Adsorção de íons fosfato nos compósitos celulose/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea

(Adsorption of phosphate ions in cellulose/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ composites prepared by conventional precipitation and homogeneous solution methods)

D. R. Mulinari, G. L. J. P. da Silva, L. A. Rodrigues, M. L. C. P. da Silva

Escola de Engenharia de Lorena- EEL

CP 116, Lorena, SP 12600-000

mlcaetano@dequi.faequil.br

Resumo

Este trabalho descreve a preparação e a caracterização de compósitos celulose/óxido de zircônio hidratado preparados por precipitação convencional (PC) e em solução homogênea (PSH) a partir do bagaço de cana-de-açúcar e posterior adsorção de íons fosfato. O compósito obtido pelo método PC foi preparado usando uma solução de amônia como agente precipitante, enquanto o compósito obtido pelo método PSH foi preparado usando uréia como agente precipitante. A adsorção de íons fosfato foi feita reagindo uma solução de KH_2PO_4 com molibdato de amônio sob condições ácidas para formar um complexo fosfomolibdico de amônio. As análises para determinar a concentração após a adsorção foram feitas em um espectrofotômetro de absorção no UV-Visível, em comprimento de onda de 880 nm. Os resultados foram satisfatórios mostrando que os compósitos Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtidos por ambos os métodos apresentaram boa capacidade de adsorção.

Palavras-chave: adsorção de íons fosfato, precipitação em solução homogênea, precipitação convencional.

Abstract

This work describes the preparation and characterization of cellulose/hydrous zirconium oxide composites prepared by conventional precipitation (PC) and homogeneous solution (PSH) from cellulose of the sugarcane bagasse and subsequent adsorption of phosphate ions. The composite obtained by the PC method was prepared using an ammonium solution as precipitating agent, whereas the composite obtained by the PSH method was prepared using urea as precipitating agent. The adsorption of phosphate ions was carried out reacting a KH_2PO_4 solution with ammonium molybdate under acid conditions to form an ammonium phosphomolybdic complex. The analyses to determine the concentration after adsorption were performed using UV-Vis at 880 nm. The results were satisfactory showing that the Cell/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ composites obtained for both the methods presented good adsorption capacity.

Keywords: adsorption of phosphate ions, homogeneous solution precipitation, conventional precipitation.

INTRODUÇÃO

No Brasil, um importante agente da poluição aquática é o fosfato que serve de matéria-prima para a fabricação de detergentes, agrotóxicos, líquidos anticorrosivos, fertilizantes, dentre outras aplicações. Os fosfatos são macronutrientes importantes para a maioria dos seres vivos, desempenhando diversas funções nos organismos vivos. Contudo, seu excesso pode levar a sérios problemas ambientais, especialmente em lagos e rios, causando um aumento na população de plantas aquáticas, o que recebe o nome de eutroficação. 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 ocorre a mortandade de peixes e crustáceos, em especial daquelas espécies de água fria com alta demanda de oxigênio [1].

Vários processos têm sido desenvolvidos para a remoção desse ânion [2-3], englobando a remoção biológica, precipitação química, troca iônica, entre outros. No entanto, esses processos apresentam alguns inconvenientes. A técnica da precipitação química é ineficiente quando os íons fosfato estão na concentração de traços e estão sujeitos a custos e problemas de manipulação do precipitado, sua eliminação e neutralização do efluente [4-5]. O tratamento biológico apresenta dificuldades operacionais para remover mais que 97% do total de íons fosfato [6]. O processo de adsorção encontra maior aplicação devido à sua elevada taxa de remoção e a sua facilidade de utilização. Atualmente, materiais alternativos como sílica gel [7], argilas [8] e resíduos agrícolas [9] têm sido utilizados no preparo de adsorventes para o tratamento de efluentes [10].

No Brasil, um dos principais produtos agrícolas e gerador de grande volume de resíduo é o bagaço de cana-de-açúcar. Ele pode ser usado em diversas aplicações tais como: compósitos poliméricos [11], compósitos orgânicos/inorgânicos [12], retardantes de chama [13], adsorventes [14-15] e componentes para a indústria automobilística, aeronáutica e construção civil [16-17]. Além disso, ele ocupa um lugar de destaque em vários outros países, pela fácil disponibilidade e baixo custo, além de ser um grande recurso natural que pode ser aproveitado pelo homem [18]. A utilização desse resíduo vem se tornando desejável tanto economicamente quanto ambientalmente. O uso 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 [19].

