



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ALFREDO ALBERTO MUXEL

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA FIBRA NATURAL DE
ALGODÃO COM ZrO_2 E PROPRIEDADES**

Londrina
2007

ALFREDO ALBERTO MUXEL

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA FIBRA NATURAL DE
ALGODÃO COM ZrO_2 E PROPRIEDADES**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva
Alfaya

Londrina
2007

Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

M993m Muxel, Alfredo Alberto.

Modificação química da fibra natural de algodão com ZrO_2 e propriedades / Alfredo Alberto Muxel. – Londrina, 2007.
74f. : il.

Orientador: Antonio Alberto da Silva Alfaya.

Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) –
Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa
de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais, 2007.

Inclui bibliografia.

1. Química de materiais – Teses. 2. Óxido de zircônio – Teses. 3. Fibra
de algodão – Modificação química – Teses. I. Alfaya, Antonio Alberto da
Silva . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas.
Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais. III.
Título.

CDU 546.08

ALFREDO ALBERTO MUXEL

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA FIBRA NATURAL DE ALGODÃO COM
ZrO₂ E PROPRIEDADES**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya
UEL – Londrina - PR

Prof. Dr. Wagner José Barreto
UEL – Londrina - PR

Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem
UNICAMP

Londrina, 17 de dezembro de 2007.

A minha família: Pai, Mãe, Sara e Vítor
Agradeço a confiança, atenção e apoio para
que eu pudesse chegar até aqui.
A vocês dedico esta dissertação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial ao Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya pela orientação profissional nestes últimos anos, pela confiança em mim depositada para a realização deste trabalho e por sua dedicação, prontidão e incansável compreensão.

A Profa. Dra. Rení Ventura da Silva Alfaya que, desde a iniciação científica, fez-se presente me ajudando e incentivando. Sou grato por sua importante contribuição na minha formação como químico e pesquisador.

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem do Instituto de Química da Unicamp pelas análises de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e as análises termogravimétricas realizadas nos materiais em estudo neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Richard Landers e a Rita de Cássia Gragnani Vinhas do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp pelas análises de XPS.

Aos professores do programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais pela contribuição para a elaboração deste trabalho.

Aos meus amigos Luís Otávio e Cláudio cuja presença e estímulo foram indispensáveis na elaboração deste trabalho.

Aos companheiros de laboratório que tornaram os momentos de trabalho bem mais agradáveis: Ivanira, Dalva, Dariane, Lízia, Marquinhos, Eduardo, Thiago e Diogo.

Aos servidores do Departamento de Química: Sandra, Neusa e Mauro pela convivência.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente, na realização e elaboração deste trabalho.

A CAPES pela bolsa de mestrado.

MUXEL, Alfredo Alberto **Modificação química da fibra natural de algodão com ZrO_2 e propriedades**. 2007. 74f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

RESUMO

Este trabalho descreve um método de modificação química das fibras naturais de algodão com ZrO_2 e em seguida estuda algumas propriedades deste compósito. As fibras de algodão foram submetidas a um tratamento térmico com solução de hidróxido de sódio para a remoção da lignina e das gorduras naturais. Em seguida, as fibras tratadas foram dispersas em uma solução aquosa de oxicloreto de zircônio e por fim tratadas com gás amônia para a obtenção do compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2 . Este material foi disperso em uma solução de ácido fosfórico para a obtenção do compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2 /Fosfato, um novo material contendo fosfato imobilizado em sua superfície. Para que a máxima adsorção de grupos fosfato na superfície do compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2 fosse obtida estudos de isotermas de adsorção foram realizados. O teor de ZrO_2 incorporado no compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2 foi de 7,48% e o teor de fosfato adsorvido no compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2 /Fosfato foi de $0,78 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$. Os compósitos fibra natural de algodão/ ZrO_2 e fibra natural de algodão/ ZrO_2 /Fosfato foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, difração de raios-X, termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^{31}P de sólido. Pelas análises realizadas identificou-se que a espécie fosfato adsorvida na superfície do compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2 /Fosfato foi o HPO_4^{2-} . O mapeamento por EDS e as imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os átomos de zircônio e fósforo estão dispersos de forma homogênea na superfície da fibra. Estudos de adsorção de íons Cr(VI) em solução aquosa pelo compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2 e da adsorção de amônia gasosa pelo compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2 /Fosfato foram realizados com o intuito de verificar a potencialidade destes novos compósitos como materiais adsorventes de interesse ambiental e/ou tecnológico. A capacidade máxima de adsorção de Cr(VI) pelo compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2 foi de $1,29 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ e a capacidade máxima de adsorção de amônia gasosa pelo compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2 /Fosfato foi de $0,76 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$.

Palavras-chave: Fibra natural de algodão. Óxido de zircônio. Fosfato de zircônio. Íons Cr(VI) . Gás amônia.

MUXEL, Alfredo Alberto **Chemical modification of natural cotton fiber with ZrO₂ and properties**. 2007. 74f. Dissertation (Master in Chemistry of the Natural Resources) – State University of Londrina, Londrina, 2007.

ABSTRACT

The present work describes a method of chemical modification of cotton natural fibers with ZrO₂ and then studies some properties of this composite. The cotton fibers were submitted to a thermal treatment with a sodium hydroxide solution for lignin and natural fat removal. Following that, the treated fibers were dispersed in an aqueous solution of zirconium oxichloride and finally treated with ammonium gas for the obtainment of the cotton natural fiber/ZrO₂ composite. This material was dispersed in a phosphoric acid solution for the obtainment of the cotton natural fiber/ZrO₂Phosphate composite, a new material containing immobilized phosphate on its surface. To achieve the maximum adsorption of phosphate groups on the surface of the cotton natural fiber/ZrO₂ composite, isothermal adsorption studies were carried out. The amount of ZrO₂ incorporated on the cotton natural fiber/ZrO₂ composite was 7.48% and the amount of phosphate adsorbed on the cotton natural fiber/ZrO₂Phosphate composite was $0.78 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$. The cotton natural fiber/ZrO₂ composite and cotton natural fiber/ZrO₂Phosphate were characterized by X-ray-excited photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry, infrared spectroscopy and ³¹P solid magnetic nuclear resonance. With the analysis made it was identified that the phosphate species adsorbed on the cotton natural fiber/ZrO₂Phosphate composite surface was HPO₄²⁻. The EDS mapping and the scanning electron microscopy images revealed that the zirconium and phosphorus atoms were homogeneously dispersed throughout the surface of the fiber. Studies on the adsorption of Cr(VI) ions in aqueous solution by the cotton natural fiber/ZrO₂ composite and on the adsorption of gaseous ammonium the cotton natural fiber/ZrO₂Phosphate composite were conducted aiming on the verification of the potential of these new composites as adsorbing materials of environmental and/or technological interest. The maximum Cr(VI) adsorption capacity by the cotton natural fiber/ZrO₂ composite was of $1.29 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ and the maximum gaseous ammonium adsorption capacity by the cotton natural fiber/ZrO₂Phosphate composite was $0.76 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$.

Key-words: Cotton natural fiber. Zirconium oxide. Zirconium phosphate. Cr(VI) ions. Ammonia gas.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II

- Figura 1** - Estrutura da celulose 23
- Figura 2** - Esquema de formação do compósito intermediário na reação de preparação do compósito FZ 30
- Figura 3** - Tratamento do compósito intermediário com amônia gasosa para a obtenção do compósito FZ..... 30
- Figura 4** - Curva da adsorção de fosfato pelo compósito FZ em função do tempo 31
- Figura 5** - Curva de adsorção de fosfato pelo compósito FZ mantendo-se o tempo de 6 h e a temperatura de 298 ± 1 K 32
- Figura 6** - Espectros de infravermelho da FNAT (curva A) e dos compósitos FZ (curva B) e FZP (curva C) 34
- Figura 7** - Imagens de MEV da FNAT (A), do compósito FZ (B) e mapeamento de zircônio e fósforo do FZP por EDS (C) 37
- Figura 8** - Difractogramas de raios-X da FNAT (A) e dos compósitos FZ (B) e FZP (C)..... 38
- Figura 9** - Curva termogravimétrica da FNAT (curva A) e dos compósitos FZ (curva B) e FZP (curva C) 39
- Figura 10** - Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{31}P de sólido do compósito FZP 42
- Figura 11** - Esquema da imobilização dos grupos fosfato sobre a superfície do compósito FZ 42

CAPÍTULO III

- Figura 1** - Esquema da pré-concentração de Cr(VI), na qual, os frascos 1, 2 e 3 contêm: solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) tamponada a $\text{pH} = 4,0$, solução de NaOH ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e água tamponada a $\text{pH} 4,0$ respectivamente..... 56
- Figura 2** - Esquema da aparelhagem utilizada na adsorção de gás amônia pelo compósito FZP. Em (A) tem-se um gerador de gás amônia

	e em (B) o frasco com FZP	57
Figura 3	- Isoterma de adsorção de íons Cr(VI) pelo compósito FZ com valores de pH das soluções previamente ajustados	60
Figura 4	- Esquema da reação de protonação do óxido de zircônio imobilizado na superfície da fibra do FZ.....	60
Figura 5	- Curva de adsorção de Cr(VI) pelo compósito FZ em função do tempo.....	61
Figura 6	- Curva de adsorção de Cr(VI) pelo compósito FZ mantendo-se o tempo de 6 h e a temperatura de 298 ± 1 K em solução a pH 4,0	62
Figura 7	- Isotermas de adsorção de Cr(VI) pelo compósito FZ. Valores experimentais (■) e resultados de correlação pela isoterma de Langmuir (●) e Temkin(▼)	64
Figura 8	- Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Cr(VI) pelo compósito FZ	65
Figura 9	- Forma linear da isoterma de Temkin para a adsorção de Cr(VI) pelo compósito FZ.....	66
Figura 10	- Espectro na região do infravermelho do compósito FZPA.....	69

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

Tabela 1 - Composição química aproximada da fibra natural de algodão.....	23
Tabela 2 - Bandas características da celulose no IV.....	35
Tabela 3 - Energias de ligação (eV) obtidas por análise de XPS	41

CAPÍTULO III

Tabela 1 - Estimativa das fontes e depósitos da amônia atmosférica.....	53
Tabela 2 - Quantidade de Cr(VI) em mol g ⁻¹ retido na coluna contendo FZ.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difratometria de raios-X
EDS	Análise de energia dispersiva de raio-X
FNAT	Fibras naturais de algodão tratadas
FZ	Compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2
FZP	Compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2 /Fosfato
FZPA	Compósito obtido a partir da adsorção de amônia gasosa pelo compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2 /Fosfato
IV	Infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
NBR	Norma Brasileira
RMN	Ressonância magnética nuclear
TG	Termogravimetria
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO GERAL	14
1.1 INTRODUÇÃO	14
1.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16
1.3 OBJETIVOS	20
CAPÍTULO II - MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA FIBRA NATURAL DE ALGODÃO COM ZrO₂	21
2.1 INTRODUÇÃO	21
2.2 PARTE EXPERIMENTAL	24
2.2.1 Reagentes e Solventes	24
2.2.2 Tratamento Químico nas Fibras Naturais de Algodão	24
2.2.3 Preparação do Compósito Fibra Natural de Algodão/ZrO ₂	24
2.2.4 Adsorção do Fosfato sobre o Compósito FZ	25
2.2.4.1 Método de batelada	25
2.2.4.2 A influência do tempo	25
2.2.4.3 A influência da concentração	26
2.2.5 Preparação do Compósito Fibra Natural de Algodão/ZrO ₂ /Fosfato	26
2.2.6 Caracterização	26
2.2.6.1 Análises químicas	26
2.2.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho	27
2.2.6.3 Microscopia eletrônica de varredura	27
2.2.6.4 Difração de raios-X	27
2.2.6.5 Termogravimetria	28
2.2.6.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	28
2.2.6.7 Ressonância magnética nuclear de ³¹ P de sólido	28
2.2.6.8 Espectroscopia na região do visível	29
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
2.3.1 Tratamento da Fibra Natural de Algodão	29
2.3.2 Preparação do Compósito FZ	29
2.3.3 Adsorção de Fosfato sobre o Compósito FZ	31
2.3.3.1 A influência do tempo	31

2.3.3.2 A influência da concentração	32
2.3.4 Preparação do Compósito FZP	33
2.3.5 Análise Química dos Compósitos FZ e FZP	33
2.3.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho	33
2.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	36
2.3.8 Difratomia de Raios-X	37
2.3.9 Termogravimetria	38
2.3.10 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.....	40
2.3.11 Ressonância magnética nuclear de ³¹ P de sólido	41
2.4 CONCLUSÕES	43
2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

CAPÍTULO III - ESTUDO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS

COMPÓSITOS FIBRA NATURAL DE ALGODÃO/ZrO₂ E

FIBRA NATURAL DE ALGODÃO/ZrO₂/FOSFATO

3.1 INTRODUÇÃO	48
3.1.1 O Crômio	49
3.1.2 A Amônia	51
3.2 PARTE EXPERIMENTAL	54
3.2.1 Reagentes e Solventes	54
3.2.2 Adsorção de Cr(VI) sobre o Material FZ.....	54
3.2.2.1 Método de batelada.....	54
3.2.2.2 A influência do pH	55
3.2.2.3 A influência do tempo.....	55
3.2.2.4 A influência da concentração	55
3.2.3 Eficiência do Compósito FZ na Adsorção de Cr(VI)	56
3.2.4 Adsorção de Gás Amônia pelo Compósito FZP	57
3.2.5 Caracterização	57
3.2.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho	57
3.2.5.2 Espectroscopia na região do visível	58
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
3.3.1 Adsorção de Crômio(VI) pelo Compósito FZ.....	58
3.3.1.1 A influência do pH	58
3.3.1.2 A influência do tempo	60

3.3.1.3 A influência da concentração	61
3.3.1.4 Isotermas de adsorção	62
3.3.1.5 Eficiência do compósito FZ na adsorção de Cr(VI)	66
3.3.2 Estudo da Acidez do Compósito FZP	67
3.3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho	68
3.4 CONCLUSÕES	69
3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

1.1 INTRODUÇÃO

A criação de novos materiais para aplicações inovadoras que atendam às tendências mundiais com viabilidade econômica e, ao mesmo tempo, a preocupação com o meio ambiente, tem levado à pesquisa sobre a possibilidade do uso de recursos naturais renováveis¹.

A necessidade de materiais com propriedades específicas como acidez, seletividade, eletroatividade, atividade catalítica através da modificação da superfície de suportes, tem estimulado o desenvolvimento de pesquisas em diversas áreas. Suportes como sílica gel, alumina, celulose e grafite, estão sendo bastante utilizados nos estudos de modificação de superfícies para as mais diversas aplicações²⁻¹⁷.

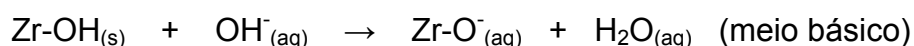
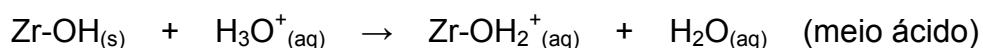
A modificação da superfície de microfibras de celulose com grupos orgânicos ou inorganofuncionais, leva a obtenção de materiais que combinam as propriedades intrínsecas apresentadas por estes grupos modificadores, com as vantagens de se usar as fibras do biopolímero como a biodegradabilidade e a facilidade de percolação.

Atualmente o uso de metais de transição como agentes modificadores da superfície de microfibras e derivados da celulose, entre eles TiO_2 ¹⁸, ZrO_2 ^{19,20}, Nb_2O_5 ²¹, Sb_2O_4 ²² e Fe_2O_3 ²³ proporciona um caráter ácido superficial, permitindo que esse suporte modificado apresente aplicações práticas como adsorvente de íons¹⁸, imobilização de enzimas^{11,13,18,19,24-29}, em processos de separação¹³, membranas semi permeáveis²⁹, eletrocatalise¹⁰, troca iônica^{30,31}, adsorção de íons fosfato^{19,20}, osmose reversa³³ e adsorção de espécies químicas em solução^{32,35}.

A adsorção tem se destacado como um processo de separação principalmente por ser um processo de alta seletividade, permitindo a separação de vários componentes, e também por apresentar um baixo consumo energético, característica muito importante nos dias atuais³⁶. Por isso a pesquisa de novos

materiais, que podem ser utilizados como adsorventes, desperta grande interesse.

Dentre os diferentes óxidos utilizados como agentes modificadores, o óxido de zircônio(IV) hidratado ou zircônia apresenta-se como um material de características anfotéricas^{37,38}, como representado no esquema abaixo.



O pH na qual ocorre a eletroneutralidade na superfície do material é chamado ponto de carga zero (pcz). 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 do pcz. Devido a essas propriedades, o ZrO_2 torna-se muito interessante para a modificação de características superficiais de materiais, como verificado nos seguintes casos: no desenvolvimento de um sensor para Cr(VI) ³⁹, na preparação de compósitos ácidos para a adsorção de amônia gasosa⁴⁰ e no desenvolvimento de um sensor para íons amônio em águas naturais⁴¹.

O fosfato de zircônio(IV) tem sido estudado por suas excelentes propriedades como trocador iônico⁴²⁻⁴⁵. A preparação do fosfato de zircônio é geralmente realizada pela reação de um sal de zircônio(IV) solúvel em solução aquosa de ácido fosfórico, obtendo-se na maioria dos casos a formação de um pó fino, com baixa resistência mecânica, baixa área superficial e pequena estabilidade térmica^{44,46}. Desta forma, uma alternativa para solucionar esse problema é aliar as excelentes propriedades de troca iônica do fosfato de zircônio com as propriedades das fibras naturais de algodão (resistência mecânica, alta percolação e baixo custo).

A modificação química na superfície das microfibras de celulose existe na literatura¹⁸⁻²³, no entanto a modificação química superficial deste tipo de fibra é relativamente simples, uma vez que este material fibroso foi tratado e desfibrado para se obter pequenas fibras de celulose muito puras.

A fibra natural de algodão, um recurso natural formado pela reunião de milhares de fibras individuais, ainda não foi utilizado como suporte para modificações superficiais. Entretanto, como estas fibras são constituídas principalmente por celulose, sendo esta o principal constituinte da parede celular das plantas, e também, como o algodão é produzido em grande escala no Brasil, sendo, portanto, um recurso natural abundante e barato, elas se tornam muito atraentes para modificações químicas superficiais.

O presente trabalho, apresentado em dois capítulos, abordará no primeiro a preparação e a caracterização dos compósitos: fibra natural de algodão/ZrO₂ (FZ) e fibra natural de algodão/ZrO₂/Fosfato (FZP); e, no segundo, o estudo das propriedades químicas destes dois novos materiais visando uma possível aplicação prática.

