

# Caracterização termoanalítica do sulfato de cobre pentahidratado

*Thermoanalytical characterization of copper sulphate pentahydrate*

<sup>1</sup> Lucas Rafael Carneiro da Silva [lrcs.carneiro@gmail.com](mailto:lrcs.carneiro@gmail.com)

<sup>1</sup> Railson Machado Pinto

<sup>1</sup> Bacharel em Engenharia de Materiais, Mestrando - Universidade Federal do Piauí, Campus Ministro Petrônio Portella, Centro de Tecnologia.

## Resumo

A análise térmica é o conjunto de técnicas, no qual uma propriedade física é medida durante um período de tempo em que a amostra é sujeitada a um programa controlado de temperatura. O presente trabalho, a partir de técnicas termoanalíticas, como a TG, DTG, DSC e DTA, avaliou a estabilidade térmica do Sulfato de Cobre Pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). O estudo de termod decomposição do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  foi conduzido sob atmosfera dinâmica de Argônio (Ar) com o fluxo de 50 ml/min, da temperatura ambiente até 1000 °C e com a razão de aquecimento de 10 °C/min. Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir, para a análise por TG e DTG, que a termod decomposição do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ocorreu em seis eventos térmicos, cada um relacionado à saída de uma molécula e indicado por uma perda de massa. Todos os picos da análise por DSC e DTA tiveram o caráter endotérmico. As técnicas se mostraram satisfatórias na caracterização térmica do material.

## Palavras-chave

Análise térmica. Caracterização. Termod decomposição. Termogravimetria.

## Abstract

*Thermal analysis is the set of techniques in which a physical property is measured over a period of time when the sample is subjected to a controlled temperature program. The present work based on thermoanalytical techniques, such as TG, DTG, DSC and DTA, evaluated the thermal stability of Copper Sulphate Pentahydrate ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). The thermodecomposition study of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  was conducted under dynamic Argon (Ar) atmosphere with a flow rate of 50 ml/min, from room temperature to 1000 °C and with a heating ratio of 10 °C/min. Based on the results obtained, it can be concluded for TG and DTG analysis that the thermodecomposition of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  occurred in six thermal events, each related to the output of a molecule and indicated by a mass loss. All peaks of the DSC and DTA analysis were endothermic. The techniques were satisfactory in the thermal characterization of the material.*

## Keywords

Thermal analysis. Characterization. Thermodecomposition. Thermogravimetry.

## Como você deve citar?

SILVA, Lucas Rafael Carneiro; PINTO, Railson Machado. Caracterização termoanalítica do sulfato de cobre pentahidratado. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, n. 43, p. 25-31, agosto 2020.

## 1 INTRODUÇÃO

De acordo com Ozawa (2000), a análise térmica já teve mais de 11 décadas de história. O autor afirma que, no decorrer dessa extensa história, diversas técnicas foram desenvolvidas e a análise térmica foi sendo aplicada em inúmeras áreas de estudo. Destaca-se que, atualmente, a utilização da análise térmica se difunde entre os minerais, as cerâmicas, os metais, os polímeros, os produtos farmacêuticos, os materiais eletrônicos, os organismos biológicos etc.

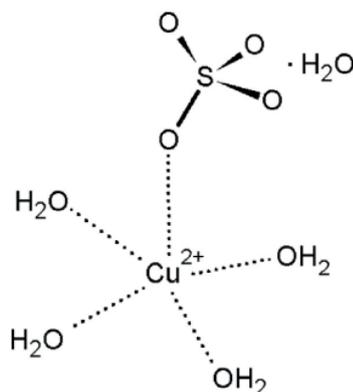
Uma definição bastante difundida para a análise térmica aborda que se trata de um conjunto de técnicas, no qual uma propriedade física é medida durante um período de tempo em que a amostra é sujeitada a um programa controlado de temperatura. Podem ser obtidas através dessas técnicas informações correspondentes à variação de massa, estabilidade térmica, calor específico, grau de hidratação, cinética de reação etc. (CAVALHEIRO et al., 1995; BANNACH et al., 2011).

