

## ADSORÇÃO DE ÍONS DICROMATO NOS COMPÓSITOS CELULOSE/ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O PREPARADOS PELOS MÉTODOS DA PRECIPITAÇÃO CONVENCIONAL E EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA

Daniella Regina Mulinari, Gilberto Luís J. P. da Silva e Maria Lúcia Caetano P. da Silva\*

Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, CP 116, 12600-000 Lorena - SP, Brasil

Recebido em 12/4/05; aceito em 9/8/05; publicado na web em 6/3/06

ADSORPTION OF DICHROMATE IONS ON THE CELLULOSE/ ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O COMPOSITE PREPARED BY THE METHODS OF CONVENTIONAL PRECIPITATION AND HOMOGENEOUS SOLUTION PRECIPITATION. This article describes the preparation and characterization of the cellulose/ hydrated zirconium oxide composites prepared by conventional precipitation (PC) and homogeneous solution precipitation (PSH) methods. The composite obtained by the PC method was prepared by using an ammonia solution as the precipitating agent, while the composite obtained by the PSH method was prepared by using urea as the precipitating agent. The adsorption of dichromate ions on the composites was studied using factorial design 2<sup>3</sup>. The variables were: initial concentration, agitation time and mass of the composite. The data obtained agree better for the composite obtained by the PC method.

Keywords: adsorption of dichromate ions; homogeneous solution precipitation; conventional precipitation.

### INTRODUÇÃO

A adsorção de ânions sobre suportes sólidos, modificados ou não, tem sido bastante estudada nos últimos anos, visando principalmente a remoção de metais presentes em meios aquoso ou não aquoso, como por ex. em águas de fontes tanto pontuais como difusas<sup>1,2</sup>.

Com isso, materiais híbridos (orgânicos/inorgânicos) têm sido preparados para aplicação em química ambiental, como por ex. no tratamento de efluentes<sup>3</sup>.

Dentre os diversos materiais suportes que possuem capacidade de adsorver ânions, a celulose apresenta propriedades interessantes, principalmente, por ser o biopolímero mais abundante da natureza<sup>4</sup>.

O bagaço de cana-de-açúcar é um resíduo agro industrial muito abundante no Brasil e pode ter mais de 40 diferentes aplicações<sup>5-7</sup>.

Uma das aplicações interessantes é a modificação química da celulose proveniente do bagaço de cana-de-açúcar com partículas de óxidos metálicos, com formação de compósitos Cel/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Cel = celulose; M = Ti(IV), Zr(IV), Nb(V), Sb(III) e Sb(V); x = 1 ou 2; y = 2, 3, ou 5)<sup>8</sup>.

Da Silva e colaboradores<sup>9,10</sup> estudaram a dispersão do óxido de titânio (IV) sobre a superfície da  $\alpha$ -celulose. Por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de difração de raios-X analisaram a mudança de morfologia e cristalinidade da celulose, observando que a interação do titânio com a celulose ocorre somente na superfície, com um decréscimo da cristalinidade, conforme a quantidade do óxido metálico incorporado à matriz.

Lazarin e colaboradores<sup>11</sup> pesquisaram a preparação do híbrido orgânico-inorgânico acetato de celulose/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificando posteriormente este híbrido com grupos organofuncionais do tipo (RO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>L(L=-NH<sub>2</sub>, -NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> e grupos imidazol). Observou-se que a quantidade de óxido incorporado a matriz é muita alta, em comparação ao material obtido usando fibra de celulose. O alto rendimento observado é devido ao método de preparação do acetato de celulose/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sendo que as partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são imobilizadas no interior da

matriz, enquanto que no caso da fibra de celulose, Cel/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a imobilização ocorre somente na superfície<sup>11,12</sup>.

