

TERMODECOMPOSIÇÃO DE MATERIAIS CELULÓSICOS PUROS E CONTENDO CÁTIONS COBRE(II) ADSORVIDOS

Pedro de Magalhães PADILHA*
Massao IONASHIRO*
Joaquim Theodoro de Sousa CAMPOS*
José Celso MOREIRA*

- RESUMO: Estudou-se a termodecomposição da celulose e alguns de seus derivados [carboximetilcelulose livre (CMCH), fosfato de celulose (FOSCEL) e oxixelulose (OXICEL)] puros e desses mesmos materiais contendo cobre(II) adsorvido, empregando-se as técnicas TG/DTG, para determinar a quantidade de cátions cobre(II) retidos na superfície desses adsorventes. Os resultados obtidos com base nos cálculos efetuados a partir dos dados fornecidos pelas curvas TG/DTG foram comparados com os valores determinados por espectrofotometria de absorção atômica após a mineralização dos adsorventes, e mostram-se concordantes.
- PALAVRAS-CHAVE: Termodecomposição; adsorção de cobre(II); celuloses e celuloses modificadas.

Introdução

Nos últimos anos diversos trabalhos foram publicados sobre o uso de suportes sólidos (celuloses e celuloses modificadas, sílica e sílicas modificadas) na adsorção de cátions metálicos como uma etapa de pré-concentração ou de separação desses cátions para posterior quantificação.^{2,3,7,8}

Uma das dificuldades encontradas nesses trabalhos é quando se deseja determinar diretamente o metal adsorvido no adsorbente sólido. Normalmente esta determinação é feita procedendo-se à mineralização do adsorbente com o cátion metálico adsorvido, e posteriormente analisa-se a solução obtida após esta mineralização utilizando-se técnicas espectrofotométricas (espectrofotometria de absorção atômica ou ultravioleta/visível).

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

A análise termogravimétrica (TG/DTG) pode ser considerada uma técnica bastante promissora na quantificação de cátions metálicos adsorvidos em suportes sólidos, pois trata-se de uma técnica na qual a variação de massa é medida em função de uma razão controlada de temperatura,⁶ e das perdas de massa da amostra (adsorvente-metal adsorvido) em diferentes temperaturas pode-se determinar a quantidade de metal adsorvido através do resíduo final obtido após a pirólise do adsorvente, podendo-se ainda determinar a quantidade de água sorvida na amostra, o que torna possível também expressar a quantidade de metal adsorvido por uma determinada massa do adsorvente anidro.

No presente trabalho, procurou-se determinar a quantidade de cátions cobre(II) adsorvidos em celulose e alguns de seus derivados [carboximetilcelulose livre (CMCH), fosfato de celulose (FOSCEL) e oxixelulose (OXICEL)], empregando-se a técnica TG/DTG, comparando-se as curvas TG/DTG desses adsorventes puros com as suas respectivas curvas contendo cobre(II) adsorvido.

Material e método

Reagentes

- Celulose microcristalina Avicel Merck (CEL).
- Carboximetilcelulose sódica técnica da Bonânia S/A, tratada previamente com uma solução de etanol/água 80:20 (v/v) e posteriormente com uma solução 20% (v/v) de ácido clorídrico, para se obter a carboximetilcelulose livre (CMCH).
- Fosfato de celulose (FOSCEL), preparado segundo o método de Ford & Hall.⁵
- Oxixelulose (OXICEL), preparada tratando-se 5,0 g de CEL com 100 mL de uma solução aquosa a 5% (m/v) de permanganato de potássio em meio neutro e na ausência de luz.
- Perclorato de cobre(II) hexahidratado Aldrich.
- Indicador murexida Merck p.a.

Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção dos cátions cobre(II) com os materiais celulósicos foram feitos utilizando-se o método em batelada.⁸ Aliquotas de 20 ml de uma solução de perclorato de cobre(II) de concentração 5.10^{-3} mol.L⁻¹, padronizada por titulação complexométrica com Na₂EDTA utilizando-se murexida como indicador,⁴ foram diluídas a 50 ml em balões volumétricos e transferidas para frascos termostatizados a

aproximadamente 25°C. Adicionou-se a seguir, em cada solução, 100 mg de adsorvente (CEL, CMCH, FOSCEL ou OXICEL) e mantiveram-se os sistemas em suspensão durante 60 minutos com agitação mecânica. Após decorrido este tempo, os adsorventes foram separados das soluções por filtração, lavados várias vezes com água e secos a aproximadamente 60°C em estufa de circulação forçada de ar por cerca de 12 horas.

