

PAULO HENRIQUE FERNANDES PEREIRA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS ORIGINADOS A PARTIR
DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ E SUA APLICAÇÃO EM
MEMBRANAS COMO ELEMENTO FILTRANTE

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
do Campus de Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção do título
de Doutor em Engenharia Mecânica na área
de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Maria Lucia Caetano Pinto da Silva
Co-orientador: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald

Guaratinguetá
2011

P436p

Pereira, Paulo Henrique Fernandes

Preparação e caracterização de híbridos originados a partir do bagaço de cana-de-açúcar/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e sua aplicação em membranas como elemento filtrante / Paulo Henrique Fernandes Pereira - Guaratinguetá : [s.n.], 2011.

135 f. : il.

Bibliografia: f. 123

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.

Orientador: Prof^a Dr^a Maria Lucia Caetano Pinto da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald

1. Materiais compostos 2. Bagaço de cana 3. Celulose I. Título

CDU 620.1(043)

UNESP
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá
2011

PAULO HENRIQUE FERNANDES PEREIRA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

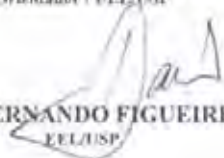
PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

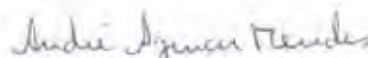

Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

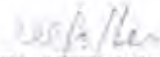
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. MARIA LÚCIA CAETANO PINTO DA SILVA
Orientador / EEL/USP


Prof. Dr. LUIZ FERNANDO FIGUEIREDO FARIA
EEL/USP


Prof. Dr. EDSON COCHIERI BOTELHO
Unesp/Feg


Prof. Dr. ANDRÉ AGUIAR MENDES
Universidade Federal de São João del Rei/UFSD


Prof. Dr. WALTER DE CARVALHO
EEL/USP

Junho de 2011

DADOS CURRICULARES

PAULO HENRIQUE FERNANDES PEREIRA

NASCIMENTO	Guaratinguetá / SP
FILIAÇÃO	Regina de Fátima Fernandes Pereira
1993/1996	Curso Técnico em Mecânica Industrial, CEETPS Alfredo de Barros Santos
1997/2002	Curso de Graduação em Engenharia Industrial Química, na Escola Engenharia de Lorena- Universidade de São Paulo-USP.
2003-2004	Curso de Licenciatura em Química – Faculdade Osvaldo Cruz
2004/2006	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, nível Mestrado, na Escola Engenharia de Lorena- Universidade de São Paulo-USP
2007/2011	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Doutorado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista -UNESP

...à milha família e aos amigos, pelo grande incentivo, carinho e por estarem sempre do meu lado.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela oportunidade de trabalhar e crescer frente às dificuldades e desafios da vida.

À minha tia Elisabeth pelo grande carinho e apoio ao longo desses anos.

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Maria Lucia Caetano P. da Silva pela orientação, pelo incentivo, apoio, dedicação, confiança e oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Herman Jacobus Cornellis Voorwald, por todo apoio e dedicação.

À FAPESP pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

Ao Instituto Superior Técnico em Lisboa-Portugal, em especial à Prof.^a Dr.^a Maria Norberta Pinho, pela colaboração e apoio durante minha estadia em Lisboa.

À minha Prof.^a Dr.^a Maria Odila Hilário Cioffi, pelo incentivo, amizade, discussão dos artigos e motivação.

À amiga Daniella Mulinari pela amizade, incentivo e motivação;

Aos amigos Rodrigo, Aury, Aroldo, Andyara, Conchetta, Luciana e Simone pela amizade e pelo apoio ao longo desses anos.

Aos amigos do Grupo de Fadiga e Materiais Aeronáuticos GFMA pelo constante apoio e amizade.

Aos amigos do Laboratório de Novos Materiais EEL/USP pelo constante apoio e amizade.

À técnica Cibele do Departamento de Biotecnologia-EEL/USP, pela colaboração nas análises de espectroscopia na absorção de infravermelho.

Ao Professor Paulo A. Suzuki, pela colaboração nas análises de difratometria de Raios X.

Ao INPE, na pessoa de Maria Lúcia Brison de Mattos, pela possibilidade de realizar as microscopias eletrônicas de varredura.

Aos funcionários do Programa de Pós-graduação FEG/UNESP pelo atendimento as solicitações, carinho e amizade.

Este trabalho contou com apoio das seguintes entidades:

- FAPESP – Processo nº 2006/06740-2
- CAPES – Processo nº BEX/3730/09-3

"O valor das coisas não está no tempo em que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis" (Fernando Pessoa).

PEREIRA, P.H.F. **Preparação e caracterização de híbridos originados a partir de bagaço de cana-de-açúcar/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e sua aplicação em membranas como elemento filtrante.** 2011. 135f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

RESUMO

Atualmente, a necessidade de desenvolver e comercializar materiais baseados em constituintes de fibras vegetais tem crescido, devido à conscientização com relação a questões relacionadas ao impacto ambiental e ao desenvolvimento sustentável. Grandes quantidades de materiais lignocelulósicos são gerados em todo o mundo a partir de diversas atividades humanas. Pensando no aproveitamento do excedente do bagaço de cana-de-açúcar, esse trabalho tem como objetivo a obtenção da celulose branqueada a partir do bagaço do mesmo. Para essa aplicação, os componentes macromoleculares do bagaço de cana-de-açúcar foram separados, aplicando pré-tratamento químico para retirada da parte hemicelulósica e um tratamento com hidróxido de sódio para separação da lignina e obtenção da polpa bruta de celulose. Essa polpa bruta de celulose foi branqueada com clorito de sódio. Assim, pretendeu-se preparar híbridos utilizando derivados de bagaço de cana-de-açúcar: celulose branqueada (CB) e celulose não branqueada (CNB) com fosfato de nióbio hidratado. Para preparação do híbrido com o $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ estudou-se uma nova rota de preparação do fosfato de nióbio hidratado com adição de ácido bórico, o qual reduziu o tempo de síntese; formando-se um complexo com os íons fluoreto presentes no sistema e a esta solução foi adicionada ácido fosfórico, permitindo a geração de um precipitado que se formou após 6 horas de reação. A partir do desenvolvimento desse método preparou-se os híbridos utilizando a CB e CNB em diferentes proporções. Os híbridos foram preparados em diferentes proporções denominados de síntese A (5 g CB/ 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), síntese B (5 g CB/ 3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e síntese C (5 g CB/ 1

g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). A fim de verificar a influência do ácido fosfórico na preparação do híbrido, foram preparados também híbridos denominados de síntese D (5 g CB/ 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), síntese E (5 g CB/ 3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e síntese F (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) utilizando o dobro da quantidade de ácido fosfórico. Todos os materiais foram caracterizados por termogravimetria (TG), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os materiais foram preparados utilizando a celulose não branqueada (CNB) nas mesmas condições definidas para os híbridos utilizando CB a fim de comparação.

A partir dos resultados obtidos, observou-se que o fosfato de nióbio hidratado apresentou uma boa interação com a celulose não branqueada em diferentes quantidades estequiométricas sendo que, a melhor interação se deu no material preparado pela síntese C. Observou-se que utilizando uma maior quantidade de ácido fosfórico não houve grande mudança na estrutura do material como seria esperado. Por estas caracterizações definiu-se que a melhor rota de preparação para o híbrido. São as proporções de (5 g CB/1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e (5 g CNB/1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Posteriormente foram sintetizadas membranas da celulose branqueada e do híbrido 5 g CB/1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por inversão de fases, utilizando um sistema de solvente dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMAc/LiCl), na temperatura de dissolução de 150°C , com banho de ultra som de uma 1 h. Pelas imagens de MEV observou-se uma membrana uma superfície homogênea ao longo da estrutura do material. As membranas preparadas utilizando o híbrido (5g CB/1g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) apresentaram de forma similar.

PALAVRAS-CHAVE: fosfato de nióbio hidratado, híbrido, membranas, celulose
PEREIRA, P.H.F. **Preparation and characterization of hybrid from sugarcane bagasse / $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and its application in membranes as filter element.** 2011. 135f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

ABSTRACT

Currently, the need to develop and market materials based on constituents of natural fibers has grown due to increased awareness on issues related to environmental and sustainable development. Large quantities of lignocellulosic materials are generated worldwide from human activities. Thinking about the use for surplus bagasse of sugarcane, this work aims at obtaining the bleached pulp from bagasse the same. For this application, the macromolecular components of sugarcane bagasse were separated by applying chemical pretreatment for removal of hemicellulose and part of a treatment with sodium hydroxide to obtain separation of lignin and obtaining of crude cellulose. This pulp were bleached crude cellulose with sodium chlorite. Thus, we intended to prepare using hybrids derived from sugar cane bagasse: bleached cellulose (CB) and unbleached cellulose (CNB) with hydrated niobium phosphate. To prepare the hybrid with $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ studied whether a new route for the preparation of hydrated niobium phosphate with addition of boric acid, which reduced the synthesis time, forms a complex with fluoride ions present in the system and this solution added phosphoric acid was added, allowing the generation of a precipitate formed after 6 hours of reaction. From the development hybrids prepared using the CB and CNB in different proportions. The hybrids were prepared in different proportions called; synthesis A (5 g CB / 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), synthesis B (CB 5 g / 3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) and synthesis C (CB 5 g / 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). In order to verify the influence of phosphoric acid in the preparation of the hybrid, were also prepared hybrid called: synthesis D (5 g CB / 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) and synthesis E (5 g CB / 3 g

NbOPO₄.nH₂O) and synthesis F (5 g CB / NbOPO₄.nH₂O 1 g) using twice the amount of phosphoric acid. All materials were characterized by thermogravimetry (TG), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy Fourier transform (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC). The materials were prepared using the unbleached cellulose (CNB) in the same conditions for hybrids using CB to comparison.

From the results obtained, it was observed that the hydrated niobium phosphate showed a good interaction with the unbleached cellulose in different stoichiometric amounts, the best interaction took place in the prepared material for the synthesis C. It was observed that using a larger amount of phosphoric acid there was no significant change in the structure of the material as expected. For these characterizations it was decided that the best route for preparation of the hybrid is the proportion of (5g CB/1g NbOPO₄.nH₂O) and (5 g CNB/1 g NbOPO₄.nH₂O). Subsequently membranes were synthesized from bleached pulp and hybrid 5 g CB/1 g NbOPO₄.nH₂O by reversed phase using a solvent system solvent DMAc/LiCl, the dissolution temperature of 150 °C, with ultrasonic bath for a 1h. For the SEM images were observed a homogeneous along structure of material. The membranes prepared using the hybrid (5 g CB/1 g NbOPO₄.nH₂O) presented similarly.

PALAVRAS-CHAVE: hydrous niobium phosphate, hybrid, membranes, cellulose

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Fragmentos da estrutura do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (CHERNORRUKOV; ERGOROV; MOCHALOVA, 1978).....	29
Figura 2.2 Estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular (FENGEL; WEGENER,1989).....	34
Figura 2.3 Estrutura da celulose: extremidade redutora e não redutora (FENGEL; WEGENER,1989).....	34
Figura 2.4 Esquema do poliformismo da celulose	35
Figura 2.5 Classificação das fibras (ROMERO, 1995)	38
Figura 2.6 Representação esquemática do processo de separação por membranas.....	41
Figura 4.1 Sistema utilizado para obtenção da celulose branqueada	51
Figura 4.2 Fluxograma da preparação do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	52
Figura 4.3 Fluxograma da preparação dos materiais híbridos utilizando a CB.....	54
Figura 4.4 Etapas envolvidas na preparação de membranas por imersão de fases.....	57
Figura 5.1 (a) Celulose não branqueada; (b) Celulose branqueada	63
Figura 5.2 Micrografia das fibras de CNB com ampliação de 450 e 1000x	65
Figura 5.3 Micrografia das fibras de CB com ampliação de 350 e 1000x	65
Figura 5.4 Difratoogramas de raios X da CB e CNB.....	66
Figura 5.5 Curva TG da CB e CNB.	67
Figura 5.6 Curva DSC da CB e CNB.	69
Figura 5.7 Espectros na região do infravermelho ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) das fibras de CNB e CB	70
Figura 5.8 Difratoograma de raios -X do fosfato de nióbio hidratado preparado sem adição de H_3BO_3 (A) e do fosfato de nióbio hidratado preparado com adição de H_3BO_3 (B).....	73
Figura 5.9 Difratoograma de raios X do fosfato de nióbio hidratado tratado a 600°C preparado sem adição de ácido bórico (A) e preparado com adição de ácido bórico tratado a 600°C (B)	74
Figura 5.10 Curvas TG do fosfato de nióbio (A) sem adição de ácido bórico e do fosfato de nióbio hidratado (B) com adição de ácido bórico.....	75

Figura 5.11 Curvas DSC do fosfato de nióbio hidratado preparado sem adição de ácido bórico (A) e do fosfato de nióbio hidratado preparado com adição de ácido bórico (B).	76
Figura 5.12 Fotomicrografia do $\text{NbOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sem adição de ácido bórico obtida ..	77
Figura 5.13 Fotomicrografia do $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ com adição de ácido bórico.....	78
Figura 5.14 Espectros de FTIR do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: (A) sem adição de ácido bórico e $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (B) com adição de ácido bórico.	78
Figura 5.15 Difratoograma de raios X do híbridos (5 g CB/ 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese A, (5 g CB/ 3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese B , (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese C, da CB e do $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	81
Figura 5.16 Curvas TG do material preparado (5 g CB/ 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese A, (5 g CB/ 3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese B, (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese C, da CB e do $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	81
Figura 5.17 Curvas DSC do material preparado (5 g CB/ 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese A, (5 g CB/ 3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese B (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese C e da CB.....	84
Figura 5.18 Microscopia do material preparado pela síntese A	86
Figura 5.19 Microscopia do material preparado pela síntese B.....	86
Figura 5.20 Microscopia do material preparado pela síntese C.....	86
Figura 5.21 Espectro de EDS do híbrido síntese C (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	87
Figura 5.22 Espectro na região do infravermelho de 400 a 4000 cm^{-1} da CB e das sínteses A, B e C.....	87
Figura 5.23 Difratoograma de raios X do material preparado usando ácido bórico e excesso de ácido fosfórico (5 g CB/ 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese D, (5 g CB/ 3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese E, (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese F, CB e $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	90
Figura 5.24 Curva TG do material preparado (5 g CB/ 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese D, (5 g CB/ 3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese E (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese F, CB e $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	90

Figura 5.25 Curvas DSC do material preparado (5 g CB/ 5 g NbOPO ₄ .nH ₂ O) Síntese D, (5 g CB/ 3 g NbOPO ₄ .nH ₂ O) Síntese E (5 g CB/ 1 g NbOPO ₄ .nH ₂ O) Síntese F, e da CB.....	93
Figura 5.26 Microscopia do material preparado pela síntese D	94
Figura 5.27 Microscopia do material preparado pela síntese E.....	94
Figura 5.28 Microscopia do material preparado pela síntese F.....	94
Figura 5.29 Espectro de EDS do híbrido síntese F (5 g CB/ 1 g NbOPO ₄ .H ₂ O)	95
Figura 5.30 Espectro na região do infravermelho de 400 a 4000 cm ⁻¹ da CB e das síntese D, E e F.....	96
Figura 5.31 Difratoogramas de raios X do NbOPO ₄ .2,5H ₂ O, da CNB, Híbrido 5:5 (A), Híbrido 5:3 (B), Híbrido 5:1 (C)	99
Figura 5.32 Curvas TG do NbOPO ₄ .2,5H ₂ O, da CNB, Híbrido 5:5 (A), Híbrido 5:3 (B) , Híbrido 5:1 (C)	100
Figura 5.33 Curvas DSC do material preparado (5 g CB/ 5 g NbOPO ₄ .nH ₂ O) Síntese A, (5 g CB/ 3 g NbOPO ₄ .nH ₂ O) Síntese B, (5 g CB/ 1 g NbOPO ₄ .nH ₂ O) Síntese C e da CNB.....	101
Figura 5.34 Microscopia do Híbrido 5:5 (5 g de CNB/ 5 g de fosfato de nióbio) preparado pela síntese A	102
Figura 5.35 Microscopia do Híbrido 5:3 (5 g de CNB/3 g de fosfato de nióbio) preparado pela síntese B	102
Figura 5.36 Microscopia do Híbrido 5:1 (5 g de CNB/1 g de fosfato de nióbio) preparado pela síntese C	103
Figura 5.37 Espectro de EDS do híbrido síntese C (5 g CNB/ 1 g NbOPO ₄ .H ₂ O)	103
Figura 5.38 Espectro na região do infravermelho de 400 a 4000 cm ⁻¹ da CNB, sínteses A, B e C.....	104
Figura 5.39 Difratoograma de raios-X : NbOPO ₄ .2,5H ₂ O, CNB, Híbrido 5:5 (D) Híbrido 5:3 (E), Híbrido 5:1 (F) com excesso de ácido fosfórico	105
Figura 5.40 Curvas TG para o NbOPO ₄ .nH ₂ O, CNB, D) Híbrido 5:5, E) Híbrido 5:3, F) Híbrido 5:1 com excesso de ácido fosfórico.....	106

Figura 5.41 Curva DSC do material preparado (5 g CB/ 5 g NbOPO ₄ .nH ₂ O) Síntese D, (5 g CB/ 3 g NbOPO ₄ .nH ₂ O) Síntese E, (5 g CB/ 1 g NbOPO ₄ .nH ₂ O) Síntese F e da CNB	108
Figura 5.42 Microscopia do híbrido 5:5 (5 g de CNB/5 g de fosfato de nióbio) preparado pela síntese D com excesso de ácido fosfórico.....	109
Figura 5.43 Microscopia do Híbrido 5:3 (5 g de CNB/3 g de fosfato de nióbio) preparado pela síntese E com excesso de ácido fosfórico	109
Figura 5.44 Microscopia do Híbrido 5:1 (5 g de CNB/1 g de fosfato de nióbio) preparado pela síntese E com excesso de ácido fosfórico	109
Figura 5.45 Espectro de EDS do híbrido síntese F (5 g CNB/ 1 g NbOPO ₄ .H ₂ O).....	110
Figura 5.46 Espectro na região do infravermelho de 400 a 4000 cm ⁻¹ da CNB e das	111
Figura 5.47 Membrana preparada a partir da celulose branqueada, dissolvida em 110°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação a 0°C.	113
Figura 5.48 Membrana preparada a partir da celulose branqueada, dissolvida em 130°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação a 0°C	113
Figura 5.49 Membrana preparada a partir da celulose branqueada, dissolvida em 150°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação 0°C.....	114
Figura 5.50 Membrana preparada a partir da celulose branqueada, dissolvida em 110°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação 0°C.....	115
Figura 5.51 Membrana preparada a partir da celulose branqueada, dissolvida em 130°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação 0°C.....	115
Figura 5.52 Membrana preparada a partir da celulose branqueada, dissolvida em 150°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação 0°C.....	115
Figura 5.53 Membrana preparada a 150°C, superfície em contato com o substrato em diferentes ampliações.....	116
Figura 5.54 Membrana preparada a 150°C, superfície em contato com o ar em diferentes ampliações.....	116
Figura 5.55 Membrana preparada a 150°C, corte transversal em diferentes ampliações	117
Figura 5.56 Membrana preparada a partir do híbrido CB/NbOPO ₄ .nH ₂ O, dissolvida em 110°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação 0°C.....	118

Figura 5.57 Membrana preparada a partir do híbrido CB/ NbOPO ₄ .nH ₂ O, dissolvida em 130°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação 0°C	118
Figura 5.58 Membrana preparada a partir do híbrido CB/ NbOPO ₄ .nH ₂ O, dissolvida em 150°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação 0°C	118
Figura 5.59 Corte transversal das membranas híbridas preparadas a 110, 120 e 150 °C com ampliações 7500x.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição química das fibras lignocelulósicas	31
Tabela 2.2 Principais diferenças entre a celulose e as hemicelulose	33
Tabela 2.3 Características do processo de separação com membranas	42
Tabela 2.4 Materiais de membranas sintéticas.....	43
Tabela 5.1 Composição química (%) das fibras de bagaço de cana.	64
Tabela 5.2 Índice de cristalinidade da CB e da CNB.....	67
Tabela 5.3 Resultados das curvas TG/DTG da CB e CNB , com perda de massa (m), intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dm) e resíduo (R)	68
Tabela 5.4 Principais vibrações na região do FTIR observadas em materiais lignocelulósicos na região de 400-4000 cm^{-1}	70
Tabela 5.5 Resultados obtidos das curvas TG dos materiais, com perda de massa (m), intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dm) e resíduo (R)	75
Tabela 5.6 Resultados das curvas TG para CB, $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ e os materiais preparados pelas sínteses A, B e C, com perda de massa (m) intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dm) e resíduo (R).....	83
Tabela 5.7 Resultados das curvas TG para a CB e os materiais preparados nas sínteses D, E e F, com perda de massa (m) intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dm) e resíduo (R)	91
Tabela 5.8 Resultados das curvas TG dos materiais preparados nas síntese A, B e C, com perda de massa (m), intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dm) e resíduo (R)	101
Tabela 5.9 Resultados das curvas TG/DTG dos materiais preparados pelas sínteses D, E e F, com perda de massa (m) intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dm) e resíduo (R)	107

LISTA DE ABREVIATURAS

CB	Celulose Branqueada
CNB	Celulose Não Branqueada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
TG	Termogravimetria
DTG	Derivada Termogravimétrica
DRX	Difratometria de Raios X
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
LiCl	Cloreto de Lítio
DMAc	Dimetilacetamida
NbOPO ₄ .nH ₂ O	Fosfato de nióbio hidratado
NbOPO ₄	Fosfato de nióbio anidro
FeNb	Ferro-nióbio
Nb	Nióbio metálico
HNO ₃	Ácido nítrico
HF	Ácido fluorídrico
(PO ₄) ⁻³	Íon fosfato

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 Nióbio.....	26
2.2 Fosfato de nióbio hidratado	27
2.3 Biomassa.....	29
2.4 Bagaço de cana-de-açúcar	30
2.5 Lignina.....	32
2.7 Celulose	33
2.8 Dissolução da celulose em dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMAc/LiCl)	36
2.9 Fibras	37
2.9.1 Fibras naturais.....	37
2.9.2 Fibras químicas	37
2.10 Materiais híbridos	38
2.11 Membranas e processos de separação	40
3 OBJETIVOS.....	47
3.1 Objetivo geral	47
3.2 Objetivos específicos	47
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1 Reagentes utilizados.....	49
4.2 Preparação da polpa bruta	49
4.3 Branqueamento da polpa bruta	50
4.4 Preparação do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ utilizando ácido bórico.....	51
4.5 Análise da composição química das fibras.....	51
4.6 Preparação do híbrido celulose branqueada/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ utilizando ácido bórico	53
4.6.1 Preparação do híbrido celulose branqueada/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ usando ácido bórico e excesso de ácido fosfórico.....	55
4.7 Preparação do híbrido celulose não branqueada/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ utilizando ácido bórico	55
4.7.1 Preparação do híbrido celulose não branqueada/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ usando ácido bórico e excesso de ácido fosfórico.....	55
4.8 Preparação das membranas.....	56
4.8.1 Preparação da solução polimérica	56
4.7.2 Preparação das membranas por inversão de fases.....	56

4.9 Caracterização dos materiais preparados	58
4.8.1 Difractometria de raios X (DRX).....	58
4.8.2 Termogravimetria (TG/DTG).....	59
4.8.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	59
4.8.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
4.8.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1 Parte I - Preparação e caracterização da celulose branqueada (CB) e da celulose não branqueada (CNB)	63
5.1.1 Tratamento químico da celulose não branqueada	63
5.1.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	64
5.1.3 Difractometria de raios X.....	66
5.1.4 Termogravimetria (TG).....	67
5.1.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	68
5.2 Parte II - Preparação e caracterização do fosfato de nióbio hidratado utilizando ácido bórico	72
5.2.1 Caracterização do fosfato de nióbio hidratado preparado com e sem ácido bórico	72
5.2.2 Difração de raios X (DRX)	72
5.2.3 Termogravimetria (TG).....	74
5.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	76
5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	77
5.2.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	78
5.3 Parte III - Preparação e caracterização dos híbridos utilizando celulose branqueada (CB) em diferentes proporções	80
5.3.1 Caracterização do híbrido CB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	80
5.3.2 Caracterização do híbrido CB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ preparado usando ácido bórico e excesso de ácido fosfórico	89
5.4 Parte IV – Preparação e caracterização dos híbridos utilizando a celulose não branqueada (CNB) em diferentes proporções	98
5.4.1 Caracterização do híbrido CNB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ preparado usando ácido bórico	98

5.4.2 Caracterização do híbrido CNB/ NbOPO ₄ .nH ₂ O preparado usando ácido bórico e excesso de ácido fosfórico	105
5.5 Parte V - Preparação e caracterização das membranas a partir da celulose branqueada e do híbrido CB/NbOPO ₄ .2,5H ₂ O.....	112
5.5.1 Preparação de membranas utilizando a CB.....	113
5.5.2 Preparação de membranas utilizando híbrido CB/ NbOPO ₄ .nH ₂ O.....	117
6 CONCLUSÕES	120
7 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS	122
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123
9 ARTIGOS PUBLICADOS.....	135

1 INTRODUÇÃO

Recentemente estão sendo cada vez mais estudados materiais lignocelulósicos para inovação científica e tecnológica na área de novos materiais, destacando-se a importância e as aplicações desses resíduos agroindustriais, principalmente das fibras vegetais, como matéria-prima. Dentre esses resíduos lignocelulósicos, pode-se destacar o sisal, a juta, o bambu, a banana, o curauá, a casca de coco e o bagaço de cana-de-açúcar (GUIMARÃES et al., 2010; SAHA et al., 2010; CARVALHO, et al., 2010; ARAÚJO, et al., 2010; PANTOJA, et al., 2010; SANGTHONG; PONGPRAYOON; YANUMET, 2009; MOHAN RAO; MOHANA RAO, 2007).

Grandes quantidades de materiais lignocelulósicos são gerados em todo o mundo a partir de diversas atividades humanas, podendo-se destacar a reutilização e reciclagem desses resíduos podem minimizar problemas ambientais e contribuir para o melhor aproveitamento do potencial agrícola. As fibras vegetais podem apresentar diversas aplicações devido às suas inúmeras vantagens quando comparadas às fibras sintéticas, como baixo custo, biodegradabilidade e manuseio no tratamento de superfície e, quando necessário, podem ser facilmente modificadas (ONÉSIPPE, et al., 2010, XU et al., 2010, TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002).

O Brasil é um dos maiores produtores de cana-de-açúcar para a indústria do álcool e do açúcar. Após a separação da garapa, da qual é produzido o álcool e o açúcar, tem-se como resíduo o bagaço de cana-de-açúcar. O bagaço produzido nas usinas é um subproduto, pois é reaproveitado como fonte de energia dentro do próprio processo (ABBASI; ABBASI, 2010). Embora grande parte desse subproduto seja queimado na própria indústria, (RÍPOLI; MOLINA; RÍPOLI, 2000). Pensando numa aplicação nobre para essa biomassa da indústria alcooleira, diversos estudos têm sido feitos utilizando esse subproduto, como na preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânico e preparação de membranas a partir destes.

Entretanto, devido ao caráter hidrofílico da celulose, é necessário promover uma modificação química na sua superfície, visando aumentar sua afinidade com a matriz hidrofóbica. Assim, o tratamento com ácidos nas fibras é um tratamento

possível e necessário para que ocorra a substituição dos grupos O-H da fibra por grupos metálicos $MxOy$. Vários trabalhos na literatura versam sobre a preparação e as propriedades de compósitos celulose/óxidos inorgânicos (CAMPOS et al., 1999; JORAJUR; RAJVANSHI, 1997; GUSHIKEM; TOLEDO, 1999; TOLEDO; GUSHIKEM; 1999; DIAS et al., 2002; SENE et al., 2002; ADSUL et al., 2004; PAVAN et al., 2005; MULINARI; DA SILVA; DA SILVA, 2006), porém não existem trabalhos utilizando fosfato de nióbio hidratado. Além disso, o Brasil possui as maiores reservas desse metal e, embora compostos de nióbio tenham várias aplicações, faz-se necessário a investigação de novos materiais à base de híbrido orgânico-inorgânico que se comparado com outros materiais poliméricos possui pouca aplicação tecnológica.

Dessa forma, buscou-se combinar as propriedades da celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar com as propriedades do fosfato de nióbio hidratado, com a finalidade de se obter um híbrido e, posteriormente, preparar membranas com estes híbridos para serem utilizados como elemento filtrante. Com os grandes problemas ambientais dos tempos modernos gerados pelo descarte de efluentes, vem se tornando cada vez mais atraente a pesquisa de novos materiais, visando métodos alternativos e de baixo custo para utilização em tratamento de águas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Considerando os itens propostos, fez-se uma revisão da literatura de temas importantes para o desenvolvimento desse trabalho, que serão na sequência destacados: nióbio, fosfato de nióbio hidratado, biomassa, bagaço de cana-de-açúcar, celulose, hemicelulose, lignina, materiais híbridos orgânico-inorgânicos e membranas.

2.1 Nióbio

O nióbio foi descoberto em 1801 por um químico britânico chamado Charles Hatchett, que na época o denominou de colúmbio. O nome atual foi dado pelo químico alemão Heinrich Rose, que o separou do tântalo. Embora o nióbio tenha sido descoberto a mais de 200 anos, somente ganhou um papel significativo na indústria e na história depois que grandes depósitos no Canadá e no Brasil foram descobertos na década de 1950.

O nióbio é um metal de transição que pertence ao grupo VB da tabela periódica, e tem sido bastante usado na engenharia moderna. Este metal apresenta alto ponto de fusão (2468°C), é maleável e resistente às altas temperaturas (LEITE et al., 1998; BAYOT; DEVILLERS, 2006). Apesar de ser muito resistente a vários ácidos, o nióbio metálico pode ser dissolvido em uma mistura de HNO₃/HF (BAYOT; DEVILLERS, 2006). Este, consiste ainda de um material leve e dúctil, podendo ser facilmente trabalhado e usinado se não contiver impurezas (AGGARWAL; PARK; SMID, 2006). O nióbio é versátil, sendo empregado na produção de ligas (FeNb, padrão contendo 65% de Nb), na produção de aços inoxidáveis e em ligas termo-resistentes, usadas em veículos aeroespaciais e em aviões supersônicos. Além disso, forma com titânio a liga metálica supercondutora de interesse tecnológico (CBMM, 2009).

O nióbio é utilizado para fabricação de reatores nucleares, catalisadores e materiais resistentes às temperaturas elevadas (carbetos de nióbio). Uma das aplicações mais importantes do nióbio é como elemento de liga para conferir melhoria de propriedades em produtos de aço, especialmente nos aços de alta resistência e baixa

liga usados na fabricação de automóveis e de tubulações para transmissão de gás sob alta pressão (CBMM, 2009).

O Brasil detém as maiores reservas de nióbio atualmente conhecidas sendo responsável por 80% do fornecimento mundial e é líder mundial na produção sob a forma de óxido de nióbio (AGGARWAL; PARK; SMID, 2006). As reservas brasileiras existentes são suficientes para 1000 anos de produção, seguido pelo Canadá e Austrália. As reservas medidas de nióbio aprovadas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral totalizaram 842.460.000 toneladas, e estão concentradas nos Estados de Minas Gerais (75,08%), Amazonas (21,34%) e Goiás (3,58%) (SILVA, DNPM, 2009).

Dessa forma fica evidente um caráter “perene” para o nióbio, encontrando-se a diversificação de suas aplicações condicionada, entre outros fatores, as mudanças tecnológicas. Esse metal é encontrado na natureza nos minerais chamados de columbita e pirocloro, cuja ocorrência na crosta terrestre é da ordem de 24 g/ton (SILVA, DNPM/GO 2009).

2.2 Fosfato de nióbio hidratado

A pesquisa para encontrar materiais sintéticos que apresentem propriedades de troca iônica tem levado ao estudo do comportamento de alguns fosfatos de metais de transição, como de zircônio, tório, cromo, titânio e nióbio (ANTUNES; DOMINGUEZ; MOURA, 1993).

