

# TERMODECOMPOSIÇÃO DA CELULOSE MICROCRISTALINA E DE SEUS DERIVADOS PUROS E CONTENDO CÁTIONS CÁDMIO II ADSORVIDOS

Marisa CHAHUD\*  
Massao IONASHIRO\*  
José Celso MOREIRA\*\*  
Joaquim Theodoro de Souza CAMPOS\*

■ RESUMO: Estudou-se a termodecomposição da celulose microcristalina e de seus derivados, tais como carboximetilcelulose (CMCH), fosfato de celulose, (FOSCEL) e oxícelulose (OXICEL) puros e contendo cátions cádmio II adsorvidos, empregando-se as técnicas TG, DTG, para determinar a quantidade de cátions cádmio II retidos na superfície desses adsorventes.

■ PALAVRAS-CHAVE: Termodecomposição; adsorção de cádmio II; celuloses e celuloses modificadas.

## Introdução

A literatura registra diversos estudos de adsorção de cátions metálicos pela celulose e celuloses modificadas, destinados à remoção ou separação destes íons de soluções diluídas aquosas ou orgânicas, com finalidades analíticas ou tecnológicas.<sup>4</sup>

Uma das dificuldades encontradas nesses trabalhos é conseguir determinar diretamente o metal adsorvido no adsorvente sólido. Normalmente, esta determinação é feita procedendo-se à mineralização do adsorvente 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).

A termogravimetria, termogravimetria derivada (TG,DTG), pode ser considerada uma boa técnica na quantificação de cátions metálicos adsorvidos em suportes

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

\*\* Departamento de Química Tecnológica e de Aplicação - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

sólidos, pois trata-se de uma técnica na qual a variação de massa é medida em função de uma razão controlada de temperatura.<sup>3</sup> Através das perdas de massa da amostra (adsorvente-metal adsorvido) em diferentes temperaturas, pode-se determinar a quantidade de metal adsorvido por meio 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 de adsorvente anidro.

Neste trabalho, procurou-se determinar a quantidade de cátions cádmio II adsorvido em celuloses e celuloses modificadas (carboximetilcelulose (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 cádmio II adsorvido.

## Materiais e métodos

### Reagentes

- Celulose Microcristalina Avicel Merck (CEL)
- Carboximetilcelulose sódica técnica da Bonania S.A., cujo tratamento químico foi realizado por Padilha<sup>6</sup>
- Fosfato de celulose (FOSCEL), preparado por Padilha<sup>6</sup> seguindo o método de Ford e Hall<sup>2</sup>
- Oxixelulose (OXICEL), cujo tratamento químico foi realizado por Padilha<sup>6</sup>
- Perclorato de cádmio II, preparado a partir do carbonato de cádmio

### Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção dos cátions cádmio II com os materiais celulósicos foram feitos utilizando-se o método em batelada.<sup>4</sup> Aliquotas de 20,0 mL de uma solução de perclorato de cádmio II de concentração  $5 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>, padronizada por titulação complexométrica com Na<sub>2</sub>EDTA utilizando-se alaranjado de xilenol como indicador,<sup>1</sup> foram diluídas a 50,0 mL em balões volumétricos e transferidas para frascos termostatizados a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Adicionou-se a seguir, em cada solução, 100 mg de adsorvente (CEL, CMCH, FOSCEL ou OXICEL) e mantiveram-se os sistemas em suspensão durante 10 minutos com agitação mecânica. Após decorrido esse tempo, os adsorventes foram separados das soluções por filtração, lavados várias vezes com água destilada e secos a aproximadamente  $60^\circ\text{C}$  em estufa de circulação forçada de ar por cerca de 12 horas.

## Curvas TG, DTG

As curvas TG, DTG dos adsorventes puros e contendo cádmio II adsorvidos foram obtidas utilizando-se um equipamento Perkin-Elmer TGS-2, com fluxo de ar sintético, vazão de aproximadamente 5,0 mL.min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## Resultados e discussão

Na Tabela 1 encontram-se as perdas de massa e os intervalos de temperatura observados durante a termodecomposição dos adsorventes puros e com cádmio II adsorvidos.

