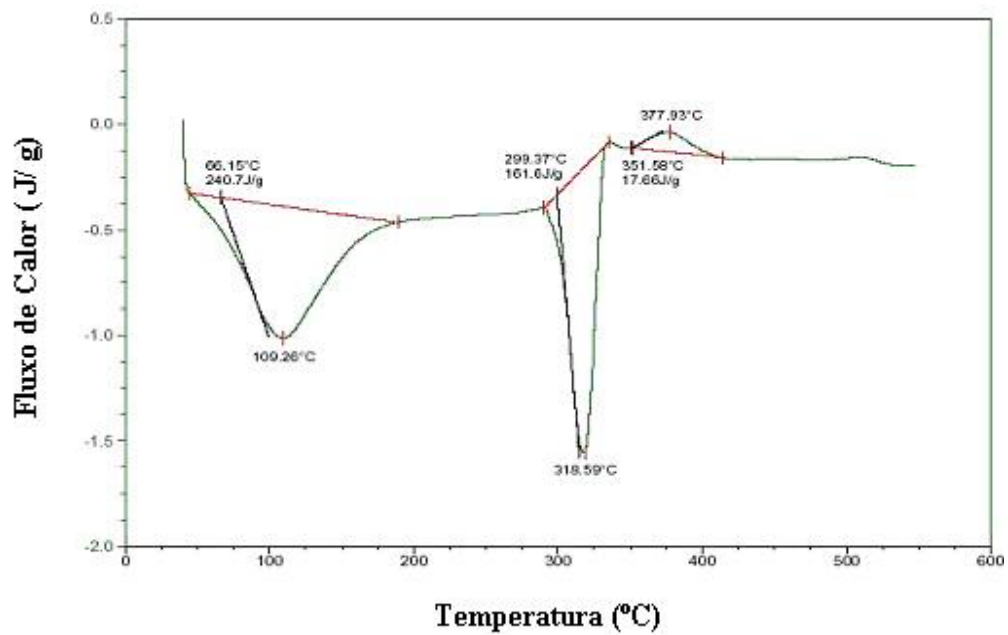


Figura 38- Curva de DSC do compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PSH.

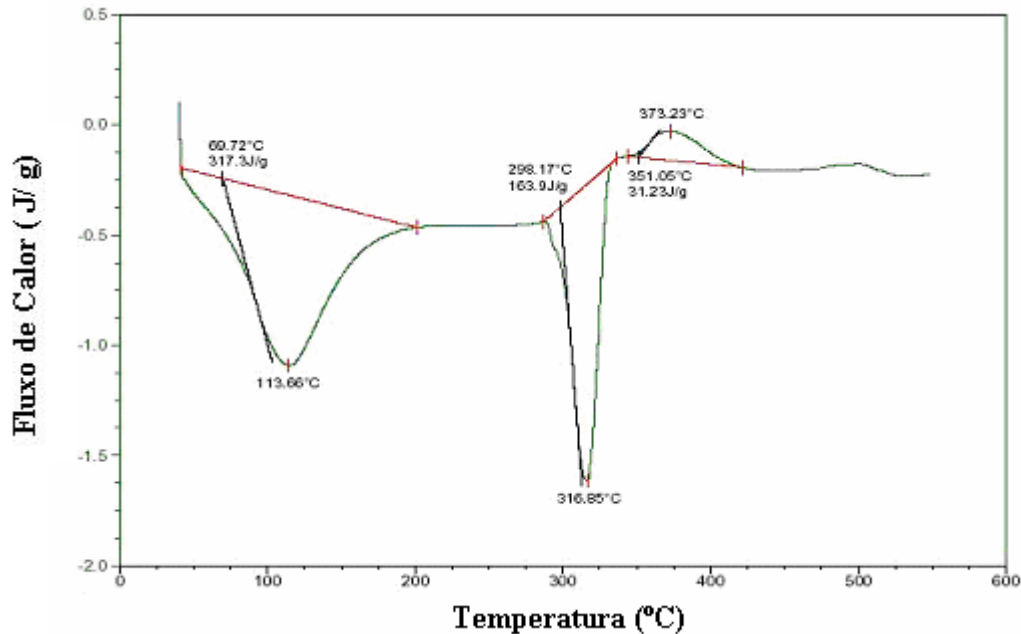


Figura 39- Curva de DSC do compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PSH.

A Tabela 8 apresenta os resultados de entalpia de desidratação (ΔH_{des}) da celulose, dos óxidos metálicos e dos compósitos, bem como a entalpia de decomposição (ΔH_{dec}) e entalpia de cristalização (ΔH_c).

A curva de DSC da celulose (Figura 33) apresenta dois picos endotérmicos que correspondem às entalpias de desidratação e de decomposição, respectivamente. Segundo a literatura (FENGEL e WEGENER, 1989), o comportamento da curva do fluxo de calor em relação à temperatura da celulose proveniente da madeira mostra picos endotérmicos em 126 e 325°C, respectivamente. Comparando-se as duas curvas observa-se que a curva da celulose proveniente do bagaço de cana-de-açúcar apresenta os mesmos picos da celulose proveniente da madeira, porém com picos em temperaturas diferentes (69,1 e 358,0 °C).

A curva DSC do ZrO₂.nH₂O (PC) (Figura 34) mostra um pico endotérmico em 134,0 °C e um pico exotérmico em 434,3 °C. O pico endotérmico corresponde a entalpia de desidratação do óxido metálico com um valor de 384,6 J.g⁻¹ e o pico exotérmico corresponde a entalpia de cristalização com um valor de 131,6 J.g⁻¹.

O mesmo comportamento pôde ser observado na curva DSC do ZrO₂.nH₂O (PSH) (Figura 35), sendo que na temperatura de 146,2 °C observou-se uma entalpia de desidratação de 503,1 J.g⁻¹ e uma entalpia de cristalização de 156,1 J.g⁻¹ em 414,1 °C.

Comparando-se as curvas DSC dos óxidos metálicos, nota-se que o $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PSH) apresenta maior entalpia de desidratação (76%), bem como maior entalpia de cristalização (84%), que o $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PC). Analisando-se as curvas DSC com as curvas TG dos óxidos metálicos, observa-se o mesmo comportamento, quanto a desidratação dos mesmos. O $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PSH) apresentou maior perda de massa que o $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PC).

As curvas DSC para os quatro compósitos, apresentaram três picos distintos: dois picos endotérmicos e um terceiro pico exotérmico. O primeiro pico endotérmico refere-se à entalpia de desidratação e o segundo pico à entalpia de decomposição. O terceiro pico exotérmico refere-se a entalpia de cristalização do material.

O compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2g) PC (Figura 36) apresentou a 115,8 °C uma entalpia de desidratação de 381,9 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, a 316,8 °C uma entalpia de decomposição de 131,9 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ e em 390,8 °C uma entalpia de cristalização de 16,7 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$.

O compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3g) PC (Figura 37) apresentou a 108,8 °C uma entalpia de desidratação de 366,3 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, a 318,5 °C uma entalpia de decomposição de 169,5 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ e em 386,6 °C uma entalpia de cristalização de 47,2 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$. Pode-se observar que com o aumento da quantidade de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ no sistema reacional, houve um aumento nas entalpias de decomposição e de cristalização do compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2g) PC para o Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3g) PC.

O compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2g) PSH (Figura 38) apresentou a 109,3 °C uma entalpia de desidratação de 240,7 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, a 318,6 °C uma entalpia de decomposição de 161,6 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ e em 377,9 °C uma entalpia de cristalização de 17,7 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$.

O compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3g) PSH (Figura 39) apresentou a 113,7 °C uma entalpia de desidratação de 317,3 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, a 317,0 °C uma entalpia de decomposição de 163,9 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ e em 373,2 °C uma entalpia de cristalização de 31,2 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$. Pode-se observar também aqui que com o aumento da quantidade de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ no meio reacional, houve um pequeno aumento na entalpia de decomposição do compósito e um aumento significativo na entalpia de cristalização (57%) do compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2g) PSH para o compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3g) PSH.

Tabela 8- Resultados obtidos das curvas de DSC dos materiais.

Material	T_{pico} (°C)	ΔH_{des} (J.g⁻¹)	ΔH_{dec} (J.g⁻¹)	ΔH_c (J.g⁻¹)
Celulose	69,1	71,9	—	—
	358,0	—	238,2	—
ZrO ₂ .nH ₂ O (PC)	134,0	384,6	—	—
	434,3	—	—	131,6
ZrO ₂ .nH ₂ O (PSH)	146,2	503,1	—	—
	414,1	—	—	156,1
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O	115,8	381,9	—	—
	316,8	—	131,9	—
(2g) PC Cel/	390,8	—	—	16,7
	108,8	366,3	—	—
ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC	318,5	—	169,5	—
	386,6	—	—	47,2
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O	109,3	240,7	—	—
	318,6	—	161,6	—
(2g) PSH Cel/	377,9	—	—	17,7
	113,7	317,3	—	—
ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PSH	317,0	—	163,9	—
	373,2	—	—	31,2

IV. 1.7. Estudo de Adsorção

IV. 1.7.1. Estudo de Adsorção de Íons Fosfato nos ZrO₂.nH₂O

Os resultados obtidos na adsorção de íons fosfato nos ZrO₂.nH₂O preparados pelos métodos PC e PSH, encontram-se nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9- Resultados da adsorção de íons fosfato no $ZrO_2.nH_2O$ obtidos pelo método PC.

C_i (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁵)	Fator de diluição	C_f (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁵)	Massa (g)	% de íons adsorvidos
12	2,5	4,6	0,2049	61,7
18	5	8,4	0,2057	53,3
24	5	13,0	0,2038	45,8
30	5	13,5	0,2036	55,0

Tabela 10- Resultados da adsorção de íons fosfato no $ZrO_2.nH_2O$ obtido pelo método PSH.

C_i (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁵)	Fator de diluição	C_f (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁵)	Massa (g)	% de íons adsorvidos
12	2,5	6,3	0,2019	47,5
18	5	9,6	0,2025	46,7
24	5	13,5	0,2054	43,8
30	5	16,0	0,2062	46,7

Com os dados obtidos, aplicou-se a equação (3) descrita no item II. 4 obtendo-se as isotermas de adsorção. A Tabela 11 apresenta a capacidade de adsorção de íons fosfato nos $ZrO_2.nH_2O$. As Figuras 40 e 41 representam as isotermas de adsorção de íons fosfato nos $ZrO_2.nH_2O$.

Tabela 11- Resultados da capacidade de adsorção (N_f) de íons fosfato nos $ZrO_2.nH_2O$ obtidos pelos métodos PC e PSH.

ZrO₂.nH₂O (PC)		ZrO₂.nH₂O (PSH)	
C_f (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁵)	N_f (mol. g ⁻¹) (10 ⁻⁵)	C_f (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁵)	N_f (mol. g ⁻¹) (10 ⁻⁵)
4,6	1,8	6,3	1,42
8,4	2,3	9,6	2,1
13,0	2,7	13,5	2,55
13,5	4,1	16,0	3,5

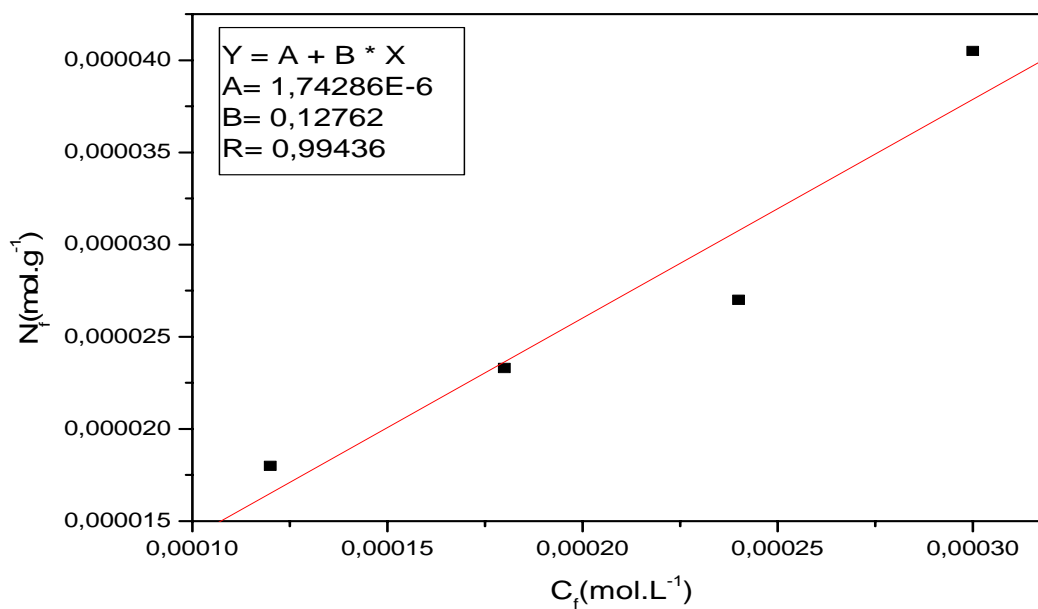


Figura 40- Isotherma de adsorção de íons fosfato no $ZrO_2.nH_2O$ (PC).

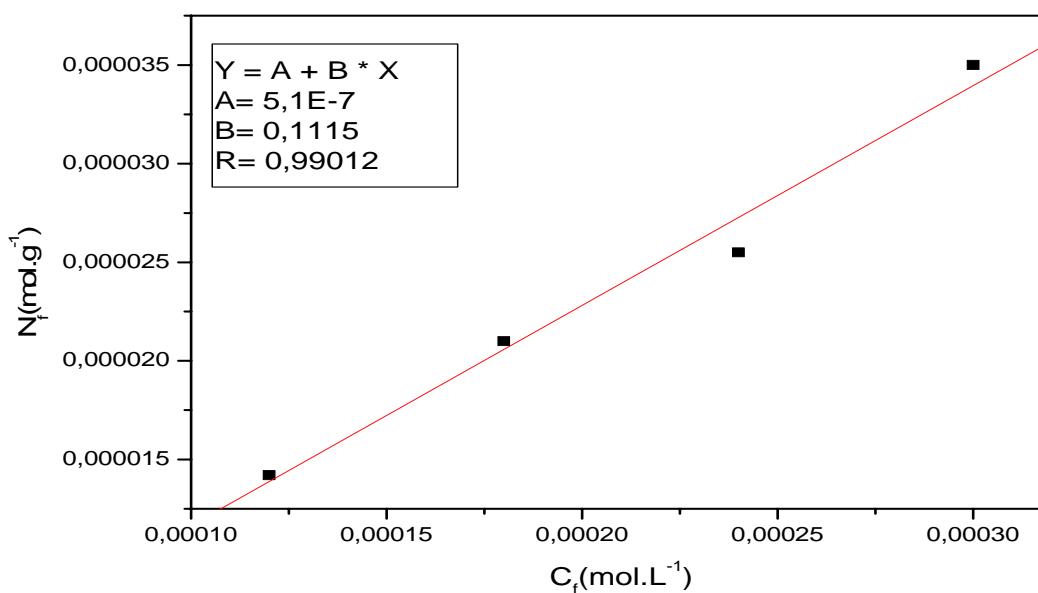


Figura 41- Isotherma de adsorção de íons fosfato no $ZrO_2.nH_2O$ (PSH).