As propriedades químicas do oxifosfato de nióbio (V) hidratado devem-se principalmente à natureza lamelar de sua estrutura. Apesar de ainda não se ter efetuado nenhum estudo cristalográfico mais detalhado sobre eles, CHERNORRUKOV; ERGOROV; MOCHALOVA, (1978) propuseram uma estrutura para os hidratos $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($3 < n < 1$) baseando-se no estudo cristalográfico do NbOPO_4 anidro efetuado por LONGO e KIERKERGAAD (1966). O primeiro trabalho sobre métodos de preparação e processos de caracterização de fosfato de nióbio (V) foi realizado por HAHN, (1951). Nesse trabalho foram utilizados quatro processos distintos: os dois primeiros partiram do óxido de nióbio (V) recém-precipitado; no terceiro, usou-se

hexaniobato de potássio como material de partida; no quarto, realizou-se fusão a 1000°C de uma amostra de Nb₂O₅ previamente impregnada com excesso de H₃PO₄ (85%). DEULIM et al., (1980) descreveram a preparação de oxifosfato de nióbio (V) por duas rotas distintas: a primeira se processa pela adição de H₃PO₄ a uma solução contendo Nb₂O₅.nH₂O, HCl e H₂O₂; a segunda rota parte de uma solução de niobato de potássio, ácido nítrico ou clorídrico e ácido fosfórico em excesso. Neste mesmo trabalho estudou-se o comportamento térmico do fosfato de nióbio, apresentando uma perda de massa na faixa de temperatura de 19,5° C a 145° C, que corresponde a remoção de 3 mol.L⁻¹ de água por átomo-grama de nióbio e acima de 800°C reduzindo-se a NbOPO₄ desidratado. Por FTIR detectou-se uma banda larga a 3100-3200 cm⁻¹, correspondente à vibração do grupo PO-H, e que desaparece com a troca iônica, indicando que o grupo fosfato inicial é um material originalmente ácido. As vibrações do grupamento fosfato são caracterizados por bandas de estiramento a 1030 e 1150 cm⁻¹. STRANFORD; CONDRATE (1988) constataram, através da espectroscopia no infravermelho, um material contendo PO₄ tetraédrico e que, quando aquecido entre 85 e 105°C, perde duas moléculas de água fortemente ligadas. CHERNORRUKOV; ERGOROV; MOCHALOVA (1978) estudaram a preparação do NbOPO₄.nH₂O dissolvendo o nióbio metálico em ácido fluorídrico (HF) na presença de ácido nítrico (HNO₃) e em seguida adicionou-se um excesso de ácido fosfórico (H₃PO₄) ao complexo fluornióbico resultante e aquecendo em banho-maria até formar o precipitado cristalino. O composto foi caracterizado por difração de raios X pelo método do pó, por espectroscopia na região de infravermelho e por termogravimetria. A análise térmica diferencial do fosfato de nióbio mostra uma curva exotérmica a 890°C devido à cristalização do material. BRUQUE et al., (1987) observaram uma desidratação em duas etapas: na primeira etapa ocorreu a perda de cerca de 1,7 moléculas de água a 95°C; numa segunda etapa a água remanescente foi eliminada à temperatura superior a 120°C. A estrutura do fosfato de nióbio hidratado proposta por LONGO e KIERGAARD (1966) pode ser descrita por cadeias octaédricas de NbO₆ ligados paralelamente ao eixo X. As cadeias são intercaladas por tetraedros de PO₄ conforme Figura 2.1.

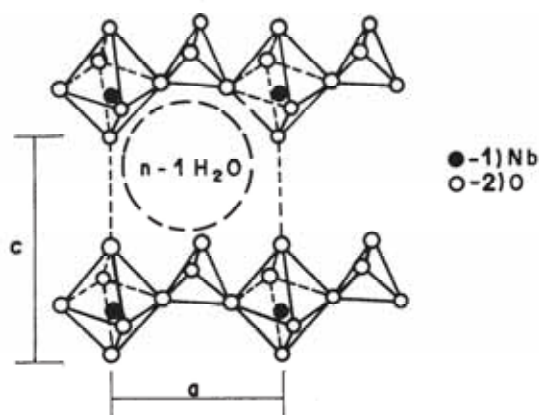


Figura 2.1 Fragmentos da estrutura do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (CHERNORRUKOV; ERGOROV; MOCHALOVA, 1978).

2.3 Biomassa

Segundo a ANEEL (2009), biomassa é toda matéria orgânica que no processo de fotossíntese, captura a energia do sol e a transforma em energia química. De forma geral, pode-se dizer que toda matéria orgânica viva existente, bem como os restos dessas substâncias, pós morte, são denominados biomassa. Alguns tipos de biomassa comuns são os resíduos agroindustriais, tais como casca de coco, bagaço de cana-de-açúcar, casca de banana, etc.

Segundo Brandão, (2006) a biomassa pode ser dividida em três tipos:

Biomassa florestal: de que fazem parte os restos de madeiras provenientes da indústria, a lenha e os resíduos florestais;

Biomassa agrícola: de que fazem parte a palha, o bagaço, o estrume, a casca de arroz, a casca de milho, o trigo, a banana, etc.;

Resíduos urbanos: de que fazem parte o lixo doméstico tal como papel, plásticos, tecidos e efluentes domésticos e industriais, etc.

Dentre as biomassas empregadas como bioadsorventes encontram-se as plantas aquáticas, as fibras de algodão, a serragem de madeira, o bagaço de cana-de-açúcar, a casca de coco, a casca de banana, etc... (BRANDÃO, 2006).

2.4 Bagaço de cana-de-açúcar

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, gerando bagaço como um dos principais subprodutos oriundo das atividades sucroalcooleiras, antes tratado como resíduo. A estimativa do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para safra de 2010 foi de aproximadamente 697,8 milhões de toneladas de cana-de-açúcar (FERREIRA Jr et al., 2010). Além disso, a produção tem aumentado 1% ao ano devido à alta demanda de combustível a base de álcool para atender o mercado interno e também as exportações. Por esse motivo, várias novas usinas foram montadas e estão em expansão. Para cada tonelada de cana-de-açúcar colhida são produzidos 140 kg de bagaço de cana-de-açúcar seco. Estimou-se que na safra 2010 foram gerados 97,692 mil toneladas de bagaço. O bagaço de cana produzido nas usinas não é mais considerado como um resíduo, e sim como um subproduto do processo de produção de açúcar e álcool, pois é reutilizado como fonte de energia dentro da própria usina, tornando-as auto-suficiente em vapor e energia através da queima desse bagaço gerado (FERREIRA Jr et al., 2010).

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*, L.) é uma gramínea de grande porte e produz colmos suculentos devido ao armazenamento de sacarose. É originária da Ásia, e utilizada pelo homem a milhares de anos (MANZANO et al., 2000).

Historicamente a cana-de-açúcar é um dos principais produtos agrícolas do Brasil, trazida pelos portugueses, sendo cultivada desde a época da colonização. Do seu processo de industrialização obtém-se como produtos o açúcar nas suas mais variadas formas e tipos, o álcool (anidro e hidratado), o vinhoto e o bagaço (JOAQUIM, 2006). Devido à grandeza dos números do setor sucroalcooleiro, o Brasil conta com grande número de unidades para a produção de álcool e açúcar a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Seu cultivo espalha-se no Centro-Sul e Norte-Nordeste do país, representando o principal tipo de biomassa energética do país, base para todo o agronegócio sucroalcooleiro (<http://infoener.iee.usp.br>).

A cana-de-açúcar é composta, em média, de 65% a 75% de água, sendo que o principal componente orgânico do suco é a sacarose, correspondendo de 70% a 91% de seus sólidos solúveis. A planta também contém glicose (de 2% a 4%), frutose (de

2% a 4%), sais (3% a 5%), proteínas (0,5% a 0,6%), amido (0,001% a 0,05%), ceras e graxas (0,05% a 0,15%), entre outros (GEPLACEA, 1990).

A composição química das fibras vegetais, assim como a morfologia e as propriedades dependem de fatores como: local, extração, idade da planta e condições do solo onde foram cultivadas (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005; WALLENBERGER; WESTON, 2004).

Do ponto de vista morfológico, o bagaço possui: 50% de fibras, 30% de parênquimas, 15% de vasos e 5% de epidermes. Do ponto de vista químico, o bagaço de cana-de-açúcar é composto de componentes macromoleculares: celulose (32- 48%), hemicelulose (27-32%), lignina (19-24%), extrativos e cinzas (FENGEL e WEGENER, 1989; KLEMM et al., 1998; HILL, 2006; NEUREITER et al., 2002; JOHN e THOMAS, 2008, SAHA et al., 2010). Uma menor fração dos materiais lignocelulósicos (2-4%) corresponde aos extrativos solúveis em água e em solventes orgânicos. Eles podem ser compostos fenólicos (taninos, flavonóides, lignanas), resinas (ácidos graxos, esteróis) ou terpenos (FENGEL e WEGENER, 1989).

Na Tabela 2.1 estão descritos os dados de composição química de algumas fibras lignocelulósicas. Os valores foram obtidos a partir de vários estudos científicos conduzidos por diferentes pesquisadores nos últimos anos.

A Tabela 2.1 apresenta a composição química de algumas fibras lignocelulósicas.

Tabela 2.1 Composição química das fibras lignocelulósicas

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)
Bagaço de cana	32-48	27-32	19-24	1.5-5
Pseudocaulis de Bananeira*	63-64	10	5	-
Curauá **	73	20	1.5	1.0
Juta***	47-62	21-24	7-9	-
Sisal****	41-48	18-22	21-24	0.8

Fonte: PANTOJA et al., 2010; *ZULUAGA, et al., 2009; **MANO, et al., 2010, ***WALLENBERGER; WESTON, 2004,* **** MORÀN; ALVAREZ; CYRAS, 2008.

2.5 Lignina

A lignina é composta basicamente de unidades fenilpropano formando uma macromolécula amorfa (ROWELL, 2005). Os diferentes tipos de acoplamento entre os precursores da lignina (álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico) dão origem a vários tipos de ligações entre as unidades fenilpropano, sendo as mais frequentes β -O-4 e α -O-4 (50-65%), β -1 (9-15%), β -5 (6-15%), 5-5 (2-9%) e β - β (2-5%) (FENGEL e WEGENER, 1989). A lignina é uma substância que confere rigidez à parede da célula vegetal e age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto e à compressão (D'ALMEIDA, 1988).

2.6 Hemicelulose

O termo hemicelulose refere-se à uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molar, os quais estão intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas (D'ALMEIDA, 1988). A hemicelulose é, depois da celulose, o complexo orgânico natural de maior ocorrência na biosfera. Este complexo está presente em todas as camadas da parede celular do vegetal, porém concentrado nas camadas primárias e secundárias, onde ocorre em associação com a celulose e a lignina (FENGEL e WEGENER, 1989; HON, 1996; ROWELL, 2005).

As principais características que diferem a celulose da hemicelulose são apresentadas na Tabela 2.2 e são importantes uma vez que o termo hemicelulose é vago e confunde a natureza dessas substâncias com a celulose.

Tabela 2.2 Principais diferenças entre a celulose e as hemicelulose

CELULOSE	HEMICELULOSE
É um único polímero.	É uma classe de polímeros.
Consiste de unidades de glicose ligadas entre si.	Consiste de vários monossacarídeos (Xilose, D-manose, D-glicose, L-arabinose, etc.) ligados entre si.
Tem grau de polimerização elevado.	Tem grau de polimerização baixo.
Forma arranjo fibroso (microfibrilas).	Não forma arranjo fibroso.
Leva à formação de regiões amorfas e cristalinas.	Leva à formação somente de regiões amorfas.
É atacada lentamente por ácido mineral diluído e quente.	É atacada rapidamente por ácido mineral diluído e quente.
É muito pouco solúvel em solução alcalina.	É solúvel em solução alcalina.

Fonte Adaptado D'ALMEIDA, (1988).

2.7 Celulose

A molécula de celulose pertence a função química dos glicídeos, portanto contém um grupo alcoólico ligado a um átomo de carbono vizinho a uma grupo carbonila aldeídico ou cetônico. Os glicídeos podem ser classificados em monossacarídeos, glicosídeos e polissacarídeos (SOLOMONS, 2006).

A celulose é um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo β -D glucose que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4 por meio de ligações β (1 \rightarrow 4) glicosídicas (Figura 2.2). Duas unidades de glicose adjacentes são ligadas a partir da eliminação de uma molécula de água entre seus grupos hidroxilas ligados ao carbono 1 e ao carbono 4. A posição β do grupo OH necessita de um giro da unidade de glicose seguinte em torno do eixo C₁ - C₄ do anel piranosídeo. A unidade repetitiva da cadeia de celulose é a celobiose, com um comprimento de 1,03 nm (FENGEL e WEGENER, 1989, D'ALMEIDA, 1988; ROWELL, 2005; HON, 1996, JOHN e THOMAS, 2007).



Figura 2.2 Estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular (FENGEL; WEGENER,1989)

Na formação da molécula de celulose, acontecem reações sucessivas entre hidroxilas do carbono 1 de β -D glicoses com hidroxilas do carbono 4 de outras β -D glicoses, dando origem a um polímero linear formado exclusivamente por unidades de β -D glicose.

As sucessivas reações entre as hidroxilas dos carbonos C_1 - C_4 do anel piranosídeo são responsáveis pela origem da estrutura que pode atingir o grau de polimerização (GP) de 1000 a 15000 unidades de β -D glicose. Como o resíduo de anidroglicose tem peso molecular de 162 g.mol^{-1} , o polímero terá um peso final variando de 162000 a 2430000 g.mol^{-1} (D'ALMEIDA, 1988). A macromolécula da celulose é constituída por agrupamentos de moléculas que se posicionam paralelamente, resultando em regiões cristalinas e amorfas (ROWELL, 2005).

Os grupos OH nas duas extremidades da cadeia da celulose apresentam comportamentos distintos (Figura 2.3). O grupo OH do carbono 1 (C_1 -OH) é um grupo derivado de um aldeído hidratado resultante da formação do anel por uma ligação hemiacetal intramolecular. Esta é a razão pela qual o grupo OH da terminação C_1 possui propriedades redutoras, enquanto que o grupo OH da terminação C_4 é uma hidroxila do tipo álcool sem propriedades redutoras.

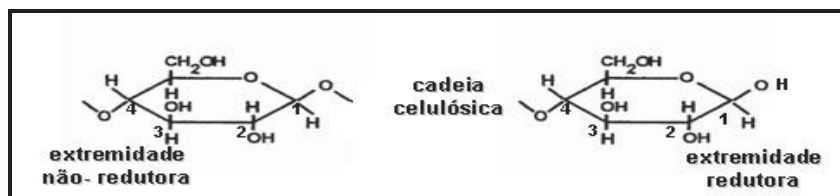


Figura 2.3 Estrutura da celulose: extremidade redutora e não redutora (FENGEL; WEGENER,1989)

A celulose possui grupos hidroxilas que estão envolvidos em ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (HON, 1996) e a partir destas ligações podem formar arranjos cristalinos. As fortes interações entre esses grupos são responsáveis

pela pequena reatividade do polímero com reagentes orgânicos e inorgânicos (DIAS et al., 2002).

São descritos na literatura cinco diferentes formas cristalinas de celulose (celulose I, II, III, IV e X). Em todas elas, as unidades monoméricas se repetem, aproximadamente a cada 1,03 nm. As estruturas cristalinas diferem entre si em termos do arranjo com as cadeias adjacentes. Na celulose cristalina natural, celulose I, as cadeias arranjam-se paralelamente.

Tratamentos como a regeneração do polímero dissolvido ou a mercerização, produzem a forma cristalina denominada de celulose II. A celulose II possui uma unidade diferente da celulose I, devido à redução e alteração do empacotamento molecular e à distribuição das pontes de hidrogênio. A celulose III pode ser obtida a partir do tratamento das celuloses I ou II com amônia líquida e a celulose IV pelo tratamento com glicerol. As células unitárias das duas formas cristalinas possíveis da celulose III são aproximadamente as mesmas, porém as ligações de hidrogênio presente em cada uma são diferentes. O mesmo observa-se no caso da forma cristalina da celulose IV. A celulose X possui arranjo cristalino semelhante ao da celulose IV e é obtida através do tratamento das celuloses I e II com ácido concentrado (D'ALMEIDA, 1988).

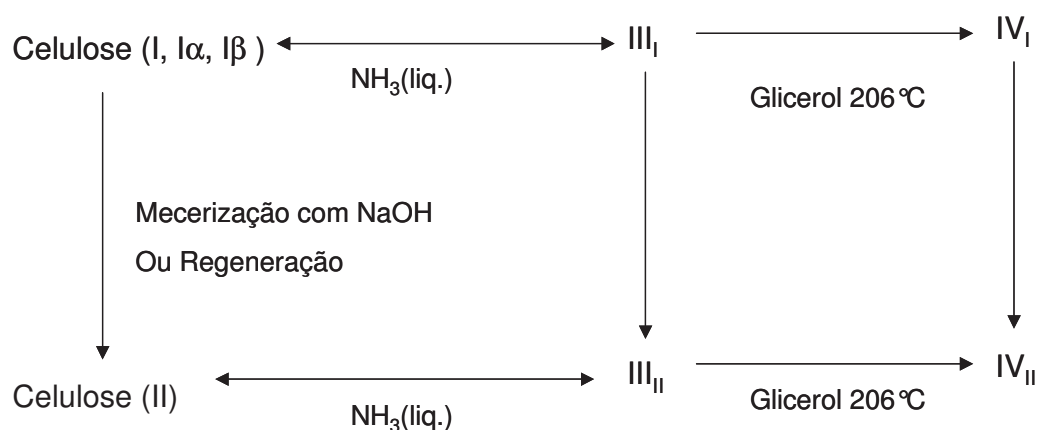


Figura 2.4 Esquema do poliformismo da celulose

Embora a celulose seja um polímero abundante e renovável, constituindo cerca de 50% da biomassa existente, o seu uso industrial é relativamente limitado, pois existem dificuldades em combinar o polímero com outros materiais, devido às fortes interações intra e intermoleculares. Dentre os diversos materiais que possuem capacidade de sorver íons metálicos, a celulose apresenta propriedades interessantes como material adsorvente, principalmente porque permite que sua superfície seja modificada por processos químicos simples e de baixo custo, conseguindo-se assim aumentar sua capacidade de troca iônica (PADILHA et al., 1995).

2.8 Dissolução da celulose em dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMAc/LiCl)

A celulose não é um polímero solúvel em água, apesar do seu grande número de grupos hidroxila. Esse comportamento é devido ao fato da água não conseguir quebrar todas as ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares e hidratar a macromolécula, embora a celulose seja altamente hidrofílica. Por este mesmo comportamento, a celulose também não é solúvel em muitos outros solventes comuns. Assim, exigem-se solventes especiais a fim de processar as fibras e filmes. (ASS; CIACOO; FROLLINI, 2006). Dessa forma, a utilização da celulose sem modificação em reações homogêneas é bem limitada. A celulose pode ser dissolvida em vários sistemas solventes, incluindo soluções complexas de amino-metais pesados, concentrado de sais, soluções de NaOH e de dimetilacetamida/cloreto de lítio (DMAc/LiCl). Esse último é empregado com maior frequência devido à capacidade de dissolver, auxiliando na derivatização e na análise de uma grande quantidade de polissacarídeos.

Para o sistema DMAc/LiCl, o complexo de íons lítio com DMAc mobiliza os íons cloreto, os quais interagem com grupos hidroxila da celulose. A celulose forma uma rede de fibras entrelaçadas pelas pontes de hidrogênio e o cloreto de lítio age afrouxando essas redes, tornando a molécula mais polar e quebrando as ligações de hidrogênio, permitindo a interação das fibras da celulose com o solvente (TOSH; SAIKIA; DASS, 2000).

2.9 Fibras

Fibras são filamentos que possuem pequenos diâmetros variando em torno de 1 a 25 μm , podendo ser obtidas a partir de materiais naturais ou químicos, com estruturas policristalinas ou amorfas (ASTM Internacional, 1993).

As fibras podem ser classificadas em dois grandes grupos: o das fibras naturais e o das fibras químicas (MANO, 1999).

2.9.1 Fibras naturais

As fibras classificadas como naturais podem ser subdivididas em vegetais, animais e minerais (JOHN e THOMAS, 2007). As fibras minerais são formadas por cadeias cristalinas com grande comprimento, como as do amianto. As fibras de origem animal têm cadeia protéica, enquanto que as fibras vegetais apresentam natureza celulósica. Dentre estas, se destacam as fibras de sisal, bambu, coco, cana-de-açúcar e bananeira. Uma das principais vantagens da utilização dessas fibras consiste na redução do consumo de energia envolvido na sua produção quando comparado com as sintéticas, além da disponibilidade e abundância.

2.9.2 Fibras químicas

As fibras químicas são resultados de avanços na área da engenharia de materiais, decorrentes de pesquisas sobre a cadeia de petróleo e seus derivados bem como do desenvolvimento da tecnologia têxtil. As fibras químicas podem ser divididas em artificiais e sintéticas. As primeiras são produzidas a partir da celulose, substância fibrosa encontrada em materiais lignocelulósicos. No grupo das fibras artificiais podem ser citados acetato de celulose, metilcelulose, etilcelulose, hidroxietilcelulose, etc. As fibras sintéticas são obtidas artificialmente pela síntese de seus componentes como por exemplo acrílico, náilon, aramida, carbono, poliéster, polipropileno etc.

Com o objetivo de substituir as fibras naturais, as fibras químicas (artificiais e sintéticas) ampliaram seu escopo de utilização tendo hoje diversos outros usos, pelo fato de poderem ser misturadas às fibras naturais, aumentando também as possibilidades de utilização em outras aplicações. A Figura 2.5 apresenta a classificação das fibras segundo ROMERO, (1995).

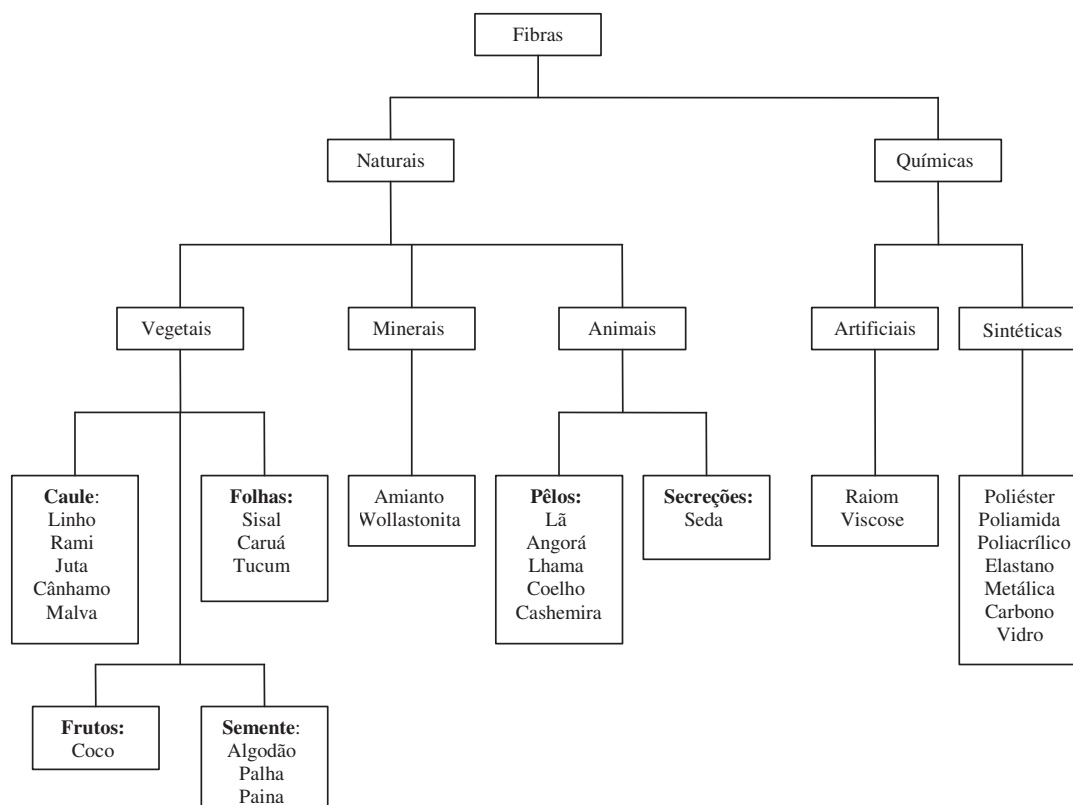


Figura 2.5 Classificação das fibras (ROMERO, 1995)

2.10 Materiais híbridos

As novas tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânico constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Normalmente as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos

componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares. De um modo geral, esses materiais podem ser preparados de três modos: pela incorporação apenas física dos constituintes, por meio de ligações químicas entre os componentes e ainda uma terceira classe de materiais híbridos, baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos acima. As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes; existe um sinergismo que depende também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios (JOSÉ; PRADO, 2005).

Materiais híbridos orgânico-inorgânico são constituídos pela combinação dos componentes orgânico e inorgânico que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Esses materiais são homogêneos, usualmente em escala de nanômetro. Embora tais materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química dos blocos pelos quais foram formados.

Os termos compósitos e materiais híbridos têm sido empregados na literatura muita vezes como sinônimos.

Compósitos são materiais constituídos de dois ou mais materiais, combinados para formar um novo material com propriedades diferentes dos constituintes puros. Estes componentes retêm suas identidades individuais podendo ser fisicamente identificados apresentando, porém, uma interface entre eles, o que lhes confere uma atuação em conjunto na aplicação final. Geralmente, os materiais compósitos são formados pela matriz, ou seja, fase contínua e de maior fração volumétrica da mistura, e pela fase dispersa, ou seja, a carga ou o agente modificador (CALLISTER, 2006).

Compósitos também têm sido definidos como sendo materiais com propriedades resultantes mais atrativas do que a de seus constituintes individuais, podendo ser formados por meio da combinação entre metais, cerâmicas e polímeros (MILANESE, 2007).

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser facilmente preparados e modificados com grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, conferindo diferentes combinações nas propriedades do material resultante, o que

possibilita diversas aplicações, tais como adsorção de íons metálicos, troca iônica, imobilização de enzimas, preparação de compósitos, preparação de filmes, membranas, adsorção de poluentes orgânicos, nanocompósitos (GOUVEA et. al., 2010, PAVAN et. al., 2005, MULINARI; DA SILVA; DA SILVA, 2006, BORGIO e GUSHIKEM, 2002, PADILHA et. al., 1995, MALIYEKKAL; LISHA; PRADEEP, 2010, LAZARIN e GUSHIKEM, 2002, Da SILVA e GUSHIKEM, 1996, CUNHA et. al., 2010, MULINARI et. al., 2010, MULINARI et. al., 2009, CAMPOS et. al., 1997, TOLEDO; GUSHIKEM; CASTRO, 2000, TOLEDO, 1998, SILVA; GOMES; ALSINA, 2007, MARQUES, 2006, VILELA et al., 2010).

Deve-se ressaltar que os materiais híbridos não refletem simplesmente uma mera soma de características dos seus materiais precursores, mas sim um sinergismo decorrente da interação entre as duas fases, enquanto que novas propriedades são geradas (CUNHA et al., 2010). A natureza da interface entre os componentes é de fundamental importância nas propriedades do material híbrido, podendo ser classificado em duas classes distintas, a classe I e a classe II. A classe I corresponde aos sistemas onde compostos estão unidos apenas fisicamente, apresentando interações fracas entre os componentes. Nos híbridos da classe II os componentes estão unidos por ligações fortes iônicas ou covalentes.

Esses materiais não são apenas alternativas para pesquisas acadêmicas tradicionais. Pelas suas propriedades tem surgido novos compostos com características inovadoras para a aplicação nas áreas da eletrônica, óptica, medicina, revestimentos, compósitos poliméricos, etc... (SANCHES et al., 2005).

2.11 Membranas e processos de separação

O uso de membranas nos processos de separação oferece várias vantagens, comparado às outras técnicas clássicas como destilação e evaporação, pois na maioria dos casos não envolvem mudanças de fase do material a ser separado, o que significa economia de consumo de energia.

As membranas são barreiras semipermeáveis, cuja seletividade à passagem de soluto está relacionada com os tamanhos das moléculas e dos poros das mesmas. Em

geral, a corrente de alimentação é fracionada em duas correntes, uma de concentrado ou retido, formado pelos componentes maiores do que os poros mínimos da membrana, e a outra o permeado, constituída pelos componentes menores, que atravessaram a membrana como apresentado na Figura 2.6 (MULDER, 1996).

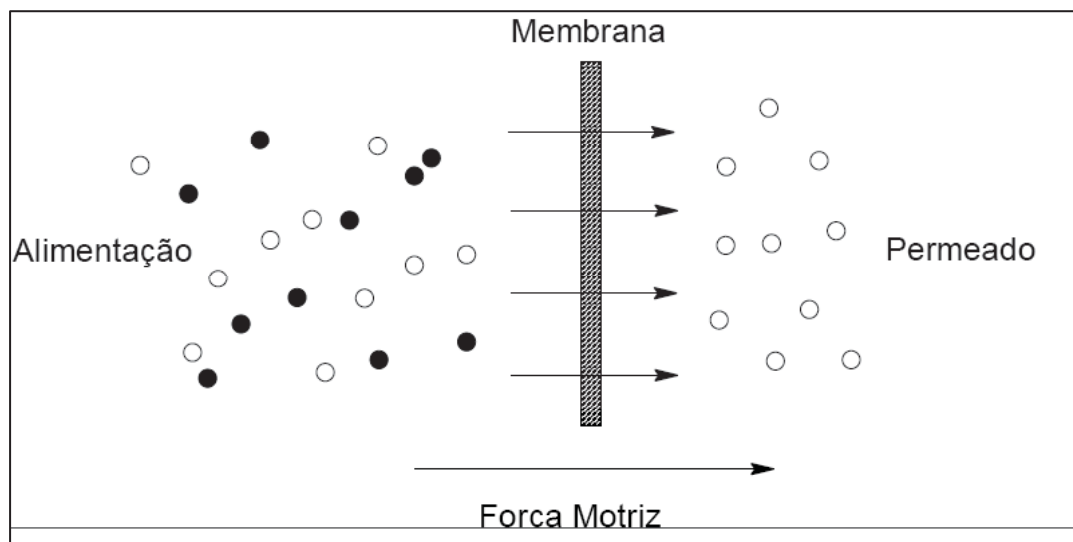


Figura 2.6 Representação esquemática do processo de separação por membranas

A Tabela 2.3 apresenta as características dos processos de separação com membranas.

Tabela 2.3 Características do processo de separação com membranas

Processo	Força motriz	Material retido	Material permeado
Osiose inversa (OI)	Diferença de pressão (10-80 atm)	Soluto de baixa massa molecular (iões)	Água
Nanofiltração (NF)	Diferença de pressão (10-25 atm)	Soluto de baixa massa molecular (iões divalente)	Água e sais monovalentes (Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻)
Ultrafiltração (UF)	Diferença de pressão (1-10 atm)	Macromoléculas (PM 5-500 kDa)	Água, sais dissolvidos e lactose
Microfiltração (MF)	Diferença de pressão (até 2 atm)	Partículas > PM 500 kDa	Água e sólidos dissolvidos
Diálise	Diferença de Concentração	Moléculas em suspensão (PM >1 kDa)	Íons e orgânicos de baixo PM
Eletrodiálise (ED)	Diferença de potencial elétrico	Não iônicos e macromoléculas	Íons
Permeação de gases	Diferença de pressão Diferença de concentração	Gás menos permeável	Gás mais permeável
Pervaporação	Diferença de pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável

Fonte: STRATHMANN; GIORNO; DRIOLLI, 2006

Independente do processo utilizado, a membrana tem um papel chave na eficiência da separação. Características como alta seletividade, alto fluxo, boa resistência química e mecânica, vida útil longa e baixo custo são características desejáveis para escolha de uma membrana.

O desenvolvimento do método de preparação de membranas pelo método de inversão de fases desenvolvidos por LOEB e SOURIRAJAN (1963) teve grande impacto no crescimento da ciência e tecnologia de membranas, sendo considerado o marco inicial dos processos de separação de membranas (PSM) em escala industrial. Este método permite obter membranas diferentes com variação na composição da solução, das condições de preparação, ou do pós tratamento. Desta forma é possível preparar membranas adequadas a uma tarefa específica. Resumidamente a técnica inversão de fases consiste: a) preparação da solução polimérica; 2) espalhamento da solução na forma de filme (~150-300 µm de espessura); 3) evaporação do solvente e 4) coagulação do filme polimérico e obtenção da membrana por inversão de fases. Segundo os autores, imediatamente após espalhar a solução polimérica sob a forma de um filme começa ocorrer a evaporação do solvente na interface ar-solução e, como

resultado desta perda de solvente, a solubilidade do polímero diminui, aparecendo na superfície do filme uma segunda fase interdispersa, inicialmente homogênea (solução polimérica). Esta segunda fase é constituída por gotas de não solvente na superfície das quais concentram moléculas de polímero, formando verdadeiras micelas. Com a progressão da evaporação do solvente, as micelas se unem entre si formando agregados poliédricos cujo número, tamanho e espessura de parede dependem da estrutura do polímero na solução polimérica e das condições de dessolvatação. A imersão desse filme no banho de coagulação (no caso das membranas de celulose, água gelada) acelera e completa a dessolvatação quer na camada superficial quer na região interna. Durante o processo de dessolvatação ocorre a ruptura dos agregados micelares originando espaços abertos, que juntamente com os interstícios existentes entre as micelas dão origem à estrutura porosa da superfície da membrana. Por outro lado, no interior do filme as moléculas de polímeros agregam-se e precipitam-se originando rapidamente uma estrutura porosa esponjosa abaixo da camada superficial. O resultado final é a formação de uma estrutura porosa ao longo da membrana.