Tabela 1 - Termodecomposição da celulose e de seus derivados

Compostos	Massa inicial (mg)	T (°C)	Perdas de massa (mg)	Perdas de massa (%)	Resíduos (mg)	Resíduos (%)
CEL. MICROCRIST.	7,57	30-150	0,30	4,0	-	-
		230-370	6,42	84,8	-	-
		370-650	0,85	11	-	-
Cd(II)-CEL	8,00	30-150	0,50	6,3	-	-
		220-400	6,50	81,3	-	-
		400-550	0,95	12	0,05	0,6
CARBOXIMETILCELULOSE	7,72	30-150	0,60	7,8	-	-
		150-400	4,80	62,1	-	-
		400-650	2,32	30,1	-	-
Cd(II)-CMC	8,82	30-150	0,70	7,9	-	-
		150-360	3,90	44,2	-	-
		360-650	3,33	37,8	0,89	10,0
FOSFATO DE CELULOSE	7,40	30-150	0,50	6,8	-	-
		150-310	2,77	37,4	-	-
		310-800	3,73	50,4	0,40	5,4
Cd(II)-FOSCEL	7,22	30-160	0,20	2,8	-	-
		160-350	3,87	53,6	-	-
		350-650	1,93	26,7	1,22	16,9
OXICELULOSE	8,13	30-170	0,40	4,90	-	-
		170-390	5,47	67,3	-	-
		390-650	2,26	27,8	-	-
Cd(II)-OXICEL	7,42	30-170	0,70	9,4	-	-
		170-400	5,54	74,7	-	-
		400-600	0,96	13	0,22	3,0

Na Figura 1 encontram-se as respectivas curvas TG e DTG. Nessas curvas verificam-se perdas de massa em três etapas, sendo a primeira atribuída ao processo de desidratação, seguida da termodecomposição dos adsorventes e adsorventes com Cd II adsorvidos.

Nas curvas TG, DTG da celulose microcristalina (Figura 1(a)), a primeira etapa observada entre 30 e 150°C, com perda de 4%, é atribuída ao processo de desidratação. A segunda etapa, que ocorre entre 230 e 370°C, com perda de 84,8%, é atribuída à termod decomposição parcial do composto anidro e formação de um resíduo carbonizado. A última etapa observada entre 370 e 650°C, com perda de 11%, é atribuída à pirólise do resíduo carbonizado.

Nas curvas TG, DTG da celulose microcristalina contendo Cd (II) adsorvido (Cd (II)-CEL), conforme Figura 1(b), a primeira etapa, que ocorre entre 30 e 150°C, com perda de 6,3%, é atribuída ao processo de desidratação. A segunda etapa observada entre 220 e 400°C, com perda de 81,3%, é atribuída à termod decomposição parcial do Cd (II)-CEL, com formação de um resíduo carbonizado. A última etapa (400 e 650°C), com perda de 12%, é atribuída à pirólise de resíduo carbonizado e formação de óxido de cádmio, CdO.

Nas curvas TG, DTG da carboximetilcelulose (HCMC), conforme Figura 1(c), e da carboximetilcelulose com Cd(II) adsorvido, (Cd(II)-CMC), Figura 1(d), a primeira perda de massa observada entre 30 e 150°C, com eliminação de 7,8% (HCMC) e 7,9%, (Cd(II)-CMC) é atribuída à desidratação. Na segunda etapa, que ocorre entre 150 e 400°C (HCMC) e entre 150 e 360°C (Cd(II)-CMC), as perdas de 62,1% e 44,2%, respectivamente, são atribuídas às termod decomposições parciais com formação de resíduo carbonizado. A última etapa, que ocorre entre 400 e 650°C (HCMC e Cd(II)-CMC), é atribuída à pirólise do resíduo carbonizado, com formação de óxido de cádmio CdO, no caso de Cd(II)-CMC.