A caracterização de uma técnica térmica como sendo termoanalítica sujeita-se à condição de que é fundamental abranger a medição de uma propriedade física, de maneira direta ou indireta na dependência da temperatura sob um programa controlado (SILVA et al., 2007). As técnicas mais empregadas são: Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) (GIOLITO; IONASHIRO, 1988). O uso dessas técnicas em muitos campos de estudo fez com que elas fossem caracterizadas como ferramentas interdisciplinares, sendo úteis na ciência e tecnologia (IONASHIRO, 2004). Perante o exposto, o objetivo deste trabalho foi investigar a estabilidade térmica do Sulfato de Cobre Pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) empregando-se as técnicas mencionadas.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado no trabalho foi o Sulfato de Cobre Pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). A caracterização termoanalítica foi realizada em um equipamento SDT Q600 V20.9 Build 20 (*TA Instruments*), no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí (UFPI), sob atmosfera dinâmica de Argônio (Ar) com o fluxo de 50 ml/min, da temperatura ambiente até 1000 °C e com a razão de aquecimento de 10 °C/min. A massa da amostra usada foi de 6,49 mg ( $\pm 0,1$  mg), medida em um suporte aberto de  $\alpha$ -Alumina ligado à termobalança. A análise foi realizada sob pressão atmosférica e o módulo TG foi previamente calibrado, segundo as instruções do fabricante. Na Figura 1, é ilustrada a estrutura molecular do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Figura 1 – Estrutura molecular do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

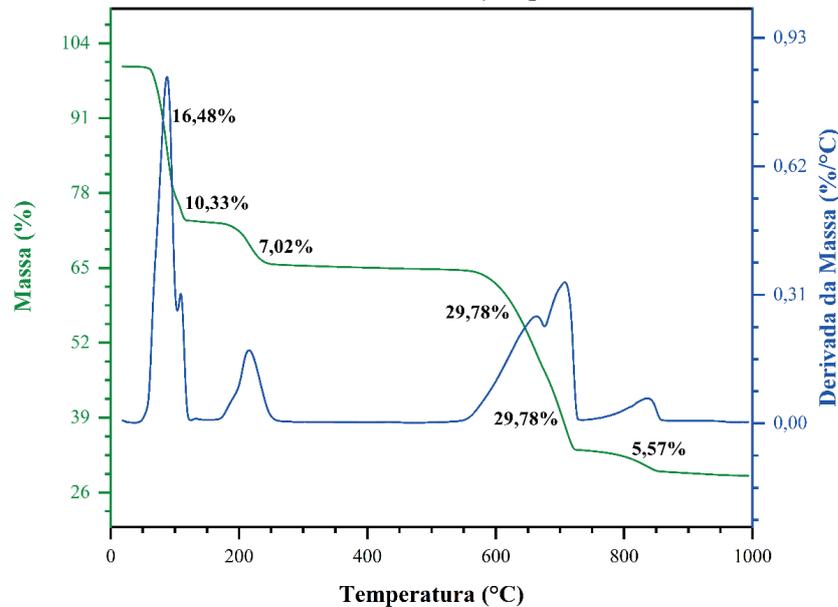


Fonte: adaptado de Lavrenyuk et al. (2016).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva TG [Massa (%)] e DTG [Derivada da Massa (%/°C)] obtida para o  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  é apresentada na Figura 2. Essas curvas mostraram a decomposição da amostra em seis etapas, com diferenças nas perdas de massa. As etapas ao longo da análise foram caracterizadas por seis eventos térmicos, descritos por patamares na curva TG e por picos na curva DTG.

Figura 2 – Curva TG (%) e DTG (%/°C) do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sob atmosfera dinâmica de Ar.



Fonte: autores, 2020.

Verificou-se, na curva TG da amostra, em um 1º evento, que ocorreu a eliminação de duas moléculas de Água ( $2\text{H}_2\text{O}$ ) com a perda de massa em torno de 16,48% entre a Temperatura Inicial ( $T_i$ ) de 50,02 °C e Temperatura Final ( $T_f$ ) de 90,20 °C. Determinou-se os valores de Temperatura *Onset* ( $T_{onset}$ ) igual a 68,98 °C, que correspondeu ao início extrapolado do evento térmico, e Temperatura *Endset* ( $T_{endset}$ ), resultando em 89,91 °C sendo, dessa maneira, a temperatura final do evento extrapolado. Apurou-se que o primeiro pico na curva DTG equiparou-se a essa perda de  $2\text{H}_2\text{O}$ , tendo em vista o valor de Temperatura Máxima ( $T_{m\acute{a}x}$ ) ao redor de 87,60 °C e valores de  $T_{onset}$  e  $T_{endset}$  respectivamente, 57,21 e 104,86 °C.