Atualmente existe uma grande variedade de novos polímeros e materiais inorgânicos para fabricação de membranas, listados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 Materiais de membranas sintéticas

Tipos de Materiais	Materiais
Produtos Inorgânicos	Vidros porosos
	Grafite
	Óxidos metálicos
Produtos Artificiais	Diacetato e triacetato de celulose (CA)
	Propionato-acetato de celulose (CAP)
	Butirato- acetato de celulose (CAB)
Produtos Sintéticos	Poliâmida (PA)
	Poliacrilonitrilo (CAP)
	Polissulfona (PS)
	Polipropileno (PP)

FONTE: STRATHMANN; GIORNO; DRIOLLI, 2006

Para a aplicação de um processo de separação com membrana com uma

determinada finalidade é necessário certo conhecimento na área de ciências dos materiais, a fim de se obter uma membrana a partir de um material adequado e com características específicas e apropriadas àquela separação. Em função das aplicações a que se destina, membranas apresentam diferentes estruturas. A natureza da membrana, isto é, o material e a morfologia da mesma determinam o tipo e a eficiência da separação.

Em vista da diversidade de morfologia e processos de separação, classificar membranas poliméricas não é simples, pois vários critérios podem ser utilizados. A força motriz aplicada, a morfologia da membrana e o modo com que o transporte ocorre, podem ser alguns critérios de interesse. Os processos de separação com membranas podem ser classificados de acordo com o tipo de membrana utilizada, princípios de operação e fenômenos envolvidos, ou então, a partir da força motriz responsável pela separação. Esta força motriz pode ser decorrente das diferenças de concentração, pressão, e/ou de temperatura (BORGES, 1994).

As membranas podem ser classificadas por diversos aspectos, em uma primeira classificação pode ser avaliada quanto à natureza química, neste caso podendo ser denominada como natural (membrana celular) ou sintética (membranas produzidas para osmose reversa). As membranas sintéticas podem ser classificadas quanto à composição (orgânica ou inorgânica), quanto ao tipo de transporte (passivo ou ativo) e ainda quanto à estrutura morfológica (STRATHMANN; GIORNO; DRIOLLI, 2006).

Do ponto de vista morfológico as membranas podem ser divididas em simétricas ou assimétricas dependendo da sua estrutura. As membranas simétricas possuem propriedades estruturais constantes ao longo de toda a espessura da membrana, ou seja, podem ser totalmente porosas ou densas ao longo da espessura. As membranas assimétricas consistem numa camada superior fina denominada “pele”, densa ou com poros muito pequenos, responsável pela seletividade, suportada sobre uma camada porosa, que proporciona resistência mecânica a “pele” e oferece pouca resistência ao transporte (STRATHMANN; GIORNO; DRIOLLI, 2006).

Nos processos que utilizam membranas porosas, como é o caso de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, a seletividade é definida pela relação entre as espécies presentes na solução e os poros da referida membrana. Em processos

que empregam membranas densas, como é o caso da osmose inversa, pervaporação e permeação gasosa, a capacidade seletiva das membranas depende da afinidade e da difusão das espécies a serem transportadas através das membranas (STRATHMANN; GIORNO; DRIOLLI, 2006).

O estudo de diferentes materiais aplicados ao desenvolvimento de membranas e o uso de novas técnicas na sua preparação é o foco de muitos trabalhos disponíveis na literatura. Existem alguns trabalhos utilizando celulose oriunda do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de acetato de celulose e posteriormente síntese de membranas a partir desse material (CERQUEIRA, FILHO, MEIRELES, 2007, SHAIK, et al., 2009). Materiais híbridos compostos de polímeros e diferentes inorgânicos (alumina, carvão e zeólita) tem mostrado bom desempenho nos processos utilizando pressão, apresentando boas propriedades mecânicas e térmicas, aumentando a capacidade de separação (PARK, et al., 2004).

Crescente estudo no desenvolvimento de materiais com valores agregados tem se tornado alvo de estudo. Por isso utilizou-se a celulose branqueada e não branqueada, nesse estudo para preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos com a precipitação do fosfato de nióbio hidratado na estrutura da fibra, conferindo novas propriedades funcionais. Até o momento não se encontra na literatura nenhum trabalho com matriz de fosfatos metálicos suportados sobre celulose branqueada e não branqueada oriunda do bagaço de cana-de-açúcar. O mesmo pode ser dito quanto à metodologia para geração do híbrido celulose branqueada/fosfato de nióbio hidratado (CB/fosfato de nióbio) ou celulose não branqueada/fosfato de nióbio hidratado (CNB/fosfato de nióbio), bem como a utilização do nióbio metálico como matéria-prima.

Dessa forma, a proposta deste trabalho é utilizar a celulose branqueada (CB) e a celulose não branqueada (CNB) obtida do bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima, na produção de híbridos via precipitação convencional pelo fato deste material derivar de recurso renovável e biodegradável contribuindo, assim, para a preservação ambiental e utilizá-la como suporte para o fosfato de nióbio hidratado gerando os híbridos $CB/NbOPO_4 \cdot nH_2O$ e $CNB/NbOPO_4 \cdot nH_2O$.

Com a CB e o híbrido CB/NbOPO₄.nH₂O, pretende-se obter membranas com um maior valor comercial agregado, visando a aplicação em materiais filtrantes, contribuindo ainda mais com a preservação ambiental.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é preparar materiais orgânico-inorgânico utilizando o nióbio metálico e a celulose oriunda do bagaço de cana-de-açúcar, para preparação de híbridos em diferentes proporções e posteriormente a preparação de membranas.

3.2 Objetivos específicos

◆ Preparar as fibras de bagaço de cana-de-açúcar: fibras branqueadas e não branqueadas. Caracterização da CB e CNB por: Difractometria de raios X (DRX), Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

◆ Preparar o $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ utilizando ácido bórico e caracterizar por: (DRX), (TG), (DSC), (MEV) e (FTIR).

◆ Preparar o híbrido celulose branqueada com fosfato de nióbio hidratado (CB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) utilizando diferentes proporções entre seus constituintes, como segue: síntese A (5 g de CB/5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), síntese B (5 g CB/3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e síntese C (5 g de CB/1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Os materiais denominados de síntese D (5 g CB/5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), síntese E (5 g CB/3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e síntese F (5 g CB/1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) foram preparados utilizando excesso de ácido fosfórico.

◆ Preparar o híbrido celulose não branqueada com fosfato de nióbio hidratado (CNB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) utilizando diferentes proporções entre seus componentes, como segue: síntese A (5 g de CNB/5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), síntese B (5 g CNB/3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e síntese C (5 g de CNB/1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Os materiais denominados de síntese D (5 g CNB/5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), síntese E (5 g CNB/3 g

NbOPO₄.nH₂O) e síntese F (5 g CNB/1 g NbOPO₄.nH₂O) foram preparados utilizando excesso de ácido fosfórico.

♦ Os híbridos CB/NbOPO₄.nH₂O e CNB/NbOPO₄.nH₂O foram caracterizados por (DRX),(TG), (DSC), (MEV) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) e (FTIR).

♦ Preparar membranas utilizando a CB e o híbrido CB/NbOPO₄.nH₂O e verificar a dissolução da celulose do bagaço de cana-de-açúcar no sistema de solvente selecionado DMAc/LiCl em diferente condições. As membranas foram caracterizadas por (MEV).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes utilizados

Para a preparação dos materiais e soluções foram utilizados os seguintes reagentes:

- Nióbio metálico-preparado na EEL/USP, produto de 4^a fusão;
- Ácido fluorídrico 40% (Nuclear – P.A);
- Ácido fosfórico (SYNTH – P.A);
- Ácido nítrico (SYNTH – P.A);
- Hidróxido de sódio (NaOH) PA, fabricado por Nuclear;
- Clorito de sódio (NaClO₂) PA, fabricado por Cromolina – Química Fina;
- Ácido acético glacial PA, fabricado por Synth;
- Ácido bórico PA, fabricado por Synth;
- Dimetilacetamida PA, fabricado por Synth;
- Cloreto de lítio PA, fabricado por Synth.

4.2 Preparação da polpa bruta

O bagaço na forma in natura foi pré tratado com uma solução de ácido sulfúrico (100mg H₂SO₄/1 g de bagaço de bagaço) em escala piloto, em um reator de ferro revestido com aço inoxidável com capacidade de 350 L localizado no Departamento de Engenharia Química EEL/USP, a 120°C, 10 min) visando o isolamento da poliose e obtenção de um resíduo que contém basicamente celulose e lignina. Após esse tratamento a celulignina obtida foi tratada para obtenção da polpa bruta. Ao reator de 350 L (150 mL de água destilada, 10kg de bagaço pré tratado e 30 L de solução contendo 3 kg de NaOH dissolvido, manteve-se a reação a 100°C por 1 h sob agitação de 100 rpm, obtendo-se concentração final de NaOH 1,5% (m/v) e a razão de sólido líquido de 1:20 (m/v), obtendo-se assim a polpa bruta (MULINARI; DA SILVA; DA SILVA, 2006).

4.3 Branqueamento da polpa bruta

A preparação da polpa bruta foi feita por meio de uma adaptação do método utilizado por BROWNING (1963). Para isso, o branqueamento foi feito empregando-se clorito de sódio para remover a lignina residual contida na polpa bruta. Pesou-se 50 g de polpa bruta transferindo-se para um erlenmeyer de 500 mL. Adicionou-se 320 mL de água destilada, 1 mL de ácido acético glacial e 3 g de clorito de sódio ao erlenmeyer, tampando-o com outro erlenmeyer invertido sobre o frasco. Efetuou-se a reação em banho-maria à temperatura entre 70-80°C por 1 h com agitação constante. Em seguida adicionou-se novamente 1 mL de ácido acético glacial e 3 g de clorito de sódio, por mais 1 h de reação. Depois o erlenmeyer foi resfriado em banho de gelo. O conteúdo foi filtrado em funil de Büchner e lavado com água deionizada. A celulose foi colocada em um béquer de 500 mL, adicionou-se 100 mL de NaOH 1,5 mol.L⁻¹ e 100 mL de água deionizada. O béquer foi aquecido em uma placa de aquecimento a 40-50°C sob agitação por 1 h. A solução foi filtrada em um funil de Büchner e o material sólido lavado com água deionizada. A polpa branqueada foi seca em uma estufa a 50°C por 24 h, obtendo-se assim a celulose branqueada do bagaço de cana-de-açúcar. O sistema utilizado para o branqueamento está ilustrado na Figura 4.1. Após o processo de trituração as fibras foram peneiradas utilizando peneiras de 20 mesh. A fração passante da peneira de 20 mesh foi utilizada na manufatura dos híbridos.



Figura 4.1 Sistema utilizado para obtenção da celulose branqueada

4.4 Preparação do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ utilizando ácido bórico

$\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ usando ácido bórico foi preparado conforme descrito por PEREIRA e Da SILVA (2009), com pequenas modificações. Pesou-se 3 g de nióbio metálico transferindo para um béquer de polietileno. Foi medida a quantidade necessária de solução de HF em uma proveta de polietileno de acordo com a relação 3 g Nb: 16 mL de HF e adicionado ao béquer contendo nióbio metálico. Em seguida foi medida a quantidade necessária de solução HNO_3 em uma proveta de acordo com a relação 3 g Nb: 10 mL de HNO_3 e adicionado ao béquer lentamente. Após a solubilização adicionou-se 2,0 g de ácido bórico à solução sob agitação em banho maria à temperatura de 60°C por 5 min. Então adicionou-se 50 g de H_3PO_4 (85%). Formou-se um precipitado branco que foi lavado com 60 mL de solução de HNO_3 (5 mol. L^{-1}), 30 mL de água deionizada, 30 mL de etanol e este foi secado a 50°C até peso constante. Preparou-se o fosfato de nióbio hidratado usando o mesmo procedimento, sem adição de ácido bórico.

4.5 Análise da composição química das fibras

As fibras da celulose branqueadas e celulose não branqueadas foram caracterizadas quimicamente com o objetivo de avaliar o efeito dos tratamentos na

composição química, através da quantificação dos teores de celulose, hemicelulose, lignina. A caracterização foi realizada pelo Departamento de Biotecnologia da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP) seguindo a metodologia analítica descrita por Rocha et al. (1997) e validada por Gouveia et al. (2009).

A Figura 4.2 apresenta o fluxograma da preparação do fosfato de nióbio hidratado com adição de ácido bórico.

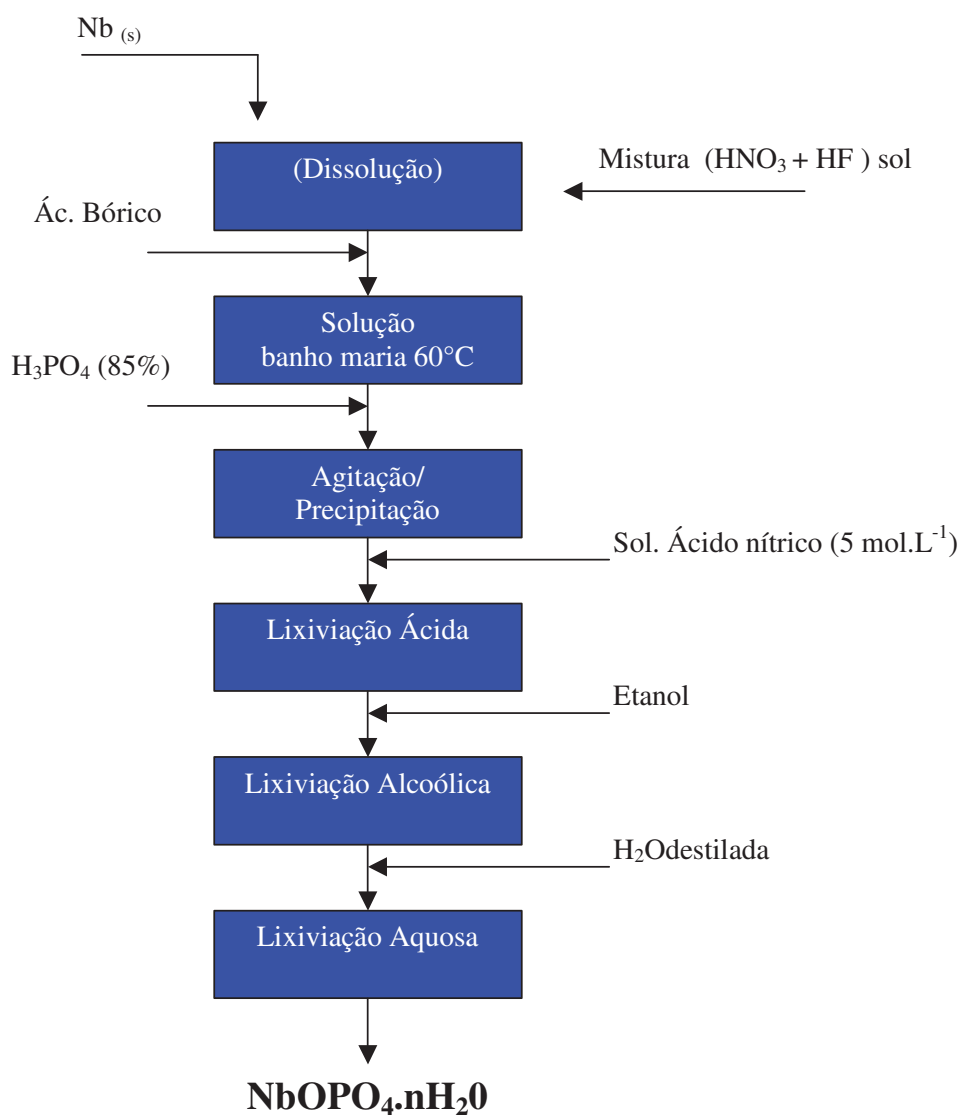


Figura 4.2 Fluxograma da preparação do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

4.6 Preparação do híbrido celulose branqueada/NbOPO₄.nH₂O utilizando ácido bórico

Os híbridos foram preparados nas proporções (5 g CB/5 g NbOPO₄.nH₂O, 5 g CB/3 g NbOPO₄.nH₂O, 5 g CB/1 g NbOPO₄.nH₂O).

Pesou-se 2,09g de nióbio metálico e transferiu-se para um béquer de polietileno. Em seguida adicionou-se 11,2 mL de HF e lentamente 7 mL de HNO₃.

Montou-se um sistema em banho maria a 60°C com agitação mecânica a 100 rpm. A essa mistura adicionou-se 3,5 g de ácido bórico e deixou-se o sistema sob agitação por 5 min. Em seguida adicionou-se a celulose branqueada que estava imersa em 15 mL de água destilada por 1 h. A este sistema adicionou-se 21 mL de ácido fosfórico (85%) gota a gota com auxílio de uma bureta. A solução permaneceu em banho maria sob agitação por 6 h até a formação de um precipitado. A solução foi filtrada e o precipitado lavado com 84 mL de uma solução de ácido nítrico (5 mol.L⁻¹), 84 mL de água deionizada, 42 mL de álcool etílico e deixado secar em estufa a 50°C até peso constante, obtendo-se assim o híbrido 5 g CB/5 g NbOPO₄.nH₂O.

Utilizou-se a metodologia acima e a partir dessa massa foi calculada a massa de nióbio metálico necessária para obtenção das proporções 5 g CB/3 g NbOPO₄.nH₂O e 5 g CB/1 g NbOPO₄.nH₂O. Os materiais foram preparados nas proporções 5 g CB /5 g NbOPO₄.nH₂O denominado de síntese A, 5 g CB/3 g NbOPO₄.nH₂O denominado de síntese B, 5 g CB /1 g NbOPO₄.nH₂O denominado de síntese C, respectivamente.

Os materiais foram preparados de acordo com o fluxograma da Figura 4.3

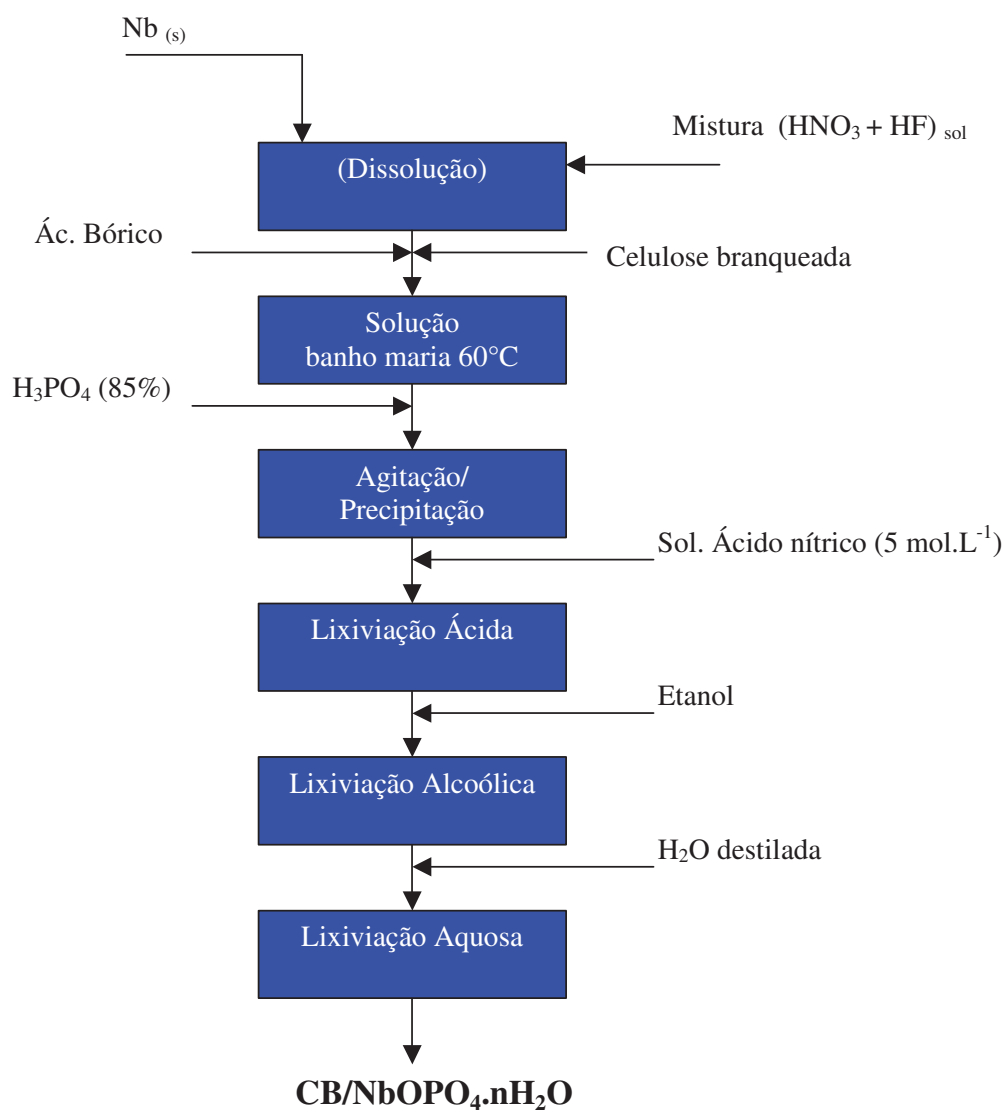


Figura 4.3 Fluxograma da preparação dos materiais híbridos utilizando a CB

4.6.1 Preparação do híbrido celulose branqueada/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ usando ácido bórico e excesso de ácido fosfórico

O método de preparação foi semelhante ao descrito no item 4.5 porém com 42 mL de ácido fosfórico, ou seja, o dobro da quantidade de ácido fosfórico (85%) para o híbrido 5 g CB/5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Para esse método, foram preparados híbridos também nas mesmas proporções: 5 g CB /5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese D, 5 g CB/3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese E, 5 g CB /1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese F, respectivamente.

4.7 Preparação do híbrido celulose não branqueada/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ utilizando ácido bórico

O material foi preparado conforme descrito no item 4.5 utilizando celulose não branqueada. Os híbridos foram preparados nas proporções 5 g CNB /5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese A, 5 g CNB /3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese B, 5 g CNB /1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese C, respectivamente.

4.7.1 Preparação do híbrido celulose não branqueada/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ usando ácido bórico e excesso de ácido fosfórico

Os materiais foram preparados conforme descrito no item 4.5.1, porém com 42 mL de ácido fosfórico, ou seja, o dobro da quantidade de ácido fosfórico (85%) para o híbrido 5 g CB/5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. O mesmo foi feito para as proporções 5 g CB/3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 5 g CB/1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. O híbrido obtido com 5 g CNB /5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese D, o com 5 g CNB /3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi denominado de síntese E, o com 5 g CNB /1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi denominado de síntese E.

4.8 Preparação das membranas

4.8.1 Preparação da solução polimérica

O procedimento de dissolução da celulose branqueada foi realizado segundo a metodologia de ASS; BELGACEM; FROLLINI (2006), com algumas modificações.

Na técnica de dissolução, os materiais foram secos a 50°C a fim de remover toda umidade presente para não interferir no processo de preparação. A dissolução da celulose foi feita com 50 mL de dimetilacetamida (DMAc) e 1 g de celulose em sistema aquecido a 110°C, 130°C e 150°C, respectivamente, utilizando banho de óleo ou glicerina em um sistema com condensador, durante 1 h. Posteriormente adicionou-se 4 g de cloreto de lítio, mantendo-se o aquecimento por mais 30 min. Depois de resfriado à temperatura ambiente, o material foi colocado em agitação por 24 h.

4.7.2 Preparação das membranas por inversão de fases

A preparação das membranas por inversão de fases consiste em:

- 1) Preparação da solução polimérica, usualmente polímero-solvente-aditivo.
- 2) Espalhamento da solução sob a forma de um filme (150-300 µm de espessura).
- 3) Evaporação do solvente.
- 4) Coagulação do filme e obtenção da membrana por inversão de fases.

A solução polimérica é espalhada sobre um suporte de vidro com auxílio de uma faca de espessura de 250 µm. Após 1 min, essa solução foi colocada em banho de gelo, de um não solvente, no caso água destilada. Depois de concluir a precipitação (1 h), a membrana foi removida e secada à temperatura ambiente. A Figura 4.4 apresenta o esquema de preparação da membrana por inversão de fases.

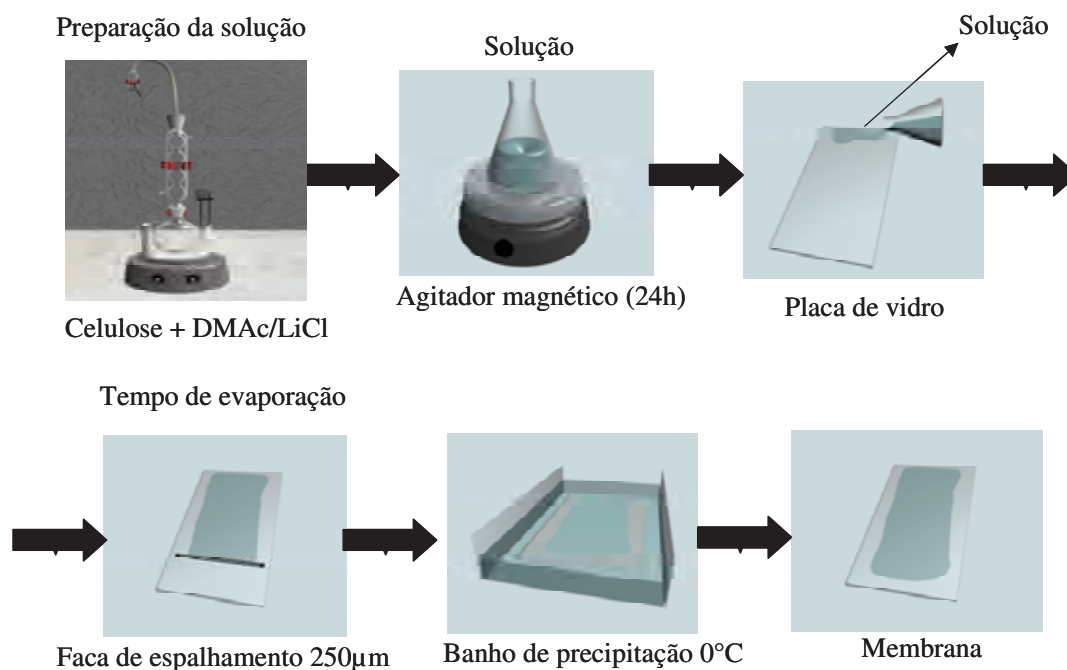


Figura 4.4 Etapas envolvidas na preparação de membranas por imersão de fases

As membranas foram preparadas pelo método de inversão de fases variando alguns parâmetros na preparação conforme descrito a seguir:

Método 1. A dissolução da celulose foi feita com 50 mL de DMAc e 1 g de CB em sistema aquecido a temperaturas de 110°C, 130°C e 150°C, respectivamente, utilizando banho de glicerina em um sistema com condensador, durante 1 h. Posteriormente adicionou-se 4 g de cloreto de lítio, mantendo-se o aquecimento por mais 30 min. Depois de resfriado à temperatura ambiente, o material foi colocado em agitação por 24 h. Após a dissolução da celulose a membrana foi preparada conforme descrito no item 4.7.2 com tempo de evaporação de 1 min e seca ao ar.

Método 2. A dissolução foi feita com 50 mL de DMAc e 1 g de CB em banho de ultrassom por 20 min. Após esse tempo, a solução foi colocada em banho de glicerina e o sistema foi aquecido à 110°C, 130°C e 150°C em um sistema com condensador, durante 1 h. Posteriormente adicionou-se de 4 g LiCl mantendo o aquecimento por mais 30 min. O procedimento prosseguiu conforme descrito no método 1.

Método 3. Utilizou-se 50 mL de DMAc e 1 g de CB em banho de ultrassom por 1 h. Após esse tempo, a solução foi colocada em banho de glicerina e o sistema aquecido à 150°C em um sistema com condensador, durante 1 h. Adicionou-se 4 g de

LiCl mantendo o aquecimento por mais 30 min. O procedimento seguiu conforme descrito no método 1 com tempo de evaporação de 30 s.

Método 4. Utilizou-se 50 mL de DMAc e 1 g de CB/NbOPO₄.nH₂O (5 g CB/1 g NbOPO₄.nH₂O) em banho de ultrassom por 1h. Após esse tempo, a solução foi colocada em banho de glicerina e o sistema aquecido à 150°C com um sistema com condensador, durante 1 h. Posteriormente adicionou-se 4 g de LiCl mantendo o aquecimento por mais 30min. O procedimento prosseguiu conforme descrito no método 1 com tempo de evaporação de 1 min.

4.9 Caracterização dos materiais preparados

A celulose não branqueada (CNB), celulose branqueada (CB), os híbridos preparados pelas sínteses A, B, C, D, E e F utilizando CB, e os híbridos preparados pelas sínteses A, B, C, D, E, e F utilizando CNB foram caracterizados por (DRX), TG/DTG, (DSC), (MEV) e (FTIR). As membranas preparadas foram caracterizadas por MEV.

4.8.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos materiais foram obtidos em um difratômetro da marca Shimadzu modelo XDR-6000, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena/USP, com fonte de radiação CuK α , voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 (2 θ /5 s) para valores de 2 θ entre 10 e 70°.

Com os resultados dos difratogramas foi possível calcular os índices de cristalinidade das fibras lignocelulósicas por meio da Equação (1) definida pelo método empírico de SEGAL et al. (1959), que fornece um valor aproximado de cristalinidade:

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (1)$$

sendo:

I_c → índice de cristalinidade em porcentagem;

$I_{(002)}$ → máxima intensidade do pico de difração que representa o material cristalino na vizinhança de $2\theta = 22^\circ$;

I_{am} → vale mínimo do pico de difração que representa o material amorfo na região de $2\theta = 18^\circ$.

4.8.2 Termogravimetria (TG/DTG)

A termogravimetria (TG/DTG) foi feita usando uma termobalança da marca Shimadzu modelo TGA-50, efetuada em cadinho de platina aberto, disponível no Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena/USP, com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, em $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de fluxo de nitrogênio numa faixa de temperatura entre 25 e 900°C , a fim de determinar o perfil térmico da CB, CNB e dos híbridos preparados.

Esta técnica possibilita também determinar a quantidade de moléculas de água na matriz inorgânica. Pode-se determinar o grau de hidratação do material através da expressão matemática (TAGLIAFERRO; DA SILVA; DA SILVA, 2005).

$$18.n = \frac{X(M + 18.n)}{100} \quad (2)$$

sendo: M- massa molar do fosfato de nióbio hidratado resultante da análise

X- porcentagem de massa de água perdida

n- número de moléculas de água.

A análise termogravimétrica derivativa (DTG) foi utilizada para determinar a maior velocidade de perda de massa ocorrida, num intervalo de tempo determinado.

4.8.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um calorímetro da marca DP Union, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena/USP, aquecendo-se cerca de 5mg da

amostra na faixa de temperatura de 25 a 600°C, sob atmosfera de nitrogênio à uma razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, numa célula de alumínio, com fluxo de gás de 20 mL/min. Essas medidas foram utilizadas para determinar as entalpias envolvidas no processo.

4.8.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras das CB, CNB e dos materiais preparados foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM5310, disponível no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/INPE em São José dos Campos/SP, operando de 15 a 20 kW e utilizando detector de elétrons secundários. As amostras foram fixadas em um suporte, com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face, e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

Alguns materiais preparados foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura Marca JEOL Modelo JSM7001F, disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Ciência e Engenharia de Materiais e Superfícies /Instituto Superior Técnico de Lisboa-Portugal (ICEMS/IST).

Também utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura marca LEO modelo 1450 VP disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena/USP.

4.8.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para determinar os grupos funcionais presentes nas fibras lignocelulósicas e no fosfato de nióbio hidratado preparado utilizando ácido bórico, bem como determinar o aparecimento ou desaparecimento desses grupos funcionais na preparação dos híbridos. Os espectros das fibras, fosfato de nióbio hidratado e dos híbridos previamente secos foram determinados em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrun GX, disponível no Departamento de Biotecnologia da Escola de Engenharia de Lorena/USP.

As fibras foram analisadas pelo método de transmissão, sendo medidos os valores de absorvância no intervalo de 400-4000 cm^{-1} com 64 varreduras. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr. Pesou-se cerca de 2 mg da amostra seca e moída e adicionou-se a 200 mg de KBr grau espectroscópico, seco a 105°C por 2 horas. Macerou-se esta mistura até que fossem eliminados visivelmente todos os cristais, por cerca de 1 minuto. A amostra macerada foi transferida para um molde pastilhador, e prensada (1-1,5 kgf/cm^2) sob vácuo por 5 minutos, formando então a pastilha para análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados e discussões que serão divididos em cinco partes, a saber:

Parte I – Preparação e caracterização da celulose branqueada (CB) e da celulose não branqueada (CNB);

Parte II - Preparação e caracterização do fosfato de nióbio hidratado utilizando ácido bórico;

Parte III - Preparação e caracterização dos híbridos utilizando a celulose branqueada em diferentes proporções;

Parte IV - Preparação e caracterização dos híbridos utilizando a celulose não branqueada em diferentes proporções;

Parte V - Preparação e caracterização de membranas a partir da celulose branqueada e do híbrido $\text{CB/NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

5.1 Parte I - Preparação e caracterização da celulose branqueada (CB) e da celulose não branqueada (CNB)

Neste item serão discutidos a preparação da CB e CNB a partir do bagaço de cana-de-açúcar e sua caracterização por DRX, TG/DTG, DSC, MEV e FTIR.