Nas curvas TG, DTG do fosfato de celulose (FOSCEL), conforme Figura 1(e), e do fosfato de celulose com cádmio adsorvido (Cd(II)-FOSCEL), de acordo com a Figura 1(f), as perdas de massa observadas entre 30 e 150°C (FOSCEL) e entre 30 e 160°C (Cd(II)-FOSCEL) são atribuídas ao processo de desidratação com perdas de 6,8 e 2,8%, respectivamente. A segunda etapa, que ocorre entre 150 e 310°C, com perda de 37,4% (FOSCEL), e entre 160-350°C, com perda de 53,6%, atribui-se à termod decomposição parcial destes com formação de resíduo carbonizado. A última etapa observada entre 310-800°C, com perda de 50,4% (FOSCEL), e entre 350 - 650°C, com perda de 26,7% (Cd(II)-FOSCEL), atribui-se à pirólise de resíduo carbonizado com formação de  $P_2O_5$  e  $Cd_2P_2O_7$  como resíduos, respectivamente.

Nas curvas TG, DTG da oxixelulose (OXICEL) Figura 1(g) e da oxixelulose com cádmio adsorvido (Cd(II)-OXICEL), Figura 1(h), as perdas de massa observadas entre 30 e 170°C, com perda de 4,9% e 9,4%, respectivamente, são atribuídas ao processo de desidratação. A segunda perda de massa, que ocorre entre 170-390°C, com perda de 67,3% (OXICEL), e entre 170-400°C, com perda de 74,7% (Cd(II)-OXICEL), atribui-se ao processo de termod decomposição parcial e formação de resíduo carbonizado. A última perda de massa, que ocorre entre 390-650°C, com perda de 27,8% (OXICEL), e 400-600°C, com perda de 13% (Cd(II)-OXICEL), atribui-se à pirólise do resíduo carbonizado, com formação de CdO, no caso do Cd(II)-OXICEL.

