

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA



1150028244



T/UNICAMP R618e

Estudos em Compósitos de Celulose e Acetato de  
Celulose com Óxido de Zircônio(IV)

Tese de Doutorado defendida pelo aluno  
Ubirajara Pereira Rodrigues Filho sob a orientação  
do Professor Doutor Yoshitaka Gushikem



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

R618c Rodrigues Filho, Ubirajara Pereira  
Estudos em compósitos de celulose e acetato de celulo-  
se em óxido de zircônio(IV) / Ubirajara Pereira Rodrigues  
Filho. -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Yoshitaka Gushikem

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campi-  
nas. Instituto de Química.

1. Compósitos celulósicos. 2. Membranas compósi-  
tas. 3. Óxido de zircônio(IV). I. Universidade Estadual  
de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	TJUNICAMP
	R618c
V. ...	...
F. ...	28244
N.º ...	667196
	<input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	13.10.1996
N.º CPDC	11.000921266-0

**Estudos em Compósitos de Celulose e Acetato de  
Celulose com Óxido de Zircônio(IV)**

Este exemplar corresponde à redação final da tese  
de doutorado defendida em 26 de julho de 1996  
por Ubirajara Pereira Rodrigues Filho e aprovado  
pela comissão julgadora

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química  
Biblioteca

**À DENIZE QUINSLER, MINHA COMPANHEIRA DE TODAS AS HORAS  
CUJO APOIO, PACIÊNCIA, CARINHO, EXEMPLO E INTELIGÊNCIA FOI  
VITAL PARA A CONCLUSÃO DESTE TRABALHO,**

**À DENIZE QUINSLER POR ESTAR ME PROPORCIONANDO UMA DAS  
MAIORES ALEGRIAS QUE UM HOMEM PODE TER, SER PAI.**

**À MINHA FILHA, CAMILA, QUE NO POUCO TEMPO QUE ESTEVE  
CONOSCO NOS ENCHEU DE ALEGRIA, AMOR E ESPERANÇA.**

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço aos meus pais, avós e tios pelo carinho, estímulo e confiança com que sempre me trataram.

Agradeço ao Professor Yoshitaka Gushikem pela orientação aberta e amigável com que me guiou desde o mestrado. Agradeço também a preocupação sincera que ele sente por todos os seus orientados sem nunca deixar que isto diminua a sua autoridade como orientador.

Agradeço ao Professor Fred Y. Fujiwara pelo apoio que me deu desde o mestrado em sua área de especialização, Ressonância Magnética Nuclear.

Agradeço à Professora Maria do Carmo Gonçalves por sua orientação segura nos trabalhos de microscopia eletrônica e permeabilidade de membranas.

Agradeço à Professora Sandra C. de Castro e a Rita, as duas do Grupo de ESCA do IFGW pelas medidas de ESCA (XPS), por suas sugestões essenciais e pela confiança depositada.

Agradeço ao Professor Celso U. Davanzo pelos conselhos e auxílio nas medidas de FT/IR.

Agradeço à Professora Íris C. L. Torriani e a Leide C. Passos do Laboratório de Cristalografia do IFGW pelas medidas de Difração de Raios-X.

Agradeço ao amigo Professor Doutor Lauro T. Kubota e aos amigos Lindomar R. Damasceno, Carlos R. M. Peixoto e Élvio C. de Campos pelas valiosas sugestões e pelo apoio dado na execução de alguns experimentos, especialmente o Carlos e o Damasceno cuja colaboração resultou em 2 trabalhos em conjunto.

Agradeço à Neusa pela amizade, carinho e valiosa ajuda na preparação

Agradeço às técnicas Helena e Lúcia pelas medidas de XRF e de microscopia eletrônica e ao colega Wagner pelo auxílio na microscopia eletrônica.

Agradeço ao aluno de iniciação científica Ricardo pela ajuda no desenvolvimento de parte desta Tese.

Agradeço aos(às) outros(as) colegas de Laboratório pela colaboração que prestaram durante todo este caminho.

Agradeço aos técnicos e auxiliares de laboratório do Laboratório de Alunos do Bloco B no Instituto de Química pela camaradagem, carinho e eficiência com que me ajudaram durante o Estágio de Capacitação Docente no IQ.

Agradeço aos Alunos do Curso de Química dos anos de 1993 e 1994 para os quais eu tive o prazer de lecionar durante o meu período de estágio no IQ. Com eles eu tive oportunidade de começar a aprender a lecionar.

Agradeço aos Institutos de Química e Física da UNICAMP pela infraestrutura extraordinária que possuem e põem à disposição de seus alunos. Em especial aos funcionários das duas Bibliotecas que foram de fundamental importância para a conclusão deste trabalho.

Agradeço ao **Conselho Nacional de Pesquisas-CNPq** e ao Ministério de Ciência e Tecnologia pela bolsa de estudos recebida durante todo o período, apesar dos sustos. Especialmente por saber das dificuldades que existem num país em desenvolvimento para se manter um sistema de capacitação de pessoal e de incentivo à pesquisa científica.

## CURRICULUM VITAE RESUMIDO

### **1- FORMAÇÃO ACADÊMICA**

1986-90 Bacharelado em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

1991-1993 Mestrado em Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, São Paulo. Orientadores: Prof. Yoshitaka Gushikem (Instituto de Química- UNICAMP) e Prof. Eduardo Stadler (Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina) Título: "Síntese e Caracterização de Pentacianoferratos(II) sobre a Superfície de Sílica Gel Organomodificada:".

### **2. BOLSAS RECEBIDAS:**

1989-91 Iniciação Científica pelo CNPq .

Laboratório de Química de Humus e Fertilizantes - HUMUSFERTIL, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba ( Janeiro 1989 a Fevereiro 1991). Orientador: Prof. Antonio S. Mangrich.

### **3- ARTIGOS PUBLICADOS.**

1-RODRIGUES FILHO, U. P ; GUSHIKEM, Y.; FUJIWARA, F.Y.; STADLER, E. and DRAGO, V.; Pentacyanoferrates(II) on the Surface of Organomodified Silica Gel: The Matrix Effect. *Struct. Chem.* 1994, 5(2), 136.

2-RODRIGUES FILHO, U.P ; GUSHIKEM, Y.; FUJIWARA, F.Y.; DE CASTRO, S.C.; CAVALCANTI, L.P. and TORRIANI, I.L.C.; Zirconium Dioxide on the Surface of  $\alpha$ -Cellulose: Synthesis and Characterization. *Langmuir*, 1994, 10(11), 4357.

3- SILVA, L.R.D.; RODRIGUES FILHO, U.P.; PEIXOTO, C.R.M. e GUSHIKEM, Y.; Utilização do Compósito Celulose-óxido de zircônio (IV) na pré-concentração de Cr(VI) em linha de análise de injeção em fluxo. *Quím. Nova*, 1995, 18(4), 337.

4- SILVA, L.R.D.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, M.C. RODRIGUES FILHO, U.P. e DE CASTRO, S.C. Highly Dispersed Titanium (IV) Oxide on  $\alpha$ -Cellulose Surface. A XPS, SEM, and XRD Study. *J.Appl.Polym.Sci.*, 1995,58, 1669.

5- RODRIGUES-FILHO, U.P.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, M.C.; CACHICHI, R.C. e DE CASTRO, S.C; Composite Membranes of Cellulose Acetate and Zirconium Dioxide: Preparation and Study of Physicochemical Characteristics. *Chem. Mater.*, no prelo (programado para Agosto).

6-PEIXOTO, C.R.M., RODRIGUES FILHO, U.P., GUSHIKEM, Y., KUBOTA, L.T. e STADLER, E.; Electrochemical Properties of [Ru(EDTA)(H<sub>2</sub>O)] Immobilized on a Zirconium(IV) Oxide Coated Silica Gel Surface., *J.Coll.Int.Sci.*, MS no. 96-189, no prelo.

#### **4. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO:**

1-MANGRICH, A.S.; RODRIGUES FILHO, U.P.; TRINDADE, E.M.; TAVARES, F.S. e CUSATIS, C. Titulador Potenciométrico Controlado por Microcomputador para Determinação de Acidez em Substâncias Húmicas. Resumos da 15<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, QA-090, 1991, Caxambú, MG, Brasil.

2-RODRIGUES FILHO, U.P.; GUSHIKEM, Y.; DE CASTRO, S.C.; FUJIWARA, F.Y.; STADLER, E. e DRAGO, V. Síntese e Caracterização de Complexos Pentacianoferrato(II) na Superfície de Sílica Gel Organomodificada. Resumos da 16<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, 1992, Caxambú, MG, Brasil.

3- PEIXOTO, C.R.M.; RODRIGUES FILHO, U.P.; STADLER, E.; KUBOTA, L.T. e GUSHIKEM, Y. Estudo do Complexo [Ru(EDTA)H<sub>2</sub>O]<sup>1-</sup> Imobilizado na Superfície de Sílica Gel Modificada com Óxido de Zircônio (IV). Resumos da 17<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ, 1994, Caxambú, MG, Brasil.

4- DA SILVA, L.R.D.; RODRIGUES FILHO, U.P.; PEIXOTO, C.R.M. e GUSHIKEM, Y. Especificação de Cr(VI) em águas naturais com análise por injeção em fluxo usando pré-concentração em uma microcoluna de celulose modificada com óxido de zircônio (IV). Resumos da Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência- SBPC, 1994, Vitória, ES, Brasil.

- 5- RODRIGUES FILHO, U.P.; DA SILVA, L.R.D.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, M.C.; DE CASTRO, S.C. Hydrous Titanium (IV) Oxide Coated on  $\alpha$ -Cellulose Fibers. A Study by SEM, XPS, and XRD. Proceedings of 2<sup>nd</sup> SIAP, 4<sup>th</sup> SLAP and VI International Macromolecular Symposium, September, 5-8<sup>th</sup>, 1994.
- 6- PEIXOTO, C.R.M.; RODRIGUES FILHO, U.P.; STADLER, E.; KUBOTA, L.T. and GUSHIKEM, Y.; Reações de Substituição de Ligantes do Complexo  $[\text{Ru}(\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]^{1-}$  Imobilizado sobre a Superfície de Sílica Gel Modificada com Óxido de Zircônio(IV). Proceedings of 5th Iberoamerican Congress of Inorganic Chemistry. Coahuila, Mexico, April 24th to 28th, 1995
- 7- DA CUNHA, L.J.V.; RODRIGUES-FILHO, U.P.; GUSHIKEM, Y.; KUBOTA, L.T.; STADLER, E. e DE CASTRO, S.C.; Eleterodeposição Potenciodinâmica de Óxido de Níquel e Óxido de Zinco através de um Novo Precursor Bimetálico:  $[\text{Ni}(\text{TIM})]\text{ZnCl}_4$ . Anais da 18<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, MG, 1995.
- 8- DO CARMO, D.R.; RODRIGUES-FILHO, U.P.; GUSHIKEM, Y.; DRAGO, V.; Estudo Eletroquímico de Hexacianoferrato de Zinco Adsorvido sobre Filme Fino de Óxido de Titânio Disperso na Superfície de Sílica Gel. Anais da 18<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, MG, 1995
- 9- CACHICHI, R.C.; RODRIGUES-FILHO, U.P. e GUSHIKEM, Y.; Adsorção de Bicromato e Bifosfato sobre Superfície de Acetato de Celulose Modificada co Óxido de Zircônio(IV). Anais da 18<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, MG, 1995
- 10- RODRIGUES-FILHO, U.P.; GUSHIKEM, Y. e GONÇALVES, M.C.; Membranas Compósitas de Acetato de Celulose e Óxido de Zircônio(IV). Anais da 18<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, MG, 1995

## **5- ESTÁGIOS E EXPERIÊNCIA DIDÁTICA:**

- 1- Estágio Industrial no Laboratório Central (LAC) da Companhia Paranaense de Energia Elétrica (COPEL), Curitiba, PR. 1987-88.

“... Toda obra científica acabada não tem outro sentido senão o de fazer surgirem novas indagações: ela pede portanto que seja ultrapassada e envelheça.”

**Max Weber.**

em A Ciência como Vocação.

“DIOS ES EL ATOMO DE LAS COSAS  
Y  
EL ATOMO ES EL DIOS DE LAS COSAS  
QUE NUNCA ENTENDERE  
POR QUE ENTRE LA NADA Y EL MISTERO PREFIERO EL MISTERIO  
PORQUE ES EL LA UNICA VERDAD  
CON QUE DESPIERTO CADA DIA.  
Y DE NUEVO ESCUCHO ESA VOZ LEJANA E INEXPLICABLE  
DICIENDOME  
AUN DESPUES DE TU MUERTE EL MISTERIO Y LA INCERTEZA  
CONTINUARAN  
PORQUE SON LA ESENCIA DELA VIDA Y LA RAZON DE TU  
PRESENTE  
QUE DEBES VIVIRLO INTENSAMENTE PORQUE ES EL UNICO QUE  
TIENES.”

**GAPAZALDI**

## RESUMO

Desenvolveram-se compósitos de  $\alpha$ -celulose, Cel, ou acetato de celulose, Ac, com  $ZrO_2$  para adsorção de íons. Estes foram sintetizados por reação dos precursores,  $Zr(OPr)_4$  e  $ZrCl_4$ , com Ac ou Cel. A Cel foi usada na forma de microfibras enquanto o Ac foi transformado em membranas ou esferas através do procedimento de inversão de fases. As quantidades máximas de óxido nos compósitos foram de 5,0 %, para os compósitos de Cel (Cel/Zr), e 0,51 e 1,3 % (peso de Zr /peso do compósito) para a Ac na forma de membrana (Ac/Zr) e de esfera (Per/Zr), respectivamente. O óxido no Cel/Zr forma aglomerados de 2-8 $\mu$ m de diâmetro médio na superfície da fibra e se distribui de maneira não uniforme, enquanto no Ac/Zr e Per/Zr há uma distribuição mais uniforme dos aglomerados e seu diâmetro é < 100 Å. Estudos de XPS mostraram que em todos os compósitos há interação entre o  $ZrO_2$  e os polímeros via pontes de hidrogênio pois houve um deslocamento das energias de ligação elétron-núcleo, BE O 1s, dos oxigênios poliméricos de 532,6 eV, Cel e Ac, para 532,1 eV, Cel/Zr, e para 532,0 eV, Ac/Zr.

O compósito Cel/Zr apresentou maior adsorção de Cr(VI) em pH= 1,0, enquanto, o Per/Zr adsorveu mais Cr(VI) em pH= 4,9 0 e P(V) em pH=1,0. O compósito Cel/Zr foi utilizado na confecção de uma microcoluna para pré-concentração de íons Cr(VI) e sua análise através de método FIA. Determinou-se este íon com excelente seletividade, especialmente em relação ao íon Cr(III) onde o fator de interferência ( $[Cr(III)]/[Cr(VI)] = 10$ ) foi 0,93. A alta sensibilidade permitiu determinações em  $[Cr(VI)] = 2 \mu g l^{-1}$  com um rsd = 6%. As membranas de Ac/Zr mostraram taxas de rejeição à P(V),  $[P(V)] = 2,0- 2,5 mg l^{-1}$ , entre  $(75 \pm 10\%)$  e  $(90 \pm 10) \%$ .

## ABSTRACT

Composites of  $\alpha$ -cellulose, Cel, or cellulose acetate, Ac, with  $ZrO_2$  were developed for ion adsorption. They were prepared by the reaction between the precursors,  $Zr(OPr)_4$  and  $ZrCl_4$ , with Ac or Cel, respectively. The Cel was used as microfibers while Ac was used as sphere (Per) or membrane (Ac). The Ac and Per was prepared by the phase inversion method. The maximum quantities of oxide incorporated were 5.0, 0.51 and 1.3 % (weight of Zr /weight of polymer) for the composites of Cel, Cel/Zr, and composite membranes, Ac/Zr, and composite spheres, Per/Zr, respectively. On the Cel/Zr, oxide agglomerates are non-uniformly distributed and they have 2-8  $\mu m$  of average diameter. While in the Ac/Zr and Per/Zr the oxide agglomerates are uniformly distributed and the average diameter is smaller than 100  $\text{\AA}$ . XPS studies shown a shift in the binding energies, BE O 1s, of oxygen polymers from  $(532.6 \pm 0.3)$  eV, Cel and Ac, for  $(532.1 \pm 0.3)$  eV, Cel/Zr, and  $(532 \pm 0.3)$  eV, Ac/Zr.

The Cel/Zr composite showed higher Cr(VI) adsorption at pH= 1.0, Per/Zr composite showed higher Cr(VI) adsorption at pH= 4.9 and higher P(V) adsorption at pH= 1.0. Therefore, the composite Cel/Zr was used as a Cr(VI) pre-concentration micro-column in a FIA experiment for Cr(VI) determination. The system showed a very satisfactory selectivity in presence of several ions, specially for Cr(III) which interference factor  $([Cr(III)]/[Cr(VI)] = 10)$  was 0.93. It also showed a high sensitivity in such small concentrations as  $2 \mu g l^{-1}$  (2 ppb) of Cr(VI) with a rsd of 6%. The Ac/Zr showed rejection rates for P(V) solutions,  $[P(V)] = 2-2.5 mg l^{-1}$ , between  $(75 \pm 10) \%$  and  $(90 \pm 10) \%$ .

## ÍNDICE ANALÍTICO

I.Introdução	1
I.1. Materiais Compósitos	1
I.2. Celulose e Acetato de Celulose	3
I.3. Dióxido de Zircônio	8
II. Objetivos	9
III. Preparação dos Compósitos	10
III.1. Compósitos de Celulose	10
III.2. Compósitos de Acetato de Celulose	10
Membranas	11
Pérolas de Acetato de Celulose	11
Incorporação do Óxido	12
IV. Caracterização	13
IV.1. Procedimento	13
IV.1.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X	13
IV.1.2. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	14
IV.1.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C com Rotação de Ângulo Mágico (RMN/RAM)	19
IV.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	25
IV.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão	25
IV.1.6. Difração de Raios-X de Pó	26
IV.2. Resultados e Discussão	27
IV.2.1. Quantidade de Óxido e Cristalinidade do Polímero	27
IV.2.2. Interface Polímero-Óxido	30
IV.2.3. Morfologia	34
V. Características de Adsorção e Troca-Iônica	42
V.1. Crômio e Fosfatos: História, Importância e Toxicidade	47
V.2. Parte Experimental	49
Determinação de P(V) e Cr(VI)	50

V.3.Resultados e Discussão	52
V.3.1.Isotermas de Adsorção de Cr(VI) e P(V) em função do pH	52
V.3.2. Isotermas de Adsorção de Cr(VI) e P(V) em função da Concentração	56
V.4.Caracterização de Espécies de P(V) Adsorvida	59
VI. Análise por Injeção em Fluxo	61
VI.1. Parte Experimental	62
Preparação das Soluções	62
Análise por Injeção em Fluxo (FIA)	63
VI.2. Resultados e Discussão	64
VII. Processos de Membrana	70
VII.1.Introdução	70
VII.2.Parte Experimental	73
VII.3. Resultados	75
VIII. Conclusão	77
APÊNDICES	78
Apêndice 1.Conversões de algumas unidades de grandezas físicas usadas	

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura do monômero de celulose (R=H) e acetato de celulose (R=H e acetila)	3
<b>Figura 2.</b> Estruturas Cristalinas da celulose nas formas I e II	5
<b>Figura 3.</b> Esquema dos domínios cristalinos e não-cristalinos nas fibras de celulose	6
<b>Figura 4.</b> Esquema experimental usado para produção de gotas de acetato de celulose	11
<b>Figura 5.</b> Espectro de XPS de uma folha de alumínio oxidado	15
<b>Figura 6.</b> Espectro de XPS de uma folha de alumínio oxidado, mostrando o deslocamento químico da BE	17
<b>Figura 7.</b> Representação esquemática do espectro de Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}$ no composto trifenilfosfinóxido, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ (onde Ph=radical fenila) sólido: a) sem rotação em ângulo mágico (RAM), b) com RAM à uma velocidade de rotação de 1,5 kHz, e c) à uma rotação de 3,0 kHz. As bandas laterais são marcadas com a letra s.	22
<b>Figura 8.</b> Sequência de pulsos usada num experimento de polarização cruzada.	23
<b>Figura 9.</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ de celulose: I) em esferas o espectro experimental, ii) o traço sobreposto é o espectro calculado, iii) abaixo destes dois são mostrados todos os picos gaussianos representando os diferentes ambientes químicos dos núcleos de $^{13}\text{C}$ . Em cima dos núcleos está marcado o tipo de carbono segundo a Figura 1.	24
<b>Figura 10.</b> Difratoograma de Raios-X mostrando o espectro experimental, esferas, o espectro ajustado, linha contínua, e os seus componentes.	27
<b>Figura 11.</b> Espectro de XPS da A) celulose; B) Cel/Zr 1 e C) Cel/Zr 2	32
<b>Figura 12.</b> Espectro de XPS do A) acetato de celulose, B) Ac/Zr(6)/S1, C) Ac/Zr(6)/S2 e D) Ac/Zr(6)/S1 após tratamento com NaOH 0,1N.	32
<b>Figura 13.</b> Micrografias por MEV com detetor de elétrons secundários do A) Cel/Zr 1(750 X) e B) Cel/Zr 2 (1000 X). Os pontos brilhantes denotam o óxido	35
<b>Figura 14.</b> Histograma da distribuição de tamanho de partículas de óxido nos compósitos Cel/Zr 1 e 2.	36
<b>Figura 15.</b> Micrografia das Membranas obtidas das soluções de acetato de celulose S1: (A) imagem obtida com detetor de elétrons secundários, e B) imagem obtida com EDS, pontos claros denotam a presença de Zr; aumento de 500 X.	37

<b>Figura 16.</b> Micrografia das Membranas obtidas das soluções de acetato de celulose S2: (A) imagem obtida com detetor de elétrons secundários, e B) imagem obtida com EDS, pontos claros denotam a presença de Zr; aumento de 500 X	38
<b>Figura 17.</b> Micrografia de MET de corte ultra-fino, 70 nm, da membrana Ac/Zr(6)/S1 embebida com resina epóxi. E= resina epóxi; M= membrana; P= poro; os pontos claros são os aglomerados de óxido na membrana. Aumento de A) 15000 X e B) 30000 X.	38
<b>Figura 18.</b> A) Mecanismo de formação de mebranas como descrito pela Teoria de Crescimento de Partículas e B) Modelo de um corte transversal da membrana porosa; onde l= poro isolado, s= semi-aberto e t= poro totalmente aberto ou canal.	40
<b>Figura 19.</b> Micrografia das Pérolas Per/Zr	41
<b>Figura 20.</b> Curva de calibração do método de azul de molibdênio.	51
<b>Figura 21.</b> Curva de Calibração do método de 1,5-difenilcarbazida(DFC).	52
<b>Figura 22.</b> Isoterma de adsorção de Cr(VI) e P(V) em função do pH para o compósito Per/Zr.	55
<b>Figura 23.</b> Isoterma de adsorção de Cr(VI) em função do pH para o compósito Cel/Zr 2.	56
<b>Figura 24.</b> Isoterma de adsorção de Cr(VI) sobre pérola de Per/Zr(2,5) em pH=4,00.	57
<b>Figura 25.</b> Isoterma de adsorção de P(V) sobre pérola de Per/Zr(2,5) em pH=1,50	57
<b>Figura 26.</b> Variação do coeficiente de distribuição, D, com a concentração de Cr(VI) em solução, $C_s$	58
<b>Figura 27.</b> Variação do coeficiente de distribuição, D, com a concentração de P(V) em solução, $C_s$	59
<b>Figura 28.</b> Espectro de RMN/RAM de P-31 do compósito Per/Zr após a adsorção de P(V) de uma solução de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .	60
<b>Figura 29.</b> Esquema do sistema de análise de injeção de fluxo (FIA). D= descarte, BM= bobina de mistura, BR= bobina de reação, P= espectrofotômetro e R= registrador.	64
<b>Figura 30.</b> Registro referente a determinação de Cr(VI). Da esquerda para a direita, replicatas de quatro injeções de Cr(VI), $50 \mu\text{g l}^{-1}$ , com tempos de injeção de 10, 40, 70, 100 segundos.	65
<b>Figura 31.</b> Mecanismo macroscópico de funcionamento de membranas de osmose reversa. F= solução filtrada; SA= solução alimentadora; S= soluto e R= solução retida.	72
<b>Figura 32.</b> Aparato experimental usado nas medidas de permeabilidade.	75

# I. Introdução

## I.1. Materiais Compósitos

Os materiais compósitos são tão velhos quanto a vida na terra, pois, na natureza encontramos diversos destes materiais exercendo funções das mais variadas, principalmente funções estruturais. Dentre os exemplos de compósitos naturais podemos destacar a madeira, o dente e a pérola. A madeira é um compósito de celulose, lignina e hemicelulose. Os dois últimos são polímeros que exercem a função de adesivos, mantendo juntas as fibras de celulose. A pérola é formada pelo recobrimento de matéria orgânica ou inorgânica com camadas de carbonato de cálcio. Já o dente é formado por um compósito entre a dentina e a (hidroxi)apatita<sup>1</sup>.

A compostagem ou a prática de se confeccionar materiais compósitos têm sido usada desde os tempos da Antigüidade, especialmente na construção civil. Um exemplo são as casas de sapé que são feitas com barro e palha<sup>2</sup>. Outro exemplo da utilização de materiais compósitos são as ligas metálicas desde há muito tempo usadas pelo homem, por exemplo o bronze.

Podemos, então, definir os materiais compósitos como sendo todo material feito por mistura física ou reação química entre dois ou mais materiais para a obtenção de um novo material. Nos compósitos um dos materiais é a matriz, o material em maior quantidade, e o(s) outro(s) a carga ou o agente modificador<sup>3,4, 5</sup>. Ambos os materiais podem ser compostos orgânicos ou inorgânicos. Com relação às aplicações, a principal função exercida ainda hoje por estes materiais é a formação de materiais estruturais, ou seja, materiais que fazem parte da estrutura de sustentação de construções, veículos, e outros objetos.

---

<sup>1</sup> Chawla, K.K.; Composite Materials: Science and Engineering. Springer-Verlag, Berlin, 1987.

<sup>2</sup> Kurz, W., Mercier, J.P. e Zambelli, G.; Introduction à la Science des Matériaux. Presses Polytechnique Romandes. Lausanne, Suíça, 1987, pág. 328-341.

<sup>3</sup> Berlin, A.A.; Volfson, S.A.; Enikolopian, N.S. e Negmatov, S.S. Principles of Polymer Composites: Springer-Verlag, Heidelberg, 1986, pág. 1

<sup>4</sup> Feldman, D.; Polymeric Building Materials; Elsevier Applied Science; 1989; pág. 74-77.