5.1.1 Tratamento químico da celulose não branqueada

A Figura 5.1 apresenta os aspectos visuais das fibras de CNB e CB a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

As fibras de celulose não branqueadas apresentam coloração marrom como indicado na imagem da Figura 5.1(a), com diâmetros e comprimentos variados. Após o branqueamento, as fibras foram trituradas, como observado na imagem da Figura 5.1(b). Fez-se uma classificação granulométrica com o objetivo de uniformizar as dimensões, para posteriormente serem utilizadas na preparação dos materiais na fração de 20 mesh.



Figura 5.1 (a) Celulose não branqueada; (b) Celulose branqueada

Observa-se visualmente que a celulose branqueada perdeu a coloração do material inicial, indicando que o branqueamento atingiu o resultado esperado.

O bagaço de cana-de-açúcar é composto de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas. A quantidade de cada um destes componentes presentes nas fibras varia de acordo com alguns parâmetros tais como, tempo de maturação da cana-de-açúcar e do

solo onde foi cultivada (WALLENBERGER; WESTON, 2004).

A celulose, hemicelulose e lignina são responsáveis pelas características de comportamento térmico e mecânico desses materiais. Sendo assim, é de fundamental importância determinar a quantidade de cada um desses componentes presentes na fibra. Nesta análise, para a caracterização química do material lignocelulósico, foi utilizada uma hidrólise ácida com ácido sulfúrico, o que provoca a despolimerização do polissacarídeo conforme método desenvolvido por ROCHA (2000) e validado por GOUVEIA et al., (2009). Os resultados dessa análise estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Composição química (%) das fibras de bagaço de cana.

	Bagaço de cana-de-açúcar	Celulose não branqueada	Celulose branqueada
Hemicelulose	28,7±0,7	7,8±0,1	6,4±0,2
Lignina	23,4±0,2	11,5±0,2	0,3±0,0
Celulose	45,4±0,8	79,5±0,5	91,7±0,8
Cinzas	2,7±0,1	1,3±0,0	1,7±0,1

Analisando-se os resultados, foi possível observar que, de maneira geral, as fibras de bagaço de cana-de-açúcar após a realização do tratamento com ácido sulfúrico e posteriormente com solução de hidróxido de sódio, verificou-se a remoção de um dos componentes e aumento do outro, ou seja, redução da hemicelulose e lignina e aumento da celulose. Com o branqueamento da celulose não branqueada utilizando clorito de sódio e NaOH observou-se a remoção da lignina residual presente no material e o aumento da celulose.

5.1.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) teve como objetivo determinar as características das fibras antes e após o branqueamento, quanto à morfologia e aspecto superficial, além de avaliar o efeito do branqueamento sobre a superfície das mesmas, diâmetro e comprimento das fibras. A superfície da celulose branqueada apresenta aspecto bem diferente da celulose não branqueada. As micrografias da CB e CNB estão dispostas nas Figuras 5.2 e 5.3.

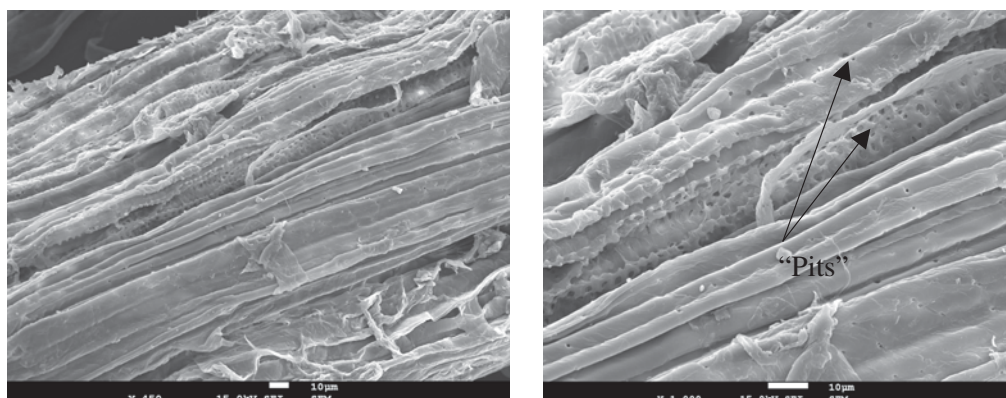


Figura 5.2 Micrografia das fibras de CNB com ampliação de 450 e 1000x

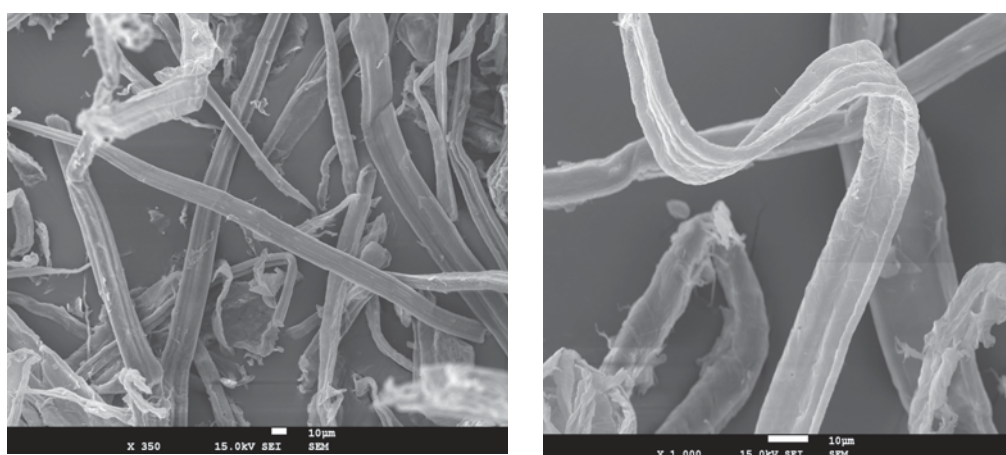


Figura 5.3 Micrografia das fibras de CB com ampliação de 350 e 1000x

As Figura 5.2 e 5.3 mostram a micrografia da CNB e CB, podendo observar sobre as fibras do bagaço de cana-de-açúcar a influência do tratamento com clorito de sódio sobre a superfície da fibra. A fotomicrografia com aumento de 1000x mostra a presença de “pits” e “vasos” dispostos longitudinalmente ao longo das paredes das células (SANJUÁN et al., 2001). Estes pits são responsáveis pelo transporte de água e nutrientes ao longo das células das plantas que vai das raízes até as folhas (THOMAS, 1991). A superfície não é lisa contendo ranhuras rugosas e irregulares. Após o tratamento com clorito de sódio e posteriormente com NaOH (Figura 5.3) pode-se observar uma estrutura fibrosa do material onde cada fibra é uma célula vegetal com formas cilíndricas e alongadas tipos bastonetes. A remoção da lignina promove a

separação das fibras em formas alongadas (MULINARI, DA SILVA, DA SILVA 2008).

5.1.3 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X das fibras de CNB e CB estão representados na Figura 5.4. Para as duas amostras foi observado a ocorrência de três picos intensos, próximos aos valores de $2\theta = 16^\circ$, 22° e 35° . O pico em $2\theta = 16^\circ$ corresponde ao plano cristalográfico (101) e os picos em $2\theta = 22^\circ$ e 35° correspondem aos planos (002) e (040), respectivamente. Estes picos cristalográficos são característicos de fibras celulósicas (UDDIN et al., 2007) e de fibras lignocelulósicas (SPINACÉ et al., 2009; GUIMARÃES et al., 2010).

No gráfico de difração de raios X da celulose vegetal, o indicativo na fração amorfa é de $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ para celulose tipo I e $13^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$ para celulose tipo II. Para a intensidade do pico máximo, o qual corresponde a fração cristalina, esta fração está entre $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ para celulose I e $18^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$ para celulose II. A CNB e CB apresentam difratograma típico de celulose I, com vale na região amorfa ($18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$) e picos na região cristalina ($22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$) (ASS; BELGACEM; FROLLINI, 2006).

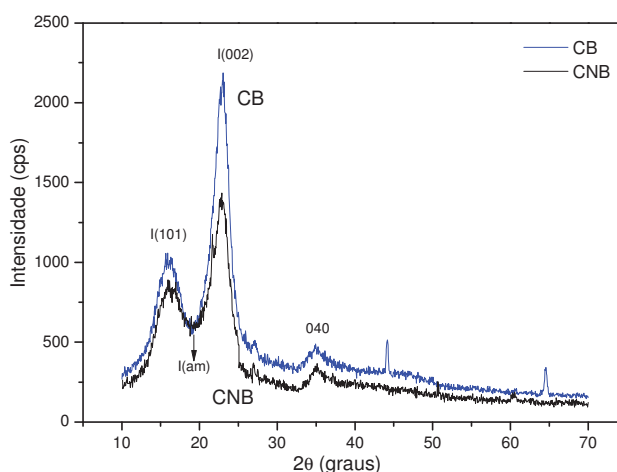


Figura 5.4 Difratogramas de raios X da CB e CNB.

Com a realização do branqueamento, as fibras de celulose branqueada apresentaram um aumento de 24% no índice de cristalinidade em relação às fibras de celulose não branqueadas, conforme observado na Tabela 5.2. O maior índice de cristalinidade da celulose branqueada frente às fibras não branqueadas está associado a remoção da lignina, aumentando o conteúdo de celulose e conseqüentemente o índice de cristalinidade.

Tabela 5.2 Índice de cristalinidade da CB e da CNB

Material	I(am)	I(002)	Ic (%)
CNB	598,97	1357,77	56
CB	617,3	2086,51	70

5.1.4 Termogravimetria (TG)

As fibras de CNB e CB de bagaço de cana foram analisadas por termogravimetria com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica e a influência do branqueamento nas propriedades térmicas das fibras. A Figura 5.5 apresenta as curvas TG da CNB e da CB.

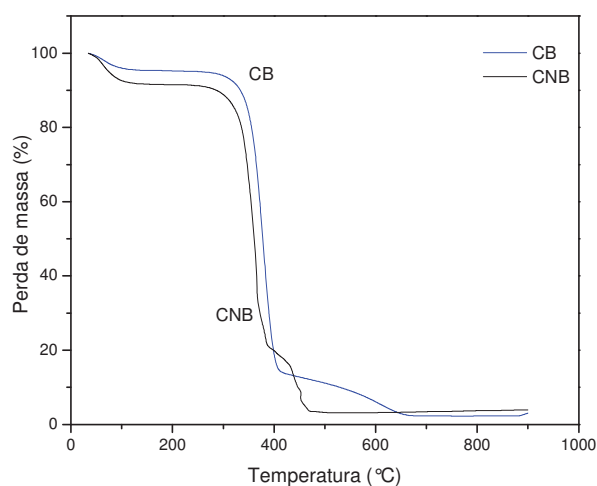


Figura 5.5 Curva TG da CB e CNB.

A curva TG da CB apresenta três perdas de massa ocorrendo em três etapas distintas, na faixa de temperatura entre 40-900°C. A primeira perda de massa ocorre na faixa de temperatura de 40-200°C, com uma perda de massa de 5%, a segunda entre a temperatura de 200 a 500°C, com uma perda de 84% e a terceira no intervalo de temperatura de 500 a 900°C com perda de 9% gerando um resíduo de 2%. A literatura mostra que a primeira perda de massa é atribuída à eliminação de voláteis, como a água (ARBELAIZ, et al., 2006). A segunda e terceira perdas de massas no intervalo de 200 a 900°C correspondem à decomposição térmicas das cadeias poliméricas da estrutura da celulose (MULINARI et al., 2009).

A curva TG da CNB apresenta o mesmo comportamento com três perdas de massa, sendo a primeira perda de massa na faixa de temperatura de 40-200°C com uma perda de massa de 8%, a segunda entre a temperatura de 200 a 500°C com uma perda de massa de 72% e a terceira no intervalo de temperatura de 500 a 800°C com perda de 16%, gerando um resíduo de 3,4% conforme Tabela 5.3. Considerando-se a segunda etapa de perda de massa, observa-se um aumento na estabilidade térmica da CNB para a CB, e este fato pode ser atribuído à eliminação da lignina residual pelo tratamento com NaOH no processo de branqueamento (LOPEZ et al., 2000).

Tabela 5.3 Resultados das curvas TG/DTG da CB e CNB , com perda de massa (m), intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dm) e resíduo (R)

Material	m (%)	ΔT (°C)	dm (°C)	R (%)
CB	5	40-200	62	2
	84	200-500	378	
	9	500-800	613	
CNB	8.0	40-200	64	3,4
	72	200-500	358	
	16	500-800	438	

5.1.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 5.6 mostra o comportamento das curvas de fluxo de calor em relação à temperatura da CB e CNB.

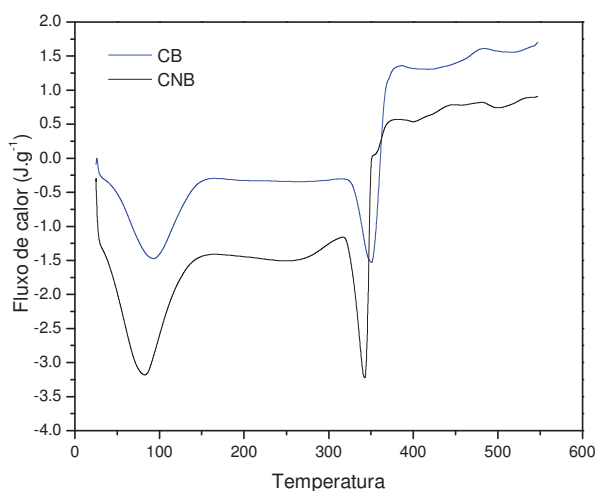


Figura 5.6 Curva DSC da CB e CNB.

As curvas DSC das fibras apresentam dois picos endotérmicos, o primeiro pico ocorrendo com uma temperatura de início de desidratação em 43°C com entalpia de desidratação de 115 J.g⁻¹ para a CB e de 36°C com entalpia de 165 J.g⁻¹ para CNB. O segundo pico endotérmico com temperatura de início de decomposição em 330°C para CB com entalpia de 74 J.g⁻¹ e de 326°C com um valor de 64 J.g⁻¹ para CNB. Comportamento semelhante foi observado por FENGEL e WEGENER (1989) para a celulose proveniente da madeira. O primeiro pico endotérmico para ambos materiais está relacionado com a entalpia de desidratação e o segundo pico endotérmico com a decomposição da celulose para CB e decomposição da celulose e lignina para a CNB.

5.1.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos na região do infravermelho das fibras da CNB e CB possibilitaram observar o efeito do branqueamento no tipo de grupos funcionais presentes nas superfícies das fibras, a partir do aumento e/ou redução de intensidade de picos relacionados a grupos funcionais característicos. Na Tabela 5.4 estão descritas as principais bandas observadas nos espectros de FTIR para as fibras lignocelulósicas.

Tabela 5.4 Principais vibrações na região do FTIR observadas em materiais lignocelulósicos na região de 400-4000 cm^{-1}

Número de onda (cm^{-1})	Vibrações	Fonte
3300	O-H deformação axial	Polissacarídeos
2885	C-H estiramento simétrico	Polissacarídeos
2850	CH_2 estiramento simétrico	Gorduras
1732	C=O estiramento	Xilanas (hemicelulose)
1650-1630	OH	Água
1505	C=C estiramento simétrico aromático	Lignina
1335	C-O anel aromático	Celulose
1240	C-O grupo aryl	Lignina
1162	C-O-C estiramento assimétrico	Celulose, Hemicelulose
895	Ligações glicosídicas simétricas	Polissacarídeos
670	C-OH ligação fora do plano	Celulose

Fonte : TROEDEC et al., 2008

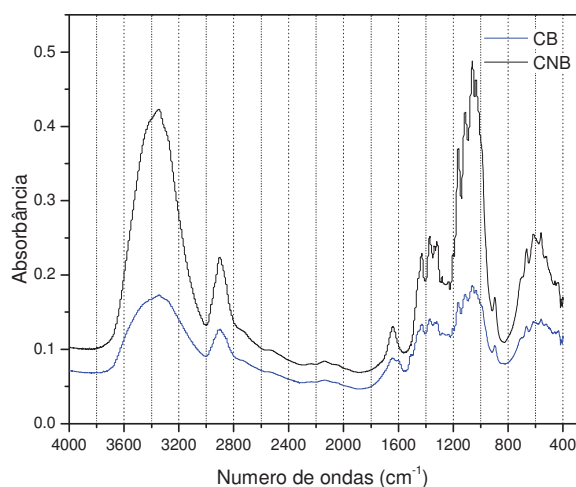


Figura 5.7 Espectros na região do infravermelho (400-4000 cm^{-1}) das fibras de CNB e CB

A Figura 5.7 mostra os espectros da CB e da CNB, podendo se identificar uma diminuição de absorção na região de 3200-3800 cm^{-1} , referente ao estiramento da hidroxila (O-H) presente em polissacarídeos, e na região de 2885 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico da ligação C-H, das fibras branqueadas a qual diminuiu de intensidade com a realização do branqueamento. Conforme descrito por SAHA et al., (2010) esta redução de intensidade da banda está relacionada à quebra da ligação de

hidrogênio entre os grupos O-H das moléculas de celulose e hemicelulose.

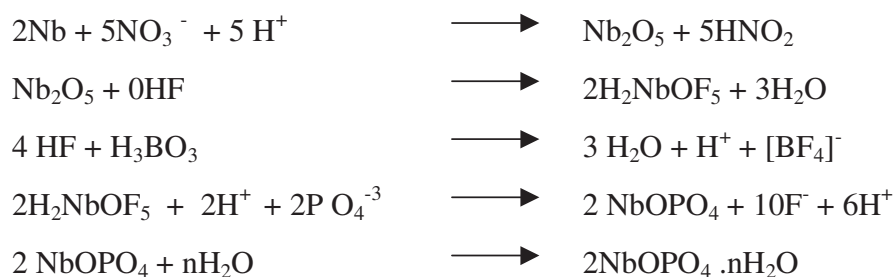
Como mencionado por BILBA; ARSEME; OUSENGA (2007), o tratamento com cloro e NaOH provoca o desaparecimento das bandas características da lignina em 1604 cm^{-1} , que corresponde à vibração da estrutura aromática, e o desaparecimento de outras bandas características da lignina em 1736, 1514 e 1254 cm^{-1} que correspondem ao estiramento de carbonila de cetona, vibração estrutural e o estiramento C-O-C, respectivamente. Observa-se uma diminuição acentuada dessas no espectro da CB, visto que no processo de branqueamento utilizam-se solução de hidróxido de sódio. Estes dados são concordantes com os dados de composição química da Tabela 5.1, onde se observa que antes do branqueamento a fibra CNB possui 11,5% de lignina e depois do branqueamento diminuiu para 0,3%.

5.2 Parte II - Preparação e caracterização do fosfato de nióbio hidratado utilizando ácido bórico

Neste item será discutido a preparação do fosfato de nióbio hidratado utilizando ácido bórico e sua caracterização por DRX, TG/DTG, DSC, MEV e FTIR).

5.2.1 Caracterização do fosfato de nióbio hidratado preparado com e sem ácido bórico

Trabalhos realizados anteriormente (TAGLIAFERRO; DA SILVA; DA SILVA, 2005, PEIXOTO; Da SILVA; Da SILVA, 2006, RODRIGUES; Da SILVA, 2009) observaram que a presença de ácido fluorídrico impede a hidrólise do fluoreto metálico, dificultando a formação do precipitado. Sendo assim, adicionou-se ácido bórico para a eliminação do excesso de íons fluoreto presentes no sistema, promovendo a formação de complexos boro-flúor. A este sistema foi adicionado ácido fosfórico no meio reacional para preparação do fosfato de nióbio hidratado, gerando o precipitado desejado. As reações envolvidas no processo de preparação dos precipitados são:



5.2.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 5.8 apresenta os difratogramas de raios X do fosfato de nióbio hidratado sem adição de ácido bórico (A) e do fosfato de nióbio hidratado utilizando ácido bórico na sua preparação (B).

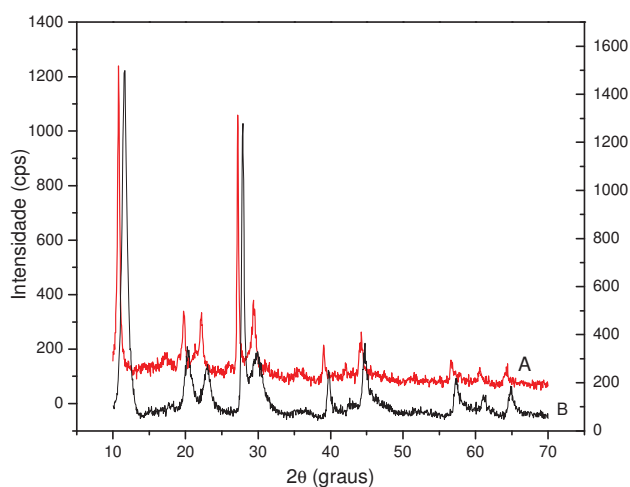


Figura 5.8 Difratoograma de raios -X do fosfato de nióbio hidratado preparado sem adição de H_3BO_3 (A) e do fosfato de nióbio hidratado preparado com adição de H_3BO_3 (B)

Os DRX (A) e (B) apresentam pico abaixo de 20° , indicando a existência de molécula de água entre as lamelas, o que causa expansão basal, possibilitando a quantificação do espaçamento lamelar do fosfato de nióbio hidratado preparado (TAGLIAFERRO; DA SILVA; DA SILVA, 2005).

Como não existe ficha catalográfica para o fosfato de nióbio hidratado, procedeu-se à desidratação desses materiais preparados, em uma mufla a $600^\circ C$ por 6 h, para transformá-los em fosfato de nióbio anidro (PEREIRA; DA SILVA, 2009, TAGLIAFERRO; DA SILVA; DA SILVA, 2005). Após a desidratação, fez-se nova análise de raios X e calculou-se as novas distâncias interplanares posteriormente comparados com a ficha catalográfica do fosfato de nióbio existente (JCPDS 19-866).

A Figura 5.9 apresenta o difratograma dos materiais preparados e desidratados a $600^\circ C$.

Para os dois materiais preparados observa-se o desaparecimento da primeira reflexão, observado no eixo x, devido à evaporação das moléculas de água existentes entre as lamelas, o que proporcionou o colapso total da fase hidratada, eliminando a distância basal existente (PEREIRA; DA SILVA, 2009).

Observa-se que após a desidratação os materiais apresentam o mesmo comportamento cristalográfico, com picos nas mesmas reflexões 2θ , exceto no ângulo

65° que aparece uma reflexão quando comparados, decorrente da reflexão proveniente do suporte de alumínio utilizado.

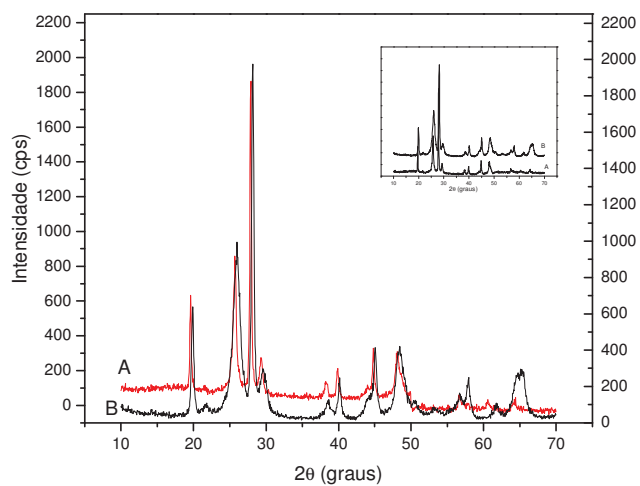


Figura 5.9 Difratoograma de raios X do fosfato de nióbio hidratado tratado a 600°C preparado sem adição de ácido bórico (A) e preparado com adição de ácido bórico tratado a 600°C (B)

5.2.3 Termogravimetria (TG)

A Figura 5.10 apresenta as curvas TG para o fosfato de nióbio hidratado (A) sem adição de ácido bórico e do fosfato de nióbio hidratado (B) com adição de ácido bórico.

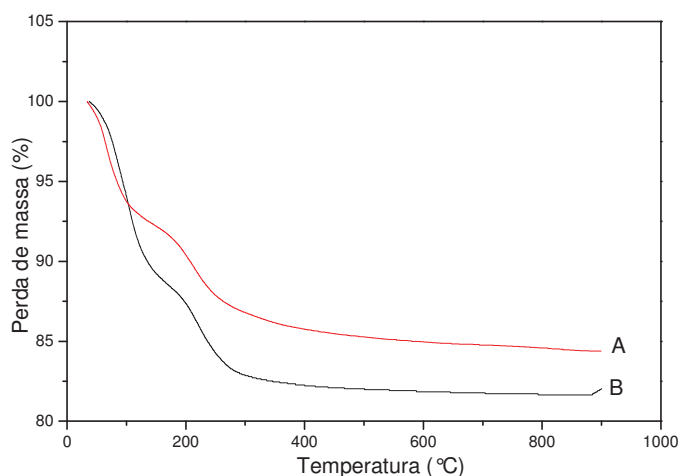


Figura 5.10 Curvas TG do fosfato de nióbio (A) sem adição de ácido bórico e do fosfato de nióbio hidratado (B) com adição de ácido bórico.

Tabela 5.5 Resultados obtidos das curvas TG dos materiais, com perda de massa (m), intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dm) e resíduo (R)

Material	m (%)	ΔT (°C)	dm (°C)	R (%)
NbOPO ₄ .H ₂ O	7,09	40-170	68	85
(sem ácido bórico) A	7,59	170-800	213	
NbOPO ₄ .H ₂ O	11,6	40-170	98.4	82
(com ácido bórico) B	6,60	170-800	221	

Analisando os dados da Tabela 5.5, nota-se que o fosfato de nióbio hidratado (A) sem adição de ácido bórico apresenta duas etapas de perda de massa; a primeira referente à água de hidratação (PEREIRA; DA SILVA, 2009) e a segunda referente a desidratação das moléculas de água mais fortemente ligadas a estrutura do material. Por outro lado, o NbOPO₄.nH₂O (B) apresentou um aumento na perda de massa na primeira etapa, referente a água de hidratação, bem como um aumento na temperatura de (dm) mostrando que o material A é mais estável termicamente que o material B em cerca de 30°C.

A quantidade de resíduos para o fosfato de nióbio hidratado (A) e (B) foi de 85% e 82%, respectivamente.

Com os dados da Tabela 5.5 calculou-se o grau de hidratação (n) e conseqüentemente a estequiometria para os materiais preparados, utilizando-se a expressão matemática descrita no item 4.8.2.

Dessa forma, a fórmula estequiométrica dos materiais é $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,0 \text{H}_2\text{O}$ para o material do método A e $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ para o material do método B.

5.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 5.11 apresenta o comportamento da curva de fluxo de calor versus temperatura do fosfato de nióbio hidratado obtido pelos métodos (A) e (B).

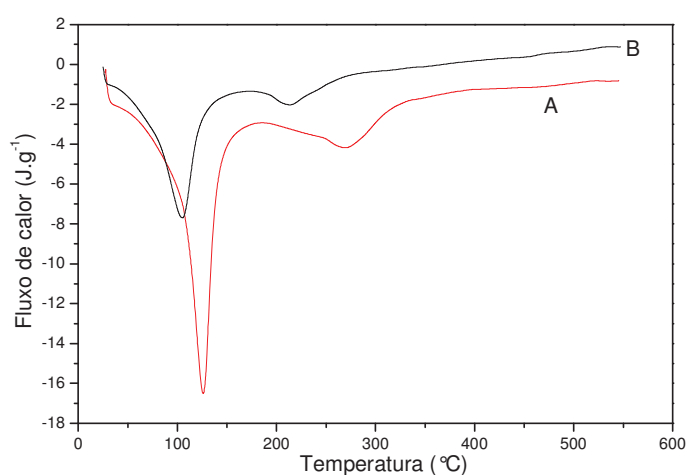


Figura 5.11 Curvas DSC do fosfato de nióbio hidratado preparado sem adição de ácido bórico (A) e do fosfato de nióbio hidratado preparado com adição de ácido bórico (B).

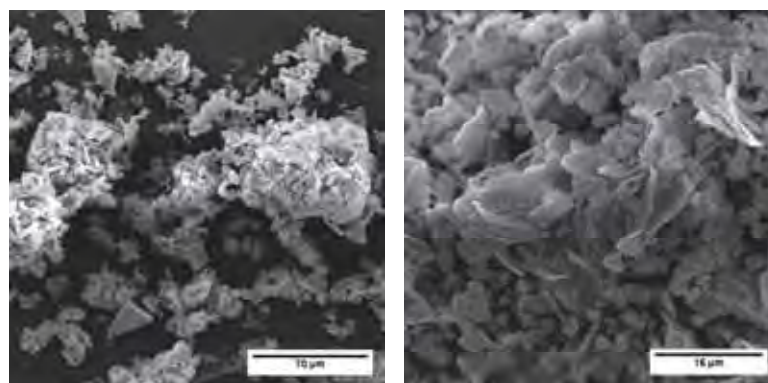
A partir dos resultados obtidos da curva DSC do fosfato de nióbio hidratado, Figura 5.11 (A), observa-se a presença de dois picos endotérmicos, ambos relativos a entalpia de desidratação (PEREIRA; DA SILVA, 2009). A curva DSC do fosfato de nióbio hidratado com adição de ácido bórico, Figura 5.11 (B), mostra dois picos endotérmicos referente à desidratação; o primeiro com início na temperatura de 70°C com entalpia de 263 J.g^{-1} e o segundo pico com uma entalpia de 49 J.g^{-1} iniciando em 189°C, referente a água adsorvida. A entalpia de $\Delta H_{\text{des}} = 263 \text{ J.g}^{-1}$ é relativa a águas mais fracamente ligadas a matriz e a segunda desidratação com $\Delta H_{\text{des}} = 49 \text{ J.g}^{-1}$,

de águas mais fortemente ligadas a matriz. Estes resultados também confirmam os resultados obtidos na termogravimetria.

5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os materiais preparados foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), afim de avaliar a morfologia do material obtido.

As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam as micrografias do fosfato de nióbio hidratado (A) sem adição de ácido bórico com ampliação de 500 e 2000X e do fosfato de nióbio hidratado (B) com adição de ácido bórico na preparação com ampliação de 100 e 1000x. A fotomicrografia do fosfato de nióbio (A) apresenta uma superfície uniforme, predominando em sua morfologia a presença de poros na forma de escamas, (Figura 5.12) (PEREIRA; DA SILVA, 2009). O fosfato de nióbio hidratado (B) apresenta uma superfície mais rugosa com formas e tamanhos variados (Figura 5.13). Isto foi possível observar com ampliações de 100 e 1000X. Nota-se que a presença do ácido bórico na preparação do material alterou visivelmente a morfologia do mesmo.



a) 500x

b) 2000x

Figura 5.12 Fotomicrografia do $\text{NbOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sem adição de ácido bórico obtida .

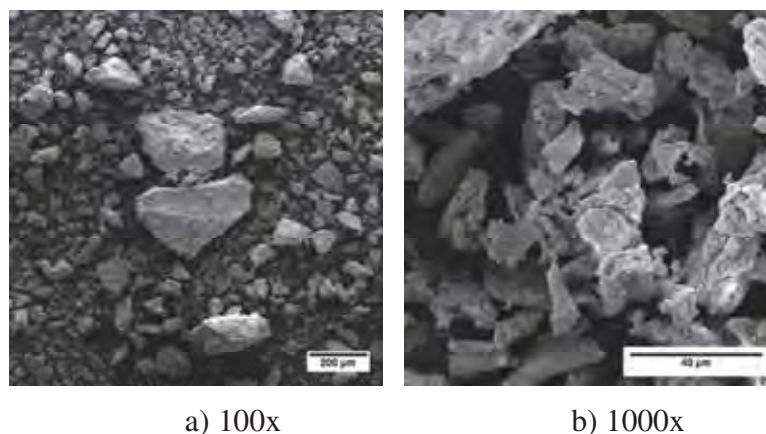


Figura 5.13 Fotomicrografia do $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ com adição de ácido bórico.

5.2.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 5.14 corresponde ao espectro no infravermelho do fosfato de nióbio hidratado (A) e do fosfato de nióbio hidratado (B). Os espectros foram analisados quanto às mudanças das bandas associadas ao método de preparação.