1.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) KOZLOWSKI, R., "The potential of Natural Fibers in Europe – Industrial Applications", In: LEÃO, A.L., CARVALHO, F.X., FROLLINI, E. (eds). **Lignocellulosic Plastics Composites**. São Paulo: [s.l.], 1997.
- 2) PEIXOTO, C. R. M., GUSHIKEM, Y., BACAN, N.; **Selective spectrophotometric determination of trace amounts of chromium(VI) using a flow-injection system with a microcolumn of zirconium(IV) oxide modified silica-gel**. *Analyst*, v. 117, n. 6, p. 1029-1032, 1992.
- 3) DENOFRÉ, S., GUSHIKEM, Y., DAVANZO, C. U. **Adsorption property of Nb (V) oxide grafted on silica-gel surface**. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, v. 28, n. 6, p. 1295-1305, 1991.
- 4) BENVENUTTI, E. V., GUSHIKEM, Y., DAVANZO, C. U. **Antimony(V) oxide grafted onto a silica-gel surface - acidic properties and thermal-stability**. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 88, n. 21, p. 3193-3196, 1992.
- 5) FUJIWARA, S. T., GUSHIKEM, Y. **Cobalt(II) phthalocyanine bonded to 3-n-propylimidazole immobilized on silica gel surface: Preparation and electrochemical properties**. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 10, n. 5, p. 389-393, 1999.
- 6) DIAS, N. L., GUSHIKEM, Y. **2-Mercaptoimidazole covalently bonded to a silica gel surface for the selective separation of mercury(II) from an aqueous solution**. *Sep. Sci. Technol.*, v. 32, p. 2535-2545, 1997.
- 7) KURGANOV, A., DAVANKON, V., ISAVEJA, T., UNGER, K., EISENBEISS, F. **Characterization of covalently bonded and adsorbed polymer-coatings on**

silica, alumina and zirconia by means of physicochemical and chromatographic methods. *J. Chromat. A.*, v. 660, p. 97-111, 1994.

8)KAPTEIJN, F., VANLAGEVELD, A. D., MOULIN, J. A., ANDREINI, A., VUURMAN, M. A., TUREK, A. M., JEHNG, J. M., WACHS, I. E. **Alumina-supported manganese oxide catalysts .1. Characterization - effect of precursor and loading.** *J. Catal.*, v. 150, p. 94-104, 1994.

9)ANDREINI, A., DE BOER, M., VUURMAN, M. A., DEO, G., WACHS, I. E. **Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on vanadia/alumina catalysts - Influence of vanadia loading and secondary metal oxide additives.** *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 92, n. 17, p. 3267-3272, 1996.

10)GUSHIKEM, Y., CAMPOS, E. A. **Cobalt(II) hematoporphyrin IX immobilized in a cellulose acetate niobium(V) oxide composite membrane: Preparation and oxygen reduction study.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, n. 3, p. 273-278, 1998.

11)KUROKAWA, H., OTHA, H., OKUBO, M., TAKAHASHI, M. **Formation and use in enzyme immobilization of cellulose-acetate metal alkoxide gels.** *Carbohydr. Polym.*, v. 23, n. 1, p. 1- 4, 1994.

12)LÖSCHER, F., RUCKSTUHL, T., JAWOREK, T., WEGNER, G., SEEGER, S. **Immobilization of biomolecules on Langmuir-Blodgett films of regenerative cellulose derivatives.** *Langmuir*, v. 14, n. 10, p. 2786-2789, 1998.

13)SILVA, L. R. D., PEIXOTO, C.R.M., GUSHIKEM, Y. **Use of alpha-cellulose coated with titanium(IV) oxide in separation of Cr-VI.** *Sep. Sci. Technol.*, v. 31, n. 8, p. 1045-1057, 1996.

14)SILVA, L.R.D., GUSHIKEM, Y., KUBOTA, L. T. **Horseradish peroxidase enzyme immobilized on titanium(iv) oxide coated cellulose microfibers: Study of the enzymatic activity by flow injection system.** *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, v. 6, n. 4-5, p. 309-315, 1996.

15)NOWAL, W.B., KUHR, W. G. **Electrocatalytic surface for the oxidation of nadh and other anionic molecules of biological significance.** v. 67, n. 19, p. 3583-3588, 1995.

16)SAGARA, T., KABA, N., NAKASHIMA, N. **Electrochemistry of hypericin incorporated into a cationic lipid film on a graphite electrode in an aqueous medium.** *Chem. Lett.*, v. 11, p. 1201-1202, 1999.

17)BIANCO, P., HALADJIAN, J. **Electrochemistry of ferredoxin and c-type cytochromes at surfactant film-modified pyrolytic graphite electrodes.** *Electrochim. Acta.*, v. 42, n. 4, p. 587-594, 1997.

18)SILVA, L.R.D., GUSHIKEM, Y., GONÇALVES, M. C., RODRIGUES FILHO, U. P., CASTRO, S. C. **Highly dispersed titanium(IV) oxide on alpha-cellulose surface - an XPS, SEM, and XRD study.** *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 58, n. 10, p. 1669-1673, 1995.

- 19)RODRIGUES FILHO, U. P., GUSHIKEM, Y., FUJIWARA, F. Y. **Zirconium dioxide supported on alpha-cellulose - synthesis and characterization.** *Langmuir.*, v. 10, n. 11, p. 4357-4360, 1994.
- 20)BORGO, C. A., GUSHIKEM, Y. **Zirconium phosphate dispersed on a cellulose fiber surface: Preparation, characterization, and selective adsorption of Li⁺, Na⁺, and K⁺ from aqueous solution.** *J. Colloid Interface Sci.*, v. 246, n. 2, p. 343-347, 2002.
- 21)PAVAN, F. A., FRANCISCO, M. S. P., LANDERS, R., GUSHIKEM, Y. **Adsorption of phosphoric acid on niobium oxide coated cellulose fiber: Preparation, characterization and ion exchange property.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 16, n. 4, p. 815-820, 2005.
- 22)TOLEDO, E. A., GUSHIKEM, Y., CASTRO, S. C. **Antimony(III) oxide film on a cellulose fiber surface: Preparation and characterization of the composite.** *J. Colloid Interface Sci.*, v. 225, n. 2, p. 455-459, 2000.
- 23)CHAUERJEE, S., SARKAR, S., AND BHACHARYYA, S. N. **Colloidal ferric-oxide - a new photosensitizer for grafting acrylamide onto cellulose-acetate films.** *Polymer.*, v. 34, n. 9, p. 1979-1980, 1993.
- 24)KUROKAWA, Y., SANO, T., OHTA, H., NAKAGAWA, Y. **Immobilization of enzyme onto cellulose titanium-oxide composite fiber.** *Biotechnol. Bioeng.*, v. 42, n. 3, p. 394-397, 1993.
- 25)OHMORI, Y., KUROKAWA, Y. **Preparation of fiber-entrapped enzyme using cellulose acetate-titanium-iso-propoxide composite as gel matrix.** *J. Biotechnol.*, v. 33, n. 2, p. 205-209, 1994.
- 26)HJÉRTEN, S., ZELIKMAN, I., LINDERBERG, J., LEDERER, M. **High-performance adsorption chromatography of proteins on deformed non-porous agarose beads coated with insoluble metal-compounds .2. Coating - aluminum and zirconium (hydr)oxide with stoichiometrically bound phosphate.** *J. Chromatogr.*, v. 481, p. 187-199, 1989.
- 27)CARR, P.W., BLACWELL, J. A., WEBER, T. P., SCHAFFER, J. W., RIGNEY, M. P. **Zirconium-oxide based supports for biochromatographic applications.** *Anal. Chem. Soc. Symp. Ser.* v. 529, p. 146-164, 1993.
- 28)EMIG, G., WIRTH, R., ZIMMERMANN-CHOPIN, R. **Sol gel-based precursors for manufacturing refractory oxide fibers.** *J. Mater. Sci.*, v. 29, n. 17, p. 4559-4566, 1994.
- 29)PORTO A. L. M., CASSIOLA, F., DIAS, S. L. P., JOEKES, I., GUSHIKEM, Y., RODRIGUES, J. A. R., MORAN, P. J. S., MANFIO, G. P., MARSAIOLI, A. J. **Aspergillus terreus CCT 3320 immobilized on chrysotile or cellulose/TiO₂ for sulfide oxidation.** *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, v. 19, p. 327-334, 2002.
- 30)KUROKAWA, Y. **Ro separation of rare-earth ions from aqueous-solution by hydrous Fe oxide-cellulose composite membrane.** *Desalination*, v. 41, n. 1, p. 115-119, 1982.

- 31) BRANDÃO, M. S., GALEMBECK, F. **Copper, lead and zinc adsorption on MnO₂-impregnated cellulose-acetate.** *Colloid Surf.*, v. 48, n. 4, p. 351-362, 1990.
- 32) KUROKAWA, Y., UENO, K. **Reverse-osmosis rejection by hydrous inorganic precipitate cellulose composite membrane.** *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 27, n. 2, p. 621-630, 1982.
- 33) KUROKAWA, Y., IMAI, Y., TAMAI, Y. **Surface-enhanced Raman scattering observations on bipyridine, phthalimide, phenylethylamine and theobromine by using a fine silver particle-doped cellulose gel film.** *Analyst*, v. 122, n. 9, p. 941-944, 1997.
- 34) IMAI, Y., KUROKAWA, Y., HARA, M., FUKUSHIMA, M. **Observation of SERS of picolinic acid and nicotinic acid using cellulose acetate films doped with Ag fine particles.** *Spectrochim. Acta A*, v. 53, n. 11, p. 1697-1700, 1997.
- 35) ISHIKAWA, H., IMAI, Y., KUROKAWA, Y. **Preparation of Ag particle-doped cellulose-acetate gel membrane as a surface-enhanced Raman-scattering active substrate.** *Vibrat. Spectrosc.*, v. 8, n. 3, p. 445-449, 1995.
- 36) RUTHVEN, T. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Process.** New York: John Wiley & Sons, 1984.
- 37) AMPHELETT, C. B., MCDONALD, L. A., REDMAN, M. J. **Synthetic inorganic ion-exchange materials .2. Hydrous zirconium oxide and other oxides.** *J. Inorg. Nuclear. Chem.*, v. 6, n. 3, p. 236-245, 1958.
- 38) BRUNELLE, J. P. **Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides.** *Pure Appl. Chem.*, v. 50, n. 9-10, p. 1211-1229, 1978.
- 39) ALFAYA, A. A. S.; GUSHIKEM, Y. **The preparation and application of silica-zirconia xerogel as potentiometric sensor for chromium(VI).** *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 209, n. 2, p. 428-434, 1999.
- 40) ALFAYA, A. A. S.; GUSHIKEM, Y. **Silica-zirconia-phosphate composites: a study of their synthesis, proton exchange capacity and ammonia gas adsorption.** *Microp. Mesop. Mat.*, v. 39, n. 1-2, p. 57-65, 2000.
- 41) COUTINHO, C. F. B.; MUXEL, A. A.; ROCHA, C. G.; DE JESUS, D. A.; ALFAYA, R. V. S.; GUSHIKEM, Y.; ALFAYA, A. A. S. **Ammonium ion sensor based on SiO₂/ZrO₂/phosphate-NH₄⁺ composite for quantification of ammonium ions in natural waters.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 18, n. 1, p. 189-194, 2007.
- 42) KRAUS, K. A., PHILIPS, H. O. **Adsorption on inorganic materials .1. Cation exchange properties of zirconium phosphate.** *J. Am. Chem. Soc.*, v. 78, n. 3, p. 694-694, 1956.
- 43) CLEARFIELD, A. **Layered and three-dimensional phosphates of tetravalent elements.** *Eur. J. Solid. State, Inorg. Chem.*, v. 28, n. 1, p. 37-56, 1991.

44) CLEARFIELD, A. **Inorganic Ion Exchange Materials**. Boca Raton: CRC Press Inc., 1982.

45) CLEARFIELD A. **Role of ion-exchange in solid-state chemistry**. *Chem. Rev.*, v. 88, n. 1, p. 125-148, 1988.

46) SORIA, J.; IGLESIAS, J. E.; SANZ, J. **Effect of calcination on titanium phosphate produced by H_3PO_4 treatment of anatase**. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 89, n. 14, p. 2515-2518, 1993.

1.3 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são:

- Desenvolver uma metodologia para a modificação química superficial da fibra natural de algodão;
- Preparar o compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2 , FZ;
- Imobilizar grupos fosfato na superfície do compósito FZ, produzindo o compósito fibra natural de algodão/ ZrO_2 /Fosfato, FZP;
- Caracterizar os compósitos FZ e FZP;
- Estudar as propriedades de adsorção de Cr(VI) pelo compósito FZ;
- Estudar as propriedades ácidas do compósito FZP pela adsorção de amônia gasosa.

CAPÍTULO II

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA FIBRA NATURAL DE ALGODÃO COM ZrO_2

2.1 INTRODUÇÃO

O algodão é uma fibra branca ou esbranquiçada obtida dos frutos de algumas espécies do gênero *Gossypium*, família Malvaceae¹. O principal componente da fibra de algodão é a celulose, que representa 94% da sua composição química, conforme pode ser visto na Tabela 1.

A presença de proteínas, pectinas e ceras na superfície das fibras do algodão natural o deixam com uma baixa absorção de água, portanto, para que o algodão sofra qualquer processo de modificação superficial é necessário que se faça a remoção das ceras hidrofóbicas e de qualquer outro tipo de substância contida nas fibras.

A celulose é o material mais abundante da terra, sendo o principal constituinte das plantas e servindo para a manutenção da sua estrutura, podendo ser também encontrada em bactérias, fungos, algas e até mesmo em animais. Esse polissacarídeo apresenta como unidades monoméricas a β -D-glicose, que se ligam entre si pelos carbonos 1 e 4, dando origem a um biopolímero linear. A estrutura da celulose é mostrada na Figura 1².

Uma característica da estrutura molecular da celulose é a presença de um grande número de hidroxilas formando pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. As pontes intramoleculares conferem rigidez à macromolécula e uma forma cilíndrica. Enquanto a rede de pontes de hidrogênio intermoleculares faz com que a cadeia polimérica alinhe-se paralela ou antiparalelamente ao seu eixo formando as fibras³. Este tipo de estrutura molecular dificulta a modificação química da superfície pela reação com os grupos hidroxila, no entanto, alguns procedimentos envolvendo o recobrimento do polímero com óxidos metálicos são possíveis². A celulose é passível de modificações químicas pela reação de ancoramento de diferentes grupos funcionais com os diversos grupos hidroxila presentes no biopolímero³⁻⁶. Conforme mostra a Figura 1, a celulose possui três grupos hidroxila alcoólicos presentes nos átomos de carbono dois, três e seis, os

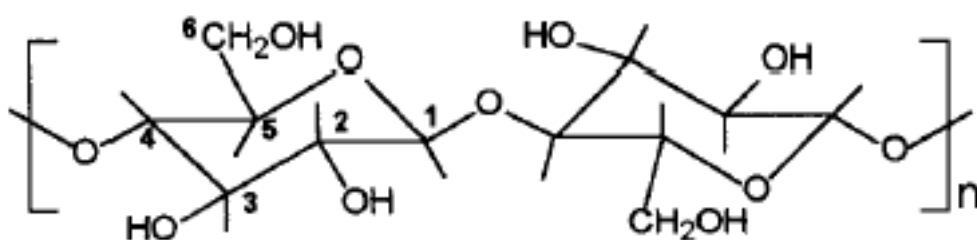
quais estão acessíveis, atuando assim como um sítio para funcionalização. Os grupos hidroxila alcoólicos primários presentes nas unidades glicosídicas da celulose, podem reagir com agentes de adição, substituição e oxidação, modificando assim a superfície do polímero, com formação de um material compósito.

Quando os grupos hidroxila da celulose sofrem acetilação é produzido o acetato de celulose. O número médio de grupos acetila presentes em cada unidade glicosídica da celulose é chamado de grau de acetilação ou grau de substituição^{7,8}. O acetato de celulose é usado há muito tempo no preparo de membranas, ou seja, filmes, onde a camada mais externa é responsável pela seletividade, retendo íons ou moléculas e permitindo a passagem de outros, enquanto a camada interna forma o suporte mecânico e permite o fluxo das substâncias permeáveis⁹.

As modificações químicas na superfície da celulose e acetato de celulose são feitas visando aplicações químicas e tecnológicas, como por exemplo, biossensores ópticos¹⁰, trocadores iônicos¹¹, imobilização de microorganismos¹², adsorventes para metais pesados¹³ e de poluentes orgânicos¹⁴ como também para suporte de espécies eletroativas visando o desenvolvimento de sensores eletroquímicos¹⁵. Entretanto, o uso das fibras naturais de algodão modificadas superficialmente com óxidos metálicos, ainda não foi descrito na literatura. Assim, a preparação de um compósito com óxido de zircônio altamente disperso sobre as fibras naturais de algodão, algo inédito na literatura, através de uma metodologia simples e barata torna-se atrativo para se agregar valor a esse recurso natural tão abundante.

Tabela 1 - Composição química aproximada da fibra natural de algodão.

Composição	Porcentagem %
Celulose	94
Proteínas	1,3
Cinzas	1,2
Substâncias pécicas	0,9
Ácidos málicos, cítricos, etc.	0,8
Cera	0,6
Açúcares totais	0,3
Não dosados	0,9
Total	100

**Figura 1** - Estrutura da celulose.

O óxido de zircônio(IV) apresenta-se como um material anfotérico¹⁶⁻¹⁸, e o fosfato de zircônio(IV), como um excelente trocador iônico^{16,19,20}, assim, estes materiais nos parecem muito interessantes na preparação de novos materiais compósitos que juntem estas suas propriedades com as da fibra natural de algodão.

Neste capítulo apresentamos a preparação e a caracterização dos compósitos fibra natural de algodão/ZrO₂, FZ, e fibra natural de algodão/ZrO₂/Fosfato, FZP.

2.2 PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram todos de grau analítico e a água foi desmineralizada por um equipamento Milli-Q_{plus} da marca Milipore, apresentando uma resistividade de 18 MΩcm.

2.2.2 Tratamento Químico nas Fibras Naturais de Algodão

O algodão natural foi submetido a um processo manual para a retirada dos resíduos maiores como gravetos e sementes. Uma massa correspondente a 200 g deste material foi disperso em 1 L de uma solução aquosa de NaOH 0,5 mol L⁻¹ e em seguida aquecida a 373 K por 1 h. O procedimento descrito acima foi repetido mais quatro vezes. Em seguida o material foi lavado com 500 mL de solução aquosa de HCl 0,01 mol L⁻¹ e com água abundantemente. As fibras foram então secas a 333 K até peso constante. O material assim preparado foi denominado de fibras naturais de algodão tratadas, FNAT.

