

PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Cd(II), Cr(III), Cu(II) E Ni(II) EM COLUNA CONTENDO OXICELULOSE

Pedro de Magalhães PADILHA*
Cilene do Carmo FEDERICI**
Joaquim Theodoro de SOUZA CAMPOS**
José Celso MOREIRA**

■ **RESUMO:** Utilizou-se a oxixelulose (OXICEL) como fase estacionária em uma coluna cromatográfica na pré-concentração dos cátions Cd(II), Cr(III), Cu(II) e Ni(II). Verificou-se que a utilização de 5,0 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl recupera praticamente 100% dos cátions adsorvidos na coluna empacotada com OXICEL, conseguindo-se um fator de enriquecimento de 10 vezes, na concentração dos cátions Cd(II), Cr(III), Cu(II) e Ni(II).

■ **PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção; oxixelulose; pré-concentração.

Introdução

Em razão da toxicidade que certos metais denominados pesados (Cd, Hg, Cr, Pb etc.) apresentam para os seres vivos,^{1,14} é necessário um controle rígido de suas presenças, por exemplo, em águas naturais. Normalmente esses metais produzem contaminação em níveis de traços, o que torna necessário proceder a uma etapa de pré-concentração antes de quantificá-los, para aumentar a sensibilidade do método analítico utilizado em suas determinações.

Nos últimos anos, a adsorção de cátions metálicos sobre suportes sólidos, modificados ou não, tem sido bastante estudada visando principalmente a pré-concentração de metais em meio aquoso e não aquoso.^{5,6,9,11} A celulose apresenta propriedades interessantes como material adsorvente de cátions metálicos, principalmente porque permite que sua superfície seja modificada por processos químicos não complicados e de baixo custo, com o que se consegue aumentar a sua capacidade de troca iônica.^{8,12}

* Departamento de Química - Instituto de Biociências - UNESP - 13610-000 - Botucatu - SP - Brasil.

** Departamento de Química Analítica - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

Neste trabalho descreve-se a aplicação da oxixelulose (derivado da celulose) como fase estacionária de uma coluna cromatográfica e a sua utilização na pré-concentração dos cátions Cd(II), Cr(III), Cu(II) e Ni(II) em meio aquoso.

Material e método

Reagentes

- Oxixelulose (OXICEL), preparada tratando-se 5,0 g de celulose microcristalina AVICEL MERCK com 100 mL de uma solução aquosa a 5% (m/v) de permanganato de potássio em meio neutro e na ausência de luz, apresentando área superficial específica de $1,74 \pm 0,05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e com $0,042 \pm 0,09 \text{ mmols g}^{-1}$ de grupos carboxílicos presentes em sua estrutura.
- Cloreto de cádmio(II) hemipentaidratado Aldrich.
- Cloreto de crômio(III) hexaidratado Aldrich.
- Cloreto de cobre(II) diidratado Carlo Erba.
- Cloreto de níquel(II) hexaidratado Aldrich.
- Indicador alaranjado de xilenol Merck.
- EDTA dissódico diidratado Merck.
- Hexametilenoetetramina Merck.

Determinação da área superficial específica da OXICEL

Foi feita utilizando-se o método BET⁴ e o equipamento da Micromeritics ASAP-200.

Determinação dos grupos carboxílicos na OXICEL

Foi feita por titulação condutométrica com NaOH aquoso.¹⁰

Experimentos de adsorção

Determinou-se a capacidade máxima de adsorção da OXICEL, utilizando-se o método de adsorção em batelada.¹¹ Diferentes alíquotas de soluções $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos cloretos metálicos, padronizadas por titulação complexométrica com Na_2EDTA utilizando-se alaranjado de xilenol como indicador metalocrômico,⁷ foram diluídas a 50 mL em balões volumétricos e transferidas para frascos termostatizados a 298 K. Adicionou-se em seguida, a cada solução, 100 mg de OXICEL e mantiveram-se os sistemas em suspensão durante 60 minutos, com agitação mecânica. Após decorrido o tempo determinado, separou-se a OXICEL por centrifugação e determinaram-se as

concentrações das soluções sobrenadantes por titulação complexométrica com Na_2EDTA .⁷ A quantidade de cátion metálico adsorvido na OXICEL foi calculada utilizando-se a Equação 1.