Borgo e Gushikem<sup>8</sup> prepararam um compósito de fosfato de zircônio imobilizado sobre fibra de celulose e estudaram sua capacidade de trocar cátions Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>. Estudo de difração de raios-X padrão para o compósito Cel/ZrO<sub>2</sub>/fosfato mostrou reflexões em 2 $\theta$  (14,9; 16,6 e 22,8 °) típicos da fase cristalina da celulose. Nenhuma reflexão foi observada quanto à fase cristalina do fosfato de zircônio ou do ZrO<sub>2</sub> sobre a superfície da fibra.

O grupo de Novos Materiais do DEQUI/FAENQUIL vem desenvolvendo novos materiais que sejam capazes de adsorver preferencialmente o Cr(VI), visto que a determinação de cromo em águas e alimentos é de extrema importância, pois este metal é altamente tóxico<sup>13,14</sup>. Esses materiais são compósitos à base de celulose modificada oriunda do bagaço de cana-de-açúcar, sendo a superfície recoberta com óxido de zircônio hidratado.

O óxido de zircônio é um óxido anfótero com ponto de carga zero em pH igual a 6,7. Por isso para baixos valores de pH, adsorve exclusivamente ânions e seletivamente o ânion dicromato, espécie de Cr(VI) predominante em meio ácido<sup>15-17</sup>.

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar os compósitos celulose branqueada/óxido de zircônio hidratado obtidos pelo método da precipitação convencional e precipitação em solução homogênea para posterior adsorção de íons dicromato sobre os compósitos obtidos utilizando o planejamento fatorial simples (2<sup>3</sup>), usando como variáveis a concentração inicial de íons dicromato, tempo de agitação e a massa do trocador.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Preparação da celulose branqueada

A celulose branqueada foi obtida tratando-se o bagaço de cana-de-açúcar com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% (reator de 350 L a 120 °C, 10 min), com a finalidade de separar as pentosanas. A celulignina obtida foi deslignificada com solução NaOH 1% (reator de 350 L a 100 °C, 1 h) obtendo-se a polpa bruta e, em seguida, branqueada com hipoclorito de sódio. Uma vez obtida a celulose branqueada, esta foi seca em uma estufa à 50 °C por 12 h<sup>18</sup>.

\*e-mail: mlcaetano@dequi.fcenquil.br

### Preparação do óxido de zircônio hidratado pelo método da precipitação convencional (PC)

Pesaram-se 5 g de ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O, que foi solubilizado em 100 mL de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> em um béquer de 500 mL. Adicionou-se lentamente à solução anterior, gota-a-gota utilizando uma bureta, uma solução aquosa de amônia (3:1, 30 mL de água deionizada/10 mL amônia concentrada), até se obter um pH = 10. A solução resultante foi deixada em digestão durante 5 h. A seguir, filtrou-se mediante vácuo e lavou-se com várias porções de água deionizada até a ausência completa de íons cloreto no líquido filtrado. O sólido resultante foi secado em estufa a 50 °C durante 20 h e, em seguida, triturado.

### Preparação do óxido de zircônio hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea (PSH)

O óxido de zircônio hidratado foi preparado conforme método desenvolvido por Silva e colaboradores<sup>19</sup>.

### Preparação do compósito Cel/ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O pelo método PC

O compósito Cel/ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O foi preparado pela dissolução de 2 g de ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O em 100 mL de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. A esta solução, foram adicionados 5 g de celulose branqueada, ficando em repouso por 24 h. O compósito foi preparado pela adição de solução aquosa de amônia (3:1, 30 mL de água deionizada/10 mL amônia concentrada), com agitação, até pH = 10. A solução ficou em digestão durante 5 h. Filtrou-se à vácuo, lavou-se com várias porções de água deionizada, até a ausência de íons cloretos no líquido filtrado. Secou-se em estufa a 50 °C por 12 h.