Os resultados obtidos mostram que, os $ZrO_2.nH_2O$ apresentam boa capacidade de adsorção de íons fosfato, mas o $ZrO_2.nH_2O$ obtido pelo método PC apresenta melhor

percentagem de adsorção em relação ao óxido obtido pelo método PSH. Analisando-se os resultados obtidos do estudo de adsorção de íons fosfato nos $ZrO_2.nH_2O$ com a área superficial específica dos mesmos, observa-se que a resposta foi positiva, pois, a área superficial específica do $ZrO_2.nH_2O$ obtido pelo método PC foi maior que o $ZrO_2.nH_2O$ obtido pelo método PSH.

IV. 1.7.2. Estudo de Adsorção de Íons Sulfato nos $ZrO_2.nH_2O$

As Tabelas 12 e 13 mostram os resultados obtidos na adsorção de íons sulfato nos $ZrO_2.nH_2O$ preparados pelos métodos PC e PSH.

Tabela 12- Resultados da adsorção de íons sulfato no $ZrO_2.nH_2O$ obtido pelo método PC.

C_i (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁴)	Fator de diluição	C_f (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁴)	Massa (g)	% de íons adsorvidos
1	1,25	0,81	0,2000	19
2	1,25	1,8	0,2003	10
3	1,25	2,8	0,2019	6,7
4	1,25	3,8	0,2014	5
5	1,25	4,8	0,2008	45

Tabela 13- Resultados da adsorção de íons sulfato no $ZrO_2.nH_2O$ obtido pelo método PSH.

C_i (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁴)	Fator de diluição	C_f (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁴)	Massa (g)	% de íons adsorvidos
1	1,25	0,805	0,2022	19
2	1,25	1,8	0,2023	10
3	1,25	2,8	0,2016	6,7
4	1,25	3,77	0,2031	5,75
5	1,25	4,75	0,2035	5

Pelos dados obtidos acima, aplicou-se a equação (3) descrita no item II. 4 obtendo-se as isotermas de adsorção de íons sulfato nos $ZrO_2.nH_2O$ (Tabela 14). As Figuras 42 e 43 representam as isotermas de adsorção de íons sulfato nos $ZrO_2.nH_2O$.

Tabela 14- Resultados da capacidade de adsorção (N_f) de íons sulfato nos $ZrO_2.nH_2O$ obtidos pelos métodos PC e PSH.

ZrO₂.nH₂O (PC)		ZrO₂.nH₂O (PSH)	
C_f (mol. L ⁻¹)	N_f (mol. g ⁻¹)	C_f (mol. L ⁻¹)	N_f (mol. g ⁻¹)
(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁴)	(10 ⁻⁴)
0,81	0,095	0,0805	0,094
1,8	0,01	1,8	0,099
2,8	0,0991	2,8	0,0992
3,8	0,0993	3,77	0,113
4,8	0,0996	4,75	0,13

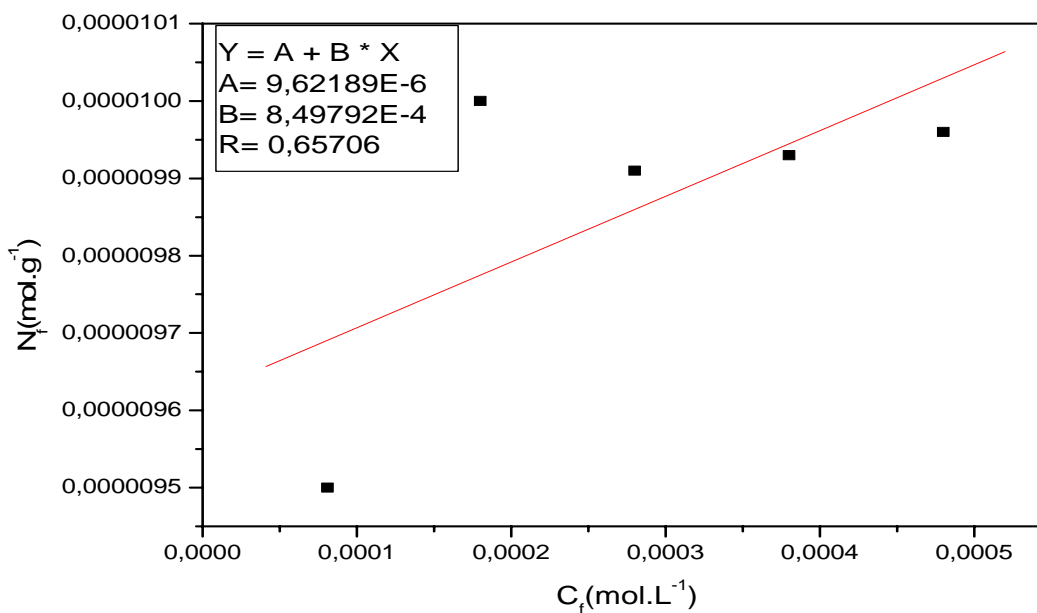


Figura 42- Isoterma de adsorção de íons sulfato no $ZrO_2.nH_2O$ (PC).

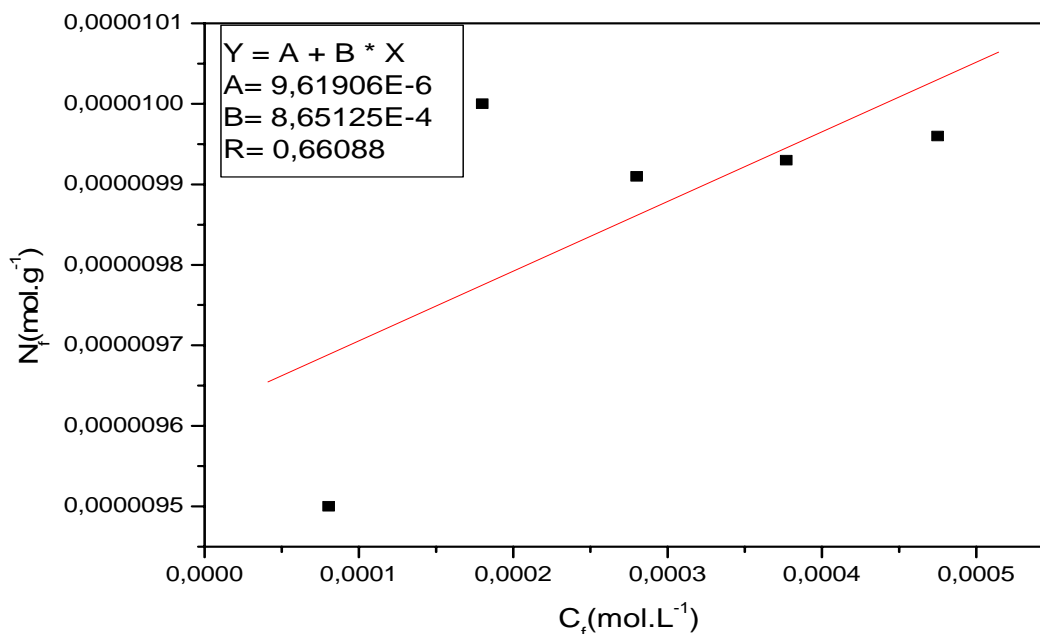


Figura 43- Isoterma de adsorção de íons sulfato no composto $ZrO_2.nH_2O$ (PSH).

As isotermas de adsorção de íons sulfato mostram que os $ZrO_2.nH_2O$ obtidos pelos métodos PC e PSH não apresentam um bom comportamento como adsorvente de íons sulfato.

IV. 1.7.3. Estudo de Adsorção de Íons Fosfato nos Compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$

As Tabelas 15 a 18 mostram os resultados obtidos na adsorção de íons fosfato nos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ preparados pelos métodos PC e PSH, usando 2 e 3g de $ZrOCl_2.8H_2O$ no sistema reacional.

Tabela 15- Resultados da adsorção de íons fosfato no composto Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PC.

C_i (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁵)	Fator de diluição	C_f (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁵)	Massa (g)	% de íons adsorvidos
12	2,5	2,8	0,2001	76,7
18	5	9,15	0,2010	49,2
24	5	10,7	0,2002	55,4
30	5	14,2	0,2008	52,7

Tabela 16- Resultado da adsorção de íons fosfato no compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PSH.

C_i (mol. L⁻¹) (10⁻⁵)	Fator de diluição	C_f (mol. L⁻¹) (10⁻⁵)	Massa (g)	% de íons adsorvidos
12	2,5	1,54	0,2006	87,2
18	5	8,1	0,2021	55
24	5	10,6	0,2051	56
30	5	16,5	0,2025	45

Tabela 17- Resultado da adsorção de íons fosfato no compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PC.

C_i (mol. L⁻¹) (10⁻⁵)	Fator de diluição	C_f (mol. L⁻¹) (10⁻⁵)	Massa (g)	% de íons adsorvidos
12	2,5	0,34	0,2034	98,6
18	5	1,725	0,2052	85,6
24	5	5,95	0,2065	69,9
30	5	8,85	0,2057	70,5

Tabela 18- Resultado da adsorção de íons fosfato no compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PSH.

C_i (mol. L⁻¹) (10⁻⁵)	Fator de diluição	C_f (mol. L⁻¹) (10⁻⁵)	Massa (g)	% de íons adsorvidos
12	2,5	2,23	0,2037	81,4
18	5	7,3	0,2015	59,4
24	5	9,7	0,2002	59,6
30	5	12,65	0,2028	57,8

Com os dados obtidos, aplicou-se a equação (3) descrita no item II.4 obtendo-se as isotermas de adsorção. A Tabela 19 apresenta a capacidade de adsorção de íons fosfato nos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O . As Figuras 44 a 47 representam as isotermas de adsorção de íons fosfato nos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O.

Tabela 19- Resultados da capacidade de adsorção (N_f) de íons fosfato nos compósitos Cel/
ZrO₂.nH₂O.

Compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PC		Compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PSH		Compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC		Compósito Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PSH	
C_f	N_f	C_f	N_f	C_f	N_f	C_f	N_f
(mol. L ⁻¹)	(mol. g ⁻¹)	(mol. L ⁻¹)	(mol. g ⁻¹)	(mol. L ⁻¹)	(mol. g ⁻¹)	(mol. L ⁻¹)	(mol. g ⁻¹)
(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁵)	(10 ⁻⁵)
2,8	2,3	1,535	2,6	0,35	2,9	2,23	2,4
9,15	2,2	8,1	2,45	1,725	4	7,3	2,655
10,7	3,3	10,55	3,3	5,95	4,4	9,7	3,6
14,2	3,9	16,5	3,33	8,85	5,1	12,65	4,3

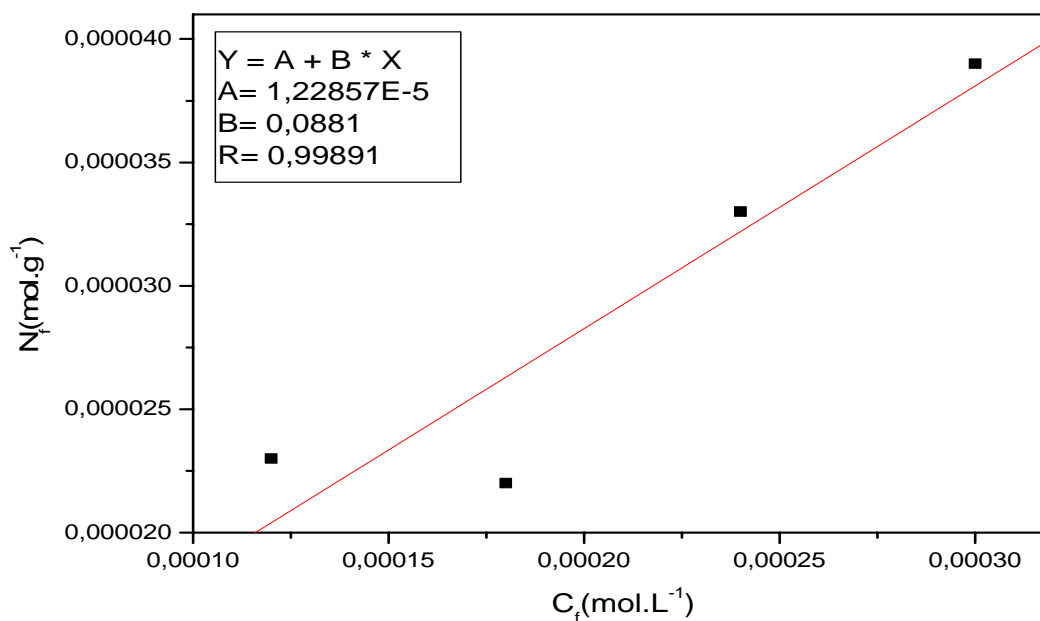


Figura 44- Isoterma de adsorção de íons fosfato no compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PC.

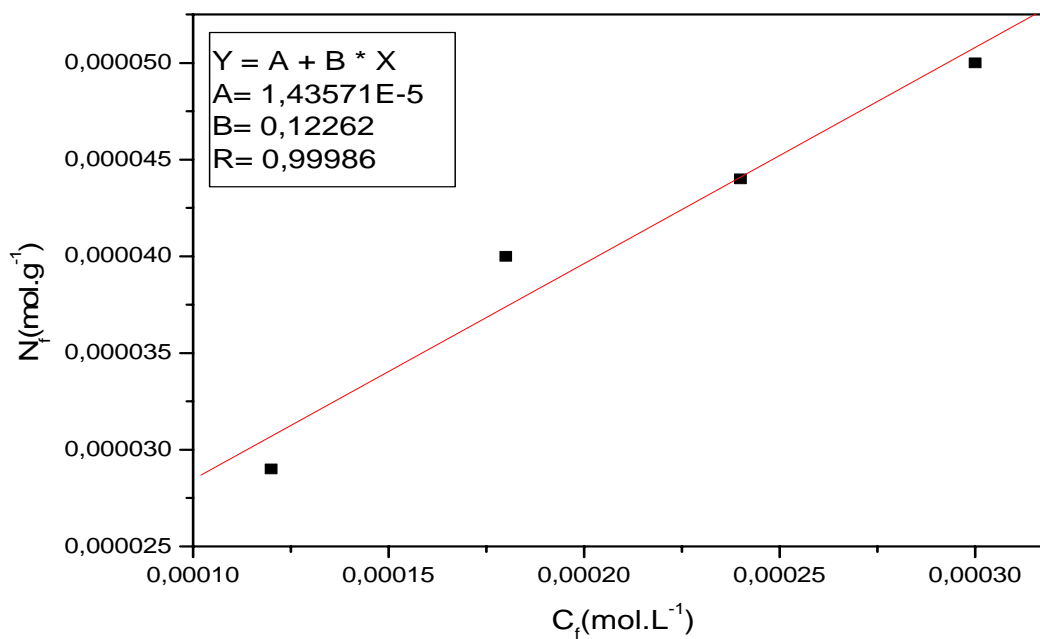


Figura 45- Isotherma de adsorção de íons fosfato no composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PC.