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{m} \quad \text{Equação 1}$$

onde N_a representa a quantidade inicial do cátion metálico presente na solução, N_s a quantidade final do cátion metálico na solução em equilíbrio com a fase sólida, m a massa de OXICEL utilizada e N_f a quantidade de cátion metálico retido pela OXICEL.

Pré-concentração dos cátions metálicos

Esses experimentos foram feitos utilizando-se uma coluna de vidro de diâmetro interno 0,80 cm e 16 cm de altura, acoplada a uma torneira de duas vias. Preencheu-se a coluna com 2,00 g de OXICEL suspensa em 50 mL de água destilada. Ligou-se a coluna a uma bomba peristáltica e, com fluxo de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$, lavou-se a coluna com 50 mL de ácido clorídrico $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ e, em seguida, com água destilada até a completa eliminação dos íons cloretos.¹³ Passou-se pela coluna uma alíquota de 50 mL de uma solução aquosa contendo $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ dos cátions Cd(II), Cr(III), Cu(II) e Ni(II) (solução preparada por diluição das soluções estoques $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ desses cátions), deixando-se esta solução circular pela coluna com fluxo de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$. Lavou-se a coluna com 50 mL de água destilada, e passaram-se a seguir 5, 10, 15, 20 e 25 mL de solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico, para eluir os cátions metálicos adsorvidos na coluna com OXICEL. Todos os eluatos obtidos após a percolação dos cátions metálicos foram recolhidos separadamente.

A coluna com OXICEL foi regenerada passando-se 50 mL de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e, em seguida, água destilada até a completa eliminação dos íons cloretos.¹³

A concentração dos cátions metálicos nos eluatos recolhidos foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando-se um equipamento da Varian-Intralab AA-1475 e os comprimentos de onda correspondentes às raízes de ressonância de maior sensibilidade dos cátions Cd(II), Cr(III), Cu(II) e Ni(II).^{2,3}

Nessas mesmas condições descritas, foram realizados experimentos utilizando-se como eluente soluções de ácido clorídrico 0,25, 0,50 e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$.

Resultado e discussão

Experimentos de Adsorção

Os resultados obtidos nos experimentos de adsorção dos cátions Cd(II), Cr(III), Cu(II) e Ni(II) são mostrados na Figura 1 por isoterimas de adsorção. Nessas isoterimas,

pré-concentração dos cátions metálicos

Os experimentos de pré-concentração e recuperação dos cátions Cd(II), Cr(III), Cu(II) e Ni(II), utilizando-se o método de coluna, foram realizados procurando-se eluir a maior quantidade possível dos cátions adsorvidos na coluna empacotada com OXICEL com o menor volume possível de eluente. Os resultados obtidos nesses experimentos são mostrados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Pré-concentração e recuperação dos cátions metálicos utilizando-se o método de coluna e soluções de ácido clorídrico como eluente

Concentração de HCl mol L ⁻¹	Volume de HCl-mL	% de eluição dos cátions metálicos			
		Cd(II)	Cr(III)	Cu(II)	Ni(II)
0,10	5,0	58,20 ± 0,8	0,00*	46,60 ± 0,6	39,3 ± 0,7
	10,0	87,60 ± 0,9	26,40 ± 0,9	79,20 ± 0,7	51,60 ± 0,5
	15,0	99,70 ± 0,6	47,10 ± 0,8	99,60 ± 0,8	66,70 ± 0,6
	20,0	0,00	56,70 ± 0,6	0,00	85,40 ± 0,6
	25,0	0,00	66,40 ± 0,9	0,00	93,60 ± 0,7
0,25	5,0	99,60 ± 0,6	27,50 ± 0,8	82,60 ± 0,4	74,40 ± 0,3
	10,0	0,00	46,40 ± 0,6	94,70 ± 0,5	86,20 ± 0,4
	15,0	0,00	68,20 ± 0,8	99,80 ± 0,4	99,60 ± 0,5
	20,0	0,00	86,70 ± 0,7	0,00	0,00
	25,0	0,00	92,20 ± 0,6	0,00	0,00
0,50	5,0	99,70 ± 0,4	46,90 ± 0,3	99,60 ± 0,5	99,30 ± 0,4
	10,0	0,00	66,40 ± 0,4	0,00	0,00
	15,0	0,00	87,20 ± 0,7	0,00	0,00
	20,0	0,00	98,30 ± 0,6	0,00	0,00
	25,0	0,00	0,00*	0,00	0,00
1,00	5,0	99,80 ± 0,4	99,20 ± 0,3	99,50 ± 0,3	99,70 ± 0,5
	10,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	15,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	20,0	0,00	0,00	0,00	0,00
	25,0	0,00	0,00	0,00	0,00