Curvas TG/DTG

As curvas TG/DTG dos adsorventes puros e contendo cobre(II) adsorvidos foram obtidas utilizando-se um equipamento da Perkin-Elmer TGS-2, com fluxo de ar sintético, vazão de aproximadamente 5,0 ml min⁻¹ e razão de aquecimento de 20°C min⁻¹.

Análise por espectrofotometria de absorção atômica

A quantidade de cobre(II) retida nos adsorventes foi também determinada procedendo-se à mineralização dos adsorventes¹ e posterior quantificação do cátion cobre(II) por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando-se um equipamento da Varian-Intralab AA-1475 no comprimento de onda 324,7 nm, que corresponde à faixa de concentração de 2 a 8 mgL⁻¹.

Resultado e discussão

Na Tabela 1 encontram-se as perdas de massa e os intervalos de temperatura correspondentes determinados durante a termodecomposição dos adsorventes puros e contendo cobre(II) adsorvido. Na Figura 1 são apresentadas as respectivas curvas TG/DTG.

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 1 e na Figura 1, verifica-se que a termodecomposição dos adsorventes puros e contendo cobre(II) adsorvido ocorre entre as temperaturas de 50°C e 700°C, cujas perdas de massa ocorrem em duas ou três etapas.

O aspecto geral das curvas apresentam certa semelhança entre si, porém as perdas de massa e as temperaturas em que estas ocorrem apresentam algumas diferenças. Dessa forma, serão discutidas separadamente.

Tabela 1 - Termodecomposição dos materiais celulósicos

| Material | Massa inicial (mg) | T °C | Perdas de massa (mg) | Resíduos (mg) |
|---------------|--------------------|---------|----------------------|---------------|
| | | | % | % |
| CEL | 8,12 | 50-230 | 0,50 | 6,15 |
| | | 240-400 | 6,60 | 81,30 |
| | | 400-600 | 1,02 | 12,55 |
| CEL-Cu(II) | 8,35 | 50-230 | 0,40 | 4,80 |
| | | 400-500 | 7,95 | 95,20 |
| CMCH | 7,72 | 50-240 | 0,60 | 7,77 |
| | | 240-420 | 4,80 | 62,17 |
| | | 430-650 | 2,32 | 30,05 |
| CMCH-Cu(II) | 9,10 | 50-240 | 1,70 | 18,68 |
| | | 250-470 | 6,20 | 68,13 |
| | | 470-650 | 1,10 | 12,08 |
| FOSCEL | 7,40 | 50-230 | 0,50 | 6,75 |
| | | 250-490 | 5,30 | 71,62 |
| | | 500-700 | 1,55 | 20,94 |
| FOSCEL-Cu(II) | 6,32 | 50-230 | 0,50 | 7,91 |
| | | 250-490 | 4,60 | 72,78 |
| | | 500-700 | 1,12 | 17,72 |
| OXICEL | 8,13 | 50-230 | 0,40 | 4,92 |
| | | 240-430 | 5,90 | 72,57 |
| | | 430-600 | 1,83 | 22,50 |
| OXICEL-Cu(II) | 8,43 | 50-240 | 0,60 | 7,11 |
| | | 240-650 | 7,83 | 92,89 |
| | | | | |