Existem vários estudos com compósitos celulose / óxidos metálicos, resultando em materiais com diferentes aplicações como em: processos de troca iônica [20], imobilização de enzimas [21] e adsorção de espécies químicas em solução [22]. 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 [23].

Foi mostrado que a modificação da celulose proveniente do bagaço de cana-de-açúcar com partículas de óxido de zircônio hidratado vem sendo realizada com excelente grau de aderência do óxido metálico sobre a superfície da celulose [24]. Isso torna esses materiais muito atraentes em diversas aplicações, tais como a adsorção de espécies químicas em solução. As transformações estruturais dos óxidos metálicos estão relacionadas com a forma como estes interagem com a celulose. A interação do zircônio se dá através dos grupos hidroxilas da celulose [25], as quais atribuem um caráter covalente. Gushikem e Da Silva [25] citam o trabalho de Pataky sobre o compósito Cel/TiO₂, onde a celulose apresenta estabilidade térmica até 473 K, com uma perda de 3% de massa relativa à umidade absorvida. Apesar da estabilidade térmica da celulose pura e modificada ser 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 [26]. A preparação desse tipo de compósito usa fluxo de amônia e celulose comercial [27]. A preparação de compósitos foi estudada pelos métodos da precipitação convencional (PC) e da preparação em solução homogênea (PSH) [20].

No método da precipitação convencional, o precipitante (solução amoniacal) 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 [28].

Algumas técnicas de análises fornecem informações sobre os materiais modificados, podendo-se assim compará-los aos 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) 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.

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar os compósitos celulose branqueada/ óxido de zircônio hidratado obtidos pelo método da precipitação convencional e precipitação em solução homogênea para posterior adsorção de íons fosfato sobre os compósitos obtidos utilizando uma solução de KH₂PO₄ com molibdato de amônio sob condições ácidas.

EXPERIMENTAL

Preparação da celulose branqueada

A celulose branqueada foi obtida tratando-se o bagaço de cana-de-açúcar com solução de H₂SO₄ 10% (reator de 350 L a 120 °C, 10 min), com a finalidade de separar as pentosanas. A celulignina obtida foi deslignificada com solução NaOH 1% (reator de 350 L 100 °C, 1 h) obtendo-se a polpa bruta e, em seguida, branqueada com hipoclorito de sódio. Uma vez obtida a celulose branqueada, esta foi seca em estufa a 50 °C por 12 h [29].

Preparação do ZrO₂.nH₂O pelos métodos PC e PSH

O óxido de zircônio hidratado foi preparado conforme método reportado em [30].

Preparação do compósito Cel/ZrO₂.nH₂O pelo método PC

O compósito Cel/ZrO₂.nH₂O foi preparado pela dissolução de 2 g de ZrOCl₂.8H₂O em 100 mL de HCl 0,5 mol.L⁻¹. A esta solução foram adicionados 5 g de celulose branqueada,

ficando em repouso por 24 h. O compósito foi preparado pela adição de uma solução aquosa de amônia (3:1, 30 mL de água deionizada/10 mL amônia concentrada), com agitação, até pH = 10. A solução ficou em digestão durante 5 h. Filtrou-se a vácuo, lavou-se com várias porções de água deionizada, até a ausência de íons cloreto no líquido filtrado. Secou-se em estufa a 50 °C por 12 h.

Preparação do compósito. Cel/ZrO₂.nH₂O pelo método PSH

O compósito Cel/ZrO₂.nH₂O foi preparado pela dissolução de 2 g de oxicloreto de zircônio em meio ácido com solução de HCl (0,5 mol.L⁻¹) em um béquer de 500 mL. Após solubilização de todo material foram adicionados a esse meio 5 g de celulose, ficando em repouso por 24 h. Posteriormente foram adicionados 20 g de uréia (agente precipitante) e em seguida aqueceu-se o sistema a 90 °C para que, por decomposição, fossem geradas hidroxilas no meio reacional, para formação do óxido metálico hidratado. O aquecimento foi mantido por 5 h para digestão. O material foi então filtrado a vácuo, lavado com água deionizada até a ausência de íons cloreto no líquido filtrado e seco em estufa a 50 °C por 24 h.