2.2.3 Preparação do Compósito Fibra Natural de Algodão/ZrO₂

Dissolveu-se 2,0 g (0,004 mol) de oxicloreto de zircônio, ZrOCl₂.8H₂O, em 300 mL de água e em seguida dispersou-se 5,0 g de FNAT. O solvente foi lentamente evaporado a 353 K em evaporador rotativo. O material resultante foi mantido por 2 h sob atmosfera de amônia e em seguida foi lavado com água. O material foi seco a 333 K por 7 h e passou a ser denominado de compósito fibra natural de algodão/ZrO₂, FZ.

2.2.4 Adsorção do Fosfato sobre o Compósito FZ

2.2.4.1 Método de batelada

O método de batelada foi usado na obtenção das isotermas de tempo e concentração na adsorção de fosfato pelo compósito FZ. Neste método 0,100 g do compósito FZ foi disperso em 50,0 mL de solução de H_3PO_4 em frasco fechado. O frasco foi então colocado em uma mesa agitadora orbital em ambiente termostaticado a 298 ± 1 K e o sistema foi agitado por um tempo determinado. Uma alíquota da fase líquida foi retirada para análise espectrofotométrica de fosfato pelo método do ácido ascórbico²¹ e o número de moles fixos de fosfato por grama de adsorvente, (N_f), para cada ponto foi determinado pela aplicação da equação:

$$N_f = (N_i - N_s) / m,$$

na qual, N_i e N_s são os números de moles de fosfato inicialmente adicionados e do sobrenadante no estado de equilíbrio com a fase sólida, respectivamente, e m a massa (em gramas) do adsorvente.

2.2.4.2 A influência do tempo

Para a determinação do tempo necessário para que o compósito FZ atinja o máximo de adsorção de fosfato, foram realizadas isotermas, pela técnica de batelada. A isoterma foi obtida mantendo-se a concentração de fosfato constante em estudo (50,0 mL de uma solução $20,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de ácido fosfórico) e variando-se o tempo de contato da solução com o compósito FZ de 0,5 a 10 horas.

2.2.4.3 A influência da concentração

Com o tempo de contato pré-determinado (veja item I.2.4.2) e fixo em 6 horas, variou-se a concentração da solução de ácido fosfórico de $5,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tendo-se o volume de solução fixo em 50,0 mL.

2.2.5 Preparação do Compósito Fibra Natural de Algodão/ZrO₂/Fosfato

A imobilização de fosfato na superfície do compósito FZ foi obtida pela dispersão de 0,100 g de FZ em 50,0 mL de uma solução $15,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fosfórico. A mistura foi agitada por 6 h a $298 \pm 1 \text{ K}$. O material obtido foi filtrado por sucção, lavado exaustivamente com água e seco a 353 K, obtendo-se o compósito fibra natural de algodão/ZrO₂/Fosfato, FZP.

2.2.6 Caracterização

2.2.6.1 Análises químicas

A quantidade de óxido de zircônio incorporado no compósito FZ foi determinada pela calcinação de 2,0 g do material FZ a 1173 K por 16 h e o resíduo foi pesado como ZrO₂. A análise foi realizada em triplicata.

A quantidade de fosfato imobilizado sobre o compósito FZ foi determinada através das isotermas de adsorção em solução de ácido fosfórico a 298 K.

2.2.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos do material prensado em disco com KBr a 1% (em massa) em um espectrofotômetro FT-IR Shimadzu, modelo 8300. Os espectros foram registrados após 200 acumulações com uma resolução de 4 cm^{-1} .

2.2.6.3 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia de varredura foram obtidas pela deposição do compósito sobre uma fita de carbono condutora com dupla face (3M™) previamente fixada sobre um suporte de latão. A amostra foi recoberta com um filme condutor de grafite utilizando-se a técnica de deposição em um metalizador Balzers, modelo MED 020. O microscópio eletrônico utilizado foi um JEOL JSM 6360LV conectado a um detector de elétrons secundários da Noran System Six, para analisar a energia dispersiva de raios-X.

2.2.6.4 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando-se um difratômetro Shimadzu XRD-7000 com as seguintes condições: a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 0,154\text{ nm}$) a 30 kV, uma corrente de 20 mA e uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} .

2.2.6.5 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas dos materiais FNAT, FZ e FZP foram obtidas em um analisador termogravimétrico da TA Instruments, modelo TA-5100, com módulo TGA-2050, aquecendo-se as amostras num intervalo de temperatura de 313 a 1173 K a uma velocidade de aquecimento de 5 K min^{-1} , sob fluxo de argônio de 100 mL min^{-1} .

2.2.6.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X foram realizadas em um espectrofotômetro McPherson Esca-36, com radiação $K\alpha$ do alumínio (1486,6 eV) como fonte de excitação. A pressão foi mantida em $2,66 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ e a calibração foi feita com base na energia de ligação do nível 1s do carbono de hidrocarboneto em 284,6 eV^{22,23}. As razões atômicas foram calculadas pela integração das áreas sob os respectivos picos, corrigidas pelo fator de transmissão do analisador, pela seção transversal de fotoionização e considerando-se o caminho médio livre como função da energia cinética^{24,25}.

2.2.6.7 Ressonância magnética nuclear de ^{31}P de sólido

O espectro RMN de ^{31}P da amostra sólida de FZP foi obtido pela técnica de polarização cruzada com rotação em ângulo mágico, onde a amostra é rotacionada no ângulo de $54,7^\circ$ em relação ao campo aplicado e que serve para anular ou reduzir a interação anisotrópica da amostra^{26,27} na temperatura ambiente. Utilizou-se uma seqüência de pulsos com intervalo de 2 s, tempo de contato de 1 ms e tempo de aquisição de 11 ms. A medida foi realizada em um espectrômetro Bruker modelo AC 300P, operando a 121 MHz e o ácido fosfórico 85% ($\delta = 0 \text{ ppm}$) e fosfato de amônio ($\delta = 0,8 \text{ ppm}$) foram utilizados como padrão

primário e secundário, respectivamente, para a calibração da escala de deslocamento químico.

2.2.6.8 Espectroscopia na região do visível

As leituras na região do visível foram realizadas com um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu, modelo 1203. Foram utilizadas cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico.

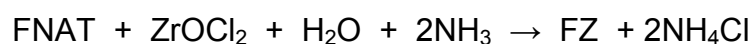
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.3.1 Tratamento da Fibra Natural de Algodão

O tratamento da fibra natural de algodão com NaOH, à quente, foi necessário para a remoção da lignina, das resinas e das gorduras naturais, deixando as fibras de algodão brancas e hidrofílicas. Este procedimento foi repetido quatro vezes. Em seguida o algodão foi lavado com solução de ácido clorídrico para remover o excesso de base e, finalmente, lavada com bastante água até pH constante. O material obtido desta forma foi denominado de fibras naturais de algodão tratadas, FNAT.

2.3.2 Preparação do Compósito FZ

A incorporação do óxido de zircônio sobre a superfície das fibras pode ser descrita pela seguinte reação:



A síntese da fibra de algodão modificada com óxido de zircônio foi feita em duas etapas (conforme descrito em II.2.3). Na primeira etapa, reagiram-se as fibras de algodão com oxicloreto de zircônio dissolvido em água. Nesse tratamento, os grupos hidroxila da celulose reagiram com reagente precursor formando um composto intermediário conforme mostrado na Figura 2.

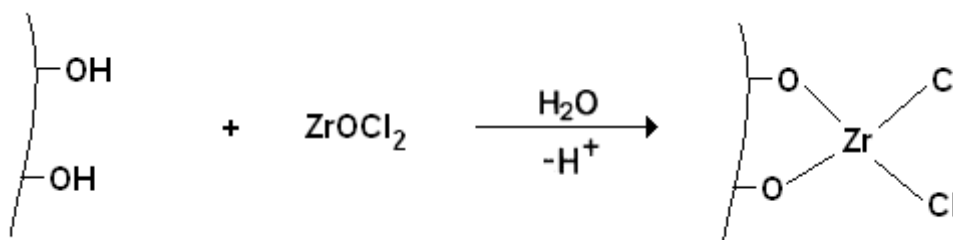


Figura 2 - Esquema de formação do composto intermediário na reação de preparação do composto FZ.

Numa segunda etapa, como mostra a Figura 3, a fibra de algodão modificada com o composto intermediário foi tratada com amônia gasosa. Com esse tratamento obteve-se como produto o composto fibra natural de algodão/ ZrO_2 , FZ, e cloreto de amônio que foi retirado das fibras após exaustiva lavagem com água.

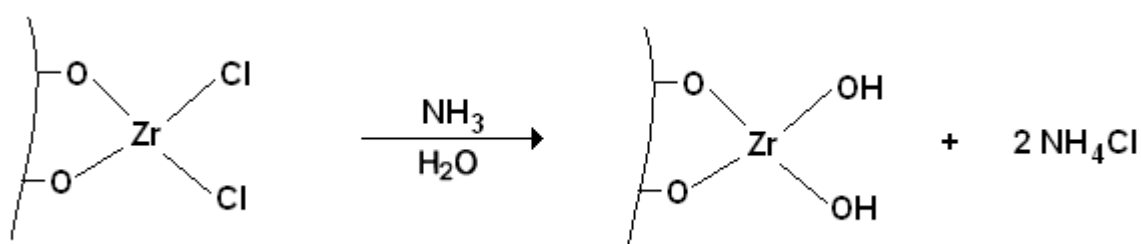


Figura 3 - Tratamento do composto intermediário com amônia gasosa para a obtenção do composto FZ.

2.3.3 Adsorção de Fosfato sobre o Compósito FZ

2.3.3.1 A influência do tempo

A capacidade de adsorção do compósito FZ foi avaliada em relação ao tempo de contato do material FZ com a solução de ácido fosfórico, uma vez que o tempo necessário para atingir a capacidade máxima de adsorção seria utilizado para a preparação do compósito FZP (veja item II.2.5).

A solução de $20,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fosfórico utilizada apresentou pH 4,0 e nesse pH, a espécie predominante em solução é o $\text{H}_2\text{PO}_4^{-28}$.

Como pode ser visto pela Figura 2, o tempo de contato necessário para se atingir a adsorção máxima de fosfato pelo compósito FZ foi de 4 h e a quantidade máxima de adsorção foi de $0,78 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$. Os valores de N_f , utilizados na construção do gráfico da Figura 4 são média de três valores obtidos pela realização de três isotermas independentes.

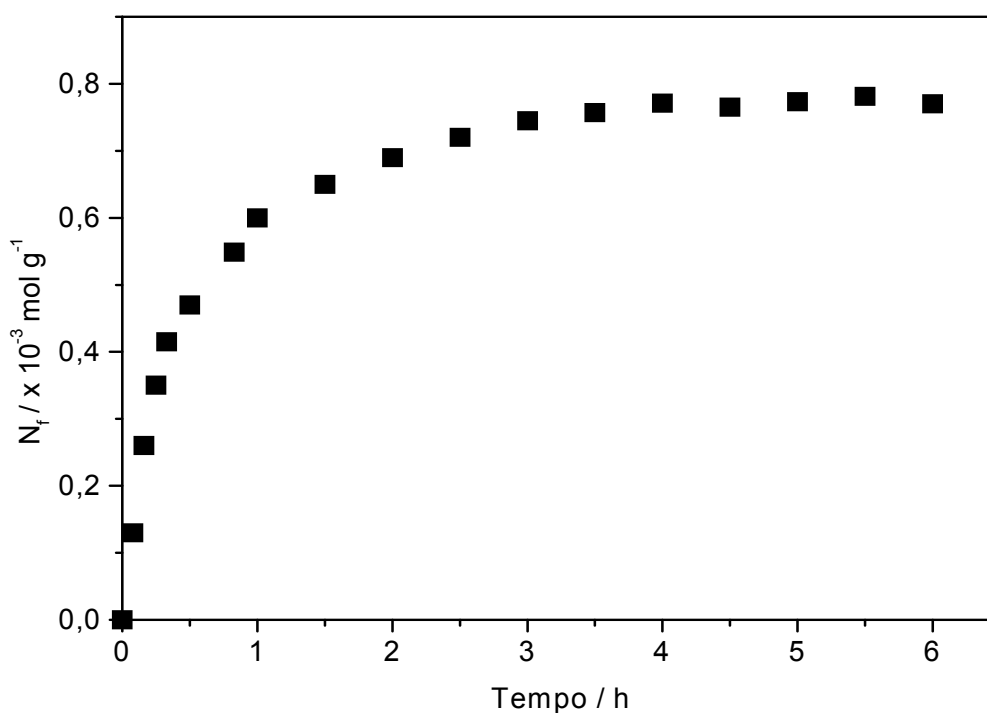


Figura 4 - Curva da adsorção de fosfato pelo compósito FZ em função do tempo.

2.3.3.2 A influência da concentração

A isoterma de adsorção de fosfato com a variação de concentração foi necessária para se determinar a concentração de saturação do compósito FZ, num tempo previamente determinado de 6 h. A Figura 5 mostra o resultado obtido.

O valor máximo de adsorção de fosfato foi de $0,78 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ obtido na concentração de $8,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fosfórico. Os valores de N_f , utilizados na construção do gráfico da Figura 5 resultaram da média de três valores obtidos pela realização de três isotermas independentes.

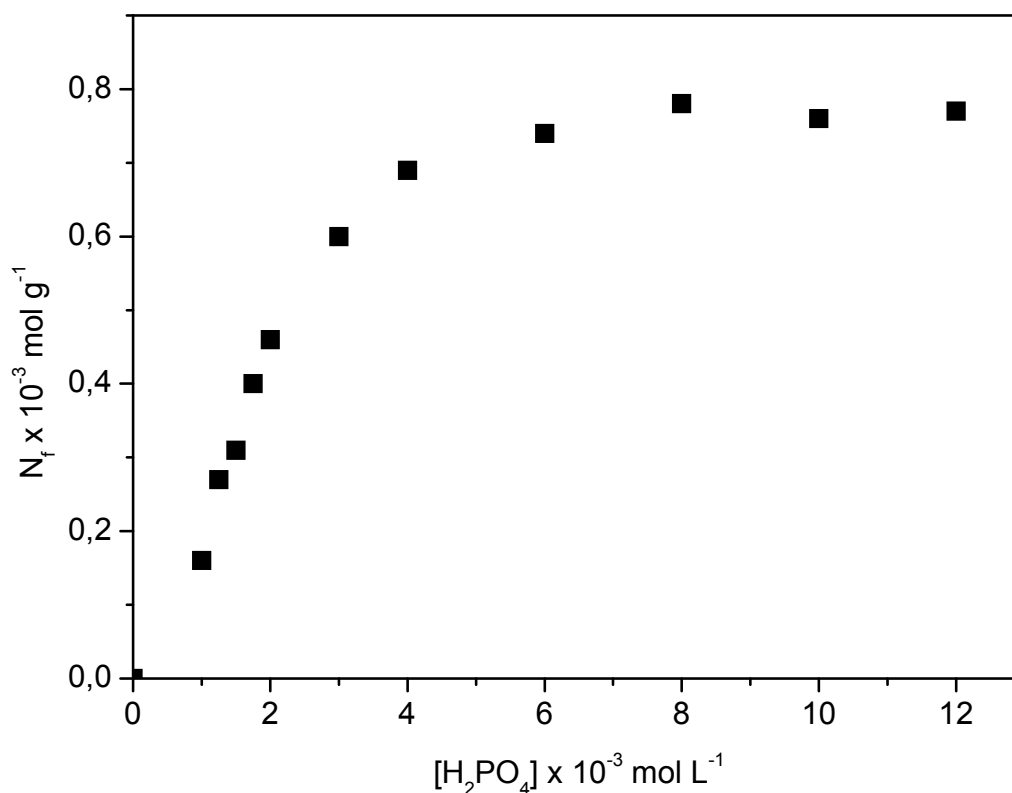


Figura 5 - Curva de adsorção de fosfato pelo compósito FZ mantendo-se o tempo de 6 h e a temperatura de $298 \pm 1 \text{ K}$.

2.3.4 Preparação do Compósito FZP

O estudo da adsorção de fosfato pelo compósito FZ possibilitou obter as melhores condições para a preparação do compósito fibra natural de algodão/ZrO₂/Fosfato, FZP. Assim, a preparação descrita no item II.2.5 foi proposta com o objetivo de se obter o máximo de adsorção de fosfato pelo compósito FZ.

2.3.5 Análise Química dos Compósitos FZ e FZP

O teor de ZrO₂ imobilizado sobre a fibra natural de algodão no compósito FZ foi de 7,48% (m/m), o que corresponde a $0,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$.

A quantidade de fosfato incorporado na superfície do compósito FZ foi determinada por meio de isotermas de adsorção com solução de ácido fosfórico a 298 K (Figura 5 do item II.3.2.2), onde o valor máximo adsorvido foi de $0,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$, em um intervalo de tempo de 6 h.

2.3.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A Figura 6 mostra os espectros na região de infravermelho para as fibras naturais de algodão tratadas, FNAT (curva A) e para os compósitos FZ (curva B) e FZP (curva C).

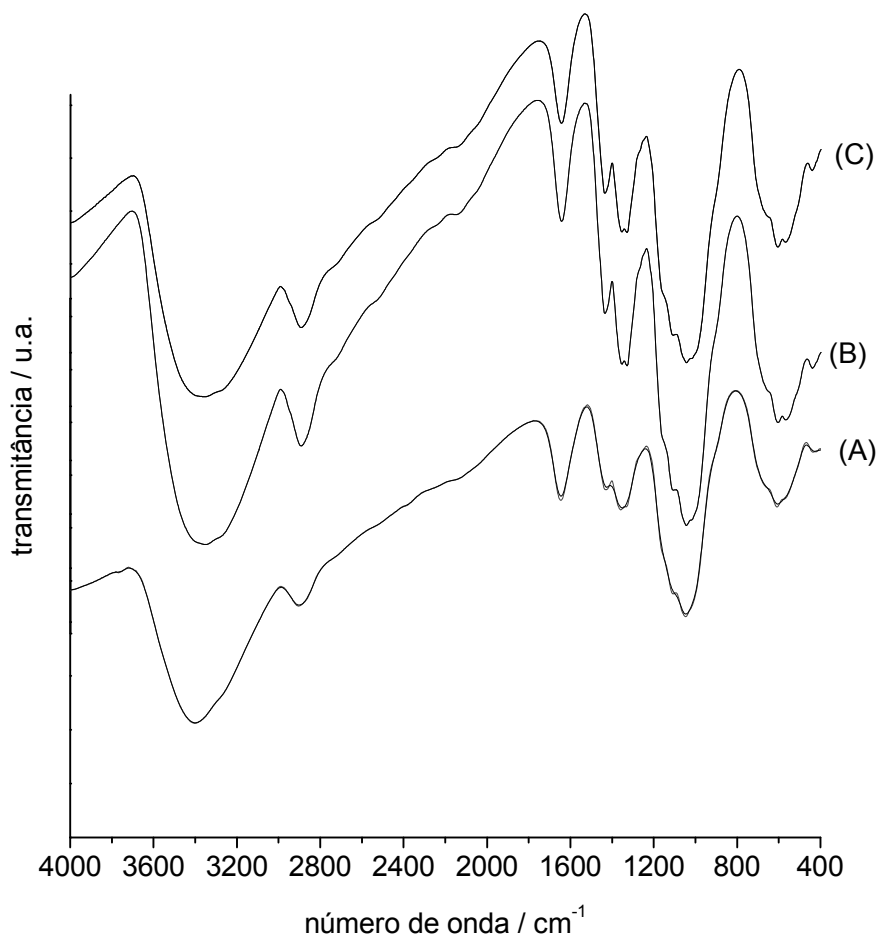


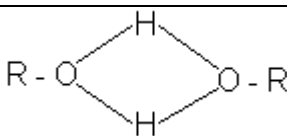
Figura 6 - Espectros de infravermelho da FNAT (curva A) e dos compósitos FZ (curva B) e FZP (curva C).