### Preparação do compósito Cel/ ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O pelo método PSH

O compósito Cel/ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O foi preparado pela dissolução de 2 g oxicleto de zircônio em meio ácido com solução de HCl (0,5 mol L<sup>-1</sup>) em um béquer de 500 mL. Após solubilização de todo material foi adicionada a esse meio 5 g de celulose, ficando em repouso por 24 h. Posteriormente foram adicionados 20 g de uréia (agente precipitante) e, em seguida, aqueceu-se o sistema à 90 °C para que por decomposição gerasse hidroxilas no meio reacional, para formação do óxido metálico hidratado. O aquecimento foi mantido por 5 h para digestão. O material então foi filtrado à vácuo, lavado com água deionizada até ausência de íons cloretos no líquido filtrado e seco em estufa a 50 °C por 24 h.

### Adsorção dos íons dicromato nos compósitos

A adsorção de íons dicromato nos compósitos obtidos foi feita em meio ácido utilizando o planejamento fatorial simples 2<sup>n</sup>, sendo n = 3 ( números de variáveis) e 2 o número de níveis, resultando em uma condição de 2<sup>3</sup> = 8 experimentos<sup>20,21</sup>. As variáveis estudadas foram concentração inicial dos íons dicromato, tempo de agitação e massa do trocador. A Tabela 1 mostra a matriz com 8 experimentos, onde foram estudadas as 3 variáveis.

Os níveis dos fatores que foram utilizados nos experimentos estão mostrados na Tabela 2. Após a adsorção dos íons dicromato nos compósitos foi efetuada análise por espectrofotometria de absorção no UV-Visível, usando equipamento da marca FEMTO modelo 600, comprimento de onda de 420 nm, e o material compósito/Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> foi posteriormente caracterizado. Em seguida, foi realizada análise estatística dos dados obtidos utilizando-se o programa "Statistic", a fim de verificar a significância dos fatores experimentais.

### Caracterização dos materiais preparados

As técnicas empregadas na caracterização dos materiais antes e após a troca iônica foram termogravimetria, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e medida de área superficial. Para termogravimetria foi usada termobalança da marca Shimadzu, modelo TGA-50, com razão de aquecimento de 20 °C/min, em fluxo de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 40 a 800 °C. Os difratogramas de raios-X foram obtidos em difratômetro da marca Rich Seifert, com fonte de radiação de CuKα, 30 kV, 40 mA, varredura 0,05 (2θ)/5 s para valores de 2θ entre 10 a 70 °. As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura LEO1450 VP à baixo vácuo, usando elétrons retroespalhados para a celulose e para os compósitos e elétrons secundários para os óxidos. A determinação das áreas superficiais dos materiais preparados foi realizada em analisador de adsorção gasosa, marca Quantachrome modelo NOVA 1000, por meio de medidas de adsorção em atmosfera de nitrogênio. As condições de pré- tratamentos foram de 50 °C por 3 h.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no planejamento fatorial para adsorção dos íons dicromato nos compósitos foram satisfatórios, indicando que o compósito obtido pelo método PC apresentou melhor resultado (6,45. 10<sup>-3</sup> mol do íon. g<sup>-1</sup> do trocador), conforme mostra a Tabela 3.

Observando as Tabelas de 1 a 3, verifica-se que o efeito da massa do trocador é um fator extremamente significativo. Isto pode ser comprovado empregando-se análise estatística dos dados.

As estimativas dos efeitos, os erros-padrão e o teste t de Student para a resposta da capacidade de adsorção com o íon dicromato obtidos nos experimentos são apresentados na Tabela 4 e Figura 1.

Os resultados da análise estatística confirmam o efeito da massa do trocador. Pode-se notar pela Tabela 4 que o efeito da concentração de íons dicromato foi negativo e estatisticamente significativo. Por outro lado, o efeito do tempo de agitação não foi significativo estatisticamente.

Para confirmar ainda mais este efeito, analisando a Figura 1 verifica-se que o efeito do tempo de agitação não influenciou na adsorção dos íons dicromato nos compósitos.