No 2º evento, notou-se a decomposição de Sulfato de Cobre Trihidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), gerado na etapa anterior com a perda de massa, cerca de 10,33% em um intervalo de temperatura de 90,27–144,16 °C, e também houve a eliminação de  $2\text{H}_2\text{O}$  (Roca, 2007). Os valores de  $T_{onset}$  e  $T_{endset}$  para a curva TG resultaram em 103,21 e 131,22 °C, de modo respectivo, e para a curva DTG os resultados conseguidos, foram de 79,96 °C para a  $T_{onset}$  e 118,82 °C para a  $T_{endset}$  e a  $T_{m\acute{a}x}$ ; para o segundo pico, foi por volta de 109,13 °C.

Em um 3º evento, ocorreu a perda de massa por volta de 7,02% entre 179,33–259,93 °C, que se relacionou à liberação de uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  proveniente da decomposição de Sulfato de Cobre Monohidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (El-Houte et al., 1989). Os valores de  $T_{onset}$  e  $T_{endset}$  foram de 195,60 e 234,08 °C para a TG e de 188,18 e 248,24 °C para a DTG. O resultado atingido para a  $T_{m\acute{a}x}$  do terceiro pico na curva DTG foi de 215,48 °C.

O 4º e o 5º eventos apresentaram a liberação de uma molécula de Óxido Sulfúrico (SO<sub>3</sub>) com a perda de massa de 29,78% para ambos na faixa de temperatura de 530–716,05 °C. Os valores para a curva TG de T<sub>onset</sub> e T<sub>endset</sub> foram, respectivamente, 610,61 e 721,60 °C; já para a curva DTG, as temperaturas resultaram em 567,95 e 726,03 °C (4º evento) e 629 e 726,08 °C (5º evento). O resultado alcançado para a T<sub>máx</sub> do quarto e quinto pico na curva DTG foi, na devida ordem, 663,89 e 707,55 °C.

No 6º evento os dados obtidos foram: perda de massa de 5,57%; faixa de temperatura de 716,22 a 911,60 °C; T<sub>onset</sub> igual a 786,12 °C e T<sub>endset</sub> correspondente a 846,91 °C (curva TG). No caso da curva DTG, obteve-se a T<sub>onset</sub> de 771,33 °C e T<sub>endset</sub> no valor de 855,94 °C, e o resultado alcançado para a T<sub>máx</sub> do sexto pico na curva DTG representativo da eliminação de 1/2O<sub>2</sub> foi de 840 °C. A 993,24 °C, a amostra apresentou um resíduo de 30% com a massa residual de 1,876 mg, que correspondeu a um produto final de Óxido de Cobre (Cu<sub>2</sub>O).

Aparentemente na curva TG pode parecer que houve apenas quatro eventos térmicos, mas, como supracitado, foram seis eventos. No início da decomposição do CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, obteve-se dois eventos que ficaram bem juntos (1º e 2º), do mesmo modo que a maior decomposição da curva também apresentou dois eventos muito próximos (4º e 5º). Aqui, ressalta-se a importância do que foi mencionado logo acima: mesmo que os resultados da curva TG tenham expressado uma perda de massa bem definida para alguns eventos (3º e 6º), para outros eventos, visualizar a perda tornou-se bem mais difícil. Todavia, a curva DTG exibiu-se mais bem definida e, assim, os seis eventos foram visualizados com uma maior precisão.