Os compósitos podem ser preparados via dois procedimentos distintos:

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

Os materiais compósitos podem ser classificados segundo dois sistemas distintos, ou seja, de acordo com a estrutura química ou a geometria do modificador. No primeiro caso os compósitos são classificados conforme a classe ou função química dos componentes; assim podemos ter os compósitos polímero-polímero ou blends, os compósitos polímero-óxidos, metal-polímero e cimento-polímero<sup>6</sup> dentre outros. No segundo sistema os compósitos são classificados conforme a natureza geométrica do modificador; assim sendo, podemos ter os compósitos particulados, fibrosos, filamentosos e laminares<sup>7</sup>. Um terceiro modo que começa a ser utilizado com freqüência na literatura científica utiliza-se do tamanho do agente modificador incorporado na matriz para fins de classificação. Seriam três classes distintas: a) macrocompósitos, > 1µm no seu eixo maior; b) microcompósito, entre 10 e 1000 nm; e c) nanocompósitos, < 10 nm<sup>3</sup>.

Compósitos com matriz polimérica são bastante utilizados na indústria moderna, sendo que seus modificadores ou cargas podem ser os mais diversos, desde talco até metais<sup>1,3,4,8</sup>. A história da fabricação destes materiais pelo homem, excetuando-se as tintas e vernizes, começa no século 20 com a fabricação das primeiras resinas à base de fenóis, uréia e melanina; estes plásticos termorrígidos tinham como carga serragem, mica ou mesmo vidro<sup>1</sup>. Entretanto foi apenas em 1951 que o primeiro compósito moderno foi projetado por Bradt<sup>5</sup>, um poliestireno reforçado com fibra de vidro que foi projetado para o exército norte-americano. Desde então diversos outros materiais compósitos passaram a ser projetados. Nestes sistemas compósitos a matriz polimérica pode ser simplesmente um

---

<sup>5</sup> Ilchner, B.; Lees, J.; Dhingra, K.; McCullough, R.L.; em "Composite Materials" na Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol A7, pag 369-371.

<sup>6</sup> Zheng, Z. e Feldman, D.; Progr. Polym. Sci., 1995, 20, 185-210.

<sup>7</sup> Ilchner, B.; Lees, J.; Dhingra, K.; McCullough, R.L.; em "Composite Materials" na Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol A7, pag 371-373.

<sup>8</sup> Bhattacharya, S.K.; Metal-Filled Polymers: Properties and Applications. Academic Press, NY, USA, 1986.

veículo para a carga com a finalidade de aumentar a adesão entre a carga e uma superfície, como nas tintas,<sup>9,10</sup> ou um material cujas propriedades físico-químicas serão melhoradas após a mistura com a carga<sup>2</sup>.

Mais recentemente têm se utilizado materiais inorgânicos com carga polimérica como materiais de suporte, este é o caso de muitos cimentos ditos poliméricos<sup>6</sup>. Nestes materiais a carga passa a ser o polímero. Quase sempre o objetivo que pretende-se atingir com a formação deste tipo de compósito é a melhora das propriedades mecânicas do cimento.

Em função desta grande diversidade de usos os materiais compósitos são chamados de materiais *multi-tarefa*, e o interesse por eles têm crescido cada vez mais com a necessidade de se desenvolver materiais de melhor desempenho, seja do ponto de vista industrial, econômico ou ecológico.

## 1.2- Celulose e Acetato de Celulose

Neste trabalho utilizam-se como matriz dois polímeros bastante comuns na indústria moderna, a celulose e o acetato de celulose, Cel e Ac respectivamente. Muito semelhantes em sua cadeia polimérica, suas propriedades físicas e químicas são bastante distintas. Abaixo, na Figura 1, apresentamos a unidade monomérica base destes dois polímeros, chamada de anidrocelubiose:

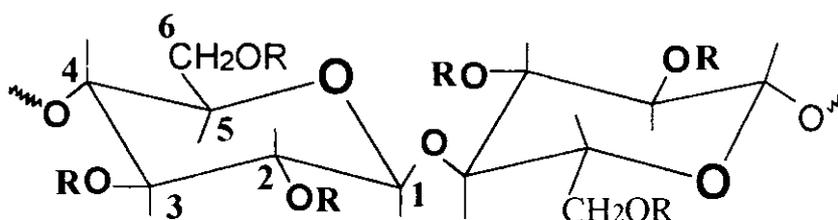


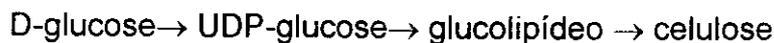
Figura 1. Estrutura do monômero de celulose ( $R = H$ ) e acetato de celulose; ( $R = H$  e acetila).

Como é mostrado na Figura 1 a celulose é um polissacarídeo formado à partir da polimerização de unidades de anidrocelubiose conectadas via ligações glucosídicas  $\beta$ -1,4.

<sup>9</sup> Mayer, R.: The Artists Handbook of Materials and Techniques. Viking Press. NY, USA, 1981.

<sup>10</sup> Fazenda, J.M.; Tintas e Vernizes, vol. 1; ABRAFATI. São Paulo, 1993.

A biosíntese da celulose é um assunto controverso<sup>11</sup>, porém, estudos recentes em *Acetobacter xylinium* indicam que as transformações químicas envolvidas no processo de síntese, especialmente em organismos inferiores, parecem ser as seguintes:



Estas etapas seriam catalisadas por um conjunto de enzimas conforme a fonte de D-glucose. A diferença nas características celulares e metabólicas de cada organismo levaria então à formação de celulose com diferentes características de cristalinidade e grau de polimerização. Os polissacarídeos são os mais abundantes polímeros da biomassa exercendo uma gama enorme de funções conforme a sua estrutura, dentre este grupo a celulose ocupa sem dúvida um lugar de destaque como sendo o de maior abundância<sup>12</sup>. Pois, junto com a lignina e a hemicelulose eles formam o que chamamos de lignocelulose, compõe cerca de 50 % da biomassa do planeta, cuja produção foi estimada em cerca de 10 a 50 x 10<sup>9</sup> toneladas por ano. A lignocelulose é, então, um composto natural onde a celulose é a matriz e os outros componentes poliméricos são agentes modificadores que têm a função de aumentar a adesão entre as fibras de celulose<sup>13,14</sup>. Neste composto pode-se encontrar a celulose nos mais diversos vegetais. Na sua forma mais pura a celulose pode ser encontrada por exemplo no algodão, no rami e em certas culturas bacterianas.

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 as cadeias poliméricas alinhem-se paralela- ou anti-paralelamente ao seu eixo formando fibrilas; que agrupados formarão microfibrilas cujo agrupamento forma as fibras de celulose que nós conhecemos<sup>15</sup>. Devido ao grande número de possibilidades de formação de pontes de

<sup>11</sup> Pridham, J.B.; Plant Carbohydrate Biochemistry in Annual Proceedings of the Phytochemistry Society, n° 10. Academic Press, Inc., NY, USA, 1974.

<sup>12</sup> Kuhad, R.C. e Singh, A.; Critic. Rev. Biotechnol. . 1993. 13. 151-172.

<sup>13</sup> Kolseth, P. e Ruvo, A. de; "The Cell Wall Components of Wood Pulp Fibers" em Paper: Structure and Properties, editores Bristow, J.A. e Kolseth, P. ; Marcel Dekker, Inc.; NY, USA, 1986, cap. 1, pág. 3-26.

<sup>14</sup> Sternbach, L.H. e Horst, W.D.; "Pulp" em Kirch-Ohtmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol 14. Willey, NY, USA, 1981.

<sup>15</sup> Brown Jr., R.M. "Cellulose and other natural polymer systems. biogenesis, structure and degradation". Plenum Press, N.Y., 1982, pág. 403.

hidrogênio intermoleculares a celulose possui quatro arranjos cristalinos diferentes: celulose I, II, III e IV. O arranjo energeticamente mais desfavorável, celulose I, é o encontrado na celulose não processada. A Figura 2 mostra este arranjo da celulose I e II, sendo a última energeticamente mais favorável e comum em celuloses que foram obtidas a partir de derivados da primeira. Exemplos de celuloses com este arranjo são as celuloses ditas regeneradas de meios alcalinos, por exemplo a viscose e o rayon. Todos os dois arranjos cristalinos possuem uma morfologia lamelar, que confere à celulose propriedades de intercalação<sup>16</sup>. O grau de cristalinidade da celulose varia com a origem, massa molar, e tratamento da celulose<sup>13</sup>. A celulose proveniente de organismos superiores geralmente apresenta maior massa molar e menor cristalinidade, entre 30-40 %, e a celulose de organismos inferiores, como bactérias, tem menor massa molar e maior cristalinidade, > 50 %. Por serem semicristalinas as fibras de celulose contém domínios não-cristalinos e cristalinos de variado tamanho. O esquema da Figura 3 mostra as regiões cristalinas e não-cristalinas do polímero.

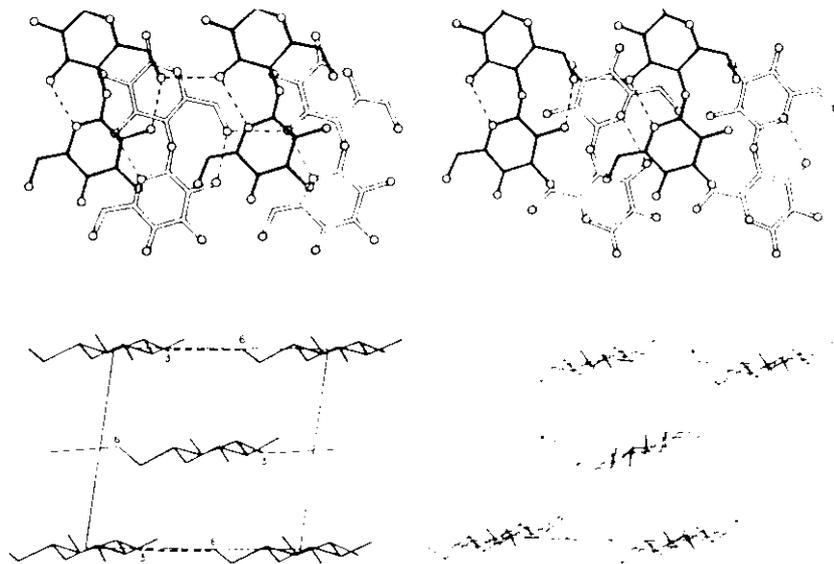


Figura 2. Estruturas cristalinas da celulose nas formas I e II.

<sup>16</sup> Aravindanath, S., Bhama Iyer, P. e Sreenivasan, S.; J. Appl. Polym. Sci., 1992, 46, 2239-2243.

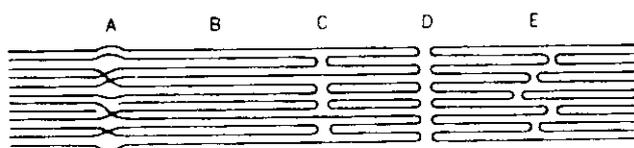


Figura 3. Esquema dos domínios cristalinos , B,C e E , e não-cristalinos , A, nas fibras de celulose.

A celulose pode ser modificada com os mais variados grupos orgânicos e inorgânicos seguindo padrões de substituição dos mais diversos<sup>15</sup>. Os grupos mais reativos são as hidroxilas que podem ser oxidadas, esterificadas ou eterificadas de forma similar ao que acontece nos álcoois. As reações de modificação das hidroxilas podem seguir dois métodos distintos: i) heterogêneo, é feita uma suspensão da celulose, e ii) homogêneo, com a celulose em solução. O método heterogêneo foi o primeiro a ser utilizado visto que a celulose é dificilmente dissolvida em solventes comuns<sup>17</sup>; este método leva a uma distribuição heterogênea do agente modificador sobre a superfície da celulose, com um ataque preferencial às regiões não-cristalinas que são mais acessíveis. Como as hidroxilas dos oxigênios 2 e 6 são mais reativas que as do oxigênio 3, envolvido em pontes de hidrogênio mais fortes, estas serão preferencialmente substituídas. No método homogêneo a distribuição do agente modificador é mais uniforme, pois não há mais duas regiões com acessibilidades distintas. Todas as hidroxilas se comportam igualmente, não há substituição preferencial.

Os ésteres orgânicos da celulose são os seus derivados de maior importância e dentre estes, os acetatos de celulose são os ésteres mais comuns e mais comercializados, especialmente pela indústria têxtil e de plásticos. Os acetatos recebem nomes diferentes conforme o seu grau de substituição (DS)<sup>18</sup>: o monoacetato de celulose possui DS entre 0,75 e 1,0, para DS entre 1,0 e 2,4 o polímero recebe o nome de diacetato de celulose, o acetato de celulose possui DS = 2,5-2,8 e quando DS > 2,7 o material é chamado de triacetato de celulose.

<sup>17</sup> Hudson, S. e Cuculo, J.A.; J. Macromol. Sci.- Rev. Macromol. Chem. , 1980. C18. 1-82.

<sup>18</sup> Entenda-se grau de substituição como sendo o número médio de acetilas por unidade glucosídica, ou seja, por anel de glucose.

Durante a I Guerra Mundial os acetatos foram empregados nas asas de avião em substituição ao nitrato de celulose e a partir de então seu uso tem aumentado. No Brasil a produção deste importante derivado de celulose é feita pela empresa Rhodia do grupo francês Rhone Poulenc, existindo ainda outros 10 fabricantes em todo o mundo. Destes podemos destacar a Eastman Kodak, nos E.U.A. e a Bayer, na Alemanha, os quais fabricam também os ésteres mistos acetato-butirato e acetato-propionato que possuem propriedades distintas do acetato puro.

O acetato de celulose é sintetizado à partir da desacetilação do triacetato de celulose. Produz-se o triacetato de celulose por reação heterogênea da celulose em suspensão de ácido acético com ácido sulfúrico e anidrido acético. O anidrido é o agente acetilante e o ácido sulfúrico atua como catalisador. O correspondente acetato de celulose é produzido pela hidrólise em meio ácido do triacetato por meio da adição de água à mistura reacional do triacetato, desde que haja pressurização ou aumento de temperatura, 129-229 °C, por 4-20 h. Este método gera uma distribuição uniforme dos acetatos na superfície da fibra do polímero.

No decorrer da acetilação da celulose há uma mudança gradual das propriedades do polímero. Na Tabela 1 pode-se ver a mudança de solubilidade com a percentagem de acetilação da celulose. Com o aumento da percentagem de acetilação há a formação de uma superfície mais hidrofóbica onde a importância da formação de pontes de hidrogênio polímero-polímero e polímero-solvente para a sua solubilização vai sendo substituída pela formação de interações de dipolo induzido<sup>19</sup>. Esta mudança está relacionada com a diminuição do número de grupos -OH e sua distribuição ao longo da superfície do polímero

---

<sup>19</sup> Daniel, J.R.: "Cellulose. Structure and Properties" em Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 3, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 97-101

Tabela 1. Variação da solubilidade da celulose com o grau de acetilação.

% de Acetila <sup>*</sup>	Insolúvel	Solúvel
43-44,8	acetona	diclorometano
37-42	diclorometano	acetona
24-32	acetona	2-metóximetanol
15-20	2-metóximetanol	água
<13	água	Ácido Trifluoracético

$$\% \text{ de acetila} = \frac{n^{\circ} \text{ de acetila} \times \text{massa molar da acetila}}{\text{massa molar do anel glucosídico acetilado}} \times 100$$

### 1.3- Dióxido de Zircônio

O dióxido de zircônio é produzido industrialmente pela fusão com coque e zircão ( $\text{ZrSiO}_4$ ). Ele pode ser preparado em quatro estruturas cristalinas, monoclinica, tetragonal, ortorrômbica e cúbica. A fase cúbica é instável, porém pode ser estabilizada pela adição de 15% de óxidos de metais alcalino terrosos e terras raras, especialmente o  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Ele é um dos óxidos inorgânicos mais estudados devido às suas propriedades de superfície e de *bulk*<sup>20</sup>. A fase cúbica por exemplo apresenta alta estabilidade térmica, sendo o óxido utilizado para construção de fornalhas e outras aplicações que exijam materiais que resistam a altas temperaturas, c.a. 2600 °C. Na indústria nuclear o óxido é usado como refletor de nêutrons. O óxido parcialmente estabilizado possui as fases cúbica, tetragonal e monoclinica misturadas, nesta condição as suas propriedades mecânicas são muito boas, especialmente a resistência ao impacto<sup>21,22</sup>.

Este óxido, tanto em seu estado não-cristalino quanto cristalino, apresenta propriedades superficiais bastante interessantes como: adsorção e atividade catalítica<sup>9</sup>, sendo que a primeira será mais explorada em nosso trabalho.

<sup>20</sup> Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y. e Hattori, H.; *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*; Kodansha, Tokyo, 1989, pag. 47-60.

<sup>21</sup> Büchner, W., Schliebs, R.; Winter, G. e Büchel, K.H.; *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH Pub., NY, 1989, 442-3.

<sup>22</sup> Samsonov, G.V.; *The Oxide Handbook*, IFI Plenum Pub., NY, 1982, pag. 442-3.

O  $ZrO_2$  apresenta grupos superficiais fracamente ácidos quando aquecido ao ar em altas temperaturas,  $> 573$  K, sendo os grupos ácidos divididos entre ácidos de Lewis,  $\equiv Zr$ , e ácidos de Brønsted,  $\equiv Zr-OH$ . As propriedades básicas da superfície como medidas pela adsorção de  $CO_2$  após tratamento térmico da amostra mostram uma força básica fraca<sup>20</sup>.

As reações catalíticas envolvendo o óxido de zircônio(IV) são as mais diversas, já que ele pode ser considerado um verdadeiro *coringa*. Dar-se-ão apenas alguns exemplos nesta Tese. Uma das reações mais interessantes é a troca de H por D no isopropanol- $d_8$  feita pelo óxido à temperatura ambiente. Catalisadores mais ácidos ou mais básicos do que o  $ZrO_2$  foram incapazes de realizar a troca dos grupos metila. A explicação encontrada pelos autores é de que o óxido apresenta sítios ácidos e básicos na superfície funcionando como um catalisador bifuncional ácido-base. Esta característica também faz com que o  $ZrO_2$  seletivamente catalise a reação de transformação do 2-butanol para 1-buteno<sup>20</sup>.

Nesta seção não entraremos em detalhes sobre o comportamento de troca-iônica do  $ZrO_2$ , pois isto será discutido com maior profundidade no capítulo sobre troca-iônica.

## II. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo preparar materiais compósitos de celulose-óxido de zircônio e acetato de celulose-óxido de zircônio, caracterizá-los e demonstrar algumas das suas possíveis aplicações.

O compósito de celulose-óxido de zircônio foi preparado tendo como objetivo um material barato, facilmente preparável e que pudesse ser utilizado em colunas de concentração de íons. Já, o compósito de acetato de celulose foi planejado para ter uma gama maior de aplicações devido à variada morfologia que ele pode assumir. Sendo assim foram desenvolvidas membranas e pérolas para estudos de permeabilidade e adsorção, respectivamente.

### III. Preparação dos Compósitos

Os dois compósitos foram preparados de formas diferentes conforme a disponibilidade dos reagentes e os objetivos desejados. Sendo assim, notar-se-á uma grande diferença na preparação dos dois materiais.

#### III.1. Compósitos de Celulose

Os compósitos de celulose foram preparados por uma técnica de **deposição e hidrólise**, onde o agente modificador ou carga é formado quimicamente à partir de um precursor adsorvido sobre o polímero. Alguns autores classificam este tipo de método de preparação de compósito como formação *in situ*. O polímero, pó de  $\alpha$ -celulose (SIGMA), é imerso em 100 ml de uma solução de  $ZrCl_4$  (Aldrich) em propanol seco. Foram usadas duas concentrações distintas de  $ZrCl_4$ , 6,0 e 12 mM nas preparações 1 e 2. As suspensões foram mantidas sob atmosfera de nitrogênio seco à 355 K durante 2h. O tempo de imersão foi o mesmo tempo usado para a preparação de compósitos semelhantes com a sílica gel<sup>23</sup>. Os sólidos foram filtrados em aparato Schlenck sob nitrogênio seco e em seguida passou-se  $NH_3$  seca (White Martins) por 15 min, lavando-se o precipitado assim obtido com solução água/etanol (1/1; volume/volume). As amostras foram secas sob vácuo por 1 h à temperatura ambiente.

Sínteses de compósitos de  $\alpha$ -celulose não foram realizadas em concentrações ou tempo de imersão superiores pois o polímero apresentou problemas de decomposição.

#### III.2. Compósitos de Acetato de Celulose

Foram preparados compósitos de acetato de celulose-óxido de zircônio por um procedimento de duas etapas: i) o polímero, pó de acetato de celulose (QM ou Rhodia) foi solubilizado e precipitado em um não solvente e ii) o polímero foi impregnado com um precursor que após hidrólise gerou o óxido.

O polímero foi obtido em duas formas distintas, conforme o procedimento seguido: i) através do espalhamento da solução polimérica obtiveram-se membranas e ii) através de

<sup>23</sup> Peixoto, C.R.M.; Kubota, I.T. e Gushikem, Y: New Developments in Ion-Exchange. Proceedings of the International Conference in Ion-Exchange, Tokyo, Japan, 1991, pp. 607-12.

gotejamento da solução polimérica obtiveram-se pérolas. Os dois procedimentos são baseados no princípio de inversão de fase<sup>24</sup> e são descritos a seguir:

#### Membranas:

Prepararam-se duas soluções poliméricas distintas de Ac, descritas a seguir: S1- 13% de polímero, 27% de ácido acético glacial, e 60% de acetona; e S2- 11% de polímero, 23% de ácido acético, 43% de acetona e 23% de água. Cada solução correspondeu à uma preparação distinta. Após a solubilização as soluções, separadamente, foram espalhadas sobre uma placa de vidro e deixadas secando à temperatura ambiente por 30s, em seguida foram imersas em uma tigela com água destilada. As membranas assim obtidas receberam o nome de Ac/S1 e Ac/S2 quando preparadas das soluções S1 e S2, respectivamente.

#### Pérolas de Acetato de Celulose:

As pérolas foram desenvolvidas por uma derivação do método acima. A solução S1 foi diluída com acetona, 4,3 / 2 (volume de acetona/ volume solução), e gotejada sobre éter etílico comercial de um funil de adição posicionado à uma altura de cerca de 1 cm do éter. O aparato usado é mostrado na Figura 4.

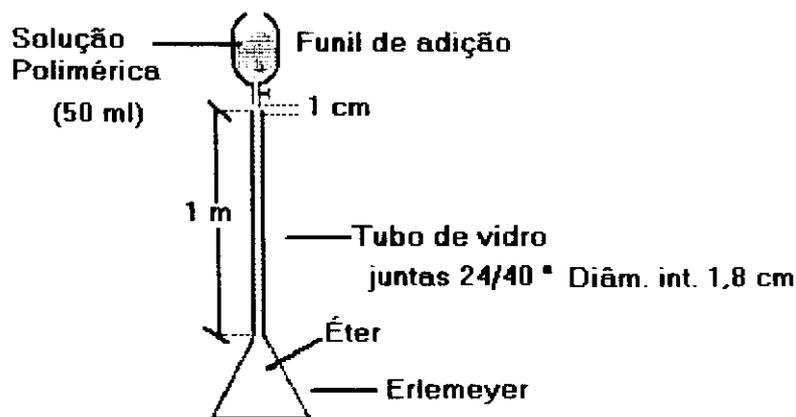


Figura 4. Esquema Experimental usado para produção de gotas de acetato de celulose.

<sup>24</sup> Gonçalves, M.C.; Uso de Membranas Poliméricas no Fracionamento e Concentração de Proteínas e Íons Tese de Doutorado:IQ UNICAMP. Campinas. 1990.

## *Incorporação do Óxido*

O óxido foi incorporado às membranas após a imersão destas em 25 ml de uma solução 2,2% massa/massa de  $Zr(PrO)_4$  em propanol, ou seja, 57 mM. A massa de acetato de celulose usada foi de 0,050g, correspondendo à uma amostra circular de 4 cm de diâmetro de membrana. Foram testadas 4 tempos diferentes de imersão: 3, 6, 9 e 12 min. A seguir as membranas foram retiradas da solução do alcóxido e imersas em solução aquosa de  $HNO_3$  ( $9 \times 10^{-4}$  M) por 1 h. As membranas assim preparadas foram chamadas de Ac/Zr(N) /S1 e Ac/Zr(N)/S2, onde N denota o tempo de imersão na solução de alcóxido.

As pérolas formadas foram submetidas ao mesmo banho de imersão em propanol (PrOH) com 2,2% em massa de  $Zr(OPr)_4$  por 1,0, 2,5, 5,0, 7,5, 10 e 12,5 min, conforme descrito acima para as membranas.

## IV. Caracterização

Os sistemas foram caracterizados espectroscopicamente e morfologicamente visando-se responder a algumas questões básicas.

*-Quanto de óxido foi incorporado?*

*-Como está distribuído o óxido no polímero?*

*-Quais as forças de adesão em jogo nos compósitos?*

*-Há degradação do polímero após a incorporação do óxido?*

Com a finalidade de responder a estas questões utilizaram-se técnicas de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X, Microscopia Eletrônica (ME), espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS) e Ressonância Magnética Nuclear com rotação em ângulo mágico (RMN/RAM),

### IV.1. Procedimento

Abaixo são apresentados os procedimentos e os fundamentos de algumas das técnicas empregadas para caracterizar os materiais.

#### IV.1.1. Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

Nesta técnica a amostra é excitada com radiação X proveniente de um tubo de Raios-X. O feixe incidente ao colidir com a amostra excita os elétrons das camadas internas dos átomos na amostra, camadas K ou L, ejetando-os. Os elétrons de camadas mais externas decaem ocupando os níveis vazios, ao decair eles emitem radiação X que é detectada sem qualquer monocromatização por um detetor de estado sólido, silício dopado com lítio, capaz de discriminar os fótons segundo seus quanta de energia. Cada elemento emite em uma região distinta do espectro. As concentrações dos elementos são

proporcionais as áreas dos picos no espectro de fluorescência de Raios-X. Para análise quantitativa é necessário a construção de uma curva analítica com padrões em diferentes concentrações. Podemos assim detectar e analisar quantitativamente diversos elementos ao mesmo tempo.

Através da técnica de Fluorescência de Raios-X nós determinamos a quantidade de zircônio nos compósitos. As medidas de Fluorescência de Raios-X foram feitas em um espectrofotômetro TRACOR Northern equipado com janela de berílio. Os padrões para os compósitos foram feitos por diluição de dióxido de zircônio ou oxiclreto de zircônio em Cel ou Ac respectivamente. Os padrões e as amostras de acetato de celulose foram prensados em um empastilhador de aço inox para confecção de pastilhas de KBr à pressão de 5 ton.m<sup>-2</sup> durante 20 s.

