

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS A PARTIR DA CELULOSE DO BAGAÇO DE CANA E $ZrO_2 \cdot nH_2O$ OBTIDOS PELO MÉTODO DA PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA

¹ Faculdade de Engenharia Química de Lorena/ DEQUI, Rodovia Itajubá- Lorena km 74,5 CEP: 12600-980, danimulinari@bol.com.br

² Faculdade de Engenharia Química de Lorena/ DEQUI, Rodovia Itajubá- Lorena km 74,5 CEP: 12600-980, gjardim@dequi.fauenquil.br

³ Faculdade de Engenharia Química de Lorena/ DEQUI, Rodovia Itajubá- Lorena km 74,5 CEP: 12600-980, mlcaetano@dequi.fauenquil.br

Palavras-chave: Celulose Branqueada, $ZrO_2 \cdot nH_2O$, Compósito, Precipitação em Solução Homogênea
Área do Conhecimento: III - Engenharia

Resumo- Este trabalho descreve a preparação da celulose do bagaço de cana- de- açúcar recoberta com $ZrO_2 \cdot nH_2O$ pelo método da precipitação em solução homogênea, resultando no compósito híbrido orgânico-inorgânico Cel/ $ZrO_2 \cdot nH_2O$. Posteriormente, estes compósitos foram caracterizados por difração de raios-X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos mostraram que a quantidade de material enxertado variou de 13,5 a 25,7%.

Introdução

A celulose e seus derivados tem sido freqüentemente usada na obtenção de materiais compósitos, pois eles apresentam algumas vantagens intrínsecas tais como: baixo custo, biodegradabilidade e facilidade na preparação e manuseio [1]. No entanto, a celulose é um polímero relativamente inerte devido aos grupos hidroxila, os quais estão envolvidos em ligações de hidrogênio intra e intermolecular [2]. Além disso, as fortes interações entre estes grupos são responsáveis pela pequena reatividade do polímero com reagentes orgânicos e inorgânicos [3].

Nos últimos anos, tem sido estudado a modificação química da celulose com partículas de óxidos metálicos com a formação de Cel/ M_xO_y [2]. Pesquisas nesta área tem demonstrado que, dependendo do óxido metálico, o material híbrido pode ser usado para diferentes aplicações: Al_2O_3 e ZrO_2 para adsorção de cátions como: Fe(III), Cu(II) e Zn(II) [4 e 5].

Uma das vantagens do uso da celulose é na construção de filtros químicos, devido a 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 [6].

Com o objetivo de dar continuidade aos trabalhos que vem sendo desenvolvidos no Grupo de Novos Materiais DEQUI/FAENQUIL a

proposta para este trabalho é preparar e caracterizar o compósito celulose/ óxido de zircônio obtidos pelo método da precipitação em solução homogênea, a partir do bagaço de cana. Este trabalho dará suporte para estudos posteriores envolvendo a adsorção de íons fosfatos e íons sulfatos a fim de utilizá-lo como filtro químico com potencial para ser usado em laboratórios e indústrias.

Materiais e Métodos

A separação dos materiais lignocelulósicos foi realizada no DEBIQ/FAENQUIL, onde o bagaço foi preparado com solução de H_2SO_4 10% (reator de 350L a 120°C, 10 min), com a finalidade de separar as pentosanas. Com isso, a celulignina foi deslignificada com solução de NaOH 1% (reator de 350L a 100°C, 1 hora) obtendo assim a polpa bruta [7].

A celulose branqueada foi feita 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 500mL, onde foram adicionados água destilada, ácido acético glacial e clorito de sódio. O sistema foi mantido a 80°C por 1 hora. A polpa branqueada foi então seca em uma estufa à 50°C por 12 horas.

O óxido de zircônio hidratado foi preparado conforme método desenvolvido por Silva [8].

A preparação dos compósitos celulose/ óxido de zircônio hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea, consistiu na dissolução

de 2g de oxiclreto de zircônio em meio ácido, ao qual foram adicionados 5g de celulose. Posteriormente 20g de uréia (agente precipitante) foi adicionado ao sistema e aquecido a 90°C. O material então foi filtrado a vácuo, e lavado com água deionizada até isenção total de íons cloretos. Em seguida secou-se o material numa estufa a 50° C.

O mesmo procedimento foi repetido porém variando-se a quantidade de massa do oxiclreto de zircônio (3g).

