

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE BRANQUEADA RECOBERTA COM ÓXIDO DE ZIRCÔNIO HIDRATADO

Daniella R. Mulinari, George J. M. Rocha, Gilberto L. J. P. da Silva, Maria Lúcia C. P. da Silva

Laboratório de Novos Materiais - Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL
Rod. Itajubá/Lorena Km 74,5 , Cx. 116, Lorena-SP
danimulinari@bol.com.br

Palavras-chave: Compósito, Celulose Branqueada, Óxido de Zircônio Hidratado
Área do Conhecimento: III - Engenharias

RESUMO

A celulose é o biopolímero mais abundante na natureza e permite que sua superfície seja modificada através de processos químicos relativamente simples. Além disso, a celulose é facilmente moldável na forma de fibras ou membranas, é biodegradável e quimicamente estável. Este trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar a celulose branqueada recoberta com óxido de zircônio hidratado, resultando em um híbrido orgânico-inorgânico Cel/ZrO₂.nH₂O. O compósito Cel/ZrO₂.nH₂O foi preparado partindo-se de uma solução de oxiclreto de zircônio, onde foi adicionado celulose branqueada. Variou-se a quantidade de oxiclreto de zircônio inicial, fixando-se a quantidade de celulose adicionada ao meio, para definição (após caracterização) da melhor relação celulose: ZrOCl₂.8H₂O para o compósito estudado. A caracterização dos materiais obtidos, foram feitas através da análise termogravimétrica, difração de raios-X e análise elementar de CHN. Os resultados obtidos por TG foram bem satisfatórios indicando que houve fixação de ZrO₂.nH₂O sobre a celulose. Através da análise por difração de raios-x, pode-se observar que a medida que a quantidade de óxido de zircônio depositado sobre a celulose branqueada aumenta, verifica-se uma progressiva redução da cristalinidade do material resultante, que é atribuída ao caráter amorfo do óxido de zircônio hidratado.

INTRODUÇÃO

Os materiais lignocelulósicos são compostos, basicamente, por celulose, hemicelulose, lignina e constituintes menores. A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar (β -D-glucose). As hemiceluloses também são polissacarídeos, porém diferem da celulose por serem constituídas de vários tipos de unidades de açúcar, além de serem polímeros ramificados e de cadeia mais curta. A lignina é um polímero amorfo, de

composição química complexa, que confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose. Os constituintes menores incluem compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em quantidade menor, compostos inorgânicos. Os constituintes menores solúveis em solventes orgânicos, em água, ou ainda em ambos, são normalmente denominados extrativos. As moléculas de celulose tendem a formar pontes de hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glucose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de glucose de moléculas adjacentes).

As fibras de celulose sofrem intumescimento, quando colocadas em contato com certos agentes químicos. O processo de intumescimento, se levado ao extremo, resulta na desintegração das regiões cristalinas das fibras e, conseqüentemente, na dissolução destas.

O óxido de zircônio hidratado ($ZrO_2 \cdot nH_2O$) é um importante material do grupo dos trocadores iônicos inorgânicos, cujo interesse tem se voltado tanto para o seu comportamento como trocador aniônico, quanto catiônico. Silva e colaboradores[8] estudaram a preparação e caracterização do óxido de zircônio via precipitação em solução homogênea. Todos os materiais preparados apresentaram-se amorfos com área superficial específica superior a $148 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Estudo do comportamento de troca iônica desses materiais frente a íons K apresentou um comportamento de troca catiônica variando entre 0,25 e $0,70 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$.

A modificação da celulose com partículas de óxidos metálicos com a formação de Cel/M_xO_y (Cel = celulose, M = Ti (IV), Zr (IV), Nb (V), Sb (V) e Sb (III)), podem ser realizadas com excelente grau de aderência dos óxidos sobre a superfície, o que torna estes materiais muito atraentes em diversas aplicações tais como: imobilização de enzimas, imobilização de espécies eletroativas e na construção de sensores de oxigênio [1-2].

Kennedy e Cabral estudaram as interações dos óxidos de titânio hidratado e observaram que estas se dão através de ligações com os grupos hidroxilas da celulose, as quais atribuem um caráter covalente [3,4].

Pataky e colaboradores[5], estudaram o comportamento térmico de compósitos com celulose e óxido de titânio hidratado e observaram que a celulose apresenta estabilidade térmica até cerca de 473 K, com uma perda de 3% de massa até esta temperatura, devido à umidade absorvida. Uma maior perda de massa é apresentada quando aumenta a quantidade de óxido sobre a celulose, cerca de 5%, que se deve à presença de óxido de titânio[6].