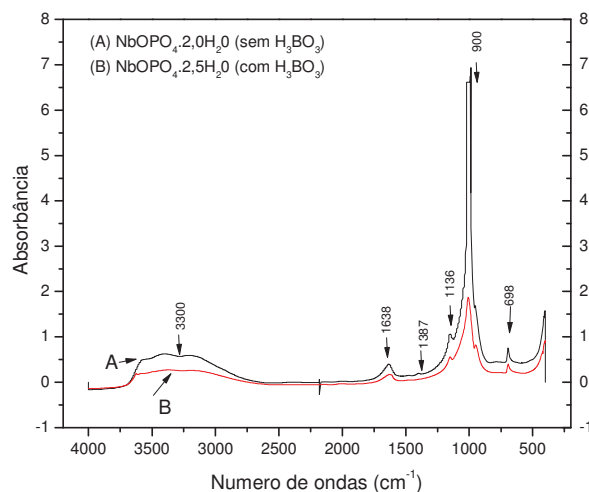


Figura 5.14 Espectros de FTIR do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: (A) sem adição de ácido bórico e $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (B) com adição de ácido bórico.

Os espectros de absorção na região do infravermelho do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Figura 5.14), apresentam bandas na região de $500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ atribuídas à vibração $\text{Nb}=\text{O}$ (DROBOT et al., 2008), na região de 1380 cm^{-1} referente à vibração O-H das hidroxilas ligadas ao fosfato de nióbio hidratado (LIU et al., 2008), uma banda estreita

em 1640 cm^{-1} atribuída à deformação da água ligada quimicamente à matriz (DROBOT et al., 2008; CHERNORUKOV; EGOROV; MOCHALOVA, 1978), uma banda na região de $1020\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento da vibração do grupo (PO_4^{3-}), as bandas entre $1080\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ são características do grupamento PO_4 sendo associadas as ligações P-O deste grupo (ESCOBAL, et al., 1999), e uma banda larga na região de $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento dos grupos OH^- ligados à matriz (MUNGASAVALLI; VIRARAGHAVAN; JIN, 2007). Observa-se que ambos os espectros apresentam as mesmas bandas, confirmando que o ácido bórico não interfere no produto final obtido, confirmando assim o mesmo material.

Com os dados apresentados para o fosfato de nióbio hidratado sem ácido bórico e com adição de ácido bórico pode-se afirmar que os dois apresentam as mesmas características físicas, mas o melhor material a ser utilizado é $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ com ácido bórico pois reduz o tempo de precipitação.

5.3 Parte III - Preparação e caracterização dos híbridos utilizando celulose branqueada (CB) em diferentes proporções

Neste item será discutido a caracterização do híbrido CB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em diferentes proporções. Os materiais foram preparados nas proporções 5 g CB /5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese A, 5 g CB /3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese B e 5 g CB /1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese C, respectivamente.

Os materiais foram preparados utilizando excesso de ácido fosfórico nas proporções de 5 g CB /5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese D, 5 g CB /3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese E e 5 g CB /1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese F, respectivamente.

5.3.1 Caracterização do híbrido CB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

Os materiais preparados foram caracterizados por DRX, TG/DTG, DSC, MEV e FTIR para definir a melhor proporção estudada entre esses materiais.

5.3.1.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos materiais preparados pelas sínteses A, B e C, da CB e do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Figura 5.15) apresentam picos definidos com pequenas regiões semi cristalinas. Pode-se observar nos difratogramas [Figura 5.15 (A, B e C)] o aparecimento dos picos $2\theta = 23^\circ$ e $2\theta = 18^\circ$, típicos de materiais celulósicos (LI et al., 2009, GUIMARÃES et al., 2009). Os difratogramas também apresentam picos abaixo de 20° , indicando a existência de moléculas de água entre as lamelas, o que causa expansão basal (PEREIRA; DA SILVA 2009).

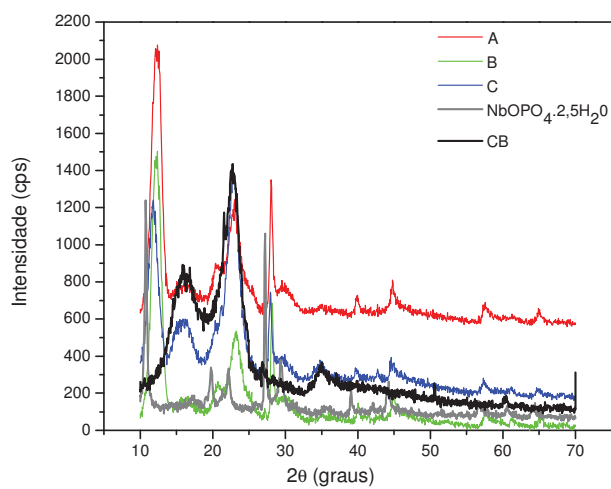


Figura 5.15 Difratoograma de raios X do híbridos (5 g CB/ 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese A, (5 g CB/ 3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese B, (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese C, da CB e do $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

5.3.1.2 Termogravimetria (TG)

A Figura 5.16 mostra o comportamento térmico dos materiais preparados pelas sínteses A, B e C e da CB e do $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

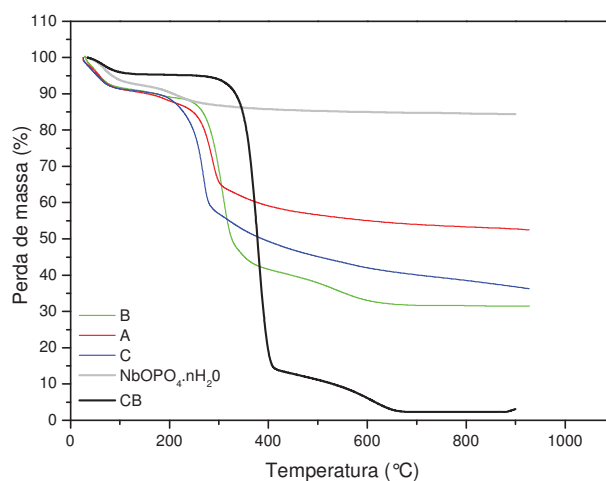


Figura 5.16 Curvas TG do material preparado (5 g CB/ 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese A, (5 g CB/ 3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese B, (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese C, da CB e do $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

A Figura 5.16 apresenta as curvas dos materiais preparados em relação a celulose branqueada do bagaço de cana-de-açúcar. A partir dessas curvas pode-se verificar que os materiais apresentam três estágios de perda de massa. O material preparado pela síntese A, apresenta a primeira perda de massa ocorrendo na faixa de temperatura de 40-140°C com uma perda de 7%, referente à água de desidratação do material. A segunda e terceira perdas de massa ocorrem na faixa de temperatura de 140-430° e 430-800°C, respectivamente. Essa perda refere-se à decomposição da celulose com perdas de massa de 34% e 14% ,respectivamente.

O mesmo comportamento é observado para a curva TG, Figura 5.16 referente a síntese B, com perdas de massas 7, 52 e 7% respectivamente, nos mesmos intervalos de temperatura.

A Figura 5.16 (C) mostra o comportamento da curva TG referente ao material da síntese C, ocorrendo em três estágios, a primeira com perda de (6%) no intervalo de temperatura de 40-140°C referente a desidratação do material inorgânico e da celulose, no segundo estágio com 45% no intervalo de 140-430°C referente à degradação do material celulósico presente no híbrido e a terceira perda com 27% referente à decomposição do material .

Segundo MULINARI (2008), o resíduo gerado pela análise termogravimétrica está relacionado com a quantidade de material inorgânico depositado na superfície da celulose. A partir dos dados da Tabela 5.6 pode-se calcular o resíduo do material inorgânico para as sínteses A, B e C, sendo de 45, 33 e 21 %, respectivamente. Observa-se que os dados são coerentes devido à quantidade de material inorgânico estar na proporção decrescente em que os materiais foram preparados. Observa-se, ainda, que ocorreu um decréscimo na estabilidade térmica nos materiais preparados (síntese A, B e C) quando comparado com a celulose branqueada do bagaço de cana-de-açúcar (Figura 5.16).

Na segunda perda de massa, pela dm observa-se que a temperatura do material de síntese C é de 135°C menor quando comparada com a dm, no mesmo intervalo de temperatura, da celulose branqueada. Isso é devido à forte interação do material inorgânico com a celulose. Através dos dados de termogravimetria observou-se que o

material da síntese C apresenta uma melhor interação celulose/fosfato de nióbio hidratado.

Tabela 5.6 Resultados das curvas TG para CB, $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ e os materiais preparados pelas sínteses A, B e C, com perda de massa (m) intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dm) e resíduo (R)

Material	m (%)	ΔT (°C)	dm (°C)	R (%)
CB	5	40-200	62	2
	84	200-500	378	
	9	500-800	613	
$\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	11,6	40-170	98.4	82
	6,6	170-800	221	
Síntese A (5 g CB/5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	7	40-140	69	45
	34	140-430	298	
	14	430-800	548	
Síntese B (5 g CB/3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	7	40-150	64	33
	52	150-450	316	
	7	450-800	543	
Síntese C (5 g CB/1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	6	40-140	61	21
	45	140-430	243	
	27	430-800	515	

5.3.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 5.17 mostra o comportamento das curvas de fluxo de calor em relação à temperatura para a celulose branqueada do bagaço de cana-de-açúcar e dos materiais preparados pelas sínteses A, B e C.

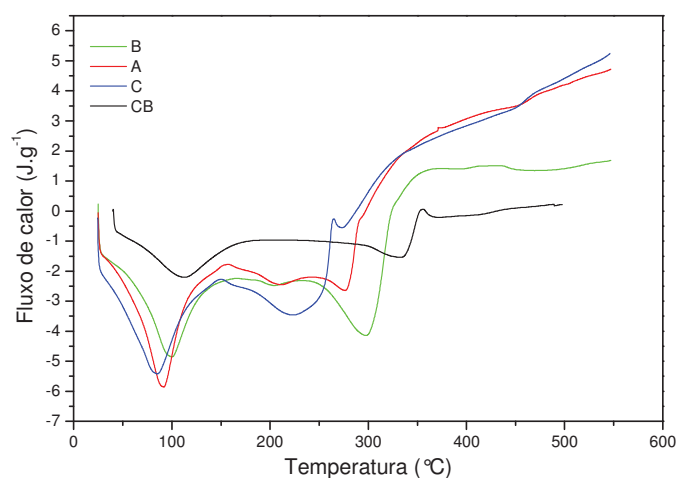


Figura 5.17 Curvas DSC do material preparado (5 g CB/ 5 g NbOPO₄.nH₂O) Síntese A, (5 g CB/ 3 g NbOPO₄.nH₂O) Síntese B (5 g CB/ 1 g NbOPO₄.nH₂O) Síntese C e da CB

A técnica DSC foi usada para comparar os materiais preparados das sínteses A, B e C com os resultados da celulose branqueada do bagaço de cana-de-açúcar a fim de observar os eventos termodinâmicos que ocorrem neste intervalo de temperatura.

O material preparado pela síntese A apresenta três picos endotérmicos: o primeiro inicia na temperatura de 60°C com uma entalpia de 184 J.g⁻¹; um segundo inicia na temperatura de 188 °C com entalpia de 204 J.g⁻¹; e o terceiro pico com uma temperatura iniciando em 254 °C com uma entalpia de 161 J.g⁻¹.

O material da síntese B apresenta três picos endotérmicos: o primeiro inicia-se numa temperatura de 54°C com entalpia de 247 J.g⁻¹; o segundo inicia na temperatura de 180° C com entalpia de 206 J.g⁻¹ e o terceiro com temperatura de 256°C e entalpia de 34 J.g⁻¹.

O material da síntese C apresenta um pico endotérmico com temperatura inicial de 42°C e entalpia de 85 J.g⁻¹ e um pico exotérmico referente à cristalização.

Os primeiros picos dos materiais preparados nas sínteses A, B e C referem-se as entalpias de desidratação dos materiais; todos em temperaturas começando abaixo dos 100°C. O segundo e o terceiro picos dos materiais obtidos nas síntese A e B referem-se a entalpia de decomposição da celulose e o terceiro pico referente a cristalização do material.

5.3.1.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem por objetivo determinar as características das fibras da CB e dos híbridos preparados pelas sínteses A, B e C, observando as características quanto à morfologia e aspecto superficial da presença do material inorgânico na superfície da fibra da CB.

A caracterização morfológica dos materiais preparados pelas sínteses A, B e C são apresentadas nas Figuras 5.18-5.20.

Para as micrografias da síntese A (Figura 5.18) (ampliação de 500 e 1000x), pode-se observar mudanças na superfície da fibra. Na Figura 5.18c pode-se observar que a deposição do material apresenta formas irregulares na superfície das fibras quando comparada com a Figura 5.19c com ampliação de 5000x para o material da síntese B.

A Figura 5.20 apresenta as micrografias da síntese C, podendo-se observar nas ampliações de 500 e de 1000x que houve modificação na superfície e diminuição no tamanho das fibras. Com um aumento de 5000x observa-se à formação de placas do material inorgânico depositado em algumas regiões e que estão distribuídos uniformemente.

Para os materiais preparados pelas sínteses A, B e C foram feitas análises de EDS e confirmada a presença dos elementos nióbio, fósforo e oxigênio na estrutura do material, conforme mostrado Fig. 5.21 para o híbrido da síntese C (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

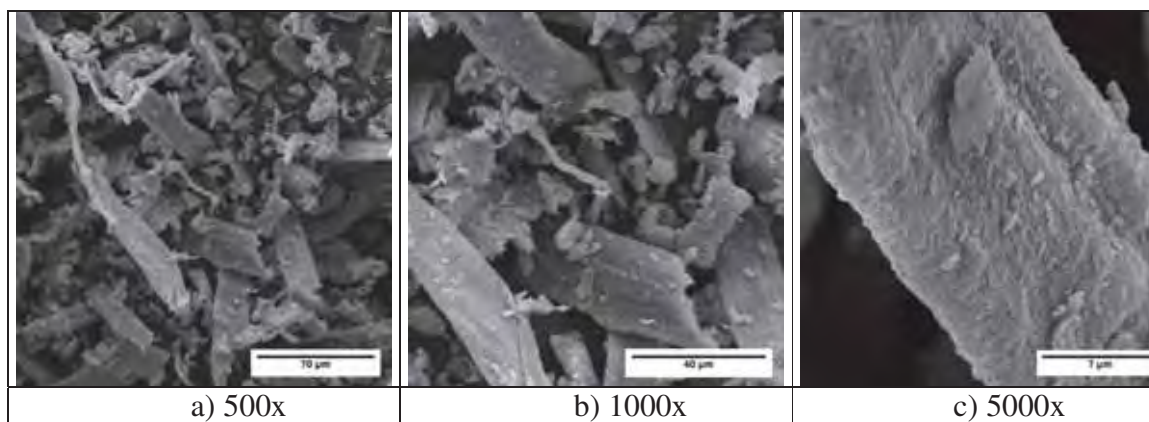


Figura 5.18 Microscopia do material preparado pela síntese A

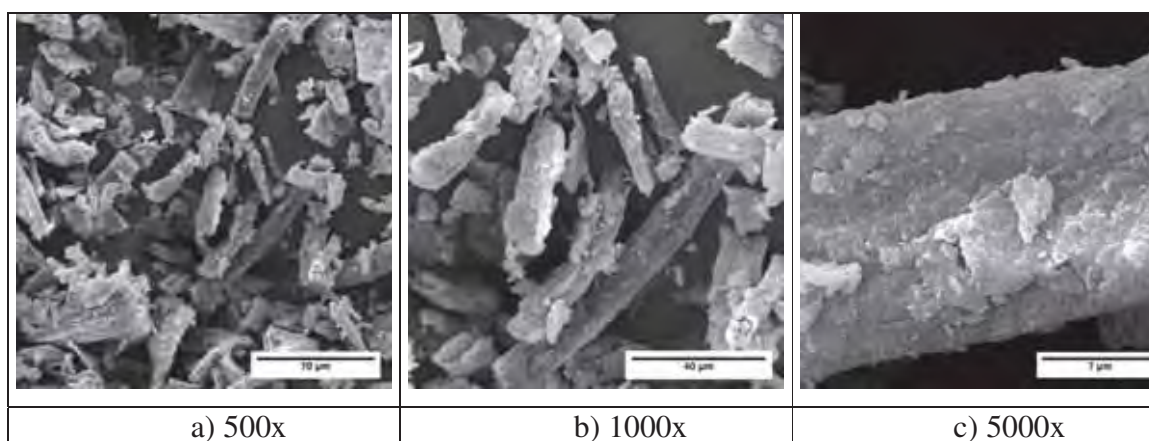


Figura 5.19 Microscopia do material preparado pela síntese B

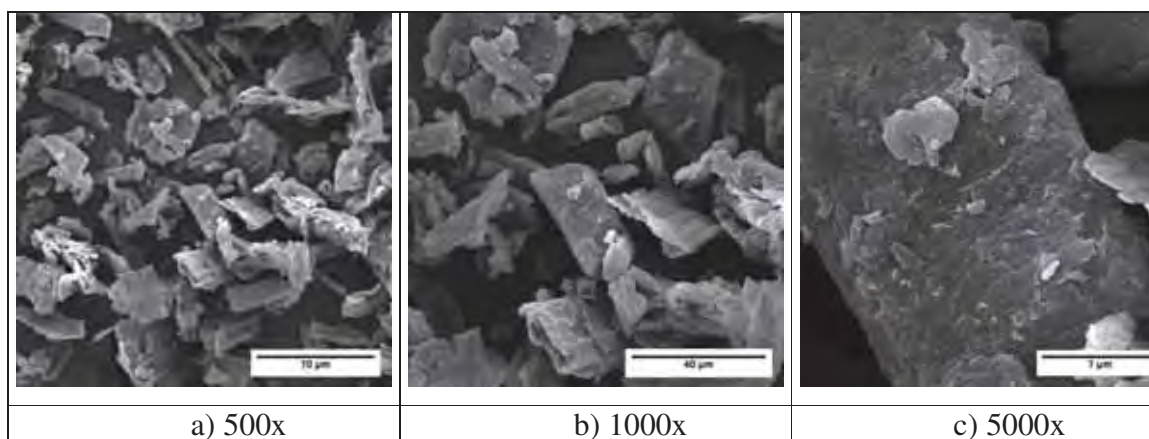


Figura 5.20 Microscopia do material preparado pela síntese C

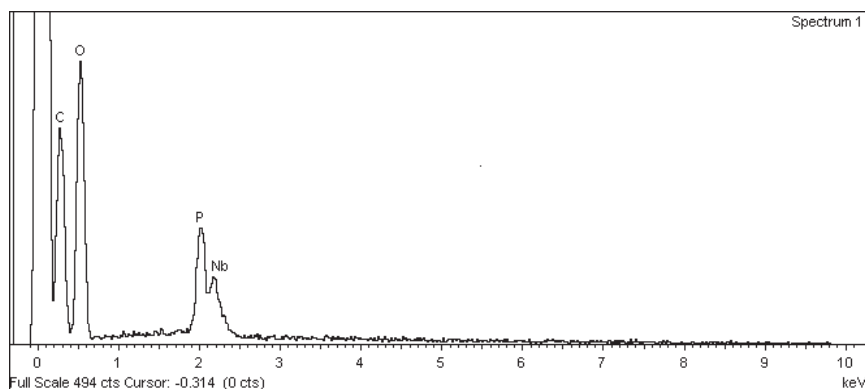


Figura 5.21 Espectro de EDS do híbrido síntese C (5 g CB/ 1 g NbOPO₄.H₂O)

5.3.1.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 5.22 mostra os espectros no infravermelho da celulose branqueada do bagaço de cana-de-açúcar e dos materiais preparados pelas sínteses A, B e C.

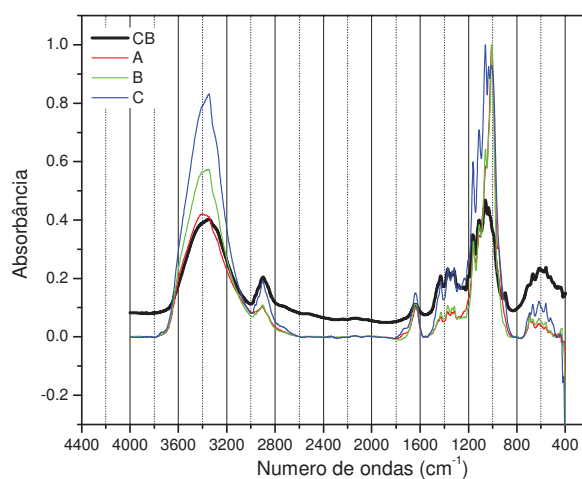


Figura 5.22 Espectro na região do infravermelho de 400 a 4000 cm⁻¹ da CB e das sínteses A, B e C.

Analisando-se os espectros da CB e dos materiais preparados pelas sínteses A, B e C, foi possível identificar uma banda de absorção entre 3000 e 3800 cm⁻¹ que representa a região de estiramento da ligação O-H, e outra banda de deformação na região de 1600-1700 cm⁻¹ para o fosfato de nióbio hidratado (BRUQUE et al., 1987).

Observa-se o aumento na banda entre 3000 e 3800 cm^{-1} e entre 1600-1700 cm^{-1} referentes aos dois tipos de água com diferentes orientações, presentes na estrutura do fosfato de nióbio.

O fosfato de nióbio hidratado apresenta bandas características do grupamento fosfato $(\text{PO}_4)^{3-}$ na região de 1120-1150 cm^{-1} , correspondente ao estiramento assimétrico (CHERNORUKOV; ERGOROV; MOCHALOVA, 1978). A absorção na região de 735, 638 e 593 cm^{-1} pode ser atribuída ao NbO_6 octaédrico (LONGO e KIERKEGAARD, 1966). O aparecimento dessas bandas nos espectros dos materiais preparados pelas sínteses A, B e C mostra que houve deposição do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na superfície da celulose.

5.3.2 Caracterização do híbrido CB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ preparado usando ácido bórico e excesso de ácido fosfórico

Preparou-se materiais denominados de sínteses D, E e F nas mesmas proporções dos materiais das sínteses A, B e C, porém com o dobro da quantidade de ácido fosfórico a fim de avaliar a influência do mesmo na formação do fosfato de nióbio hidratado na superfície da celulose.

5.3.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos materiais preparados pelas sínteses D, E e F encontram-se na Figura 5.23 e mostram picos bem definidos com regiões cristalinas e semi cristalina. Observa-se os picos em $2\theta = 23^\circ$ e $2\theta = 18^\circ$, características dos materiais celulósicos. Observa-se no difratograma da Figura 5.23 (D) maior intensidade de picos cristalinos decorrentes de uma maior quantidade de material inorgânico depositado, uma vez que estes picos são similares ao do fosfato de nióbio hidratado. Nota-se também menor intensidade nos picos da Figura 5.23 (E), e observa-se também o aparecimento dos picos referentes a materiais celulósicos evidenciando assim a interação da celulose com o fosfato de nióbio. Na Figura 5.23 (F) observa-se picos menos acentuados devido à menor quantidade de material depositado decorrente da menor proporção de reagentes adicionados. Observa-se o aparecimento de um pico abaixo de $2\theta = 18^\circ$ referente à presença de água entre as lamelas para os três materiais preparados (TAGLIAFERRO; DA SILVA; DA SILVA, 2005).

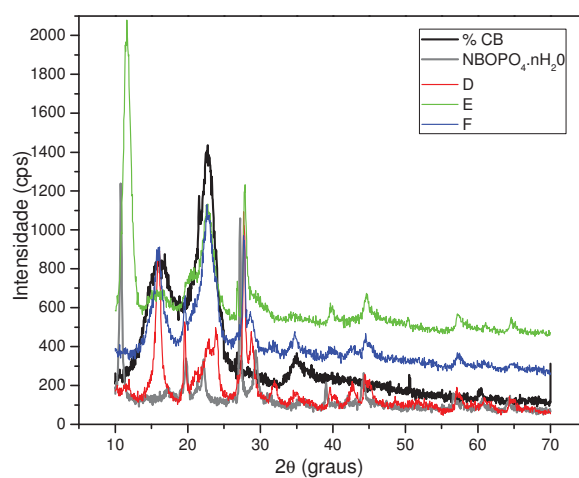


Figura 5.23 Difratoograma de raios X do material preparado usando ácido bórico e excesso de ácido fosfórico (5 g CB/ 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese D, (5 g CB/ 3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese E, (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese F, CB e $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

5.3.2.2 Termogravimetria (TG)

A Figura 5.24 apresenta as curvas termogravimétricas para o estudo do comportamento térmico dos materiais preparados pelas sínteses D, E, F, da celulose branqueada do bagaço de cana-de-açúcar e do $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

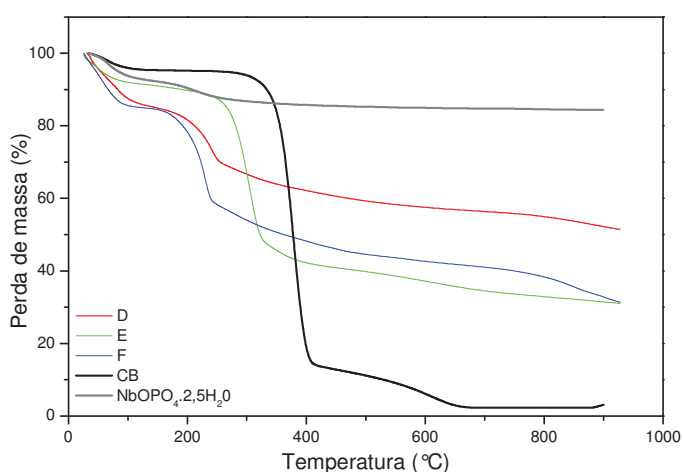


Figura 5.24 Curva TG do material preparado (5 g CB/ 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese D, (5 g CB/ 3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese E (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese F, CB e $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$

A partir das curvas observa-se o comportamento de degradação térmica dos materiais preparados com três estágios de perdas de massa.

O material da síntese D apresenta a primeira perda de massa 13% ocorrendo no intervalo de temperatura de 40-160°C, a segunda na faixa de temperatura de 160-310°C referente à degradação da celulose com perda de massa de 18%, e a terceira perda (24%) associada à decomposição completa do material. Esse mesmo comportamento de perda de massa é observado para os materiais preparados pelas sínteses E e F (Tabela 5.7).

Pela Tabela 5.7 pode-se comparar uma menor temperatura de degradação na segunda e na terceira perda de massa em todos os materiais preparados (síntese D, E, F) quando comparado com o valor da temperatura de degradação da celulose do bagaço de cana-de-açúcar. Isto é devido à interação da celulose com o fosfato de nióbio hidratado. O compósito une as características térmicas da celulose branqueada com as do fosfato de nióbio hidratado, mostrando uma boa interação na formação do híbrido.

Tabela 5.7 Resultados das curvas TG para a CB e os materiais preparados nas sínteses D, E e F, com perda de massa (m) intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dm) e resíduo (R)

Material	m (%)	ΔT (°C)	dm (°C)	R (%)
CB	5	40-200	62	2
	84	200-500	378	
	9	500-800	613	
Síntese D (5 g CB/5 g NbOPO ₄ .nH ₂ O)	13	40-160	100	45
	18	160-310	244	
	24	310-800	578	
Síntese E (5 g CB/3 g NbOPO ₄ .nH ₂ O)	7	40-170	65	39
	45	170-440	316	
	9	440-800	553	
Síntese F (5 g CB/1 g NbOPO ₄ .nH ₂ O)	11	40-140	75	26
	33	140-430	235	
	30	430-800	588	

Observa-se que os resultados são concordantes com os do DRX, isto é, o material da síntese D apresenta maior quantidade de inorgânico depositado.

A partir dos dados da Tabela 5.7, pode-se calcular o resíduo do material inorgânico que foi de 45, 39 e 26 % para as sínteses D, E e F, respectivamente. Esses resíduos estão associados à quantidade de material inorgânico depositado na superfície da celulose.

Observa-se que não houve grandes mudanças nos materiais preparados utilizando o dobro da quantidade de ácido fosfórico; os resultados estão bem próximos dos materiais preparados pelas sínteses A, B, C (Tabela 5.6).

Na segunda perda de massa, pela dm observa-se que a temperatura do material de síntese F é de 143°C menor quando comparada com a dm, no mesmo intervalo de temperatura, da celulose branqueada. Isso é devido à forte interação do material inorgânico com a celulose. Comparando as dm dos materiais D, E e F observa-se uma interação mais forte que o observado nos materiais das sínteses A, B e C (Tabela 5.7), podendo atribuir este fato ao excesso de ácido fosfórico adicionado na preparação dos híbridos. Dessa forma, a melhor proporção é a do material da síntese F.

5.3.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 5.25 apresenta as curvas de fluxo de calor em relação à temperatura para a celulose branqueada do bagaço de cana-de-açúcar e dos materiais preparados pela sínteses D, E e F.

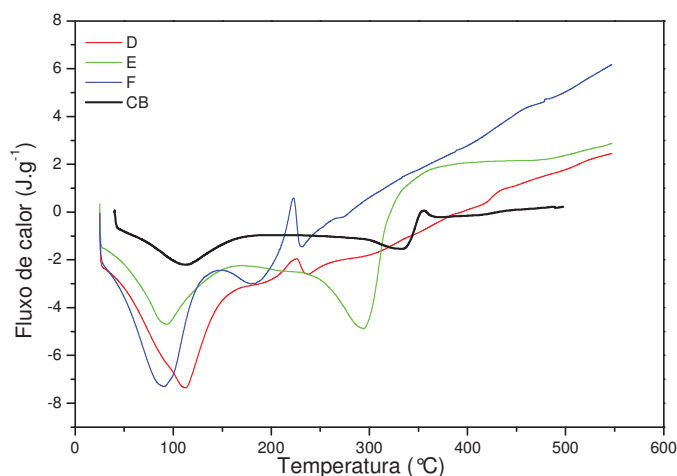


Figura 5.25 Curvas DSC do material preparado (5 g CB/ 5 g NbOPO₄.nH₂O) Síntese D, (5 g CB/ 3 g NbOPO₄.nH₂O) Síntese E (5 g CB/ 1 g NbOPO₄.nH₂O) Síntese F, e da CB

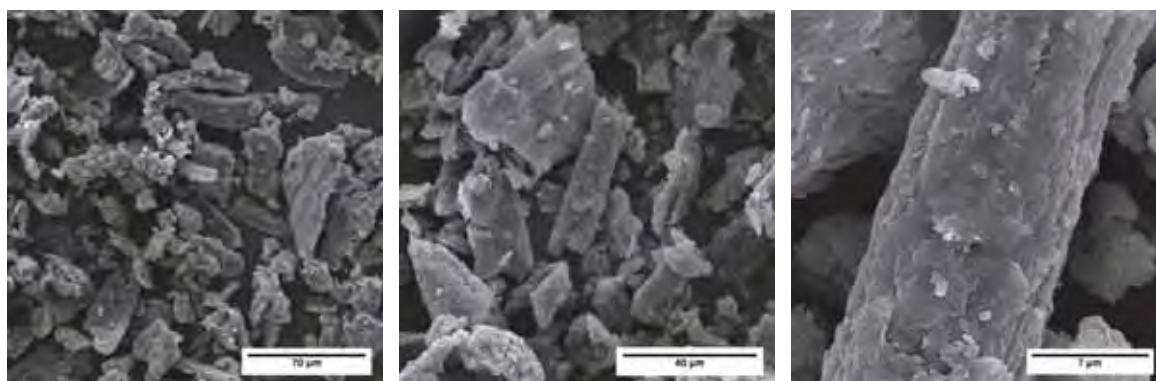
A curva DSC do material preparado pela síntese D apresenta apenas um pico endotérmico com uma temperatura iniciando em 44 °C e uma entalpia de 112 J.g⁻¹ referente à água de hidratação do material. A curva DSC do material da síntese E, apresenta dois picos endotérmicos: o primeiro inicia-se na temperatura de 51 °C com uma entalpia de 204 J.g⁻¹ referente à desidratação e o segundo iniciando numa temperatura de 251°C com uma entalpia de 284 J.g⁻¹ referente à decomposição.

A curva DSC do material preparado pela síntese F apresenta apenas um pico endotérmico com temperatura inicial de 41°C e entalpia de 90 J.g⁻¹. Apresenta um pico exotérmico referente a cristalização do material inorgânico que está ligado a estrutura da celulose.

Os resultados das curvas DSC são concordantes com os dados das curvas TG.

5.3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 5.26-5.28 apresentam as caracterizações morfológicas dos materiais preparados pelas sínteses D, E e F.