No espectro da FNAT (curva A) da Figura 6, as bandas na região de 3400 a 3300 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento vibracional dos grupos alcoólicos nos grupos CHOH e CH₂OH, presentes na cadeia polimérica da celulose. A banda de absorção observada na região de 3000 – 2500 cm⁻¹ pode ser atribuída à presença de fortes ligações de hidrogênio entre grupos alcoólicos^{29,30} na celulose.

A Tabela 2 mostra as bandas características de absorção da celulose pura³⁰ observadas na região de 4000 a 400 cm⁻¹. Um detalhamento preciso das bandas de absorção com o grupo responsável por ela não foi

possível em virtude da sobreposição das bandas, isto acontece quando grupos diferentes absorvem em regiões muito próximas no espectro.

Tabela 2 - Bandas características da celulose no IV.

3400 cm^{-1} 3350 cm^{-1} 3300 cm^{-1}	-CHOH e -CH ₂ OH
3000 cm^{-1} 2500 cm^{-1}	
2967 cm^{-1} 2851 cm^{-1} 2907 cm^{-1}	-CHOH
2967 cm^{-1} 2851 cm^{-1} 2907 cm^{-1}	CH e CH ₂ grupos Alifáticos
1200 cm^{-1} 1450 cm^{-1}	-CH ₂ OH
1100 cm^{-1} 1200 cm^{-1}	-C-O de álcoois
As bandas observadas abaixo de 1000 cm^{-1} são geralmente associadas à absorção de grupos alcoólicos.	

Comparando-se os espectros da FNAT (curva A) com o dos compósitos FZ (curva B) e FZP (curva C), verifica-se um leve aumento na definição das bandas nas regiões de 435 e 457 cm^{-1} . Conforme a literatura^{31,32} estas bandas podem ser atribuídas ao modo de estiramento de ligação Zr-O.

No espectro do compósito FZP (curva C) não é possível a observação do modo assimétrico $\nu(\text{P-O})$, que normalmente ocorre entre 1033 e 1010 cm^{-1} e do estiramento simétrico da ligação P-O³³⁻³⁶ desse grupamento em

1116 e 970 cm^{-1} . Essas bandas podem estar encobertas sob as bandas de absorção da ligação C-O dos grupos alcoólicos da celulose, as quais ocorrem nas mesmas regiões.

O espectro da FNAT na região do infravermelho é muito similar aos espectros dos materiais FZ e FZP. Isto pode ser explicado pela pequena quantidade dos novos grupos funcionais ligados na superfície da fibra quando comparados aos grupos funcionais pré-existentes na fibra natural de algodão.

2.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A imagem da fibra natural de algodão tratada, apresentada na Figura 7A, mostra as fibras de algodão tratadas torcidas e a sua superfície com um aspecto liso. A Figura 7B, mostra a imagem do compósito FZ. Neste material as fibras apresentam-se recobertas com o ZrO_2 altamente disperso em camadas relativamente lisas. A imagem revela que o ZrO_2 foi incorporado sem destruir a estrutura da fibra de algodão.

A imagem de mapeamento por EDS do compósito FZP, apresentada na Figura 7C, é a somatória das imagens de mapeamento dos átomos de oxigênio (pontos azuis) e dos átomos de zircônio e fósforo (pontos vermelhos). Como pode ser comprovado pela imagem, os átomos de zircônio e fósforo estão altamente dispersos sobre a fibra e nenhuma evidência de ilhas ou aglomerados pode ser detectada, dentro da ampliação utilizada. A linha de emissão utilizada foi a de 2,05 KeV e portanto, tanto os átomos de zircônio quanto os de fósforo podem ser detectados (P $K\alpha$ = 2,06 e Zr $L\alpha$ = 2,04 KeV)³⁷.

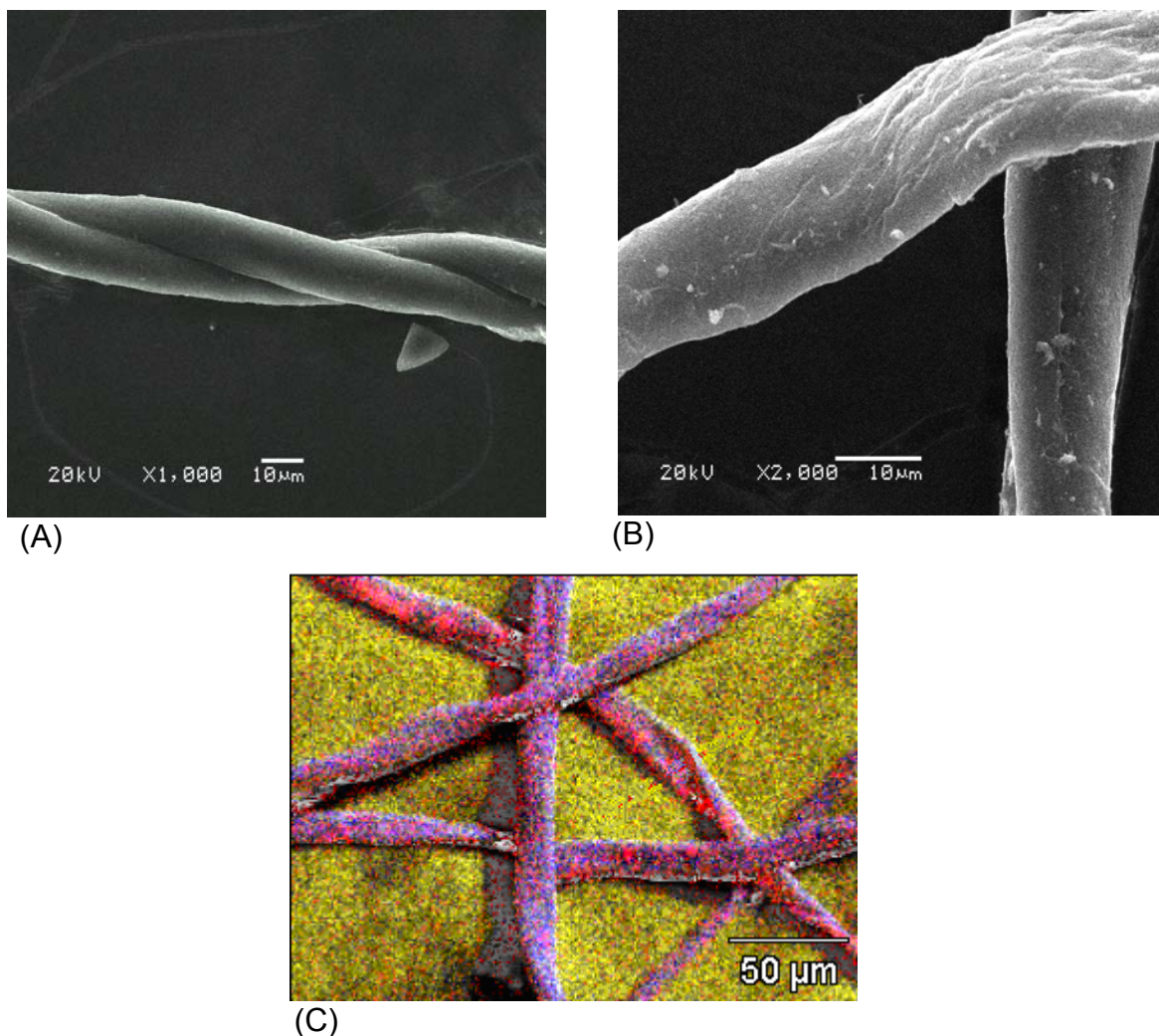


Figura 7 - Imagens de MEV da FNAT (A), do compósito FZ (B) e mapeamento de oxigênio, zircônio e fósforo do FZP por EDS (C).

2.3.8 Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X das fibras naturais de algodão tratadas e dos compósitos FZ e FZP são mostrados na Figura 8.

A macroestrutura do algodão é constituída por agrupamentos de fibras que se posicionam paralelamente, resultando em regiões cristalinas e amorfas³⁸. Como pode ser observado nos difratogramas não há qualquer alteração nas regiões cristalinas da celulose original. Isto nos leva a concluir que o óxido de zircônio e o fosfato de zircônio foram incorporados nas regiões amorfas da celulose e que estes óxidos são também de natureza amorfa.

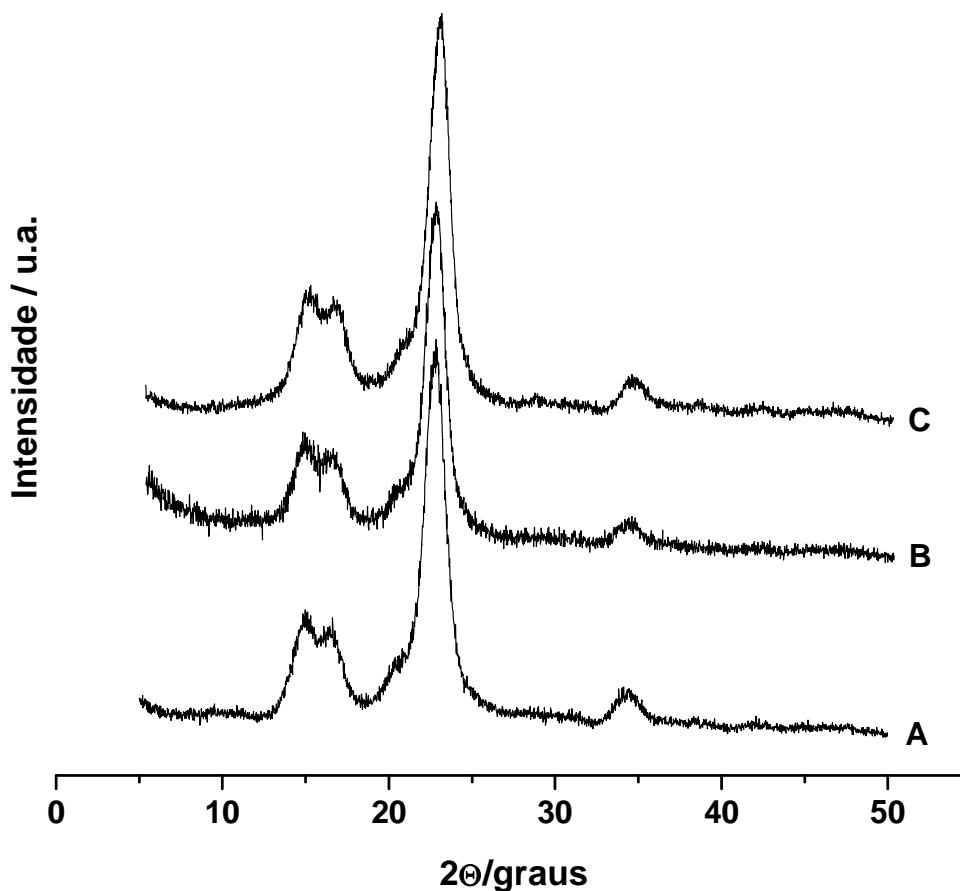


Figura 8 - Difratoogramas de raios-X da FNAT (A) e dos compósitos FZ (B) e FZP (C).

2.3.9 Termogravimetria

Com a finalidade de obter informações sobre a estabilidade térmica dos compósitos FZ e FZP foram realizadas análises termogravimétricas. A Figura 9 mostra os perfis das curvas obtidas para as fibras naturais de algodão tratadas (Curva A) e para os compósitos FZ (curva B) e FZP (curva C).

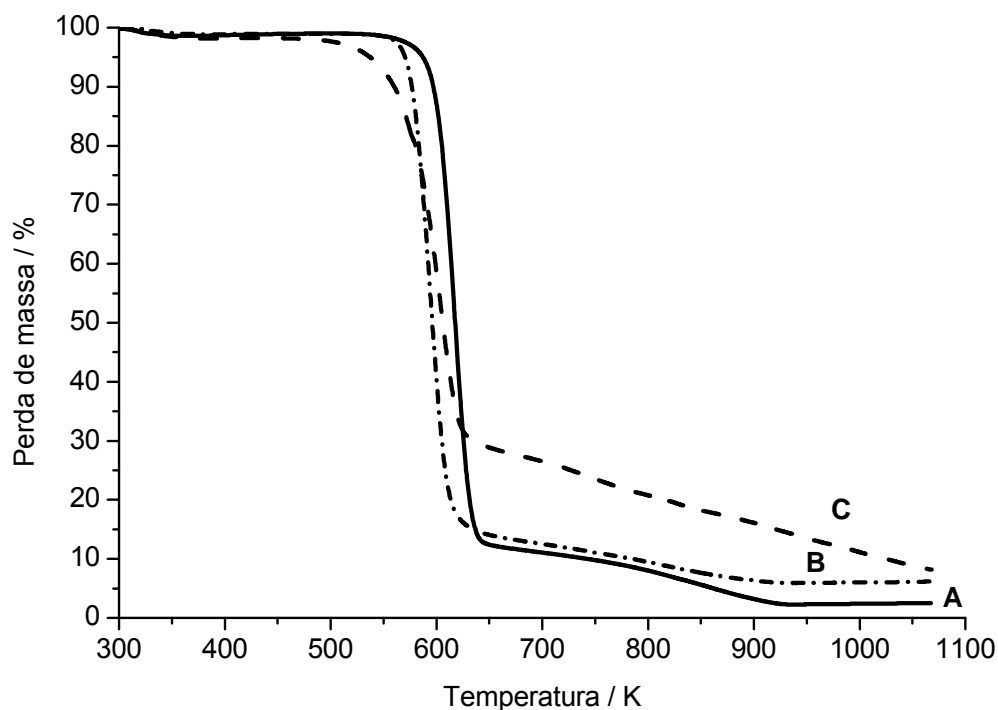


Figura 9 - Curva termogravimétrica da FNAT (curva A) e dos compósitos FZ (curva B) e FZP (curva C).

Observa-se nos termogramas um decréscimo de massa de 2,3% para FNAT (curva A) e para o compósito FZ (curva B) até 570 K e de 2,8% para o compósito FZP (curva C) até 470 K, o qual corresponde à perda de água de hidratação. Na região de 570 a 650 K, foi observado um grande decréscimo na massa, correspondente a oxidação da matéria orgânica de 85 % para a FNAT (curva A) e para o compósito FZ (curva B) e 76% para o compósito FZP (curva C) na faixa de temperatura de 470 a 650 K. Uma terceira perda de massa é observada na faixa de 650 a 1070 K para o compósito FZP (curva C), correspondendo à transformação do grupo hidrogenofosfato em espécie pirofosfato, quando submetido a um tratamento térmico nessa região de temperatura por perda de água estrutural^{10,33,39}. A perda de massa observada na faixa de 650 a 900 K para o compósito FZ e para a FNAT corresponde a um segundo processo de oxidação da matéria orgânica dos biopolímeros.

2.3.10 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

A Tabela 3 mostra os dados da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X para os materiais FNAT, FZ e FZP.

Os picos de energia de ligação do carbono 1s da FNAT e dos materiais FZ e FZP foram observados em 284,6 eV.

Para os materiais FNAT, FZ e FZP foram observados picos de energia de ligação do nível 1s do oxigênio, $O_{(i)}$, entre 532,3 e 533,3 eV, os quais correspondem aos átomos de oxigênio do anel da D – glicopiranosose da celulose^{23,40}. O outro pico de energia de ligação do nível 1s do oxigênio, $O_{(ii)}$, para o FZ e o FZP, com valores de energia de ligação de 530,4 e 530,6 eV, correspondem ao átomo de oxigênio ligado ao átomo de zircônio ($O_{(ii)}$), na superfície da fibra de algodão, o que pode ser comprovado pelo valor da energia de ligação do O 1s, $O_{(ii)}$, para o ZrO_2 , que se observa em 530,9 eV⁴¹.

Os valores da energia de ligação do Zr $3d^{5/2}$ observados para o compósito FZ (182,3 eV) e para a fase pura de ZrO_2 (182,2 eV)⁴¹ são muito próximos. No caso do FZP foi observado um aumento da energia de ligação do Zr $3d^{5/2}$ para 183,4 eV, o que se deve provavelmente a forte polarização da ligação Zr – O causada pela coordenação do ânion fosfato com o íon zircônio⁴².

Comparando-se a energia de ligação P 2p do compósito FZP, 133,3 eV, com a das amostras de fosfatos Na_3PO_4 (132,2 eV), Na_2HPO_4 (133,0 eV) e NaH_2PO_4 (134,1) e com o P elementar (129,9 eV)⁴¹ podemos dizer que estes valores sugerem que a espécie de fosfato presente no compósito FZP seja o HPO_4^{-2} .

A razão atômica Zr/P para o compósito FZP, obtida pelo XPS, foi igual a 0,90, o que sugere que cada átomo de zircônio superficial deve estar ligado a um grupo hidrogenofosfato.

2.3.11 Ressonância magnética nuclear de ^{31}P de sólido

A Figura 10 mostra o espectro de RMN de ^{31}P de sólido do compósito FZP. O espectro mostra um pico principal a -22 ppm e dois outros, de menor intensidade, a -14 ppm e -27 ppm.

Tabela 3 - Energias de ligação (eV) obtidas por análise de XPS.

Amostras	C 1s	O 1s		Zr 3d^{5/2}	P 2p
		O_(i)	O_(ii)		
FNAT	284.6 ^a	533,3			
FZ	284,6	532,8	530,4	182,3	
FZP	284,6	532,3	530,6	183,4	133,3
ZrO ₂ ^b			530,9	182,2	
Na ₃ PO ₄ ^b					132,2
Na ₂ HPO ₄ ^b					133,0
NaH ₂ PO ₄ ^b					134,1
P ^b					129,9

^a Energia de ligação (eV); ^b Referência 41.

O espectro de RMN ^{31}P do hidrogenofosfato de zircônio amorfo, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, consiste de um pico principal em -22 ppm, um pico menor em -14 ppm e um terceiro pico em -27 ppm⁴³⁻⁴⁶.