#### IV.1.2. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X consiste em excitar a amostra com um fluxo aproximadamente monoenergético de Raios-X e observar a fotoemissão de elétrons. A energia cinética destes elétrons pode ser descrita segundo a Equação 1 abaixo <sup>13</sup>:

$$E_b^V(k) = h \nu - E_k - [-w + r_e] \quad \text{Equação 1}$$

onde  $h \nu$  representa a energia do feixe de Raios-X incidente e  $E_k$  a energia cinética do elétron ejetado,  $E_b^V(k)$  ou BE, por simplicidade, a energia de ligação elétron-núcleo,  $w$  é a função de trabalho do espectrômetro e  $r_e$  é a energia de recuo da amostra após a ejeção do elétron. Os fatores dentro do colchetes geralmente são negligenciados, pois, o fator de recuo tem valor muito pequeno e a função de trabalho se torna constante pela inserção de um composto de calibração, cuja BE é conhecida. Os experimentos de XPS descritos nesta tese envolveram a medida da energia cinética do fluxo de fotoelétrons em um ângulo fixo de observação das amostras. Entretanto diversos outros tipos de medidas de espectroscopia de fotoelétrons podem ser efetuadas conforme os objetivos da análise e disponibilidade de acessórios <sup>14, 15, 16</sup>.

<sup>13</sup> Fadley, C. S.; "X-ray Photoelectron Spectroscopy" from Electron Spectroscopy. Theory, Techniques and Applications, vol II, chap I, C.R. Brundle and A.D. Baker, eds.; Pergamon Press, 1978, pg 1-155.

<sup>14</sup> Fadley, C. S.; Surf. Sci. Reports, 1993, 19, 231-64.

A medida da distribuição numérica da  $E_k$  dos fotoelétrons da amostra produz um espectro fotoeletrônico, ou seja, uma curva de distribuição de intensidade versus  $E_k$  ou BE (em eV). A Figura 5 abaixo mostra um espectro de XPS de uma folha de alumínio exposta a Raios-X monocromatizados de energia igual a 1487 eV.

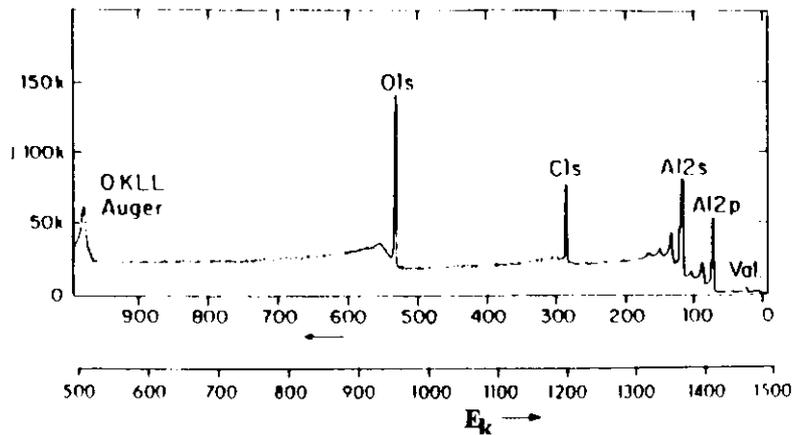


Figura 5. Espectro de XPS de uma folha de alumínio oxidado.

Pelo Teorema de Koopman podemos dizer que a energia de ligação elétron-núcleo (BE) medida é igual em módulo à energia do orbital,  $\epsilon_k$ , do qual o elétron foi arrancado<sup>21,17</sup>

$$BE^{KT} = -\epsilon_k \quad \text{Equação 2}$$

Sob o ponto de vista conceitual isto pode ser mantido como uma primeira aproximação, entretanto, o Teorema de Koopman é uma simplificação já que não leva em conta o rearranjo que o átomo sofre ao perder um elétron nem efeitos relativísticos ou

<sup>15</sup> Hersmsmeier, B., Osterwalder, J., Friedman, D.J., Sinkovic, B., Tran, T. and Fadley, C.S.: Phys. Rev. B. 1990-II. 42. 895-913.

<sup>16</sup> Evans, S.; J. Electron Spectr. Relat. Phenom. 1995. 70. 217-23.

<sup>17</sup> Harris, D.C. e Bertolucci, M.D.; "Symmetry and Spectroscopy": Mineola, NY, Dover. 1989, pg. 242-5.

efeitos de correlação<sup>18,19</sup>. Isto torna a expressão acima útil para sistemas de camada fechada( sistemas que possuem todos os orbitais de interesse duplamente ocupados), ou sólidos que contenham muitos elétrons de valência altamente delocalizados com autovalores de energia quasi-contínuos<sup>25,20</sup>. Nestes sistemas através do Teorema podemos calcular todas as linhas do espectro com grande concordância com os dados experimentais. Para sistemas onde estes efeitos tornam-se importantes costuma-se adicionar termos de correção. Cabe destacar aqui que é um tipo de efeito relativístico, o acoplamento spin-órbita, que faz com que apareçam duas linhas no processo de excitação de elétrons de camadas internas do tipo p, d e f. Por isto observaremos as linhas 3d do zircônio nas nossas amostras apresentam duas linhas, uma para o nível de energia orbital com momento angular total (J) igual a 3/2 e outro igual a 5/2.

A BE possui também um componente “químico”, o qual faz com que ela seja função do ambiente químico que circunda um determinado elemento sondado. Este efeito pode claramente ser visto na Figura 6, onde vemos uma ampliação da região da linha do Al na Figura 5. Além da linha referente ao alumínio metálico aparecem outras linhas vizinhas a esta indicadas na Figura 6 com a palavra **oxide** que são atribuídos aos elétrons internos no alumínio do óxido de alumínio. Os outros picos marcados com a palavra **plasmons** são picos referente à fotoelétrons que perderam parte de sua energia para elétrons da banda de valência do metal provocando transições interbandas<sup>25</sup>. A Equação 3 representa a influência do **ambiente químico** na BE é dada abaixo.

$$BE_c = BE_{\text{átomo livre}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}_a) + V \quad \text{Equação 3}$$

<sup>18</sup> Atkins, P.W.; “Molecular Quantum Mechanics”; 2ª ed.; Oxford Univ. Press, Londres, U.K., 1983, pag. 233-39.

<sup>19</sup> Náráy-Szabó, G., Surján, P.R. e Ángyán, J.G.; “Applied Quantum Chemistry”. D. Reidl Pub. Co., Budapest, Hungary, 1987, cap. 1 e 3.

<sup>20</sup> Carlson, T. A.; “Photoelectron and Auger Spectroscopy”; Plenum Press, NY, USA, cap. 3.

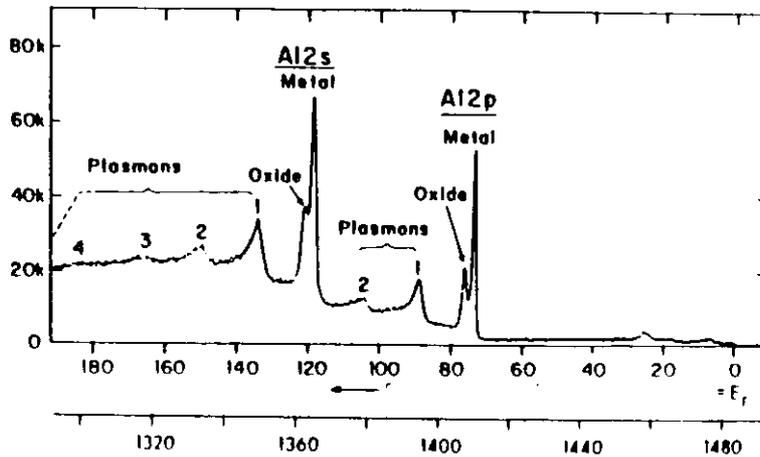


Figura 6. Espectro de XPS de uma folha de alumínio oxidada mostrando o deslocamento químico da BE.

onde  $BE_c$  é a energia de ligação elétron/núcleo do átomo no composto,  $BE_{\text{átomo livre}}$  é a energia de ligação elétron-núcleo do átomo isolado,  $q_a$  é a carga sobre o átomo sondado,  $k$  é uma constante característica daquele orbital naquele átomo e  $V$  é o potencial exercido sobre o átomo de interesse por todos os átomos vizinhos.

Assim a BE de um elétron ejetado do orbital 1s do elemento C, C 1s, no  $CH_4$ ,  $CH_3F$ ,  $CH_2F_2$  e  $CF_4$  serão diferentes. Esta diferença nos valores de BE do C 1s segue um padrão ditado pela densidade de carga sobre o átomo de carbono nos diversos compostos como podemos ver na Tabela 2<sup>21</sup>. Esta relação entre densidade de carga sobre um átomo e sua BE será de fundamental importância no estudo da natureza da interface óxido/polímero nos nossos compósitos sendo oportunamente explorada na parte de resultados e discussão desta tese.

<sup>21</sup> Gelius, U., Hedén, P.F., Hedman, J., Lindberg, B.J., Manne, R., Nordberg, R., Nordling, C. e Siegbahn, K.; Phys. Scripta 1970, 2, 70-80.

Tabela 2. Densidade de carga ( $q$ ) calculadas via método *ab initio* MO LCAO SCF<sup>\*</sup> no átomo de carbono em moléculas no estado gasoso e suas energias de ligação elétron-núcleo (BE) como medidos em fase gasosa.

<b>Molécula</b>	<b>Densidade de carga (<math>q</math>)</b>	<b>BE (eV)</b>
CH <sub>4</sub>	-0,71	305,07
CH <sub>3</sub> F	-0,13	307,92
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	+0,36	311,00
CHF <sub>3</sub>	+0,67	313,88
CF <sub>4</sub>	+1,01	317,18

\* MO LCAO SCF é a sigla para Combinação Linear de Orbitais Atômicos por Campo Auto-Consistente. Todos os valores foram retirados da referência 33.

Esta capacidade de distinguir um átomo em diversos ambientes químicos dependerá em grande parte da resolução do aparelho e da amostra que está sendo estudada. A resolução dos aparelhos ESCA comerciais, com fontes feitas de tubos de Raios-X está comumente na faixa de 0,1 eV para amostras gasosas. Entretanto, espectros de sólidos dificilmente são melhor resolvidos que 0,3 eV. Isto se deve em grande parte ao alargamento das linhas causado por processos multieletrônicos, carregamento da amostra e não monocromatização do feixe. Pireaux<sup>22</sup> em seu artigo salienta as dificuldades encontradas no estudo de materiais poliméricos, especialmente aqueles não fluorados. A maior de todas as dificuldades vem justamente ser a resolução das linhas do carbono que costumam estar muito sobrepostas.

<sup>22</sup> Pireaux, J.J.; Rev. Bras. Apl. Vác. 1994, 13, 2-20.

As medidas de XPS foram feitas em um espectrofotômetro McPherson-30, usando uma fonte de Raios-X Al K $\alpha$ , em 1486,6 eV; a pressão no sistema foi mantida em  $2 \times 10^{-7}$  Torr. As razões atômica foram estimadas das áreas sob os picos e das suas seções de choque de Scofield<sup>23</sup>. O intervalo de confiança destas medidas quantitativas foi de 20% dos valores estimados. As energias de ligação (BE) foram referenciadas em relação ao pico de energia do fotoelétron do carbono 2p, -CH<sub>3</sub>, dos hidrocarbonetos adicionados como padrão interno.

#### IV.1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear com Rotação em ângulo Mágico (RMN/RAM)

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica bastante conhecida e usada em nossos dias, chegando em algumas áreas a ser considerada essencial. Na área de polímeros ela vêm ganhando cada vez mais importância<sup>24</sup>. Até o começo da década de 80 estes estudos restringiam-se à soluções poliméricas, entretanto após o desenvolvimento da técnica de Rotação em ângulo mágico (RAM) diversos estudos no estado sólido têm aparecido<sup>25</sup>. Procurar-se-á apresentar aqui os princípios de funcionamento desta técnica de uma forma simplificada, RMN/RAM, e de sua extensão usando polarização cruzada. Aqueles leitores interessados em uma explicação mais pormenorizada devem procurar a literatura especializada<sup>26,27</sup>.

Na ressonância magnética nuclear medimos a absorção de uma radiação eletromagnética, radiofrequência na faixa de MHz, pela amostra quando esta é submetida a um campo magnético estático, no nosso caso da ordem de 4,7 Tesla.

O Hamiltoniano do sistema levando em conta todas as interações envolvidas é dado pela Equação 4, abaixo:

---

<sup>23</sup> Scofield, J.H.; J.Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1976. 8. 129.

<sup>24</sup> Nehrs, I., Wagenknecht, W., Philipp, B. and Stschersina, D.: Prog. Polym. Sci. 19 (1994). 29-78.

<sup>25</sup> Yu, T. e Guo, M.: Prog. Polym. Sci. 1990. 15. 825-908.

<sup>26</sup> Gerstein, B. C. e Dybowski, C. R.: "Transient Techniques in NMR of Solids: An Introduction to Theory and Practice". Academic Press, Inc.: Orlando, U.S.A. 1985. 295 pg.

<sup>27</sup> Cheetham, A.K. e Day, P.: "Solid State Chemistry: Techniques. " : Oxford Sci. Pub.: Oxford, U.K. 1988.

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{CS} + \mathcal{H}_{D-D} + \mathcal{H}_Q \quad \text{Equação 4}$$

onde  $\mathcal{H}$  é o hamiltoniano, o índice superescrito 0 indica o hamiltoniano do sistema antes do campo magnético, os índices subscritos Z, CS, D-D e Q indicam as interações Zeeman, Deslocamento Químico, Dipolo-Dipolo e Quadrupolar respectivamente. Este último componente não será detalhado aqui visto que nenhum dos dois núcleos estudados por nós são quadrupolares, ou seja, têm spin  $> 1/2$ .

O primeiro Hamiltoniano descreve a interação do campo magnético estático aplicado ( $H_z$ ) e o momento magnético do núcleo segundo a Equação 5.

$$\mathcal{H} = -\mu_N H^0 = \gamma_N H^0 \cdot I_z \quad \text{Equação 5}$$

onde  $\gamma_N$  é a razão giromagnética nuclear,  $\mu_N$  é o momento magnético nuclear,  $H^0$  é o campo magnético e  $I_z$  é o componente no eixo z do spin nuclear.

O  $\mathcal{H}_{CS}$  descreve a modificação do campo magnético aplicado pelo campo magnético dos átomos ou grupo de átomos vizinhos segundo a Equação 6.

$$\mathcal{H}_{CS} = \gamma I \sigma H^0 \quad \text{Equação 6}$$

onde  $\sigma$  é o tensor de deslocamento químico, o qual descreve a intensidade e a dependência da interação com a orientação da amostra em relação ao campo aplicado.

O  $\mathcal{H}_{D-D}$  descreve a interação entre os spins nucleares dos átomos do sistema. Estes spins podem ser do mesmo elemento químico, interação homonuclear, ou de diferentes elementos químicos, interação heteropolar. Estes dois tipos de interação são muito importantes para medidas no estado sólido, podendo ajudar e/ou dificultar a interpretação dos espectros. Um dos principais problemas para se obter espectros de RMN de sólidos vêm a ser a interação dipolar homonuclear entre spins abundantes na amostra, o exemplo mais comum são os núcleos  $H^1$ . Neste caso a interação dipolar tende a alargar o espectro de sólidos de forma a impossibilitar a interpretação dos mesmos.

Assim como  $\sigma$ ,  $D$  também é um tensor representado por uma matriz  $3 \times 3$  onde está descrita a sua dependência com a orientação da amostra em relação ao campo, ou seja, o tensor é anisotrópico. Pela escolha de um sistema de coordenadas adequado pode-se reduzir o tensor à sua forma diagonal, ou seja, apenas os elementos da diagonal da matriz têm valor diferente de zero. Estes elementos são aqueles situados sobre os eixos cartesianos, ou seja,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Esta dependência com a orientação da amostra em relação ao campo faz com que o espectro seja o resultado da combinação destes componentes como mostrado na Figura 7.\* Em solução esta dependência da orientação da amostra em relação ao campo tende a ser minimizada pelo fato das moléculas terem liberdade para se locomover e girar sobre si mesmas, isto faz com que observemos por exemplo um valor de  $\sigma$  isotrópico, cuja posição corresponde a média aritmética dos valores dos três componentes. Nos sólidos esta liberdade não existe, então, observamos os três componentes sobrepostos, resultando em um alargamento do espectro. Isto dificulta a atribuição dos picos em sistemas com muitos núcleos magneticamente não-equivalentes. Este problema é resolvido através de dois artifícios experimentais: i) girar a amostra em uma velocidade muito maior que a frequência correspondente à energia do acoplamento dipolar e ii) inclinar o porta amostra em relação ao  $H^0$  de um ângulo de  $54,7^\circ$ , o ângulo mágico. Esta técnica recebe o nome de rotação em ângulo mágico (RAM). O efeito da rotação é modificar a anisotropia do deslocamento químico por um fator de  $(3\cos^2\theta - 1)$ . Se  $\theta$  é escolhido para ser  $54,7^\circ$ , o ângulo mágico, o espectro passará a ser idêntico ao observado em solução. A rotação em ângulo mágico tende a remover o termo dipolar do Hamiltoniano total do sistema desde que a velocidade de rotação seja igual ou superior a energia do acoplamento. Quando esta rotação não é suficiente aparecem as chamadas **bandas laterais** ao redor do pico isotrópico. Estas linhas são distanciadas umas das outras pela frequência de rotação da amostra e por isto facilmente identificadas.

Nos aparelhos modernos a fonte de radiação eletromagnética emite pulsos de curtíssima duração, da ordem de  $\mu s$  até  $s$ , de tal forma a "manipular" o sistema de spins da amostra. Isto permite selecionar um pico ou conjunto de picos do espectro. Também, é através da seqüência de pulsos que podemos aumentar a intensidade dos picos do espectro. De fundamental importância para nós foi a técnica de Polarização Cruzada, PC. Esta técnica permite que a intensidade da magnetização seja aumentada, e assim, a

intensidade dos picos também o são. Este ganho de intensidade é conseguido através da transferência de magnetização de um núcleo altamente receptivo,  $^1\text{H}$ , para um menos receptivo, o  $^{13}\text{C}$  por exemplo. O experimento consiste em igualar as freqüências de absorção de radiofreqüência dos dois núcleos,  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , aplicando-se campos distintos,  $H_H$  e  $H_C$ , que satisfaçam a condição de Hartmann-Hahn, Equação 7. Uma vez igualadas as freqüências, os níveis de energia dos dois núcleos se igualarão e a magnetização fluirá do sistema de spins dos  $^1\text{H}$  para os dos  $^{13}\text{C}$ , a fim de igualar a distribuição de magnetização no sistema como um todo durante um tempo de contato ( $\tau_1$ ) onde a condição de Hartmann-Hahn é satisfeita.

$$\gamma_H H_H = \gamma_C H_C \quad \text{Equação 7}$$

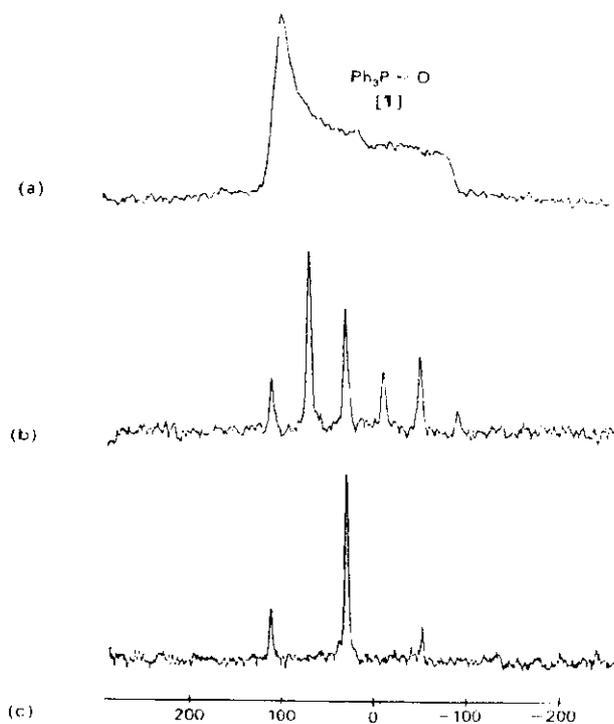


Figura 7. Representação Esquemática de Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{31}\text{P}$  no composto trifenilfosfinóxido,  $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{O}$  (onde Ph radical fenila) sólido a) sem Rotação em ângulo Mágico (RAM) e b) com RAM à uma velocidade de rotação de 1,5kHz e c) à uma rotação de 3,0 kHz. As bandas laterais são marcadas com a letra s.

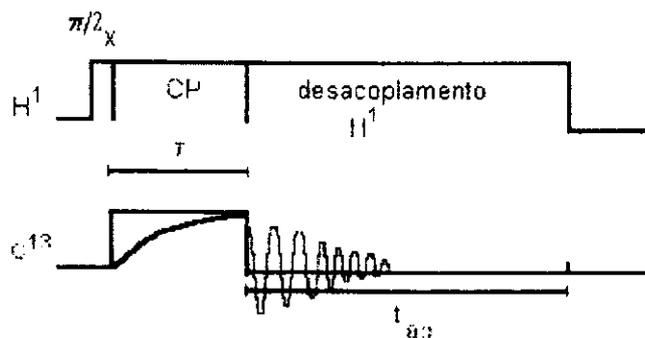


Figura 8. Seqüência de pulsos usada num experimento de polarização cruzada.

As medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) de sólidos foram realizadas em um aparelho Bruker AC 300P em módulo de rotação em ângulo mágico ( $54,7^\circ$ ), com rotor de zircônia. A radiofrequência usada foi 75.47MHz para  $^{13}\text{C}$ . A seqüência de pulsos utilizada nos experimentos de PC é mostrada na Figura 8. Os parâmetros da seqüência de pulsos utilizada para medidas de  $^{13}\text{C}$  com PC foram: tempo de contato de 1 ms, tempo de aquisição de 53 ms e intervalo entre uma seqüência de pulsos e outra de 2 s. Foram acumulados entre 500 a 570 seqüências de pulsos. A freqüência de rotação em ângulo mágico foi de c.a. 4050Hz. A resolução foi checada com adamantano, sendo a largura de linha nunca superior a 10 Hz. O deslocamento químico foi referenciado ao tetrametilssilano como zero ppm.

Com a finalidade de determinarmos a cristalinidade nas amostras de Cel e seus compósitos os picos referentes ao carbono 4 na Figura 1 foram deconvoluídos utilizando-se uma função de ajuste representada pela Equação 8:

$$F(\text{ppm}) = \sum_{i=1}^8 G_i(\text{ppm}) \quad \text{Equação 8}$$

onde  $F(\text{ppm})$  é a função total que será ajustada aos valores experimentais,  $G_i(\text{ppm})$  são funções gaussianas que simulam os picos referentes aos carbonos. A cristalinidade foi calculada a partir da razão entre a área do pico mais estreito em c.a. 89 ppm e a área total dos dois picos em c.a. 89 ppm e c.a. 84 ppm, referentes aos picos do carbono 4 da celulose, veja Figura 1, em ambiente cristalino e não-cristalino respectivamente<sup>28, 29, 30, 31</sup>.

<sup>28</sup> Atalla, R.H., Gast, J.C., Sindorf, D.W., Bartuska, V.J. and Maciel, G.E. J.Am.Chem.Soc. 102(1980). 3249-51.

<sup>29</sup> Earl, W.L., Vanderhart, D.L. J.Am.Chem.Soc. 102(1980). 3251-3252.

Na Figura 9 é mostrado um espectro de RMN de celulose onde pode-se observar os picos gaussianos obtidos por deconvolução do espectro experimental e o espectro experimental, feito com bolinhas, superposto ao espectro calculado à partir da soma dos picos gaussianos mais a linha base onde se pode ver a qualidade do ajuste obtido.

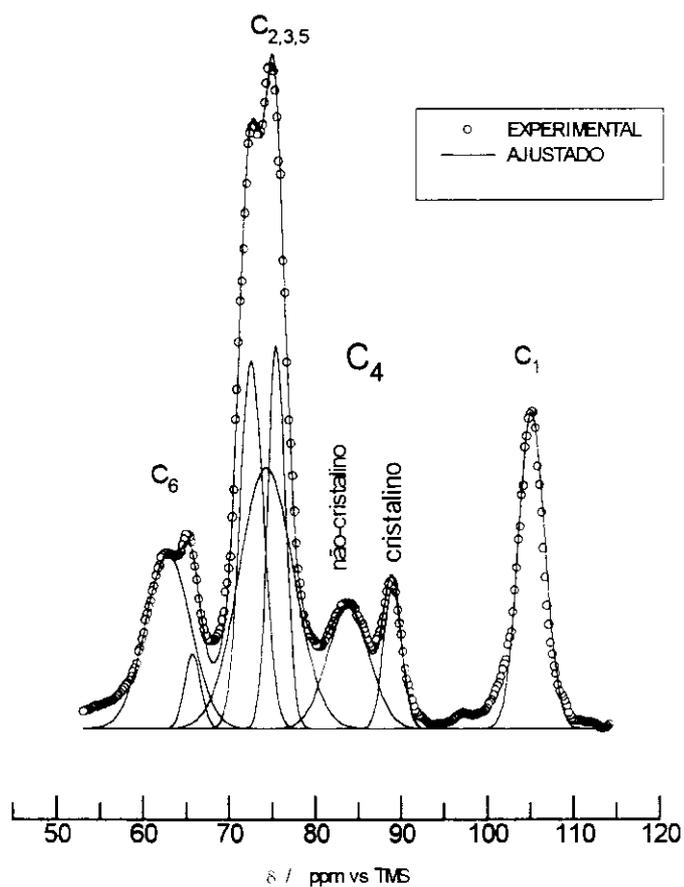


Figura 9. Espectros de RMN de  $C^{13}$  de celulose: i) em esferas o espectro experimental, ii) o traço sobreposto é o espectro calculado, iii) abaixo destes dois são mostrados todos os picos gaussianos representando os diferentes ambientes químicos dos núcleos de  $C^{13}$ . Em cima dos núcleos está marcado o tipo de carbono segundo a Figura 1.

<sup>30</sup> Hirai, A., Horii, F. and Kitamura, R. Cellulose Chem. Technol. 24(1990). 703-711

<sup>31</sup> Hirai, A., Horii, F. and Kitamura, R. J. Appl. Polym. Sci. Part C. Polym. Lett. 28(1990). 357-61.

Estudos de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{31}\text{P}$  foram realizados sem P-31, pois este núcleo possui uma alta receptividade. As amostras foram empacotadas da mesma forma que as usadas para experimentos de  $^{13}\text{C}$ . A seqüência de pulsos usada para obter os espectros incluiu um pulso multi-freqüencial de alta potência na faixa de absorção dos prótons com a finalidade de eliminar a interação dipolar  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  e  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ .

#### IV.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras para micrografia foram colocadas sobre a superfície de uma fita dupla face 3M™ aderida ao porta amostra de alumínio. Em uma segunda etapa foi depositado sobre as amostras uma camada fina de uma substância condutora. Para as micrografias com análise de emissão de Raios-X via microsonda EDS depositou-se uma fina camada de grafite e para as micrografias via detetor de elétrons secundários depositou-se ouro.

As micrografias foram tiradas num microscópio JEOL JSM, com uma microsonda EDS da TRACOR X-Ray .

Para visualização do corte transversal das membranas, estas foram fraturadas em nitrogênio líquido para evitar a deformação do polímero. Tanto os cortes como as amostras de superfície foram recobertas com grafite, pois o ouro fluoresce em energia próxima ao zircônio. A tensão aplicada ao filamento foi de 20 ou 25 kV.