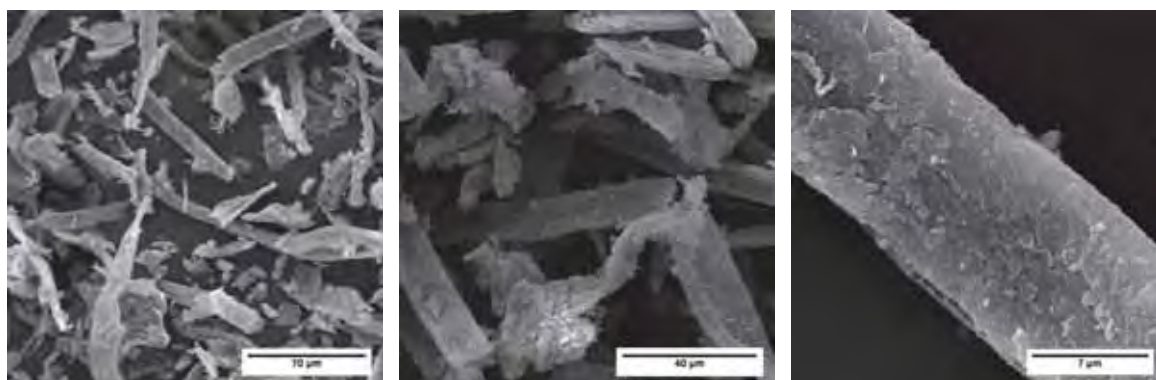


a) 500x

b) 1000x

c) 5000x

Figura 5.26 Microscopia do material preparado pela síntese D

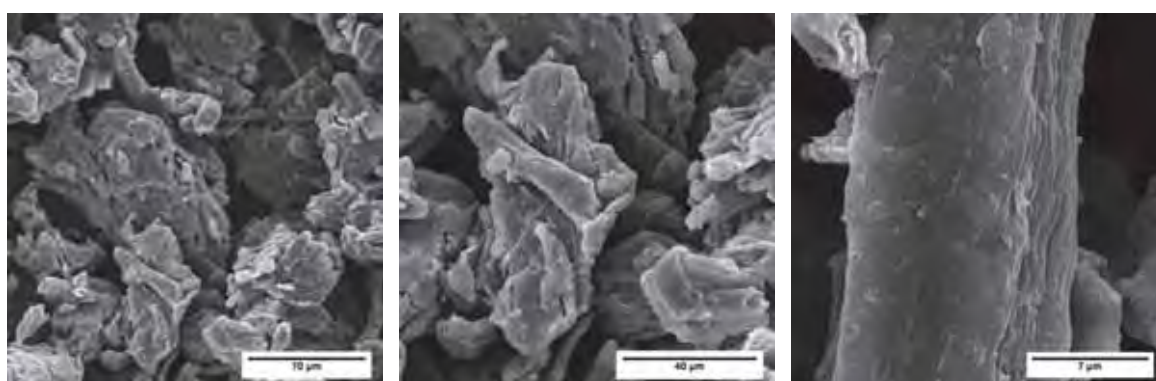


a) 500x

b) 1000x

c) 5000x

Figura 5.27 Microscopia do material preparado pela síntese E



a) 500x

b) 1000x

c) 5000x

Figura 5.28 Microscopia do material preparado pela síntese F

As análises microscópicas dos materiais preparados pelas sínteses D, E e F apresentam uma riqueza de detalhes morfológicos da superfície desses materiais com ampliações de 500, 1000 e 5000x.

As micrografias apresentadas nas Figuras 5.26 (a) e 5.26 (b) mostram um material fibroso com formas e tamanhos variados. Aspectos morfológicos mais detalhados da superfície do material inorgânico depositado podem ser observados na Figura 5.26 (c) com uma ampliação de 5000x, que mostra a formação de uma camada de material que se estende por toda a superfície da celulose, com alguns pontos de maior deposição.

As micrografias apresentadas nas Figuras 5.27 (a) e 5.27 (b) mostram um material fibroso com formas contorcidas e fibras mais longas, maiores quando comparadas com o material da síntese D. Observa-se numa ampliação de 5000x a deposição uniforme do fosfato de nióbio hidratado por toda superfície da fibra, com alguns pontos de menor depósito que o observado para o material da síntese D.

As micrografias apresentadas nas Figuras 5.28 (a) e 5.28 (b) mostram um material fibroso com típicas depressões na superfície da fibra sem formas definidas. Com um aumento de 5000x, Figura 5.28 (c), observa-se uma mudança na superfície da fibra, onde o material inorgânico depositado está melhor distribuído tornando a superfície da fibra mais uniforme.

Para os materiais preparados pela síntese D, E e F, foram feitas análises EDS e confirmada a presença dos elementos nióbio, fósforo e oxigênio na estrutura do material, conforme mostrado Fig. 5.29 para o híbrido da síntese F (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

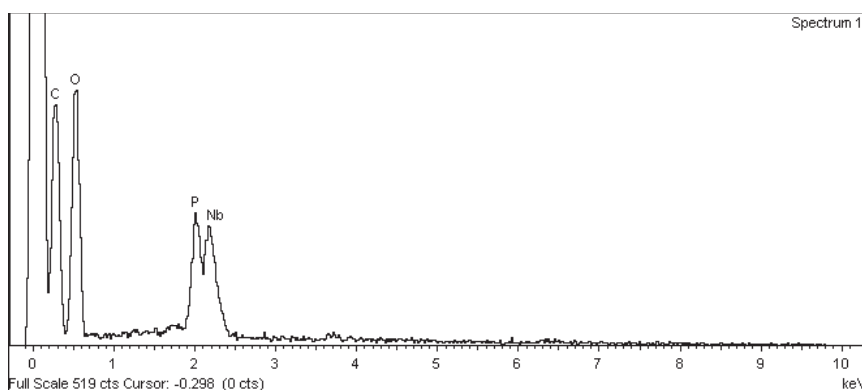


Figura 5.29 Espectro de EDS do híbrido síntese F (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

5.3.2.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de absorção na região do infravermelho para os materiais preparados pelas sínteses D, E e F e da celulose branqueada do bagaço de cana-de-açúcar estão mostrados na Figura 5.30.

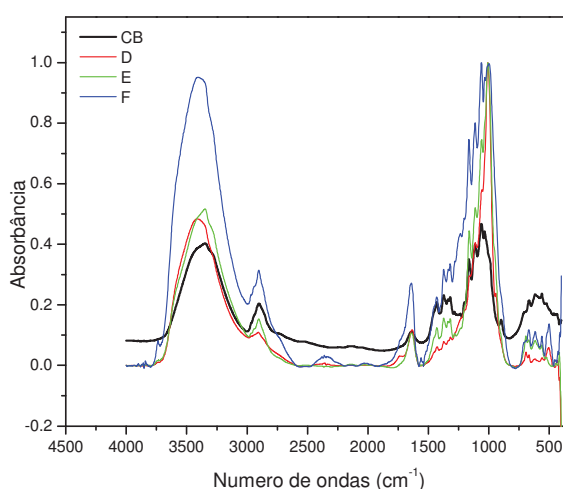


Figura 5.30 Espectro na região do infravermelho de 400 a 4000 cm^{-1} da CB e das síntese D, E e F

Houve um aumento da banda na região $2800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento dos grupos OH ligados, conforme observado na Figura 5.28 para os materiais preparados pelas sínteses D, E e F quando comparado com o espectro da celulose. Esse aumento das bandas é referente às águas que está na estrutura do material inorgânico. Observa-se também o pico na região entre $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ de deformação para o fosfato de nióbio hidratado (BRUQUE et al., 1987), bem como as bandas na região entre $1080\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ referente ao grupamento $(\text{PO}_4)^{-3}$ (ESCOBAL, et al, 1999) e bandas na região de $900\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ atribuídas a vibração Nb=O (DROBOT et al., 2008).

Observou-se que os híbridos preparados utilizando excesso de ácido fosfórico, síntese D, E e F não apresentaram uma maior quantidade de fosfato de nióbio hidratado na superfície da fibra como seria esperado, mostrando que o dobro da quantidade de ácido fosfórico na síntese não favorece a uma maior quantidade de fosfato de nióbio hidratado precipitado na superfície do material. Com base nas caracterização dos híbridos preparados utilizando a celulose branqueada, concluiu-se

que a melhor interação entre a CB e o fosfato de nióbio hidratado foi o material preparado pela síntese C (5 g CB/ 1 g de $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

5.4 Parte IV – Preparação e caracterização dos híbridos utilizando a celulose não branqueada (CNB) em diferentes proporções

Neste item será discutida a caracterização do híbrido CNB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em diferentes proporções. Os materiais foram preparados nas proporções 5 g CNB /5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese A, 5 g CNB /3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese B, 5 g CNB /1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese C, respectivamente.

Os materiais foram preparados utilizando excesso de ácido fosfórico nas proporções de 5 g CNB /5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese D, 5 g CNB /3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese E, 5 g CNB /1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ denominado de síntese F, respectivamente.

5.4.1 Caracterização do híbrido CNB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ preparado usando ácido bórico

Os materiais preparados foram caracterizados por DRX, TG/DTG, DSC, MEV e FTIR para definir a melhor proporção estudada entre esses materiais.

5.4.1.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X do fosfato de nióbio hidratado, da CNB e dos materiais preparados pela síntese A, B e C estão apresentados na Figura 5.31.

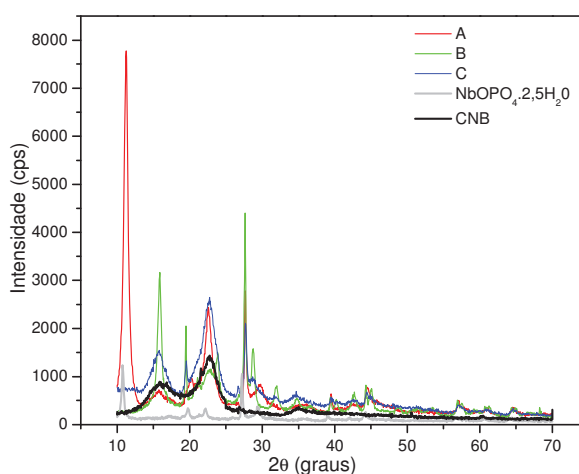


Figura 5.31 Difratogramas de raios X do $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, da CNB, Híbrido 5:5 (A), Híbrido 5:3 (B), Híbrido 5:1 (C)

Os difratogramas expostos na Figura 5.31 mostram mudanças ocorridas na superfície do material de acordo com a quantidade de fosfato de nióbio hidratado depositado na superfície da celulose não branqueada. Para o fosfato de nióbio hidratado, pode-se observar um difratograma com picos bem definidos conforme já descrito (PEREIRA; DA SILVA, 2009). Os picos referentes à celulose bruta aparecem em 16 e 23°, valores bem parecidos com os encontrados na literatura (LIU; WU; ZHANG, 2009). Observa-se, que ao recobrir a CNB com fosfato de nióbio hidratado há uma mudança na cristalinidade dos híbridos conforme difratogramas das sínteses A (5:5), B (5:3) e C (5:1). A reorganização desses picos pode ser atribuída ao caráter cristalino do fosfato de nióbio hidratado. O difratograma do material preparado pela síntese C é mais parecido com o difratograma de raios x da celulose não branqueada, pois tem menor quantidade de material inorgânico depositado de acordo com a quantidade utilizada no seu preparo.

5.4.1.2 Termogravimetria (TG)

A Figura 5.32 apresenta as curvas TG do fosfato de nióbio hidratado, da CNB e dos materiais preparados pela sínteses A, B e C.

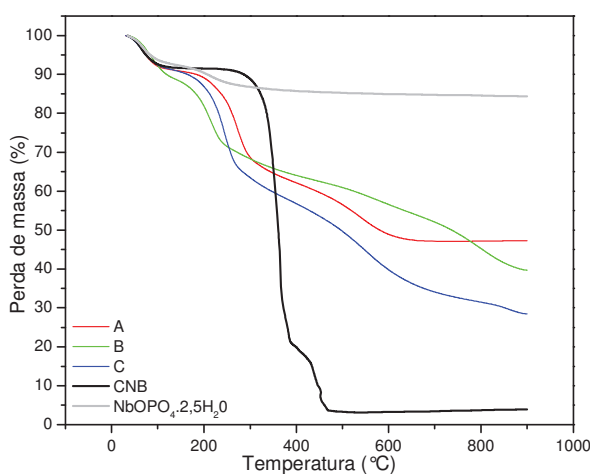


Figura 5.32 Curvas TG do NbOPO₄·2,5H₂O, da CNB, Híbrido 5:5 (A), Híbrido 5:3 (B), Híbrido 5:1 (C)

A termogravimetria foi utilizada para analisar o perfil térmico dos híbridos. A curva TG da celulose bruta apresenta uma maior perda de massa, no intervalo de temperatura de 200 a 600°C, resultado da decomposição térmica da fração orgânica do material. A Tabela 5.8 mostra que as quantidades de resíduo dos materiais preparados pelas sínteses A (5:5) B (5:3) e C (5:1) estão em ordem decrescente de material inorgânico, conforme esperado. A porcentagem de resíduo dos materiais preparados pelas sínteses A, B e C foi de 47, 41 e 39% respectivamente (Tabela 5.8). Essa quantidade de resíduo gerado está relacionado com a quantidade de inorgânico depositado na CNB (MULINARI et al., 2009).

Observa-se, para os materiais preparados pelas sínteses A (5:5), B (5:3) e C (5:1), que ocorre uma diminuição da estabilidade térmica da temperatura na segunda perda de massa quando comparados com a celulose não branqueada. Isso é devido à interação do material inorgânico com a celulose não branqueada. Pode-se observar pela dm da segunda perda de massa que os híbridos A, B e C com CNB apresentam interação mais forte que os híbridos A, B e C com CB.

Tabela 5.8 Resultados das curvas TG dos materiais preparados nas síntese A, B e C, com perda de massa (m), intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dm) e resíduo (R)

Material	m (%)	ΔT (°C)	dm (°C)	R (%)
CNB	8	40-200	64	4
	72	200-500	358	
	16	500-800	438	
SÍNTESE A (5 g CNB/5 g NbOPO ₄ .nH ₂ O)	9	40-150	69	47
	29	150-410	271	
	15	410-800	539	
Síntese B (5 g CNB/3 g NbOPO ₄ .nH ₂ O)	11	40-150	86	41
	26	150-430	214	
	23	430-800	579	
Síntese C (5 g CNB/1 g NbOPO ₄ .nH ₂ O)	12	40-140	84	39
	26	140-400	242	
	23	400-800	473	

5.4.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial foi utilizada para determinar as entalpias envolvidas no processo. A Figura 5.33 mostra o comportamento das curvas dos materiais preparados pelas sínteses A, B, C e da CNB.

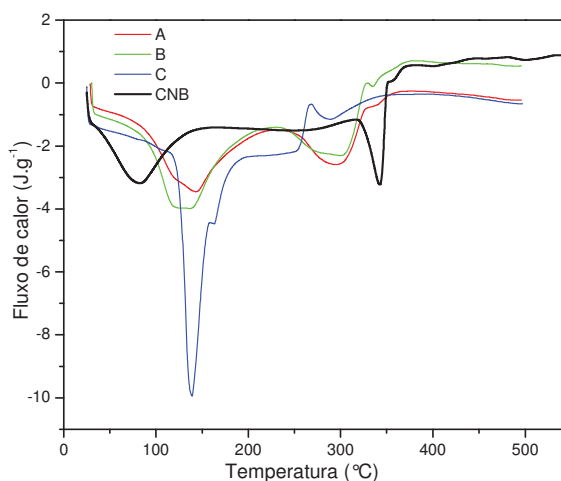
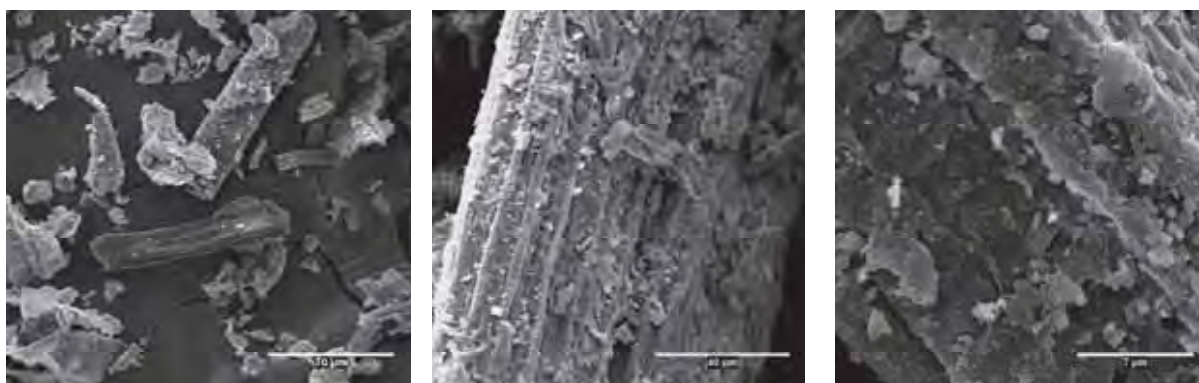


Figura 5.33 Curvas DSC do material preparado (5 g CB/ 5 g NbOPO₄.nH₂O) Síntese A, (5 g CB/ 3 g NbOPO₄.nH₂O) Síntese B, (5 g CB/ 1 g NbOPO₄.nH₂O) Síntese C e da CNB

A curva DSC do material preparado pela síntese A apresenta dois picos endotérmicos que correspondem às entalpias de desidratação e de decomposição do material, respectivamente e um pico exotérmico referente à cristalização do material. O mesmo comportamento é observado para o material da síntese B. O material da síntese C apresenta um pico endotérmico intenso referente à desidratação do material e um pico exotérmico referente a entalpia de cristalização pela presença de inorgânico.

5.4.1.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Para confirmar o efeito do tratamento sobre as fibras de bagaço de cana-de-açúcar, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, nas ampliações de 500x, 1000x e 5000x, conforme mostrados nas Figuras 5.34-5.36.

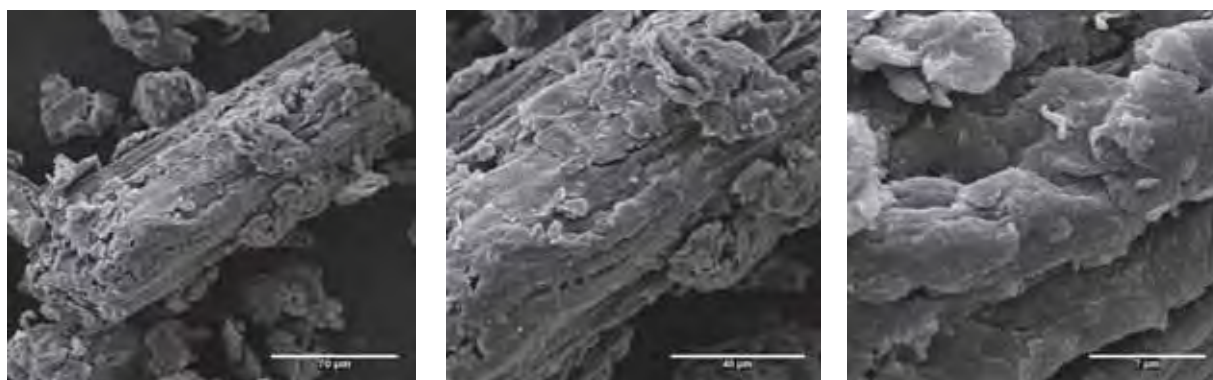


a) 500x

b) 1000x

c) 5000x

Figura 5.34 Microscopia do Híbrido 5:5 (5 g de CNB/ 5 g de fosfato de nióbio) preparado pela síntese A

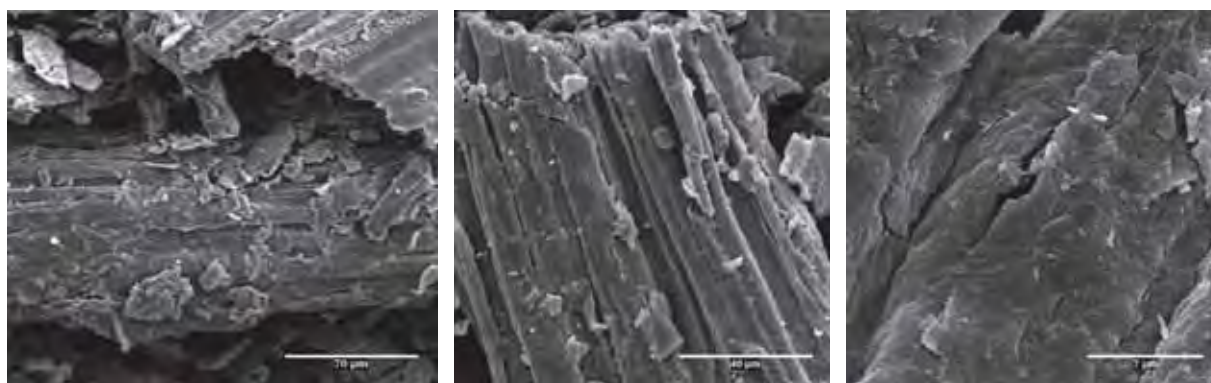


a) 500x

b) 1000x

c) 5000x

Figura 5.35 Microscopia do Híbrido 5:3 (5 g de CNB/3 g de fosfato de nióbio) preparado pela síntese B



a) 500x

b) 1000x

c) 5000x

Figura 5.36 Microscopia do Híbrido 5:1 (5 g de CNB/1 g de fosfato de nióbio) preparado pela síntese C

As Figuras 5.34-5.36 mostram as micrografias dos materiais preparados podendo-se observar mudanças morfológicas significantes na superfície da CNB. Observa-se uma superfície mais rugosa. Pode-se notar a presença da deposição do fosfato de nióbio hidratado em forma de placas e aglomerados na superfície das fibras.

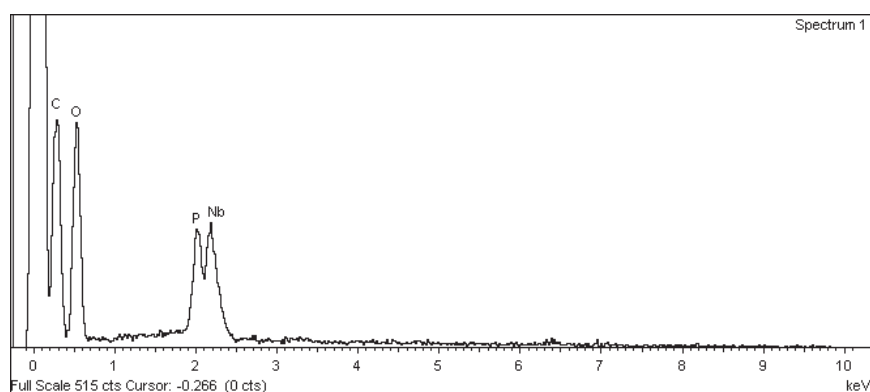


Figura 5.37 Espectro de EDS do híbrido síntese C (5 g CNB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Para os materiais preparados pela síntese A, B e C, foram feitas análises EDS e confirmada a presença dos elementos nióbio, fósforo e oxigênio na estrutura do material, conforme mostrado Fig. 5.37 para o híbrido da síntese C (5 g CNB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

5.4.1.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 5.38 mostra os espectros no infravermelho da CNB do bagaço de cana-de-açúcar e dos materiais preparados pelas sínteses A, B e C.

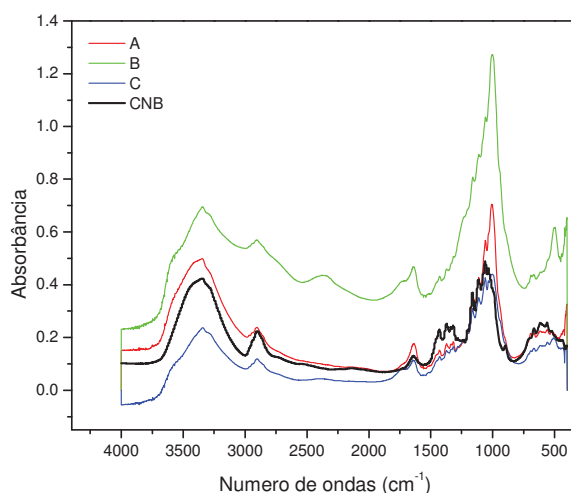


Figura 5.38 Espectro na região do infravermelho de 400 a 4000 cm⁻¹ da CNB, sínteses A, B e C

As bandas de absorção em 1730, 1620, 1595 e 1512 cm⁻¹ são atribuídas aos grupos funcionais que estão presentes na lignina. Para ambos os materiais preparados observa-se uma banda intensa e larga na região de 3000-3500 cm⁻¹ referente ao estiramento dos grupos OH. Observa-se também bandas na região entre 1020 e 1150 cm⁻¹, característicos dos grupamentos (PO₄)⁻³, bandas em 1080 e 980 cm⁻¹ associadas as ligações P-O deste grupo (ESCOBAL et al., 1999) e bandas na região entre 500-900 cm⁻¹, atribuídas a vibração Nb-O (DROBOT et al., 2008).

5.4.2 Caracterização do híbrido CNB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ preparado usando ácido bórico e excesso de ácido fosfórico

Preparou-se materiais denominados de sínteses D, E e F nas mesmas proporções dos materiais das sínteses A, B e C, porém com o dobro da quantidade de ácido fosfórico.

Os materiais preparados foram caracterizados por DRX, TG/DTG, DSC, MEV e FITR.

5.4.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X do fosfato de nióbio hidratado, CNB e dos materiais preparados pelas sínteses D, E e F estão apresentados na Figura 5.39.

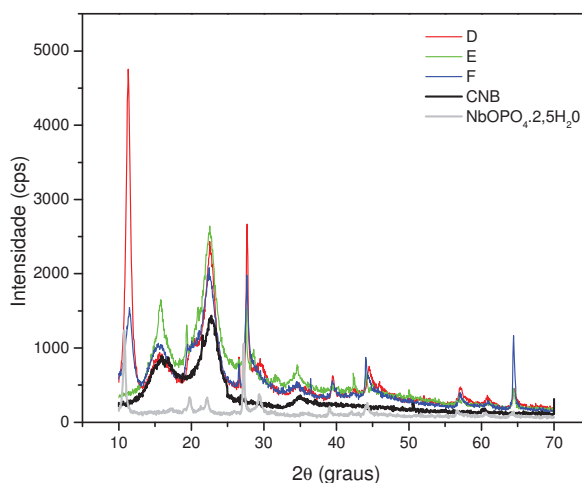


Figura 5.39 Difratograma de raios-X : $\text{NbOPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, CNB, Híbrido 5:5 (D) Híbrido 5:3 (E), Híbrido 5:1 (F) com excesso de ácido fosfórico

Os difratogramas da Figura 5.39 mostram mudanças ocorridas na superfície do material de acordo com a quantidade de fosfato de nióbio hidratado depositado. Pode-se observar mudança de cristalinidade nos materiais preparados quando comparados

com os materiais de origem (celulose e fosfato de nióbio hidratado), apresentando picos em 16° e 23°, valores estes referentes aos materiais lignocelulósicos.

5.4.2.2 Termogravimetria (TG)

A Figura 5.40 apresenta as curvas termogravimétricas para o estudo do comportamento térmico dos materiais preparados pelas sínteses D, E, F.

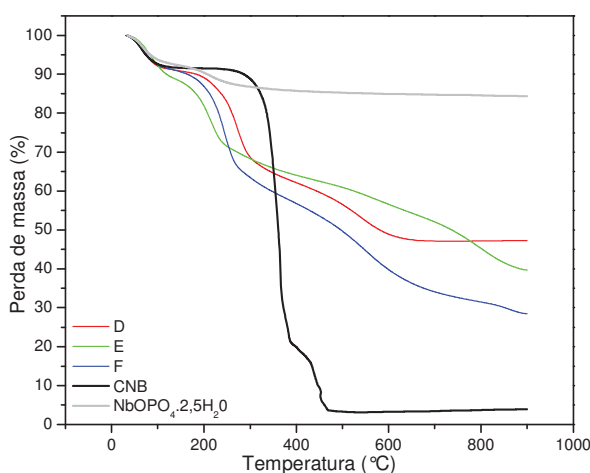


Figura 5.40 Curvas TG para o NbOPO₄.nH₂O, CNB, D) Híbrido 5:5, E) Híbrido 5:3, F) Híbrido 5:1 com excesso de ácido fosfórico

As curvas da Figura 5.40 mostram se o comportamento térmico dos materiais preparados pelas sínteses D, E e F com três estágios de perdas de massa. O material da síntese D apresenta a primeira perda de massa (8%) ocorrendo no intervalo de temperatura de 40-180°C, a segunda na faixa de temperatura de 180-400°C referente à degradação da celulose e lignina com perda de 72% e a terceira perda (16%) associada à decomposição completa do material. Esse mesmo comportamento de perda de massa é observado para os materiais preparados pelas sínteses E e F.

A estabilidade térmica dos materiais preparados (sínteses D, E e F) diminuiu quando comparadas com a CNB, devido à quantidade de inorgânico incorporado à fibra.

A partir dos dados da Tabela 5.9, pode-se calcular o resíduo do material inorgânico para as sínteses D, E, e F, sendo de 36, 29 e 26 %, respectivamente. Observa-se que os dados são coerentes quanto à quantidade de material inorgânico estar na proporção decrescente em que os materiais foram preparados.

Os resultados de TG são concordantes com os de raios X, apresentando proporção decrescente de material depositado nos híbridos D, E e F respectivamente.

Tabela 5.9 Resultados das curvas TG/DTG dos materiais preparados pelas sínteses D, E e F, com perda de massa (m) intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de maior velocidade de perda de massa obtida pela curva diferencial (dm) e resíduo (R)

Material	m (%)	ΔT (°C)	dm (°C)	R (%)
CNB	8.4	40-200	64	4
	72	200-500	358	
	16	500-800	438	
Síntese D (5 g CNB/5 g NbOPO ₄ .nH ₂ O)	8	40-180	64	36
	72	180-400	358	
	16	400-800	438	
Síntese E (5 g CNB/3 g NbOPO ₄ .nH ₂ O)	8	40-150	64	29
	35	150-430	271	
	21	430-800	540	
Síntese F (5 g CNB/1 g NbOPO ₄ .nH ₂ O)	10	40-150	66	26
	32	150-380	214	
	32	380-800	475	

5.4.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 5.41 mostra o comportamento das curvas de fluxo dos materiais preparados pelas sínteses D, E e F.

A curva DSC do material preparado pela síntese D apresenta dois picos endotérmicos, o primeiro na temperatura de 114°C referente a uma entalpia de desidratação de 223 J.g⁻¹ e segundo na temperatura de 248°C com entalpia de decomposição de 86 J.g⁻¹. O mesmo comportamento é observado para os materiais das sínteses D e E, sendo o primeiro evento referente à desidratação e o segundo à decomposição do material. Esses dados são coerentes com os observados por TG.

Observa-se que a curva DSC da CNB apresenta dois eventos endotérmicos como os híbridos, porém completamente deslocados.

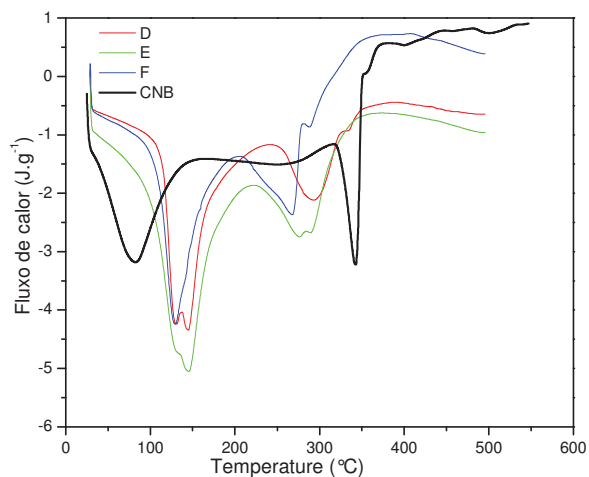


Figura 5.41 Curva DSC do material preparado (5 g CB/ 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese D, (5 g CB/ 3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese E, (5 g CB/ 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Síntese F e da CNB

5.4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A micrografia apresentada na Figura 5.42 mostra o material preparado pela síntese D, onde observa-se um material fibroso com uma deposição do material inorgânico sem formas definidas. Com maior ampliação observa-se uma mudança na superfície da fibra com grande quantidade de material inorgânico depositado.