Apesar da estabilidade térmica da celulose pura e modificada serem muito semelhantes, nota-se uma alteração no intervalo de temperatura de 573 a 693 K, pois segundo Shafizadeh e Fu [7], ocorreriam cisões

heterolíticas das ligações na cadeia celulósica, nas posições C(2,6), que são as mais susceptíveis ao ataque do óxido [4].

Por ser a celulose um biopolímero bastante abundante e que permite que sua superfície seja modificada por processos químicos, é extremamente interessante do ponto de vista industrial que novos materiais sejam desenvolvidos para utilização como por exemplo, em troca iônica, imobilização de enzimas etc.

Com base nesses princípios o objetivo deste trabalho é preparar, caracterizar e estudar as propriedades do material híbrido celulose/óxido metálico hidratado, na forma de fibras, do tipo $Cel/ZrO_2 \cdot nH_2O$ através das técnicas de Difração de Raios-X, Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Elementar de CHN.

Este projeto dará suporte para estudos posteriores quanto a aplicações para esses híbridos.

METODOLOGIA

Preparação da Celulose Branqueada - A celulose branqueada foi preparada no DEBIQ/FAENQUIL da seguinte maneira: o bagaço de cana - de - açúcar foi pré-tratado com solução de H_2SO_4 10% (reator de 350L a 120°C , 10 min), com a finalidade de separar as pentosanas. A celulignina obtida foi deslignificada com solução NaOH 1% (reator de 350L 100°C , 1 hora) obtendo-se a polpa bruta, sendo parte dela branqueada com hipoclorito de sódio. Uma vez obtida a celulose branqueada pesou-se 5g desta e em seguida foi seca em uma estufa à 50°C por 12 horas.

Preparação do Óxido de Zircônio Hidratado - Pesou-se 5g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e este foi diluído em 100 mL de HCl $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em um béquer de 500 mL. Foi preparada uma solução de NH_4OH numa proporção 1:3 (10 mL de NH_4OH e 30 mL de água deionizada) e adicionou-se lentamente através de bureta, sob agitação, à solução de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (gota a gota) até pH = 10. Após deixou-se descansando por 24 horas. Em seguida foi feita a filtração através de uma bomba à vácuo, lavando-se sucessivamente com água deionizada, até ausência total de íons cloretos. Foi colocado em uma estufa a 50°C

por 20 horas, em seguida foi triturado e caracterizado.

Preparação do Compósito Cel/ZrO₂.nH₂O - O compósito Cel/ZrO₂.nH₂O (CEL1) foi preparado através da dissolução de 2g de oxicloreto de zircônio em 100 mL de HCl 0,5 mol.L⁻¹. A esta solução, foi adicionado aproximadamente 5g de celulose branqueada. Este material foi precipitado com solução de NH₄OH (1:3) através de uma

bureta, até pH = 10, sob agitação. Em seguida deixou-se descansando por 24 horas. Filtrou-se à vácuo, lavando-se sucessivamente com água deionizada, até a ausência total de íons cloretos. Depois disso, foi colocado na estufa para secar à 50° C por 12 horas. Repetiu-se o mesmo procedimento, porém variando a quantidade de massa do oxicloreto de zircônio cujos materiais foram denominados CEL2 e CEL3 (Tabela 1).

Tabela 1 – Condição de preparação do óxido de zircônio hidratado e dos compósitos

AMOSTRA	Massa/ g de celulose	Massa/g de ZrOCl ₂ .8H ₂ O	Volume gasto/mL de NH ₄ OH (1:3)
ZrO ₂ .nH ₂ O	-----	5,0012	62,3
CEL1	5,0067	2,0145	49,7
CEL2	5,0051	3,0147	63,9
CEL3	5,0068	4,0446	82,9

Caracterização da Celulose Branqueada, do Óxido de Zircônio Hidratado e dos Compósitos - A caracterização dos materiais obtidos, foram feitas através das técnicas descritas a seguir.

Análise Termogravimétrica – Para a análise termogravimétrica foi usada uma termobalança da Shimadzu modelo TGA-50, com razão de aquecimento de 20° C min⁻¹ em fluxo de nitrogênio numa faixa de temperatura entre 25 a 900° C, a fim de determinar a estabilidade térmica da celulose pura e modificada, assim como, do óxido de zircônio hidratado e determinar a porcentagem de material enxertado, tomando como base a perda da massa em função da temperatura no intervalo T_{amb} – 800° C.