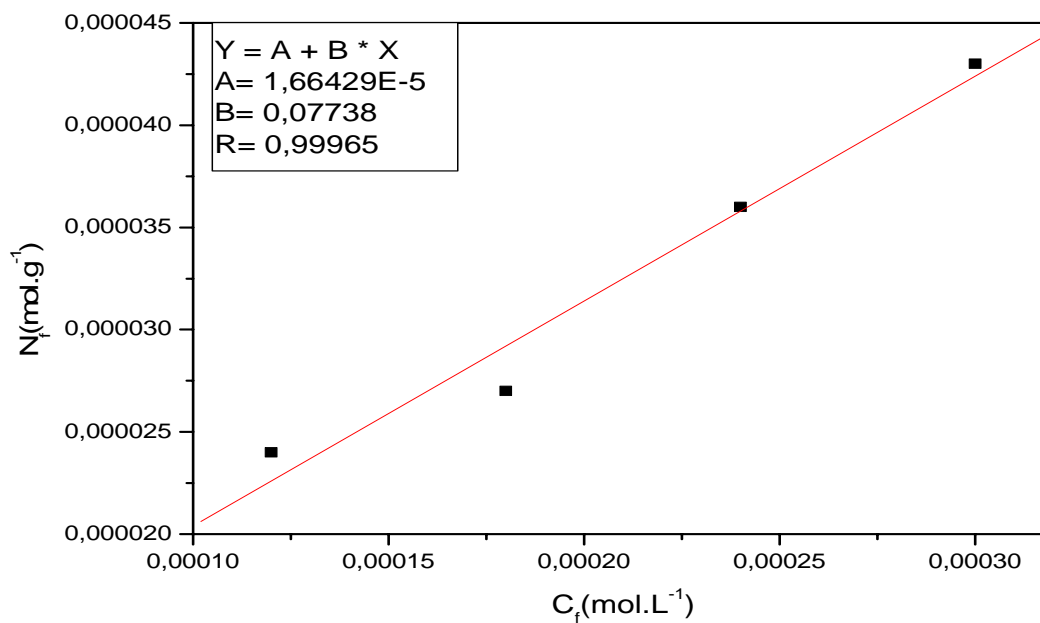


Figura 46- Isotherma de adsorção de íons fosfato no composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PSH.

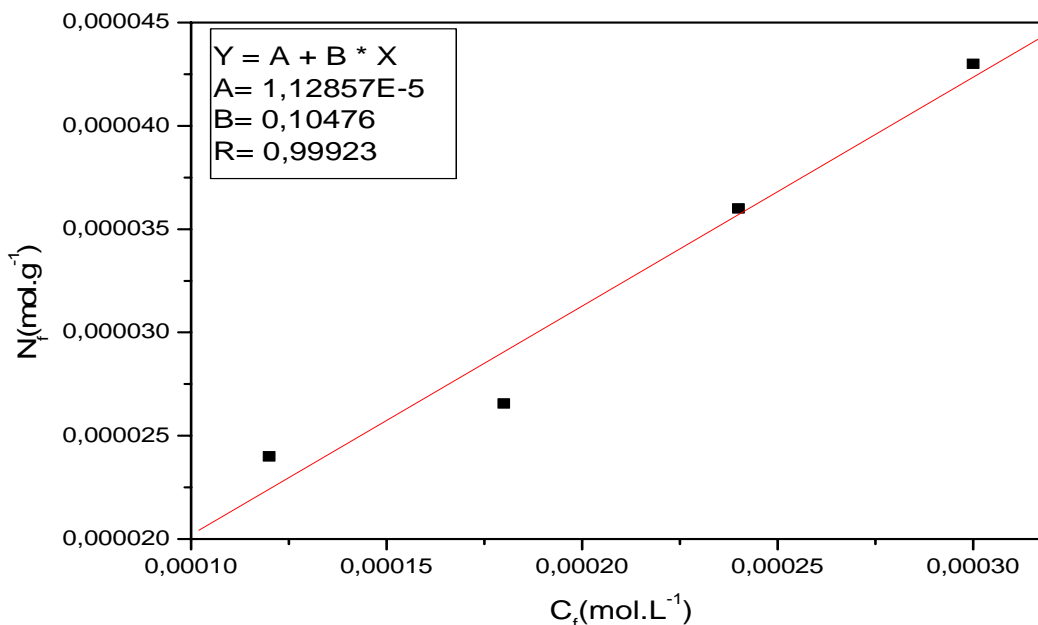


Figura 47- Isoterma de adsorção de íons fosfato no composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PSH.

Todos os compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O apresentam boa capacidade de adsorção de íons fosfato, mas o compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O obtido pelo método PC apresenta melhor percentagem de adsorção em relação ao compósito obtido pelo método PSH. Analisando-se os resultados obtidos do estudo de adsorção de íons fosfato nos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O com a área superficial específica dos mesmos, nota-se que a resposta foi positiva, pois, quanto maior a área superficial específica do material, maior a capacidade de adsorção.

Comparando-se os resultados obtidos da capacidade de adsorção de íons fosfato dos ZrO₂.nH₂O em relação aos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O, observa-se que os compósitos apresentam uma melhor percentagem de adsorção, com um aumento de 62,6 %.

IV. 1.7.4. Estudo de Adsorção de Íons Sulfato nos Compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O

Os resultados obtidos na adsorção de íons sulfato nos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O preparados pelos métodos PC e PSH, encontram-se nas Tabelas 20 a 23.

Tabela 20- Resultados da adsorção de íons sulfato no composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PC.

C_i (mol. L⁻¹) (10⁻⁴)	Fator de diluição	C_f (mol. L⁻¹) (10⁻⁴)	Massa (g)	% de íons adsorvidos
1	1,25	0,85	0,2006	15
2	1,25	1,65	0,2045	17,5
3	1,25	2,2	0,2068	26,7
34	1,25	3,44	0,2046	14
5	1,25	4,2	0,2031	16

Tabela 21- Resultados da adsorção de íons sulfato no composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PSH.

C_i (mol. L⁻¹) (10⁻⁴)	Fator de diluição	C_f (mol. L⁻¹) (10⁻⁴)	Massa (g)	% de íons adsorvidos
1	1,25	0,74	0,2024	26
2	1,25	1,7	0,2083	15
3	1,25	2,5	0,2047	16,7
4	1,25	3,4	0,2085	15
5	1,25	4,6	0,2023	8

Tabela 22- Resultados da adsorção de íons sulfato no composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PC.

C_i (mol. L⁻¹) (10⁻⁴)	Fator de diluição	C_f (mol. L⁻¹) (10⁻⁴)	Massa (g)	% de íons adsorvidos
1	1,25	0,763	0,2004	23,7
2	1,25	1,64	0,2026	18
3	1,25	2,54	0,2009	15,33
4	1,25	3,125	0,2019	21,9
5	1,25	4,5	0,2084	10

Tabela 23- Resultados da adsorção de íons sulfato no compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PSH.

C_i (mol. L⁻¹) (10⁻⁴)	Fator de diluição	C_f (mol. L⁻¹) (10⁻⁴)	Massa (g)	% de íons adsorvidos
1	1,25	0,71	0,2015	29
2	1,25	1,9	0,2014	5
3	1,25	2,5	0,2026	16,7
4	1,25	3,25	0,2086	18,75
5	1,25	4,55	0,2061	9

Conforme os dados acima aplicou-se a equação (3) descrita no item II.4 obtendo-se as isotermas de adsorção. A Tabela 24 apresenta a capacidade de adsorção de íons sulfato nos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O. As Figuras 48 a 51 representam as isotermas de adsorção de íons sulfato nos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O.

Tabela 24- Resultados da capacidade de adsorção (N_f) de íons sulfato nos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O.

Compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PC		Compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PSH		Compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PC		Compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PSH	
C_f (mol. L⁻¹) (10⁻⁴)	N_f (mol. g⁻¹) (10⁻⁴)	C_f (mol. L⁻¹) (10⁻⁴)	N_f (mol. g⁻¹) (10⁻⁴)	C_f (mol. L⁻¹) (10⁻⁴)	N_f (mol. g⁻¹) (10⁻⁴)	C_f (mol. L⁻¹) (10⁻⁴)	N_f (mol. g⁻¹) (10⁻⁴)
0,85	0,075	0,74	0,13	0,763	0,12	0,71	0,144
1,65	0,171	1,7	2,144	1,64	0,18	1,9	0,05
2,2	0,39	2,5	0,244	2,54	0,23	2,5	0,25
3,44	0,274	3,4	0,29	3,125	0,433	3,25	0,36
4,2	0,394	4,6	0,2	4,5	0,24	4,55	0,218

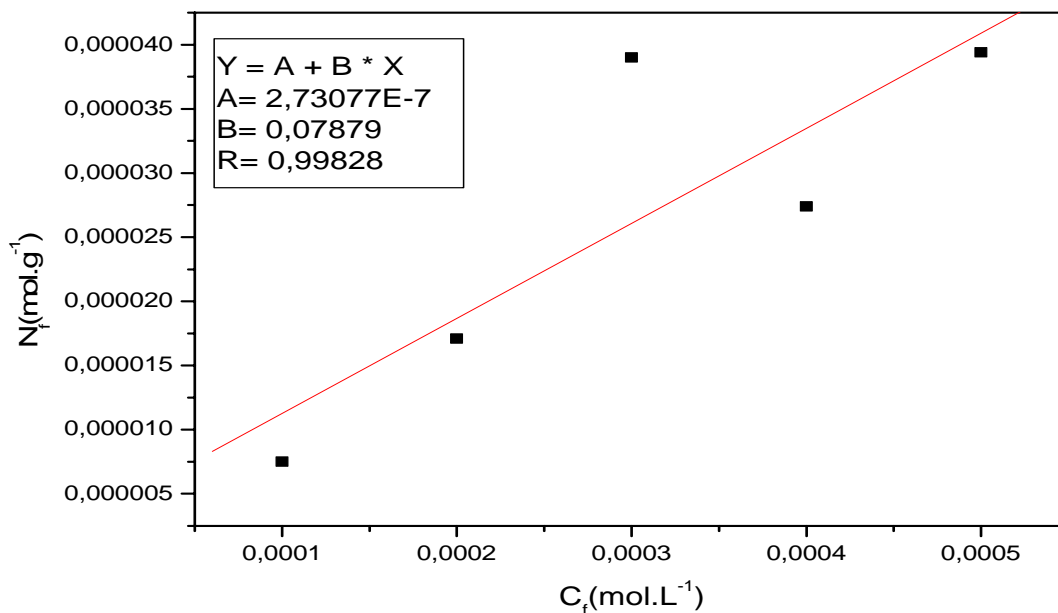


Figura 48- Isoterma de adsorção de íons sulfato no composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PC.

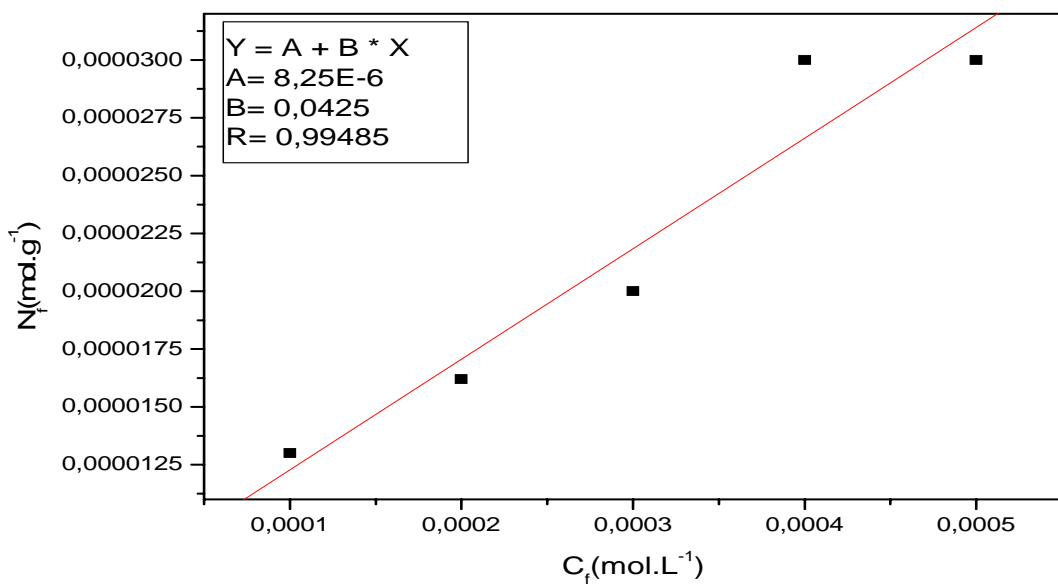


Figura 49- Isoterma de adsorção de íons sulfato no composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PSH.

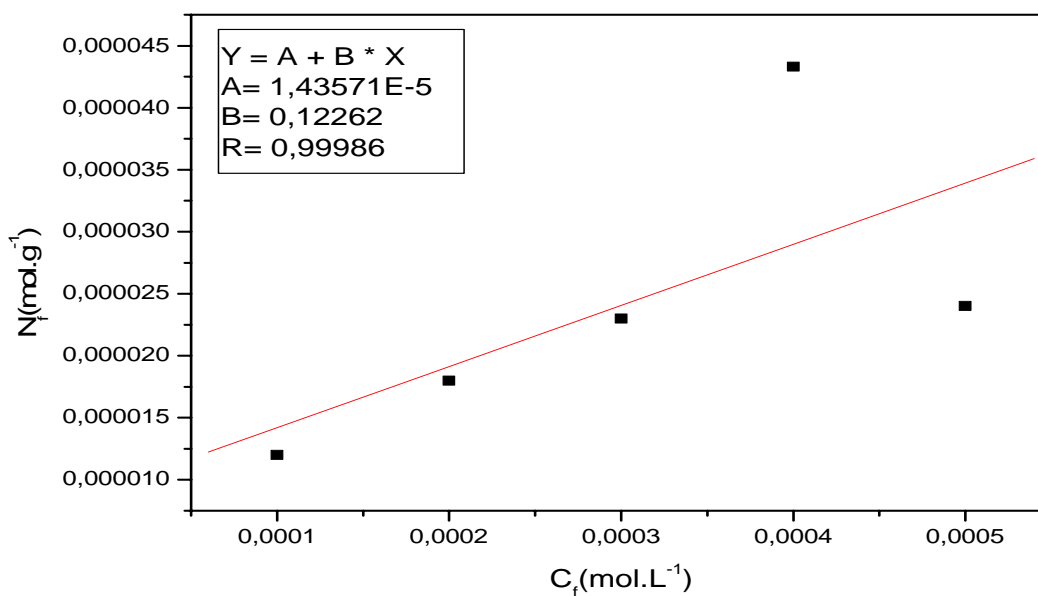


Figura 50- Isoterma de adsorção de íons sulfato no composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PC.