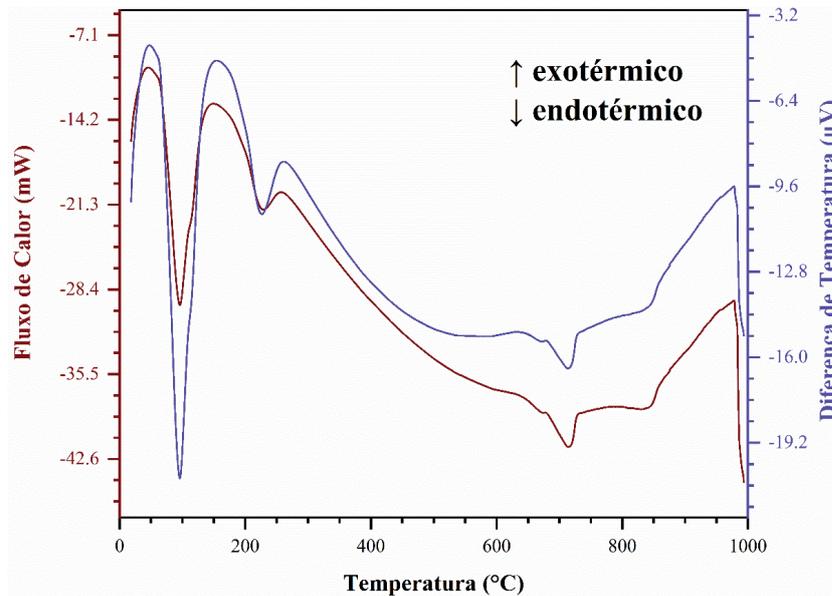
Roca (2007) analisou o CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O sob atmosfera de Nitrogênio (N<sub>2</sub>) com o fluxo de 50 ml/min e razão de aquecimento de 10 °C/min e obteve a curva TG similar à curva alcançada neste trabalho, apesar da atmosfera utilizada ter sido diferente. De acordo com White (2012), os mecanismos de desidratação térmica do CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O têm sido o objeto de numerosos estudos ao longo dos últimos 80 anos. O autor afirma que a taxa de perda de água do CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O quando aquecido, é fortemente dependente dos parâmetros experimentais. Conforme Topley e Smith (1931), a desidratação do CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O também é afetada pela concentração do vapor de água no ambiente. Ademais, outros estudos indicam ainda que a taxa de desidratação depende do tamanho das partículas e, também, da razão de aquecimento (TAYLOR; KLUG, 1936; NAGASE ET AL., 1980). Na Tabela 1, são apresentados os Intervalos de Temperatura em que ocorreram os eventos térmicos para a sequência da decomposição do CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, a Perda de Massa e o Resíduo.

Tabela 1 – Resultados obtidos por meio da curva TG do CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O.

Evento	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
1	50,02–90,20	16,48
2	90,27–144,16	10,33
3	179,33–259,93	7,02
4	530–716,05	29,78
5	530–716,05	29,78
6	716,22–911,60	5,57
Resíduo	993,24	30

Fonte: autores, 2020.

A curva DSC/DTA [Fluxo de Calor (mW)/Diferença de Temperatura (µV)] é exibida na Figura 3. Observou-se, por meio das curvas, resultados com seis eventos endotérmicos mostrados como picos.

Figura 3 – Curva DSC (mW) e DTA ( $\mu\text{V}$ ) do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sob atmosfera dinâmica de Ar.

Fonte: autores, 2020.

O 1º e 2º eventos da curva DSC refere-se à desidratação do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  com a eliminação de  $2\text{H}_2\text{O}$  na faixa de temperatura de  $100,06\text{--}105,30\text{ }^\circ\text{C}$  e  $106,01\text{--}119,92\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Os resultados são similares no trabalho de Lavrenyuk et al. (2016), em que, verificou que o primeiro estágio da degradação térmica envolve a faixa de temperatura de  $20\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$  por meio da curva de DTA e que, nessa faixa, surge o efeito endotérmico com o valor extremo de temperatura a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , onde essa faixa da curva concerne ao processo de desidratação da água de cristalização e, em seguida, da água coordenada. O 3º evento exibiu o pico entre  $200,04\text{--}300,01\text{ }^\circ\text{C}$  (DSC).

No 4º, 5º e 6º eventos, os picos foram definidos, respectivamente, na faixa de temperatura de  $643,50\text{--}675,96\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $720,49\text{--}731,01\text{ }^\circ\text{C}$  e  $750,27\text{--}830,05\text{ }^\circ\text{C}$ , para a curva DSC. Na Tabela 2, é mostrado a  $T_{m\acute{a}x}$  e Entalpia (curva DSC) e a  $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$  e  $T_{m\acute{a}x}$  (curva DTA).

Tabela 2 – Resultados obtidos por meio da curva DSC e DTA do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Evento					
	1º	2º	3º	4º	5º	6º
<b>DSC</b>						
$T_{m\acute{a}x}$	99,75	115,41	222,61	659,89	716,50	842,03
Entalpia (kJ/mol)	97,58		228,98		714,48	
<b>DTA</b>						
$T_{onset}$	61,31	107,97	205,06	637,19	636,52	798,26
$T_{endset}$	135,30	122,63	261,49	678,73	780,95	754,69
$T_{m\acute{a}x}$	97,31	111,97	225,06	675,25	731,61	844,47

Fonte: autores, 2020.