As pérolas compósitas foram cortadas ao meio sendo observado o lado côncavo.

#### IV.1.5- Microscopia Eletrônica de Transmissão

As medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram feitas em um microscópio Zeiss CEM- 902. As amostras foram emolduradas em uma resina Epóxi (Quick-MedCast Ted Pella Co.) e cortadas com um crio-ultramicrotomo Leica em fatias de 80 nm de espessura. Os cortes foram então montados sobre mini-telas de cobre para serem observados no microscópio

O tempo de cura da resina epóxi no processo de emolduração bem como a temperatura foram críticos para obtenção de uma amostra satisfatória para o corte. Pois, para um bom corte foi necessário que a resina fosse absorvida pelo polímero, acetato de

celulose, antes de enrijecer. Assim a estrutura porosa da membrana não quebraria durante o corte. O procedimento de emolduramento consistiu em mergulhar cortes de 1 cm<sup>2</sup> das membranas na resina e imediatamente após a mistura aquecê-la por 6h à 318 K. Em uma segunda etapa o conjunto foi aquecido à 333 K durante 18 h. No primeiro passo a resina penetra na membrana e no segundo a resina é curada dentro da membrana conservando a sua estrutura porosa.

#### IV.1.6. Difração de Raios-X de Pó

As medidas de difração de Raios-X foram executadas em um aparelho URD-6 nas condições especificadas a seguir: tensão de alimentação do tubo de 40 kV, corrente de 20 mA, tempo de detecção de 5 s com passo de 0.05 graus de  $2\theta$ . As amostras tinham o mesmo peso com variação de 2%. Os difratogramas obtidos experimentalmente foram corrigidos segundo o fator de Lorentz e de polarização<sup>33</sup>.

Para a determinação de cristalinidade relativa das amostras de celulose os difratogramas corrigidos foram deconvoluídos segundo a Equação 9:

$$F(2\theta) = \sum_{i=1}^6 G_i(2\theta) + AM(2\theta) + B(2\theta) \quad \text{Equação 9}$$

onde  $F(2\theta)$  é a função a ser ajustada ao difratograma corrigido,  $G_i(2\theta)$  são funções de distribuição gaussianas representando os picos referentes às difrações dos planos cristalinos,  $AM(2\theta)$  é a função que representa o espalhamento devido ao material não-cristalino e  $B(2\theta)$  é a função da linha base. Para a função  $AM(2\theta)$  utilizou-se uma gaussiana com máximo em c.a. 20 graus, e para  $B(2\theta)$  utilizamos uma reta. O ajuste das curvas experimental e teórica foi realizado seguindo um algoritmo de mínimos quadrados

<sup>32</sup> Goodhew, P.J. e Huphreys, F.J.; Electron Microscopy and Analysis. 2ª ed.: Taylor & Francis. London. UK. 1992. pág. 192-7.

<sup>33</sup> Kakudo, M. e Kasai, N.; X-Ray Diffraction by Polymers. Kodansha Ltda e Elsevier Pub., Tokyo, Japan, 1972. pág. 357-67.

proposto por Marquardt-Levenberg<sup>34, 35</sup>. A cristalinidade foi obtida então da razão das áreas do picos cristalinos pela área total do difratograma.

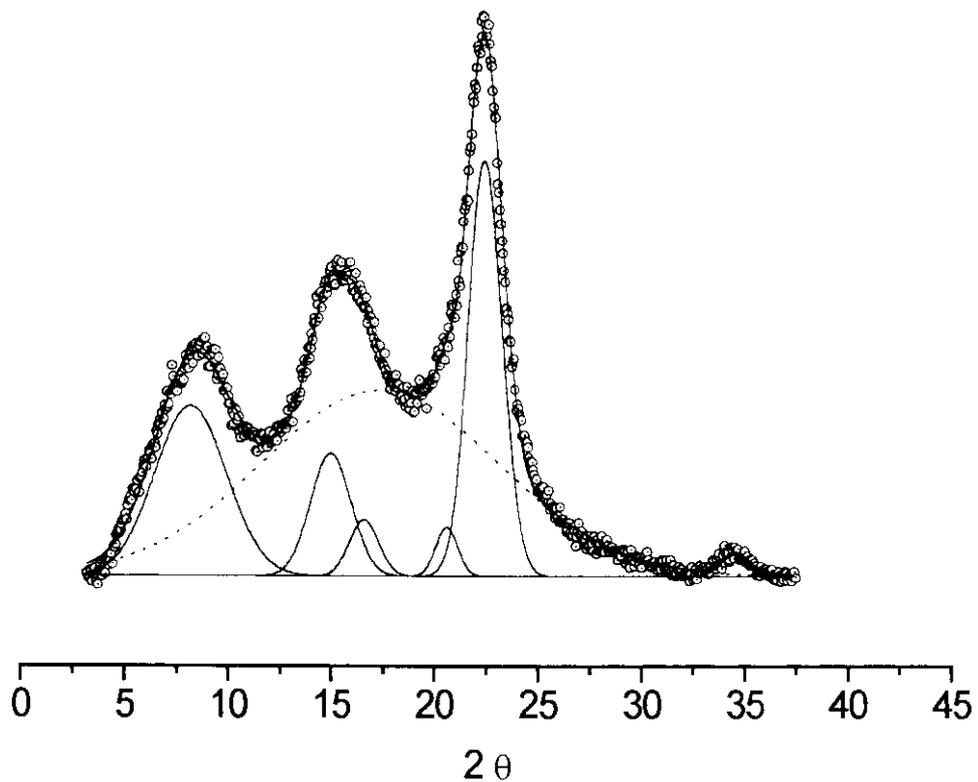


Figura 10. Difratograma de Raios-X mostrando o espectro experimental, esferas, o espectro ajustado, linha continua e os seus componentes Gaussianos.

## IV.2. Resultados e Discussão

### IV.2.1. Quantidade de Óxido e Cristalinidade do Polímero

Na Tabela 3 são mostrados os resultados das análises de Zr por fluorescência de Raios-X para os compósitos.

<sup>34</sup> Bevington, P.R.; Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science, McGraw-Hill, NY, 1969, pág. 204-65.

<sup>35</sup> Kennedy, W.J., Jr., Gentle, J.E.; Statistical Computing; Marcel Dekker Inc.: NY, 1980, pág 483.

Tabela 3. Resultados de quantidade de zircônio incorporado, % Zr; concentração de precursor na solução de deposição, [Pr]; tempo de imersão do polímero na solução de deposição,  $t_{im}$ ; e tipo de precursor usado, Pr.

Compósito	Pr	[Pr] mM	$t_{im}$	% Zr (massa/massa)*
Cel/Zr 1	ZrCl <sub>4</sub>	6,00	1 h	4,0
Cel/Zr 2	ZrCl <sub>4</sub>	12	1 h	5,2
Ac/Zr(6)/S1	Zr(OPr) <sub>4</sub>	57	3 min	0,16
Ac/Zr(6)/S1	Zr(OPr) <sub>4</sub>	57	6 min	0,51
Ac/Zr(3)/S2	Zr(OPr) <sub>4</sub>	57	6 min	0,59
Ac/Zr(9)/S1	Zr(OPr) <sub>4</sub>	57	9 min	0,33
Ac/Zr(12)/S1	Zr(OPr) <sub>4</sub>	57	12 min	0,32
Ac/Zr(20)/S1	Zr(OPr) <sub>4</sub>	57	20 min	0,25
Per/Zr(1)	Zr(OPr) <sub>4</sub>	57	1,00 min	0,70
Per/Zr(2,5)	Zr(OPr) <sub>4</sub>	57	2,50 min	0,92
Per/Zr(5)	Zr(OPr) <sub>4</sub>	57	5,00min	0,94
Per/Zr(7,5)	Zr(OPr) <sub>4</sub>	57	7,50 min	1,1
Per/Zr(10)	Zr(OPr) <sub>4</sub>	57	10,0 min	1,3
Per/Zr(12,5)	Zr(OPr) <sub>4</sub>	57	12,5 min	1,3

Per/Zr são as pérolas e Ac/Zr são as membranas compósitas. \* O intervalo de confiança é  $\pm 0,05$  %.

Como podemos ver na Tabela 3, com uma maior concentração de Zr na solução de deposição, [Pr], houve uma maior incorporação de zircônio na Cel; entretanto, à partir da concentração de 12 mM de precursor há uma forte tendência à degradação do polímero pelo ácido gerado na reação do  $ZrCl_4$  com EtOH, o que pode ser confirmado pelas medidas de cristalinidade obtidas por difração de Raios-X e RMN/RAM mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Dados de índice de cristalinidade para a celulose e os seus compósitos obtidos por difração de Raios-X (DRX) e ressonância magnética nuclear de C-13 com rotação em ângulo mágico (RMN/RAM).

Amostra	DRX	RMN/RAM
	(%, $\pm 1\%$ )	(%, $\pm 3\%$ )
$\alpha$ -celulose	44	34
Cel/Zr 1 (4 % de Zr)	50	38
Cel/Zr 2 (5 % de Zr)	57	47

Apesar da discrepância entre os valores de cristalinidade obtidos pelas duas técnicas, ambas mostram um aumento de cristalinidade da celulose com o aumento da  $[ZrCl_4]$  na solução de deposição. Nós atribuímos este aumento de cristalinidade do material à hidrólise mais rápida da região não-cristalina da  $\alpha$ -celulose; hidrólise esta causada pelo ácido clorídrico liberado pela reação entre o  $ZrCl_4$  e o álcool<sup>36</sup>. Assim o ácido age sobre a região não-cristalina, hidrolisando-a, e degradando a  $\alpha$ -celulose, o que impede que uma grande quantidade de óxido seja incorporada. Em virtude disto nós mudamos o precursor utilizado na síntese dos compósitos de acetato de celulose utilizando um alcóxido, portanto um reagente que ao hidrolisar não degrada a matriz. Os resultados obtidos com este novo precursor mostraram que há uma incorporação muito menor de óxido apesar da maior  $[Pr]$  usada, 57 mM de  $Zr(OPr)_4$ . Poderíamos pensar que isto é devido ao menor tempo de imersão, porém, como podemos ver na Tabela 3 há um tempo ótimo de imersão à partir do qual há um decréscimo na quantidade de óxido incorporada, sendo este tempo igual a 6 min para as membranas, denotadas por Ac/Zr, e 12,5 min para as pérolas, denotadas por Per/Zr. Esta diferença na quantidade incorporada entre os compósitos da Cel e da Ac pode ser explicada pela diferença da **nuclearidade dos precursores** usados, na diferença de **grupos funcionais superficiais**, na forma de **interação polímero óxido** nestes dois sistemas, bem como da **distribuição** do óxido nos diferentes compósitos. Para fins de caracterização apenas o compósito Ac/Zr(6) S1 foi utilizado no caso dos compósitos de acetato de celulose.

#### IV.2.2. Interface Polímero-Óxido

Um estudo das linhas de XPS na região da BE do fotoelétron do orbital 3d do Zr, Zr 3d, dos compósitos de celulose e acetato de celulose, Figuras 11 e 12, nos mostra que nos dois casos a energia concorda com aquela reportada na literatura para a Zr 3d do  $ZrO_2$  na literatura<sup>37</sup>; 184,8 e 182,4 eV para as linhas Zr 3d<sub>3/2</sub> e 3d<sub>5/2</sub> respectivamente. Na região da BE do fotoelétron do orbital 1s do O, O 1s, nós observamos um pico simétrico para a celulose e o acetato de celulose em  $532,6 \pm 0,3$  eV, enquanto, para os compósitos

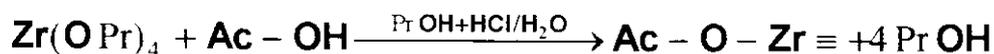
<sup>36</sup> Bradley, D.C.; Mehrota, R.C.; Gaur, P.D.; Metal Alkoxides. Academic Press, London, 1978, pág 13-24 e 74-122.

<sup>37</sup> Nefedov, V.I.; Solyn, Y.V.; Chertkov, A.A.; Padurets, L.N.; Zh. Neorg. Khim. 1974. 19. 1443-5 (em russo).

observou-se uma assimetria no pico nesta região, Figuras 11 e 12. Após deconvolução do pico pode-se observar que existe dois picos em ambos os casos, i) um atribuído ao oxigênio do  $ZrO_2$ <sup>49</sup>,  $530,1 \pm 0,3$  eV ( $O^a$ ) e ii) atribuído aos oxigênios poliméricos,  $O^b$ , ao redor de  $532$  eV<sup>38</sup>. Em **todos os dois tipos** de compósitos, Cel/Zr e Ac/Zr, **houve** um deslocamento da BE do **O 1s** dos polímeros,  $O^b$ , **após** a formação do compósito para **menores** valores de BE, de  $532,6 \pm 0,3$  eV para  $532,1 \pm 0,3$  eV no caso dos compósitos de  $\alpha$ -celulose, e para  $532,0 \pm 0,3$  eV dos compósitos de acetato de celulose. Isto mostra claramente que os átomos de oxigênio estão interagindo com o óxido colaborando assim na adesão dos dois materiais. Como o deslocamento foi pequeno tal interação deve ser fraca, então, várias possibilidades podem ser levantadas:

a) interação através de uma rede de pontes de hidrogênio como proposto por Kennedy e Cabral<sup>39</sup> para compósitos de biopolímeros e óxidos inorgânicos;

b) interação através de ligação Zr-O-C conforme descrito por Kurokawa<sup>40</sup> por meio da troca de grupos alcóxidos do propóxido  $Zr(OPr)_4$  pelo grupo alcóxido do polímero segundo esquema abaixo;



onde  $Zr \equiv$  representa um átomo de zircônio na superfície do óxido.

c) interação através de formação de adutos do tipo éter-óxido; onde sítios ácidos de Lewis da superfície do óxido, átomos de zircônio com coordenação insaturada, interagiriam com os oxigênios éter (C-O-C), bases de Lewis, do material.

<sup>38</sup> Dिल्s, A.; "Characterization of Polymers by ESCA" in Developments in Polymer Characterization; editor J.V. Dawkins, Applied Science Publisher, Ltd.: London, U.K. 1980. vol.2. pag. 145-82.

<sup>39</sup> Kennedy, J.F. and Cabral, J.M.S.; Trans. Met. Chem. 1986. 11. 41-66.

<sup>40</sup> Kurokawa, Y.; Ohia, H.; Okubo, M. and Takahashi, M.; Carb. Polym. 1994. 23. 1-4.

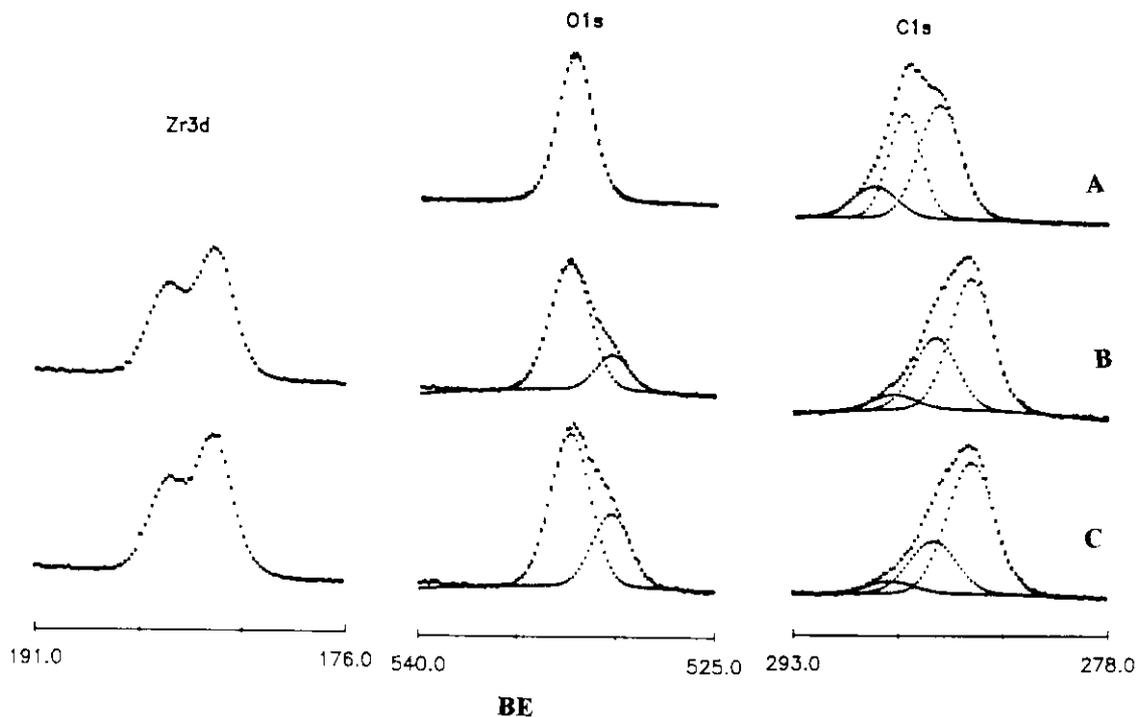


Figura 11. Espectro de XPS da A) celulose; B) Cel Zr 1e C) Cel Zr 2.

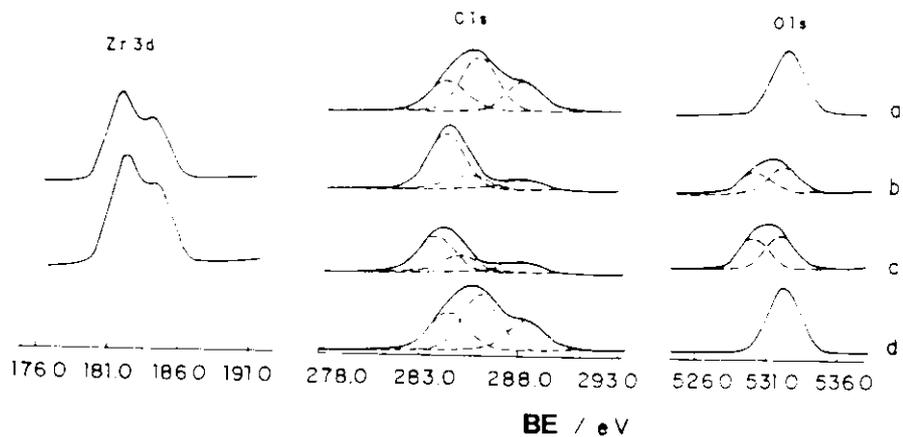


Figura 12. Espectro de XPS do A) acetato de celulose; B) Ac Zr(6) S1 e C) Ac Zr(6) S2 e D) Ac Zr(6) S1 após tratamento com NaOH 0,1N.

As duas últimas hipóteses podem ser descartadas, pois seria esperado um aumento da BE e não um decréscimo. Esta afirmação é baseada no fato da BE ser diretamente proporcional à carga sobre o átomo, e esta última diretamente proporcional à densidade eletrônica<sup>32</sup>; assim em uma formação de aduto ou na formação de ligações do tipo Zr-O-C(Cel), sendo este oxigênio um oxigênio de álcool, haveria uma queda na densidade eletrônica no oxigênio devido à doação do par de elétrons para o metal e um aumento da BE. Na primeira hipótese haveria um aumento da densidade eletrônica sobre o oxigênio; pois na formação de pontes de hidrogênio do tipo Cel-O-H...O-Zr≡, a densidade eletrônica sobre o oxigênio álcool, -OH, da celulose ou acetato de celulose aumentaria. Tais afirmações de transferência de carga são baseadas em cálculos semi-empíricos, CNDO/2, para moléculas mais simples onde átomos doadores de H em pontes de hidrogênio sofrem um pequeno aumento de carga após a formação da ponte de hidrogênio<sup>41,42</sup>. Estudos recentes de determinação de número receptor de Gutmann mostram que a celulose e o acetato de celulose possuem capacidade doadora-recebedora de elétrons via ponte de hidrogênio similar a álcoois alifáticos como glicerol e *tert*-butanol respectivamente<sup>43</sup>, podendo, assim, formar pontes de hidrogênio com sistemas como óxidos da mesma forma como estes solventes o fazem. Outra prova de que o deslocamento da O 1s (O<sup>b</sup>) observado deve ser devido a interação óxido polímero está na Figura 12, espectro d. Este espectro corresponde à uma membrana tratada com NaOH 0,1N onde o óxido superficial foi removido, não há mais o pico referente a O<sup>a</sup> e Zr 3d; nele a O 1s (O<sup>b</sup>) encontra-se na sua BE original,  $532,5 \pm 0,3$  eV. Confirmando a relação existente entre o deslocamento da O 1s (O<sup>b</sup>) com a interação óxido polímero.

Nos dois polímeros sem óxido, Ac e Cel, observou-se um pico assimétrico na região do fotoelétron do orbital 1s do carbono, Figuras 11 e 12, que deconvoluído resultou em 3 picos:

i) em  $284,6 \pm 0,3$  eV (C<sup>1</sup>) de carbono -CH<sub>3</sub> ou -CH<sub>2</sub> - do padrão de calibração,

<sup>41</sup> Náray-Szabó, G., Surján, P. R. e Ángyán, J. G.; Applied Quantum Chemistry, D. Reidel Pub. Co., Budapest, Hungria, 1987, pag. 184-190.

<sup>42</sup> Rao, C.N.R., Shadindra, B.S., Rastajczah H., Orville-Thomas, W. J.; "Semi-Empirical Quantum Mechanics Studies of Molecular Complexes" in Molecular Interactions, vol. 1, editores H. Rastajczah e W. J. Orville-Thomas. John Willey & Sons; pag. 83.

<sup>43</sup> Spange, S., Heinze, T. e Klemm, D.; Polym. Bull., 1992, 28, 697-702.

- ii) em  $286,3 \pm 0,3$  para os C-O-H e C-O-C ( $C^2$ ) e,  
iii) em  $288,6 \pm 0,3$  eV para os C=O e O-C-O ( $C^3$ ).

Nos compósitos de celulose **não** há deslocamento das BE dos carbonos, entretanto, nos compósitos de acetato de celulose **há** um deslocamento de **0,6 eV** para **menores** valores de BE concordando assim com o modelo de interação proposto acima. O fato do mesmo não ter sido observado para os compósitos de celulose deve estar ligado à forma de distribuição do óxido sobre a superfície nos dois polímeros, já que XPS é uma técnica de superfície e seus resultados são influenciados pela forma como um material está disperso sobre a matriz.

#### IV.2.3- Morfologia

Estudos de morfologia foram realizados com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Um estudo da distribuição do óxido sobre a superfície das fibras dos compósitos de Cel/Zr 1 e 2, Figuras 13A e 13B, com detetor de elétrons retroespalhados mostra que o óxido, pontos brilhantes sobre as fibras, encontra-se distribuído heterogeneamente segundo o histograma da Figura 14. Com o aumento da quantidade de óxido depositada há uma tendência à formação de aglomerados com 2-3 $\mu$ m de diâmetro médio em detrimento de partículas menores, há também uma tendência à formação de partículas maiores entre 5 e 7  $\mu$ m. A formação de aglomerados está intimamente relacionada ao método de preparação usado, ou seja, deposição de  $ZrCl_4$  em meio etanólico. O  $ZrCl_4$  em meio etanólico reage com o etanol (EtOH) formando cloroalcóxidos poliméricos<sup>47</sup> que posteriormente são depositados sobre a superfície do polímero formando-se então partículas. O fato do tamanho destas partículas ser dependente da concentração de  $ZrCl_4$  na solução pode ser explicado por meio do aumento da concentração de  $ZrCl_4$  onde há a formação de polímeros de maior peso molecular ou nuclearidade. Tais polímeros de maior peso molecular tendem a formar espécies do tipo "gaiola"<sup>44</sup> que tendem a se depositar sobre a superfície formando aglomerados maiores do que os formados pela deposição em soluções menos

<sup>44</sup> Fay, R.C.; "Zirconium and Hafnium" in Comprehensive Coordination Chemistry, vol. 3, editor Sir Geoffrey Wilkinson, pag. 389-92.

pois, nestas regiões haverá um número maior de grupos hidroxila disponíveis do que na região cristalina<sup>45</sup>. Adsorção preferencial já foi reportada para a adsorção de água e corantes em celulose<sup>46</sup>. Assim, quanto menor é o índice de cristalinidade de um tecido de algodão maior é a adsorção de moléculas, sejam estas os cloroalcóxidos ou água, pois mais firmemente estas moléculas estarão aderidas devido a maior disponibilidade de grupos hidroxila e maior área superficial.

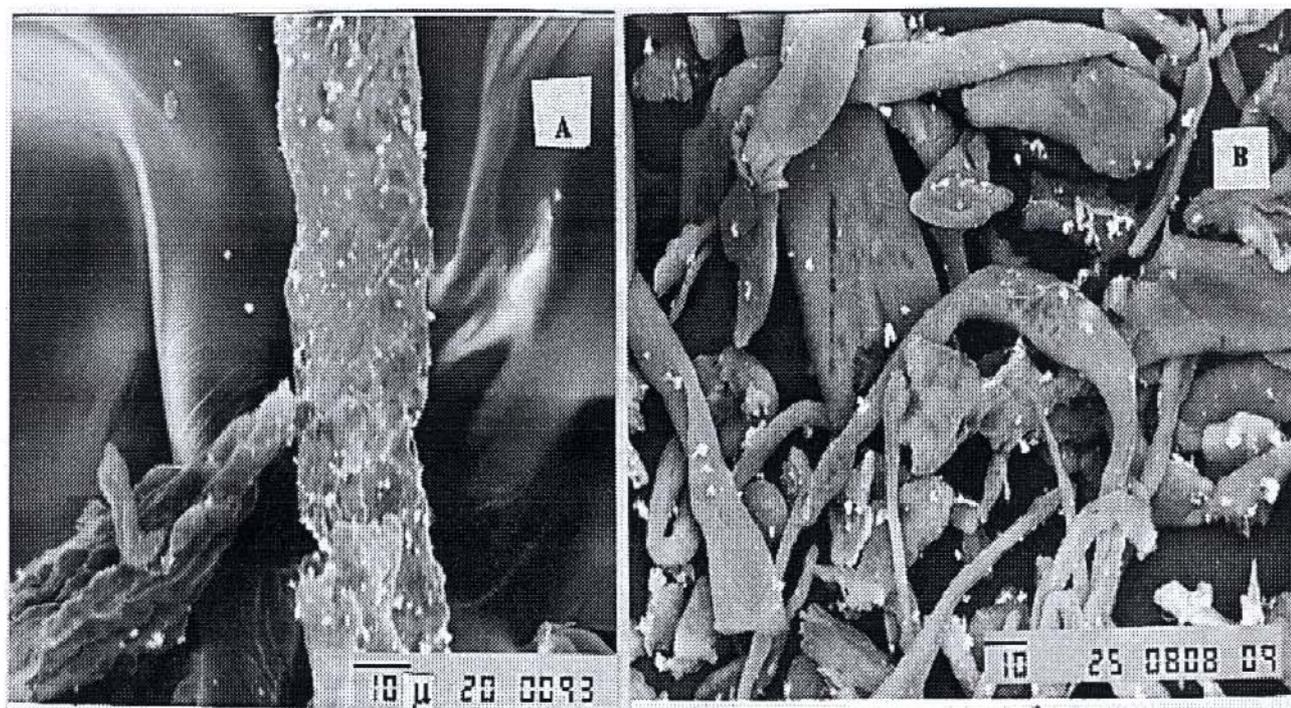


Figura 13. Micrografias por MEV com detector de elétrons secundários do A) Cel/Zr 1 (750 X) e B) Cel/Zr 2 (1000 X). Os pontos brilhantes denotam o óxido.