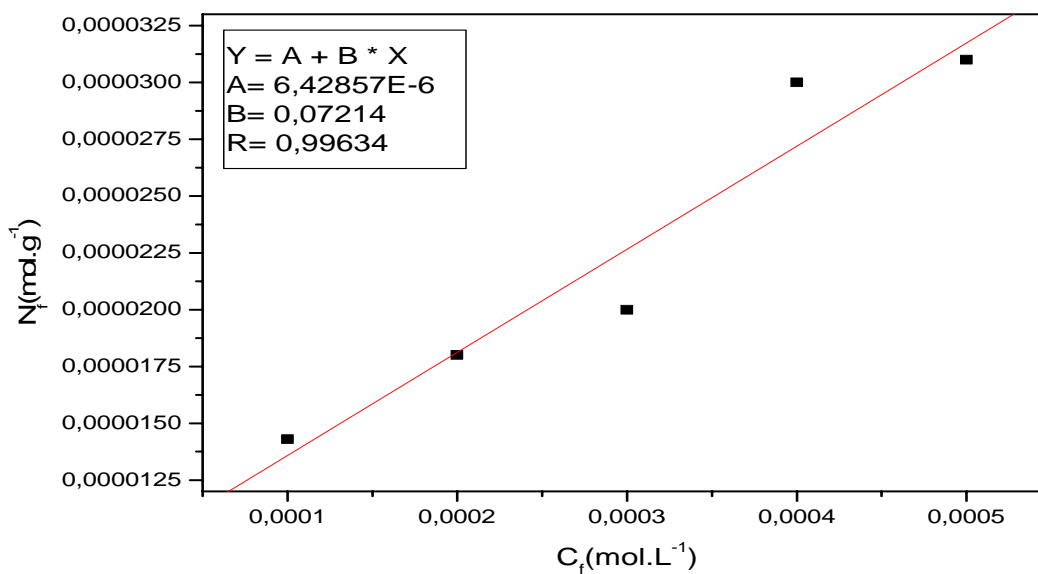


Figura 51- Isoterma de adsorção de íons sulfato no composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PSH.

Pelos resultados mostrados acima, observa-se que os compostos Cel/ ZrO₂.nH₂O apresentam boa capacidade de adsorção de íons sulfato, mas que o composto Cel/

ZrO₂.nH₂O obtido pelo método PSH apresentou melhor percentagem de adsorção em relação ao compósito obtido pelo método PC. Analisando os resultados obtidos do estudo de adsorção de íons sulfato nos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O com a área superficial específica dos mesmos, observa-se que a resposta foi negativa, pois, a área superficial específica do compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O obtido pelo método PSH foi menor que o compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O obtido pelo método PC.

Comparando os resultados obtidos da capacidade de adsorção de íons sulfato dos ZrO₂.nH₂O e dos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O, observa-se que os compósitos apresentam um bom comportamento como adsorvente, enquanto que os ZrO₂.nH₂O apresentam uma resposta negativa.

IV.1.7.5. Estudo de Adsorção de Íons Dicromato nos ZrO₂.nH₂O

Os resultados obtidos no planejamento fatorial para a adsorção dos íons dicromato nos ZrO₂.nH₂O preparados pelos métodos PC e PSH, mostram que o ZrO₂.nH₂O obtido pelo método PSH apresentou melhor resultado (7,55. 10⁻³ mol do íon. g⁻¹ do trocador), conforme mostra a Tabela 25.

Tabela 25- Resultados do planejamento fatorial para adsorção de íons dicromato nos ZrO₂.nH₂O .

Experimentos	Método PC		Método PSH	
	Quantidade adsorvida/ g do material (10 ⁻³)	% de íons adsorvidos	Quantidade adsorvida/ g do material (10 ⁻³)	% de íons adsorvidos
1	1,5	3,0	1,5	3,5
2	3,0	0,13	1,5	6,0
3	6,45	13,1	2,0	3,0
4	1,5	5,5	1,73	0,8
5	7,0	7,1	9,0	9,0
6	2,72	5,7	7,55	15,4
7	6,43	6,6	8,0	8,0
8	2,94	6,2	4,24	8,5

Comparando-se os resultados obtidos do estudo de adsorção de íons dicromato nos $ZrO_2.nH_2O$ com a área superficial específica e o grau de hidratação dos mesmos, observa-se que a resposta foi positiva.

IV.1.7.6. Estudo de Adsorção de Íons Dicromato nos Compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$

A Tabela 26 mostra os resultados obtidos no planejamento fatorial para a adsorção de íons dicromato nos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ preparados pelos métodos PC e PSH, usando 2g de $ZrOCl_2.8H_2O$ no sistema reacional.

Tabela 26- Resultados do planejamento fatorial para adsorção de íons dicromato nos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$, usando 2g de $ZrOCl_2.8H_2O$ no sistema reacional .

Experimento	Método PC		Método PSH	
	Quantidade adsorvida/ g do material (10^{-3})	% de íons adsorvidos	Quantidade adsorvida/ g do material (10^{-3})	% de íons adsorvidos
1A	9,1	18,4	-0,995	-2,0
1B	7,55	15,2	-0,72	-1,45
2A	8,1	8,3	5,02	5,25
2B	9,93	10,1	5,02	5,25
3A	5,23	10,55	1,5	3,0
3B	6,2	12,4	1,72	3,5
4A	5,5	5,75	11,4	12,0
4B	5,5	5,75	9,53	10,0
5A	5,1	21,25	1,6	10,85
5B	4,8	19,7	1,6	10,85
6A	6,8	13,725	4,7	9,5
6B	6,8	13,8	4,2	8,5
7A	3,7	15,0	2,3	4,7
7B	3,8	15,35	3,12	6,4
8A	3,6	7,3	2,6	5,25
8B	3,6	7,3	2,7	5,5

Por meio dos dados apresentados na Tabela 26, observa-se que os resultados foram satisfatórios indicando que o compósito obtido pelo método PC apresentou melhor resultado ($5,1 \cdot 10^{-3}$ mol do íon. g^{-1} do trocador).

Observando as Tabelas 2, 3 e 26 observa-se que o efeito da massa do trocador é um fator extremamente significativo. Isto pode ser comprovado empregando-se análise estatística dos dados.

As estimativas dos efeitos, os erros-padrão e o teste t de *Student* para a resposta da capacidade de adsorção de íons dicromato obtida nos experimentos são apresentados na Tabela 27 e Figura 52.

Tabela 27- Estimativas dos efeitos, os erros-padrão e o teste t de Student para a resposta da capacidade de adsorção de íons dicromato no composto Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$, usando 2g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ no sistema reacional.

Efeitos	Estimativas	Erros-padrão	t_{calc} (p)
Média	12,5	0,3	0,000000
A: Concentração de íons dicromato	-7,0	0,6	0,000007
B: Tempo de agitação	-5,13	0,6	0,000056
C: Massa do trocador	3,4	0,6	0,000751
AB	0,16	0,6	0,8
AC	-0,33	0,6	0,6
BC	-0,8	0,6	0,27
ABC	-0,8	0,6	0,24

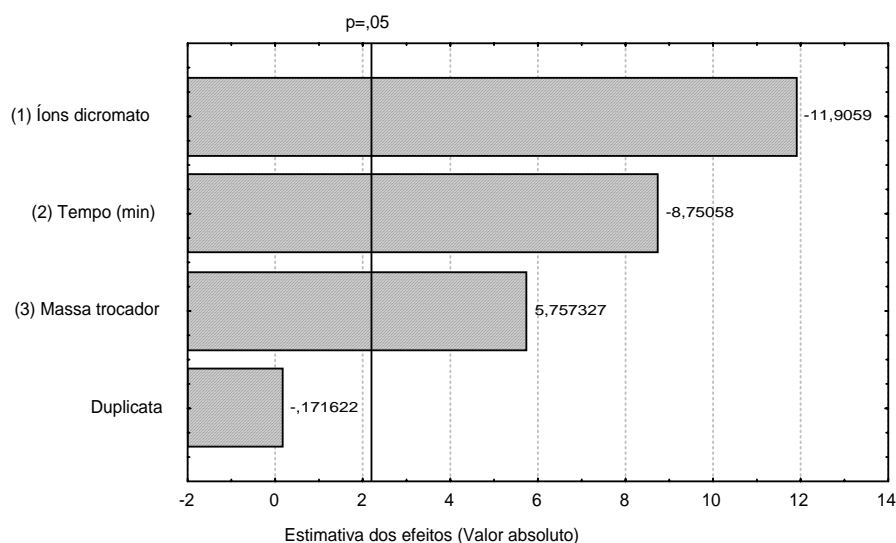


Figura 52- Pareto do teste t para o intervalo de confiança de 95% do composto Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$, usando 2g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ no sistema reacional.

Os resultados da análise estatística confirmam o efeito da massa do trocador. Pode-se notar pela Tabela 27 e Figura 52 que as interações não foram significativas, mas que o efeito da massa do trocador é extremamente significativo.

A Tabela 28 mostra os resultados obtidos no planejamento fatorial para a adsorção de íons dicromato nos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ preparados pelos métodos PC e PSH, usando 3g de $ZrOCl_2.8H_2O$ no sistema reacional. Analisando-se os dados obtidos, observou-se que os resultados foram satisfatórios indicando que o compósito obtido pelo método PC apresentou melhor resultado ($6,45 \cdot 10^{-3}$ mol do íon. g^{-1} do trocador).

Tabela 28- Resultados do planejamento fatorial para adsorção de íons dicromato nos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$, usando 3g de $ZrOCl_2.8H_2O$ no sistema reacional.

Experimento	Método PC		Método PSH	
	Quantidade adsorvida/ g do material (10^{-3})	% de íons adsorvidos	Quantidade adsorvida/ g do material (10^{-3})	% de íons adsorvidos
1A	3,8	7,75	3,1	6,15
1B	3,8	7,75	3,1	6,15
2A	6,7	6,95	5,4	5,4
2B	6,7	6,95	4,85	4,85
3A	3,51	7,6	4,1	8,2
3B	2,5	5,3	4,1	8,2
4A	3	3	5,95	5,95
4B	3	3	6,5	6,5
5A	2,9	11,6	1,23	4,95
5B	2,9	11,6	1,32	5,31
6A	5,17	10,64	1,54	3,1
6B	5,17	10,64	0,6	1,21
7A	6,45	26,73	1,24	4,95
7B	6,45	26,73	1,24	4,95
8A	0,96	1,95	1,54	3,1
8B	0,96	1,95	0,6	1,21

Analisando-se as Tabelas 2, 3 e 28, observa-se que o efeito da massa do trocador e do tempo de agitação são fatores extremamente significativos. Isto pode ser comprovado empregando-se análise estatística dos dados.

As estimativas dos efeitos, os erros-padrão e o teste t de *Student* para a resposta da capacidade de adsorção de íons dicromato obtida nos experimentos são apresentados na Tabela 29 e Figura 53.

Tabela 29- Estimativas dos efeitos, os erros-padrão e o teste t de Student para a resposta da capacidade de adsorção com o íon dicromato, usando 3g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ no sistema reacional.

Efeitos	Estimativas	Erros-padrão	t_{calc} (p)
Média	9,38	0,14	0,000000
A: Concentração de íons dicromato	-7,5	0,285	0,000000
B: Tempo de agitação	0,29	0,285	0,345512
C: Massa do trocador	6,7	0,285	0,000000
AB	- 6,6	0,285	0,000000
AC	-5,38	0,285	0,000000
BC	2,92	0,285	0,000018
ABC	-5,29	0,285	0,000000

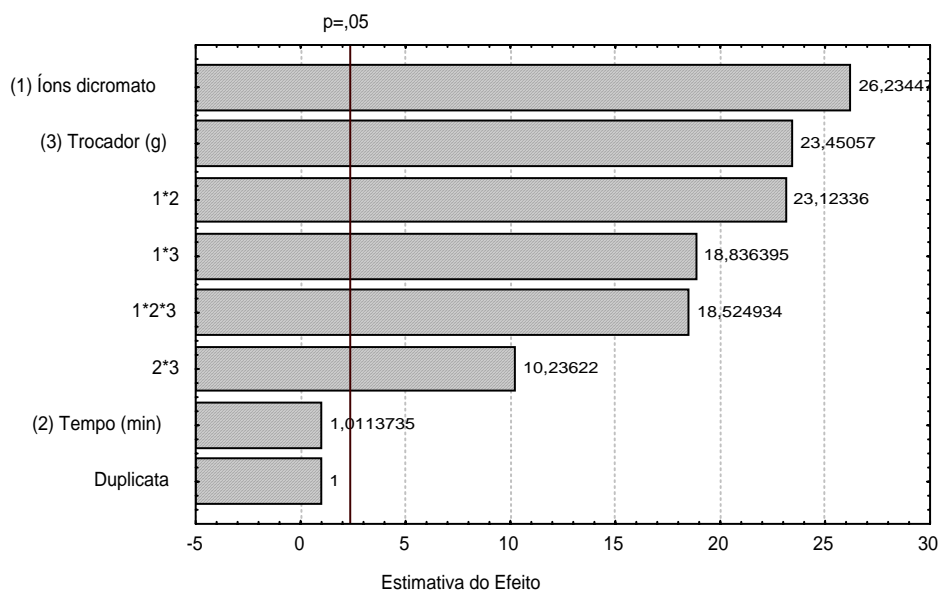


Figura 53- Pareto do teste t para o intervalo de confiança de 95% do composto $Cel/ZrO_2 \cdot nH_2O$, usando 3g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ no sistema reacional.

Os resultados da análise estatística confirmam o efeito da massa do trocador. Pode-se notar pela Tabela 29 e Figura 53 que o efeito da concentração de íons dicromato foi

negativo e estatisticamente significativo. Por outro lado o efeito do tempo de agitação foi positivo e não significativo estatisticamente.

Comparando-se os resultados do estudo de adsorção de íons dicromato nos compósitos obtidos pelos métodos PC (os quais apresentam melhor percentagem de adsorção) em relação a área superficial específica dos mesmos, observa-se que a resposta foi positiva, pois quanto maior a área, maior a capacidade de adsorção.

IV. 1.8. Caracterização dos Materiais após Adsorção de Íons

IV. 1.8.1. Caracterização dos Compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ Adsorvidos com Íons Fosfato

As Figuras 54 a 57 mostram as curvas termogravimétricas dos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ obtidos pelos métodos PC e PSH após adsorção de íons fosfato, ou seja, os compósitos que apresentam melhor percentagem de adsorção.