Adsorção dos íons fosfato nos compósitos

A adsorção de íons fosfato nos compósitos Cel/ZrO₂.nH₂O foi realizada pelo processo batelada, em uma mesa de agitação, onde amostras de 0,2 g do compósito foram agitadas por 5 min, à temperatura ambiente, com soluções de KH₂PO₄ em diferentes concentrações. Após o período de agitação, a solução foi filtrada. Em seguida, foram utilizadas alíquotas da solução para a determinação de íons fosfato pelo método baseado no emprego do complexo fosfomolibdico usando ácido ascórbico como redutor [31]. As análises para determinar a concentração após adsorção de íons fosfato foram feitas em um espectrofotômetro de absorção no UV-Visível, em comprimento de onda de 880 nm.

Para os dados de adsorção de íons fosfato nos compósitos, aplicou-se a equação (A) [23].

$$N_f = [(C_i - C_f)/m].V \quad (A)$$

sendo: N_f o número de moles de adsorbatos fixos; C_i e C_f as concentrações inicial e final dos íons a serem adsorvidos em solução (mol.L⁻¹); V o volume da solução em L e m a massa do compósito em g.

Caracterização dos materiais

As técnicas empregadas na caracterização dos materiais foram: medida de área superficial específica, difração de raios X, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e microscopia eletrônica de varredura. Para a termogravimetria foi usada uma termobalança TGA-50, com razão de aquecimento 20 °C.min⁻¹ em fluxo de nitrogênio no intervalo de temperatura de 40 a 800 °C. As análises

por calorimetria exploratória diferencial foram feitas em um calorímetro DP Union, sob atmosfera de nitrogênio a uma razão de aquecimento 10 °C.min⁻¹, aquecendo-se cerca de 5 mg de cada amostra na faixa de temperatura de 40 a 550 °C.

Para a determinação da área superficial específica dos materiais utilizou-se um Analisador de Adsorção Gasosa, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL.min⁻¹. O método aplicado foi segundo B.E.T. [32]. Foram feitos, ainda, dois pré-tratamentos, um a 50 °C sob vácuo por 16 h e outro, no próprio porta-amostra (célula) a 50 °C por 3 h (utilizando-se manta aquecedora), passando-se um fluxo de nitrogênio de 30 mL.min⁻¹. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Seifert com fonte de radiação CuK α , 30 kV, 40 mA. A varredura foi feita com passo de 0,05° variando-se 2 θ entre 10 e 70°. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura LEO1450 VP usando-se elétrons retroespalhados para a celulose e para os compósitos e elétrons secundários para os óxidos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na síntese da ZrO₂.nH₂O e do compósito Cel/ZrO₂.nH₂O obtidos pelo método PSH observou-se uma variação no tempo de preparação de 110 h em relação a ZrO₂.nH₂O e ao compósito Cel/ZrO₂.nH₂O obtidos pelo método PC. Porém, tanto os óxidos metálicos hidratados quanto os compósitos apresentaram o mesmo aspecto. Pôde-se observar que os compósitos apresentaram aspecto mais rígido que a celulose pura.

Por meio das análises por difração de raios X pôde-se observar que a celulose branqueada (Fig. 1) apresentou característica de material cristalino, com reflexão intensa, ao contrário da ZrO₂.nH₂O (PC e PSH) (Figs. 2A e 2B) que apresentaram características de materiais amorfs. A análise por difração de raios-X da celulose mostrou que as fibras são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas) [33]. Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de arranjo, no qual estas cadeias apresentam orientação menor. Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação (absorção do solvente). Ao recobrir a celulose branqueada com ZrO₂.nH₂O foi observado que houve uma progressiva redução da cristalinidade, que pode ser atribuída ao caráter amorfo da ZrO₂.nH₂O (Fig. 2C e 2D) [20]. Comportamento semelhante foi descrito na preparação do compósito celulose/hidróxido de titânio [25].

A Tabela I apresenta os resultados de área superficial específica da celulose e dos materiais preparados.