<sup>45</sup> Clark, G. L. e Terford, H. C.; Anal. Chem. 1955, 27, 888-95.

<sup>46</sup> Labaki, L.C.; "Estudo da Cristalinidade e Mecanismo de Sorção de Água em Biopolímeros", Tese de Doutorado, Instituto de Física Gleb Wattaguin, UNICAMP, 1990, pág. 106-110. Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Iris Torriani.

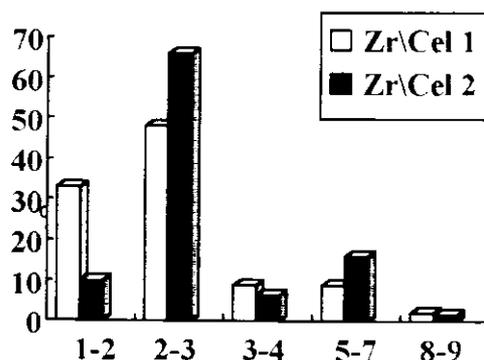


Figura 14. Histograma da distribuição de tamanho de partículas de óxido nos compostos Cel/Zr 1 e 2.

Nos compósitos de acetato de celulose, especificamente as membranas, um estudo por MEV dos cortes transversais mostra que são obtidas diferentes morfologias do polímero conforme a solução de polímero, S1 ou S2, que deu origem às membranas. Membranas obtidas da solução S1, Figura 15 A, são densas, possuindo uma grande quantidade de miniporos esféricos com diâmetro médio da ordem de 3-5  $\mu\text{m}$ ; enquanto que, membranas obtidas da solução S2, Figura 16 A, possuem macroporos dediformes dominando a morfologia e sendo uma das suas dimensões da ordem de grandeza da espessura da membrana, c.a. 150  $\mu\text{m}$ . Os compósitos, Ac/Zr(6)/S1 e S2, preservam a mesma morfologia das membranas puramente poliméricas. O mapeamento da distribuição de Zr feito por meio da detecção da emissão de Raios-X do Zr no corte transversal da amostra, Figuras 15 B e 16 B, mostra que o óxido está uniformemente distribuído no interior das membranas. Isto contrasta com a distribuição não-uniforme apresentada pelos compósitos Cel/Zr 1 e 2. Esta diferença de distribuição do óxido é função da diferença no método de preparação do compósito, mais especificamente na solução de deposição do óxido e da distribuição dos grupos -OH na superfície dos polímeros. No caso da celulose utilizou-se solução etanólica de  $\text{ZrCl}_4$  que formam cloroalcóxidos poliméricos, enquanto, para o acetato de celulose utilizou-se uma solução propanólica de propóxido de zircônio, um composto monomérico. Devido a sua natureza monomérica o propóxido tenderá a formar depósitos mais bem distribuídos. Como o acetato de celulose possui uma distribuição uniforme de sítios de adsorção e a celulose não ocorrerá uma melhor distribuição dos depósitos de óxido no primeiro caso. Não foi possível determinar a morfologia do depósito de óxido por MEV devido ao tipo de sinal gerado no mapeamento por emissão de Raios-X.

Com a finalidade de determinar a natureza do depósito de óxido, se granular ou contínua- formando um filme- as amostras foram submetidas a análise por MET. A micrografia tirada por MET do compósito Ac/Zr(6)/S1, Figura 17 A e B, mostra uma região da membrana com seus microporos, marcados com a letra P, e nanoaglomerados de óxido de zircônio, pontos escuros. Os microporos possuem diâmetro médio ao redor de 150 nm e os aglomerados têm diâmetro médio de 400 Å. Na Figura 17 B, com um aumento de 30.000 X de um setor da micrografia mostrada na Figura 15 A, pode-se ver que os aglomerados maiores são compostos por nanopartículas, e que estas encontram-se espalhadas por toda a membrana, aglomerando-se em regiões ao redor dos microporos, como mostra a seta com a letra O, detalhe da Figura 17 B. A foto não permite precisar o tamanho exato das nanopartículas. Podemos então afirmar que o óxido se distribui na membrana na forma de nanoaglomerados, <100 Å, constituindo-se em um depósito descontínuo, e não num filme como indicado pelas micrografias de MEV.

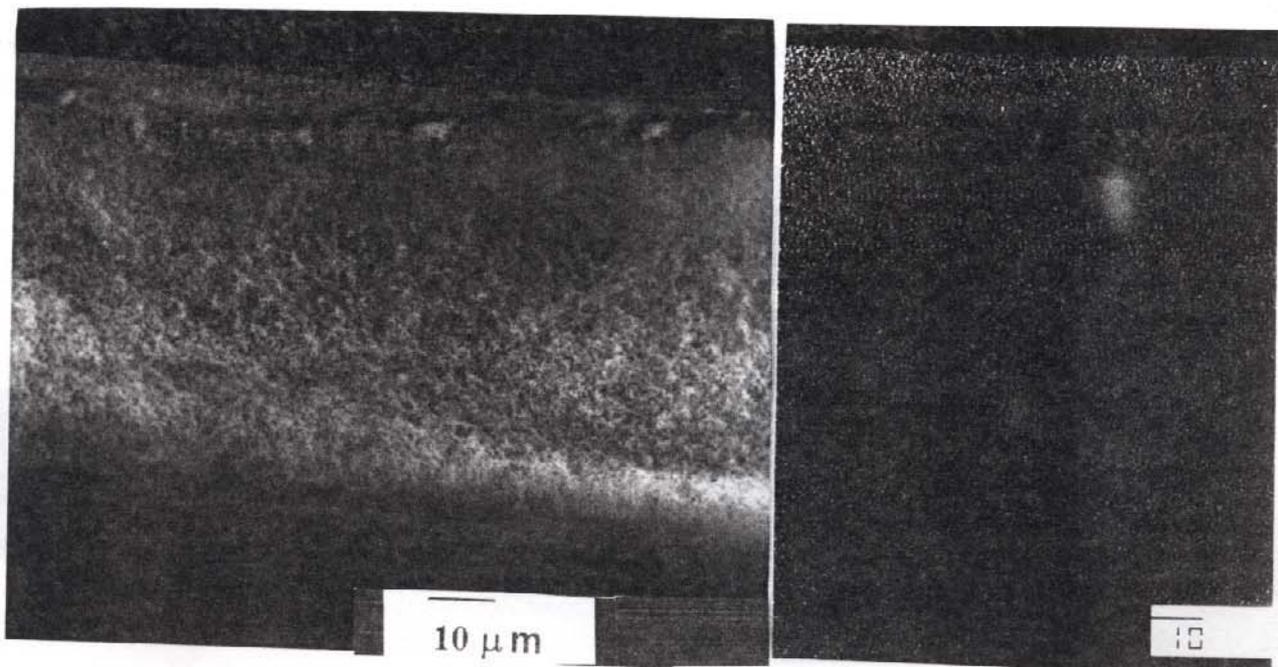


Figura 15. Micrografia das membranas obtidas das soluções de acetato de celulose S1 (A) imagem com detector de elétrons secundários, e (B) imagem obtida com EDS, pontos claros denotam a presença de Zr; aumento de 500 X.

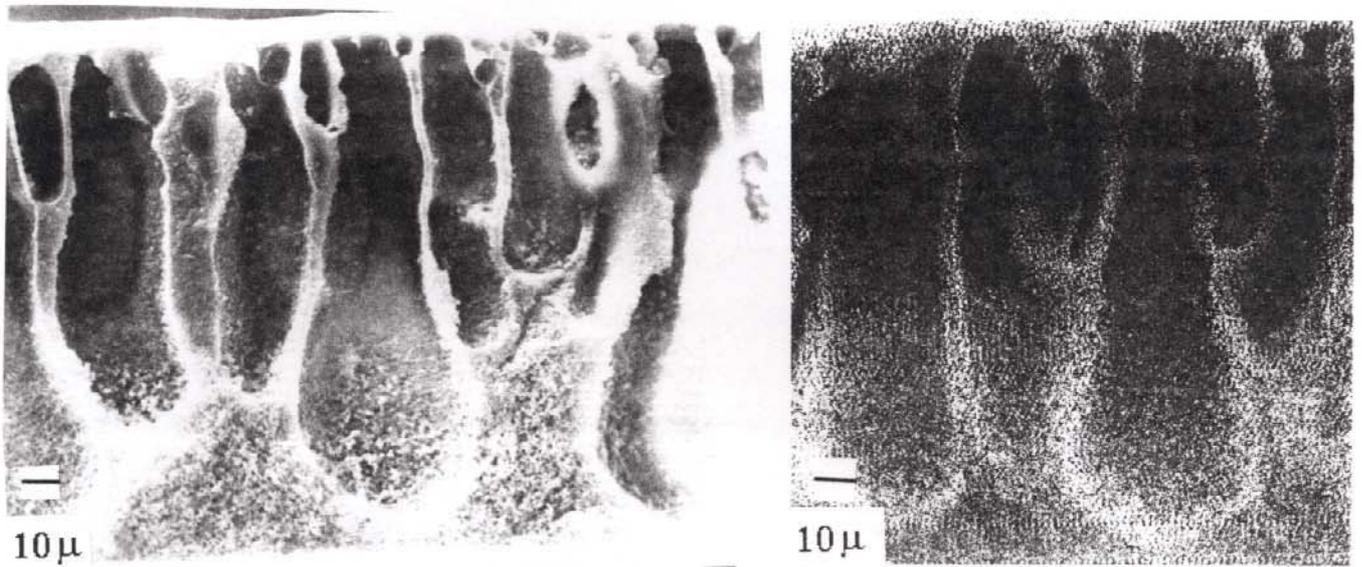


Figura 16. Micrografia das membranas obtidas das soluções de acetato de celulose S2(A) imagem com detector de elétrons secundários, e (B) imagem obtida com EDS, pontos claros denotam a presença de Zr; aumento de 500 X.

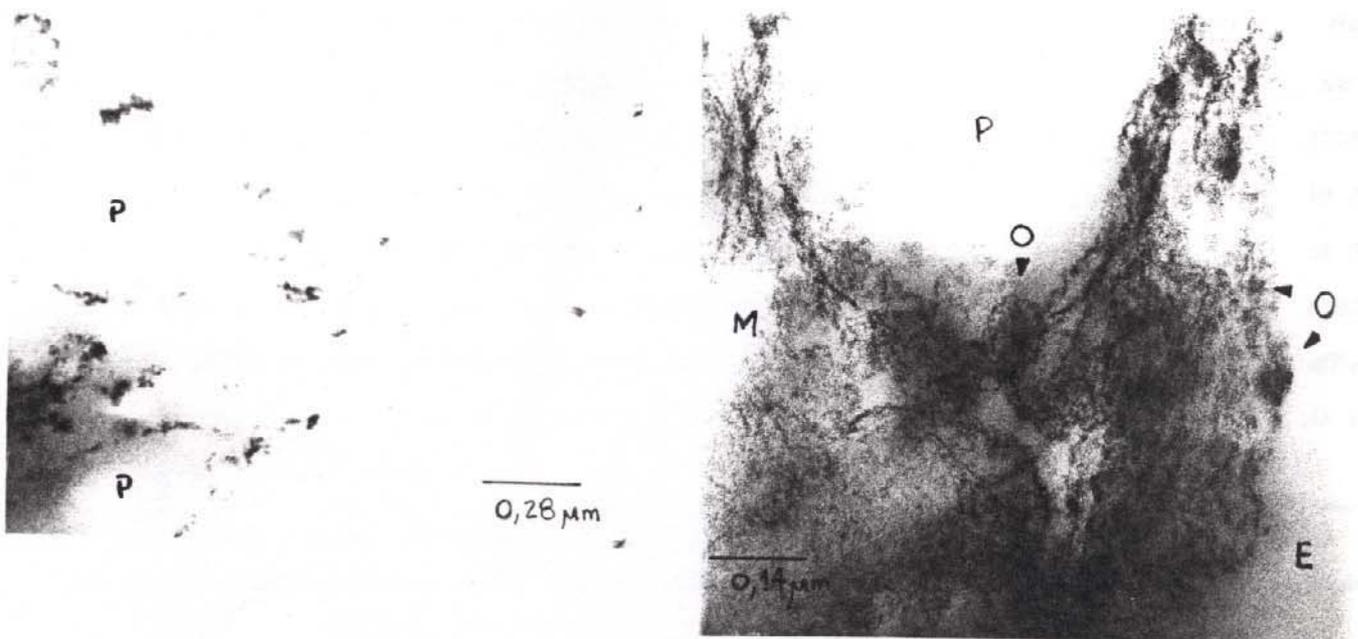


Figura 17. Micrografia de MET de corte ultrafino, 70 nm, da membrana Ac Zr(6) S1 embebida com resina epóxi. E= resina epóxi, M= membrana; P= poros; os pontos claros são os aglomerados de óxido na membrana. Aumento de 30000 X.

Ainda a respeito da distribuição do óxido é curioso notar que eles encontram-se distribuídos em regiões da membrana que a primeira vista poderiam ser consideradas inacessíveis para deposição de óxido, ou seja, no “interior” das paredes poliméricas das membranas. Isto e a diferença de morfologia observada nas duas membranas S1 e S2 pode ser explicado através da Teoria de Crescimento de Partículas postulada por Kamide e colaboradores<sup>47</sup>, bem como por outros autores de forma similar<sup>48,49,50,51</sup>. Esta teoria descreve a formação de membranas porosas à partir do método de inversão de fases ou separação de microfases. Nesta teoria as membranas são formadas a partir da separação de fases que ocorre quando a solução polimérica é mergulhada em um não solvente, no nosso caso a água. Formam-se uma fase com alta concentração de polímero e uma com baixa concentração. Começa então a formação de gotículas poliméricas da fase de maior concentração, chamadas partículas primárias com 10 a 30 nm de diâmetro, que sofrem amalgamação dando origem a partículas esféricas maiores, chamadas de secundárias, com diâmetro em torno de 50-300 nm. As partículas secundárias coagulam para formar as paredes da membrana que dão forma aos poros. Os macroporos, miniporos, e microporos, chamados simplesmente de poros de agora em diante, e canais entre os poros seriam formados à partir da ausência de uma ou várias destas partículas secundárias formando vazios, como mostrado na Figura 18, onde as esferas brancas indicam ausência de polímero ou fase de baixa concentração de polímero. Três tipos de poros podem ser distintos no que diz respeito à sua conectividade: **i)** poros isolados, **ii)** poros semi-abertos e **iii)** poros totalmente abertos. Os últimos dão origem a canais que atravessam toda a extensão da membrana. Os três tipos estão representados na Figura 18 B. A forma e distribuição de tamanho destes poros nas membranas está relacionado à concentração inicial de polímero nas soluções poliméricas ( $C_p$ ) e à concentração do polímero em uma solução saturada, ou seja, a concentração crítica de solução ( $C_c$ ). No nosso caso a

<sup>47</sup> Kamide, K. “New Cellulose Membrane” in Cellulosics Utilization: Research and Reward in Cellulosics. Proceedings of Nishinbo International Conference on Cellulosics Utilization in the Near Future, editado por H. Inagaki e G.O. Philips. Elsevier Appl. Sci., London, UK, 1989, pag. 38-52

<sup>48</sup> Sourirajan, S. e Matsuura, T.; Reverse Osmosis Ultrafiltration Process Principles. National Research Council Canada Publishers, Ottawa, Canada, 1985.

<sup>49</sup> Lonsdale, H.K.; J.Membr. Sci., 1982, 10, 81.

<sup>50</sup> Matsuura, T e Sourirajan, S; “Materials Science of Reverse Osmosis-Ultrafiltration Membranes” em Reverse Osmosis and Ultrafiltration, editado pelos mesmos autores. ACS Symp. Series 281, 1985, Washington, D.C., USA, pag. 1-20.

<sup>51</sup> Nunes, S.P. e Galembeck, F. e Barelli, N.; Polymer, 1986, 27, 937.

concentração inicial do polímero permaneceu aproximadamente constante nos dois casos 13 e 11% respectivamente para S1 e S2, entretanto a composição do sistema solvente variou significativamente. Na solução S1 temos apenas acetona (70%) e ácido acético (27%), enquanto na S2 a percentagem de acetona cai para 43% e temos 23% de água adicionada, além de 23% de ácido acético. Sendo a água um não-solvente para o acetato de celulose a  $C_c$  é bem menor em S2 que em S1. Sendo assim, diferentes morfologias resultarão para os dois sistemas em concordância com o que foi observado. Está além dos objetivos desta Tese fazer um tratamento quantitativo destes fenômenos neste sistema pois isto já foi feito nos trabalhos citados acima.

A presença de nanopartículas de Zr nas paredes das membranas poliméricas, está relacionada com a velocidade de fusão, coagulação, muito rápida das partículas secundárias que resultará na formação de pequenos canais resultantes da amalgamação incompleta das esferas. Estes pequenos canais atravessam as paredes dos poros conectando-os, desta forma nenhum poro está completamente isolado.

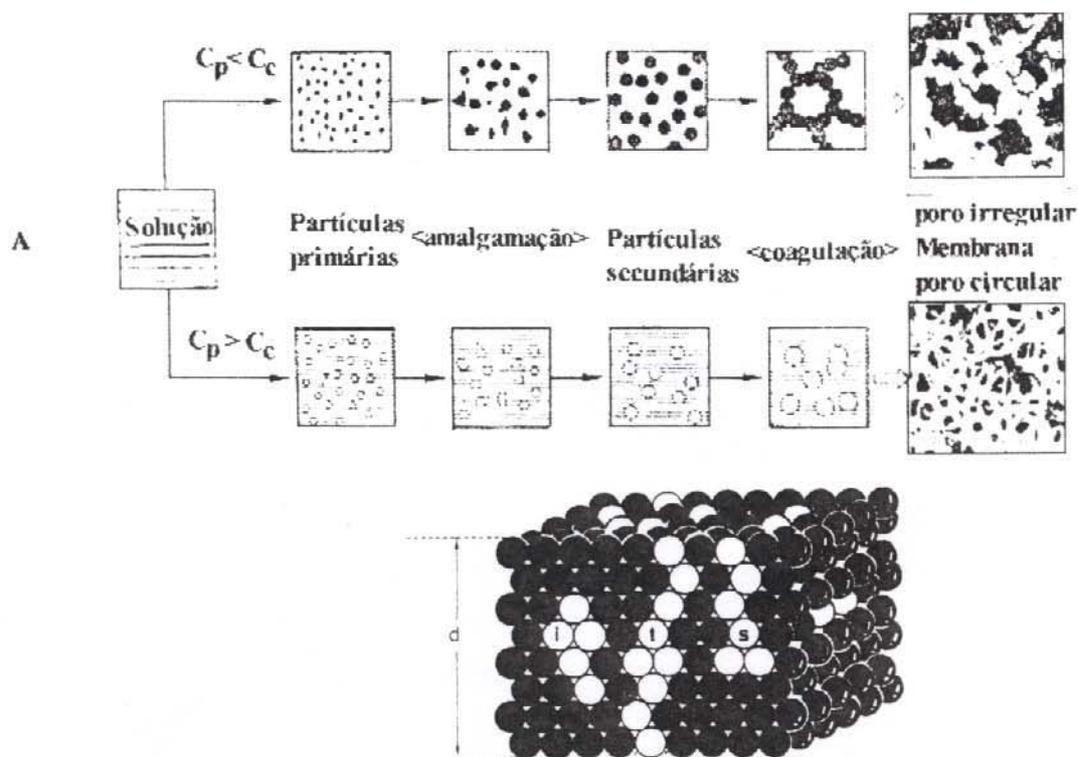


Figura 18...A) Mecanismo de formação de membranas como descrito pela Teoria de Crescimento de Partículas e B) Modelo de um corte transversal da membrana porosa, onde i= poro isolado, s= semi-aberto e t= poro totalmente aberto ou canal

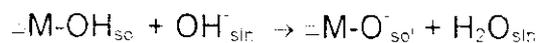
## V. Características de Adsorção e Troca-Iônica

O processo de troca-iônica é um tipo de adsorção que acontece em uma interface líquido-sólido, e onde a superfície do sólido encontra-se eletricamente carregada. Esta superfície é então neutralizada pela adsorção de íons, ditos móveis. Ao colocarmos esta superfície em contato com uma solução de eletrólito há um deslocamento dos 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 dependem 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 ânions<sup>63</sup>. Os tipos de grupos trocadores-iônicos superficiais podem ser os mais variados, desde grupos orgânicos (Ex.: -COOH, -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>) até grupos inorgânicos como sítios ácidos de Lewis (ex.: Ag<sup>+</sup> no AgCl).

Existem trocadores iônicos que podem ser trocadores aniônicos ou catiônicos de acordo com o pH do meio em que estão imersos e por isto são chamados anfotéricos. Dentre esses, estão alguns óxidos que apresentam uma mudança de sinal na carga superficial com a variação do pH segundo o esquema abaixo<sup>64</sup>:



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



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

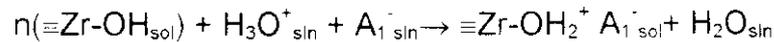
onde os subscritos *sol* e *slr* indicam espécies em estado sólido ou solução

O pH no qual ocorre a mudança de sinal na carga da superfície é chamado de **ponto de carga zero (pcz)**. Neste pH a superfície atinge a eletroneutralidade. Em outros valores de pH a superfície encontra-se carregada e a eletroneutralidade é atingida pela

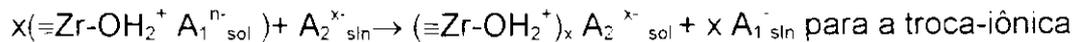
<sup>63</sup> Wheaton, R.M. e LeVere, L.H. "Inorganic Polymers: A Practical Approach" Oxford University Press, 1997, 2<sup>a</sup> ed., capítulo 1, p. 1-10, D. N.Y., USA, ISBN: 0-19-5078-79-6

<sup>64</sup> Hunter, R.J., "Colloid Science" Academic Press, London, U.K., 1957, pp. 275-29

adsorção de ânions, abaixo do pcz, ou cátions, acima do pcz. Considerando-se que o ácido usado no processo de acidulação é monoprotico, então, em um processo de adsorção envolvendo óxidos e ânions em solução com  $\text{pH} < \text{pcz}$  nós podemos ter os seguintes equilíbrios químicos sucessivos:

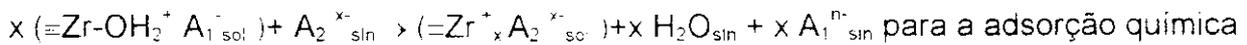


*Reação III*



*Reação IV*

ou



*Reação V*

Sendo que as constantes de equilíbrio envolvidas no processo são:

$$K_a = \frac{[\text{ZrOH}_2^+ \text{A}_1^-]_{\text{sol}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{sln}} [\text{ZrOH}]_{\text{sol}} [\text{A}_1^-]_{\text{sln}}} \text{ para a reação III} \quad \text{Equação 10}$$

e

$$K_{\text{TI}} = \frac{[\text{ZrOH}_2^+ \text{A}_2^{x-}]_{\text{sol}} [\text{A}_1^-]_{\text{sln}}^x}{[\text{ZrOH}_2^+ \text{A}_1^-]_{\text{sol}}^x [\text{A}_2^{x-}]_{\text{sln}}} \text{ para a reação IV} \quad \text{Equação 11}$$

e

$$K_{\text{AQ}} = \frac{[\text{Zr}_x \text{A}_2^{x-}]_{\text{sol}} [\text{A}_1^-]_{\text{sln}}^x}{[\text{ZrOH}_2^+ \text{A}_1^-]_{\text{sol}}^x [\text{A}_2^{x-}]_{\text{sln}}} \text{ para a reação V} \quad \text{Equação 12}$$

Todas as concentrações superficiais,  $[ ]_{sol}$ , são expressas em mol g<sup>-1</sup> e as concentrações de espécies em solução,  $[ ]_{sol}$ , em mol l<sup>-1</sup>. O subscrito TI refere-se à reação de troca-iônica e o AQ ao processo de adsorção química.

O parâmetro mais importante para avaliar um material adsorvente é a capacidade de adsorção. Este parâmetro pode ser expresso como o **número de moles de adsorbatos fixos**,  $N_f$ , ou o **excesso superficial de Gibbs**,  $\Gamma$ , que é a razão de  $N_f$  pela área superficial específica do material. Nesta tese nós adotaremos o  $N_f$ , que é calculado pela seguinte equação:

$$N_f = \frac{(C_s - C_i)}{m} V \quad \text{Equação 13}$$

Onde  $C_i$  e  $C_s$  são as concentrações inicial e final dos íons a serem adsorvidos em solução, em M, respectivamente;  $V$  é o volume da solução, em l, e  $m$  é a massa de compósito (em g).

A grandeza  $N_f$  é função da temperatura ( $T$ ), da concentração do íon em solução ( $C_s$ ) e do pH do meio, tal que,  $N_f = f(C_s, T, \text{pH})$ . À temperatura constante estas funções são chamadas isotermas. Quando fixamos o pH do meio, pode-se utilizar diversos modelos de adsorção para simular os dados, obtendo-se assim estimativas de grandezas físicas como a constante de equilíbrio de adsorção,  $K_{ads}$ , e do mecanismo de adsorção

65 .66 .67 .68 .69 .70

O **coeficiente de distribuição**,  $D$ , está relacionado a constante de equilíbrio de adsorção ( $K$ ), a qual reflete a afinidade do ânion adsorvido pela superfície. A relação entre a constante de equilíbrio de adsorção do adsorbato e  $D$  é deduzida abaixo para um

<sup>65</sup> Oscik, J.; Adsorption: Ellis Horwood Ltd.; Chichester, UK: 1982

<sup>66</sup> Misak, N. Z.; Coll. Surf., 1995, A97, 129-40.

<sup>67</sup> Reed, B.E. e Matsumoto, M.R.; Sep. Sci. Technol., 1993, 28, 2179-95.

<sup>68</sup> Misak, N.Z.; React. Polym., 1993, 21, 53-64.

<sup>69</sup> Combellas, C. e Drochon, B.; Anal. Lett., 1983, 16, 1647-1664.