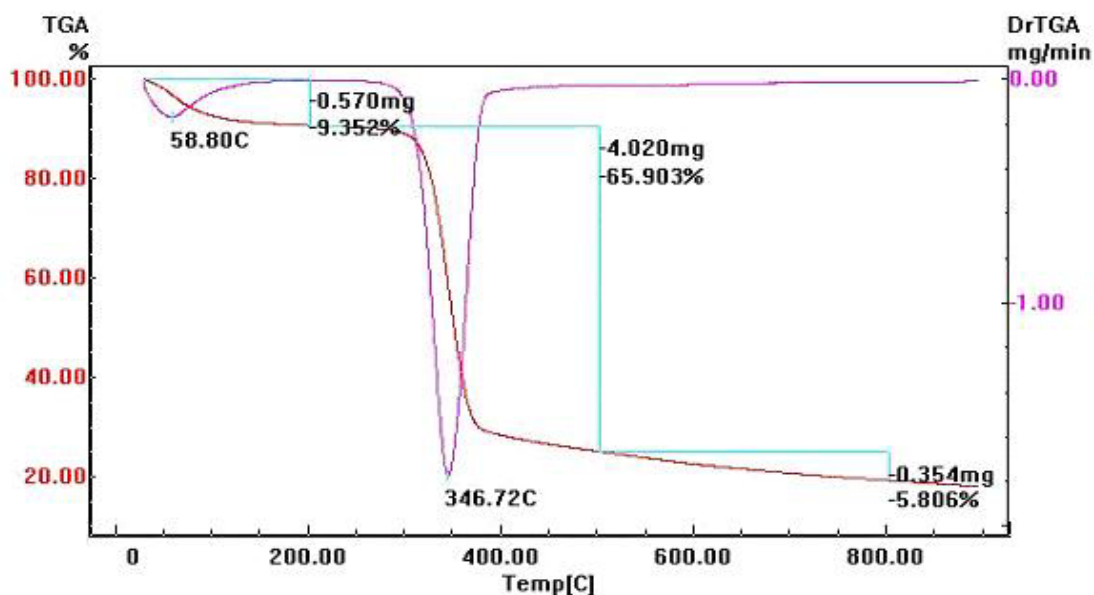


Figura 54- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PC após adsorção de íons fosfato.

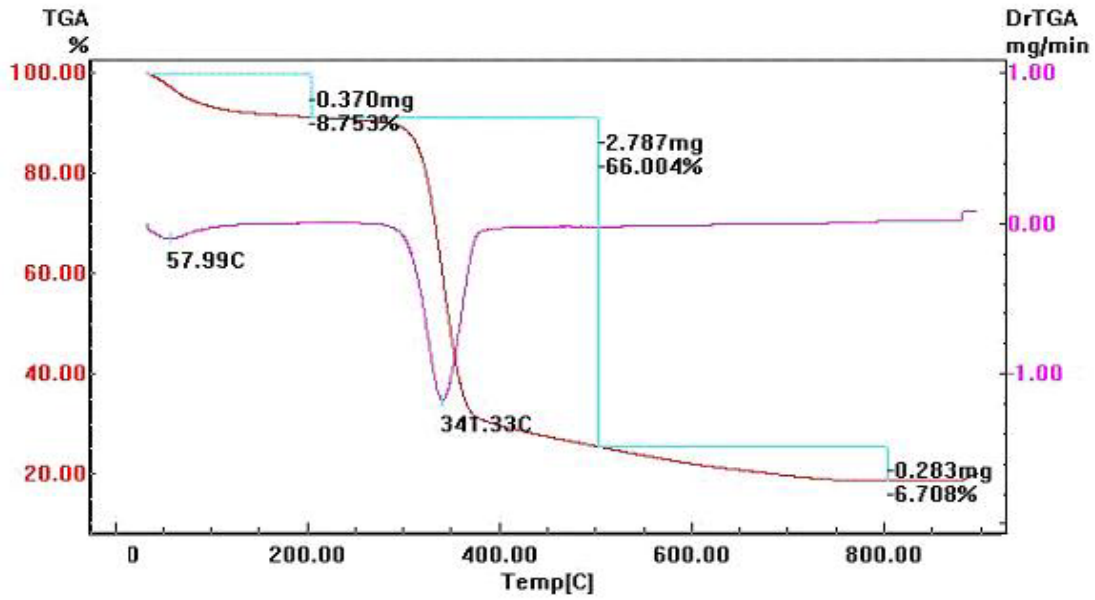


Figura 55- Curva termogravimétrica do composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PSH após adsorção de íons fosfato.

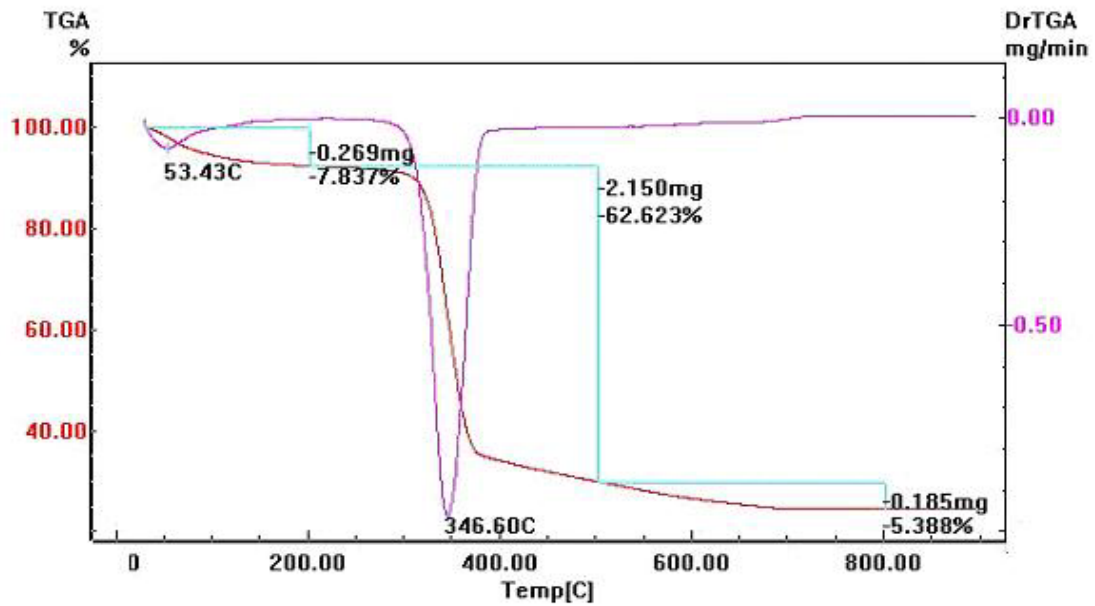


Figura 56- Curva termogravimétrica do composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PC após adsorção de íons fosfato.

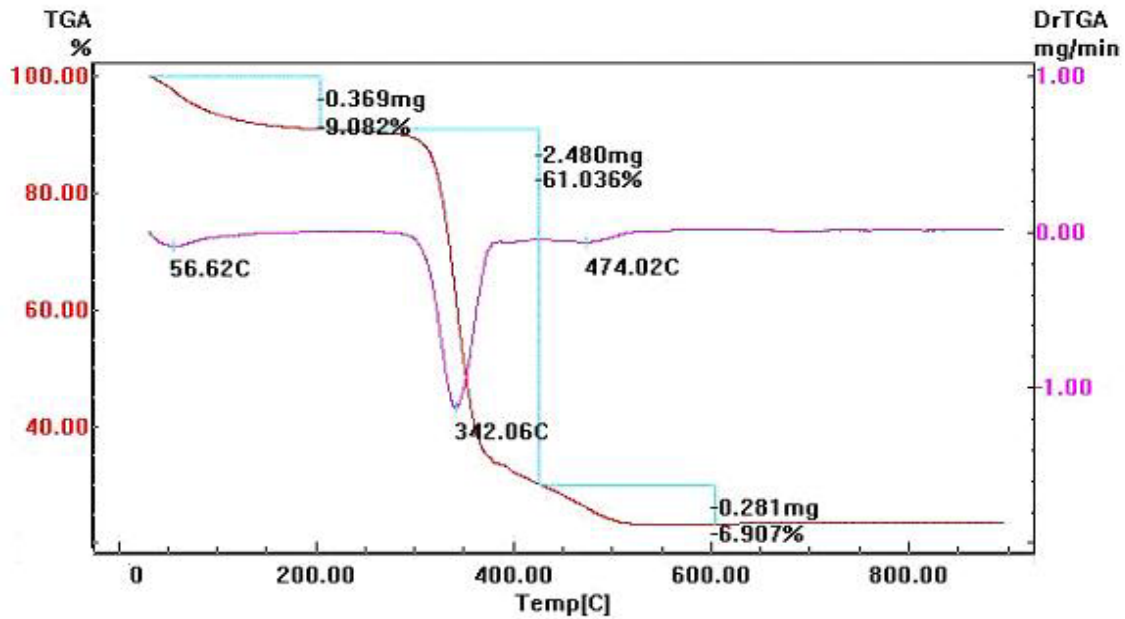


Figura 57- Curva termogravimétrica do composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PSH após adsorção de Íons fosfato.

Comparando-se as curvas termogravimétricas dos compostos Cel/ ZrO₂.nH₂O após adsorção de íons fosfato, observa-se que o composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PC apresenta uma menor perda de massa em relação aos demais compostos Cel/ ZrO₂.nH₂O. Isso se deve a presença de íons fosfato, visto que esse material apresentou melhor percentagem de adsorção.

A partir das curvas termogravimétricas pode-se observar também que a quantidade de resíduo nos compostos após adsorção de íons fosfato aumentou, em relação aos compostos sem adsorção de íons fosfato. O composto Cel/ ZrO₂ (3g) PC apresenta um aumento residual de 5,077% em relação ao composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PC sem adsorção de íons fosfato (Tabela 4).

A Tabela 30 mostra a porcentagem de perda de massa e de resíduo ocorrida nos compostos após adsorção de íons fosfato.

Tabela 30- Resultados obtidos por meio das curvas termogravimétricas após adsorção de íons fosfato.

Material	Temperatura correspondente ao máximo de perda na curva DTG (°C)	Intervalo (°C)	Perda de massa na curva TG (%)	Resíduo (%)
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PC	58,80 346,72	40 – 200 200 - 500 500 – 800	9,35 65,90 5,81 Σ = 81,06	18,94
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PSH	57,99 341,33	40 – 200 200 - 500 500 – 800	8,75 66,00 6,71 Σ = 81,46	18,54
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC	53,43 346,60	40 – 200 200 – 500 500 – 800	7,84 62,62 5,39 Σ = 75,85	24,15
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PSH	56,62 342,06 474,02	40 – 200 200 – 450 450 – 800	9,08 61,04 6,91 Σ = 77,03	22,97

As Figuras 58 a 61 mostram as micrografias dos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O que apresentaram melhor percentagem de adsorção após adsorção de íons fosfato.

As micrografias foram obtidas com a mesma ampliação (200X), para uma melhor visualização e comparação dos materiais.

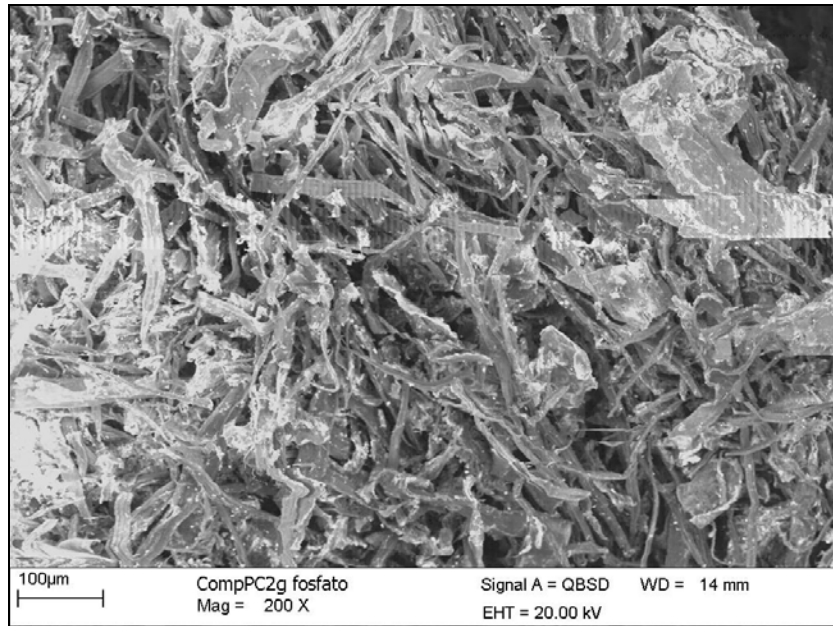


Figura 58 - Micrografia do compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (2g) PC após adsorção de íons fosfato, 200X.

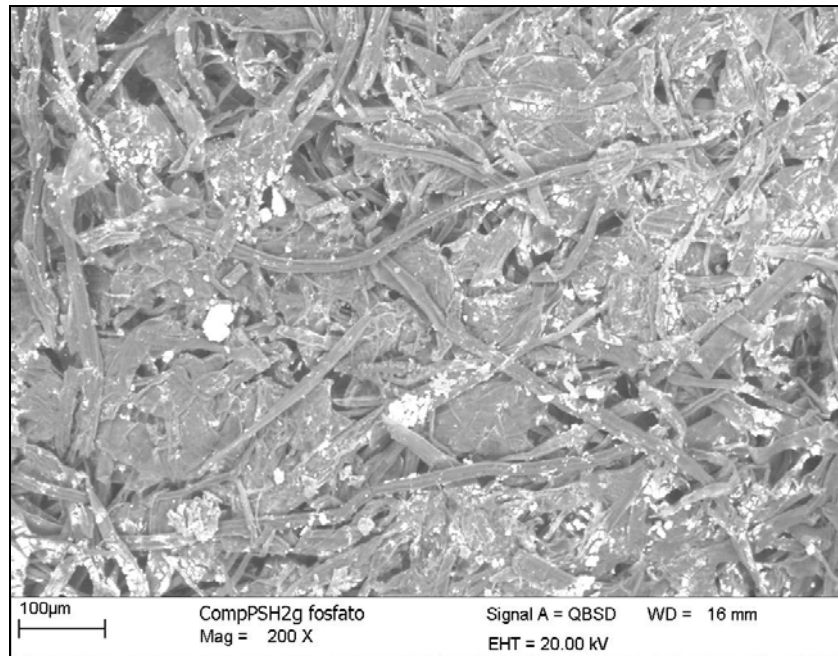


Figura 59- Micrografia do compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (2g) PSH após adsorção de íons fosfato, 200X

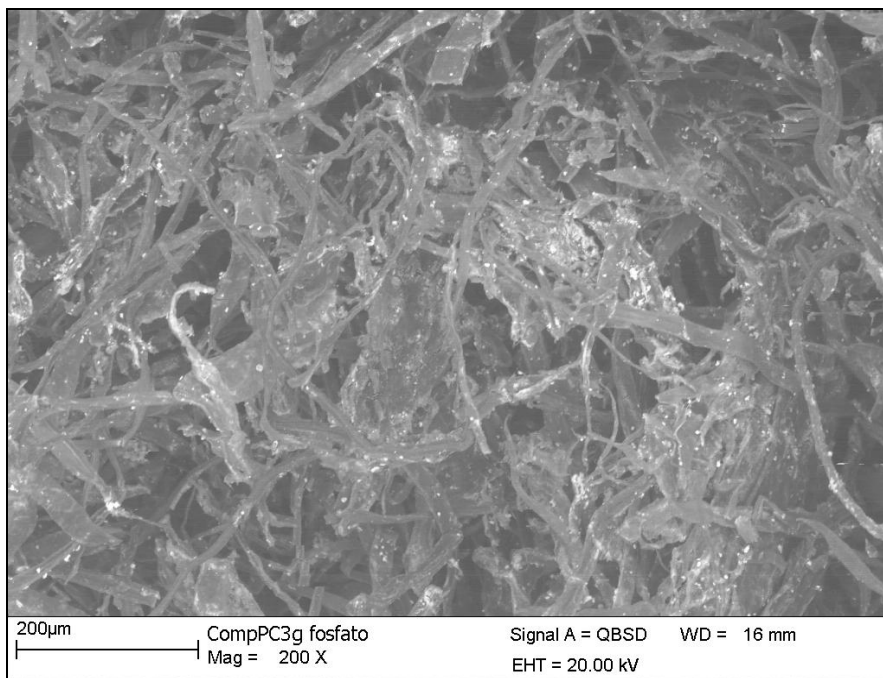


Figura 60 - Micrografia do composto Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC após adsorção de íons fosfato, 200X.