Os materiais preparados foram caracterizados por difratometria de raios-X, termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para termogravimetria foi usada uma termobalança da marca SHIMADZU, modelo TGA-50, com razão de aquecimento de 20°C por minuto em fluxo de nitrogênio no intervalo de temperatura de 40 a 900 °C. Os difratogramas de raios- X foram obtidos em um difratômetro da marca RICH SEIFERT, com fonte de radiação de $CuK\alpha$ para valores de 2θ variando de 10 a 70 °C. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura LEO1450 VP à baixo vácuo, usando elétrons retroespalhados para a celulose e os compósitos e elétrons secundários para os óxidos.

Resultados

A preparação do óxido e dos compósitos foi bem demorada, devido o sistema ser aquecido (cerca de 135 horas). Os compósitos obtidos mostraram-se bem rígidos em relação a celulose pura.

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios-X dos compósitos obtidos, bem como do $ZrO_2.nH_2O$ e da celulose.

As Figuras de 2 a 5 mostram as curvas termogravimétricas da celulose, do $ZrO_2.nH_2O$ e dos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2 e 3g).

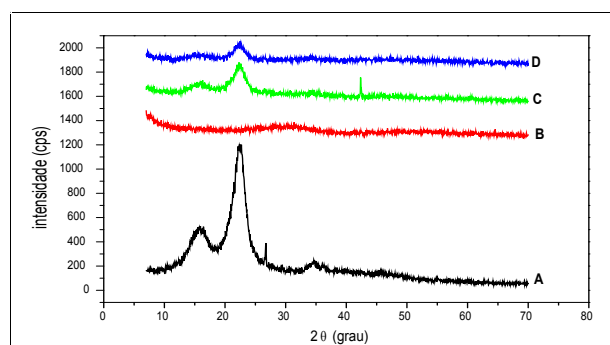


Figura 1 - Difratogramas de raios-X: (A) Celulose; (B) $ZrO_2.nH_2O$; (C) Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ -2g e (D) Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ -3g

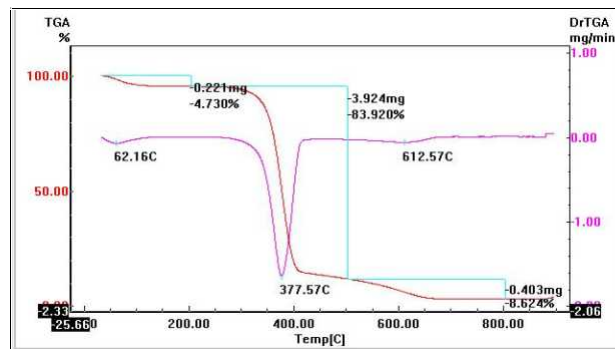


Figura 2- Curva Termogravimétrica da Celulose Branqueada.

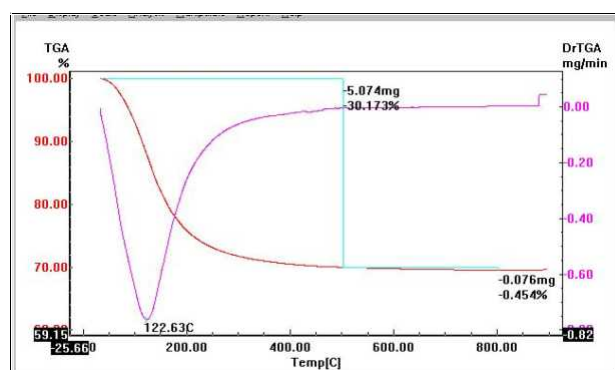


Figura 3- Curva Termogravimétrica do $ZrO_2.nH_2O$.

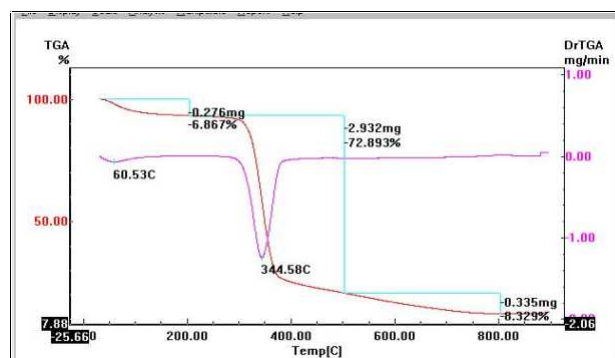


Figura 4- Curva Termogravimétrica do Compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2g).