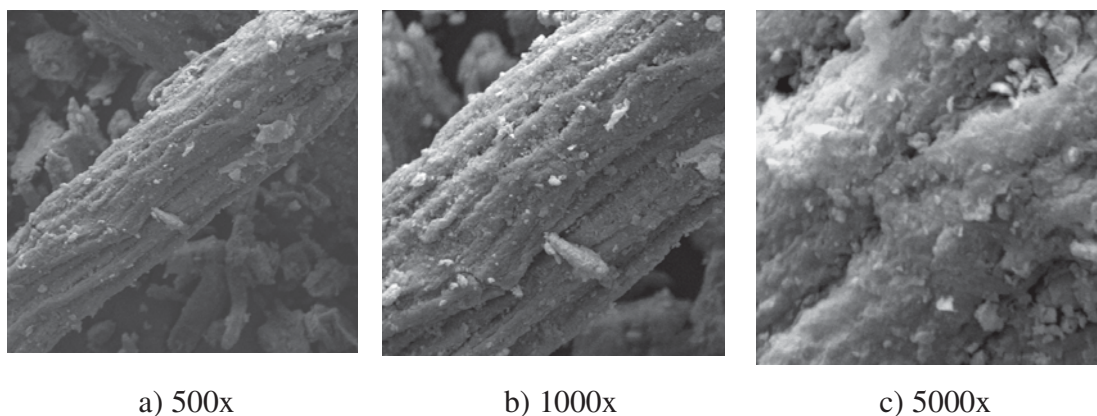


Figura 5.42 Microscopia do híbrido 5:5 (5 g de CNB/5 g de fosfato de nióbio) preparado pela síntese D com excesso de ácido fosfórico

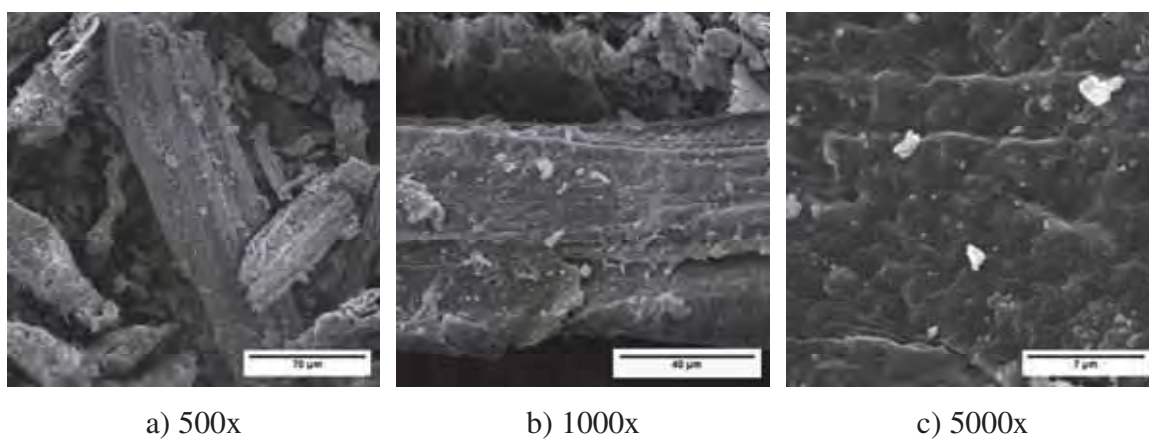


Figura 5.43 Microscopia do Híbrido 5:3 (5 g de CNB/3 g de fosfato de nióbio) preparado pela síntese E com excesso de ácido fosfórico

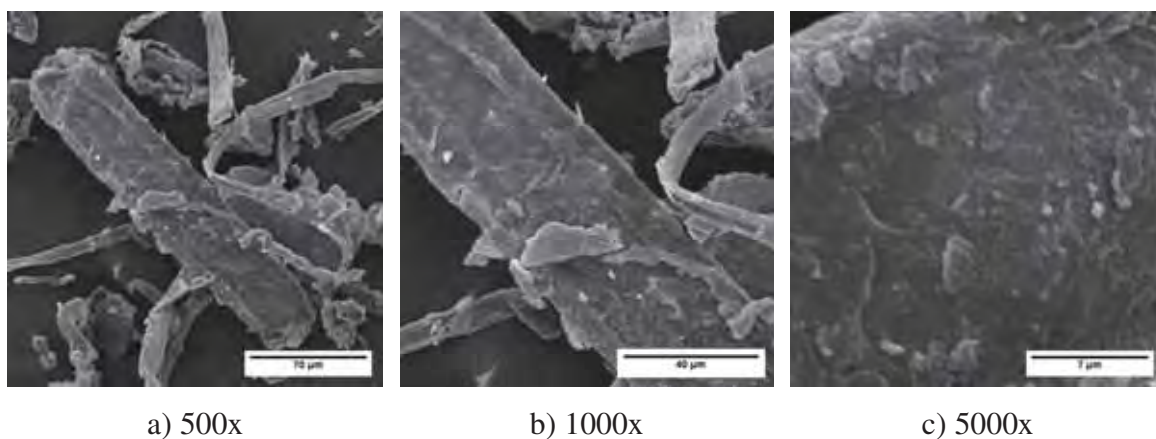


Figura 5.44 Microscopia do Híbrido 5:1 (5 g de CNB/1 g de fosfato de nióbio) preparado pela síntese E com excesso de ácido fosfórico

A Figura 5.43 apresenta a micrografia para o material preparado pela síntese E. Pode-se observar que o material inorgânico está depositado na superfície da fibra em quantidades menores, que o material D para a Figura 5.43 c.

Observa-se na Figura 5.43 uma menor quantidade de material inorgânico depositado na superfície da fibra. Dados estes concordantes com os dados de TG que mostram que a quantidade de material inorgânico depositado está diretamente relacionada com a quantidade usada na preparação do material.

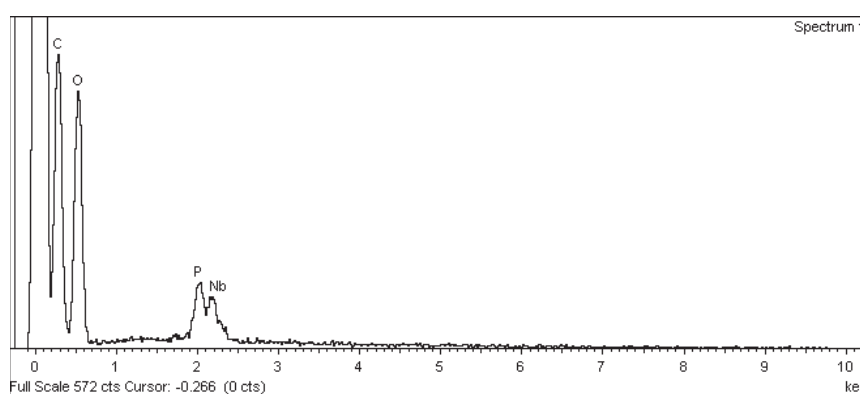


Figura 5.45 Espectro de EDS do híbrido síntese F (5 g CNB/ 1 g NbOPO₄.H₂O)

Para os materiais preparados pela síntese D, E e F, foram feitas análises EDS e confirmada a presença dos elementos nióbio, fósforo e oxigênio na estrutura do material, conforme mostrado Fig. 5.45 para o híbrido da síntese F (5 g CNB/ 1 g NbOPO₄.H₂O).

5.4.2.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 5.46 mostra os espectros no infravermelho da celulose não branqueada do bagaço de cana-de-açúcar e dos materiais preparados pelas sínteses D, E e F.

Para os materiais preparados pelas sínteses D, E e F observa-se uma banda intensa e larga na região de 3300 cm⁻¹ que é atribuída ao estiramento vibracional dos grupo OH. Observa-se também para todos os materiais o aparecimento das bandas na região 1020 e 1150 cm⁻¹ característicos dos grupamentos PO₄ (BRUQUE et al., 1987).

As bandas de absorção na região de 1500 -700 cm^{-1} estão associadas à celulose e hemicelulose antes do processo de branqueamento de bagaço de cana-de-açúcar.

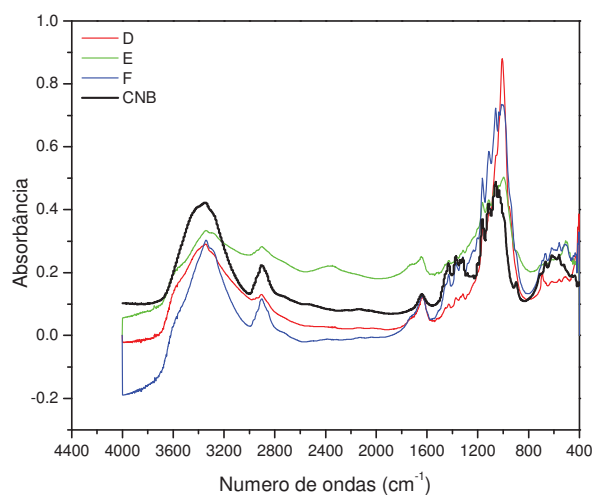


Figura 5.46 Espectro na região do infravermelho de 400 a 4000 cm^{-1} da CNB e das sínteses D, E e F

Para os híbridos preparados utilizando a CNB com excesso de ácido fosfórico, síntese D, E e F não apresenta uma maior quantidade de fosfato de nióbio hidratado na superfície da fibra quando se utilizou o dobro da quantidade de ácido fosfórico na síntese. Isso mostra que o dobro de ácido fosfórico não favorece a uma maior quantidade de fosfato de nióbio hidratado na superfície do material.

5.5 Parte V - Preparação e caracterização das membranas a partir da celulose branqueada e do híbrido CB/NbOPO₄.2,5H₂O

Para os híbridos preparados utilizando a CNB não foram preparadas membranas, porque neste sistema de solventes utilizado Dmac/LiCl, não houve a dissolução da celulose não branqueada e os resultados não foram satisfatório.

Neste item será discutida a caracterização das membranas preparadas utilizando a CB e o híbrido na menor proporção preparada (5 g CB/1 g NbOPO₄.2,5H₂O). Este material híbrido apresenta melhor interação entre a celulose branqueada e o fosfato de nióbio hidratado de acordo com as caracterizações descrita na parte 3 dos resultados e discussões.

As membranas preparadas foram caracterizadas para se obter informações sobre suas características morfológicas, que estão relacionadas com suas estrutura e também por parâmetros referentes às suas propriedades funcionais. A caracterização das membranas é importante pois permite entender as correlações microestrutura-defeitos-características. As membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Fotomicrografias da superfície em contato com o substrato, em contato com o ar e da seção transversal das membranas foram realizadas em diferentes parâmetros de preparação. Para observação da seção transversal, a membrana foi antes cuidadosamente fraturada em nitrogênio líquido.

5.5.1 Preparação de membranas utilizando a CB

As micrografias das membranas (da superfície em contato com o substrato (A), da superfície em contato com o ar (B) e (C) corte transversal) dos distintos materiais preparados estão apresentadas nas Figuras 5.47-5.49. Todas as membranas foram preparadas na seguinte composição mássica: celulose (2%), dimetilacetamida (90%) e cloreto de lítio (8%). As membranas preparadas utilizando a celulose branqueada apresentaram um solução polimérica com aspecto transparente e viscoso.

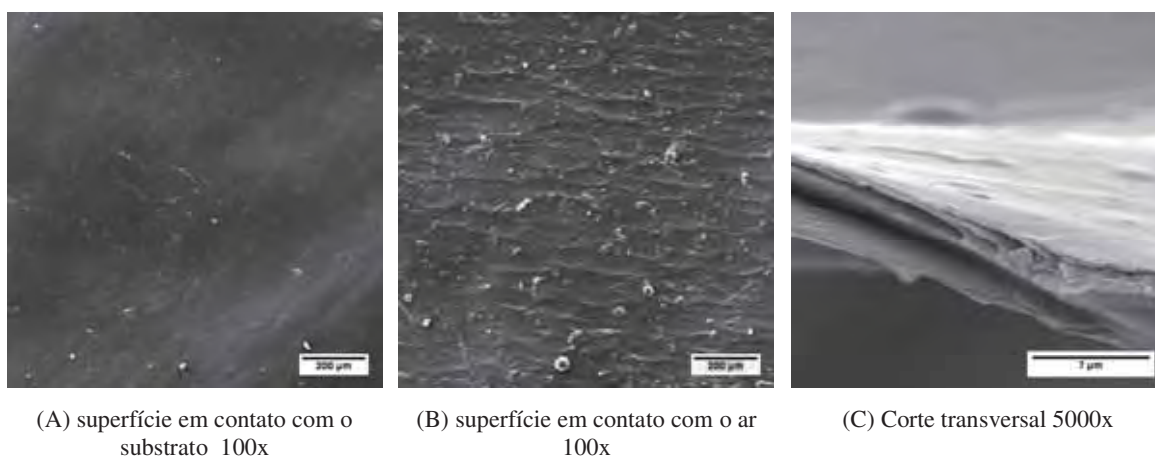


Figura 5.47 Membrana preparada a partir da celulose branqueada, dissolvida em 110°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação a 0°C.

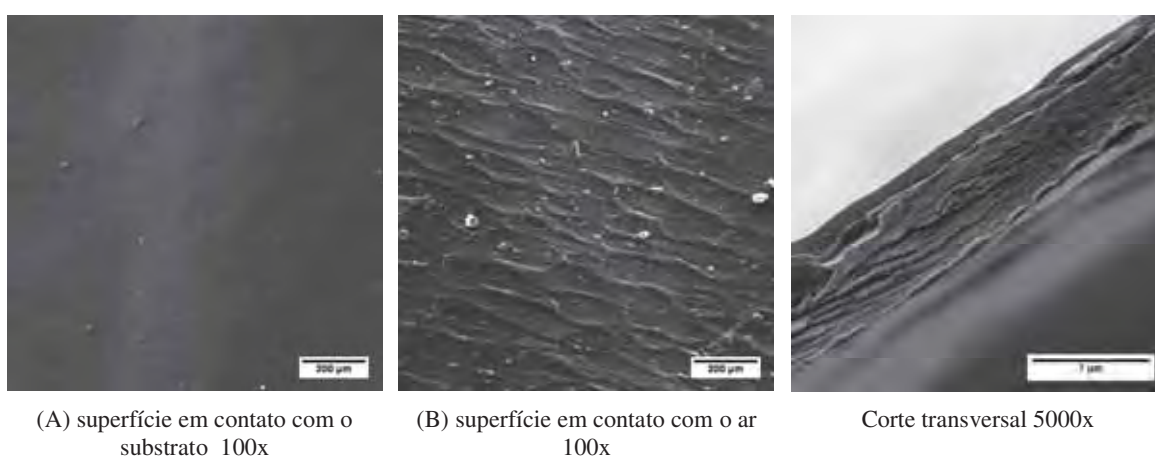


Figura 5.48 Membrana preparada a partir da celulose branqueada, dissolvida em 130°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação a 0°C

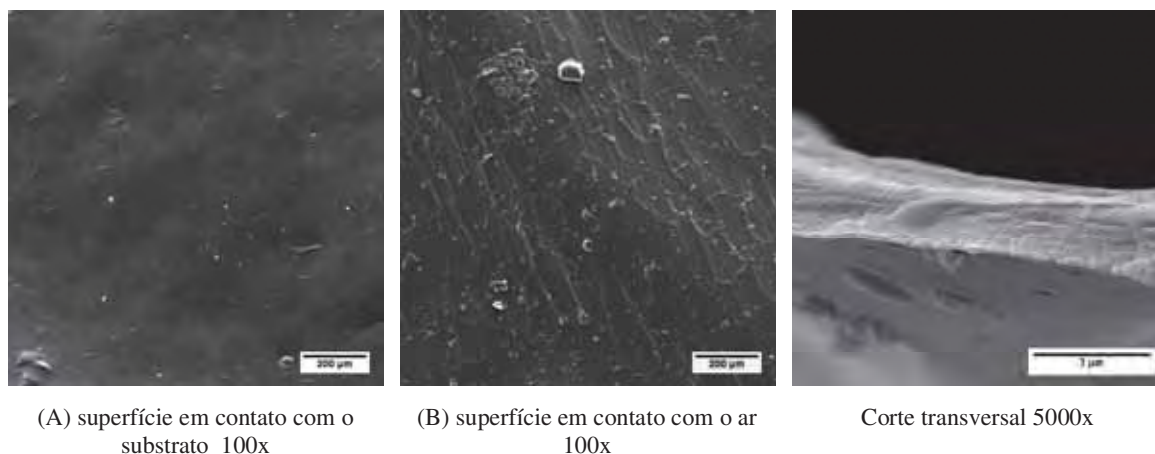
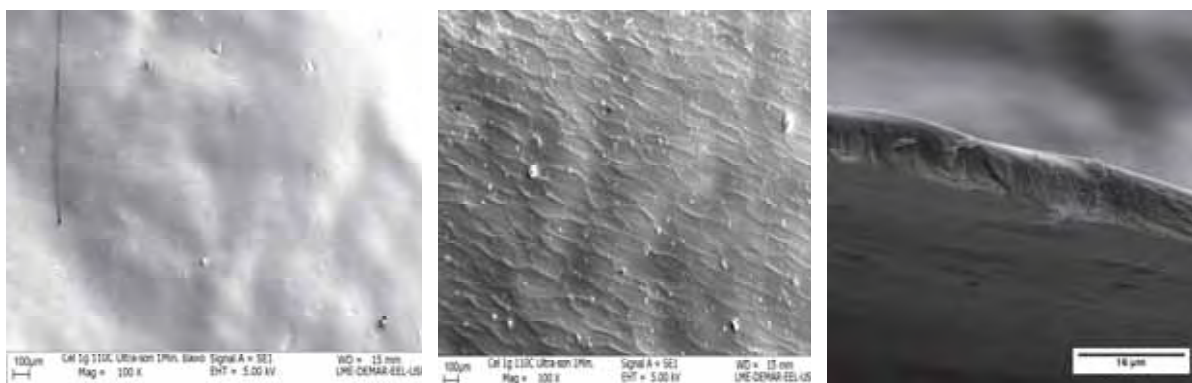


Figura 5.49 Membrana preparada a partir da celulose branqueada, dissolvida em 150°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação 0°C

As micrografias das Figuras 5.47-5.49 mostram as membranas preparadas pelo método de inversão de fases, conforme descrito pelo método 1. Nota-se na superfície da membrana a presença de aglomerados provenientes da não dissolução de toda fibra adicionada no sistema.

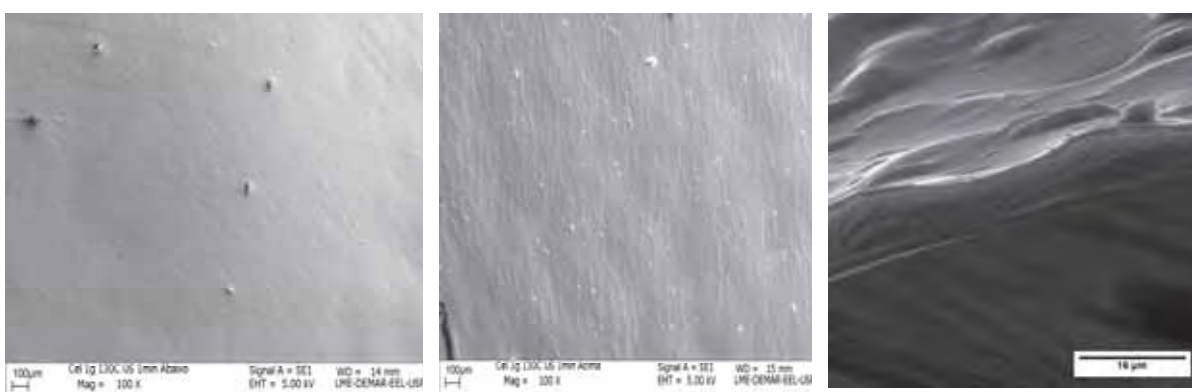
Uma vez que todos os parâmetros utilizados na preparação das membranas foram mantidos constantes, as diferenças na morfologia estão diretamente relacionadas com a temperatura de dissolução do sistema (110°C, 130°C e 150°C).

Dessa forma, foram preparadas novas membranas no mesmo sistema de solventes. A diferença nesse método de preparação é que foram utilizados 1 g de CB com adição de 50 mL de dimetilacetamida e essa solução foi colocada em banho de ultrassom por 20 min, conforme descrito pelo método 2, item 4.7.2. As membranas foram preparadas utilizando as mesmas temperaturas de dissolução (110°C, 130°C e 150°C) e estão apresentadas nas Figuras 5.50-5.52.



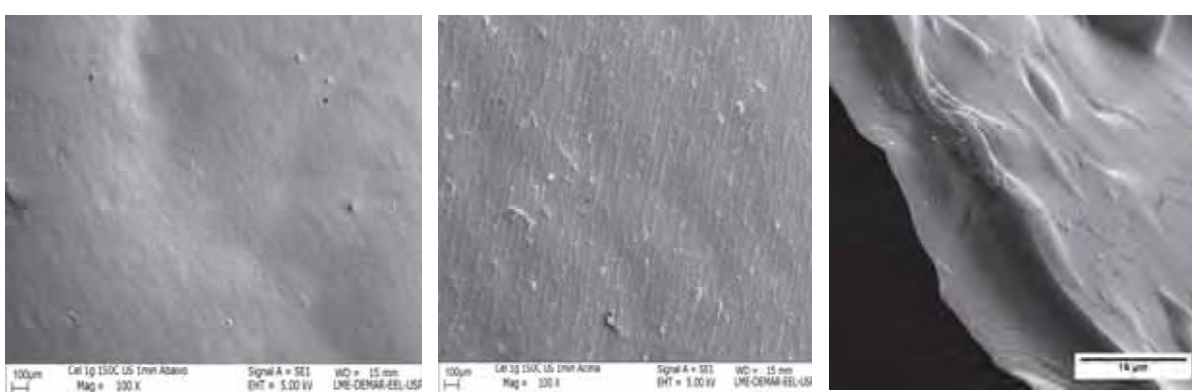
(A) superfície em contato com o substrato (B) superfície em contato com o ar (C) corte transversal (2000x)

Figura 5.50 Membrana preparada a partir da celulose branqueada, dissolvida em 110°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação 0°C



(A) superfície em contato com o substrato (B) superfície em contato com o ar (C) corte transversal (2000x)

Figura 5.51 Membrana preparada a partir da celulose branqueada, dissolvida em 130°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação 0°C



(A) superfície em contato com o substrato (B) superfície em contato com o ar (C) corte transversal (2000x)

Figura 5.52 Membrana preparada a partir da celulose branqueada, dissolvida em 150°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação 0°C

As micrografias mostraram que houve uma melhora na superfície de todas as membranas preparadas quando comparadas com as membranas preparadas sem banho de ultrassom (método 1 descrito no item 4.7.2). A superfície em contato com o substrato em todas as amostras apresentam uma superfície mais lisa e homogênea, apesar de apresentar alguns aglomerados que não se dissolveram, mas em menores quantidades. A superfície em contato com o ar apresenta uma superfície rugosa com marcas por toda sua estrutura e a presença de aglomerados que não se dissolveram.

Com intuito de melhorar a superfície da membrana, foram preparadas novas membranas conforme descrito no item 4.7.2 método 3, utilizando 1 g de celulose na temperatura de 150°C, com tempo de evaporação de 30 segundos e banho de precipitação a 0°C. As Figuras 5.53-5.54 mostram micrografias em diferentes ampliações 100x, 500x e 1000x da superfície em contato com o substrato, em contato com o ar, e de 1000x, 1500x e 3000x do corte transversal conforme Fig.5.55.

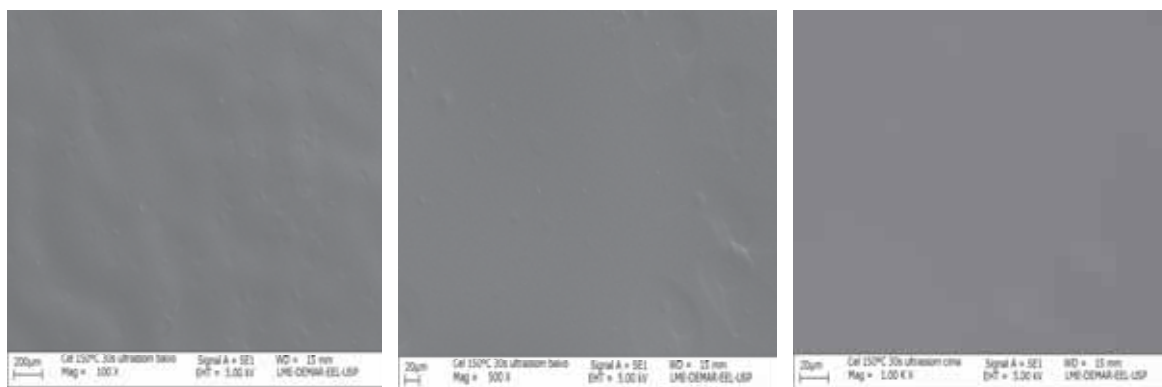


Figura 5.53 Membrana preparada a 150°C, superfície em contato com o substrato em diferentes ampliações

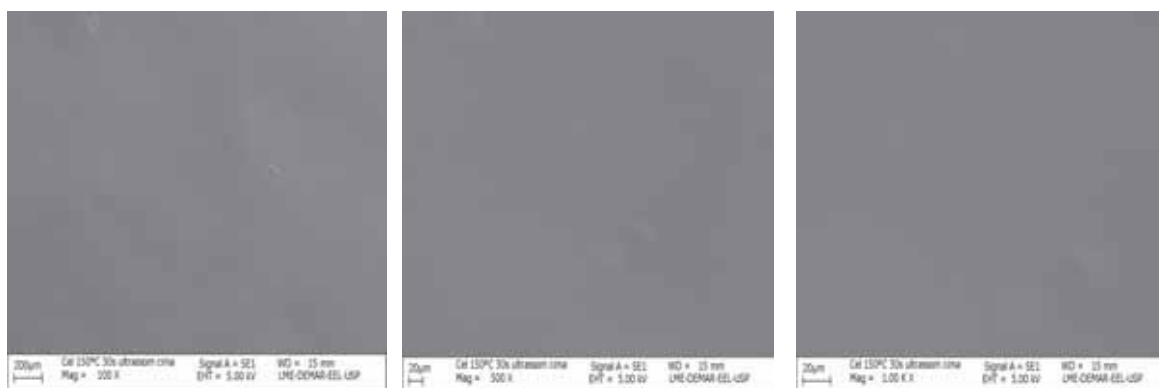


Figura 5.54 Membrana preparada a 150°C, superfície em contato com o ar em diferentes ampliações

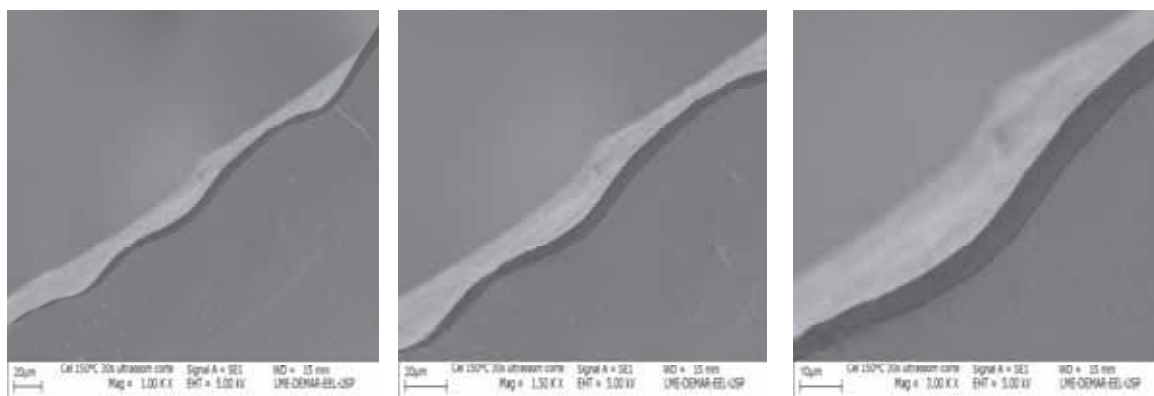


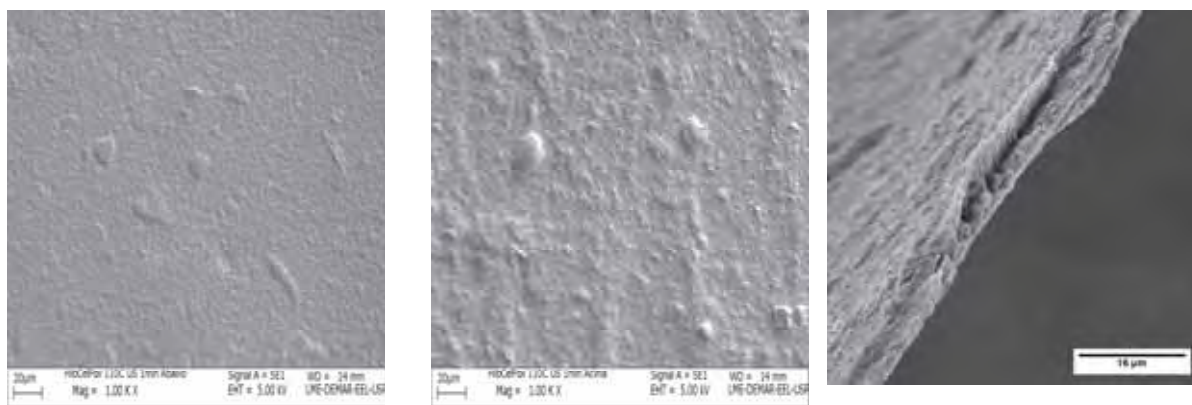
Figura 5.55 Membrana preparada a 150°C, corte transversal em diferentes ampliações

As micrografias mostram que a membrana preparada nessas condições são densas e simétricas, pois fica nítido no corte transversal as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura.

5.5.2 Preparação de membranas utilizando híbrido CB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

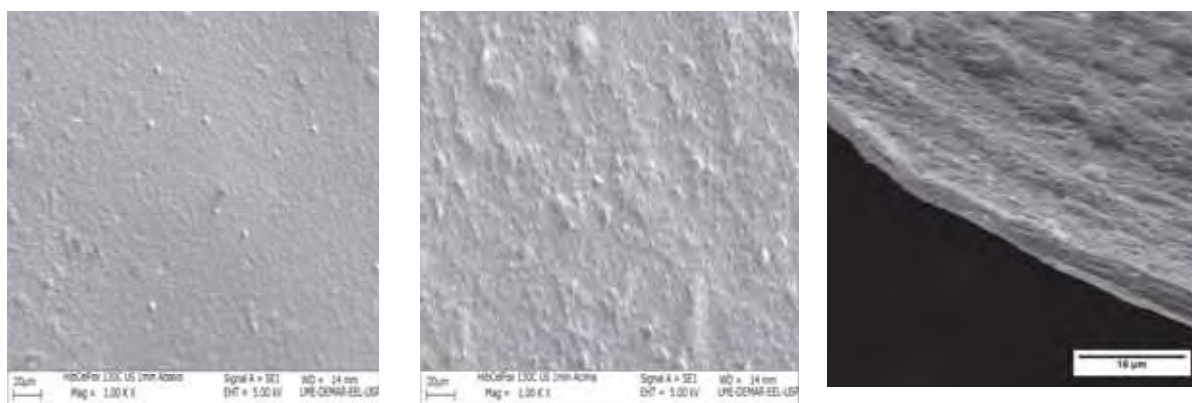
As micrografias das membranas preparadas utilizando o híbrido CB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ na menor proporção 5:1 (da superfície em contato com o substrato (A), da superfície em contato com o ar (B), e (C) corte transversal) estão apresentados nas Figuras 5.56-5.58.

As membranas preparadas utilizando o híbrido CB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ apresentam um aspecto esbranquiçado. Essas membranas foram preparadas utilizando diferentes temperaturas de dissolução (110, 130 e 150°C) com banho de ultra som de 1 h, com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação a 0°C conforme descrito no item 4.7.4, método 4.



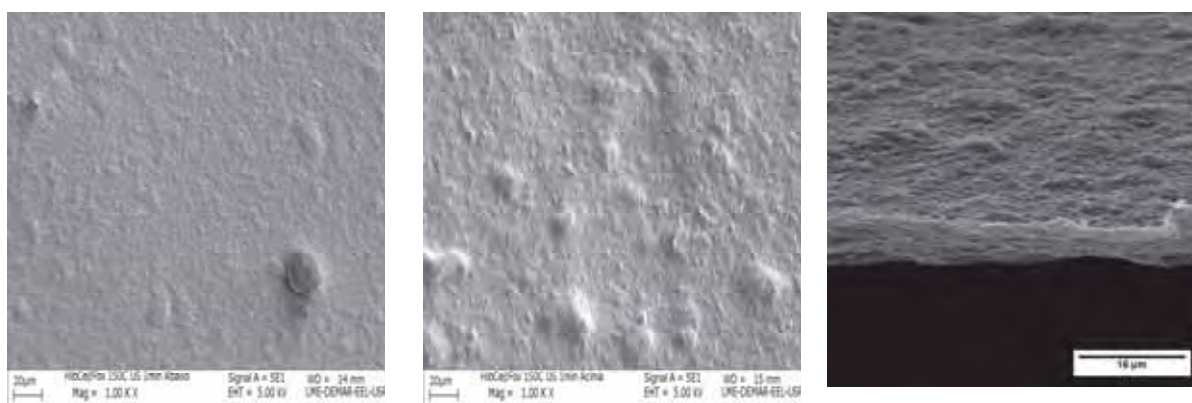
(A) superfície em contato com substrato (B) superfície em contato com o ar (C) corte transversal (2000x)

Figura 5.56 Membrana preparada a partir do híbrido CB/NbOPO₄.nH₂O, dissolvida em 110°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação 0°C



(A) superfície em contato com substrato (B) superfície em contato com o ar (C) corte transversal (2000x)

Figura 5.57 Membrana preparada a partir do híbrido CB/ NbOPO₄.nH₂O, dissolvida em 130°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação 0°C



(A) superfície em contato com substrato (B) superfície em contato com o ar (C) corte transversal (2000x)

Figura 5.58 Membrana preparada a partir do híbrido CB/ NbOPO₄.nH₂O, dissolvida em 150°C com tempo de evaporação de 1 min e banho de precipitação 0°C

As micrografias das membranas preparadas utilizando o híbrido CB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mostram que a superfície de todas membranas apresenta-se com a superfície em contato com o ar com porosidade ao longo de toda membrana.