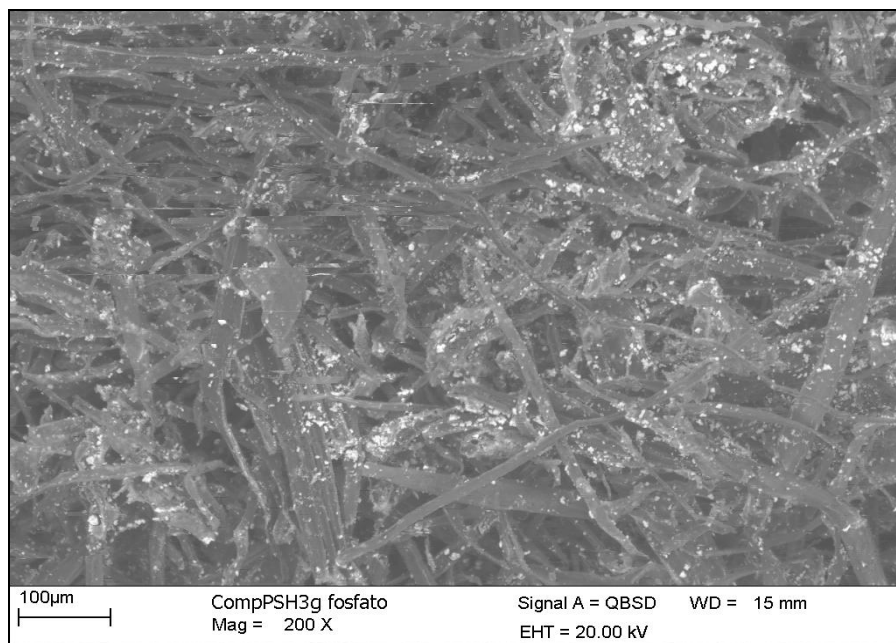


Figura 61 - Micrografia do composto Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PSH após adsorção de íons fosfato, 200X.

Comparando-se as micrografias dos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ após adsorção de íons fosfato em relação aos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ sem adsorção dos mesmos, observa-se uma modificação na morfologia dos materiais.

IV. 1.8.2. Caracterização dos Compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ Adsorvidos com Íons Sulfato

As Figuras 62 a 65 mostram as curvas termogravimétricas dos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ obtidas pelos métodos PC e PSH que apresentam melhor percentagem de adsorção, após adsorção de íons sulfato.

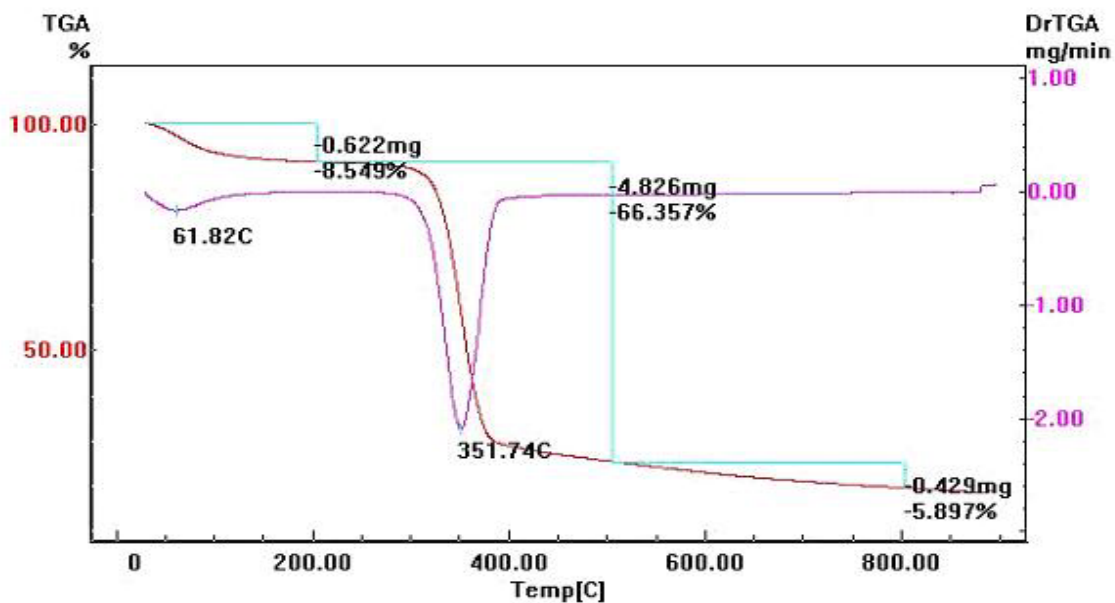


Figura 62- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PC após adsorção de íons sulfato.

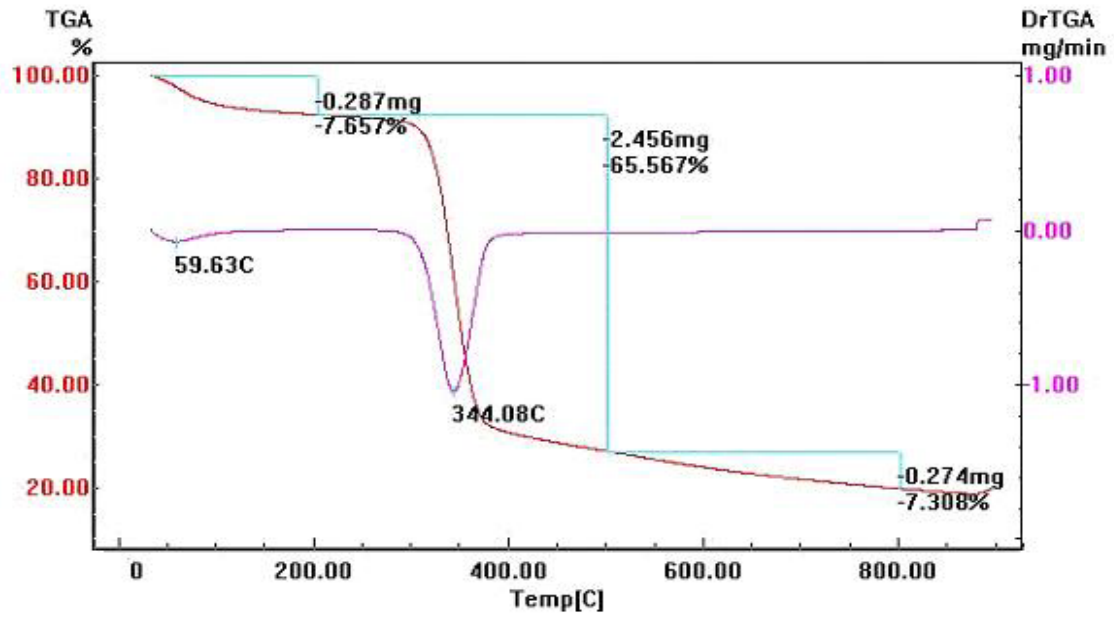


Figura 63- Curva termogravimétrica do composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PSH após adsorção de íons sulfato.

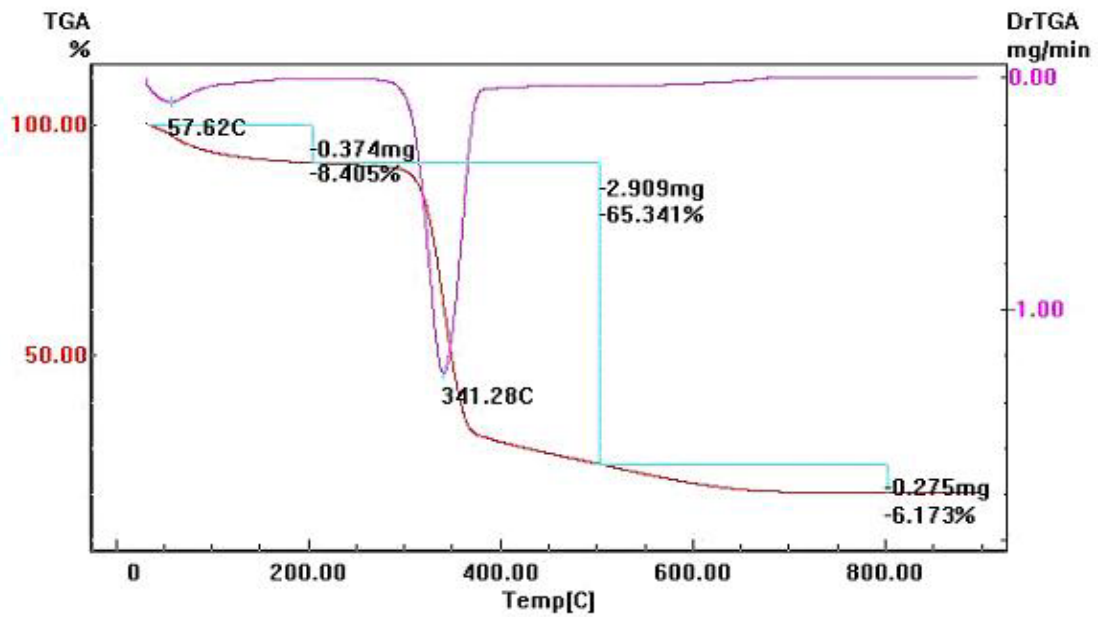


Figura 64- Curva termogravimétrica do composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PC após adsorção de íons sulfato.

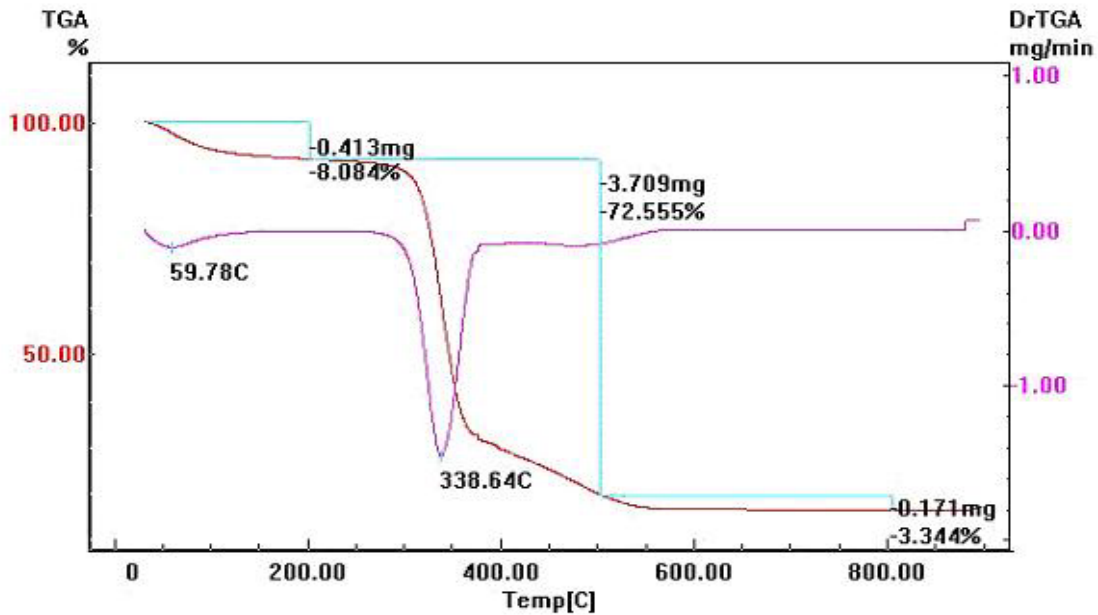


Figura 65- Curva termogravimétrica do composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PSH após adsorção de íons sulfato.

Comparando-se as curvas termogravimétricas dos compostos Cel/ ZrO₂.nH₂O após adsorção de íons sulfato, observa-se que o composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PSH apresenta uma maior perda de massa em relação aos demais compostos Cel/ ZrO₂.nH₂O, porém esse material apresenta melhor percentagem de adsorção.

Observa-se, também, que a quantidade de resíduo em quase todos compostos após adsorção de íons sulfato aumentou, em relação aos compostos sem adsorção. O composto Cel/ ZrO₂.nH₂O (3g) PSH apresenta menor quantidade de resíduo em relação ao composto sem adsorção de íons sulfato (Tabela 4).

A Tabela 31 mostra a percentagem de perda de massa e de resíduo ocorrida nos compostos após adsorção de íons sulfato.

Tabela 31- Resultados obtidos por meio das curvas termogravimétricas após adsorção de íons sulfato.

Material	Temperatura correspondente ao máximo de perda na curva DTG (°C)	Intervalo (°C)	Perda de massa na curva TG (%)	Resíduo (%)
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PC	61,82 351,74	40 – 200 200 - 500 500 – 800	8,55 66,36 5,89 Σ = 80,80	19,2
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PSH	59,63 344,08	40 – 200 200 - 500 500 – 800	7,66 65,57 7,31 Σ = 80,54	19,46
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC	57,62 341,28	40 – 200 200 – 500 500 – 800	8,41 65,34 6,17 Σ = 79,92	20,08
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PSH	59,78 338,64	40 – 200 200 – 500 500 – 800	8,08 72,55 3,34 Σ = 83,97	16,03

As Figuras 66 a 69 mostram as micrografias dos compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O que apresentam melhor percentagem de adsorção de íons sulfato.

As micrografias foram obtidas com a mesma ampliação (200X), para melhor visualização e comparação dos materiais.