**Tabela 1.** Matriz de planejamento experimental segundo planejamento fatorial simples 2<sup>3</sup>, com repetição

Experimentos	Níveis das Variáveis		
	Concentração de Íons	Tempo de Agitação	Massa do Trocador
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

**Tabela 2.** Níveis dos fatores para planejamento fatorial simples 2<sup>3</sup>

Fatores	Níveis	
	-1	+1
Concentração de Íons (mol L <sup>-1</sup> )	0,1	0,2
Tempo de Agitação (min)	20	40
Massa do Trocador (g)	0,1	0,2

**Tabela 3.** Resultado do planejamento fatorial para adsorção de íons dicromato nos compósitos

Experimento	Método PC		Método PSH	
	Quantidade adsorvida/ g do material ( $10^{-3}$ )	% de íons adsorvidos	Quantidade adsorvida/ g do material ( $10^{-3}$ )	% de íons adsorvidos
1A	3,78	7,75	3,1	6,15
1B	3,78	7,75	3,1	6,15
2A	6,7	6,95	5,4	5,3975
2B	6,7	6,95	4,85	4,85
3A	3,51	7,5715	4,1	8,2
3B	2,47	5,285	4,1	8,2
4A	2,96	3	5,95	5,95
4B	2,96	3	6,49	6,4975
5A	2,9	11,615	1,23	4,95
5B	2,9	11,615	1,32	5,305
6A	5,17	10,6375	1,54	3,085
6B	5,17	10,6375	0,6	1,2125
7A	6,45	26,73	1,24	4,95
7B	6,45	26,73	1,24	4,95
8A	0,96	1,95	1,54	3,085
8B	0,96	1,95	0,6	1,2125

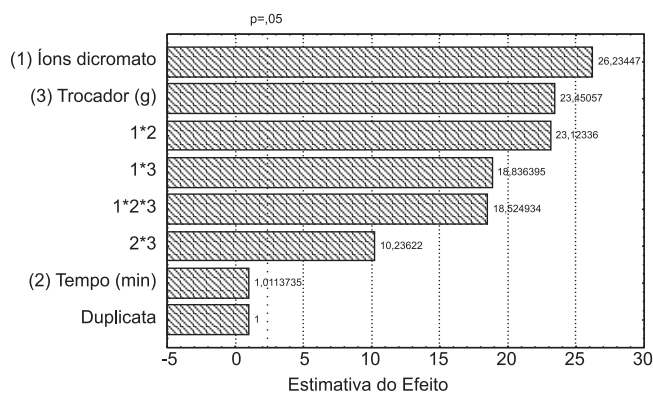
**Tabela 4.** Estimativas dos efeitos, os erros-padrão e o teste t de Student para a resposta da capacidade de adsorção com o íon dicromato

Efeitos	Estimativas	Erros-padrão	$t_{\text{calc}}$ (p)
Média	9,38	0,14	0,000000
A: Concentração de íons dicromato	-7,5	0,285	0,000000
B: Tempo de agitação	0,29	0,285	0,345512
C: Massa do trocador	6,7	0,285	0,000000
AB	-6,6	0,285	0,000000
AC	-5,38	0,285	0,000000
BC	2,92	0,285	0,000018
ABC	-5,29	0,285	0,000000