<sup>70</sup> Golshan-Shirazi, S. e Guiochon, G.; J. Chromatogr. A, 1994, 670, 1-14.

equilíbrio químico envolvendo as reações III, IV e V, considerou-se que as atividades das espécies em solução ou no sólido são iguais as concentrações. Esta aproximação torna as deduções acima válidas somente de um ponto de vista qualitativo, pois não está entre os objetivos desta tese estudar o fenômeno de adsorção de um ponto de vista quantitativo, já que tal estudo por si só é motivo para uma outra tese. Podemos assumir também que  $N_f = [\text{ZrOH}_2\text{A}_2]_{\text{sol}} + [\text{ZrA}_2]_{\text{sol}}$  e  $C_s = [\text{A}_2]_{\text{sln}}$ .

$$D = \frac{N_f}{C_s} = \frac{[\text{ZrOH}_2\text{A}_2]_{\text{sol}} + [\text{ZrA}_2]_{\text{sol}}}{[\text{A}_2]_{\text{sln}}} \quad \text{Equação 14}$$

rearranjando as constantes de equilíbrio  $K_{\text{TI}}$  e  $K_{\text{AQ}}$ , Equações 11 e 12, em função da razão  $[\text{ZrOH}_2\text{A}_2]_{\text{sol}} / [\text{A}_2]_{\text{sln}}$  ou  $[\text{ZrA}_2]_{\text{sol}} / [\text{A}_2]_{\text{sln}}$  nós teremos:

$$\frac{[\text{ZrOH}_2\text{A}_2]_{\text{sol}}}{[\text{A}_2]_{\text{sln}}} = K_{\text{TI}} \frac{[\text{ZrOH}_2\text{A}_1]_{\text{sol}}^x}{[\text{A}_1]_{\text{sln}}^x} \quad \text{Equação 15}$$

$$\frac{[\text{ZrA}_2]_{\text{sol}}}{[\text{A}_2]_{\text{sln}}} = K_{\text{AQ}} \frac{[\text{ZrOH}_2\text{A}_1]_{\text{sol}}^x}{[\text{A}_1]_{\text{sln}}^x} \quad \text{Equação 16}$$

inserindo 15 e 16 na Equação 14 o resultado vai ser:

$$D = (K_{\text{TI}} + K_{\text{AQ}}) \frac{[\text{ZrOH}_2\text{A}_1]_{\text{sol}}^x}{[\text{A}_1]_{\text{sln}}^x} \quad \text{Equação 17}$$

como  $[\text{ZrOH}_2]_{\text{sol}}$  é função de  $K_a$  segundo a Equação 10, podemos escrever então a seguinte Equação:

$$D = (K_{TI} + K_{AQ})K_a^x [ZrOH]_{sol}^x [H_3O^+]_{sln}^x = KK_a^x [ZrOH]_{sol}^x [H_3O^+]_{sln}^x$$

### Equação 18

Onde  $[ZrOH]_{sol}$  é o número de sítios ácidos de Brønsted na superfície do óxido de zircônio incorporado;  $x$  é a carga do ânion;  $[H^+]_{sln}$  é a concentração de prótons em solução;  $[ZrOH_2]_{sol}$  é a concentração de grupos hidroxila na superfície do óxido protonados e  $K$  é a constante de adsorção para o ânion  $A_2$ ,  $K_{ads} = K_{TI} + K_{AQ}$ , e  $K_a$  é o produto da constante de acidez do óxido pela constante de afinidade do óxido pelo ânion  $A_1$ ,  $K_a$ ,  $x$  é a carga do ânion  $A_2$ . Então o coeficiente de distribuição é dependente do pH, do número de sítios de adsorção e da afinidade do óxido pelo ânion, como expresso pela constante  $K$ .

A utilização de materiais compósitos em adsorção e mais especificamente em troca-iônica tem aumentado muito na indústria moderna. Também, um grande número de pesquisadores têm se devotado ao desenvolvimento e teste de novos trocadores iônicos compósitos. As principais vantagens destes materiais em relação aos trocadores iônicos tradicionais vêm a ser uma maior capacidade de troca ou adsorção e uma maior versatilidade no manuseio dos mesmos agregados a uma maior durabilidade. Neste capítulo mostrar-se-á algumas possíveis utilizações nesta área para os materiais compósitos preparados segundo os procedimentos descritos nos capítulos anteriores. A aplicação escolhida foi a adsorção de ânions  $P(V)$  e/ou  $Cr(VI)$  de soluções aquosas. Diversos têm sido os métodos usados para separação e/ou reutilização destes dois poluentes.  $P(V)$  e  $Cr(VI)$ , de dejetos industriais e águas naturais<sup>71</sup>. Dentre os mais utilizados está o processo de troca-iônica por ser um dos mais eficientes e baratos<sup>72</sup>.

<sup>71</sup> Beszedits, S.: "Chromium Removal from Industrial Wastewaters" in Chromium in the Natural and Human Environments, editores J.O. Nriagu e F. Nieboer, Wiley, NY, USA, 1988, pag. 231-64.

<sup>72</sup> Higgins, T., Hazardous Waste Minimization Handbook, Lewis Publishers Chelsea, Michigan, USA, 1989, pg 87-102.

### V.1. Crômio e Fosfatos: História, Importância e Toxicidade

Apesar do pouco interesse das civilizações mais antigas e mesmo de seu descobridor, o químico francês Nicolas-Louis Vanquelin, neste século o crômio têm sido revelado como um dos elementos químicos de fundamental importância na atividade humana, especialmente na indústria metalúrgica e de acabamento<sup>73,74</sup>. A principal fonte de crômio é a cromita,  $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ , um óxido tipo spinel com Cr(III) em sítios octaédricos e ferro(II) em sítios tetraédricos<sup>75</sup>. O crômio pode existir em estados de oxidação de -2 a +6. Do ponto de vista de risco ao meio ambiente e à saúde humana o estado mais oxidado, Cr(6+) ou Cr(VI), representa um perigo maior se levarmos em conta não apenas a toxidez como a frequência com que ocorre nos dejetos industriais. Faz-se necessário uma pequena ressalva sobre a diferença de comportamento bioquímico dos íons de Cr(III) e Cr(VI), os dois estados de oxidação mais comumente encontrados. Enquanto o Cr(III) é um **micronutriente** essencial aos animais e seres humanos, o Cr(VI) é extremamente tóxico devido à sua ação mutagênica, carcinogênica e teratogênica quase sempre ligada a sua atividade redox<sup>76</sup>. 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 adsorção na epiderme geralmente são trocadores catiônicos. Devemos 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 é:<sup>77</sup>

i) água para consumo humano:  $[\text{Cr(VI)}] \leq 50 \mu\text{g l}^{-1}$

<sup>71</sup> Nriagu, J.O. e Nieboer, E.: Chromium in the Natural and Human Environments, Wiley, NY, USA, 1989

<sup>72</sup> Büchner, W., Schliebs, R., Winter, G. e Büchel, K.H.: Industrial Inorganic Chemistry, VCH Publ., Weinheim, Alemanha, 1989.

<sup>73</sup> Cotton, F.A. e Wilkinson, G.: Advanced Inorganic Chemistry, 4<sup>o</sup> ed., Wiley, NY, USA, 1982.

<sup>74</sup> Hamilton, J. e Wetterhahn, K.E.: "Chromium" in Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds, editores H. G. Seiler e H. Sigel, Marcel Dekker, Inc., NY, USA.

<sup>75</sup> van der Leeder, F., Troise, F. L., Todd, D.K.: The Water Encyclopedia of Water, 2<sup>o</sup> ed., Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA, pag. 255-68.

ii) água de irrigação:  $[\text{Cr(VI)}] \leq 100 \mu\text{g l}^{-1}$

iii) piscicultura, rios, lagos, oceano:  $[\text{Cr(VI)}] \leq 14 \mu\text{g l}^{-1}$

Fosfatos contêm-se em um dos mais importantes minerais da natureza tendo largo uso na indústria moderna. Os fosfatos servem de matéria-prima para a fabricação de detergentes, agrotóxicos, líquidos anticorrosão, fertilizantes, dentre outras aplicações. Eles também são largamente encontrados na natureza como minérios, dentre estes as apatitas ocupam lugar de destaque como matérias primas para a sua obtenção. Os fosfatos são importantes macronutrientes para a maioria dos seres vivos, desempenhando diversas funções nos organismos vivos. Entretanto seu excesso pode levar a sérios problemas ambientais, especialmente em lagos e rios <sup>78</sup>. O excesso de fosfato ou qualquer outro macronutriente em um rio, lago ou mar leva a um aumento exponencial na população de plantas aquáticas, o que recebe o nome de eutroficação. O processo de eutroficação de um lago acontece quando os níveis de fósforo total em águas pluviais são superiores a  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ , ou seja 10 ppb, e em ambientes marinhos maiores que  $1 \mu\text{g l}^{-1}$ . Em termos ecológicos este crescimento na população de plantas aquáticas, especialmente algas, leva a um desbalanceamento na cadeia alimentar do ecossistema acompanhado de uma diminuição do oxigênio dissolvido. Como consequência há uma mortandade de peixes e crustáceos, em especial aquelas espécies de água fria com alta demanda de oxigênio. Algumas destas algas também produzem toxinas capazes de matar os peixes. Nas regiões costeiras esta situação leva às conhecidas marés vermelhas.

As principais fontes de poluição por fosfatos em águas naturais vêm a ser os fertilizantes e detergentes usados em larga escala, o assoreamento das margens dos rios nas fazendas, mineração de apatita e águas de lavagem de trocadores de calor. Vê-se então que a poluição de rios e lagos com fosfato e produtos biodegradáveis à base de fósforo pode trazer sérios prejuízos ecológicos e financeiros às comunidades pesqueiras, constituindo-se num problema a ser resolvido especialmente em países em desenvolvimento e subdesenvolvidos.

---

<sup>78</sup> Harrison, R.M.; Pollution: Cause, Effects, and Control. 2nd ed.; Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1990.

Já as principais fontes de contaminação de Cr(VI) vêm das indústrias de curtição de couros, tintas, esmaltes, óleos anticorrosivos, ferramentas, aços, ligas especiais e cromagem de superfícies. Os dejetos destas indústrias necessitam ser tratados antes de serem despejados no meio ambiente devido ao alto teor de Cr(VI) que eles possuem, alguns destes dejetos chegam a ter teores tão elevados quanto  $55.000 \mu\text{g l}^{-1}$ <sup>79</sup>. Por isto a pesquisa de materiais trocadores iônicos com maior capacidade de troca e seletividade têm se intensificado nos últimas décadas.

A presença destes dois agentes poluidores em um mesmo dejetto industrial é bastante rara, porém, indústrias de tratamento de superfícies metálicas podem ter em seus dejetos estes dois ânions, já que os processos de fosfatação e cromagem são muito utilizados nestas indústrias conforme a peça a ser tratada. Isto torna ainda mais atraente a pesquisa de materiais com alta afinidade por estes íons.

## V.1. Parte Experimental

Os estudos de adsorção foram realizados apenas para as pérolas compósitas de acetato de celulose com dióxido de zircônio, Per/Zr(2,5), e para o compósito de celulose e óxido de zircônio (IV), Cel/Zr 2. A principal finalidade destes estudos foi demonstrar a utilidade destes compósitos na adsorção dos oxianions de Cr(VI) e P(V), daqui para frente chamados de Cr(VI) e P(V).

As isotermas de adsorção de ânions para a Per/Zr foram realizadas com 0,1000 g de compósito deixando-o em contato durante uma 1 h com 50ml de solução de sais de Cr(VI) e P(V) sob agitação contínua à 25°C. As isotermas em diferentes valores de pH foram feitas nas concentrações de  $1.0 \times 10^{-4}$  M de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , e  $1,0 \times 10^{-4}$  M de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , com pH variando de 1,0 até 9,0. Os pHs < 7,0 foram ajustados com  $\text{HNO}_3$  e os pHs acima de 7 foram ajustados com  $\text{NaOH}$ . As isotermas em função da concentração foram feitas em pH=4 para o Cr(VI) e pH= 1.0 para o P(V).

---

<sup>79</sup> Handa, B. K.; "Occurrence and Distribution of Chromium in Natural Waters of India" in Chromium in the Natural and Human Environments, editores J.O. Nriagu e L. Nieboer, Wiley, NY, USA, 1988, pag. 189-214.

As isotermas de adsorção de Cr(VI) em função do pH para a Cel/Zr 2 foram realizadas com 0,0500 g de compósito deixando-o em contato durante uma 1 h com 50ml de solução  $4,00 \times 10^{-4}$  M de  $K_2Cr_2O_7$  sob agitação contínua à 25°C.

#### Determinação de P(V) e Cr(VI)

As análise de P(V) na forma de fosfatos foram feitas pelo método colorimétrico de azul de molibdênio<sup>80</sup>. O método consiste na reação de uma solução ácida de molibdato de amônia com uma solução contendo fosfato levando a formação do heteropolimolibdato. Este composto é então reduzido por  $SnCl_2$  a um composto de valência mista chamado de heteropoliazul. A absorvância do composto é proporcional a concentração, segundo a Lei de Lambert-Beer. A partir desta relação contrói-se uma curva de calibração de concentração contra absorvância, A. A curva de calibração obtida é mostrada na Figura 20 junto com os parâmetros de ajuste segundo uma regressão linear dos dados. O coeficiente de regressão linear obtido foi 1,000.

---

<sup>80</sup> **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, American Public Health Association, American Water Works association and Water Environment Federation, 18<sup>a</sup> ed., 1992, pag. 4-114.

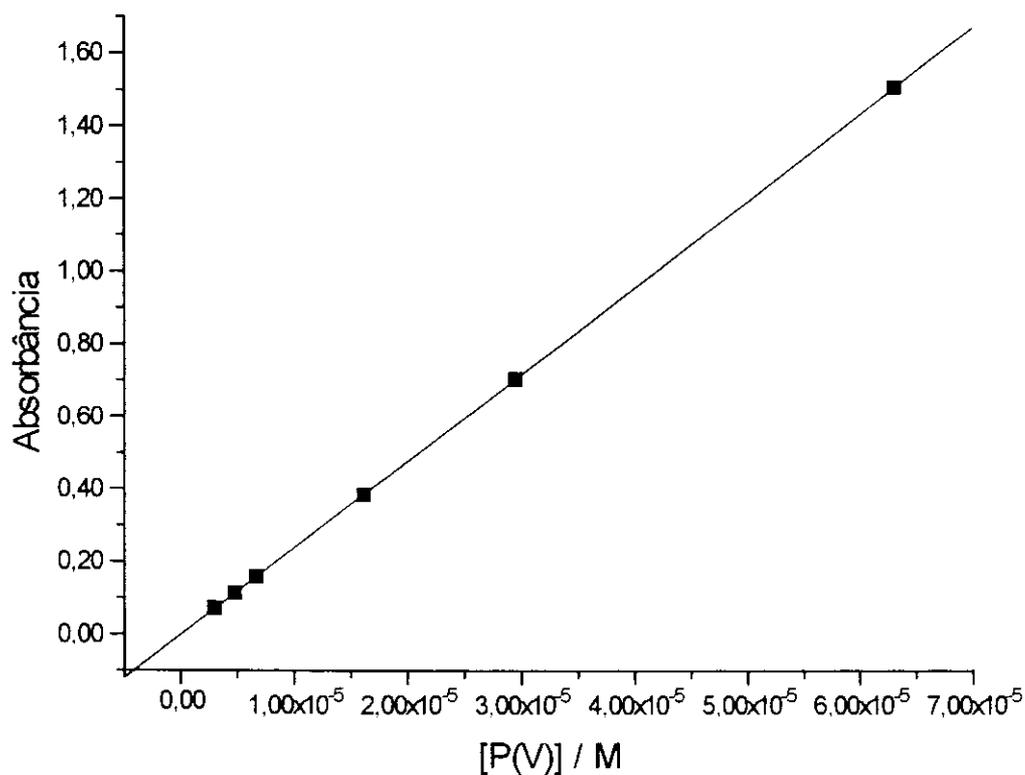


Figura 20 Curva de calibração do método de azul de molibdênio.

A análise de Cr(VI) se fez pelo método de complexação com 1.5-difenilcarbazida (DFC), seguindo procedimento da literatura <sup>81</sup>. A reação dos íons Cr(VI) em meio ácido com a DFC produz um complexo colorido com absorção máxima em 540 nm. A curva de calibração do método é mostrada na Figura 21, coeficiente de regressão linear igual a .0,995.

<sup>81</sup> **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, American Public Health Association e American Water Works Association e Water Environment Federation, 18<sup>o</sup> ed., 1992, pag 3-58.

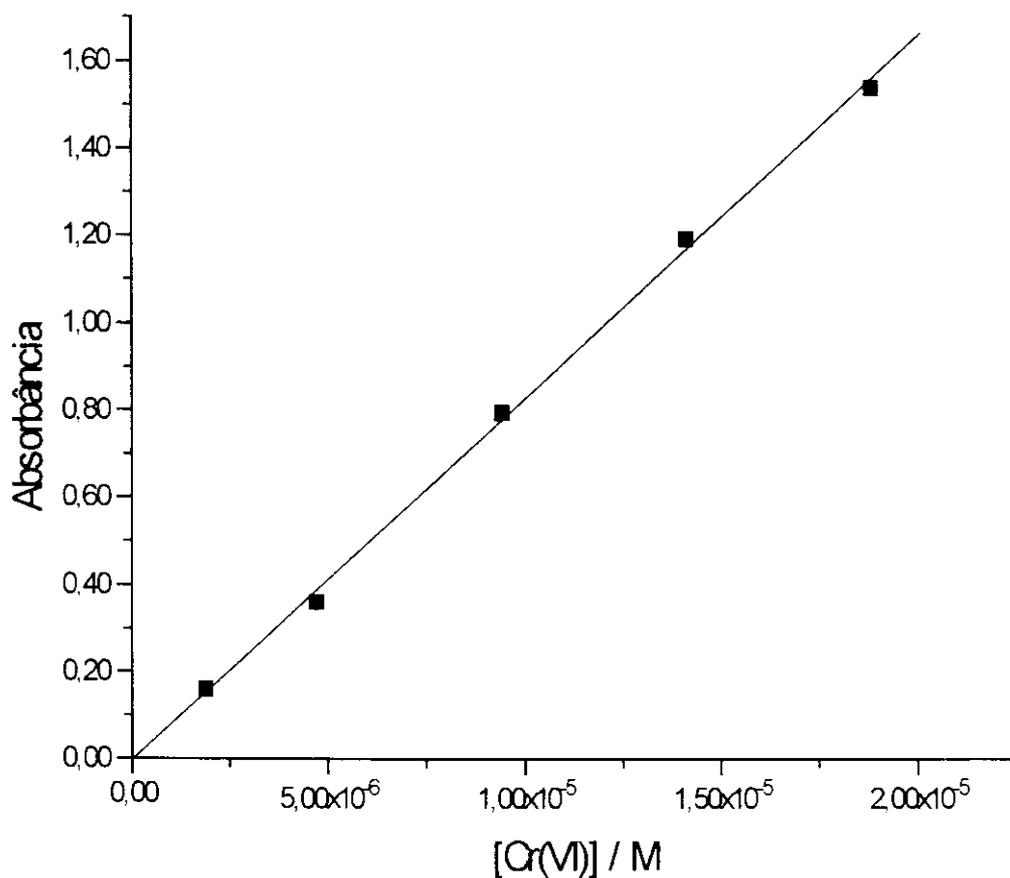


Figura 21 Curva de calibração do método de 1,5-difenilcarbazida (DFC).

As amostras cujas concentrações foram superiores aos limites de detecção do método foram diluídas até as concentrações adequadas para análise.

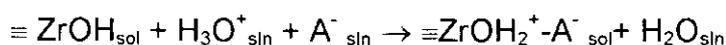
## V.2- Resultados e Discussão

### V.2.1- Isoterma de Adsorção de Cr(VI) e P(V) em Função do pH

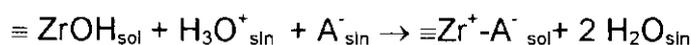
A isoterma de adsorção em função do pH para o compósito Per/Zr é mostrada na Figura 22 e para o compósito Cel/Zr 2 na Figura 23.

O comportamento de ambos os ânions nos dois compósitos é similar, pois, eles adsorvem mais em meio ácido do que em meio básico. No compósito Per/Zr o P(V) é mais adsorvido em pH=1,04,  $N_f^{\max} = 21,2 \mu\text{mol g}^{-1}$  de compósito. Enquanto o Cr(VI) é mais adsorvido em pH= 4,87 para o compósito Per/Zr,  $N_f^{\max} = 13,5 \mu\text{mol g}^{-1}$ , e o compósito Cel/Zr possui maior adsorção em pH= 1,00,  $N_f^{\max} = 35 \mu\text{mol g}^{-1}$ . A maior adsorção em meio ácido é explicada pela análise das reações presentes na superfície de óxidos anfóteros como o  $\text{ZrO}_2$  (pcz = 6,7<sup>82,83</sup>) em meio ácido e básico que são descritas abaixo:

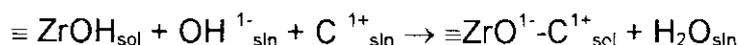
*Reação VII. Meio Ácido*



ou



*Reação VIII Meio Básico.*



onde  $\equiv \text{ZrOH}_{\text{sup}}$  indica os grupos trocadores iônicos superficiais do  $\text{ZrO}_2$  quando em contato com um solvente prótico, especialmente a água, ou o sólido hidratado; C ou A são espécies químicas catiônicas ou aniônicas, o subscrito *sol* ou *sln* indica uma espécie na superfície ou na solução.

Sendo assim, as espécies aniônicas serão atraídas pela carga positiva da superfície do óxido de zircônio (IV) em meio ácido, pH < pcz, e repelidas pela carga negativa da espécie em meio básico, pH > pcz, provocando uma maior adsorção em meio ácido. Isto comprova as hipóteses formuladas à respeito dos equilíbrios químicos sucessivos formulados na Introdução do capítulo as quais levam a expressão:

$$D = (K_{\text{TI}} + K_{\text{AQ}}) K_a^x [\text{ZrOH}]_{\text{sol}}^x [\text{H}^+]_{\text{sln}}^x = K K_a^x [\text{ZrOH}]_{\text{sol}}^x [\text{H}^+]_{\text{sln}}^x$$

<sup>82</sup> Brunelle, J.P. Pure Appl. Chem., 1978, 50, 1211-29

<sup>83</sup> Regazzoni, A. E.; Blesa, M.A. e Maroto, A.J.G.; J. Coll. Interf. Sci., 1983, 91, 560-70.

onde o coeficiente de distribuição, e, por conseguinte, a capacidade de adsorção ( $N_t$ ) aumentam com  $[H^+]_{sln}$ .

Quanto a forma das isothermas deve-se salientar dois aspectos:

i) Num mesmo compósito isothermas de adsorção de ânions distintos, Cr(VI) e P(V), são muito diferentes em função da afinidade relativa destes íons pela matriz quando comparada a afinidade do ânion do ácido utilizado para ajustar o pH,  $A_1$ , no nosso caso o  $NO_3^-$ . O coeficiente de distribuição de substituição do nitrato adsorvido no óxido de zircônio por halogenetos, e pseudo-halogenetos, cromatos e fosfatos tem sido estudado<sup>84</sup>. Os fosfatos apresentaram maior coeficiente de distribuição e conseqüentemente maior constante de equilíbrio, seguido pelos cromatos e halogenetos, e por fim o nitrato. O que é concordante com os coeficientes de distribuição obtidos para os dois íons nos valores de  $N_t^{max}$ ,  $D^{P(V)} = 269 \text{ ml g}^{-1}$  e  $D^{Cr(VI)} = 185 \text{ ml g}^{-1}$  na Per/Zr. Os dados da literatura mostram que a diferença entre o nitrato e o cromato é menor que a diferença entre fosfato e cromato, isto faz com que nas soluções onde os dois íons estejam presentes haja uma grande competição entre eles pelos sítios de adsorção, como mostrado nas reações IV e V. Quando nós acidulamos o meio aumentamos em muito a concentração dos íons nitrato deslocando o equilíbrio no sentido de diminuir a adsorção do íon Cr(VI) e fazendo com que haja uma queda na adsorção do Cr(VI) em pH abaixo de 4,87. O mesmo não acontece com o P(V) devido à maior afinidade do P(V) pela superfície.

ii) Existe uma significativa diferença nos pHs de maior adsorção para o Cr(VI) nas isothermas dos compósitos Cel/Zr e Per/Zr, pH= 1,04 e 4,87. Como nenhuma das matrizes, Ac ou Cel, apresenta adsorção significativa de Cr(VI) na faixa de concentração utilizada para a obtenção das isothermas. às diferenças observadas podem ser atribuídas exclusivamente à maior afinidade pelo íon  $HCrO_4^{1-}$ , espécie de Cr(VI) em maior concentração<sup>85</sup>, demonstrada pelo óxido no Cel/Zr em relação ao óxido no Per/Zr.

<sup>84</sup> Amphlett, C.B.; McDonald, L.A. e M.J.; J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 6, 236-45.

<sup>85</sup> Tandon, R.; Crisp, P.L.; Ellis, J. e Baker, R.S.; Talanta, 1984, 31, 227-8.

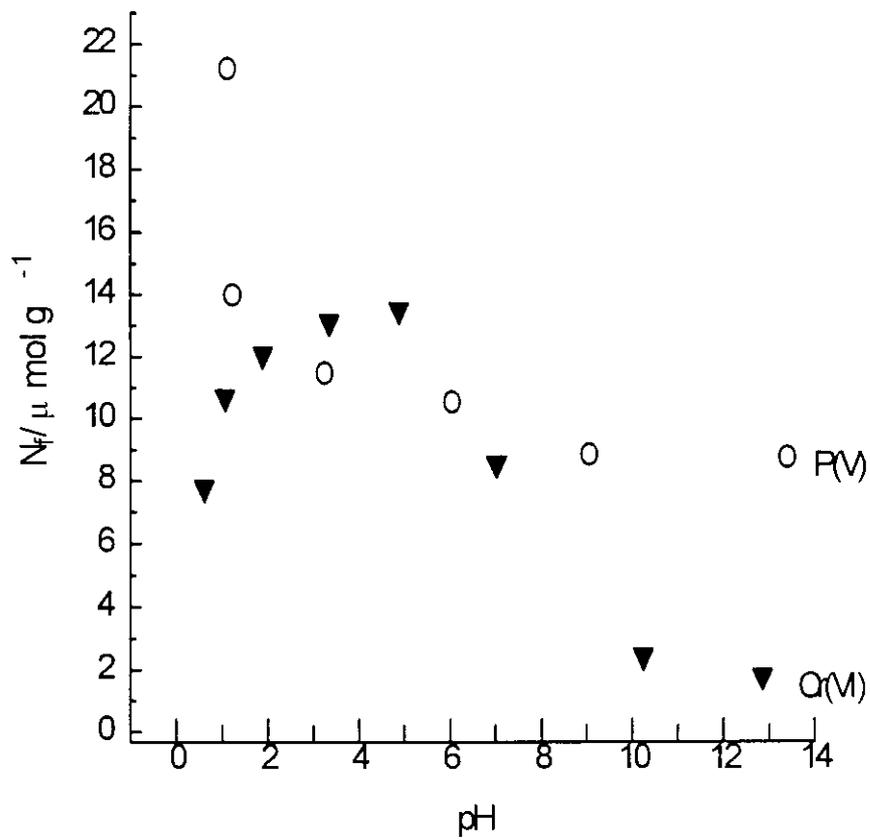


Figura 22. Isoterma de adsorção de Cr(VI) e P(V) em função do pH em pérolas compostas Per Zr

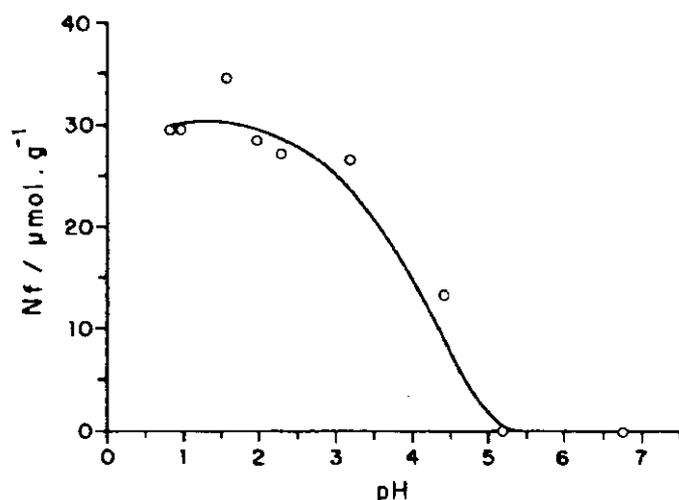


Figura 23. Isoterma de adsorção de Cr(VI) em função do pH para o compósito Cel/Zr 2.