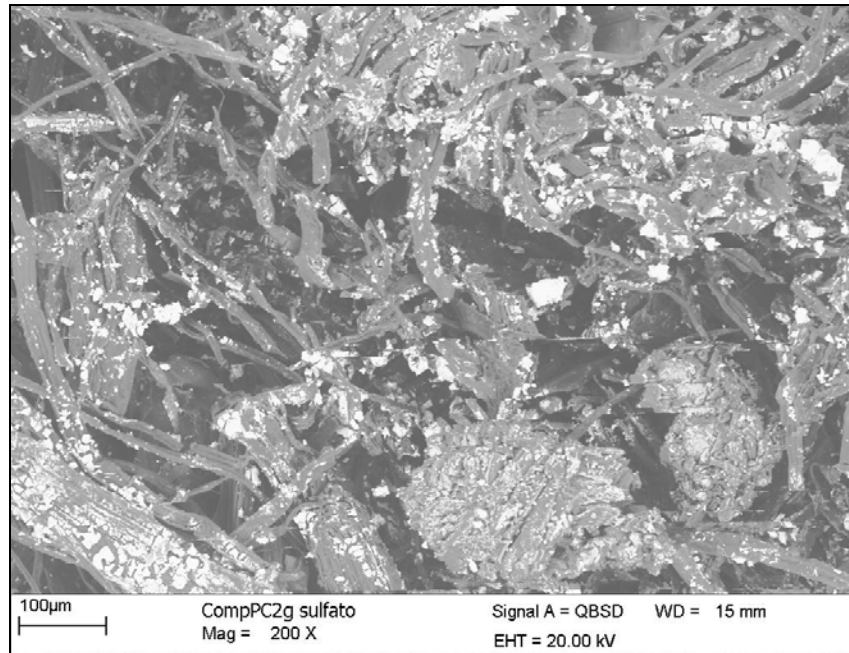


Figura 66 - Micrografia do compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (2g) PC após adsorção de íons sulfato, 200X.

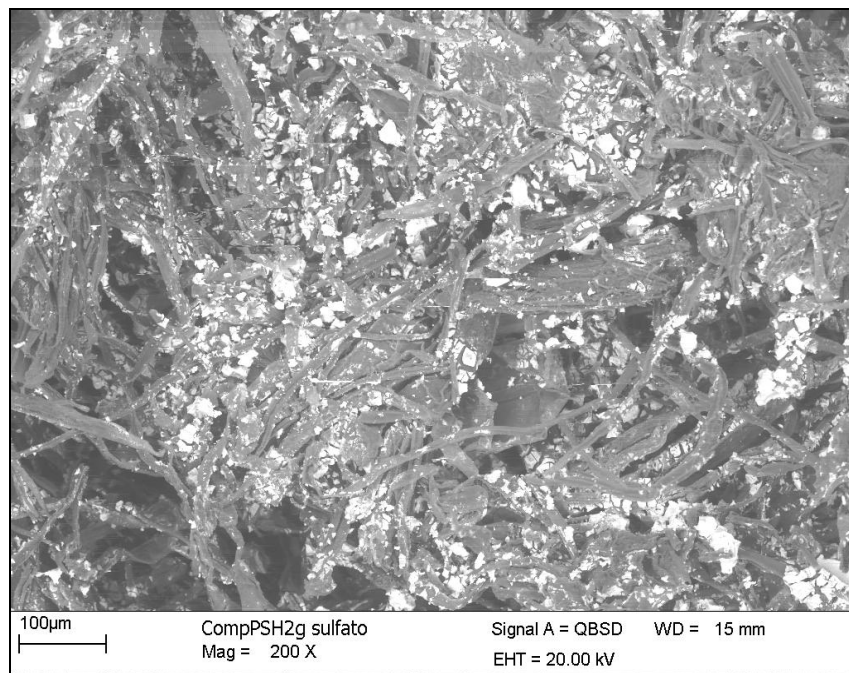


Figura 67 - Micrografia do compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (2g) PSH após adsorção de íons sulfato, 200X.

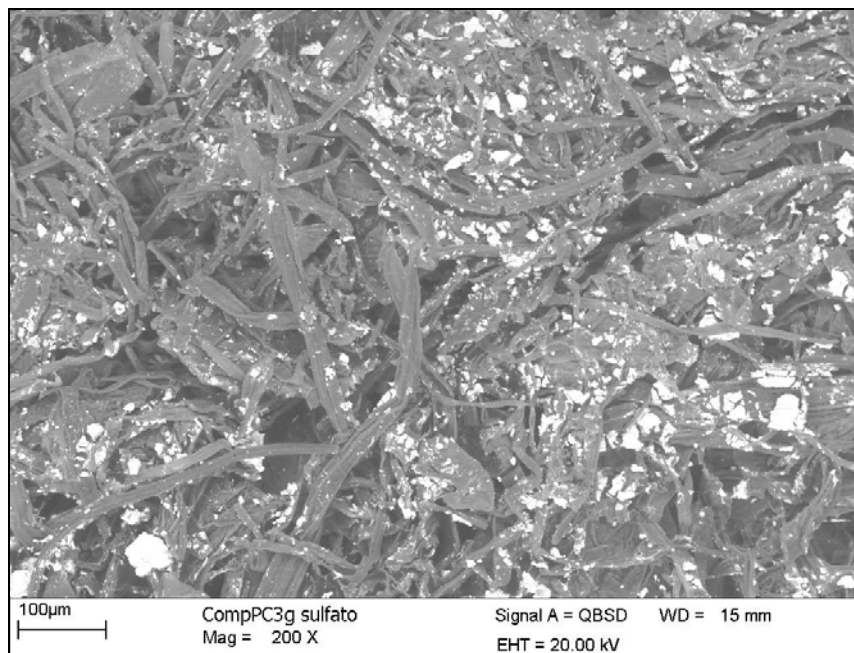


Figura 68 - Micrografia do compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (3g) PC após adsorção de íons sulfato, 200X.

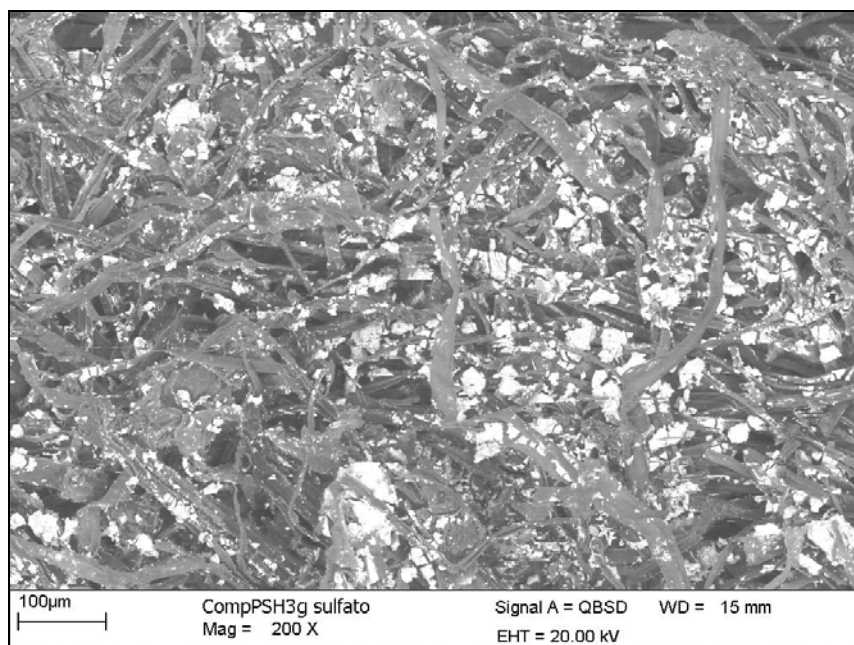


Figura 69 - Micrografia do compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (3g) PSH após adsorção de íons sulfato, 200X.

Analisando-se as micrografias dos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ após adsorção de íons sulfato em relação aos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ sem adsorção dos mesmos, observa-se uma modificação na morfologia dos materiais.

IV. 1.8.3. Caracterização dos Compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ Adsorvidos com Íons Dicromato

As curvas termogravimétricas dos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ que apresentam uma melhor percentagem de adsorção de íons dicromato, estão nas Figuras 70 e 71.

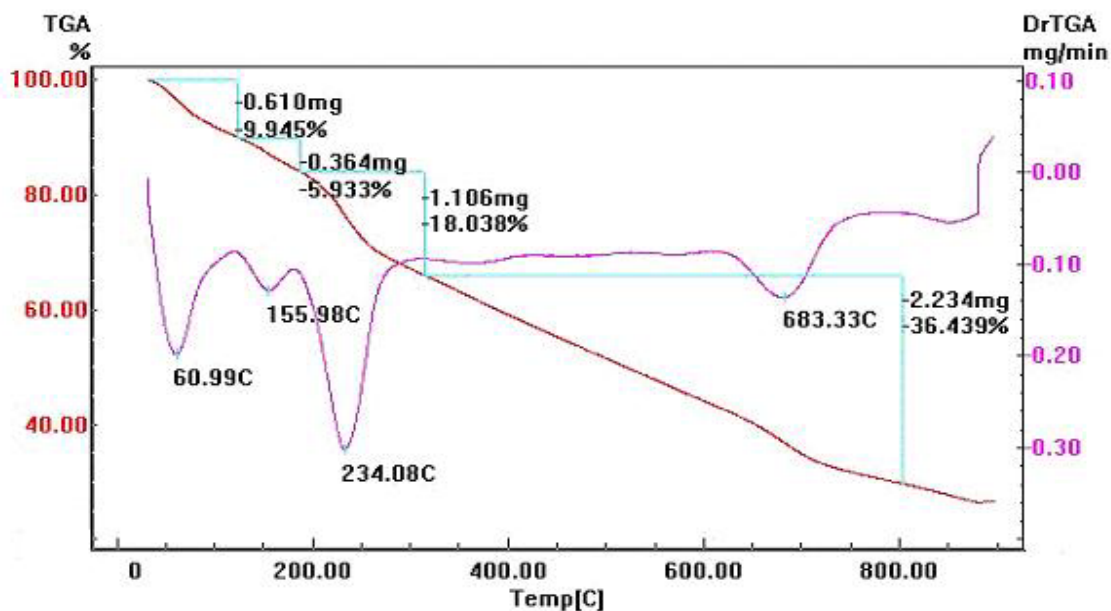


Figura 70- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PC após adsorção de íons dicromato.

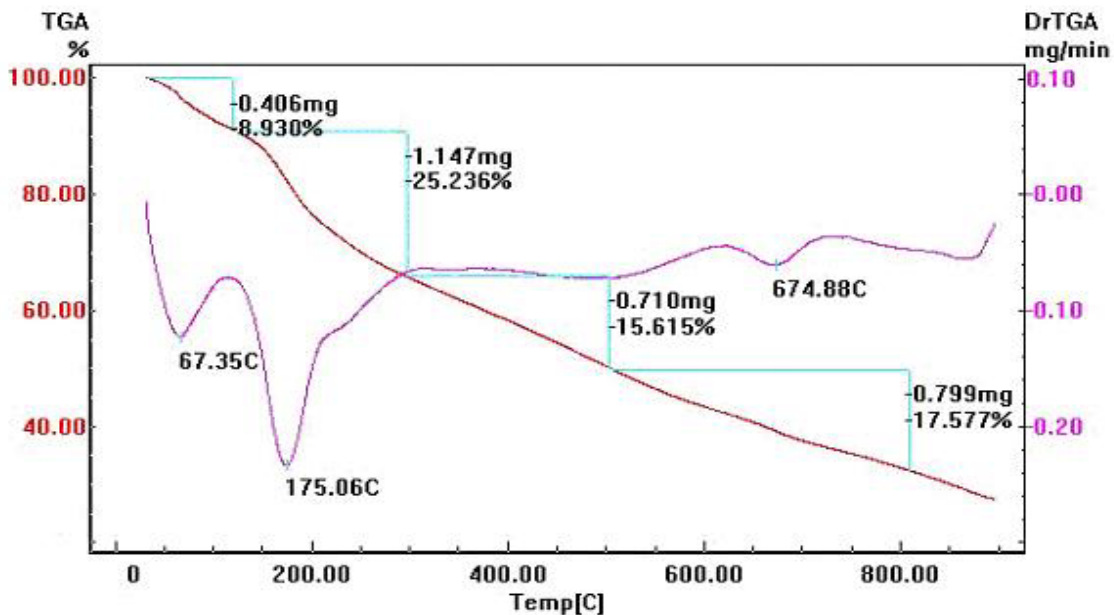


Figura 71- Curva termogravimétrica do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC após adsorção de íons dicromato.

Comparando-se as curvas termogravimétricas dos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ após adsorção de íons dicromato, observa-se que o compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC apresenta uma menor perda de massa em relação ao compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PC (Tabela 32).

A partir das curvas termogravimétricas pode-se observar também que a quantidade de resíduo nos compósitos após adsorção de íons dicromato aumentou, em relação aos compósitos sem adsorção dos mesmos (Tabela 4). O compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC apresenta um aumento residual de 13,5% em relação ao compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC sem adsorção de íons dicromato (Tabela 4).

A Tabela 32 mostra a porcentagem de perda de massa e de resíduo ocorrida nos compósitos após adsorção de íons dicromato.

Tabela 32- Resultados obtidos por meio das curvas termogravimétricas após adsorção de íons dicromato.

Material	Temperatura correspondente ao máximo de perda na curva DTG (°C)	Intervalo (°C)	Perda de massa na curva TG (%)	Resíduo (%)
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g) PC	60,99	40 – 130	9,95	29,68
	155,98	130 - 200	5,93	
	234,08	200 – 320	18,04	
	683,33	320- 800	36,4	
			Σ = 70,32	
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g) PC	67,35	40 – 130	8,93	32,61
	175,06	130- 300	25,24	
	674,88	300 – 500	15,62	
		500 – 800	17,6	
			Σ = 67,39	

As Figuras 72 e 73 mostram as micrografias dos compósitos Cel/ZrO₂.nH₂O que apresentam melhor percentagem de adsorção de íons dicromato.

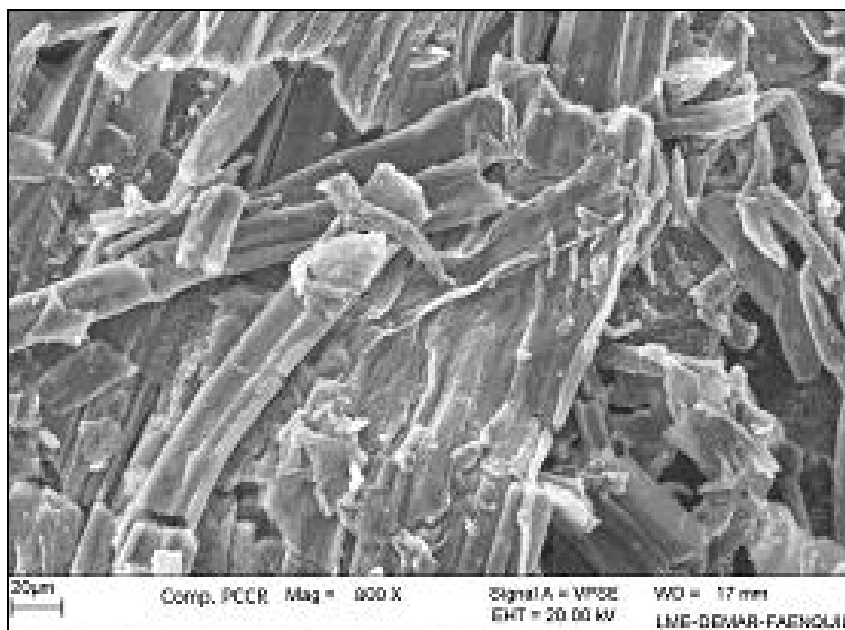


Figura 72 - Micrografia do compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O (2g) PC após adsorção de íons dicromato, 800X.