Difração de Raios-X - A espectroscopia de difração de raios-X é um método de identificação das fases cristalinas presentes no material. Nesta análise, os materiais amorfos não apresentam difratogramas com reflexões bem definidas por não possuírem uma cristalização interna regular. Já os materiais cristalinos, com um arranjo cristalino ordenado e repetitivo, apresentam difratogramas contendo picos e reflexões bem definidas. Os difratogramas foram obtidos num difratômetro marca RICH SEIFERT, com fonte de radiação CuKα variando-se 2θ entre 7 e 70°.

Análise elementar de CHN - Esta análise é uma ferramenta auxiliar de grande utilidade que permite estimar quantitativamente a fixação do óxido de zircônio hidratado na celulose branqueada, por meio de análise dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras de óxido de zircônio hidratado livre, celulose branqueada e compósitos.

A concentração teórica de C, H e N no material suportado foi obtida por balanço de massa, tomando como base a massa e os teores de C, H, e N na celulose branqueada e no óxido de zircônio hidratado.

$$C,H,N_{\text{teórico}} = \{ [C,H,N; ZrO_2 \cdot nH_2O] \cdot (\text{massa } ZrO_2 \cdot nH_2O) \} + (C,H,N; \text{celulose} \cdot \text{massa}_{\text{celulose}}) / \Sigma \text{massa}$$

Por outro lado, os cálculos dos rendimentos (porcentagem de fixação de óxido de zircônio hidratado sobre a celulose branqueada) foram obtidos pela equação abaixo.

$$\%C,H,N_{\text{fixado}} = (C,H,N_{\text{experimental}} / C,H,N_{\text{teórico}})$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através de análises por difração de raios-X (Figura 1), pode-se observar que a medida que a quantidade de óxido depositado sobre a celulose aumenta, verifica-se uma progressiva redução da cristalinidade, que é atribuída ao caráter amorfo do óxido de zircônio hidratado.

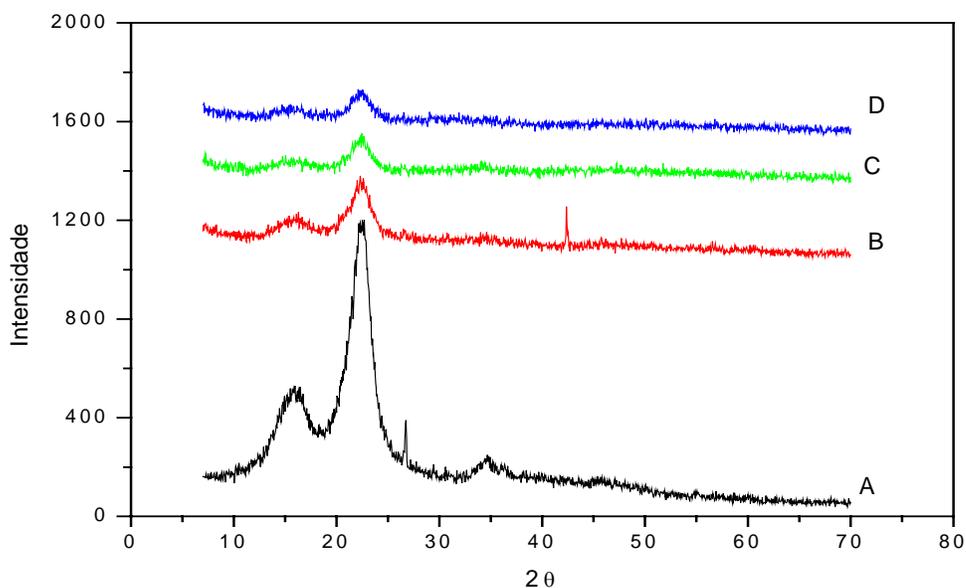


Figura 1 - Difratomogramas de raios-X: (A) CELULOSE; (B) CEL1; (C) CEL2 e (D) CEL3

A Tabela 2 abaixo mostra os resultados obtidos pela termogravimetria (TG).