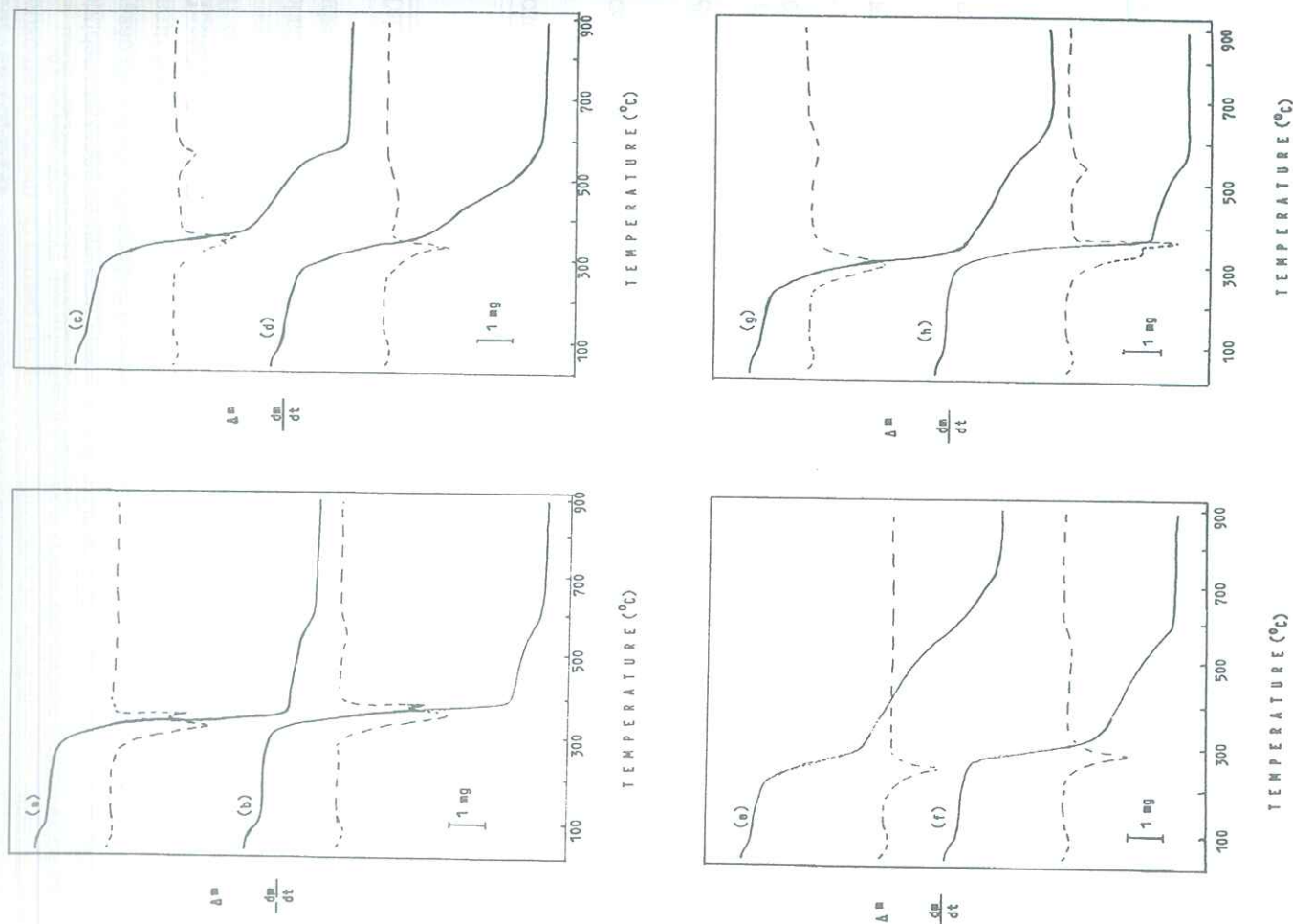


FIGURA 1 - Curvas TG, DTG dos adsorventes puros e contendo Cd(II) adsorvidos.

## Conclusão

As curvas TG, DTG permitiram verificar a estabilidade e a termodecomposição da celulose e derivados da celulose puros e com cádmio(II) adsorvidos.

As curvas TG também permitiram verificar que a ordem decrescente de adsorção do Cd(II) ocorreu CMCH > FOSCEL > OXICEL > CEL e a ordem de estabilidade térmica para os sistemas adsorvente/metal-adsorvido foi Cd(II)-OXICEL > Cd(II)-CEL > Cd(II)-FOSCEL > Cd(II)-CMC.

## Agradecimento

Os autores agradecem à FAPESP, pelo auxílio financeiro (Processo n.85/0853-1), e ao CNPq, pela bolsa concedida.

CHAHUD, M. et al. Thermal decomposition of microcrystalline cellulose and its pure and containing adsorbed cadmium cations derivatives. *Ecl. Quím.* (São Paulo), v.21, p.119-124, 1996.

■ **ABSTRACT:** We have studied the thermal decomposition of the microcrystalline cellulose and some of its derivative such as pure carboxymethylcellulose (CMCH), phosphate cellulose (FOSCEL) and oxycellulose (OXICEL) and also these same derivatives containing adsorbed cadmium cations. We have used the TG, DTG techniques in order to determine the quantity of retained cadmium II cations on the surface of these adsorbents.

■ **KEYWORDS:** Thermal decomposition; cadmium II adsorption; cellulose and modified cellulose.

## Referências bibliográficas

- 1 FLASCHKA, H. A. *EDTA Titrations*, 2.ed. Oxford: Pergamon, 1964.
- 2 FORD, F. M., HALL, V. P. U. S. Patent, v.482, p.755, 1949.
- 3 GIOLITO, I., IONASHIRO, M. *Cerâmica*, v.34, f.225, p.163, 1988.
- 4 KUBOTA, L. T., MOREIRA, J. C. *Analyst*, v.114, p.1385, 1989.
- 5 OGIWARA, Y., KUBOTA, H. *J. Polymer Sci.*, A1, v.5, p.279, 1967.
- 6 PADILHA, P. M. *Ecl. Quím.* (São Paulo), v.19, p.81-8, 1994.

Recebido em 16.2.1996.  
Aceito em 22.3.1996.