Comparando os valores de deslocamento químicos encontrados no compósito FZP (Figura 10) com as espécies de fosfatos de zircônio amorfas citadas na literatura, a espécie de fosfato adsorvida provavelmente deve ser o hidrogenofosfato, HPO_4^{-2} e os picos são alargados devido ao fosfato de zircônio, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, formado na superfície ser de natureza amorfa^{46,47}.

O pico observado a $-0,7$ ppm no espectro do FZP pode, provavelmente, ser atribuído à espécie dihidrofosfato, (H_2PO_4^-) que pode estar adsorvida sobre a superfície da fibra⁴⁸.

Pelos dados obtidos na caracterização do compósito FZP podemos supor que a imobilização do grupo hidrogenofosfato sobre a superfície do compósito FZ se faça de acordo com a Figura 11.

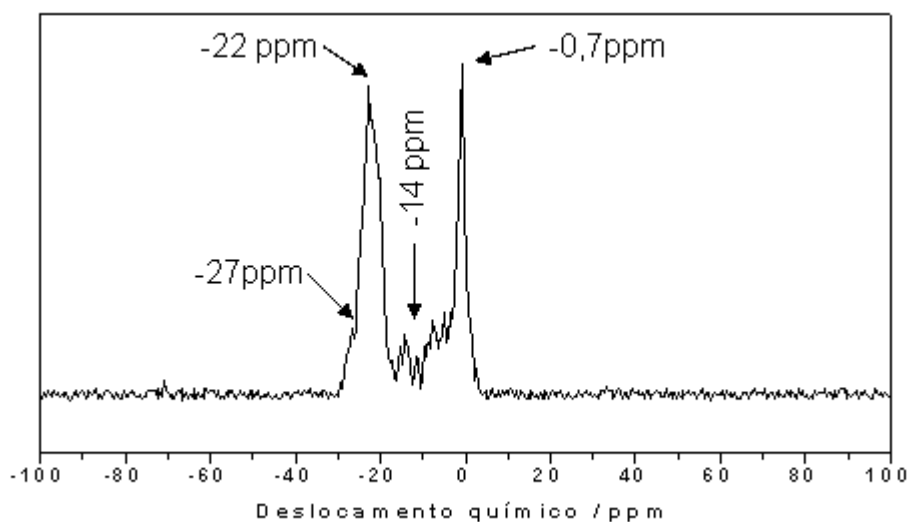


Figura 10 - Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{31}P de sólido do compósito FZP.

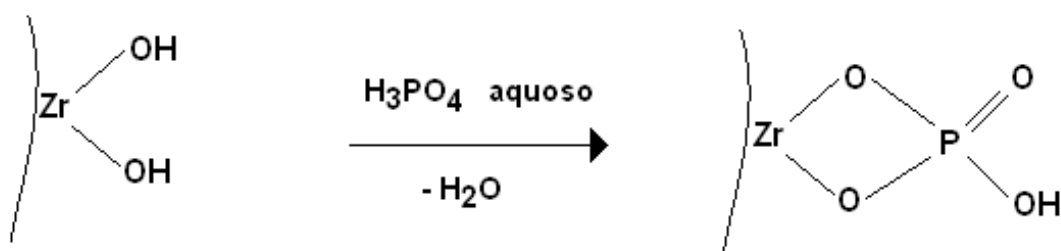


Figura 11 - Esquema da imobilização dos grupos fosfato sobre a superfície do compósito FZ.

2.4 CONCLUSÕES

Devido ao desenvolvimento de um método de ativação dos grupos hidroxilas das fibras naturais do algodão o material FZ pode ser facilmente preparado utilizando-se $ZrOCl_2$ como reagente precursor.

A quantidade de óxido de zircônio incorporada na fibra de algodão foi de 7,48% em massa, um resultado bastante interessante, quando comparado com compósitos semelhantes em microcelulose, os quais apresentaram quantidades de 5,2%⁴⁸ e 6,7%⁴⁹ (m/m).

As análises de raios-X mostraram que o óxido de zircônio e o fosfato de zircônio, dispersos nas fibras naturais de algodão, são de natureza amorfa.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura e o mapeamento por EDS mostraram uma dispersão uniforme do óxido de zircônio e do fosfato de zircônio sobre a superfície das fibras naturais de algodão.

Os resultados das análises termogravimétricas mostraram que a presença do fosfato de zircônio na superfície da fibra natural de algodão reduziu a estabilidade térmica da fibra.

O compósito FZP apresentou um limite de saturação de fosfato na superfície de $0,78 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$.

O espectro de RMN de ^{31}P de sólido do compósito FZP indica que a espécie de fosfato adsorvida na superfície das fibras é o HPO_4^{2-} .

A análise de XPS dos materiais mostrou que o átomo de zircônio está ligado ao oxigênio na superfície da fibra no compósito FZ e, pela comparação da energia de ligação P 2p do compósito FZP com a das amostras de fosfatos, pode-se dizer que a espécie de fosfato presente no compósito FZP seja o HPO_4^{2-} .

2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1)PASSOS, S. M. G. **Algodão, Instituto Campineiro de Ensino Agrícola**, Campinas, 1977.
- 2)GUSHIKEM, Y.; TOLEDO, E. A. Preparation of Oxide-Coated Cellulose Fiber. In: **Polymer Interfaces and Emulsions**, New York: ed. Kunio Esumi, Marcel Dekker Inc., p.509-533, 1999.
- 3)RODRIGUES FILHO, U. P.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, M. C.; CACHICHI, R. C. **Composite membranes of cellulose acetate and zirconium dioxide: Preparation and study of physicochemical characteristics.** *Chem. Mater.*, v. 8, n. 7, p. 1375-1379, 1996.
- 4)PAVAN, F. A.; FRANCISCO, M. S. D.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. **Adsorption of phosphoric acid on niobium oxide coated cellulose fiber: Preparation, characterization and ion exchange property.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 16, n. 4, p. 815-820, 2005.
- 5)CASTRO, S. C.; TOLEDO, E. A.; GUSHIKEM, Y. **Antimony(III) oxide film on a cellulose fiber surface: Preparation and characterization of the composite.** *J. Colloid Interface Sci.*, v. 225, n. 2, p. 455-459, 2000.
- 6)BORGIO, C.A.; LAZARIN, M. A.; KHOLIN, Y. V.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. **The ion exchange properties and equilibrium constants of Li⁺, Na⁺ and K⁺ on zirconium phosphate highly dispersed on a cellulose acetate fibers surface.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 15, n. 1, p. 50-57, 2004.
- 7)PULEO, A. C., PAUL, D. R., KELLEY, S. S. **The effect of degree of acetylation on gas sorption and transport behavior in cellulose-acetate.** *J. Membr. Sci.*, v. 47, n. 3, p. 301-332, 1989.
- 8)EGDAR, K. J., BUCHANAN, C. M., RUNDQUIST, P. A., SEILER, B. D., SHELTON, M. C., TINDALL, D. **Advances in cellulose ester performance and application.** *Prog. Polym. Sci.*, v. 26, n. 9, p. 1605-1688, 2001.
- 9)ASAKA, K. **Electrochemical properties of asymmetric cellulose-acetate membranes.** *J. Membr. Sci.*, v. 52, n. 1, p. 57-76, 1990.
- 10)LÖSCHER, F.; RUCKSTUHL, T.; JAWOREK, T.; WEGNER, G.; SEEGER, S. **Immobilization of biomolecules on Langmuir-Blodgett films of regenerative cellulose derivatives.** *Langmuir*, v. 14, n. 10, p. 2786-2789, 1998.
- 11)LEDERER, M. **The perchlorate effect with metallo-cyanide complexes on cellulose anion exchange thin layers.** *Anal Chim. Acta*, v. 364, n. 1-3, p. 93-95, 1998.
- 12)SAKURAI, A.; ITOTH, M.; SAKAKIBARA, M.; SAITO, H.; FUJITA, M. **Citric acid production by *Aspergillus niger* immobilised on porous cellulose beads.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 70, n. 2, p. 157-162, 1997.

- 13)WALY, A.; ABDEL-MOHDY, F.A.; ALY, A.S.; HEBEICH, A. **Synthesis and characterization of cellulose ion exchanger. II. Pilot scale and utilization in dye heavy metal removal.** *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 68, n. 13, p. 2151-2157, 1998.
- 14)CHUNG, T.S.; LOT, K.; GOH, S.K. **Development of cellulose acetate membranes for bacteria immobilization to remove phenol.** *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 68, n. 10, p. 1677-1688, 1998.
- 15)GUSHIKEM, Y.; CAMPOS, E.A. **Cobalt(II) hematoporphyrin IX immobilized in a cellulose acetate niobium(V) oxide composite membrane: Preparation and oxygen reduction study.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, n. 3, p. 273-278, 1998.
- 16)CLEARFIELD, A. **Inorganic Ion Exchange Materials**, Boca Raton: CRC Press Inc., 1992.
- 17)BRITZ, D.; NANCOLLAS, G. H. **Thermodynamics of cation exchange of hydrous zirconia.** *J. Inorg. Nuclear Chem.*, v. 31, n. 12, p. 3861-&, 1969.
- 18)AMPHLETT, C. B.; MCDONALD, L. A.; REDMAN, M. J. **Synthetic inorganic ion-exchange materials .2. Hydrous zirconium oxide and other oxides.** *J. Inorg. Nuclear Chem.*, v. 6, n. 3, p. 236-245, 1958.
- 19)KRAUS, K. A., PHILIPS, H. O. **Adsorption on inorganic materials .1. Cation exchange properties of zirconium phosphate.** *J. Am. Chem. Soc.*, v. 78, n. 3, p. 694-694, 1956.
- 20)CLEARFIELD A. **Role of ion-exchange in solid-state chemistry.** *Chem. Rev.*, v. 88, n. 1, p. 125-148, 1988.
- 21)Standard Methods for the Examination of Wastewater, American Public Health Association, American Water Works association and Water Environment Federation, 18 ed., 1992, p. 4-146.
- 22)SWIFT, P. **Adventitious carbon - the panacea for energy referencing.** *Surf. Interf. Analysis*, v. 4, n. 2, p. 47-51, 1982.
- 23)DILKIS, A. Characterization of Polymer by ESCA in Developments in Polymer Characterization, J. V. Dawkins (ed.), vol.2, Londres: Applied Science Publisher Ltd., 1980, p. 145-171.
- 24)SCOFIELD, J. H. **Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487eV.** *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, v. 8, n. 2, p. 129-137, 1976.
- 25)POWELL, C. J. **Attenuation lengths of low-energy electrons in solids.** *Surf. Sci.*, v. 44, n. 1, p. 29-46, 1974.
- 26)ROSENTHAL, G. L.; CARUSO, J. **Photochemical behavior of metal-complexes intercalated in zirconium-phosphate.** *J. Solid State Chem.*, v. 93, n. 1, p. 128-133, 1991.

- 27) GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. *Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- 28) RAYNER-CANHAM, G.; OVERTON, T. The Group 15 Elements. In: _____. *Descriptive Inorganic Chemistry*. New York: W. H. Freeman and Company, 2006. cap. 15, p. 385-387.
- 29) SILVERSTEIN, M. R.; BASSLER, C. G.; MORRIL, C. T. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. p.203-222.
- 30) ZHBANKOV, R. G. Infrared spectra of cellulose and derivatives. New York: Consultants Bureau, 1966. p. 221-389.
- 31) NAVIO, J. A.; MACÍAS, M.; COLÓN, G.; SÁNCHEZ-SOTO, P. J.; AUGUGLIARO, V.; PALMESANO, L. **Combined use of XPS, IR and EDAX techniques for the characterization of ZrO₂-SiO₂ powders prepared by a sol-gel process.** *Appl. Surf. Sci.*, v. 81, n. 3, p. 325-329, 1994.
- 32) DIRÈ, S.; CAMPOSTRINI, R.; CECCATO, R. **Pyrolysis chemistry of sol-gel-derived poly(dimethylsiloxane)-zirconia nanocomposites. Influence of zirconium on polymer-to-ceramic conversion.** *Chem. Mater.*, v. 10, n. 1, p. 268-278, 1998.
- 33) BORTUN, A. I.; BORTUN, L. N.; CLEARFIELD, A. **A novel layered zirconium phosphate Zr₂O₃(HPO₄). Synthesis and characterization of properties.** *Solv. Extract. Ion Exchange*, v. 15, n. 2, p. 305-328, 1997.
- 34) CORBRIDGE, D. E. C.; LOWE, E. J. **The infra-red spectra of some inorganic phosphorus compounds.** *J. Chem. Soc.*, p. 493-502, 1954.
- 35) CORBRIDGE, D. E. C.; LOWE, E. J. **The infra-red spectra of inorganic phosphorus compounds .2. Some salts of phosphorus oxy-acids.** *J. Chem. Soc.*, p. 4555-4564, 1954.
- 36) NAKAMOTO, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2th ed., New York: Wiley Interscience, 1970.
- 37) GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, F. J. *Electron Microscopy and analysis*, London: Taylor & Francis, 2th ed., 1992, p.157.
- 38) YUNG, R. A., ROWELL, R. M. *Cellulose Structure, Modification and Hydrolysis*, New York: John Wiley Sons, 1986.
- 39) TURCO, M.; CIAMBELLI, P.; BEGNASCO, G.; LA GINESTRA, A.; GALLI, P.; FERRAGINA, C. **TPD study of NH₃ adsorbed by different phases of zirconium-phosphate.** *J. Catal.*, v. 117, n. 2, p. 355-361, 1989.
- 40) PERKIN-ELMER. *Handbook of Photoelectron Spectroscopy*. Jill Chastain (ed.), Minnesota, 1992.

- 41) COLON, J. L., THANKUR, D. S., YANG, C., CLEARFIELD, A., MARTIN, C. R. **X-ray photoelectron-spectroscopy and catalytic activity of alpha-zirconium phosphate and zirconium-phosphate sulfophenylphosphonate.** *J. Catal.*, v. 124, n. 1, p. 148-159, 1990.
- 42) ALBERTI, G., CONSTANTINO, U., MARLETTA, G., PUGLISI, O., PIGNATARO, S. **ESCA investigations of amorphous and crystalline zirconium acid phosphates.** *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 43, n. 12, p. 3329-3334, 1981.
- 43) NAKAYAMA H, EGUCHI T, NAKAMURA N, YAMAGUCHI S, DANJYO M, TSUHAKO M., *J. Mater. Chem.*, v. 7, n. 6, p. 1063-1066, 1997.
- 44) SHAFER, W., CAR, P. W., FUNKENBUSCH, E., PARSON, K. A. **Physical and chemical characterization of a porous phosphate-modified zirconia substrate.** *J. Chromatogr.*, v. 587, n. 2, p. 137-147, 1991.
- 45) BENHAMZA, H., BARBOUX, P., BOUHAOUSS, A., LIVAGE, J. F. **Sol-gel synthesis of $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$.** *J. Mater. Chem.*, v. 1, n. 4, p. 681-684, 1991.
- 46) HUDSON, M. J., WORKMAN, A. D. **High-resolution solid-state P-31 and SN-119 magic-angle spinning nuclear-magnetic-resonance studies of amorphous and microcrystalline layered metal(IV) hydrogenphosphates.** *J. Mater. Chem.*, v. 1, n. 3, p. 375-379, 1991.
- 47) HUDSON, M. J., WORKMAN, A. D., ADAMS, R. Y. W. **High-resolution solid-state P-31 and N-15 magic angle spinning nuclear-magnetic-resonance studies of amorphous and microcrystalline, layered metal (IV) hydrogenphosphates.** *Solid State Ionics*, v. 46, n. 1-2, p. 159-165, 1991.
- 48) DA SILVA, L. R. D., RODRIGUES, U. P., PEIXOTO, C. R. M., GUSHIKEM, Y. **Use of the composite cellulose-zirconium(IV) oxide in a chromium(VI) preconcentration in-line in a flow-injection analysis system.** *Química Nova*, v. 18, n. 4, p. 337-340, 1995.
- 49) BORGIO, C. A., GUSHIKEM, Y. **Zirconium Phosphate disperse on a cellulose fiber surface: Preparation, characterization, and selective adsorption of Li^+ , Na^+ , and K^+ from aqueous solution.** *J. Colloid Interface Sci.*, v. 246, p. 343-347, 2002.

CAPÍTULO III

ESTUDO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS COMPÓSITOS FIBRA NATURAL DE ALGODÃO/ZrO₂ E FIBRA NATURAL DE ALGODÃO/ZrO₂/FOSFATO

3.1 INTRODUÇÃO

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. Essa superfície é então neutralizada pela adsorção de íons ditos móveis. Ao colocarmos esta superfície em contato com uma solução de eletrólito há um deslocamento de íons móveis pelos íons da solução, adsorbatos, o que caracteriza o processo como sendo de troca-iônica. Estes íons podem ser cátions ou ânions conforme a natureza da carga na superfície do trocador. A natureza destas cargas superficiais depende do tipo de grupos existentes na superfície e do meio que os cerca. Grupos aniônicos serão trocadores de cátions e grupos catiônicos serão trocadores de ânions¹. Existem trocadores iônicos que podem ser trocadores aniônicos ou catiônicos de acordo com o pH do meio que estão imersos e por isso são chamados de anfotéricos, dentre esses está o óxido de zircônio(IV) hidratado²⁻⁴.

Os processos de adsorção e de troca-iônica são os métodos mais utilizados para a remoção de metais pesados e de substâncias tóxicas, assim o desenvolvimento e o estudo de diferentes tipos de adsorventes visando a obtenção de materiais com alta eficiência foram desenvolvidos nos últimos anos^{5,6}. Um grande número de diferentes materiais adsorventes contendo uma grande variedade de grupos funcionais ligados foram desenvolvidos, assim como o desenvolvimento de diferentes tipos de carbono ativados provenientes de diversas fontes de biomassa, estes na verdade muito populares. Entretanto estes materiais são de alto custo e de utilização restrita quando se pensa em utilizações em larga escala^{7,8}.

Atualmente uma especial atenção está sendo dirigida ao uso de adsorventes naturais como uma alternativa para o uso dos adsorventes convencionais, baseados nos pontos de vista ambiental e econômico^{7,8}. Os materiais naturais ou certos subprodutos oriundos da indústria ou da agricultura são disponíveis em larga escala e podem apresentar alto potencial adsorvente com baixíssimo custo. Devido ao seu baixo custo e a sua natureza estes materiais podem ser facilmente descartados após o seu tempo de utilização sem a necessidade de custosas regenerações ou complicados procedimentos de disposição final. A abundância e a disponibilidade de produtos provenientes da agricultura fazem destes excelentes fontes de materiais para o desenvolvimento de adsorventes de origem natural. Neste contexto a fibra de algodão se encaixa perfeitamente.