Tabela 2 – Dados obtidos por meio das curvas TG

Material	Temperatura correspondente ao máximo de perda de na curva DTG (°C)	Intervalo (°C)	Perda de massa na curva TG (%)
Celulose	59,60 381,80	40 – 200	4,52
		200 – 300	0,94
		300 – 500	81,18
		500 - 800	8,07
ZrO ₂ .nH ₂ O	125,18	40 – 200	18,78
		200 – 300	3,38

		300 – 500	1,96
		500 - 800	0,55
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (2g)	66,12	40 – 200	6,96
	339,91	200 – 300	2,27
		300 – 500	70,83
		500 – 800	7,40
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (3g)	69,85	40 – 200	11,36
	343,29	200 – 300	1,71
		300 – 500	57,31
		500 – 800	6,45
Cel/ ZrO ₂ .nH ₂ O (4g)	72,34	40 – 200	8,99
	338,85	200 – 300	2,57
		300 – 500	53,57
		500 - 800	7,56

Pela Tabela 2 pode-se observar que houve um aumento na estabilidade térmica dos compósitos com relação a celulose pura. A medida que se foi aumentando a quantidade de ZrOCl₂.8H₂O na solução inicial mais estável foi o compósito gerado (72,34° C). Já a Tabela 3 mostra a % de ZrO₂ enxertado nos compósitos, cujos dados foram extraídos da curva TG no intervalo T_{mb} – 800° C.

Tabela 3 – Porcentagem de material enxertado nos compósitos preparados

MATERIAL	Massa inicial (mg)	Massa perdida (mg)	Massa final (mg)	% de ZrO ₂ enxertado nos compósitos (experimental)	% de ZrO ₂ enxertado nos compósitos (teórico)
CEL1	5,630	4,923	0,707	12,56	13,49
CEL2	7,871	6,044	1,827	23,21	17,37
CEL3	6,544	4,760	1,784	27,26	22,87

Os resultados da Tabela 3 mostram que a melhor relação celulose: ZrOCl₂.8H₂O é o da geração do compósito CEL3 pois a porcentagem de enxertia de ZrO₂ é 27,26. Em relação aos resultados da análise elementar de CHN a Tabela 4 mostra a quantidade de óxido de zircônio hidratado incorporado na celulose branqueada de cada compósito.

Tabela 4 – Análise elementar de CHN nos CEL1, CEL2 eCEL3, na celulose branqueada e no óxido de zircônio hidratado

Elemento	Celulose branqueada	Óxido de zircônio hidratado	CEL1			CEL2			CEL3		
			E	T	F	E	T	F	E	T	F
C	41,33	1,26	28,96	36,38	79,44	29,14	31,47	92,6	32,18	30,92	104,08

H	6,04	2,97	4,96	5,66	87,63	4,98	5,28	94,32	5,06	5,24	96,56
N	-0,3	0,09	-0,13	---	---	-0,09	---	---	0,02	---	---

E = Valor Experimental; T = Valor Teórico; F = Fixação (%)

Tomando-se como base a quantidade de carbono presente nos compósitos gerados, pode-se observar que o material CEL1, já apresenta uma boa porcentagem de fixação, aumentando progressivamente do CEL2 para o CEL3.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos pela curva TG mostram que o material preparado CEL3 apresenta a melhor enxertia. Já pelas informações obtidas por análise elementar CHN, pode-se observar que o CEL3 apresentou uma ótima porcentagem de fixação, com relação à análise de carbono. Através da análise por difração de raios-X pode-se observar que a medida que a quantidade de óxido de zircônio depositado sobre a celulose branqueada aumenta, verifica-se uma progressiva redução da cristalinidade. Dessa forma, o compósito CEL3 será o material selecionado para estudos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gushikem, Y.; Toledo, E. A, " Preparation of Oxide Coated Cellulose Fiber" , em Polymer Interfaces and Emulsions, Editor K. Esumi, Surfactant Sciences Series by Marel Dekker, USA, 13, 509, 1999.

2. Silva, L. R. D.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 6, 309, 1996.

3. Kennedy, J. F. & Cabral, J. M. S..Transition Met. Chem., 15, 197, 1990.

4. Da Silva, L. R. D., Gushikem, Y., De Castro, S. C., Rodrigues Filho., U. P. & De Castro, S. C.. J. Appl. Polym. Sci., 58, 1669, 1995.

5. Pataky, B., Perczel, S. & Schetto, J. P.. J. Polym. Sci.: Symposium, 43, 267, 1973.

6. Sarybaeva, R. I., Sultankolova, A. S., Vasilikova, T. V. & Afanasev, V. A. Cellulose Chem. Technol., 25, 199, 1991.

7. Shafizadeh, F. & Fu, L.. Carbohydr. Res., 29, 113, 1973.

8. Silva, G. L. P.: Silva, M. L. C. P. and Caetano, T., Materials Research, 5, 2, 149 – 153, 2002.

9. D'Almeida, M. L. O., Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. 2 ed. Vol.1, pp 45-55, 1988.