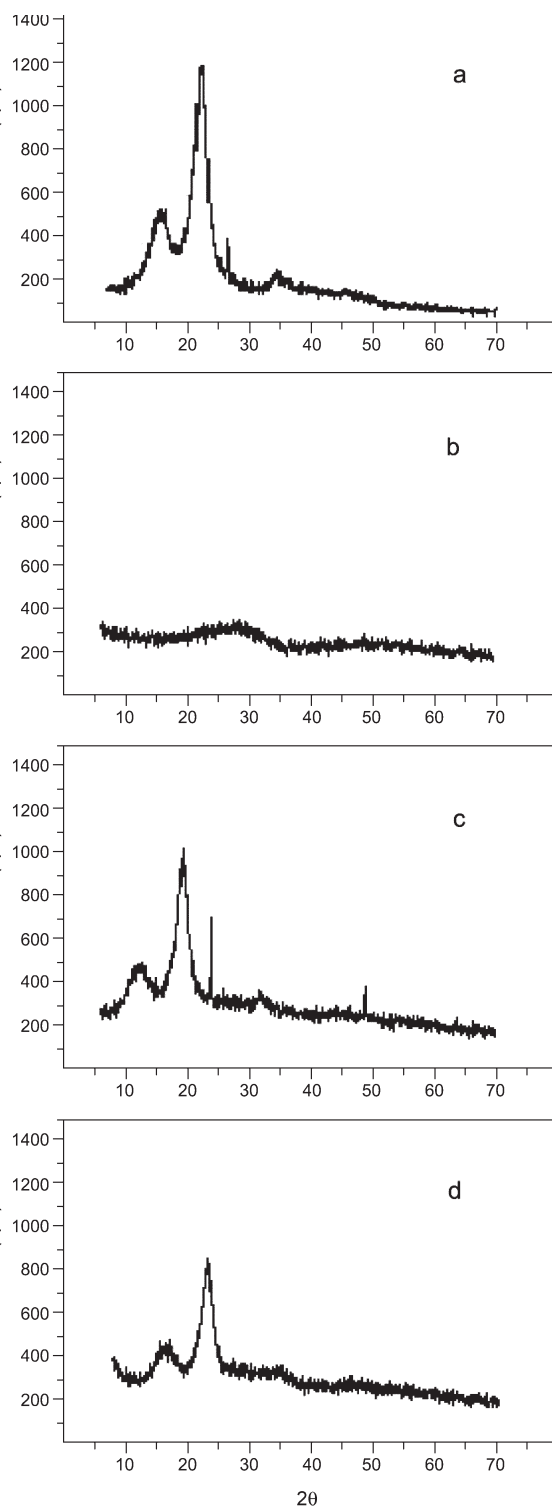
Com base no melhor resultado fez-se a caracterização dos materiais. Por meio das análises por difração de raios-X, pôde-se observar que o óxido de zircônio hidratado mostra característica de material amorfo, sem reflexões definidas, diferente da celulose branqueada que mostra característica de material cristalino, com reflexão intensa. Segundo D'Almeida<sup>22</sup>, a análise por raios-X da celulose mostra que as fibras são constituídas de regiões cristalinas (altamente ordenadas) e amorfas (desordenadas). Estas regiões não possuem fronteiras bem definidas, mas parece haver uma transição de um arranjo, no qual estas cadeias apresentam uma orientação menor. Na região cristalina, a fibra tem maior resistência à tração, ao alongamento e à solvatação (absorção do solvente). Com isso, observou-se que ao recobrir a celulose branqueada com  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , houve uma progressiva redução da cristalinidade, que pode ser atribuída ao caráter amorfo do  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Comportamento semelhante foi descrito por Da Silva e Gushikem<sup>9</sup> na preparação do compósito celulose/hidróxido de titânio. Notou-se que após a adsorção dos íons dicromato no compósito Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  também houve redução da intensidade das reflexões de celulose (Figura 2).

A partir das curvas de análise térmica (Figura 3) pode-se calcular a percentagem de resíduo nos compósitos, conforme mostrado na Tabela 5.

Observou-se que a percentagem de resíduo no compósito (Ta-

**Figura 1.** Pareto do teste t para o intervalo de confiança de 95%**Tabela 5.** Resultados das curvas termogravimétricas dos materiais, com as perdas de massa (m), nos respectivos intervalos de temperatura ( $\Delta T$ ), as temperaturas de perda obtidas pela curva diferencial (dm) e seus respectivos resíduos (R)

Material	m (%)	$\Delta T$ (°C)	dm (°C)	R (%)
Celulose	4,52	40-200	59,6	5,3
	0,94	200-300	381,80	
	81,18	300-500		
	8,07	500-800		
$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	18,78	40-200	125,8	75,33
	3,38	200-300		
	1,96	300-500		
	0,55	500-800		
Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6,96	40-200	66,1	12,54
	2,27	200-300	339,0	
	70,83	300-500		
	7,4	500-800		
Cel/ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	32	40-200	72,87	18,6
	12	200-300	168,80	
	17	300-500	490,38	
	20,4	500-800	661,47	