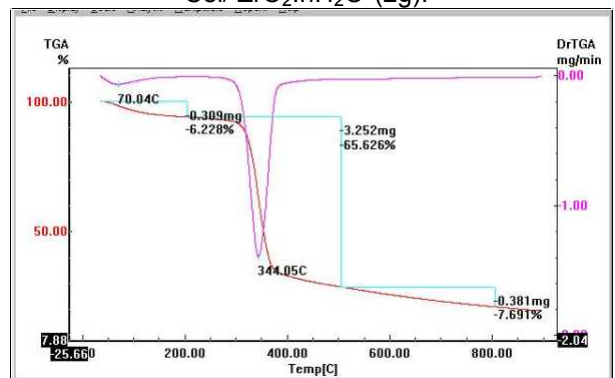


Figura 5- Curva Termogravimétrica do Compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (3g).

A Tabela 1 mostra os dados obtidos por meio da curvas termogravimétricas da celulose, do $ZrO_2.nH_2O$ e dos compósitos Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ (2 e

3g), podendo dessa maneira determinar a quantidade de resíduo de cada material.

Tabela 1 – Dados obtidos por meio das curvas TG, com perdas de massa na curva TG (m), nos respectivos intervalos de temperatura (ΔT) e as temperaturas de perda obtidas pela curva diferencial (dm).

Material	dm (°C)	ΔT (°C)	m (%)	Resíduo (%)
Celulose	62,16	40 – 200	4,730	2,726
	377,57	200 – 500	83,920	
	612,57	500 – 800	8,624	
			$\Sigma = 97,274$	
ZrO ₂ .nH ₂ O	122,63	40 – 500	30,173	69,373
		500 – 800	0,454	
			$\Sigma = 0,627$	
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g)	60,53	40 – 200	6,867	11,911
	344,58	200 - 500	72,893	
		500 – 800	8,329	
			$\Sigma = 88,089$	
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g)	70,04	40 – 200	6,228	20,457
	344,05	200 – 500	65,624	
		500 – 800	7,691	
			$\Sigma = 79,543$	

A Tabela 2 mostra as porcentagens de ZrO₂.nH₂O enxertado na celulose, obtidas pelas curvas termogravimétricas (Figuras 2 a 5).

Tabela 2 – Porcentagem de material enxertado nos compósitos.

Material	Massa inicial (mg)	Massa perdida (mg)	Massa final (mg)	Material enxertado (%)
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g)	4,023	0,480	3,543	13,55
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g)	4,955	1,013	3,942	25,70

As Figuras de 6 a 9 mostram as micrografias obtidas para a celulose, para o ZrO₂.nH₂O e para os compósitos Cel/ ZrO₂.nH₂O (2 e 3g), com as mesmas ampliações (X800).

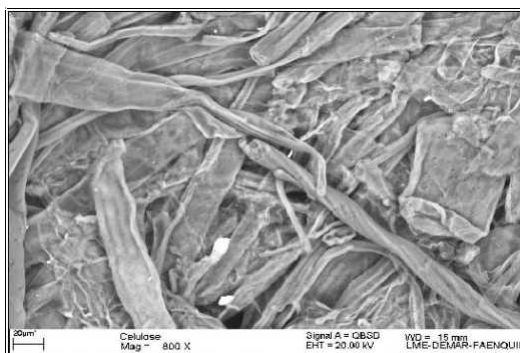


Figura 6-Micrografia da celulose branqueada 800X.

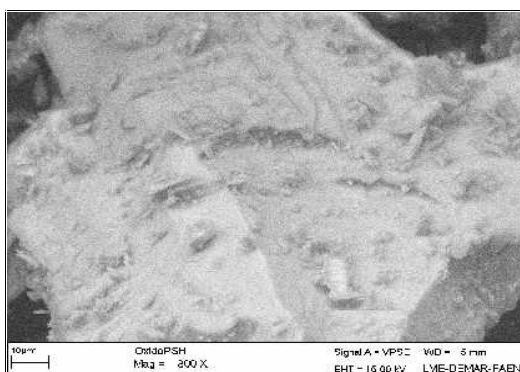


Figura 7-Micrografia do ZrO₂.nH₂O 800X.

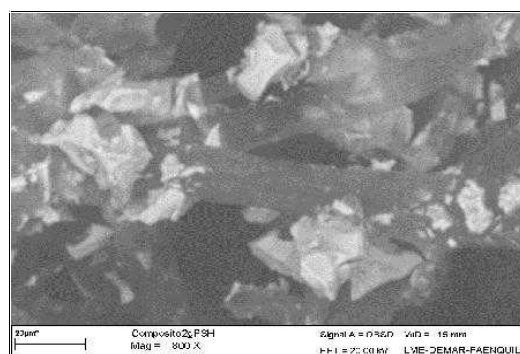


Figura 8-Micrografia do compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O 800X(2g).