A entalpia de desidratação é um fenômeno químico em que o calor é absorvido do sistema, no qual essa situação foi descrita pelo primeiro pico negativo da curva DSC/DTA correspondente ao 1º evento endotérmico. Foi observado que o valor de entalpia que caracteriza a perda de  $4\text{H}_2\text{O}$  da amostra

diz respeito ao resultado da integral da junção do 1º e 2º eventos, resultando em um valor de 97,58 k.J/mol. O 3º evento obteve o valor de 228,98 k.J/mol, e as entalpias do 4º, 5º e 6º eventos foram somadas, sendo obtido o valor de 714,48 k.J/mol.

#### 4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir, para a análise por TG e DTG, que a termodecomposição do  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ocorreu em seis eventos térmicos, cada um relacionado à saída de uma molécula e indicado por uma perda de massa. Todos os picos da análise por DSC e DTA apresentaram o caráter endotérmico. As técnicas se mostraram bastante satisfatórias na caracterização térmica do material.

#### AGRADECIMENTOS

À UFPI, ao Curso de Bacharelado em Engenharia de Materiais (Centro de Tecnologia – UFPI) e ao LIMAV – UFPI.

#### REFERÊNCIAS

BANNACH, G.; PERPÉTUO, G. L.; CAVALHEIRO, É. T. G.; CAVALHEIRO, C. C. S.; ROCHA, R. R. Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero pet: um experimento para ensino de análise térmica. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1825-1829, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011001000016>. Acesso em: 15 out. 2019.

CAVALHEIRO, É. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. A Influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas. **Química Nova**, v. 18, n. 3, p. 305-308, 1995. Acesso em: 15 out. 2019.

EL-HOUTE, S.; ALI, M. E. S.; SØRENSEN, O. T. Dehydration of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  studied by conventional and advanced thermal analysis techniques. **Thermochimica Acta**, v. 138, n. 1, p. 107-114, 1989. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)87245-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)87245-4). Acesso em: 18 out. 2019.

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica. Parte II. **Cerâmica**, v. 34, n. 225, p. 163-4, 1988. Acesso em: 16 out. 2019.

IONASHIRO, M. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

LAVRENYUK, H.; KOCHUBEI, V.; MYKHALICHKO, O.; MYKHALICHKO, B. A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulfate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites. **Fire Safety Journal**, v. 80, p. 30-37, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2016.01.001>. Acesso em: 20 out. 2019.

NAGASE, K.; YOKOBAYASHI, H.; KIKUCHI, M.; SONE, K. Effects of heating rate ( $1-300^\circ \text{h}^{-1}$ ) on the non-isothermal thermogravimetry of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . **Thermochimica Acta**, v. 35, n. 1, p. 99-104, 1980. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(80\)85027-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(80)85027-1). Acesso em: 19 out. 2019.

OZAWA, T. Thermal analysis – review and prospect. **Thermochimica Acta**, v. 355, n. 1-2, p. 35-42, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00435-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00435-4). Acesso em: 15 out. 2019.

ROCA, Jesús Martínez. **Influencia de variables experimentales seleccionadas en la descomposición térmica de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** . 2007. Proyecto Fin de Carrera (Ingeniero Técnico Industrial) - Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, 2007.

SILVA, E. C.; PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n. 3, p. 347-356, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1516-93322007000300004>. Acesso em: 16 out. 2019.

TAYLOR, T. I.; KLUG, H. P. Thermal Transitions in Copper Sulphate Pentahydrate Molecular Rotation and the Dehydration of Hydrates. **The Journal of Chemical Physics**, v. 4, n. 9, p. 601-607, 1936. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1749912>. Acesso em: 19 out. 2019.

TOPLEY, B.; SMITH, M. L. Function of Water Vapour in the Dissociation of a Salt Hydrate. **Nature**, v. 128, p. 302, 1931. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/128302a0>. Acesso em: 19 out. 2019.

WHITE, R. L. Variable temperature infrared study of copper sulfate pentahydrate dehydration. **Thermochimica Acta**, v. 528, p. 58-62, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.11.013>. Acesso em: 19 out. 2019.