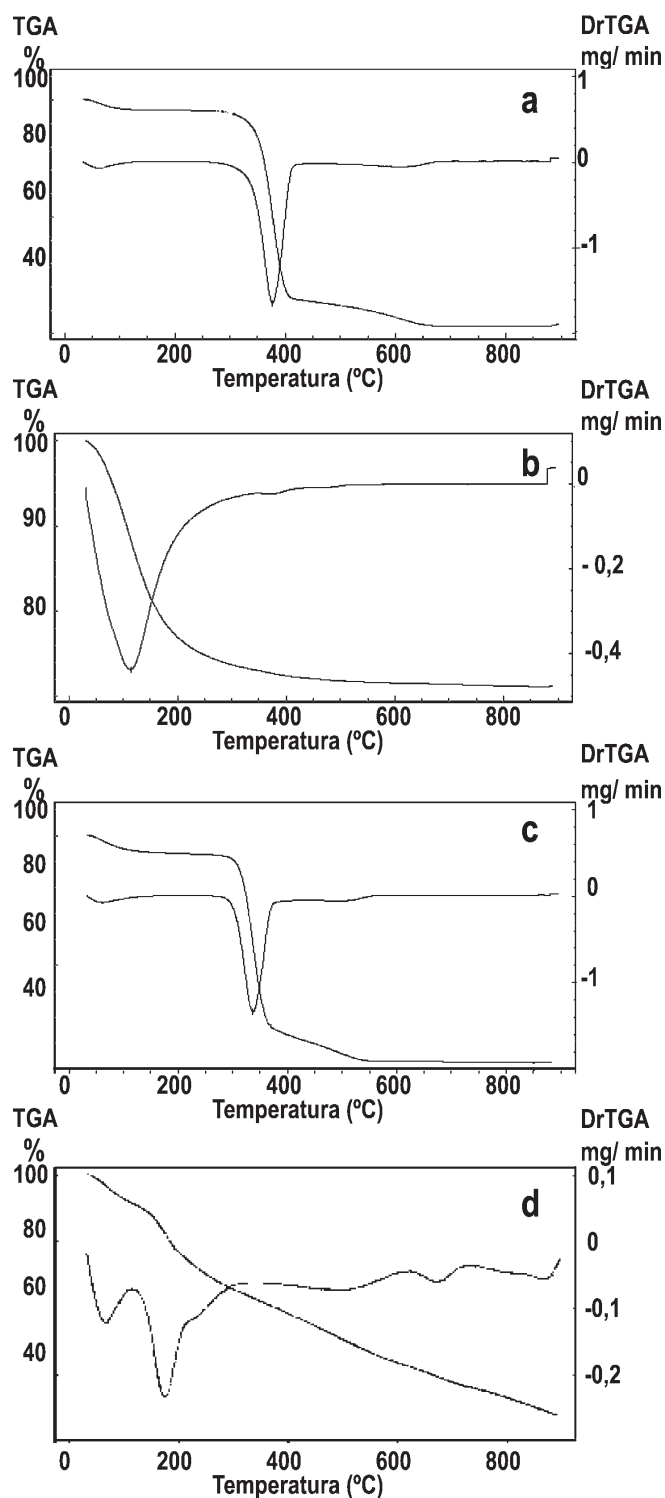


**Figura 2.** Difratomogramas de raios-X: (a) Celulose Branqueada; (b) ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O PC; (c) Compósito Cel/ ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O PC; (d) Compósito Cel/ ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O/ Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup>

bela 5) aumentou com respeito à celulose pura caracterizando a presença de ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O. No entanto, notou-se um aumento residual no compósito Cel/ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O/Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup> de 6,06% em relação ao compósito Cel/ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O.

A micrografia da celulose branqueada (Figura 4a) mostra que a fibra apresenta forma cilíndrica, enquanto o óxido se apresenta como um aglomerado (Figura 4b).