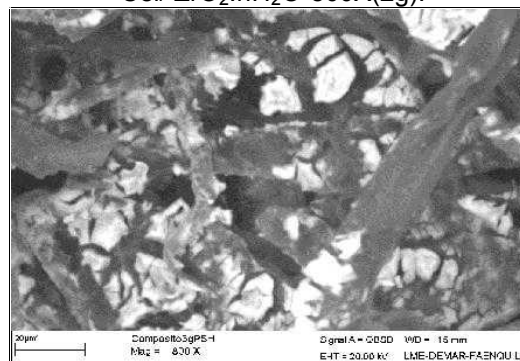


Figura 9-Micrografia do compósito Cel/ ZrO₂.nH₂O 800X (3g).

Discussão

De acordo com a Figura 1 o difratograma de raios-X da celulose mostra característica de

material cristalino, com pico intenso (Figura 1-A). Já o difratograma de raios-X do $ZrO_2.nH_2O$ mostra característica de material amorfo, sem picos definidos (Figura 1-B), apenas um ombro próximo a 30° .

Com isso, observou-se que ao se recobrir a celulose com $ZrO_2.nH_2O$, há uma progressiva redução da cristalinidade, atribuída ao caráter amorfo do $ZrO_2.nH_2O$ (Figura 1-C e 1-D).

Conforme a Tabela 1 as análises feitas por termogravimetria indicam uma diminuição da estabilidade térmica do compósito Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ em comparação com a celulose pura.

Pode-se observar que no intervalo de 200-900°C houve um decréscimo da massa perdida da celulose pura para os compósitos, isto se deve à presença do óxido metálico na superfície da celulose retardando a degradação dos mesmos.

Pode-se observar também que houve um aumento na quantidade de óxido de zircônio depositado. Isto pode ser visto pela quantidade de resíduo apresentado nos compósitos (12 e 20%).

De acordo com a Tabela 2 pode-se observar que a relação Cel/ $ZrO_2.nH_2O$ do compósitos 3g apresenta uma porcentagem de enxertia de 25,7, ou seja um acréscimo de 88% em relação ao compósito 2g.

A micrografia eletrônica de varredura (MEV) da celulose (Figura 6) mostra que as fibras apresentam formas cilíndricas. Já a Figura 7 do $ZrO_2.nH_2O$ permite avaliar que o óxido obtido apresenta-se como um aglomerado pouco poroso.

Pode-se observar pelas Figuras 8 e 9 que o óxido não recobriu a celulose de forma homogênea.

Conclusão

Os resultados obtidos mostraram que a presença do óxido na formação do compósito diminui a cristalinidade da celulose. O mesmo pôde ser observado quanto a estabilidade térmica dos compósitos. Porém os compósitos apresentaram-se mais rígidos, o que pode levar a aplicações de materiais estruturados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES por terem financiado esta pesquisa.

Referências

[1] YOUNG, R.A; Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications, in: LEÃO, A . L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. (Ed.), Lignocellulosic- plastics Composites, , São Paulo,p.2, 1997..

[2] GUSHIKEM, Y; TOLEDO, E. A .; Preparation of oxide- coated cellulose fiber, in: K. Esumi (Ed.), Polymers Interfaces and Emulsions, Marcel Dekker, New York, 199, p. 509.

[3] KENNEDY, J. F. e CABRAL, J. M. S.; Transition Metal Chem., 11, 1985, p.41.

[4] LAZARIN, A. M.; GUSHIKEM, Y., and de Castro, S. C., J. Mater, 8, 1996, p.1758.

[5] PADILHA, P. M.; CAMPOS, J. T. S.; MOREIRA, J. C.; FEDERICI, C. C.; Química Nova, 18 (6), 1995, p. 529.

[6] SILVA, L. R. D.; GUSHIKEM, Y; KUBOTA, L. T., Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 6, 1996, p.309.

[7] DA SILVA, P. J.; Estudo Cinético Deslignificação Etanol-Água da Casca de Arroz. São Carlos: USP/ Instituto de Química, 1997, p.44 (Tese de Doutorado)

[8] SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P.; CAETANO, T; Materials Research, vol.5, nº 2, 149-153, 2002.