Os dois compósitos apresentaram boa capacidade de adsorção de Cr(VI) em pH ácido,  $D = 185$  e  $75 \text{ ml g}^{-1}$  para Per/Zr e Cel/Zr respectivamente. Como a massa de óxido é maior no Cel/Zr que no Per/Zr a diferença observada no D deve estar relacionada com a forma que o óxido encontra-se nos dois compósitos. No Cel/Zr ele está mais aglomerado e portanto deve ter uma área superficial específica menor e conseqüentemente uma menor  $[\text{ZrOH}]$ , sendo assim, pela Equação 18 ele deve ter um menor D.

## V.2. Isotermas de Adsorção de Cr(VI) e P(V) em função da Concentração

Analisando as isotermas de adsorção em função da concentração obtidas para Cr(VI) e P(V) no compósito Per/Zr, podemos observar que a adsorção destes íons têm um comportamento de aumento da capacidade de adsorção com  $C_s$ , Figuras 24 e 25.

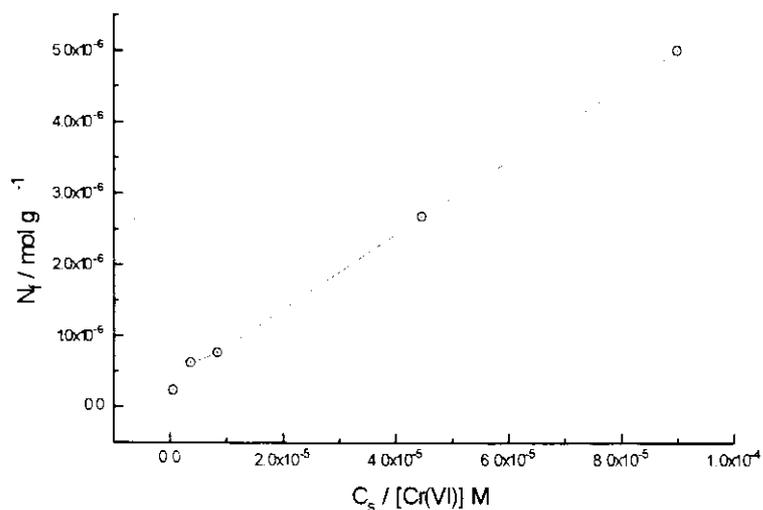


Figura 24. Isoterma de adsorção de Cr(VI) sobre pérola de Per Zr(2,5) em  $\text{pH} = 4,00$

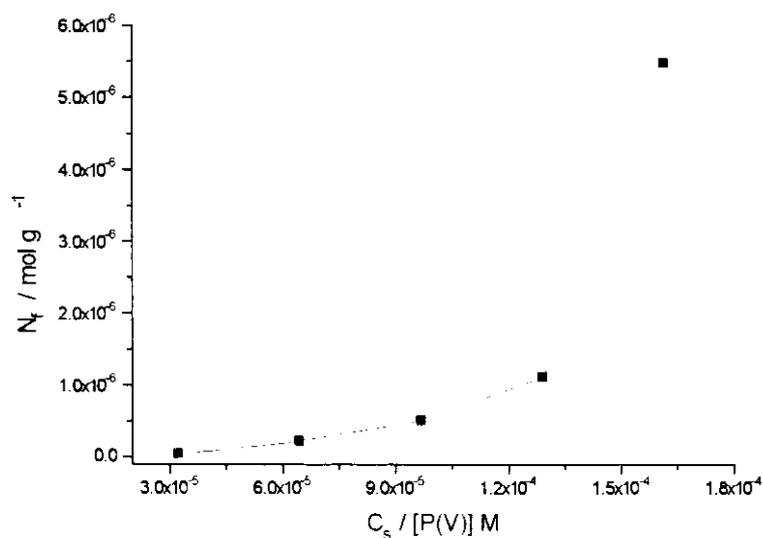


Figura 25. Isoterma de adsorção de P(V) sobre pérola de Per Zr(2,5) em  $\text{pH} = 1,50$

Uma melhor maneira de visualizar o processo de adsorção é através do gráfico de D com  $C_s$ , Figuras 26 e 27. Para o Cr(VI) atinge-se um valor máximo em baixas concentrações indicando a saturação da superfície e logo após há um decréscimo de D

indicando uma queda na capacidade de adsorção. Na Figura 27 mostra-se a variação de D com  $C_s$  para o P(V) e observa-se um constante aumento de D com  $C_s$ .

Baseados nestas observações podemos propor algumas formas de adsorção para os dois íons:

i) Para o Cr(VI) ocorre um efeito competitivo, onde os primeiros ânions são adsorvidos em sítios de adsorção distantes um dos outros, correspondendo aos pico observado na região de baixo  $C_s$  no gráfico. O número de sítios de adsorção pode ser inferido do valor de  $N_f$  quando D atinge seu valor máximo na Figura 26,  $N_f^{\max}$ . Considerando-se uma estequiometria de 1 molécula de  $\text{HCrO}_4^{1-}$  por sítio de adsorção obtemos um número de sítios por grama,  $[\text{ZrOH}]_{\text{sol}}$ , de compósito igual a  $7,07 \times 10^{16}$ , calculado através da Equação:

$$[\text{ZrOH}] = N_f^{\max} (\text{mol g}^{-1}) \times 6,02 \times 10^{23} \quad \text{Equação 19}$$

ii) Para o P(V) deve ocorrer um efeito cooperativo de tal forma que adsorve-se cada vez mais P(V) com o aumento de  $C_s$ . Provavelmente há a interconversão de um modo de adsorção em outro com o aumento de  $C_s$ . Para esclarecer a forma de adsorção do P(V) fizeram-se estudos espectroscópicos de RMN/RAM  $^{31}\text{P}$ .

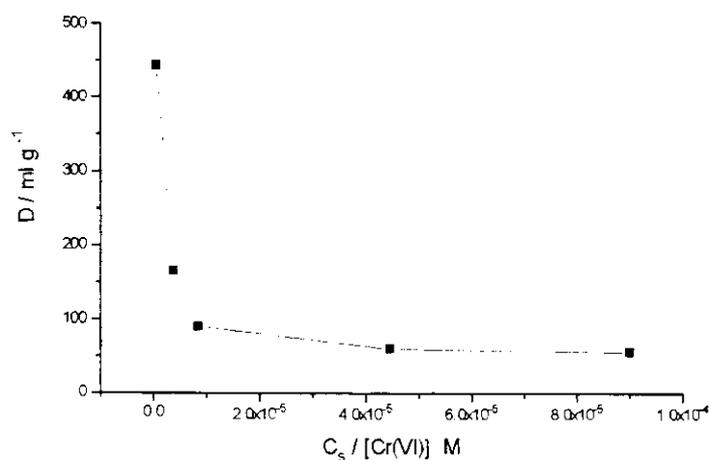


Figura 26. Variação do coeficiente de distribuição, D, com a concentração de Cr(VI) em solução,  $C_s$ .

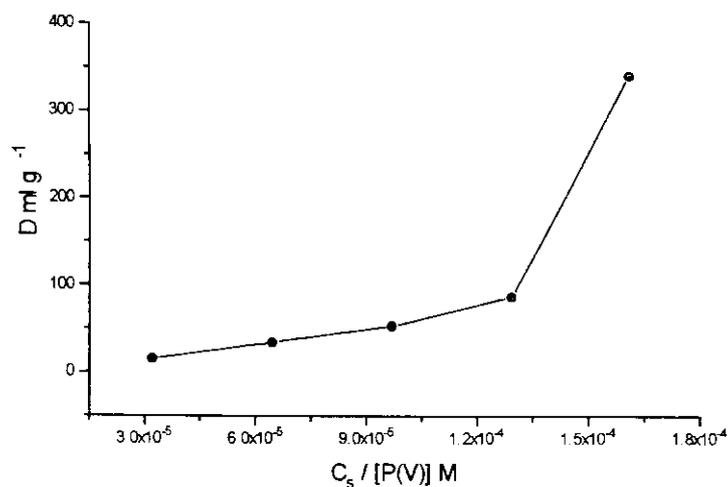


Figura 27. Variação do coeficiente de distribuição,  $D$ , com a concentração de  $P(V)$  em solução,  $C_s$

### V.3. Caracterização das Espécies de $P(V)$ Adsorvidas

Para uma melhor compreensão do modo de adsorção das espécies de  $P(V)$  foi feito um estudo de Ressonância Magnética Nuclear com Rotação em Ângulo Mágico (RMN/RAM) de  $P^{31}$  das pérolas tratadas com solução de  $P(V)$  usando condições similares às aquelas usadas para obter as isotermas de adsorção em função da concentração. Só foi possível obter um espectro na região de maior concentração da isoterma,  $1,6 \times 10^{-4}$  M de  $P(V)$ .

O espectro da Figura 28 mostra dois picos os quais foram interpretados como sendo devidos a dois modos de adsorção distintos. Os valores foram atribuídos à  $HPO_4^{2-}$ ,  $\delta = +5,20$  ppm<sup>86</sup>, e  $Zr(HPO_4)_2$ ,  $\delta = -22,2$  ppm<sup>87</sup> por comparação com valores da literatura. Assim deve haver numa primeira etapa uma adsorção de íons  $HPO_4^{2-}$  via par iônico nos grupos  $\equiv ZrOH_2^{1+}$  e com o aumento da concentração haverá a formação de

<sup>86</sup> Mortlock, R.F.; Bell, A.T e Radker, C.J.; J. Phys. Chem., 97(1993) 767-774

<sup>87</sup> Marclachlan, D.J. e Morgan, K.R.: J. Phys. Chem. 94(1990) 7656-7661.

ligação covalente Zr-O-P(V) na superfície do óxido. Nós não acreditamos que os grupos -OH do acetato sejam responsáveis pela adsorção de P(V) pois o acetato puro, seja na forma de membrana ou esferas, não mostra adsorção detectável deste íon na faixa de concentração usada na isoterma. Tentativas de obter espectro destas membranas de acetato de celulose pura não foram possíveis. Em faixa de concentração de P(V) superior a  $5 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $1,6 \times 10^{-1} \text{ mM}$  de P(V), obteve-se um espectro para o acetato de celulose puro com um único pico em 8,0 ppm, região que é atribuída ainda à espécie química  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

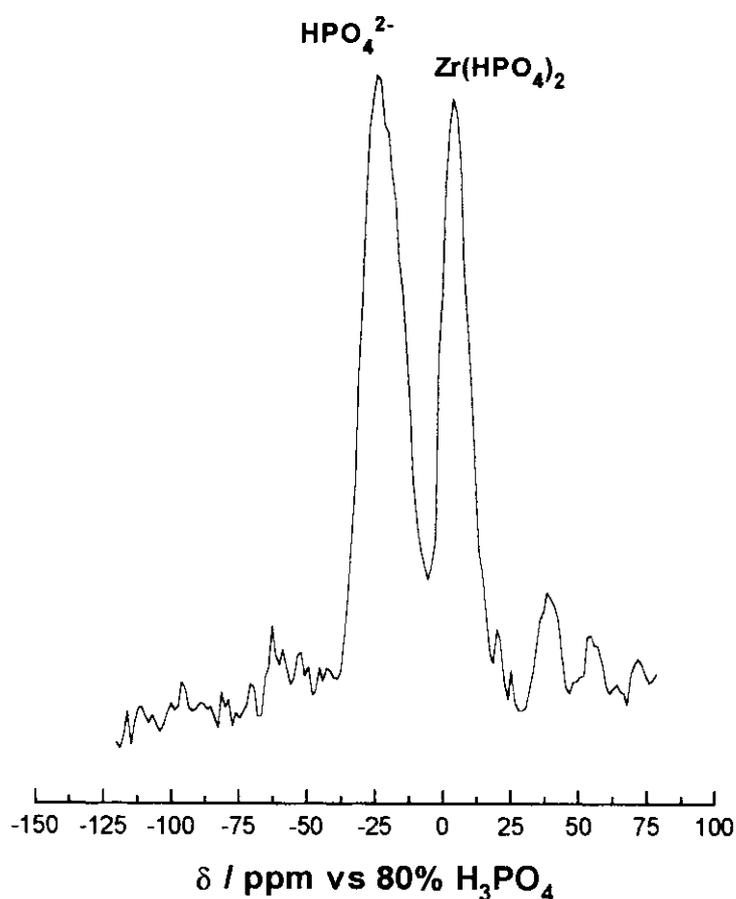


Figura 28. Espectro de RMN RAM de P-31 do composto Per Zr após adsorção de P(V) de uma solução de P(V) de potássio.

## VI. Análise por Injeção em Fluxo

Devido à importância, já ressaltada no capítulo anterior, da análise de Cr(VI) em águas naturais o compósito de celulose e óxido de zircônio (IV) foi utilizado para pré-concentração de íons Cr(VI) em linha na Análise por Injeção em Fluxo (FIA) destes íons. Ele foi escolhido em virtude de possuir tamanho e forma adequados para a microcoluna de pré-concentração em linha.

Diversas técnicas têm sido utilizadas para análise de cromo<sup>87</sup> porém poucas têm sido capazes de separar Cr(III) e Cr(VI) de uma forma rápida, barata e eficiente. Os métodos tradicionais de determinação seletiva envolviam complicados passos de extração líquido-líquido através da complexação seletiva de uma das espécies ou só eram úteis em faixas de concentração mais elevadas. Isto os tornava demorados e difíceis de serem realizados, além de aumentar os riscos de contaminação na análise. Um avanço foi conseguido com a introdução de métodos FIA. Podem-se encontrar vários métodos usando FIA na literatura<sup>88</sup>. Recentemente Peixoto, Gushikem e Baccan desenvolveram um método de análise de cromo (VI) por FIA através da pré-concentração deste íon em microcolunas de compósitos sílica-óxido de zircônio<sup>89</sup>. Este método permitiu a análise seletiva de Cr(VI) em concentrações até 25 vezes mais baixas que os métodos originais. Foi a partir deste método e da tentativa de melhorar os resultados obtidos, seja em termos de repetibilidade como sensibilidade que este trabalho para determinação de Cr(VI) foi desenvolvido.

Nos métodos FIA a amostra é injetada em pequenos volumes de um líquido carregador sob condições hidrodinâmicas controladas, se deslocando continuamente sem segmentação até ser detectada. No caminho a amostra pode ou não sofrer diversos processos tais como reação com um corante, adsorção em microcolunas, extração líquido-líquido, dentre outros, com a finalidade de aumentar-se a sensibilidade da

---

<sup>87</sup> **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, American Public Health Association, American Water Works Association e Water Environment Federation, 18ª ed., 1992, seção. 3111 B e C e 3113.

<sup>88</sup> a) **Andrade, J.C., Rocha, J.C. e Baccan, N.**; *Analyst*. 1985, 110, 197. b) **Ruz, J., Rios, M.D.L. e Valcárcel**; *Anal. Chim. Acta*. 1986, 186, 139.

<sup>89</sup> **Peixoto, C. R. M., Gushikem, Y. e Baccan, N.**; *Analyst*. 1992, 117, 1029.

análise<sup>90,91</sup>. Sua principal vantagem em relação à outros métodos é a rapidez de análise. Já, com o uso da pré-concentração o objetivo é aumentar a sensibilidade do método para valores cada vez menores de concentração. Para fins de análise ambiental em efluentes e águas naturais a concentração mínima de interesse está entre 10 e 14  $\mu\text{g l}^{-1}$  de Cr(VI), ou seja,  $< 1,92 \times 10^{-7}$  M de Cr(VI).

## VI.1- Parte Experimental

### Preparação das Soluções

*Solução de Cr(VI) (1000 mg l<sup>-1</sup>):* Preparada pela dissolução de 2,829 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Merck), previamente seco, em 1 l de solução de  $\text{HNO}_3$  0,1 M. As demais soluções de Cr(VI) foram preparadas por diluição de volumes apropriados desta.

*Solução de Difenilcarbazida (DFC):* Preparada pela dissolução de 0,05 g de DFC (Merck) em 5 ml de acetona e diluída em 100 ml de água desionizada.

*Solução dos interferentes:* Estas soluções foram preparadas pela dissolução de quantidades apropriadas dos respectivos sais em 100 ml de água bidestilada, de maneira a obter soluções de 1000 mg l<sup>-1</sup>.

As amostras de águas foram coletadas e armazenadas em frascos de polietileno das Lagoas do Taquaral e do campus da UNICAMP. Em seguidas foram filtradas utilizando papel Whatman 40, para eliminar matéria orgânica em suspensão. Após as filtragens, alíquotas de ambas foram dopadas com 5 ml de uma solução 10 mg l<sup>-1</sup> de Cr(VI), mais 0,61 ml de ácido nítrico P.A., completando os volumes para 100 ml. E finalmente, foram analisadas por FIA.

---

<sup>90</sup> Camões, M.F.G.F.C.; Química. 1993, 51, 26.

<sup>91</sup> Dos Reis, B.F.; Química Nova. 1996, 19, 51-8.

### Análise por Injeção em Fluxo (FIA)

O esquema do sistema de FIA utilizado é mostrado na Figura 29. Foram utilizados dois injetores, um para o Cr(VI) e o outro para o eluente NaOH, com tempos de injeção controlados.

A minicoluna (2 cm de comprimento; 0,3 cm de diâmetro) foi empacotada com cerca de 30 mg do compósito Cel/Zr 2. O sistema foi operado em quatro etapas, descritas a seguir:

i) Ativação: Uma solução 0,1 M de HNO<sub>3</sub> foi injetada na minicoluna a uma vazão de 2,8 ml min<sup>-1</sup> durante 10s.

ii) Injeção de Cr(VI): Permutando o INJETOR 1, uma solução ácida (pH=1) de Cr(VI) foi conduzida através de uma minicoluna em tempos pré-determinados (10-100 s) sob uma vazão de 3,0 ml min<sup>-1</sup>.

iii) Lavagem: Retornando o Injetor 1 à posição inicial a minicoluna foi lavada com HNO<sub>3</sub> 0,1 M durante 10 s na mesma vazão que na ativação.

iv) Eluição e detecção: Permutando o INJETOR 2 ocorreu a eluição do Cr(VI) adsorvido na minicoluna com solução de NaOH 0,1 mol l sob vazão de 3,2 ml min<sup>-1</sup>. Ao mesmo tempo a solução de DFC (0,05 %m/v) se misturou a uma solução de HNO<sub>3</sub> 0,8 M, ambas com vazão de 1,0 ml min<sup>-1</sup>, e finalmente com a solução de Cr(VI) proveniente da pré-concentração. O contato entre essas soluções resultou na complexação do crômio com a DFC, cuja absorbância foi lida a 540 nm, e o sinal foi obtido no registrador R.

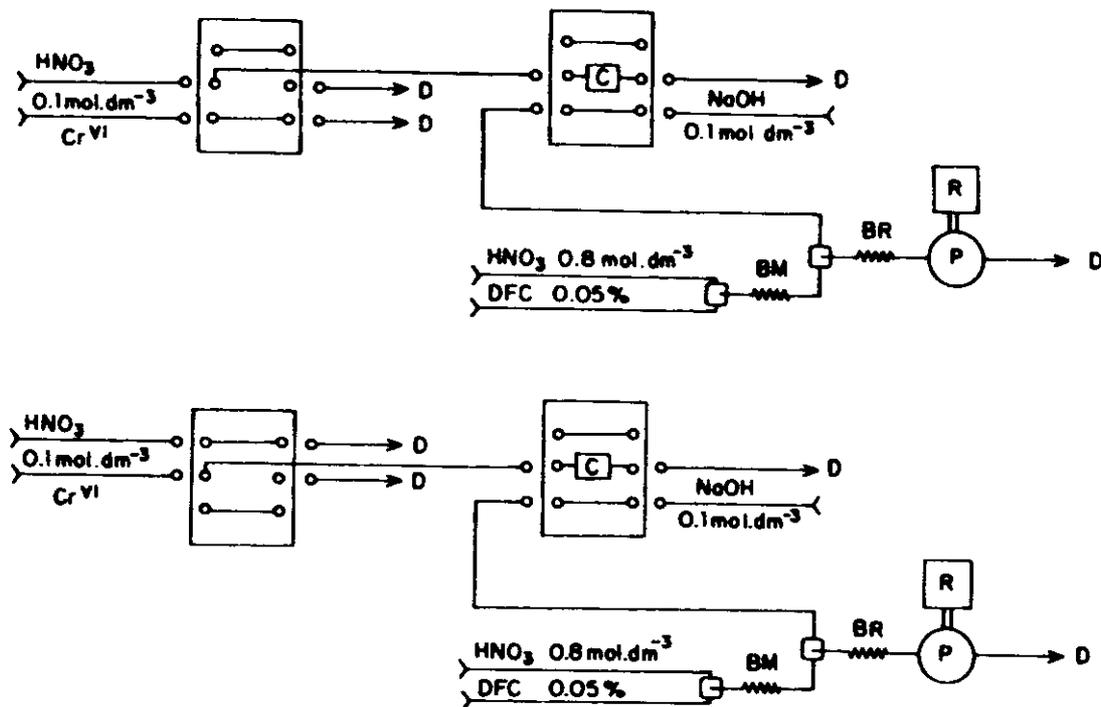


Figura 29. Esquema do sistema de Análise por injeção em Fluxo (FLA). D- descarte, BM- bobina de mistura, BR bobina de reação, P= espectrofotômetro e R- registrador.

## VI.2-Resultados e Discussão

As condições de pH utilizadas foram retiradas das Isotermas de adsorção de Cr(VI) para o composto Cel/Zr 2. Os resultados mostram que a capacidade máxima de adsorção ocorre na faixa de pH entre 1 e 2. Este dado foi fundamental para o estabelecimento das condições adequadas para as medidas em fluxo.

Procedendo de acordo com as etapas descritas na parte experimental, obtiveram-se inicialmente os valores de calibração do sistema, a partir do registro da Figura 30, e que são apresentados na Tabela 5. Com base nesses valores foi obtida a curva analítica descrita pela equação  $A = 1,21 m + 0,003$ , onde A é absorvância e m é a massa de Cr(VI)

injetado. O coeficiente de regressão linear foi  $r = 0,999$  indicando uma excelente correlação entre os parâmetros A e m.

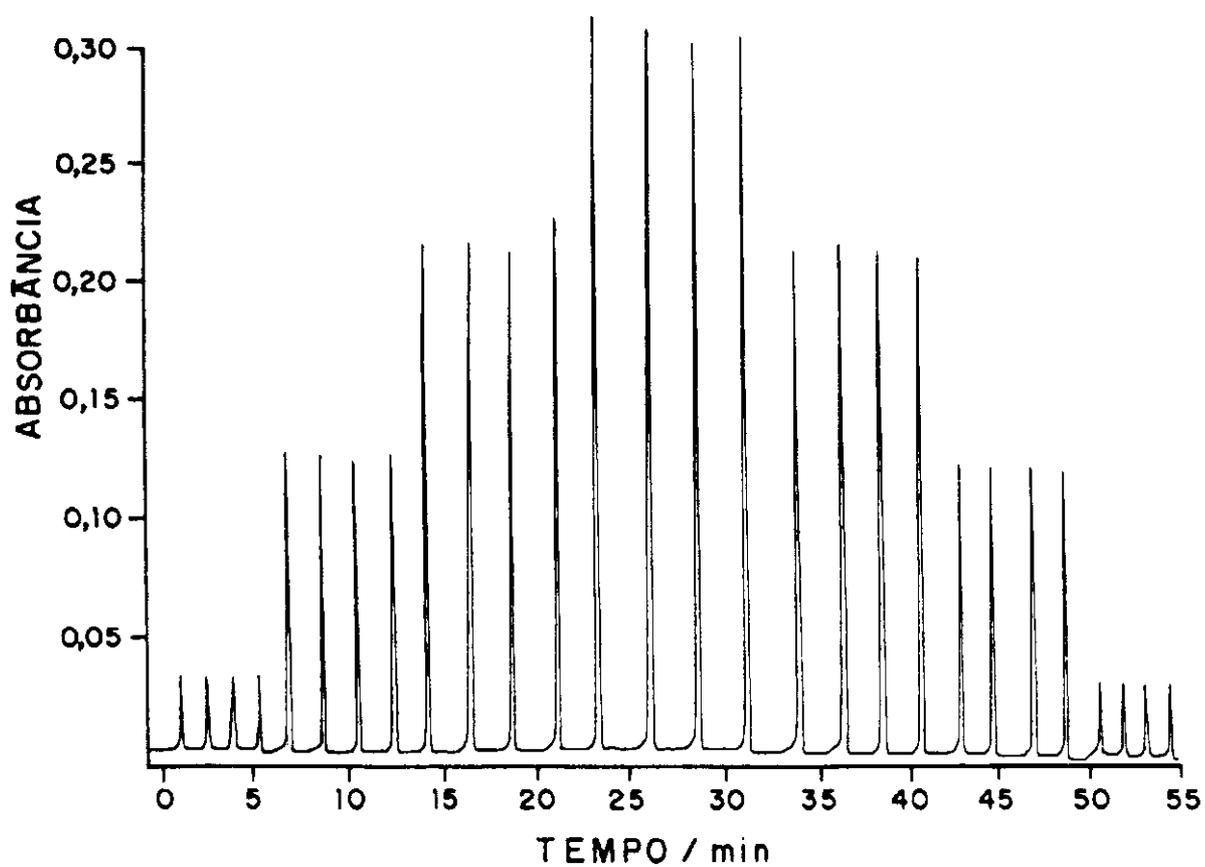


Figura 30. Registro referente a determinação de Cr(VI). Da esquerda para a direita, replicatas de quatro injeções de Cr(VI)  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ , com tempos de injeção de 10, 40, 70 e 100 segundos.