Analisando-se os resultados da Tabela I, observou-se que a ZrO₂.nH₂O apresentou área superficial específica alta (> 240 m².g⁻¹) enquanto que a celulose apresentou área superficial específica zero. No entanto, observou-se que ao recobrir a superfície da celulose com ZrO₂.nH₂O em ambos os métodos houve um aumento da área superficial específica em relação a celulose pura, porém com resultados semelhantes. A área superficial específica está diretamente relacionada ao sítio ativo da superfície do substrato, que no caso dos óxidos metálicos hidratados, são as hidroxilas.

Figura 1: Difratograma de raios X da celulose branqueada.
[Figure 1: X-ray diffraction pattern of Cellulose Bleached.]

Figura 2: Difratogramas de raios X: (A) $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PC; (B) $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PSH; (C) Compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PC; (D) Compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PSH.
[Figure 2: X-ray diffraction patterns: (A) $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PC; (B) $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PSH; (C) Cell/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PC Composite; (D) Cell/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PSH Composite.]

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 [34].

As Fig. 3 e 4 mostram as curvas TG dos materiais. A curva TG da celulose (Fig.3) apresentou maior perda de massa em relação aos compósitos Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (Fig. 4C e 4D) obtidos por ambos os métodos no intervalo de temperatura entre 200 a 500 °C, devido à presença do óxido metálico na superfície da celulose retardando a degradação dos mesmos. A Tabela II lista os resultados numéricos dessa análise.

Comparando-se a curva TG da celulose com as da $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (Figs. 4A e 4B) observou-se que a $ZrO_2 \cdot nH_2O$

Tabela I- Resultados da área superficial específica dos materiais.
[Table I- Results of the surface area measurements.]

Materiais	Área ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Celulose	0
$ZrO_2 \cdot nH_2O$ (PC)	254
$ZrO_2 \cdot nH_2O$ (PSH)	249
Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (PC)	36
Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (PSH)	25

apresentou 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. Observou-se também que a quantidade de resíduo nos compósitos Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ aumentou em relação à celulose, confirmando assim a presença de $ZrO_2 \cdot nH_2O$ na superfície da celulose. O resíduo de cada compósito refere-se à quantidade de $ZrO_2 \cdot nH_2O$ enxertada na celulose.

As Figs. 5 e 6 mostram as curvas DSC dos materiais. A Tabela III 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 DSC da celulose (Fig. 5) apresentou dois picos endotérmicos que correspondem às entalpias de desidratação e de decomposição, respectivamente. Segundo Fengel e Wegener [35], 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. Comparando-se as duas curvas observou-se que a curva da celulose proveniente do bagaço de cana-de-açúcar apresentou os mesmos picos da celulose proveniente da madeira, porém

Figura 3: Curvas TG/DTG da celulose branqueada.
[Figure 3: TG/DTG curves of Cellulose Bleached.]

Figura 4: Curvas TG/DTG: (A) $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ PC; (B) $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ PSH; (C) Compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ PC; (D) Compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ PSH; (E) Compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / PO_4^{3-} PC; (F) Compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / PO_4^{3-} PSH.

[Figure 4: TG/DTG curves: (A) $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ PC; (B) $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ PSH; (C) Cell/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ PC Composite; (D) Cell/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ PSH Composite; (E) Cell/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / PO_4^{3-} PC Composite; (F) Cell/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / PO_4^{3-} PSH Composite.]

Tabela II - Resultados obtidos por meio das curvas termo-gravimétricas.

[Table II- Results obtained by means of thermogravimetrics curves.]

Material	Temperatura correspondente ao máximo de perda na curva DTG (°C)	Intervalo (°C)	Perda de massa na curva TG (%)	Resíduo (%)
Celulose	62	40 – 200	4,7	2,7
	378	200 – 500	83,9	
	613	500 – 800	8,6	
			$\Sigma = 97,3$	
$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PC)	115	40 – 500	28	71,4
		500 – 800	0,6	
			$\Sigma = 28,6$	
$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PSH)	123	40 – 500	0,5	
		500 – 800	$\Sigma = 30,7$	
	30,2		69,3	
Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PC)	62	40 – 200	7,1	12,2
	338	200 – 500	77,7	
		500 – 800	2,9	
			$\Sigma = 87,8$	
Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PSH)	61	40 – 200	6,9	11,9
	345	200 – 500	72,9	
		500 – 800	8,3	
			$\Sigma = 88,1$	
Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / PO_4^{3-} (PC)	59	40 – 200	9,35	18,95
	347	200 – 500	65,9	
		500 – 800	5,8	
			$\Sigma = 81,05$	
Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / PO_4^{3-} (PSH)	58	40 – 200	8,754	18,55
	341	200 – 500	66	
		500 – 800	6,7	
			$\Sigma = 81,45$	