3.1.1 O Crômio

A principal fonte de crômio é a cromita, FeOCr_2O_3 , um óxido tipo spinel com Cr(III) em sítios octaédricos e ferro(II) em sítios tetraédricos¹. O crômio pode existir em estados de oxidação de -2 a +6. O Cr(III) e o Cr(VI) são os estados de oxidação mais comumente encontrados, e apresentam comportamentos bioquímicos distintos; enquanto o Cr(III) é um micronutriente essencial aos animais e seres humanos, o Cr(VI) é extremamente tóxico devido a sua ação mutagênica, carcinogênica e teratogênica quase sempre ligada a sua atividade redox¹.

Do ponto de vista de risco ao meio ambiente e à saúde humana o estado mais oxidado do crômio, Cr(VI), representa um perigo maior se levarmos em conta não apenas a toxidez como a frequência com que ocorre nos dejetos industriais.

Estudos de absorção de sais de Cr(VI) por mamíferos indicam que o Cr(VI) absorvido é reduzido a Cr(III) que, em excesso, vai ligar-se ao DNA das células podendo afetar a atividade da enzima polimerase durante a replicação do DNA e levando a problemas mutagênicos e carcinogênicos. Também é importante salientar que a absorção de íons Cr(VI) é bem maior que de íons

Cr(III), especialmente pela pele, pois os sítios de absorção na epiderme geralmente são catiônicos. Deve-se salientar aqui que os compostos de Cr(III) geralmente são catiônicos e os de Cr(VI) aniônicos. Os teores de Cr(VI) recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS), um órgão da Organização das Nações Unidas (ONU), em águas para diversos fins são¹:

- i) água para consumo humano: $[\text{Cr(VI)}] \leq 50 \mu\text{g L}^{-1}$;
- ii) água de irrigação: $[\text{Cr(VI)}] \leq 100 \mu\text{g L}^{-1}$;
- iii) piscicultura, rios, lagos, oceanos: $\leq 14 \mu\text{g L}^{-1}$.

Em termos de Brasil a Resolução N^o 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) do Ministério do Meio Ambiente, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e estabelece os padrões de lançamento de efluentes nestes. Assim, conforme esta Resolução temos os seguintes padrões:

- i) águas doces – classe 1: $[\text{Cr total}] \leq 0,05 \text{ mg L}^{-1}$;
- ii) águas salinas – classe 1: $[\text{Cr total}] \leq 0,05 \text{ mg L}^{-1}$;
- iii) lançamento de efluentes em corpos de água: $[\text{Cr total}] \leq 0,05 \text{ mg L}^{-1}$.
- iv) lançamento de efluentes em rede coletora de esgoto: $[\text{Cr total}] \leq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$
e $[\text{Cr(VI)}] \leq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

No item iv que se refere aos padrões para lançamento de efluentes na rede coletora no Estado do Paraná, eles devem obedecer além da Resolução N^o 357 do CONAMA a NBR 9800⁹.

Como as principais fontes de contaminação de Cr(VI) vem das indústrias de curtimento de couros, tintas, esmaltes, óleos anticorrosivos, ferramentas, aços, ligas especiais e cromagem de superfícies, os efluentes dessas indústrias necessitam ser tratados antes de serem despejados no meio ambiente devido ao alto teor de Cr(VI) que eles possuem, alguns destes efluentes podem chegar a ter teores elevados quanto $55000 \mu\text{g L}^{-1}$. Nesses casos de efluentes com altas concentrações os processos químicos de precipitação são

geralmente eficientes, no entanto no caso de tratamento de efluentes com baixos teores é que surge a necessidade premente no desenvolvimento de novos adsorventes eficientes e baratos e que proporcionem o menor impacto ambiental possível.

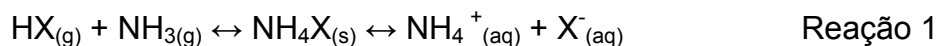
3.1.2 A Amônia

A amônia é um gás incolor na temperatura ambiente, que apresenta um odor extremamente forte e mais leve que o ar (densidade relativa ao ar igual a 0,5963). Apresenta pontos de fusão e ebulição de 195,30 K e 239,65 K, respectivamente, e é bastante solúvel em água¹⁰.

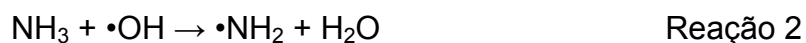
Devido às suas propriedades, a amônia apresenta vasta aplicação, dentre as quais pode-se destacar o seu uso como fonte de nitrogênio na fabricação de fertilizantes, agente neutralizador na indústria do petróleo e gás de refrigeração em sistemas industriais, pois seu alto poder refrigerante e baixo potencial de destruição do ozônio estratosférico tornam este gás adequado para ser usado em grandes máquinas de refrigeração industrial, evitando o uso dos compostos orgânicos clorofluorcarbonos, altamente danosos a nossa camada de ozônio atmosférico¹¹.

O papel desempenhado pela amônia atmosférica é de fundamental importância para a manutenção do meio ambiente, pois se trata de um composto capaz de tamponar, em determinada extensão, a acidez provocada por gases e partículas. Uma parte substancial dos ácidos atmosféricos gerados pela oxidação do SO₂ e NO_x é neutralizada pela amônia e os produtos finais são os sais de amônio, na forma de material particulado¹²⁻¹⁴. As reações de neutralização parecem ser, juntamente com as deposições seca e úmida, os meios de remoção mais comuns dos compostos ácidos na atmosfera. Como a amônia é muito solúvel em água, dissolve-se facilmente nas gotículas formadoras das nuvens¹⁵ e, além de aumentar seu pH, promove a conversão de espécies ácidas gasosas em aerossóis de sulfato e nitrato. Os aerossóis contendo amônio formam a fração de menor tamanho do material particulado atmosférico total¹⁶. Algumas estimativas apontam que a amônia emitida anualmente para a atmosfera

pode neutralizar até 32% da produção anual de H^+ proveniente de fontes naturais e antropogênicas¹⁷. A reação 1 descreve a representação geral desses processos de neutralização.



Outro processo de remoção da amônia atmosférica envolve sua fotólise, que ocorre pela ação da radiação solar em comprimentos de onda abaixo de 220 nm. Na troposfera, a amônia reage lentamente com radicais hidroxila ($\bullet OH$) produzindo radicais amina ($\bullet NH_2$), o que provavelmente ocorre segundo a reação 2^{18,19}, representada abaixo:



Em ambientes fechados, o maior problema da amônia para o homem é causado pelo vazamento nos sistemas de refrigeração, o que pode representar perigos aos trabalhadores do local. Entretanto, um fato positivo a ser mencionado, é que a amônia, mesmo em concentrações na faixa de dezenas de ppm, produz um odor extremamente desagradável, o que facilita a sua detecção pelo nariz humano²⁰. O valor limite de amônia que uma pessoa pode ser exposta durante 8 h de trabalho diário, sem causar danos à saúde, é de 30 ppm¹¹. Outro problema que ocorre em ambientes fechados está relacionado com a criação extensiva de animais²¹⁻²³, que é usualmente feita confinando-se em um determinado espaço vários animais. Como as fezes e urina são fontes de amônia, isso pode resultar em concentrações elevadas do composto na região respirável da atmosfera local. Portanto além de uma boa ventilação nesses locais, sistemas de detecção fáceis de operar, de baixo custo, de resposta rápida e que permitam avaliar os níveis deste gás em uma ampla faixa de concentrações são altamente desejáveis e necessários.

Tabela 1 - Estimativa das fontes e depósitos da amônia atmosférica.

<i>Fontes e sorvedouros</i>	<i>Quantidade de amônia (Tg N ano⁻¹)*</i>
Queima de combustíveis fósseis	2
Queima da biomassa	5
Superfície marinha	13
Resíduo de animal doméstico	32
Excremento humano	4
Emissões do solo	19
Deposição úmida	46
Deposição seca	10
Oxidação pelo radical OH	1

*1 Tg = 10¹² g; Referência [11]

Nos últimos 15 anos vem surgindo uma maior preocupação com as possíveis conseqüências no aumento das atividades antropogênicas, tais como queima de combustíveis fósseis e uso de fertilizantes nitrogenados, que liberam grandes quantidades de nitrogênio reativo para o ambiente, causando desequilíbrios no seu ciclo natural^{24,25}. As estimativas das fontes de emissão e do destino da amônia atmosférica estão mostradas na Tabela 1, onde podemos constatar que a queima da biomassa, a volatilização de resíduos animais e dos excrementos humanos também constituem importantes fontes de amônia^{11,26-36}.

Diversos métodos têm sido utilizados para a separação/especiação e/ou reutilização tanto do Cr(VI), em dejetos industriais e águas naturais, como da amônia gasosa na atmosfera e em recintos fechados. Dentre os processos mais utilizados está o processo de troca-iônica por ser um dos mais eficientes e baratos¹.

Neste capítulo são descritas as propriedades do composto FZ na adsorção de Cr(VI) e a do composto FZP na adsorção de amônia gasosa.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram todos de grau analítico e a água foi desmineralizada por um equipamento Milli-Q_{plus} da marca Milipore, apresentando uma resistividade de 18 MΩcm.

3.2.2 Adsorção de Cr(VI) sobre o Material FZ

Os estudos de adsorção foram realizados com o material FZ preparado conforme o procedimento anteriormente descrito no item II.2.3.

3.2.2.1 Método de batelada

O método de batelada foi usado para obtenção das isotermas de pH, tempo e concentração na adsorção de íons Cr(VI) pelo compósito FZ. Aproximadamente 0,100 g do compósito FZ foi imerso em 50 mL de solução de K₂Cr₂O₇ num erlenmeyer fechado. O frasco foi então colocado em uma mesa agitadora orbital em ambiente termostaticado em 298 ± 1 K. Após agitação por um tempo determinado, uma alíquota da fase líquida foi retirada para análise. A análise de Cr(VI) foi realizada pelo método da difenilcarbazida³⁷.

A quantidade de Cr(VI) adsorvida, em números de moles por grama de adsorvente, N_f, foi determinada pela aplicação da equação:

$$N_f = (N_i - N_s) / m,$$

na qual N_i e N_s são os números de moles de fosfato inicialmente adicionados e do sobrenadante no estado de equilíbrio com a fase sólida, respectivamente, e m é a massa (em gramas) do adsorvente.

3.2.2.2 A influência do pH

A influência da variação do pH da solução de Cr(VI) sobre a adsorção foi realizada pelo método da batelada, utilizando-se várias alíquotas de 50 mL de uma solução $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ com valores de pH variando na faixa de 1,0 a 9,0. Os valores de pH $< 4,0$ foram ajustados com uma solução de ácido clorídrico e os valores superiores a 4,0 foram ajustados com solução de NaOH. O tempo de adsorção utilizado foi de 8 horas para todas as soluções.

3.2.2.3 A influência do tempo

Para obtenção do tempo de contato necessário para que o compósito FZ atinja o máximo de adsorção, foram realizadas isotermas, pela técnica de batelada, mantendo-se a concentração de Cr(VI) constante (50,0 mL de uma solução $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e variando-se o tempo de contato da solução com o compósito FZ de 0,5 a 8 h. A solução de Cr(VI) utilizada neste experimento foi tamponada em pH = 4,0 com solução tampão de ftalato ácido de potássio e hidróxido de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K} / \text{KOH}$).

3.2.2.4 A influência da concentração

Com o tempo de contato fixo em 6 horas, variou-se a concentração da solução de Cr(VI) de $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tamponadas em pH = 4,0, tendo-se o volume de solução utilizado fixo em 50,0 mL.

3.2.3 Eficiência do Compósito FZ na Adsorção de Cr(VI)

A eficiência do compósito na adsorção de Cr(VI) foi verificada através do estudo de pré-concentração dos íons em coluna contendo FZ seguida de eluição dos íons. Uma coluna de vidro com 0,30 m de comprimento e 5 mm de diâmetro interno foi recheada com 0,73 g do material FZ e conectada a uma bomba peristáltica Milan BP-200. Através da coluna recheada com o compósito FZ uma solução aquosa ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em $\text{pH} = 4,0$ foi percolada numa vazão de $0,50 \text{ mL min}^{-1}$ durante 16 minutos. Em seguida a coluna foi lavada com água, na mesma vazão e tempo, e uma solução de NaOH $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foi eluída na mesma vazão e tempo pela coluna. Um volume de 8 mL da solução básica foi recolhido e o teor de Cr(VI) deslocado do compósito FZ foi determinado pelo método espectrofotométrico da difenilcarbazida³⁷. Em seguida água tamponada a $\text{pH} = 4,0$ foi utilizada para a regeneração da superfície do compósito dentro da coluna. O esquema da aparelhagem utilizada está representado na Figura 1.

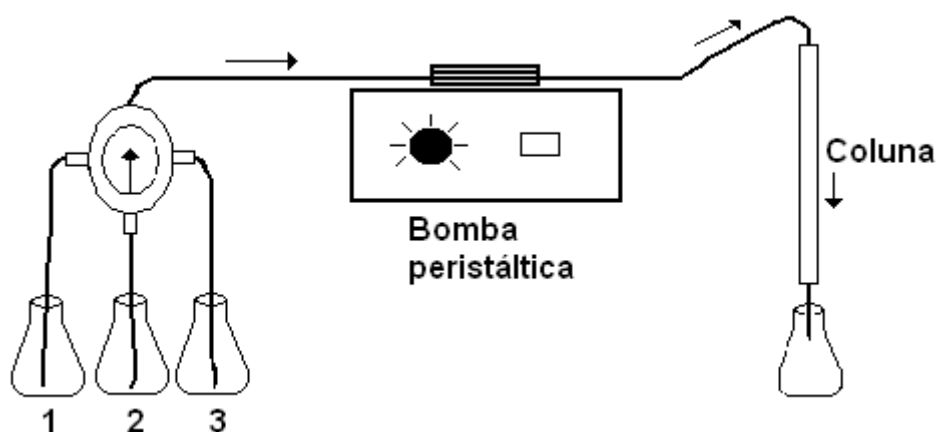


Figura 1 - Esquema da pré-concentração de Cr(VI), na qual, os frascos 1, 2 e 3 contêm: solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) tamponada a $\text{pH} 4,0$, solução de NaOH ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) e água tamponada a $\text{pH} 4,0$ respectivamente.

3.2.4 Adsorção de Gás Amônia pelo Compósito FZP

Uma porção de 1,0 g do compósito FZP foi submetida a uma atmosfera saturada de gás amônia por um tempo de 0,5 h, utilizando-se uma aparelhagem conforme o esquema representado na Figura 2. Em seguida, o excesso de gás amônia foi eliminado submetendo-se o material sob vácuo por 0,5 h a temperatura ambiente. O produto obtido foi um compósito denominado fibra natural de algodão/ZrO₂/Fosfato/NH₄⁺, FZPA.

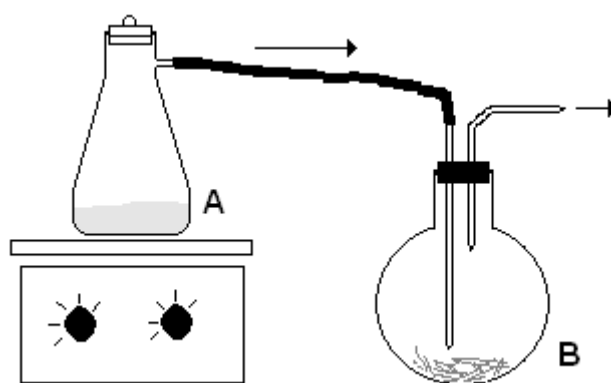


Figura 2 - Esquema da aparelhagem utilizada na adsorção de gás amônia pelo compósito FZP. Em (A) tem-se um gerador de gás amônia e em (B) o frasco com FZP.

O compósito FZPA foi tratado com uma solução de ácido clorídrico 0,01 mol L⁻¹ padrão e em seguida realizou-se uma titulação ácido-base para a determinação do teor de amônia deslocado pelo compósito.

3.2.5 Caracterização

3.2.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos conforme o item II.2.6.2.

3.2.5.2 Espectroscopia na região do visível

As leituras na região do visível foram realizadas conforme o item 2.2.6.8.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

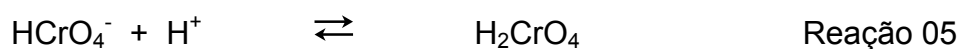
3.3.1 Adsorção de Crômio(VI) pelo Compósito FZ

3.3.1.1 A influência do pH

Estudos preliminares de adsorção de Cr(VI) com a FNAT demonstraram que este material não possui propriedades adsorventes.

Os experimentos de adsorção de Cr(VI) realizados em soluções aquosas a 298 K, usando a técnica de batelada, mostraram que a capacidade de adsorção depende do pH da solução, como pode ser visto na Figura 3. Verifica-se que a máxima adsorção ocorre no pH 2,0, onde a quantidade adsorvida de Cr(VI) foi de $1,56 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$. Este comportamento pode ser explicado pelo equilíbrio da espécie Cr(VI) em solução com a variação do pH. O comportamento termodinâmico do Cr(VI) em solução é o resultado da existência de várias reações químicas cujos equilíbrios dependem, em princípio, da concentração total de Cr(VI) e do pH da solução. O Cr(VI) pode estar presente em soluções aquosas como cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hidrogenocromato (HCrO_4^-), diidrogênio cromato (ácido crômico, H_2CrO_4), hidrogenodicromato (HCr_2O_7^-), tricromato ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) e tetracromato ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$). Os últimos três detectados

somente em soluções com $\text{pH} < 0$ ou em concentrações muito superiores a 1 mol L^{-1} . Os possíveis equilíbrios para soluções aquosas diluídas de dicromato podem ser representados da seguinte forma^{38-43,49}:



Em $\text{pH} 1,0$, uma espécie neutra (H_2CrO_4) começa a surgir em solução em percentuais elevados dificultando a sua adsorção sobre o compósito FZ, o qual apresenta carga superficial positiva⁴⁴⁻⁴⁶ como pode ser visto na Figura 4. Os valores de N_f , utilizados na construção do gráfico da Figura 3 são a média de três valores obtidos pela realização de três isotermas independentes.