* Abaixo da sensibilidade da técnica EAA.

o termo Nf refere-se ao número de mol do cátion metálico adsorvido por grama de OXICEL, o termo C representa a concentração final das soluções dos cátions metálicos em mmol L⁻¹ após ter atingido o equilíbrio de adsorção. Analisando-se as isotermas de adsorção, encontram-se os seguintes valores para a capacidade máxima de adsorção da OXICEL (N_{fmax}) em mol g⁻¹: Cd(II) - 0,023; Cr(III) - 0,041; Cu(II) - 0,038 e Ni(II) - 0,035.

Comparando-se os valores de N_{fmax} obtidos com o número de sítios ativos (grupos carboxílicos) determinados para a OXICEL, verifica-se que a quantidade máxima de cátions adsorvidos está próxima do número de sítios ativos da OXICEL (0,042 mmol g⁻¹). Como foi verificado um decréscimo no pH das soluções dos cátions metálicos após os experimentos de adsorção, pode-se sugerir que os cátions Cd(II), Cr(III), Cu(II) e Ni(II) devem ligar-se quimicamente aos grupos carboxílicos da OXICEL, pelo mecanismo de troca iônica, caracterizando um processo exclusivo de quimissorção.

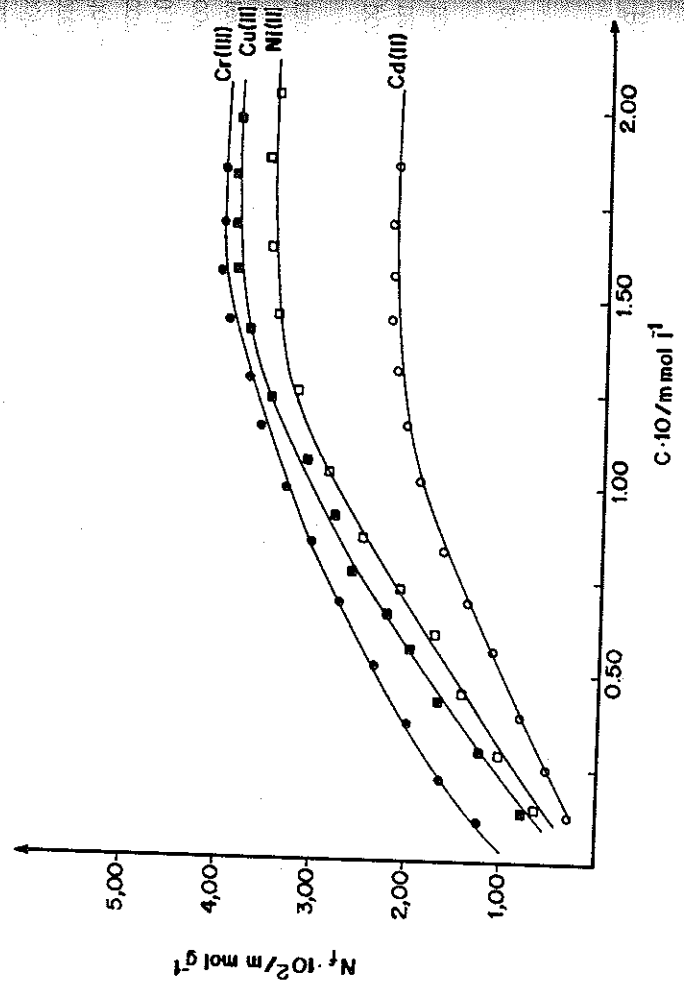


FIGURA 1 - Isotermas de adsorção dos cátions Cd(II), Cr(III), Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa a 298 K.

Tabela 2 - Concentração dos cátions metálicos após eluição com 5,0 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹

Cátion	Concentração inicial do cátion em mg L ⁻¹	Concentração do eluente em mg L ⁻¹
Cd(II)	0,50*	4,98 ± 0,4
Cr(II)	0,50*	4,96 ± 0,3
Cu(II)	0,50*	4,97 ± 0,3
Ni(II)	0,50*	4,98 ± 0,5

* Volume = 50,0 mL.