Tabela 5. Curva de calibração para a adsorção de Cr(VI) utilizando o composto celulose-óxido de zircônio (IV) como adsorvente.

Tempo de Injeção (s)	Volume Injetado (ml)	Massa de Cr(VI) ( $\mu\text{g}$ )	Absorbância
10	0,5	0,025	0,033
40	2,0	0,100	0,124
70	3,5	0,175	0,214
100	5,0	0,250	0,305

\* Vazão:  $3.0 \text{ ml min}^{-1}$ ; concentração da solução padrão=  $50 \mu\text{g ml}^{-1}$ .

A sensibilidade do sistema foi verificada através da utilização de quatro soluções de concentrações variadas, como mostra a Tabela 6. Para um fluxo de solução de cromo da ordem de  $3,0 \text{ ml min}^{-1}$  foram obtidas estimativas de desvios padrões (DPR) a partir dos resultados obtidos de 7 injeções sucessivas para cada uma das soluções. Tendo em vista os valores de DPR para métodos de análise de Cr(VI) encontrados na literatura, DPR entre 6 e 8%, os valores de DPR obtidos mostram uma boa precisão do método de análise até mesmo para a solução de  $2 \mu\text{g l}^{-1}$ , DPR= 6,88. Observando-se os valores médios de absorbância na Tabela 6 para cada uma das soluções, nota-se que o valor para a solução  $2 \mu\text{g l}^{-1}$  diminui em relação ao das outras soluções indicando um decréscimo na sensibilidade para esta concentração. Já para as soluções  $10$  e  $30 \mu\text{g l}^{-1}$  isso ocorre com menor intensidade, entretanto nenhuma das variações compromete as análises.

O composto utilizado apresentou seletividade quando foram realizadas análises de FIA de soluções binárias de cromo(VI) com concentração fixa de  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$  e os

interferentes, Cr(III), Cu(II), Mn(II), Hg (II), Fe(III),  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{MnO}_4^-$ , com concentrações de 0,1 e 1  $\text{mg l}^{-1}$ . Algumas dessas espécies geralmente estão presentes em águas naturais, e por isso, esta investigação foi necessária. De acordo com os valores mostrados na Tabela 6 mesmo em concentrações 10 vezes maiores do interferente, só se verificou interferência significativa, maior que 5%, para o Cr(III), Fe(III) e  $\text{MnO}_4^{1-}$ . O motivo destas interferências não foi determinado, provavelmente haja uma precipitação dos cátions com o Cr(VI), enquanto o  $\text{MnO}_4^{1-}$  seria coadsorvido ou adsorvido preferencialmente no compósito.

Tabela 6. Estimativas de desvio padrão relativo (DPR) na determinação de Cr(VI) , tempo de injeção, concentração das soluções de Cr(VI) [Cr(VI)] e absorvância (A).

Número de injeções: 7 para cada tempo			
tempo <sup>*</sup> /s	[Cr(VI)]/ $\mu\text{g l}^{-1}$	DPR %	A <sup>#</sup>
20	50	1,87	0,064
33	30	1,65	0,051
100	10	1,28	0,051
500	2	6,88	0,036

\* Fluxo= 3,2  $\text{ml min}^{-1}$ ; # absorvância média

Tabela 7. Seletividade do sistema de FLA com pré-concentração em linha na microcoluna de Cel'Zr.

íon	adicionado como	concentração /mg l <sup>-1</sup>	interferência <sup>a</sup>
Cr(III)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,0	1,01
		0,1	0,93
Cu(II)	CuCl <sub>2</sub>	1,0	1,01
		0,1	0,97
Mn(II)	MnCl <sub>2</sub>	1,0	1,01
		0,1	0,97
Hg(II)	HgCl <sub>2</sub>	1,0	0,98
		0,1	0,95
Fe(III)	FeCl <sub>3</sub>	1,0	0,97
		0,1	0,93
V(V)	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	1,0	1,05
		0,1	1,02
Mo(VI)	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	1,0	0,96
		0,1	0,97
S(VI)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	1,01
		0,1	1,02
P(V)	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,0	0,97
		0,1	1,01
Mn(VII)	KMnO <sub>4</sub>	1,0	1,04
		0,1	0,91

@ interferência= resultado da análise com interferente/ resultado sem interferente

Para verificar a possibilidade de uso do sistema na determinação de crômio(VI) em amostras naturais foram coletadas amostras de água, de lagoas da região de Campinas. As mesmas foram analisadas não detectando-se a presença da espécie. Essas amostras foram, então, dopadas com diferentes quantidades de crômio(VI). Parte do contaminante foi reduzido para crômio(III) pela matéria orgânica presente na amostra. O crômio(VI) restante foi analisado pelo sistema FIA e pelo método manual com difenilcarbazida, para comparação dos resultados. Para esta comparação foram usadas amostras em altas concentrações (0,100 - 0,170 ppm, 1ppm = 1 mg l<sup>-1</sup>) porque o limite de detecção do método manual (superior a 0,040 ppm) não permite análises na faixa de concentração próxima ao limite de detecção do método FIA (0,002 ppm).

Os resultados das análises obtidos pelo método manual (DFC), e através do método FIA, foram muito semelhantes, reforçando a utilidade do método FIA com pré-concentração em linha utilizando o compósito celulose-óxido de zircônio (IV). Isto é visto claramente através dos valores apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Comparação dos resultados de análise de Cr(VI) em águas naturais obtidos por meio do método espectrométrico convencional (DFC) e do método FIA.

Cr(VI)		
Localidade	DFC	FIA
Lagoa do Taquaral	0,160(5)	0,170(3)
UNICAMP	0,102(6)	0,109(2)

## VII. Processos de Membrana

### VII.1. Introdução

Os processos de membrana consistem em separar, usando membranas seletivas, um ou mais componentes de um sistema, solução ou suspensão, aplicando-se uma força motriz diferencial através da membrana. A força motriz aplicada é necessária para empurrar a solução alimentadora através da membrana de tal forma que esta última possa separar o(s) componente(s) desejáveis. A natureza desta força motriz pode ser: i) a diferença de potencial elétrico ou químico e ii) a diferença de pressão hidrostática. Conforme a natureza da força motriz o processo de membrana recebe um nome específico como mostrado na Tabela 9.

Tabela 9.. Processos de membrana conforme a natureza da força motriz e da natureza e faixa de tamanho dos solutos ou partículas a serem separados.

Natureza da Força Motriz	Tipo de Processo	Natureza do Solute ou Partícula em Suspensão	Tamanho do Solute ou Partícula (Å)
Potencial Químico	Diálise	íons e macromoléculas	$10 - 10^3$
Potencial Elétrico	Eletrodiálise	ídem	4-300
Pressão Hidrostática > 10 atm	Osmose Reversa	íons e compostos orgânicos	4-300
Pressão Hidrostática > 10 atm	Ultrafiltração	íons até partículas microscópicas	$300 - 10^5$

Da tabela 9 pode-se depreender que existe um processo adequado para cada sistema soluto-solvente. Existem processos que têm suas faixas de atuação superpostas, então a escolha do processo a ser utilizado para a separação deve ser em função da

seletividade do processo, do seu custo e da disponibilidade de meios para executá-lo. A seletividade do processo está relacionada com o mecanismo de atuação da membrana no processo escolhido. Nesta introdução nós nos prenderemos à descrever o funcionamento das membranas em processos do tipo ultrafiltração(UF) e osmose reversa(OR).

De um ponto de vista macroscópico na UF e OR a solução é forçada através da membrana à uma pressão constante. As moléculas de solvente são empelidas contra a membrana a um fluxo muito maior do que as moléculas de soluto o que causa um acúmulo das últimas na interface membrana-solução, como mostrado na Figura 31. Este fenômeno é conhecido como polarização-concentração e leva à separação de soluto do solvente. A seletividade do processo é função de quatro fatores importantes: i) interação soluto-solvente; ii) interação soluto-membrana, iii) interação solvente-membrana e iv) morfologia da membrana<sup>92</sup>. Diversos têm sido os estudos que descrevem estes processos em termos qualitativos e quantitativos demonstrando a dependência entre a pressão aplicada e a taxa de separação, bem como os mecanismos microscópicos que atuam no processo <sup>93,94,95,96,97,98</sup>. Em soluções a permeabilidade da membrana pode ser grosseiramente encarada como um produto entre a solubilidade e o coeficiente de difusão das espécies envolvidas. Isto nos mostra que a permeabilidade das espécies é função das interações soluto-solvente-membrana.

---

<sup>92</sup> Koros, W.J., Fleming, G.K., Jordan, S.M., Kim, T.H. e Hoehn, H.H.; *Progr. Polym. Sci.*, 1988, 13, 339-401.

<sup>93</sup> Gonçalves, M.C.; "Uso de Membranas Poliméricas no Fracionamento e Concentração de Proteínas e Íons."; Universidade Estadual de Campinas, Campinas 1990.

<sup>94</sup> Paul, D.; *Progr. Polym. Sci.*, 1989, 14, 597-627.

<sup>95</sup> Hijnen, H.J.M. e Smit, J.A.M.; *Biophys. Chem.*, 1991, 41, 101-110.

<sup>96</sup> Hernandez-Gimenez, A; Martínez, L. e Gomez, M.V.; *J. Coll. Interf. Sci.*, 1993, 158, 429-38.

<sup>97</sup> Benavente, J. e Jonsson; *Sep. Sci. Technol.* 1994, 29, 1705-1717.

<sup>98</sup> Thiel, S.W., Lloyd, D.R., e Dickson, J.M.; "Analysis of Transport in a Pressure-Driven Membrane Process" em *Reverse Osmosis and Ultrafiltration*, editores Sourirajan, S. e Matsuura, T.; ACS Symp. Series 281, 1985, Washington, D.C., USA, pág. 113.

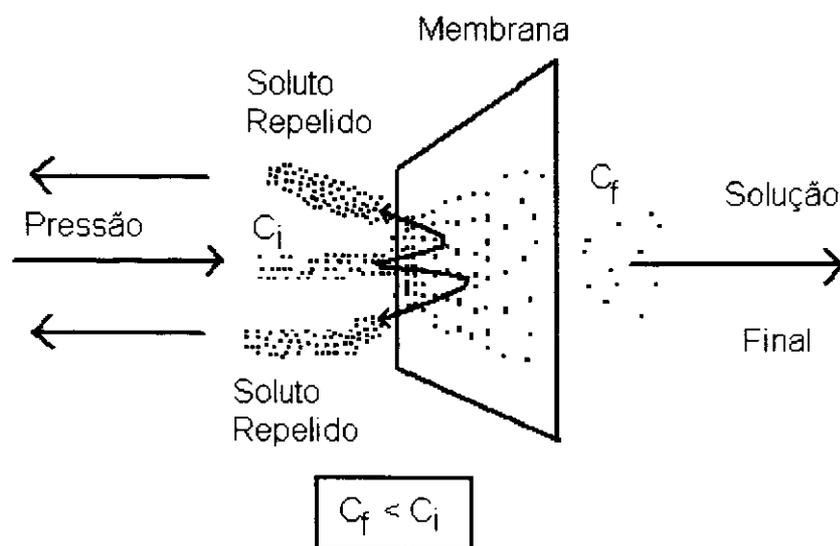


Figura 31. Mecanismo Macroscópico de funcionamento de membranas de osmose reversa. F= solução filtrada; SA= solução alimentadora; S = soluto e R= solução retida.

A nível molecular o fenômeno de osmose reversa têm diversas explicações conforme o tipo de interações que estão em jogo no sistema. Para membranas neutras e soluções aquosas a explicação mais comum é a existência de estruturas moleculares da água distintas na interface membrana-solução e no interior da solução longe da membrana, o que acarreta diferentes solubilidades para as moléculas de soluto. Esta explicação é suportada por medidas de espectroscopia no infra-vermelho próximo e médio que mostram dois conjuntos de bandas distintas na região do estiramento da ligação O-H, as quais foram então atribuídas à água adsorvida na superfície das membranas e no interior da solução<sup>99</sup>. Esta diferença de solubilidade acarretaria na precipitação de moléculas de soluto na interface membrana-solução, ocasionando assim a separação desejada. Estes depósitos atuam assim como verdadeiras barreiras ao soluto dificultando a sua passagem.

<sup>99</sup> Wiggins, P. M.; Prog. Polym. Sci.: 1988, 13, 1-35.

Muitos têm sido os processos de membrana usados em plantas industriais e sistemas de esgoto municipais em diversos países<sup>100,101,102,103</sup>. Geralmente usam-se membranas poliméricas de acetato de celulose e poliamidas aromáticas, porém mais recentemente um grande esforço têm sido despendido com pesquisa de sistemas compósitos, blendas poliméricas e compostos inorgânicos para estas finalidades, especialmente com o desenvolvimento de membranas tubulares ocas.

A grande popularidade que estes processos de membrana vêm adquirindo no tratamento de dejetos industriais e esgotos municipais se deve ao seu mais baixo custo de manutenção, facilidade de automação e menor consumo de energia que processos tradicionais como troca-iônica e evaporação. Entretanto observa-se uma tendência na confecção de sistemas de tratamento mixtos, onde os três processos são utilizados. Foi pensando nisto que resolvemos testar o nosso compósito de acetato de celulose e óxido de zircônio na separação de íons P(V). A escolha deste íon já foi justificada em capítulos anteriores, entretanto ela não exclui a possibilidade da aplicação do sistema à separação de outros íons catiônicos ou aniônicos, já que o óxido de zircônio é anfótero.

## VII.2. Parte experimental

As membranas foram cortadas em formato circular com diâmetro de 4,6 cm e colocadas em um suporte de filtros Milipore de plástico acoplado a um kitassato e compressor, ver Figura 32. Aplica-se pressão na lateral do kitassato impelindo-se o líquido contido nele a sair pela mangueira que conecta o kitassato ao suporte da membrana. O líquido atravessa a membrana passando pela mangueira, sendo coletado

---

<sup>100</sup> Cartwright, P.S.; "The Opportunities for Membrane Technologies in Pollution Control Applications" in 44<sup>th</sup> Industrial Waste Conference Proceedings, 1989 West Lafayette, U.S.A. editor J.M. Bell, Lewis Publishers, Inc., 1990, Chelsea, Michigan, U.S.A. pág. 343-351

<sup>101</sup> Yi, J., Ferreira, R. e Tavarides, L.L.; "Metal Ion Separation from Hazardous Waste Streams by Impregnated Ceramic Membranes" em Metals Speciation, and Recovery, vol II, editores J.W. Patterson e R. Passino, Lewis Publishers, 1990, Chelsea, Michigan, U.S.A. pág. 437-450.

<sup>102</sup> Hu, S., Govind, R. e Davis, J.C.; "Selective Removal of Metals from Wastewater Using Affinity Dialysis" em Emerging Technologies in Hazardous Waste Management, editor D.W. Tedder e F.C. Pohland, ACS Sympos. Series 422, 1990, Washington, D.C., U.S.A., cap. 12, pág. 180-213.

<sup>103</sup> Belfort, G.; "Pressure Driven Membrane Process and Wastewater Renovation" em Water reROvation and Reuse, editor H.I. Shuval; Academic Press, Inc.: NY, USA, 1977, cap. 6, pág. 130-190.

em um proveta graduada. O tempo necessário para preencher a proveta até a marca de 5 ml é cronometrado com um cronômetro, e o fluxo é então calculado através da Equação 20.

$$\text{Fluxo} = V(\text{ml}) / ( A(\text{cm}^2) \times \text{tempo}(\text{min}) ) \quad \text{Equação 20}$$

onde V= volume de líquido coletado após a passagem pela membrana e A= área da membrana. A pressão aplicada foi constante e de 1,7 atm, as concentrações das soluções de alimentação para permeação foram, S<sub>a</sub>: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 2,0 mg l<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 9x10<sup>-4</sup> M e S<sub>b</sub> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 2,5 mg l<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 9x10<sup>-4</sup>M. As concentrações de HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> nas soluções após passarem pelas membranas foram determinadas espectrofotometricamente seguindo o método de azul de molibdênio. As taxas percentuais de retenção foram calculadas segundo a Equação 21:

$$R(\%) = \left( 1 - \frac{C_d}{C_a} \right) \times 100 \quad \text{Equação 21}$$

onde R(%)= taxa percentual de retenção; C<sub>i</sub>= concentração de HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na solução antes (subscrito **a**) ou depois da membrana (subscrito **d**). Todas as medidas foram feitas 5 vezes.

A estabilidade das membranas foi testada através da regeneração por imersão em NaOH 0,01 M por 10-15 min e em seguida em HNO<sub>3</sub> 9x10<sup>-4</sup>M por mais 15 min, este procedimento foi denominado ciclo de regeneração.

O uso contínuo das membranas sem regeneração com NaOH foi testado por um período de 70 h com intervalos de 14h a cada 10 h de uso contínuo. Após este processo a retenção foi medida segundo o procedimento acima.

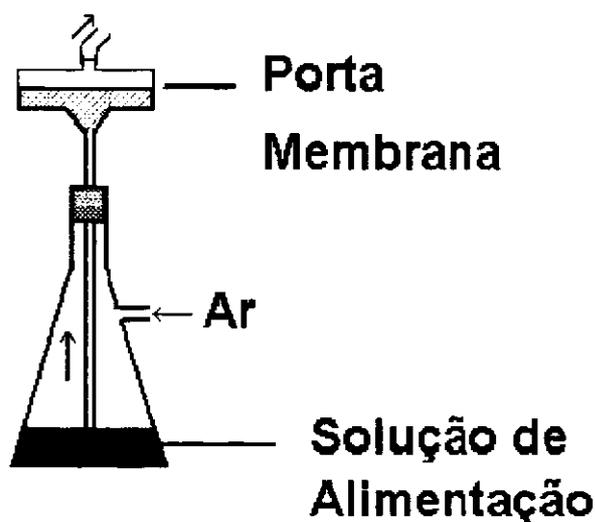


Figura 32.. Aparato experimental usado nas medidas de permeabilidade.

### VII.3. Resultados

As membranas compósitas apresentaram alta taxa de retenção do íon P(V), sendo que Ac/Zr S1 apresentou maior R(%) do que Ac/Zr S2,  $(90 \pm 10) \%$  e  $(75 \pm 10) \%$  respectivamente. As membranas de acetato de celulose sem o óxido não apresentaram retenção significativa de  $\text{HPO}_4^{2-}$ . As vazões foram  $3,7 \times 10^{-2} \pm 1,7 \times 10^{-2}$  e  $1,3 \times 10^{-1} \pm 2,1 \times 10^{-2} \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  para Ac/Zr S<sub>1</sub> e Ac/Zr S<sub>2</sub>, respectivamente. Desde que observou-se retenção apenas para as membranas compósitas atribuímos esta propriedade aos sítios de adsorção superficiais do óxido. Entretanto outros fatores podem estar envolvidos na rejeição como a exclusão de Donnan<sup>93,104,105,106</sup>, causada pela carga negativa dos íons adsorvidos. Como nas pérolas compósitas, também, foram observadas as mesmas duas espécies adsorvidas, o  $\text{HPO}_4^{2-}$  e o  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ , as primeiras seriam então responsáveis pela exclusão de Donnan pois podem estar adsorvidas na forma  $[\equiv\text{Zr}-\text{OH}_2^+\text{HPO}_4^{2-}]^{1-}$  repelindo as espécies aniônicas em solução. Desta forma as membranas

<sup>104</sup> Waki, H. e Tokunaga, Y.; J.Liq. Chromatogr. . 1982. 5. 105-119.

<sup>105</sup> Buck, R.P., Cosofret, V.V. e Linder, E.; Anal. Chim. Acta. 1993. 282. 273-281.

<sup>106</sup> Spencer, H.G., Rychlicki, H.C. e Menon, K.S.; "Properties and Dynamic of Polyblend Membranes in the Hyperfiltration of Electrolyte Solutions" em Reverse Osmosis and Ultrafiltration, editores S.Sourirajan e T. Matsuura, ACS Symp. Series 281, 1985, Washington, D.C., U.S.A. pag 47-56.

compósitas funcionariam como barreiras eletricamente carregadas impedindo a passagem de espécies aniônicas através delas<sup>12</sup>. Outra hipótese seria a protonação do  $Zr(HPO_4)_2$ , deixando a superfície positivamente carregada e posterior adsorção do  $HPO_4^{2-}$  nesta superfície.

A diferença de retenção entre a Ac/Zr S1 e a Ac/Zr/S2 está relacionada com a estrutura que a primeira membrana apresenta, uma morfologia mais densa como visto na comparação das micrografias das Figura 15 A e 16 A. Com esta morfologia haverá uma maior resistência à passagem da solução ocasionando um maior tempo de contato da solução com o óxido de zircônio e uma maior adsorção, isto está de acordo com a menor vazão apresentada por esta membrana em relação a Ac/Zr(6)/S2.

O material pode ser regenerado com NaOH sem que haja perdas superiores a 10% de R(%) por até 5 ciclos de regeneração. A perda de capacidade de retenção, 10%, está relacionado à perda do zircônio superficial como comprovado pela caracterização do material após 5 ciclos de regeneração, Ac/Zr(6)/S1 U, através de XPS, Figura 12. Nesta Figura podemos ver que o pico de Zr 3d desaparece e o pico de C 1s apresenta as mesmas BEs para a amostra de membrana sem o óxido. Entretanto isto não significa que todo o óxido de zircônio tenha sido lixiviado como é comprovado pela medida de XRF da mesma membrana, Figura 33. Nela pode-se ver que o pico em 2,09 KeV característico do átomo de Zr, indicando que o zircônio dos poros permanece na membrana.

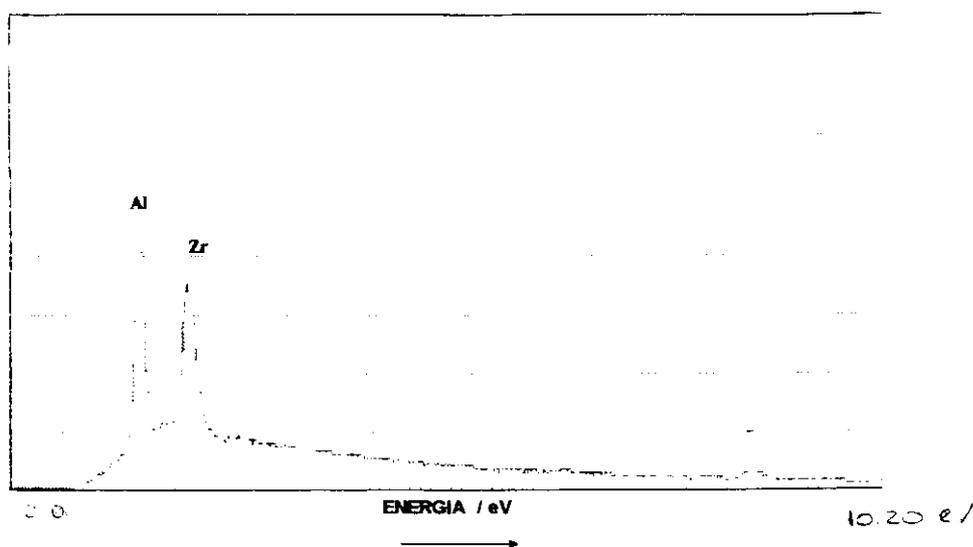


Figura 33. Espectro de IIDS da membrana Ac/Zr(6)/S1 após 5 ciclos de regeneração.

A utilização sem a regeneração das membranas com NaOH leva a uma perda de retenção de até 20% após 70 h de uso, períodos maiores de uso não acarretam perda de capacidade de retenção. Tal perda de retenção é atribuída ao efeito da pressão aplicada sobre a membrana que tende a fechar alguns poros, especialmente em membranas com macroporos. Após um primeiro acomodamento as membranas tendem, então, a apresentar um comportamento estável.

Há de se notar que as membranas obtidas trabalham com razoável eficiência em faixas de pressão muito menores que as normalmente utilizadas em OR. Pois, as mesmas trabalham em pressão  $< 2$  atm quando membranas de acetato de celulose ou outros polímeros têm que trabalhar em pressões da ordem de 10-50 atm para poderem ser utilizadas para retenção de íons pequenos.

## VIII. Conclusão

Dos resultados acima podemos concluir que:

- a) Nos dois métodos de preparação de compósitos há uma concentração ideal de precursor para a preparação. Na preparação de compósitos Cel/Zr o fator limitante é a hidrólise da celulose pelo ácido clorídrico gerado pela reação do  $ZrCl_4$  com o etanol. Já no compósito de acetato de celulose, o fator limitante é a morfologia do polímero e o número médio de hidroxilas no polímero.
- b) Nos dois compósitos o polímero e o óxido estão interagindo via forças de London, mais especificamente, **pontes de hidrogênio**. A menor quantidade de óxido incorporado no acetato de celulose em relação à celulose está ligada à menor densidades de grupos -OH na superfície, já que estes são os grupos responsáveis pela adesão entre o polímero e o óxido.
- c) A forma de distribuição dos óxidos está intimamente relacionada ao tipo de precursor utilizado para formar o compósito. Precursores monoméricos tendem a formar depósitos melhor distribuídos do que precursores poliméricos de cloroalcóxidos.

**d)** Os compósitos Per/Zr e Cel/Zr **apresentaram boa capacidade de adsorção de oxoânions de Cr(VI) e P(V)**. Sendo que o Per/Zr apresentou um maior D para o Cr(VI) que o Cel/Zr em função da maior dispersão do óxido.

**e)** As membranas compósitas apresentaram uma alta **retenção** de íons P(V),  $> (75 \pm 10)$  %, sendo a taxa de retenção função da morfologia da membrana. A retenção dos ânions P(V) se deu em pressões muito mais baixas, 1,7 atm, que as normalmente usadas em processos de osmose reversa o que torna a pesquisa deste tipo de membranas interessante sob o ponto de vista prático.

**f)** O P(V) adsorve quimica e fisicamente, ou seja, na forma de  $Zr(HPO_4)_2$  e  $HPO_4^{2-}$  segundo dados de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de P-31. Provavelmente ocorra primeiro uma adsorção física e em seguida a formação de uma ligação química induzida pelo aumento da concentração do P(V) em solução.

**g)** O número de sítios de adsorção de Cr(VI) no Per/Zr, na forma de  $HCrO_4^-$ , é de  $.2,35 \times 10^{-1}$   $\mu\text{moles g}^{-1}$  de compósito ou  $1,41 \times 10^{17}$  sítios de adsorção por grama de compósito.

## APÊNDICES

### Apêndice 1. Conversão de algumas unidades de grandezas físicas usadas.

#### Concentração

M (molar) =  $1 \text{ mol l}^{-1}$  para Cr(VI) equivale a  $52 \text{ g l}^{-1}$

e para P(V) equivale a  $31 \text{ g l}^{-1}$

ppm =  $1 \text{ mg l}^{-1}$

ppb =  $1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$

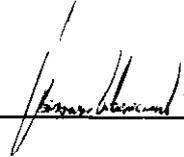
#### Pressão

$1,033 \text{ kgf cm}^{-2} = 1 \text{ atm}$

#### Energia

$$1 \text{ eV} = 1,60217733 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$



---

Ubirajara Pereira Rodrigues Filho