com picos em temperaturas diferentes (69,1 e 358,0 °C). As curvas DSC da $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (Fig. 6A e 6B) apresentaram um pico endotérmico e um pico exotérmico. O pico endotérmico corresponde à entalpia de desidratação do óxido metálico e o pico exotérmico corresponde à entalpia de cristalização. Comparando-se as curvas DSC dos óxidos metálicos, notou-se que a $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (PSH) apresentou maior entalpia de desidratação (24%) e de cristalização (16%), que a $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (PC). Os resultados apresentados pelas curvas DSC são concordantes com os das curvas TG.

As curvas DSC dos compósitos Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (Figs.

Figura 5: Curva DSC da celulose branqueada.

[Figure 5: DSC curve of Cellulose Bleached.]

6C e 6D) apresentaram três picos distintos: dois picos endotérmicos e um terceiro pico exotérmico. O primeiro pico endotérmico refere-se à entalpia de desidratação, o segundo pico à entalpia de decomposição e o terceiro pico exotérmico à entalpia de cristalização do material.

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

[Tabela III- Results obtained from the DSC curves.]

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	--
$ZrO_2 \cdot nH_2O$ (PC)	134,0	384,6	--	--
	434,3	--	--	131,6
$ZrO_2 \cdot nH_2O$ (PSH)	146,2	503,1	--	--
	414,1	--	--	156,1
Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (2g) PC	115,8	381,9	--	--
	316,8	--	131,9	--
	390,8	--	--	16,7
Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (2g) PSH	109,3	240,7	--	--
	318,6	--	161,6	--
	377,9	--	--	17,7

Figura 6: Curvas DSC: (A) $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PC; (B) $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PSH; (C) Compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PC; (D) Compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PSH; (E) Compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ / PO_4^{3-} PC; (F) Compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ / PO_4^{3-} PSH.

[Figure 6: DSC curves: (A) $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PC; (B) $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PSH; (C) Cell/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PC Composite; (D) Cell/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ PSH Composite; (E) Cell/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ / PO_4^{3-} PC Composite; (F) Cell/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ / PO_4^{3-} PSH Composite.]

Comparando-se as curvas DSC dos compósitos, observou-se que o Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ (PSH) apresentou menor entalpia de desidratação (37%) e maior entalpia de decomposição (23%) que o Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ (PC). No entanto, os compósitos obtidos

Figura 7: Micrografia da celulose branqueada.
[Figure 7: Micrograph of Cellulose Bleached.]

por ambos os métodos apresentaram entalpia de cristalização semelhante. A presença do pico exotérmico evidencia o enxerto do $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ sobre a celulose.

A micrografia da celulose branqueada (Fig. 7) mostrou que as fibras apresentam forma cilíndrica, enquanto que as micrografias da $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ (Figs. 8A e 8B) apresentam aglomerados pouco porosos. As micrografias dos compósitos (Figs. 8C e 8D) mostram que o recobrimento do óxido de zircônio hidratado sobre a celulose ocorreu de forma heterogênea. A micrografia da Fig. 8C mostrou pequenos aglomerados sobre a superfície da celulose, enquanto que a da Fig. 8D mostrou grandes aglomerados sobre a superfície da celulose. Essa diferença pode ser devido ao modo de preparação dos materiais, pois o método PC envolve um sistema com agitação, enquanto o método PSH envolve um sistema sem agitação.

Após a caracterização dos materiais estudou-se a adsorção de íons fosfato nos compósitos Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$. Os resultados obtidos para a adsorção de íons fosfato nos

Figura 8: Micrografias: (A) $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ PC; (B) $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ PSH; (C) Compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ PC; (D) Compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ PSH; (E) Compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ / PO_4^{3-} PC; (F) Compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ / PO_4^{3-} PSH.