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que com 15-20 mL de ácido clorídrico 0,10 mol L⁻¹ é possível eluir praticamente 100% dos cátions Cd(II) e Cu(II), não se obtendo o mesmo resultado para Cr(III) e Ni(II), cujas porcentagens de eluição são, respectivamente, 66,40% e 93,60% utilizando-se 25 mL de eluente (HCl 0,10 mol L⁻¹). Com 5,0 mL de HCl 0,25 mol L⁻¹ e 5,0 mL desse ácido 0,50 mol L⁻¹ obtém-se uma recuperação em torno de 100% dos cátions Cd(II), Cu(II) e Ni(II), respectivamente. No entanto, só é possível uma recuperação de 98% do Cr(III) utilizando-se 20,0 mL de HCl 0,50 mol L⁻¹, o que desfavorece a pré-concentração desse cátion em relação aos outros três. Comparando-se, no entanto, os resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2, observa-se que com 5,0 mL de ácido clorídrico 1,0 mol L⁻¹ consegue-se uma recuperação de praticamente 100% dos quatro cátions metálicos, obtendo-se, dessa forma, um fator de enriquecimento de 10 vezes na concentração dos cátions metálicos.

Comparando-se a quantidade total dos cátions adsorvidos na coluna com OXICEL (0,0015 mmol) com sua capacidade máxima de adsorção (0,084 mmol g⁻¹), considerando-se que na coluna há 2,0 g de OXICEL, observa-se que o total de cátions metálicos adsorvidos não ultrapassa 2% da capacidade máxima de adsorção da OXICEL.

Conclusão

A oxícelulose (OXICEL) demonstra uma alta estabilidade quando utilizada na pré-concentração de cátions metálicos em meio aquoso, o que pode ser justificado pelo caráter hidrofílico dos adsorventes celulósicos. Pelo comportamento verificado na eluição dos cátions metálicos estudados, pode-se também sugerir a utilização da OXICEL como fase estacionária de cromatografia em coluna, na separação de cátions metálicos, utilizando-se diferentes fases móveis.

Agradecimento

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

PADILHA, P. de M. et al. Pre-concentration of Cd(II), Cr(III), Cu(II) and Ni(II) on a column packed with oxycellulose. *Ecl. Quim. (São Paulo)*, v.20, p.61-67, 1995.

■ **ABSTRACT:** Oxycellulose (OXICEL) was packed in a glass column to pre-concentrate metal cations from aqueous solutions. The pre-concentrated metal cations are directly eluted from the column using 5.0 mL of 1.0 mol L⁻¹ hydrochloric acid. The optimum pre-concentration conditions are given and the retention efficiency achieved is higher than 95%. The enrichment factor is 10 for sample volumes of 50 mL.

■ **KEYWORDS:** Adsorption; pre-concentration; oxycellulose.

Referências bibliográficas

- 1 BALLS, P. W. *Mar. Pollut. Bull.*, v.20, p.8, 1989.
- 2 BROOKS, R. R., PRESLEY, B. J., KAPLAN, I. R. *Talanta*, v.14, p.809, 1967.
- 3 _____ *Anal. Chim. Acta*, v.38, p.221, 1967.
- 4 BRUNAVER, S., EMMET, P., TELLER, E. *J. Am. Chem. Soc.*, v.60, p.309, 1938.
- 5 BURBA, P., BLODORN, W. *Vom Wasser*, v.79, p.9, 1992.
- 6 BURBA, P., WILLMER, P. G. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.324, p.167, 1992.
- 7 FLASCHKA, H. A. *EDTA Titrations*. 2.ed. Oxford: Pergamon, 1964.
- 8 FORD, R. M., HALL, W. P. V. S. Patent 482.755, 1949.
- 9 JORGE, R. A., CHAGAS, A. P. *Quim. Nova*, v.11, p.489, 1988.
- 10 JORGE, R. A., SIMONI, J. A., CHAGAS, A. P. IV Encontro Nacional de Química Analítica. Livro de Resumos, B.20, São Paulo - SP, 1987.
- 11 KUBOTA, L. T., MOREIRA, J. C. *Analyst*, v.114, p.1385, 1989.
- 12 REID, J. D., MAZZENO, J. L. W., BURAS, J. E. M. *Ind. Eng. Chem.*, v.41, p.2831, 1949.
- 13 VOGEL, A. I. *A Textbook of Macro and Semimacro Qualitative Inorganic Analysis*. London: Longman, 1979.
- 14 WILKEN, R. D. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.342, p.795, 1992.

Recebido em 21.2.1995.
Aceito em 30.3.1995.