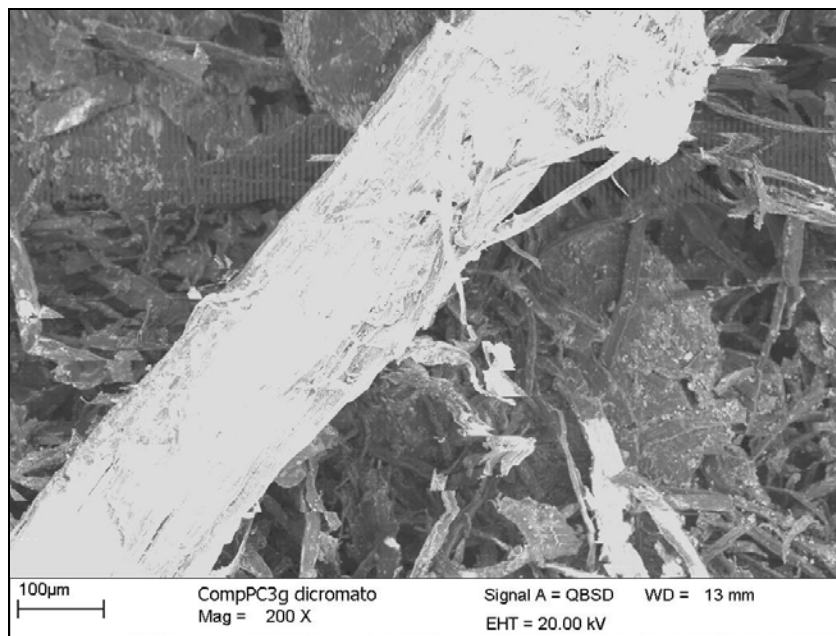


Figura 73 - Micrografia do compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (3g) PC após adsorção de íons dicromato, 200X.

Analisando as micrografias dos compósitos Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ após adsorção de íons dicromato em relação aos compósitos Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ sem adsorção dos mesmos, observa-se uma modificação na morfologia dos materiais.

V. Conclusão

Os resultados obtidos foram satisfatórios podendo-se concluir que:

- 1- Os compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ preparados pelos métodos PC e PSH apresentam-se mais rígidos que a celulose branqueada.
- 2- A presença do óxido metálico na formação dos compósitos leva a um decréscimo da cristalinidade da celulose branqueada.
- 3- Os resultados obtidos por termogravimetria dos compósitos mostram que o compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC apresenta maior quantidade de material enxertado.
- 4- Os resultados obtidos por termogravimetria nos óxidos metálicos, mostram que o $ZrO_2.nH_2O$ (PSH) apresenta um grau de hidratação maior que o $ZrO_2.nH_2O$ (PC).
- 5- A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostra que o óxido metálico não recobriu homoganeamente a celulose branqueada, tanto pelo método PC quanto pelo método PSH.
- 6- A espectroscopia na região do infravermelho mostra uma pequena modificação das bandas 3400 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} em relação aos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$.
- 7- A área superficial específica dos óxidos metálicos e dos compósitos mostra que tanto o óxido metálico quanto os compósitos preparados pelo método PC apresentam maior área.
- 8- A calorimetria exploratória diferencial mostra que o compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC apresenta uma maior entalpia de decomposição e de cristalização em relação aos demais compósitos.
- 9- Os resultados obtidos na adsorção de íons fosfato nos $ZrO_2.nH_2O$ mostram que o $ZrO_2.nH_2O$ (PC) apresenta melhor percentagem de adsorção em relação ao $ZrO_2.nH_2O$ (PSH).
- 10- Os resultados obtidos na adsorção de íons sulfato nos $ZrO_2.nH_2O$ mostram que os mesmos não apresentam um bom comportamento como adsorvente de íons sulfato.

- 11- O estudo de adsorção de íons fosfato nos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ mostra que o compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC apresenta melhor percentagem de adsorção em relação aos demais compósitos.
- 12- O estudo de adsorção de íons sulfato nos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ mostra que o compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PSH apresenta uma melhor percentagem de adsorção em relação aos demais compósitos.
- 13- Os resultados obtidos no planejamento fatorial para a adsorção de íons dicromato nos $ZrO_2.nH_2O$, mostram que o $ZrO_2.nH_2O$ (PSH) apresenta melhor percentagem de adsorção em relação ao $ZrO_2.nH_2O$ (PC).
- 14- Os resultados obtidos do planejamento fatorial para a adsorção de íons dicromato nos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ mostram que o compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC apresenta uma melhor percentagem de adsorção em relação ao compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g) PC. Observa-se, também, que o compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC apresenta um aumento residual de 21% em relação ao compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g) PC sem adsorção de íons dicromato.

VI. Referências Bibliográficas

ADSUL, M.G.; GHULI, J. E.; SHAIKH, H.; BASTAWDE, K. B.; GOKHALE, D. V.; VARMA, A. J. (2004) “Polysaccharides from bagasse: applications in cellulose and xylanase production”, *Carbohydrate Polymers*, v.57, p.67-72.

AMORIM, W. B.; HAYASHI, M. A.; PIMENTEL, P. F.; DA SILVA, M. G. C. (2003) “A study of the process of desorption of hexavalent chromium”, *Journal Brazilian of Chemical Engineering*, v.20, p.283-289.

BAIRD, C. (2002), “Química Ambiental”, 2ª edição. Porto Alegre, Bookman, p.124-128.

BENAR, P.; GONÇALVES, A. R.; MANDELLI, D.; SCHUCHARDT, U. (1999) “Eucalyptus organosolv lignins: study of the hydroxymethylation and use in resols”, *Bioresource Technology*, v.68, p.11-16.

BISARA, V. S.; GHOSE, T. K. (1981) *Enzyme and Microbial Technology*. Surrey, v.3, p.90-104.

BORGO, C. A. GUSHIKEM, Y. (2002) “Zirconium phosphate on a cellulose fiber surface: preparation, characterization, and selective adsorption of Li^+ , Na^+ , and K^+ from aqueous solution”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 246, p.343-347.

BROWING, B. T. (1963) “Methods of Wood Chemistry”, New York, Interscience Publishers, p.395.

BRUNAUER, S.; EMMET, P.; TELLER, E. (1938) *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309.

CALLISTER, W. D. Jr. (2002), “Ciência e Engenharia de Materiais”, 5ª edição. Rio de Janeiro, LTC, p.358-380.

- CAMPOS, E. A. (1998) "Preparação e Caracterização de Compósitos Híbridos Orgânico/Inorgânico a Partir de Celulose e Óxido de Nióbio (V)", *Tese de Doutorado*, UNICAMP.
- CLEARFIELD, A. (1982) "Role of ion exchange in solid-state chemistry", *Chemical Review*, v. 88, n. 1, p. 125-148.
- CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento, "Conab estima produção de cana-de-açúcar em 450,2 milhões de toneladas" [Citado em 26 maio de 2005]. Disponível em: <UTI: http://www.agrinovaweb.com.br/agw_artigo.vxlpub?condnoticia=95192.Htm> Acessado no dia 16/07/2005.
- DA SILVA, C. J. S. M. (1999) "Planejamento e Otimização de Parâmetros no Processo Fermentativo de Obtenção de Xilitol Empregando o Hidrolisado Hemicelulósico de Palha de Arroz", *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Engenharia Química de Lorena.
- DA SILVA, L. R. D.; FILHO, U. P. R.; GUSHIKEM, Y.; GONÇANVES, M. C.; CASTRO, S. C. (1995) "Highly dispersed titanium (IV) oxide on α - cellulose surface: an XPS, SEM, and XRD study". *Journal of Applied Polymer Science*, v.58, p. 1669-1673.
- DA SILVA, L. R. D.; GUSHIKEM, Y. (1996) "Estudo da influência da celulose sobre a cristalização do hidróxido de titânio através de calcinação". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 6, p. 309-315.
- DIAS, S. L. P.; GUSHIKEM, Y.; RIBEIRO, E. S.; BENVENUTTI, E. V. (2002) "Cobalt (II) hematoporphyrin IX and protoporphyrin IX complexes immobilized on highly dispersed titanium (IV) oxide on a cellulose microfiber surface: electrochemical properties and dissolved oxygen reduction study". *Journal Electroanalytical Chemistry*, 523, p. 64-69.

- DORFNER, K. (1991) "Ion Exchanger". New York: Walter de Gruyter Berlin, p. 1495.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. (1989) "Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions", New York: Walter de Gruyter, p. 183- 188.
- GEPLACEA (1990) "Atlas Del Bagazo de la Cana de Azúcar". México: GEPLACEA/PNUD,
- GOLSDTEIN, I. S. (1981) "Organic Chemical from Biomass". Boca Raton: CRC Press.
- GUSHIKEM, Y.; DA SILVA, L. R. D.; RODRIGUES FILHO, U. P. (1995) *Química Nova*, 18 (4), p. 337.
- GUSHIKEM, Y.; TOLEDO., E. A. (1999) "Preparation of Coated Cellulosic Fiber". In: ESUMI, K. *Polymer Interfaces and Emulsions*, Surfactant Sciences Series by Marel Dekker, USA, 13, p.509.
- GUSHIKEM, Y.; DA SILVA, L. R. D. (2001) "Estudo da influência da celulose sobre a cristalização do hidróxido de titânio através de calcinação". *Anais Assoc. Bras. Quím.*, 50 (4), p.166-170.
- HANDA, B. K. (1988) "Occurrence and Distribution of Chromium in Natural Waters". In: NRIAGU, J. O.; NIEBOER, E. *Chromium in the Natural and Human Environments*. New York, p.189- 214.
- HUNTER, R. J. (1981) "Zeta Potencial in Coloidal Science": Academic Press. Londres, p.278-296.
- INOUE, Y. (1987) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, p.2891-2897.

- JORAJUR, R.; RAJVANSI, A. K. (1997) "Sugarcane leaf-bagasse gasifiers for industrial heating applications". *Biomass and Bioenergy*, v. 13, n° 3, p. 141-146.
- KOGA, M. E. T. (1988) "Celulose e Papel: Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica", 2ª edição. São Paulo, IPT /SENAI, v.1, p.50.
- KUBOTA, L. T.; GUSHIKEM, Y. (1991) "Adsorption of chromium (VI) by oxide coated on a silica gel surface". *Analyst*, 116, p.281- 283.
- LADISCH, M. R. (1979) "Process Biochemistry". New York, v.4, p.21- 25.
- LAZARIN, A. M. GUSHIKEM, Y. (2002) "Nitrogen containing organosilicon bonded an Al₂O₃ – cellulose acetate hybrid material: preparation, characterization and use for adsorption of Fe(III), Cu(II) and Zn(II) from ethanol solutions". *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 3, n°71, p.88-94.
- LEÃO, A. L. (1997) "Fire Retardants in Lignocellulosics Composites". In: LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. *Lignocellulosic- Plastics Composites*. São Paulo, p.111.
- LUZ, S. M. (2004) "Celulose de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar: Modificação Química e Aplicação em Compósitos como Reforço do Polipropileno", *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Engenharia Química de Lorena.
- MATTOSO, L. H. C. (1999)."Conferência Internacional de Compósitos reforçados com Fibras Vegetais". *Polímeros - Ciências e Tecnologia*, n.2, p.16.
- NOGUEIRA, C. L.; MARLET, J. M. F.; REZENDE, M. C. (1999) "Processo de Obtenção de Pré- impregnados Polímeros Termoplásticos via Moldagem por Compressão a Quente". *Polímeros-Ciência e Tecnologia*, n.3, p.18-27.

- PADILHA, P. M.; CAMPOS, J. T. S.; MOREIRA, J. C.; FEDERICI, C. C. (1995) “Estudo das propriedades de troca iônica e/ou da celulose e celulosas modificadas”. *Química Nova*, 18 (6), p. 529.
- PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. (2000) “Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse”. *Bioresource Technology*, v. 74, p. 69-80.
- RADOJEVIC, M., BASHKIN, V. N. (1999) " Practical Environmental Analysis". MPG Books Ltd, Bodmin, Cornwall, UK.
- RENZONI, A., MATTEI, N., LARI, L., FOSSI, M. C. (2000) “Contaminants in the Environment”. New York, CRC Press, p.41- 43.
- ROCHA, G. J. M. (2000), “Deslignificação de Bagaço de Cana de Açúcar Assistida por Oxigênio”, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos.
- RODRIGUES Jr., U. P. (1996) “Estudo em Compósitos de Celulose e Acetato de Celulose com Óxido de Zircônio (IV)”, *Tese de Doutorado*, UNICAMP.
- SANADI, A.R. (2002) “Natural Fiber-Thermoplastic Composite: a Review”. In: LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. *Natural Polymer and Composites IV*. São Carlos, p.409-415
- SENE, L.; CONVERTI, A. ; FELIPI, M. G. A.; ZILLI, M. (2002) “Sugarcane bagasse as alternative packing material for biofiltration of benzene polluted gaseous streams: a preliminary study”. *Bioresource Technology*, 83, p. 153-157.
- SERAFIM, M. J.; NONO, M. C. A.; SILVA, M. L. C. P.; SILVA, G. L. J. P. (1996) “*Anais*”, 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Águas de Lindóia- SP, p.105-112.

- SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P.; PEREZ, E. A. C.; TAGLIAFERRO, G. (2001) “Estudo comparativo dos óxidos de nióbio hidratado obtidos pela precipitação convencional e em solução homogênea” *Anais Assoc. Bras. Quím.*, 50 (2), p.83- 87.
- SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P.; CAETANO, T. (2002) “Preparation and characterization of hydrous zirconium oxide formed by homogeneous precipitation”. *Materials Research*, 2, p.149- 153.
- TAGLIAFERRO, G. V. (2003) “Estudo das Variáveis de Preparação do Óxido de Nióbio (V) Hidratado para Utilização em Troca Iônica”, *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Engenharia Química de Lorena.
- TOLEDO, E. A. (1998), “Preparação e Caracterização de Compósitos de Celulose e Óxido de Antimônio”, *Tese de Doutorado*, UNICAMP.
- VOGEL, A. I. (1992) “Análise Química Quantitativa”, 5º edição, Rio de Janeiro, Guanabara Koogan,
- WHEATON, R.; LEFEVRE, L. J.; Ion Exchange. (1981). In: GRAYSON, M.; ECKROTH, D. *Kirk- Ohtmer Encyclopedia of Chemical Technology*. New York, p.678- 704.
- YOUNG, R. A. (1997) “Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications”. In: LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. *Lignocellulosic-Plastics Composites*. São Paulo, p.11.