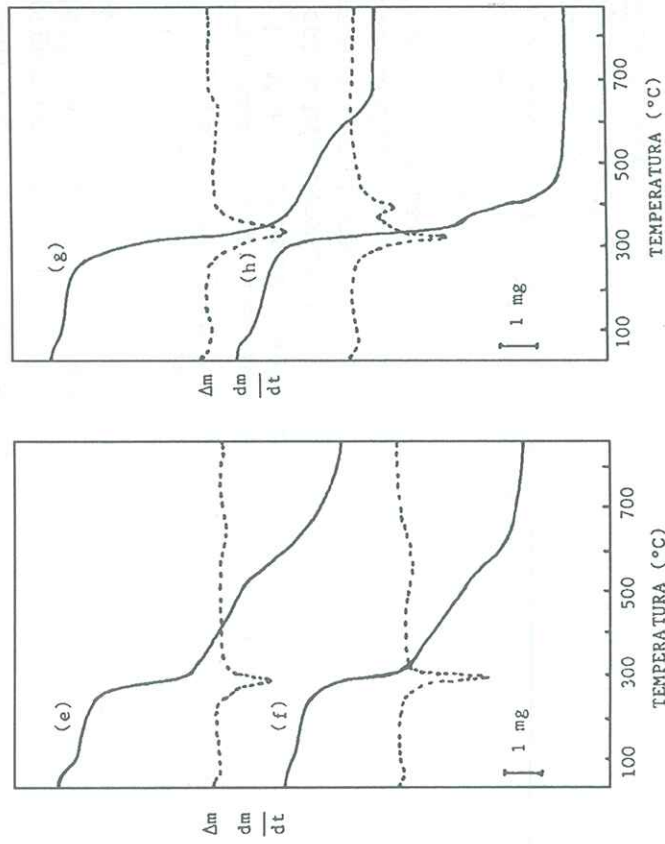
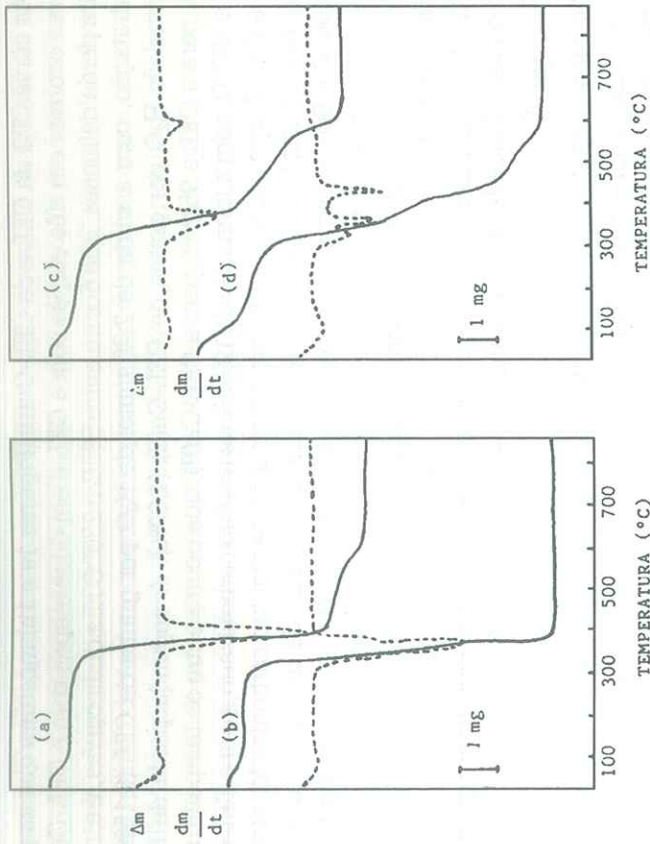


FIGURA 1 - Curvas TG/DTG da celulose e derivados puros e com cobre(II) adsorvido: (a) CEL (8,12 mg); (b) CEL-Cu(II) (8,35 mg); (c) CMCH (7,72 mg); (d) CMCH-Cu(II) (9,10 mg); (e) FOSCEL (7,40 mg); (f) FOSCEL-Cu(II) (6,32 mg); (g) OXICEL (8,13 mg); (h) OXICEL-Cu(II) (8,43 mg).

As curvas TG da CEL e da CEL-Cu(II) (Figuras 1a e 1b) mostram que as perdas de massa ocorrem em três etapas com a CEL e em duas etapas com a CEL-Cu(II). A primeira perda de massa, que ocorre entre 50 °C e 230 °C nas duas curvas, é atribuída à desidratação, com a saída de 2,70 mmol de H₂O por grama de CEL (6,15%) e de 2,66 mmol de H₂O por grama de CEL-Cu(II) (4,80%). A segunda perda de massa, 81,30% para a CEL e 95,20% para a CEL-Cu(II), que ocorre entre as temperaturas de 240 °C e 400 °C, com a formação de 12,55% de resíduo carbonizado, para a CEL e entre 240 °C e 600 °C para a CEL-Cu(II) sem a formação de resíduo carbonizado, atribui-se à termodecomposição da celulose. A terceira e última perda de massa, que ocorre entre 400 °C e 600 °C somente na curva da CEL (Figura 1a), atribui-se à pirólise do resíduo carbonizado. A não-formação de resíduo na curva da CEL-Cu(II) (Figura 1b) não permitiu determinar a quantidade de cobre(II) adsorvido na celulose; no entanto, a pirólise consecutiva observada para o adsorvente na segunda etapa de perda indica que deve haver cobre(II) retido na celulose, mas em quantidade muito pequena e abaixo da sensibilidade do equipamento, sendo porém suficiente para catalisar a pirólise da celulose.