Figure 8: Micrographs: (A) $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ PC; (B) $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ PSH; (C) Cell/ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ PC Composite; (D) Cell/ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ PSH Composite; (E) Cell/ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ / PO_4^{3-} PC Composite; (F) Cell/ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ / PO_4^{3-} PSH Composite.

Tabela IV- Resultados da capacidade de adsorção (N_f) de íons fosfato nos compósitos Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$.
 [Table IV- Results of the capacity of adsorption (N_f) of phosphate ions in the Cell/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ composites.]

Compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O/PO_4^{3-}$ (PC)					Compósito Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O/PO_4^{3-}$ (PSH)				
C_i (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁵)	Massa (g)	C_f (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁵)	% de íons adsorvidos	N_f (mol. g ⁻¹) (10 ⁻⁵)	C_i (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁵)	Massa (g)	C_f (mol. L ⁻¹) (10 ⁻⁵)	% de íons adsorvidos	N_f (mol. g ⁻¹) (10 ⁻⁵)
12	0,2001	2,8	77	2,3	12	0,2006	1,5	87	2,6
18	0,2010	9,2	49	2,2	18	0,2021	8,1	55	2,5
24	0,2002	11	55	3,3	24	0,2051	11	56	3,3
30	0,2008	14	53	3,9	30	0,2025	17	45	3,3

compósitos obtidos por ambos os métodos foram satisfatórios, apresentando percentagens de adsorção semelhantes (Tabela IV).

As curvas TG dos compósitos após adsorção de íons fosfato (Figs. 4E e 4F) mostram aumento na percentagem de resíduos, comprovando a adsorção (Tabela II). Observou-se também que a percentagem de resíduo foi muito próxima.

Por meio de micrografias (Figs. 8E e 8F) observou-se uma modificação na morfologia dos materiais após adsorção de íons fosfato. Essa modificação não só ocorre sobre o aglomerado do óxido metálico como também sobre a superfície da celulose. Essa observação é concordante com os dados obtidos pelas curvas TG dos compósitos após adsorção de íons fosfato.

CONCLUSÕES

Os difratogramas de raios X evidenciaram que houve um recobrimento da celulose pelo $ZrO_2 \cdot nH_2O$. Comportamento semelhante pôde ser observado pelas micrografias dos compósitos Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$. As análises de área superficial específica nos compósitos mostraram que houve um aumento da área superficial em relação à da celulose pura.

A curva TG mostrou que a presença do óxido retarda a degradação da celulose. As curvas DSC mostraram que houve um aumento da entalpia de cristalização nos compósitos Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ em relação a celulose pura e que confirma a presença do óxido metálico hidratado.

Os compósitos Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$ obtidos por ambos os métodos apresentaram comportamento semelhante e favorável quanto a adsorção de íons fosfato.

Os materiais preparados pelos dois métodos apresentam-se semelhantes frente as técnicas estudadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES e o Prof. Dr. George J. M. Rocha (DEBIQ/EEL/USP) pelo fornecimento do bagaço de cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS

[1] C. Baird, Química Ambiental, Bookman, Porto Alegre

(2002) pag. 108.

[2] E. Oguz, A. Gürses, N. Canpolat, Cement and Concrete Research **33** (2003) 1109.

[3] W. B. Amorim, A. M. Hayashi, P. F. Pimentel, M. G. C. Da Silva, Braz. J. Chem. Eng. **20** (2003) 283.

[4] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, T. Hirotsu, Colloid and Interface Sci. **298** (2006) 602.

[5] M. Özacar, J. Hazardous Mater. **137** (2006) 218.

[6] S. Karaca, A. Gürses, M. Ejder, M. Açıkıldız, J. Colloid and Interface Sci. **277** (2004) 257.

[7] A. M. Lazarin, C. A. Borgo, Y. Gushikem, Quim. Nova **25** (2002) 499.

[8] K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, Colloids and Surfaces, **277** (2006) 191.

[9] M.G. Adsul, J. E. Ghuli, H. Shaikh, K. B. Bastawde, D. V. Gokhale, A. J. Varma, Carbohydrate Poly. **57** (2004) 67.