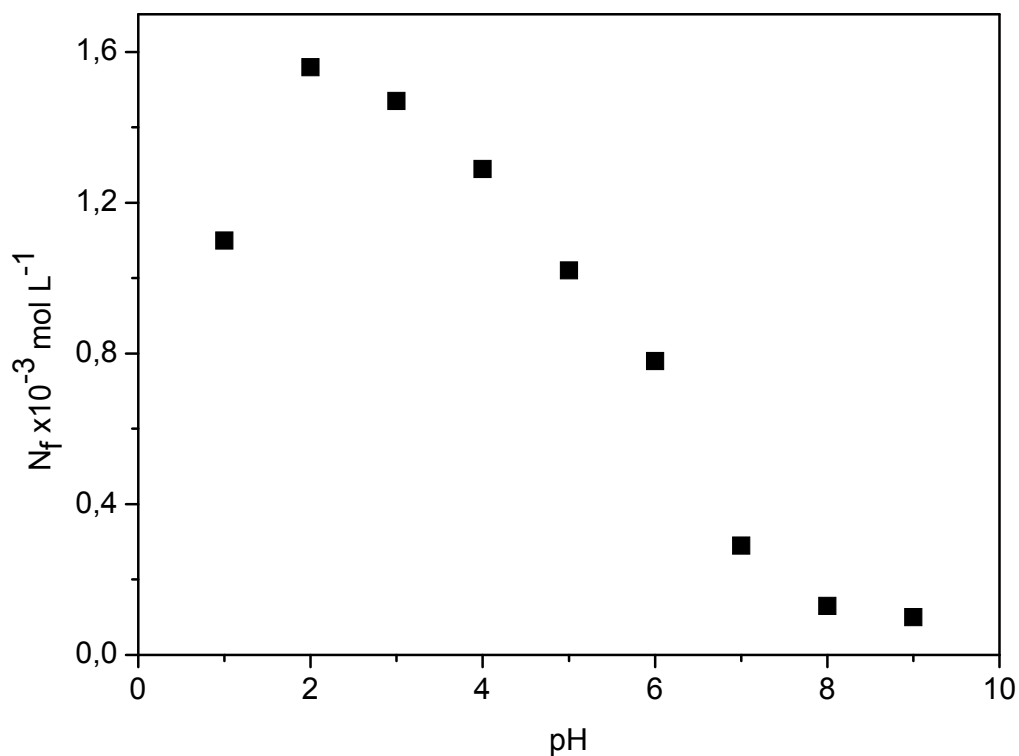


Figura 3 - Isoterma de adsorção de íons Cr(VI) pelo composto FZ com valores de pH das soluções previamente ajustados.

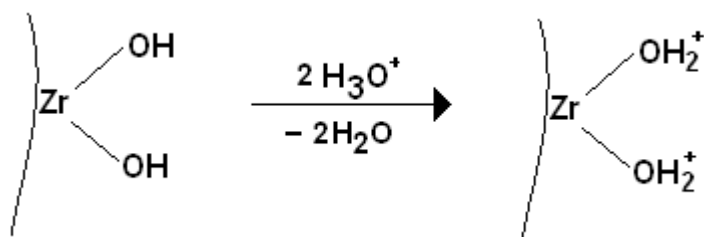


Figura 4 - Esquema da reação de protonação do óxido de zircônio immobilizado na superfície da fibra do FZ.

3.3.1.2 A influência do tempo

O tempo de contato do material FZ foi avaliado no sentido de se conhecer quando este atinge a capacidade máxima de adsorção.

Como foi visto no item anterior, a máxima adsorção de íons Cr(VI) ocorre em pH 2,0, no entanto optou-se pelo pH 4,0, pois, quando em meio fortemente ácido, a celulose pode sofrer clivagem nas ligações C₁ – O – C₄ e C₁ – O – C₅ de suas fibras^{47,48} e neste pH a concentração da espécie HCrO₄⁻ presente na solução é de 96%⁴⁹.

A Figura 5 mostra que a adsorção máximo de íons Cr(VI) pelo compósito FZ foi obtida após 6 h, assim este foi o tempo escolhido para ser usado nos estudos de adsorção de Cr(VI) pelo compósito FZ. Os valores de N_f, utilizados na construção do gráfico da Figura 5, são a média de três valores obtidos pela realização de três isotermas independentes.

3.3.1.3 A influência da concentração

A Figura 6 mostra a isoterma de adsorção com a variação de concentração de Cr(VI) para o compósito FZ, no tempo de 6 h.

O valor máximo de adsorção de Cr(VI) obtido foi de $1,29 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ na concentração de $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de dicromato de potássio em pH 4,0, tamponado com ftalato ácido de potássio/ hidróxido de potássio (C₈H₅O₄K/KOH). Os valores de N_f, utilizados na construção do gráfico da Figura 6, são a média de três valores obtidos pela realização de três isotermas independentes.

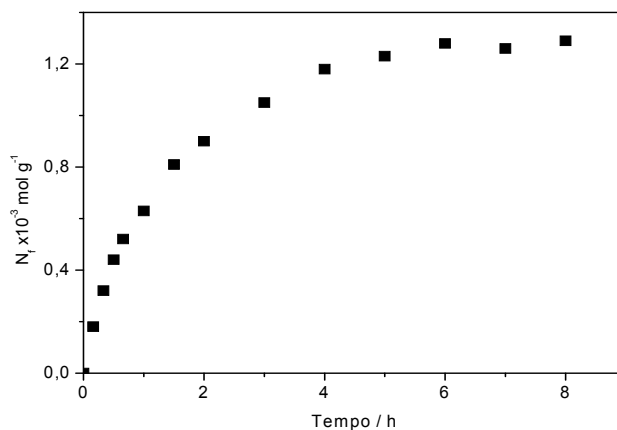


Figura 5 - Curva de adsorção de Cr(VI) pelo compósito FZ em função do tempo.

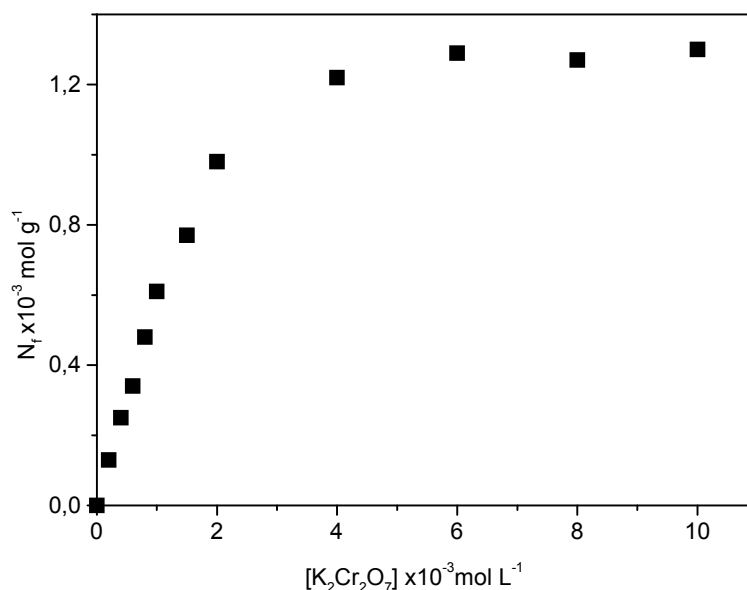


Figura 6 - Curva de adsorção de Cr(VI) pelo compósito FZ mantendo-se o tempo de 6 h e a temperatura de 298 ± 1 K em solução a pH 4,0.

3.3.1.4 Isotermas de adsorção

Existem vários modelos publicados na literatura para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção, entre os quais, os que mais se aplicam aos fenômenos de adsorção líquido-sólido são os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

O comportamento da adsorção do Cr(VI) na superfície do compósito FZ foi estudado aplicando-se os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

O modelo de adsorção proposto por Langmuir considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, como a formação de uma camada superficial monomolecular, e que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si^{50,51}.

A Isoterma de Langmuir é representada pela expressão:

$$C / \theta = 1 / Kb + C / b$$

na qual $C (N_i)$ é a concentração do metal no equilíbrio, $\theta (N_f)$ é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio, b e K são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e constante de afinidade de Langmuir, respectivamente.

A forma linear da isoterma de Langmuir é obtida pelo gráfico C / θ vs C de onde obtêm-se os valores do coeficiente angular da reta que corresponde a $1/ b$ e o coeficiente linear que corresponde a $1/Kb$. Uma característica importante da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, a qual é definida como:

$$R_L = 1/(1 + KC_0)$$

na qual, $C_0 (N_i)$ é a concentração inicial do metal mais alta e K é a constante de afinidade de Langmuir. O valor de R_L entre 0 e 1 indica um processo de adsorção favorável⁵².

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. Este modelo de isoterma é representado pela equação:

$$q_e = K_f C^n$$

na qual C é a concentração do adsorbato no equilíbrio na fase líquida e $q_e (N_f)$ é a quantidade de adsorbato na fase sólida, K_f e n são chamados de coeficientes de Freundlich.

A forma linear da isoterma de Freundlich é representada pela equação:

$$\log q_e = (1/n)\log C + \log K_f$$

Os parâmetros K_f e n podem ser obtidos a partir do gráfico $\log q_e$ vs $\log C$, sendo n o coeficiente angular da reta e K_f a interseção da reta com o eixo das ordenadas. O valor de n entre 2 e 10 indica um processo de adsorção favorável⁵³.

No presente estudo os dados experimentais não apresentaram uma boa correlação com o modelo de Freundlich e, portanto não serão aqui discutidos.

A teoria de Temkin considera que há diferenciação na estabilidade dos centros de adsorção e que os sítios mais energéticos são primeiramente ocupados pelos íons em solução, sendo que a afinidade iônica tende a decrescer linearmente com o aumento da adsorção⁵⁴.

A isoterma de Temkin é representada pela seguinte expressão:

$$\theta = A \ln C + B$$

na qual $\theta(N_f)$ é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio, $C(N_i)$ é a concentração do metal no equilíbrio e os coeficientes A e B são parâmetros de ajuste da equação. Fazendo-se o gráfico de $\theta(N_f)$ vs $\ln C$, obtêm-se os valores de A e B , onde B é o coeficiente linear e A o coeficiente angular da reta⁴⁸.

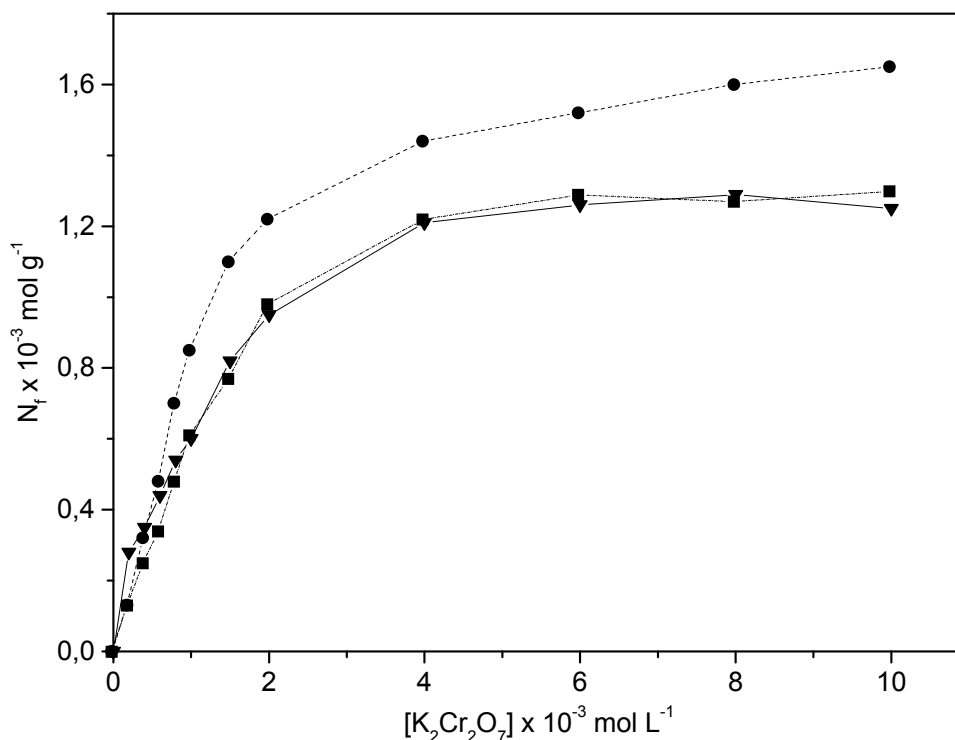


Figura 7 - Isotermas de adsorção de Cr(VI) pelo composto FZ. Valores experimentais (■) e resultados de correlação pela isoterma de Langmuir (●) e Tenkim(▼).

A Figura 7 mostra a correlação entre a curva de adsorção de Cr(VI) experimental e os dados experimentais ajustados segundo os modelos de Langmuir e Temkin. Pode-se observar que em baixas concentrações ocorre um ajuste melhor dos dados experimentais conforme o modelo de Langmuir e para concentrações superiores o melhor ajuste se dá pelo modelo de Temkin.

A forma linear da isoterma de Langmuir foi obtida pelo gráfico C/θ vs C mostrada na Figura 8. Observa-se um coeficiente de correlação linear de $R^2=0,994$ e o parâmetro b extraído do gráfico foi de $0,15 \times 10^{-3}$ mol íons Cr(VI) para cada grama de compósito FZ como uma monocamada formada na superfície da fibra de algodão. O valor calculado para R_L foi de 1,00 o que indica que adsorção ocorre de forma favorável na faixa de concentração estudada.

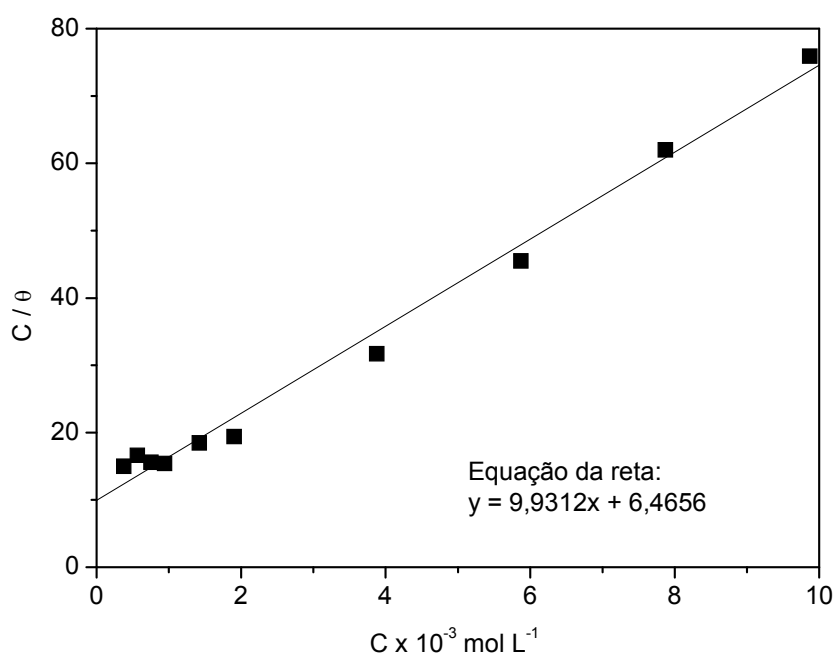


Figura 8 - Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de Cr(VI) pelo compósito FZ.

A quantidade máxima de íons Cr(VI) adsorvida pelo compósito FZ foi de $1,29 \times 10^{-3}$ mol g^{-1} , este alto valor pode ser explicado pelo fato que, após o preenchimento dos sítios mais superficiais, começa um processo de adsorção pelas camadas mais internas das fibras do algodão, o que condiz com a teoria de Temkin⁵⁴.

A Figura 9 mostra a forma linear da isoterma de Temkin. O gráfico apresenta uma correlação linear de $R^2=0,985$ entre os dados experimentais em alta concentrações de íons Cr(VI) com o modelo de Temkin.

Uma vez que a fibra de algodão segue em parte o modelo de Langmuir e também é coerente com o modelo de Temkin, como mostra a Figura 7, podemos supor que o processo de interação dos íons Cr(VI) da solução aquosa pela fibra de algodão pode estar ocorrendo por um processo misto de adsorção; primeiramente pelos sítios superficiais e em um segundo momento por um processo de absorção dos sítios internos da fibra, os quais são em maior número.

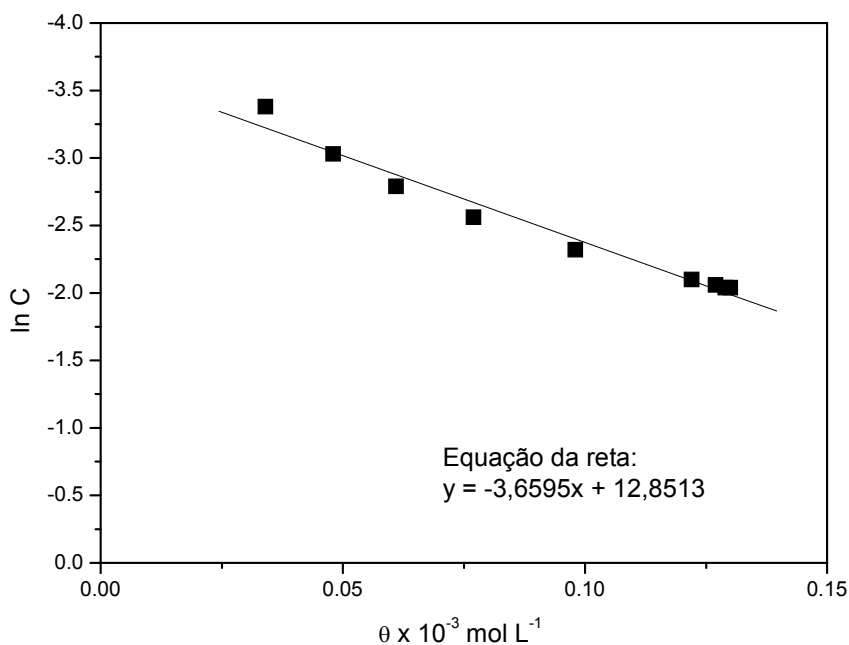


Figura 9 - Forma linear da isoterma de Temkin para a adsorção de Cr(VI) pelo compósito FZ.

3.3.1.5 Eficiência do compósito FZ na adsorção de Cr(VI)

A Tabela 2 mostra os resultados do estudo de pré-concentração dos íons Cr(VI) em coluna contendo o compósito FZ. O valor de $\text{pH} = 4,0$ utilizado foi o mesmo utilizado nas isotermas de adsorção de Cr(VI). A vazão utilizada e o

tempo de percolação da solução pela coluna foram estimados a partir do parâmetro b da isoterma na forma linear de Langmuir e pela isoterma de tempo de saturação do compósito FZ, uma vez que o valor de adsorção de Cr(VI) de $0,15 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ (parâmetro b) é atingido em 10 minutos de contato do material com a solução (isoterma de tempo de adsorção de Cr(VI)).

Verificou-se que para as condições de pH, tempo e concentração utilizados para a realização dos testes de pré-concentração, a quantidade média retida foi de $1,05 \times 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$ e que também mesmo após várias seqüências de adsorção/dessorção, o compósito FZ não tem perda significativa na sua capacidade de adsorção.

O compósito FZ foi submetido a uma solução de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cr(VI) tamponada a pH 4,0 nas mesmas condições da pré concentração utilizada por diversas vezes. Em todas as ocasiões verificou-se que a solução recolhida, após a percolação na coluna com FZ, apresentava resultados para Cr(VI) abaixo do limite de detecção do método da difenilcarbazida³⁷.

Tabela 2 - Quantidade de Cr(VI) em mol g^{-1} retido na coluna contendo FZ.