As curvas TG da CMCH e da CMCH-Cu(II) (Figuras 1c e 1d) mostram que as perdas de massa ocorrem em três etapas em ambas as curvas, sendo que a primeira perda, que ocorre entre 50 °C e 240 °C nas duas curvas, é atribuída à desidratação, com a saída de 4,30 mmol de H₂O por grama de CMCH (7,77%) e de 10,40 mmol de H₂O por grama de CMCH-Cu(II) (18,68%). A segunda etapa de perda, 62,17% para a CMCH e 68,13% para a CMCH-Cu(II), que ocorre entre 240 °C e 420 °C com a formação de 30,05% de resíduo carbonizado para a CMCH e entre 250 °C e 450 °C com a formação de 12,08% de resíduo carbonizado para a CMCH-Cu(II), atribui-se à termodecomposição da CMCH. A terceira e última etapa de perda, que ocorre entre 450 °C e 650 °C para a CMCH e entre 470 °C e 650 °C para a CMCH-Cu(II), é atribuída à pirólise do resíduo carbonizado, com a formação de 1,11% de resíduo de óxido de cobre(II) (CuO) no caso da CMCH-Cu(II). Os cálculos efetuados a partir do resíduo de óxido de cobre(II) obtido após a termodecomposição da CMCH-Cu(II) permitiram determinar que a quantidade de cobre(II) adsorvido por grama de CMCH é de 8,63 mg. Este resultado mostra-se concordante com o valor determinado por espectrofotometria de absorção atômica após a mineralização da CMCH. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

As curvas TG do FOSCEL e do FOSCEL-Cu(II) (Figuras 1e e 1f) mostram que as perdas de massa ocorrem em três etapas em ambas as curvas, sendo que a primeira perda, que ocorre entre 50 °C e 230 °C nas duas curvas, é atribuída à desidratação, com a saída de 3,75 milimols de H₂O por grama de FOSCEL (6,75%) e de 4,40 milimols de H₂O por grama de FOSCEL-Cu(II) (7,91%). A segunda perda de massa, 71,62% para o FOSCEL e 72,78% para o FOSCEL-Cu(II), que ocorre entre 250 °C e 490 °C em ambas as curvas, atribui-se à termodecomposição do FOSCEL. A terceira e última etapa de perda, 20,94% para o FOSCEL e 17,72% para o FOSCEL-Cu(II), que ocorre entre 500 °C e 700 °C nas duas curvas, é atribuída à pirólise do resíduo carbonizado, com a formação de 0,67% de pentóxido de fósforo (P₂O₅) na curva do FOSCEL e de 1,58% de fosfato

de cobre(II) (Cu₃(PO₄)₂) na curva do FOSCEL-Cu(II). O resíduo de fosfato de cobre(II) foi confirmado por meio de teste qualitativo com molibdato de amônio⁹ utilizando-se uma massa adequada de FOSCEL-Cu(II) calcinada a 700 °C. Os cálculos efetuados a partir do resíduo de fosfato de cobre(II) permitiram determinar que a quantidade de cobre(II) adsorvida por grama de FOSCEL é de 7,97 mg. Este resultado concorda com o valor determinado por espectrofotometria de absorção atômica após a mineralização do FOSCEL, que é de 7,56 mg. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Massa de cobre(II) adsorvida na celulose e derivados determinada por EAA e TG/DTG

| Materialis celulósicos | EAA mg g ⁻¹ | TG/DTG mg g ⁻¹ |
|------------------------|---------------------------|------------------------------|
| CEL | 0,49 | - |
| CMCH | 8,58 | 8,63 |
| FOSCEL | 7,56 | 7,97 |
| OXICEL | 2,25 | - |