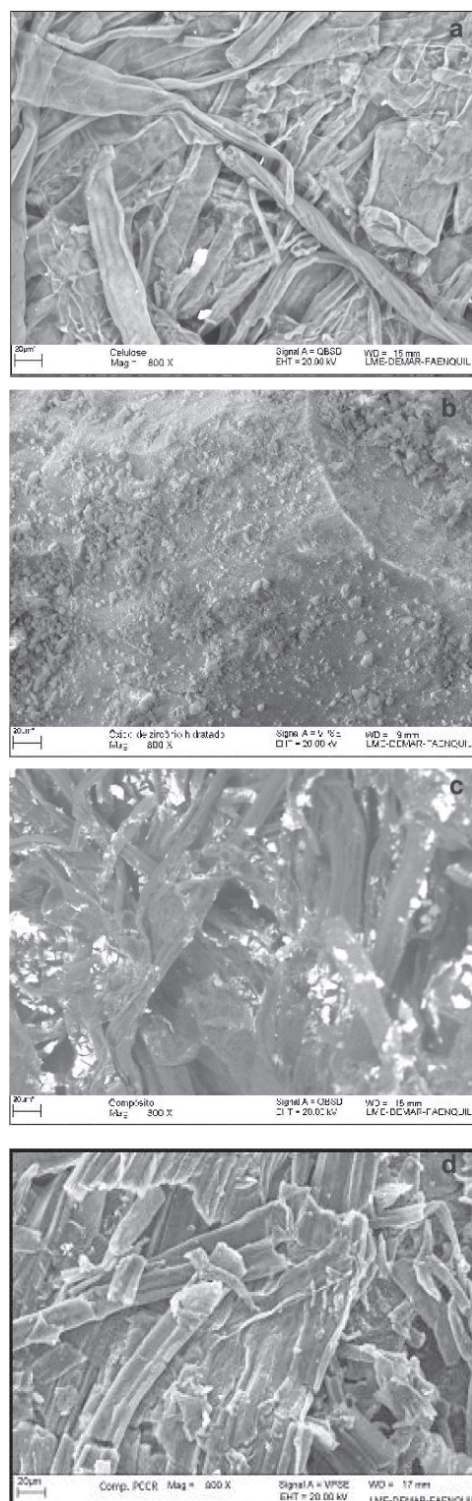
A micrografia apresentada na Figura 4c mostra que o recobrimento do óxido de zircônio hidratado sobre a celulose ocor-



**Figura 3.** Curvas de análise térmica: (a) Celulose Branqueada; (b) ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O PC; (c) Compósito Cel/ ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O PC; (d) Compósito Cel/ ZrO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O/ Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup>

reu de forma heterogênea. A micrografia da Figura 4d mostra o compósito após adsorção de íons dicromato. A presença de íons dicromato dispersos ao longo das fibras pôde ser confirmado pelo espectro de EDS (Figura 5).

As medidas das áreas superficiais mostraram que o compósito obtido pelo método PC (36,1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) apresentou maior área superficial que o compósito obtido pelo método PSH (25,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Isto pode ser comprovado pela melhor adsorção de íons dicromato no compósito obtido pelo método PC (Tabela 3).

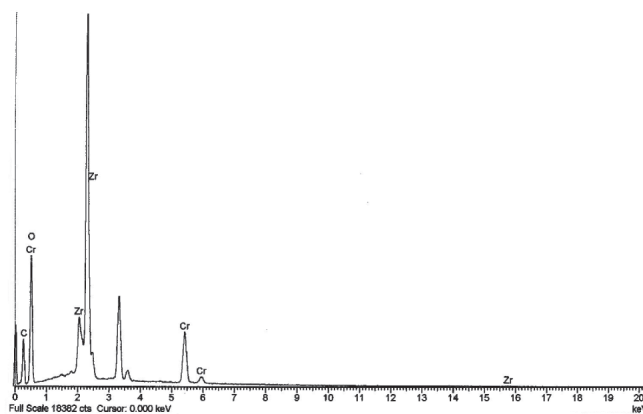


**Figura 4.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura: (a) Celulose, (b)  $ZrO_2.nH_2O$  (PC), (c) Compósito  $Cel/ZrO_2.nH_2O$  (PC) e (d) Compósito  $Cel/ZrO_2.nH_2O/Cr_2O_7^{2-}$  (PC)

## CONCLUSÕES

Os difratogramas de raios-X evidenciaram que houve um recobrimento da celulose branqueada pelo óxido de zircônio hidratado e a posterior fixação dos íons dicromato na superfície foi confirmada pela microscopia eletrônica de varredura acoplado a um EDS.