Número do experimento realizado	Quantidade em mol de Cr(VI) retido na coluna por grama de FZ.
1	$1,06 \times 10^{-7}$
2	$1,07 \times 10^{-7}$
3	$1,04 \times 10^{-7}$
10	$1,06 \times 10^{-7}$
15	$1,02 \times 10^{-7}$
20	$1,05 \times 10^{-7}$

3.3.2 Estudo da Acidez do Compósito FZP

Um fato a ser considerado é a capacidade do compósito FZP em adsorver gás amônia. A capacidade máxima de adsorção de amônia gasosa pelo compósito FZP foi determinada por titulação ácido-base e por análise de Kjeldahl,

obtendo-se $0,76 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$. Observa-se que há uma estreita correlação entre os valores de adsorção máxima de fosfato ($0,78 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$) e os valores de capacidade de adsorção de amônia gasosa. Esta correlação indica que cada átomo de fósforo na superfície está se ligando a um nitrogênio, com isso podemos dizer que a interação entre o gás e a fase sólida ocorra na proporção molar P/Z = 1.

Verificou-se que o compósito FZP é capaz de adsorver a capacidade máxima de amônia gasosa por diversos ciclos seqüenciais sem perda significativa desta capacidade (15 vezes).

Estudos prévios de adsorção de amônia gasosa sobre as fibras naturais de algodão tratadas, FNAT foram realizados nas mesmas condições utilizadas para o compósito FZP. Entretanto, a presença de amônia adsorvida não pode ser detectada nem por titulação ácido-base nem por análise de Kjeldahl.

Em vista do exposto acima podemos dizer que o compósito FZP apresenta propriedades ácidas superficiais fortes o suficiente para a adsorção de espécies básicas voláteis, como a amônia.

3.3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A amônia gasosa adsorvida sobre a superfície do compósito FZP na forma de NH_4^+ pode ser observado pelo espectro na região do infravermelho do compósito FZPA na Figura 10. A banda forte e estreita a 1426 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de deformação $\delta(\text{NH}_4^+)^{55,56}$ (modo de simetria F_2) do íon NH_4^+ .

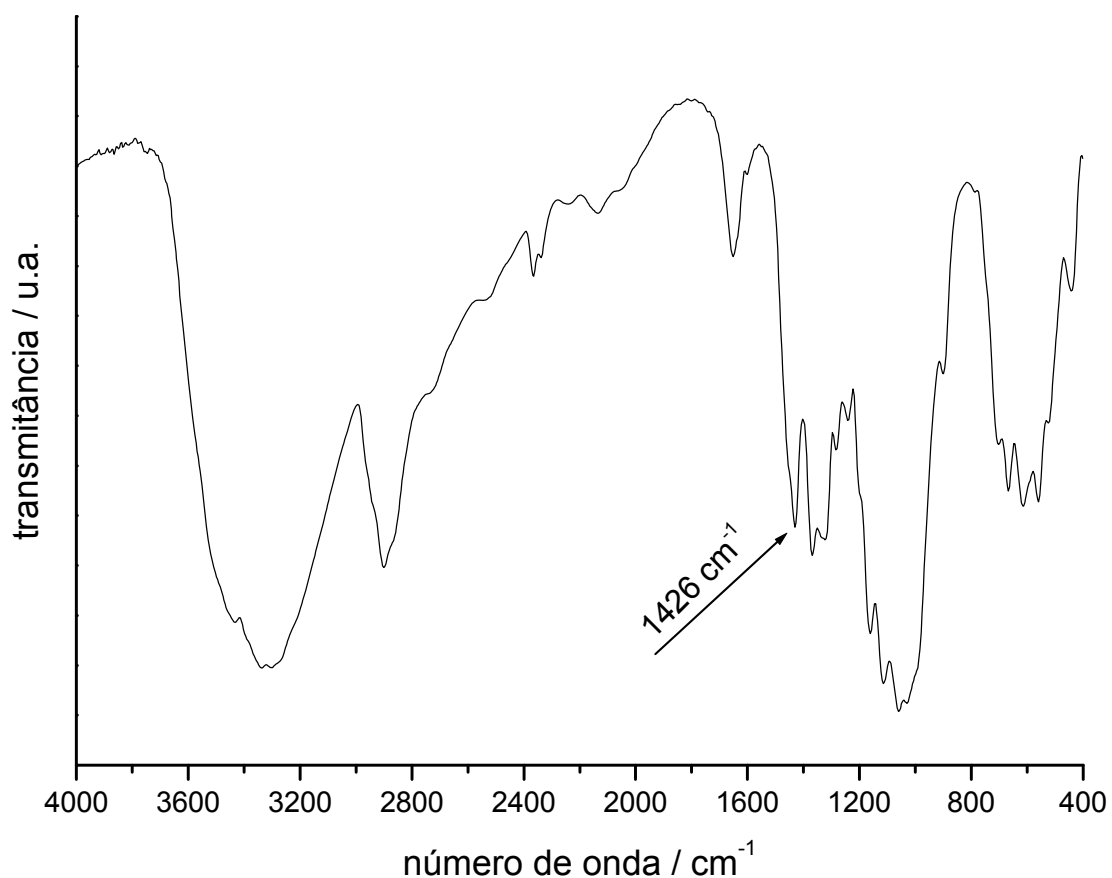


Figura 10 - Espectro na região do infravermelho do composto FZPA.

3.4 CONCLUSÕES

O composto FZ apresentou capacidade de imobilização de íons Cr(VI) de solução aquosa a pH 4,0. Sendo que essa imobilização ocorre em duas etapas: primeiro um recobrimento superficial em baixas concentrações de íons Cr(VI) numa adsorção máxima de $0,15 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ (ajuste à isoterma de Langmuir), e, num segundo processo de adsorção das camadas mais internas que ocorre mais lentamente (ajuste à isoterma de Temkin).

Estudos da eficiência para adsorção de Cr(VI) mostraram que o composto FZ retém $1,05 \times 10^{-7} \text{ mol}$ de Cr(VI) por grama de material rapidamente

em sistema dinâmico e que também, mesmo após várias seqüências de adsorção/dessorção, o compósito FZ não tem perda significativa na sua capacidade de adsorção.

O compósito FZP apresentou uma alta capacidade de adsorver amônia gasosa ($0,76 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$), quando se compara com fosfato de zircônio imobilizado sobre microcelulose ($0,30 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$)⁵⁷ e acetato de celulose ($0,60 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$)⁵⁸, sendo um material promissor para a adsorção e o monitoramento desse gás.

3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1)RODRIGUES FILHO, U. P. **Estudos em compósitos de celulose e acetato de celulose com óxido de zircônio(IV)**.1996. 79f. Dissertação (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- 2)CLEARFIELD, A. **Inorganic Ion Exchange Materials**. Boca Raton: CRC Press Inc., 1992.
- 3)BRITZ, D.; NANCOLLAS, G. H. **Thermodynamics of cation exchange of hydrous zirconia**, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, v. 31, n. 12, p. 3861-&, 1969.
- 4)AMPHLETT, C. B.; MCDONALD, L. A.; REDMAN, M. J., **Synthetic inorganic ion-exchange materials .2. hydrous zirconium oxide and other oxides**. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, v. 6, n. 3, p. 236-245, 1958.
- 5)HARLAND, C. E. **Ion Exchange Theory and Practice**. 2. ed., Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1994, p. 285.
- 6)COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**, Boca Raton: Lewis Publishers, 1999, p. 189.
- 7)BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. **Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review**, *J. Hazard. Mater.* v. 97, p. 219-243, 2003.
- 8)BAILEY, S. E.; OLIN, T. I.; BRICKA, M.; ADRIAN, D. **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals**, *Water Res.* v. 33 p. 2469-2479, 1999.
- 9)BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos

de efluentes, e dá outras providências. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 17 nov. 2007.

10)MELLOR, J. W.; PARKES, G. D. **A Comprehensive Treatise on Inorganic and theoretical Chemistry**. Grã Bretanha: William Clowes & Sons, 1953, v. 8.

11)FELIX, E. P., CARDOSO, A. A. **Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise.** *Quím. Nova*, v. 27, n. 1, p. 123-130, 2004.

12)GORDON, R. J.; BRYAN, R. J.; **Ammonium nitrate in airborne particles in Los-angeles.** *Environ. Sci. Technol.*, v. 7, n. 7, p. 645-647, 1973.

13)DAMM, C. J.; LUCAS, D.; SAWYER, R. F.; KOSHLAND, C. P.; **Excimer laser fragmentation-fluorescence spectroscopy as a method for monitoring ammonium nitrate and ammonium sulfate particles.** *Chemosphere*, v. 42, n. 5-7, p. 655-661, 2001.

14)BARTHELMIE, R. J.; PRYOR, S. C.; **Implications of ammonia emissions for fine aerosol formation and visibility impairment - A case study from the Lower Fraser Valley, British Columbia.** *Atmos. Environ.*, v. 32, n. 3, p. 345-352, 1998.

15)WELLS, M.; CHOULARTON, T. W.; BOWER, K. N.; **A modelling study of the interaction of ammonia with cloud.** *Atmos. Environ.*, v. 32, n. 3, p. 359-363, 1998.

16)STERN, A. C.; **Air Pollutants**, Their Transformation and Transport, 3rd ed., New York: Academic Press, 1976.

17)HANSEN, L. D.; EATOUGH, D. J. **Organic chemistry of the atmosphere**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1991.

18)FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. **Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques**, California: John Wiley, 1986.

19)PATRICK, R.; GOLDEN, D. M.; **Kinetics of the reactions of NH₂ radicals with O-3 and O-2.** *J. Phys. Chem.*, v. 88, n. 3, p. 491-495, 1984.

20)STERN, A. C. **Air Pollution: Measuring, Monitoring, and Surveillance of Air Pollution**, 3rd ed., San Diego: Academic Press, 1976.

21)ANEJA, V. P.; ROELLE, P. A.; MURRAY, G. C.; SOUTHERLAND, J.; ERISMAN, J. W.; FOWLER, D.; ASMAN, W. A. H.; PATNI, N.; **Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment.** *Atmos. Environ.*, v. 35, n.11, p. 1903-1911, 2001.

22)VAN DER PEET-SCHWERING, C. M. C.; AARNINK, A. J. A.; ROM, H. B.; DOURMAD, J. Y.; **Ammonia emissions from pig houses in The Netherlands, Denmark and France.** *Livestock Prod. Sci.*, v. 58, n. 3, p. 265-269, 1999.

- 23)KRISTENSEN, H. H.; BURGESS, L. R.; DEMMERS, T. G. H.; WATHES, C. M.; **The preferences of laying hens for different concentrations of atmospheric ammonia.** *Appl. Animal Behaviour Sci.*, v. 68, n. 4, p. 307-318, 2000.
- 24)GENERMONT, S.; CELLIER, P.; FLURA, D.; MORVAN, T.; LAVILLE, P.; **Measuring ammonia fluxes after slurry spreading under actual field conditions.** *Atmos. Environ.*, v. 32, n. 3, p. 279-284, 1998.
- 25)ASMAN, W. A. H.; SUTTON, M. A.; SCHJORRING, J. K.; **Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition.** *New Phytol.*, v. 139, n. 1, 27-48, 1998.
- 26)HOLLAND, E. A.; DENTENER, F. J.; BRASWELL, B. H.; SULZMAN, J. M.; **Contemporary and pre-industrial global reactive nitrogen budgets.** *Biogeochem.*, v. 46, n. 1-3, p. 7-43, 1999.
- 27)SOMMER, S. G.; SOGAARD, H. T.; MOLLER, H. B.; MORSING, S.; **Ammonia volatilization from sows on grassland.** *Atmos. Environ.*, v. 35, n. 11, p. 2023-2032, 2001.
- 28)DEWES T.; **Ammonia emissions during the initial phase of microbial degradation of solid and liquid cattle manure.** *Bioresour. Technol.*, v. 70, n. 3, p. 245-248, 1999.
- 29)ANEJA, V. P.; BUNTON, B.; WALKER, J. T.; MALIK, B. P.; **Measurement and analysis of atmospheric ammonia emissions from anaerobic lagoons.** *Atmos. Environ.*, v. 35, n. 11, p. 1949-1958, 2001.
- 30)SHILTON, A.; **Ammonia volatilization from a piggery pond.** *Water Sci. Technol.*, v. 33, n. 7, p. 183-189, 1996.
- 31)HUTCHINGS, N. J.; SOMMER, S. G.; ANDERSEN, J. M.; ASMAN, W. A. H.; **A detailed ammonia emission inventory for Denmark.** *Atmos. Environ.*, v. 35, n. 11, p. 1959-1968, 2001.
- 32)RANA, G.; MASTRORILLI, M.; **Ammonia emissions from fields treated with green manure in a Mediterranean climate.** *Agricultural and Forest Meteorology*, v. 90, n. 4, p. 265-274, 1998.
- 33)PHILLIPS, V. R.; BISHOP, S. J.; PRICE, J. S.; YOU, S.; **Summer emissions of ammonia from a slurry-based, UK, dairy cow house.** *Bioresour. Technol.*, v. 65, n. 3, p. 213-219, 1998.
- 34)ALLEGRI, I.; DE SANTIS, F.; **Measurement of atmospheric pollutants relevant to dry acid deposition.** *Anal. Chem.*, v. 21, n. 3, p. 237-255, 1989.
- 35)OLIVIER, J. G. J., BOUWAN, A. F., VAN DER HOEK, K. W., BERDOWSKI, J. J. M. **Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO_x, NH₃ and N₂O in 1990.** *Environ. Pollut.*, v. 102, p. 135-148, 1998.
- 36)GALLOWAY, J. N.; SCHLESINGER, W. H.; LEVY, I. H.; MICHAELS, A.; SCHNOOR, J. L.; **Nitrogen-fixation - anthropogenic enhancement-**

environmental response. *Global Biogeochem. Cycles*, v. 9, n. 2, p. 235-252, 1995.

37) Standard Methods for the Examination of Wastewater, American Public Health Association, American Water Works association and Water Environment Federation, 18 ed., 1992, p. 3-59.

38) CRESSER, M. S.; HARGITT, R. **Significance of CrO_2^{4-} reversible HCrO^{4-} equilibrium in determination of chromium(VI) by flame spectrometry.** *Talanta*, v. 23, n. 2, p. 153-154, 1976.

39) ALFAYA, A. A. S. Utilização das Propriedades Ácidas do Xerogel $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ no Desenvolvimento de um Sensor Potenciométrico para Cr(VI). Adsorção de Cr(VI) e resposta do eletrodo. In: _____ **Preparação, Caracterização e Propriedades dos Fosfatos de Óxidos Mistos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$.** 2000. f. 99-100. Tese (Doutorado em Química) – UNICAMP, Campinas.

40) KALBUS, L. H.; PETRUCCI, R. H.; FORMAN, J. E.; KALBUS, G. E. **Titration of chromate-dichromate mixtures - a new experiment for quantitative-analysis.** *J. Chem. Education*, v. 68, n. 8, p. 677-678, 1991.

41) BACCAN, N.; de ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar.** São Paulo: Edgard Blüncher, 1979.

42) COLLINS, C. H.; COLLINS, K. E.; ACKERHALT, R. E. **Cation exchange separation of CR-51 labelled species in aqueous Cr(VI)-Cr(III) solution.** *J. Radioanal. Chem.*, v. 8, n. 2, p. 263-&, 1971.

43) COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry,** New York: Wiley, 1996, p. 296-297.

44) KUBOTA, L. T.; GUSHIKEM, Y.; MOREIRA, J. C.; **Adsorption of chromium(VI) by titanium(IV) oxide coated on a silica-gel surface.** *Analyst*, v. 116, n. 3, p. 281-283, 1991.

45) STRELKO, V. V.; KHAINAKOV, S. A.; KVASHENKO, A. P.; BELYSKOV, V. N.; BORTUN, A. I.; **Sorption of chromium(VI) ions by hydrated titanium and zirconium dioxides.** *J. Appl. Chem.*, v. 61, n. 9, p. 1922-1924, 1988.

46) PEIXOTO, C. R. M.; GUSHIKEM, Y.; BACCAN, N.; **Selective spectrophotometric determination of trace amounts of chromium(VI) using a flow-injection system with a microcolumn of zirconium(IV) oxide modified silica-gel.** *Analyst*, v. 117, n. 6, p. 1029-1032, 1992.

47) SARIBAEVA, R. I., SULTANKULOVA, A. S., VASILIKOVA, T. V., AFANISIEV, V. A.; **Degradation of cellulose in the presence of Lewis-acids.** *Cellulose Chem. Technol.*, v. 25, n. 3-4, p. 199-210, 1991.

48) AFANASIEV, V. A., SARIBAEVA, R. I., SULTANKULOVA, A. S., VASILIKOVA, T. V.; **Cellulose sorbents obtained by the action of lewis-acids.** *Pure Appl. Chem.*, v. 61, p. 1993-1996, 1989.

- 49)TANDON, R. K.; CRISP, P. T.; ELLIS, J.; BAKER, R. S.; **Effect of pH on chromium(VI) species in solution.** *Talanta*, v. 31, n. 3, p. 227-228, 1984.
- 50)SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. **Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos.** *Química Nova*, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.
- 51)NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D.; **Kinetic studies of adsorption of thiocyanate onto ZnCl₂ activated carbon from coir pith, an agricultural solid waste.** *Chemosphere*, v. 60, p. 1616-1623, 2005.
- 52)FUNGARO, D.A.; SILVA, M. G.; **Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água.** *Química Nova*, v. 25, n. 6b, p. 1083-1084, 2002.
- 53)BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. **Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamic of interations.** *Adsorption*, n. 12, p. 185-204, 2006.
- 54)ATKINS, P. W.; **Physical Chemistry**; Oxford: Oxford University Press, 1994.
- 55)NAVIO, J. A.; MACÍAS, M.; COLÓN, G.; SÁNCHEZ-SOTO, P. J.; AUGUGLIARO, V.; PALMESANO, L.; **Combined use of XPS, IR and EDAX techniques for the characterization of ZrO₂-SiO₂ powders prepared by a sol-gel process.** *Appl. Surf. Sci.*, v. 81, n. 3, p. 325-329, 1994.
- 56)NAKAMOTO, K. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 2. ed., New York: Wiley Interscience, 1970.
- 57)BORGGO, C. A., GUSHIKEM, Y. **Zirconium phosphate dispersed on a cellulose fiber surface: preparation, characterization, and selective adsorption of Li⁺, Na⁺, and K⁺ from aqueous solution.** *J. Coll. Interf. Sci.*, v. 246, p. 343-347, 2002.
- 58)BORGGO, C. A., LAZARIN, A. M., KHOLIN, Y. V., LANDERS, R., GUSHIKEM, Y. **The ion exchange properties and equilibrium constants of Li⁺, Na⁺ and K⁺ on zirconium phosphate highly dispersed on a cellulose acetate fibers surface.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 15, n. 1, p. 50-57, 2004.