[10] P. M. Padilha, J. T. S. Campos, J. C. Moreira, C. C. Federici, Quim. Nova **18** (1995) 529.

[11] C. L. Nogueira, J. M. F. Marlet, M. C. Rezende, Polímeros-Ciência e Tecnologia **3** (1999) 18.

[12] L. R. D. Da Silva, Y. Gushikem, M. C. Gonçalves, U. P. R. Filho, S. D. Castro, J. Appl. Polym. Sci. **58** (1995) 1669.

[13] A. L. Leão, "Fire Retardants in Lignocellulosics Composites" in Lignocellulosic- Plastics Composites, A. L. Leão, F. X. Carvalho, E. Frollini (eds.), USP e UNESP, S. Paulo, (1997) pag. 111.

[14] L. Sene, A. Converti, M. G. A. Felipe, M. Zilli, Bioresour. Technol. **83** (2002) 153.

[15] R. Jorapur, A. K. Rajvanshi, Biomass and Bioenergy **13** (1997) 141.

[16] A. R. Sanadi, Natural Fiber-Thermoplastic Composite: a Review in Natural Polymer and Composites IV, A. L. Leão, F. X. Carvalho, E. Frollini (eds.), USP e UNESP, S. Carlos, (2002) p. 409

[17] R. A. Young, "Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications" in Lignocellulosic- Plastics Composites, A. L. Leão, F. X. Carvalho, E. Frollini (eds.), USP e UNESP, S. Paulo, (1997), p. 11.

[18] P. M. Pandey, C. R. Soccol, P. Nigam, V. T. Soccol, Bioresour. Technol. **74** (2000) 69.

[19] N. Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc. **73** (1993) 563.

[20] D. R. Mulinari, G. L. J. P. Silva, M. L. C. P. Silva, Quim.

Nova **29** (2006) 496.

[21] L. R. D. Da Silva, Y. Gushikem, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **6** (1996) 309.

[22] C. A. Borgo, Y. Gushikem, J. Colloid Interface Sci. **246** (2002) 343.

[23] E. A. Toledo, "Preparação e Caracterização de Compósitos de Celulose e Óxido de Antimônio", Instituto de Química- UNICAMP, Tese de Doutorado (1998).

[24] D. R. Mulinari, "Preparação de Compósitos Celulose-Óxido de Zircônio Hidratado pelos Métodos da Precipitação Convencional e da Precipitação em Solução Homogênea e Posterior Adsorção de Íons", Departamento de Engenharia Química- FAENQUIL, Dissertação de Mestrado (2005).

[25] L. R. D. Da Silva, Y. Gushikem, An. Assoc. Bras. Quim. **50** (2001) 166.

[26] Y. Gushikem, E. A. Toledo, Preparation of Oxide Coated Cellulose Fibers in Polymer Interfaces and Emulsions, Marcel Dekker, New York (1999) p. 509.

[27] C. A. Borgo, Y. Gushikem, J. of Colloid and Interface

Sci. **246** (2002) 343.

[28] A. I. Vogel, Análise Química Quantitativa, 5ª ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro (1992) p. 53.

[29] G. J. M. Rocha, "Deslignificação de Bagaço de Cana de Açúcar Assistida por Oxigênio", Universidade Federal de S.Carlos, Tese de Doutorado (2000).

[30] G. L. J. P. Da Silva, M. L. C. P. Da Silva, T. Caetano, Mater. Res. **5** (2002) 149.

[31] M. Radojevic, V. N. Bashkin, Practical Environmental Analysis, MPG Books Ltd, Cornwall (1999) p. 235.

[32] S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 309.

[33] M. L. O. D'Almeida, Celulose e Papel – Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica, SENAI/ IPT, S. Paulo, (1988) vol. 1, cap. 3.

[34] G. V. Tagliaferro, M. L. C. P. Silva, G. L. J. P. Silva, Quim. Nova **28**, 2 (2005) 250.

[35] D. Fengel, G. Wegener, Wood–Chemistry, Ultrastructure Reactions, New York (1989) p. 183.

(Rec. 01/06/2006, Rev. 28/02/2007, 10/05/2007, Ac. 18/05/2007)