A termogravimetria comprovou que o  $ZrO_2$  estabilizou a celu-



**Figura 5.** Espectro EDS obtido a partir do compósito  $Cel/ZrO_2.nH_2O/Cr_2O_7^{2-}$  (PC)

lose branqueada e que houve adsorção de íons dicromato sobre o compósito.

Os resultados obtidos pelo planejamento de experimento fatorial  $2^3$  mostraram que o efeito da concentração de íons dicromato e da massa do trocador foram significativos, enquanto que o tempo de agitação não.

Pelos resultados acima, pode-se afirmar que o compósito  $Cel/ZrO_2.nH_2O$  amorfo se comportou como um bom trocador de íons dicromato, sendo o compósito obtido pelo método PC o de melhor resposta.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Kubota, L. T.; Moreira, J. C.; Gushikem, Y.; *Analyst* **1989**, *114*, 1385.
- Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; Moreira, J. C.; *Analyst* **1991**, *116*, 281.
- Padihla, P. M.; Campos, J. T. S.; Moreira, J. C.; Federici, C. C.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 529.
- Gushikem, Y.; Toledo, E. A. Em *Preparation of Oxide Coated Cellulose Fibers in Polymer Interfaces and Emulsions*; Esumi, K., ed.; Marcel Dekker: New York, 1999, cap. 13.
- Pandey, P. M.; Soccol, C. R.; Nigam, P.; Soccol, V. T.; *Bioresour. Technol.* **2000**, *74*, 69.
- Sene, L.; Converti, A.; Felipe, M. G. A.; Zilli, M.; *Bioresour. Technol.* **2002**, *83*, 153.
- Jorapur, R.; Rajvanshi, A. K.; *Biomass and Bioenergy* **1997**, *13*, 141.
- Borgo, C. A.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *246*, 343.
- da Silva, L. R. D.; Gushikem, Y.; *An. Assoc. Bras. Quim.* **2001**, *50*, 166.
- da Silva, L. R. D.; Gushikem, Y.; Gonçalves, M. C.; Filho, U. P. R.; Castro, S. D.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58*, 1669.
- Lazarin, A.; Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 88.
- Lazarin, A. M.; Borgo, C. A.; Gushikem, Y.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 499.
- Amorim, W. B.; Hayashi, A. M.; Pimentel, P. F.; Da Silva, M. G. C.; *Brazilian J. of Chemical Engineering* **2003**, *20*, 283.
- Tavares, T. M.; Carvalho, F. M.; *Quim. Nova* **1992**, *15*, 147.
- Inoue, Y.; Yamazaki, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 891.
- Peixoto, C. R. M.; Gushikem, Y.; Bacan, N.; *Analyst* **1992**, *117*, 1029.
- Strelko, V. V.; Khainakov, S. A.; Kvashenko, A. P.; Belyakov, V. N.; Bortun, A. I.; *J. Appl. Chem.* **1988**, *61*, 1922.
- Rocha, G. J. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Carlos, Brasil, 2000.
- Silva, G. L. J. P.; Silva, M. L. C. P.; Caetano, T.; *Mater. Res.* **2002**, *2*, 149.
- da Silva, L. R. D.; Filho, U. P. R.; Peixoto, C. R. M.; Gushikem, Y.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 337.
- Lazarin, A. M.; Borgo, C. A.; Gushikem, Y.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 499.
- 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, 1988, vol. 1, cap. 3.