As curvas TG da OXICEL e da OXICEL-Cu(II) (Figuras 1g e 1h) mostram que as perdas de massa ocorrem em três etapas na OXICEL e em duas etapas na OXICEL-Cu(II), sendo que a primeira perda, que ocorre entre 50 °C e 240 °C, é atribuída à desidratação, com a saída de 2,70 mmol de H₂O por grama de OXICEL (4,92%) e de 3,90 mmol de H₂O por grama de OXICEL-Cu(II) (7,11%). A segunda perda de massa, 72,57% para a OXICEL e 92,89% para a OXICEL-Cu(II), que ocorre entre 240 °C e 430 °C com a formação de 22,50% de resíduo carbonizado na curva da OXICEL e entre 240 °C e 650 °C sem a formação de resíduo carbonizado na curva da OXICEL-Cu(II), atribui-se à termodecomposição da OXICEL. A terceira e última perda de massa, que ocorre somente na curva da OXICEL (Figura 1g), atribui-se à pirólise do resíduo carbonizado. A não-formação de resíduo na curva da OXICEL-Cu(II) (Figura 1h) não permitiu determinar a quantidade de cobre(II) adsorvido na OXICEL, no entanto, como aconteceu com a CEL-Cu(II), a pirólise consecutiva do adsorvente na segunda etapa de perda indica que deve haver cobre(II) retido na OXICEL, mas em quantidade muito pequena, sendo porém suficiente para catalisar a queima da OXICEL.

Conclusão

As curvas TG/DTG da celulose e derivados puros e com cobre(II) adsorvido permitiram verificar as etapas da termodecomposição desses adsorventes, observando-se a formação de resíduo de óxido de cobre(II) e de fosfato de cobre(II) durante a

pirólise da CMCH-Cu(II) e do FOSCEL-Cu(II), o que possibilitou a determinação da capacidade de adsorção desse cátion por esses dois adsorventes. Pela termodinâmica dos materiais celulósicos examinados, foi possível, também, determinar a quantidade de água de hidratação presente em cada adsorvente puro e nos com cobre(II) adsorvido.

Agradecimento

Os autores agradecem ao CNPq, pela bolsa de PG, e à funcionária Cilene do Carmo Federici Padilha, por ter realizado as medidas no espectrofotômetro de absorção atômica.

PADILHA, P. de M. et al. Thermal decomposition of pure celluloses materials and celluloses materials containing adsorbed copper(II) ions. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 19, p. 81-88, 1994.

■ **ABSTRACT:** Thermal decomposition of the cellulose and some derivatives (free carboxymethylcellulose (CMCH), cellulose phosphate (FOSCEL) and oxycellulose (OXICEL)) pures and containing adsorbed copper(II) ions were studied. Thermogravimetry - derivative thermogravimetry (TG-DTG) - have been used in the study of these substances and to determine the copper(II) ions retained in the adsorbents surface. The results of the determination of the copper(II) by TG-DTG curves were compared with the results of the atomic absorption spectrophotometry after the mineralization of the adsorbents.

■ **KEYWORDS:** Thermal decomposition; copper(II) adsorption; celluloses and modified celluloses.

Referências bibliográficas

1. BELCHIER, R., FORSTER, H. *The destruction of organic matter*. New York: Pergamon, 1970.
2. BURBA, P., BLODORN, W. *Vom Wasser*, v. 79, p. 9, 1992.
3. BURBA, P., WILLMER, P. G. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 324, p. 167, 1992.
4. FLASCHKA, H. A. *EDTA Titrations*. 2. ed. Oxford: Pergamon, 1964.
5. FORD, R. M., HALL, W. P. V. S. Patent 482 755, 1949.
6. GIOLLITO, I., IONASHIRO, M. *Cerâmica*, v. 34, p. 163, 1988.
7. JORGE, R. A., CHAGAS, A. P. *Quím. Nova*, v. 11, p. 489, 1988.
8. KUBOTA, I. T., MOREIRA, J. C. *Analyst*, v. 114, p. 1385, 1989.
9. VOGEL, A. I. *A textbook of macro and semimacro qualitative inorganic analysis*. London: Longman, 1979.

Recebido em 3.1.1994.
Aceito em 25.1.1994.