A Figura 5.55 apresenta os cortes transversais das membranas preparadas com temperatura de dissolução de 110, 130 e 150°C com ampliação de 7500x, onde observa-se que a estrutura é uniforme ao longo da sua espessura, podendo-se notar que a superfície é porosa e uniforme ao longo da membrana.

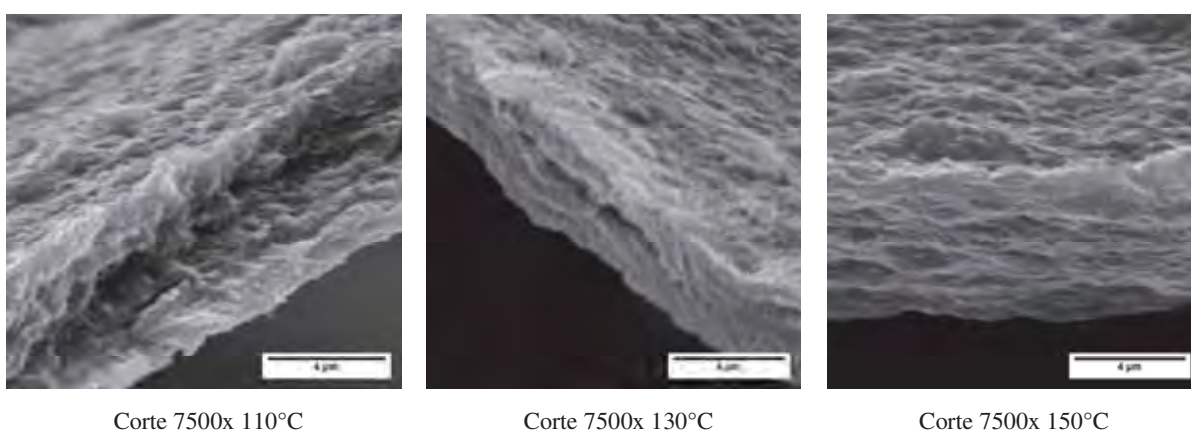


Figura 5.59 Corte transversal das membranas híbridas preparadas a 110, 120 e 150 °C com ampliações 7500x

6 CONCLUSÕES

O bagaço de cana de açúcar pode ser utilizado para obtenção de polpa celulósica, e esta pode ser branqueada. Ambos podem ser utilizados como suporte para obtenção de materiais híbridos.

O $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ preparado sem e com ácido bórico apresenta as mesmas características físicas.

Na preparação do $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com ácido bórico, o tempo de preparação foi de 6 h, enquanto que, para o $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sem ácido bórico foi de 32 h.

Os materiais preparados pelas sínteses A, B e C apresentaram diminuição na estabilidade térmica quando comparados com CB do bagaço de cana-de-açúcar. Isso é devido à interação da celulose branqueada com o material inorgânico. O mesmo comportamento foi visto nos materiais preparados pelas sínteses D, E e F.

Os materiais preparados pelas sínteses A, B e C apresentaram uma quantidade de resíduos referente à quantidade de inorgânico depositado na superfície da celulose, calculada por meio da termogravimetria, de 45% (5 g celulose / 5 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 33% (5 g celulose / 3 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 21% (5 g celulose / 1 g $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), concordante com a proporção utilizada. Os resultados também foram coerentes para os materiais preparados pelas sínteses D, E e F, nestes casos apresentando resíduos de 45, 39 e 26% nas mesmas proporções estudadas.

Nos resultados encontrados nos materiais preparados pelas sínteses A, B, C, D, E e F utilizando CB. Observou-se melhor resultado na síntese C, com maior interação do material inorgânico com a CB.

Os híbridos preparados pelas sínteses A, B, C, D, E e F utilizando a CNB apresentaram diminuição na estabilidade térmica quando comparados com celulose não branqueada, devido à presença do inorgânico. Pelas análises de raios X observou-se mudanças na estrutura dos materiais preparados pelas sínteses A, B, C, D, E, F. As fotomicrografias dos materiais preparados pelas sínteses A, B, C, D, E, F mostraram mudanças na morfologia da celulose não branqueada, evidenciando a presença do fosfato de nióbio na superfície da celulose.

Para os materiais preparados utilizando CNB observou-se uma banda intensa e larga na região de 3500 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento vibracional dos grupo OH do fosfato. As bandas entre 1020 e 1150 cm^{-1} são característica dos grupamentos PO_4^{-3} , e estão associadas às ligações P-O deste grupo.

Foi possível estabelecer uma metodologia reprodutível para a preparação dos híbridos utilizando a CB/fosfato de nióbio e a CNB/fosfato de nióbio.

O sistema de solventes usando, dimetilacetamida/cloreto de lítio, foi eficiente na dissolução da celulose branqueada, na temperatura de dissolução de 150°C e banho de ultrassom de 1h, apresentando-se uma membrana uniforme.

No processo de preparação das membranas utilizando o híbrido CB/ $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as membranas apresentaram aparentemente como porosas.

Dessa forma, os resultados indicam que as membranas preparadas utilizando o híbrido são promissoras para serem utilizados como elemento filtrante.

7 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

1) Utilização de outro método de branqueamento da celulose e preparação dos mesmos materiais utilizando um outro tipo de material inorgânico.

2) Avaliação das membranas preparadas utilizando a celulose branqueada e do híbrido CB/NbOPO₄.nH₂O quanto a rejeição de solutos e permeabilidade das mesmas para possíveis aplicações.

3) Otimização do processo de produção dessas membranas preparadas quanto algumas variáveis tais como: composição da solução, tempo de evaporação do solvente, temperatura do banho de coagulação, a fim de obter membranas com diferentes estruturas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, T.; ABBASI, S. A. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v.14, p.919-937, 2010.

ADINUGRAHA, M. P.; MARSENO, D. W., HARYADI, A, P. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem. **Carbohydrate Polymers**, v.62, p.164-169, 2005.

ADSUL, M. G.; GHULI, J. E.; SHAIKH, H.; BASTWADE, K. B.; GOKHALE, D. V.; VARMA, A. J. Polysaccharides from bagasse: applications in cellulose and xylanase production. **Carbohydrate Polymers**, v.57, p. 67-72, 2004.

AGGARWAL, G.; PARK, S. J.; SMID, I. Development of niobium powder injection molding: Part I. Feedstock and injection molding. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v.24, p.253-262, 2006.

ALBERTINI, S., DO CARMO, L. F.; PRADO FILHO, L. G. Utilização de serragem de bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v.27, p.113-118, 2007.

ANEEL Agência Nacional de Energia Elétrica. disponível em: <http://biomassa.blogspot.com/2007/03/definio-de-biomassa.html>, acessado em 29 de maio 2009.

ANTUNES, A. C.; DOMINGUEZ, S. F.; MOURA, L. F. Síntese do oxifosfato de nióbio V hidratado $\text{NbOPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a partir do hexaniobato de potássio $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. **Quím. Nova**, v.16, p.521-23,1993.

ARAUJO, J.R.; MANA, B.; TEIXEIRA, G.M.; SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M-A. Biomicrofibrilar composites of high density polyethylene reinforced with curauá fibers: Mechanical, interfacial and morphological properties. **Composites Science and Technology**, v.70, p.1637-1644, 2010.

ARBELAIZ, A.; FERNANDEZ, B.; RAMOS, J. A.; MONDRAGON, I. Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: Effect of treatments. **Thermochimica Acta**. v. 440, p. 111-121, 2006.

ASS, B. A. P.; BELGACEM, M. N.; FROLLINI, E. Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers**, v.63, p.19-29, 2006.

ASS, B. A. P.; CIACCO, G. T.; FROLLINI, E. Cellulose acetates from linters and sisal: Correlation between synthesis conditions in DMAc/LiCl and product properties. **Bioresource Technology**, v.97, p.1696-1702, 2006.

ASM INTERNATIONAL. **Engineered Materials Handbook: Composites**. 4th ed. United States of America: ASM, v.1, p.983, 1993.

BAYOT, D.; DEVILLERS, M. Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V) **Coordination Chemistry Reviews**, v.250, p.2610-2626, 2006.

BILBA, K.; ARSEME, M. A.; OUENSANGA, A. Study of banana and coconut fibers: botanical composition, thermal degradation and textural observations, **Bioresource Technol.**, v.98, p.58-68, 2007.

BORGES, C. P. **Fabricação de membranas**. Apostila: Escola Latino Americana de Processos em Membranas, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1994

BORGIO, C. A.; GUSHIKEM, Y. Zirconium phosphate on cellulose fiber surface: preparation, characterization, and selective adsorption of Li⁺, Na⁺, and K⁺ from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.246, p.343-347, 2002

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso de bagaço-de-cana como adsorvente para remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 106 f. Dissertação de Mestrado –Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

BROWING, B. T., **Methods of Wood Chemistry**, New York: Interscience Publishers, p.395, 1963.

BRÍGIDA, A. I. S.; CALADO, V. M. A.; GONÇALVES, L. R. B.; COELHO, M. A. Z. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, v.79, p.832-838, 2010.

BROUSIUS, D. Natural fiber composite slowly take root. **Composite Technology**, p.32-37, v.1, 2006.

BRUQUE, S.; MARTINEZ-LARA, M.; MORENO-REAL, L.; JIMÉNEZ-LOPEZ, A.; CASAL, B.; RUIZ-HITZKY, E.; SANZ, J. Characterization of the interlayer water in niobyl phosphate hydrates by IR and NMR spectroscopies. **Inorg. Chem.** v.26, p.847-850, 1987.

CALLISTER, W. D. JR.; SOARES, S. M. S.; MIRANDA, P. E. V. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, p. 589, 2006.

CAMPOS, E. V.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, M. C.; CASTRO, S. C. Preparation and characterization of niobium oxide coated cellulose fiber. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.180, p.453-459, 1996.

CARVALHO, K. C. C., MULINARI, D. R., VOORWALD, H. J. C., CIOFFI, M. O. H. Chemical modification effect on the mechanical properties of HIPS/ coconut fibers composites. **BioResources**, v.5, p.1143-1155, 2010.

CBMM, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Nióbio: *Usos e Usuários*. Citado em 18 de dezembro de 2009. Disponível na internet:<UTL:http:www.cbmm.com.br/portug/surces/usesf-uses.htm>.

CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; MEIRELES, C. S. Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. **Carbohydrate Polymer**, v.69, p. 579-582, 2007.

CHERNORRUKOV, N. G.; ERGOROV, N. P.; MOCHALOVA, L. R. Some Crystalline Hydrate of niobium (V) orthophosphate. **Journal of Inorganic Chemistry**, v.23, p.1627-1629, 1978.

CUNHA, A. G.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D., NETO, C. P. Preparation and characterization of novel highly omniphobic cellulosic fibers organic-inorganic hybrid material. **Carbohydrate Polymers**, v.80, p. 1048-1056, 2010.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Em Celulose e Papel-Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica**; D'Almeida, M. L. O., coord.téc.; 2ª ed., SENAI/ IPT: São Paulo; v.1, Cap.3, 1988.

Da SILVA, A. L. R. D.; Gushikem, Y. Estudo da influência da celulose sobre a cristalização do hidróxido de titânio através de calcinação. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.6, p.309-315, 1996.

DEULIM, G. L.; DUSHIN, R. B.; KRRYLOV, V. N.; PITALEV, V. G.; POSPELOV, A. A.; CHKHLANTSEV, V. G. Influence heat treatment on the composition and properties-of amorphous niobium phosphate. translated from **Zhurnal Prikladnoi Chemistry**, v.26, p. 847-850, 1987.

DIAS, S. L. P; FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEM, Y.; BRUNS, R. E. Methylene blue immobilized on cellulose surfaces modified with titanium dioxide and titanium phosphate: factorial design optimization of redox properties. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v.531, p.141-146, 2002.

DIAS, S. L. P.; GUSHIKEM, Y.; RIBEIRO, E. S.; BENVENUTTI, E. V. Cobalt (II) hematoporphyrin IX and protoporphyrin IX complexes immobilized on highly dispersed titanium (IV) oxide on a cellulose microfiber surface: electrochemical properties and dissolved oxygen reduction study. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v.523, p.64-69, 2002.

DROBOT, D.; NIKISHINA, E.; LEBEDEVA, E.; NOVOSELOV, A.; YOSHIKAWA, A. Synthesis of complex oxide phases by using of low hydrated niobium and tantalum hydroxides. **Materials Research Bulletin**, v.43, p.1232-1238, 2008.

ESCOBAL, J.; MESA, J. L.; PIZARRO, J. L.; LEZAMA, L.; OLAZCUAGA, R.; ROJO, T. Hydrothermal synthesis, structural, spectroscopic and magnetic studies of a lamellar phosphate: $\text{Ba}(\text{MnPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. **Journal of Materials Chemistry**, v.9, p. 2691-2695, 1999.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood-Chemistry, Ultrastructure and Reactions**. New York: Walter de Gruyter, p.613, 1989.

FERREIRA JR, M. F. F.; MUNDIM, E. A. R.; RODRIGUES FILHO, G.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MARCOLIN, M.; ZENI, M. SEM study of the morphology of asymmetric cellulose acetate membranes produced from recycled agro-industrial residues: sugarcane bagasse and mango seeds. **Polym Bull**. DOI 10.1007/s00289-010-0346-2.

Geplacea "Atlas Del Bagazo de la Cana de Azúcar." México: Geplacea /PNUD, 1990.

GOUVEIA, D.; LOBO, F. A.; RODRIGUES FILHO, U. P.; DIAS FILHO, N. L.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H.; Preparação de membranas de acetato de celulose organomodificadas para adsorção dos íons $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ e $\text{Ni}(\text{II})$. **Quím. Nova**, v. 33, p. 1135-1140, 2010.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v.32, p.1500-1503, 2009.

GUIMARÃES, J.; WYPYCH, F.; SAUL, C. K.; RAMOS, L. P.; SATYANARAYANA, K. G. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v.80, p.130–138, 2010.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C. G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil, **Industrial Crops and Products**, v.30, p.407-415, 2009.

GUSHIKEM, Y.; TOLEDO, E. A. Preparation of Oxide Coated Cellulose Fiber em: Polymer Interfaces and Emulsions, Editor K. Esumi, **Surfactant Sciences Series** by Marcel Dekker, USA, 13, 509, 1999.

HAHN, R. B. Phosphate of niobium and tantalum. **J. Am. Chem. Soc.**, v.73, p.5091, 1951.

HILL, CALLUM. A. S. **Wood Modification: Chemical, Thermal and other Processes**. John Wiley, p.239, 2006.

HON, D. N. S. **Chemical Modification of Lignocellulosic Materials**. New York: Marcel Dekker, p.370, 1996.

HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K. **Membrane Handobook**, New York, USA, Van Nostrand Reinhold, 1992.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. 2005. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. 15p. Disponível em: <http://www.abratec.com.br/download/nomenclatura_anal_termica.pdf>. Acesso em: 20 maio de 2008.

JOAQUIM, A. P. Estudo das etapas de ativação no processo de benzilação da polpa de medula de bagaço de cana-de-açúcar. 78f. Dissertação de Mestrado-Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos. 2006.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p.343-364, 2008.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Quim. Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.

JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. **Polímeros-Ciência e Tecnologia**, v.1 p.136-141, 1999.

JORAJUR, R.; RAJVANSHI, A. K. Sugarcane leaf-bagasse gasifiers for industrial heating applications. **Biomass and Bioenergy** v.1313, p.141-146, 1997.

KARED, S. R. Cement-bonded composites from lignocellulosic wastes. **Construction and Building Materials**. v.24, p.1323-1330, 2010.

LAZARIN, A. M.; GUSHIKEM, Y. Nitrogen containing organosilicon bonded na Al₂O₃-cellulose acetate hybrid material: preparation, characterization and use for adsorption of Fe(III), Cu(II) and Zn (II) from ethanol solutions. **Journal Brazilian Chemical Society**. v.3, p.88-94, 2002.

LEITE, R. C. G.; COMIN, A.; JUNIOR, D. L. M; PEREIRA, E. S.; MITLAG, H.; QUEIROZ, S. R. Nióbio uma Conquista Nacional, p.57, 1998.

LIU, Y.; GUO, R.; GUO, X. Location of phenothiazine in sodium dodecyl O sulfate/N-pentanol/water microemulsions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 110, p. 784-790, 2006.

LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. Cellulose whiskers from Mulberry: A novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, v.76, p. 94-99, 2009.

LIU, H.; WU, Q.; ZHANG, Q. Preparation and properties of banana fiber reinforced composite based on high density polyethylene (HDPE) nylon-6 blends. **Bioresour. Technol.** v.100, p.6088-6097, 2009.

LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. **Advances in Chemistry Series**, v.38, p.117-132, 1963.

LONGO, J. M.; KIERKERGAAD, P. The crystal structure of NbOPO₄. **Acta Chemical**, v.20 p.72-78, 1966.

LÓPEZ, R. Alkaline surface modification of sugarcane bagasse. *Adv. Composite Mater*, v.9, p.99-108, 2000.

LUZ, S. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL`ARCO JR, A. P. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. **Composites: Part A**, v.38, p.1455-1461, 2007.

KLEMM, D.; PHILIPP, B. HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT , W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**. Weinheim: Wiley- VCH, v.1, p. 260, 1996.

MANO, B.; ARAÚJO, JR.; SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M-A. Polyolefin composites with curaua fibres: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimensions. **Composites Science and Technology**, v.70, p. 9-5, 2010.

MANO, E. B. E MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: EdgarBlucher, 2 ed.; 1999.

MANZANO, R. P.; FUKUSKIMA, R. S.; GOMES, J. D. F.; GARIPPO, G. Digestibilidade do bagaço de cana-de-açúcar tratado com reagentes químicos e pressão de vapor. **Rev. Bras. Zootec.**, v.29, p.1196-1204, 2000.

MALIYEKKAL, S. M.; LISHA, K. P.; PRADEEP, T. A novel cellulose manganese oxide hybrid material by in situ soft chemical synthesis and its application for the removal of Pb (II) from water. **Journal of Hazardous Material**. v.181, p. 986-995, 2010.

MARQUES, A. A. P., TITO, T.; PASCOAL NETO, C. Titanium dioxide/cellulose nanocomposite prepared by a controlled hydrolysis method. **Composite Science and Technology**, v.66, p.1038-1044, 2006.

MATTOSO, L. H. C. Conferência Internacional de Compósitos reforçados com Fibras Vegetais. **Polímeros -Ciências e Tecnologia**, v.2, p.16,1999.

MILANESE, A. C. **Caracterização compósitos de matrizes sintéticas e semi sintéticas reforçadas com fibras de sisal**. 124 f. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, São Paulo, 2008.

MOCHACZ, S.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Caracterização de fibras de sisal para utilização em compósitos poliméricos. Sulmat. Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, Joinville, SC, 2002.

MOHAN RAO, K. M.; MOHANA RAO, K. Extraction and tensile proprieties of natural fibers: vakka, date and bamboo. **Composite Structure**, v.7, p.288-295, 2007.

MOHANTY, A.K.; MISRA,M.; DRZAL, L. T. Natural Fibers, Biopolymers, and biocomposites. Taylor &Francis Group,LLC, Cap 2, p.39-97, 2005.

MONTEIRO, S. N.; AQUINO, R. C. M. P.; LOPES, P. D.; CARVALHO, E. A.; D`ALMEIDA, J. R. Comportamento mecânico e características estruturais de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas e alinhadas de curauá. **Revista Matéria**, v.11, p.197-2003, 2006.

MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P. Extraction of cellulosic and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v.15, p.149-159, 2008.

MOTHÉ, C; ARAÚJO, C. R. Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de curauá. **Polímeros**, v.14, p.274-278, 2004.

MULDER , M., Basic **Principles of Membranes Techonology**. Edition Academic Plublishers: 2^aed. Netherlands, 1997.

MULINARI, D. R., DA SILVA, G. J. P., and DA SILVA, M. L. C. P.; Adsorção de íons dicromatos nos compósitos celulose/ZrO₂.nH₂O, **Quím. Nova**, v.29, p.496-500, 2006.

MULINARI, D. R.; DA SILVA, G. L J. P.; RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato nos compósitos celulose/ZrO₂.nH₂O preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. **Cerâmica**, v. 53, p. 345-353, 2007.

MULINARI, D. R; DA SILVA, G. L J. P.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons dicromato nos compósitos celulose/ZrO₂.nH₂O preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. **Quím. Nova**, v. 29, p. 496-500, 2006.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C. P. CRUZ, T.G. ; SARON,C. Sugarcane bagasse cellulose/HDPE composites obtained by extrusion. **Composites Science and Technology**, v.69, p. 214-219, 2009.

MULINARI, D. R.; CRUZ, T. G.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C.; DA SILVA, M. L. C. P.; ROCHA, G. J. M. Image analysis of modified cellulose fibers from sugarcane bagasse by zirconium oxychloride. **Carbohydrate Research**, v.345, p.1865-1871, 2010.

MULINARI, D. R.;VOORWALD, H. J. C.,CIOFFI, M.O. H., ROCHA, G. J.; DA SILVA, M. L. C. P. Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and water absorption properties of sugarcane cellulose/HDPE composites. **BioResources**. v.5, p.661-671, 2010.

MULDER, M. **Basic principles of membranes technology**. 2nd. ed. Dordrecht, NL:Kluwer Academic Publishers. USA, 1996.

MUNGASAVALLI, D. P.; VIRARAGHAVAN, T.; JIN, Y.C. Biosorption of chromium from aqueous solutions by pretreated *Aspergillus Niger*: batch and column studies. **COLLOIDS AND SURFACES, A: PHYSICO-CHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS**, v.301, p.214-223, 2007.

NEUREITER, M.; DANNER, H. THOMASSER, C.; SAIDI, B.; BRAUN, R. Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Clifton, v.98, p.49-58, 2002.

ONÉSIPPE, C.; PASSE-COUNTRIN, N.; TORO, F.; DELVASTO, S.; BILBA, K.; ARSENE, M. A. Sugarcane bagasse fibres reinforced cement composites: Thermal considerations. **Composites: Part A**. v.41, p.549-556, 2010.

PADILHA, P. M., CAMPOS, J. T. S., MOREIRA, J. C., FEDERICI, C. C. Estudo das propriedades de troca iônica e/ou da celulose modificada. **Quím. Nova**, v.18, p.529, 1995.

PAIVA, J. M. F.; SILVA, S. P.; TANAKA, I. A.; TRINDADE, W. G.; ANGELUCCI, C. A. FROLLINI, E. Impact Strength of phenolic matrices reinforced with lignocellulosic material, In: Mattoso, L. H. C.; Leão, A.; Frollini, E.; EDS. **Natural Polymers and Composite**, v.1, p.460-468, 2000.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v.74, 69-80, 2000.

PANTOJA, J. L. R.; SADER, L. T.; DAMIANOVIC, M. H. R. Z.; FORESTI, E.; SILVA, E.L. Performance evaluation of packing materials in the removal of hydrogen sulphide in gas-phase biofilters: Polyurethane foam, sugarcane bagasse, and coconut fiber. **Chemical Engineering Journal**, v.158, p.441-450, 2010.

PAVAN, F. A.; FRANCISCO, M. S. P., LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of phosphoric acid oxide coated cellulose: preparation, characterization and ion exchange property. **J. Braz.Chem.**, v.16, p.815-820, 2005.

PARK, H.; MISRA, M.; DRZAL, L.; MOHANTY, A. Green nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: effect of eco-friendly triethyl citrate plasticizer. **Biomacromolecules** v.5, p.2281-2288, 2004

PEIXOTO, A. L. C.; DA SILVA, G. L. J. P.; DA SILVA, M. L. C. P. Efeito da temperatura na síntese de óxidos hidratados de nióbio e zircônio e adsorção de íons Ag^+ e Pb^{2+} . **Cerâmica** 2006, v.52, p. 249-254, 2006.

PEREIRA, C. A.; SCHNITZLER, E.; CARVALHO FILHO, M. A. DA SILVA. Estudo termoanalítico dos cafés in natura e processados. **Exatas Terras, Cienc. Agr. Eng.** v.11, p.61-66, 2005.

PEREIRA, P. H. F, DA SILVA, M. L. C. P.; Estudo da adsorção de surfactante catiônico na matriz inorgânica fosfato de nióbio hidratado, **Quim. Nova**, v. 32, p.7-11 2009.

ROCHA, G. J. M. Deslignificação de bagaço de cana-de-açúcar assistida por oxigênio. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 136p.

RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Quim. Nova**, v.32, p. 1206-1211, 2009.

ROMERO, L. L.; VIEIRA, J. O. W. M.; MARTINS, R. A.; MEDEIROS, L. A. R. **Fibras artificiais e sintéticas**. Relatório setorial. Jun. 1995. Disponível em: <<http://federativo.bndes.gov.br/conhecimento/relato/fibras.pdf>>. Acesso em: 23 jun. 2008.

RÍPOLI, C. C.; MOLINA JR., W. F.; RÍPOLI, M. L. C. Energy potential of sugar cane biomass in Brazil. **Scientia Agricola**, v.57, p. 677-681, 2000.

ROWELL, R. M. **Handbook of Wood chemistry and wood composites**. USA: CRC, p.487, 2005.

SAHA, P.; MANNA, S.; CHOWDHURY, S. R., SEN, R.; ROY, D.; Enhancement of tensile strength of lignocellulosic jute fibers by alkali-steam treatment. **Bioresource Technology**, v.101, p.3182-3187, 2010.

SAHA, B. C. Hemicellulose bioconversion. **Journal of Industrial microbiology and biotechnology**, v.30, p.271-291, 2003.

SANADI, A. R. Natural Fiber-Thermoplastic Composite: a Review In: LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. **Natural polymer and composites IV**. São Carlos, 409-415, 2002.

SANJUÁN, R.; ANZALO, J.; VARGAS, J.; TURRADO, R.; PATT, R. Morphological and chemical composition of pith and fibers from Mexican sugarcane bagasse. **Originals**, v.59, p. 447-450, 2001.

SHAIK, H. M; PANDARE , K. V; NAIR, G.; VARMA, A. J. Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates:Novel use of residual hemicellulose as plasticizer. **Carbohydrate Polymers**, v.76, p.23-29-2009.

SAID, A. EL-AZIZ. A.; LUDWICK, A. G.; AGLAN, H. A. Usefulness of raw bagasse for oil absorption: A comparison of raw and acylated bagasse and their components **Bioresour.Technol**, v. 100, p.2219-2222, 2009.

SANGTHONG, S.; PONGPRAYOON, T.; YANUMET, N. Mechanical property improvement of unsaturated polyester composite reinforced with admicellar-treated sisal fibers. **Composites: Part A**, v.40, p.687-694, 2009.

SAPUAN, S. M.; LEENIE, A.; HARIMI, M.; BERG, Y. K. Mechanical properties of woven banana fibres reinforced epoxy composites. **Materials and Design**, v.27, p.689-693, 2006.

SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPPAL, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Material Chemistry**, v.15, p.3559-3592, 2005.

SEGAL, L.; CREELY, J.; MARTIN JR., A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v.29, p.786-794, 1959.

SENE, L.; CONVERTI, A.; FELIPI, M. G. A.; ZILLI, M. Sugarcane bagasse as alternative packing material for biofiltration of benzene polluted gaseous streams: a preliminary study. **Bioresource Technology**, v.83, p.153-157, 2002.

SILVA, C. S., Departamento Nacional de Pesquisas Minerais/GO, Citado em 12 de dezembro de 2007 Disponível na internet na <URL: http://www.dnpm.gov.br/suma2005/NIOBIO_revisado.doc>.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S. Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, p. 27-32, 2007.

SIMKOVIC, I.; YADAV, MADHAV, P. Y.; ZALIBERA, M.; HICKS, K. B. Chemical modification of corn fiber with ion-exchanging groups. **Carbohydrate Polymers**, v.76, p.250-254, 2009.

SOLOMONS, G; FRYHLE, C. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 7^aed. 2002 400p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de análise instrumental**, Porto Alegre: Bookman, 5^aed. 2002.

STRANFORD, G. T.; CONDRATE, R. A. A raman spectral study of hydrate niobium phosphate (NbOPO₄) phase. **Journal of solid state chemistry**, v.76, p. 407-411, 1988.

STRATHAMAN, H.; GIORNO, L.; DRIOLI, E. **An introduction to membrane science and technology**, Consiglio Nazionale Delle Ricerche, Roma, Chap.1. 2006

TAGLIAFERRO, G. V.; SILVA, M. L. C. P.; SILVA, G. L. P. Influência do Agente Precipitante na Preparação do Óxido de Nióbio (V) Hidratado pelo Método da Precipitação em Solução Homogênea. **Quím Nova**, v.28, p.250-254, 2005.

THOMAS, R. J., Wood: formation and morphology In: GOLDSTEIN, I.S. **Wood - Structure and Composition**. New York: Marcel Dekker, p.7-47, 1991.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resistência ao Impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros-Ciência e Tecnologia**, v.2, p. 228-239, 2002.

TOLEDO, E. A. **Preparação e Caracterização de Compósitos de Celulose e Óxido de Antimônio.**, 76p. Tese de Doutorado, Universidade de Campinas, 1998

TOLEDO, E. A.; GUSHIKEM, Y.; CASTRO, S. C. Antimony (III) oxide on a cellulose fiber surface: preparation and characterization of the composite. **Journal of Colloid and interface Science**, v. 225, p.455-459, 2000.

TOSHI, B.; SAIKIA, C. N.; DASS, N. N. Homogeneous esterification of cellulose in the lithium chloride-N,N dimethylacetamide solvent system: effect of temperature and catalyst. **Carbohydrate Research**, v. 327, p.345-352, 2000.

TROEDEC, M.L.; SEDAN, D.; PEYRATOUT, C.; BONNET, J.P.; SIMITH, A.; GUINEBRETIRRE, R.; GLOAGUEN, V.; KRAUSZ, P. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres. **Composites: Part A**, v.39, p. 514-522, 2008.

UDDIN, M. J. CESANO, F., BONINO, F., BORDIGA, S., SPOTO, G., SCARANO, D.; ZECCHINA, A. Photoactive TiO₂ films on cellulose fibers: Synthesis and characterization, **J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry**, v.189, p.286-294, 2007.

VILELA, C.; FREIRE, C. S. R.; MARQUES, P. A. A. P.; TRINDADE, T.; PASCOAL NETO, C.; FARDIM, P. Synthesis and characterization of new CaCO₃/cellulose nanocomposites prepared by controlled hydrolysis of dimethylcarbonate. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p.1150-1156, 2010.

XU, Y.; WU, Q.; LEI, Y.; YAO, F. Creep behavior of bagasse fiber reinforced polymer composites. **Bioresource Technology, USA**, v. 101, p.3280-3286, 2010.

ZULUAGA, R.; PUTAUX, J. L.; CRUZ, J.; VÉLEZ, J.; MONDRAGON, I.; GAÑÁN, P. Effect of alkaline treatments on structural and morphological features. **Carbohydrate Polymers**, v.76, p. 51-59, 2009.

YOUNG, R. A. "Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications", in Lignocellulosic-Plastics Composites, Leão A. L.; Carvalho, and F. X.; Frollini, E. (eds.), USP and UNESP, Brazil, 1997.

WALLENBERGER, F. T.; WESTON, N. Natural Fibers, Plastics and Composites. Kluwer Academic Publishers, cap. 14, p.249-274, 2004.

9 ARTIGOS PUBLICADOS

1. PEREIRA, P. H. F.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C.; Da SILVA, M. L. C. P. Preparation and characterization of cellulose/ hydrous niobium phosphate hybrid. *BioResources* 5(2), p.1010-1021, 2010.

2. CRUZ, T. G.; PEREIRA, P. H. F.; Da SILVA, M. L. C. P.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C.; Quantitative microscopy of hydrous niobium phosphate into bleached cellulose. *Micron* 41, p. 402-411, 2010.

3. PEREIRA, P. H. F.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C.; Da SILVA, M. L.C.P. Novel cellulose/NbOPO₄.nH₂O material from sugarcane bagasse. *BioResources* 6(1), p.867-878, 2011.

4. PEREIRA, P. H. F.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C.; MULINARI, D. R.; LUZ, S. M.; Da SILVA, M. L.C.P. Sugarcane bagasse pulping and bleaching: thermal and chemical characterization. *BioResources* 6(3), p.2471-2482, 2011.