

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200020>

Preparação e caracterização do complexo sólido de estanho(II)-EDTA e influência do tratamento térmico sobre a morfologia do resíduo SnO₂

Preparation and characterization of the solid tin(II)-EDTA complex and influence of thermal treatment on the morphology of SnO₂ residue

Luciana Simionatto Guinesi; Clóvis Augusto Ribeiro; Marisa Spirandeli Crespi; Ana Maria Veronezi

Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil

RESUMO

A síntese do complexo sólido de estanho(II)-EDTA é descrita e sua caracterização efetuada através da análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difratometria de raios X e ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C. O comportamento térmico é avaliado através das curvas termogravimétricas TG e de análise térmica diferencial DTA em atmosferas inerte e oxidante sugerindo etapas de decomposição térmica para o quelato de estequiometria [H₂SnH₂O(NCH₂(CH₂COO)₂)₂].¹/₂H₂O. As microscopias eletrônicas de varredura demonstram diferentes morfologias para os resíduos óxidos obtidos a 1200°C em função da razão de aquecimento utilizada.

Palavras-chave: Estanho; EDTA; Termogravimetria

ABSTRACT

The synthesis of tin(II)-EDTA solid complex is described and its characterization carried out

through elemental analysis, infrared absorption spectroscopy, X Ray diffractometry and nuclear magnetic resonance of ^1H and ^{13}C . The thermal behaviour is evaluated through termogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) curves in inert and oxidizing atmospheres suggesting steps of thermal decomposition to the chelate. Scanning electronic microscopy (SEM) shows different morphologies to oxide residues obtained at 1200°C depending on the heating heat used.

Keywords: Tin; EDTA; thermogravimetry.

Introdução

O complexo metálico de estanho com o ácido etilenodiaminotetraacético, EDTA (H_4Y), tem sido estudado por potenciometria e polarografia estabelecendo a presença de diferentes espécies em solução tais como SnY^{2-} , HSnY^- , Sn_2Y , $\text{Sn}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}(\text{OH})_3\text{Y}^{3-}$ e SnH_2Y , onde $\text{Y} = \text{EDTA}$, em função do pH ^{3, 6, 7}. No entanto, em estado sólido, foram estabelecidas as composições $\text{Na}_2\text{SnY}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sn_2Y e $\text{CaSnY}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, $\text{Sn}(\text{SnY}(\text{H}_2\text{O}))\cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Y}$ os quais cristalizam nos grupos espaciais P1 e P2_{1/c} respectivamente conforme indicaram os resultados de difratometria de raios X ^{5, 15, 16}.

Diante dos poucos estudos realizados para o quelato, o presente trabalho visa sintetizar o complexo sólido de Sn(II)-EDTA, estabelecer sua estequiometria, cristalinidade, estrutura e verificar o comportamento térmico em atmosfera inerte e oxidante sob a qual são obtidos os óxidos de SnO_2 com diferentes morfologias em função da razão de aquecimento utilizada.

Materiais e métodos

Obteve-se solução ácida de SnCl_2 $0,2646 \text{ mol L}^{-1}$ pela dissolução de estanho metálico (2,646 mmol) em quantidade mínima de HCl concentrado a quente.

Pesou-se 0,7823 g de ácido etilenodiaminotetraacético (H_4Y , 2,687 mmol) em béquer de 250 mL o qual foi solubilizado pela adição de solução saturada de carbonato de amônio seguido de aquecimento a 50°C . Sob atmosfera de N_2 , adicionou-se a solução do metal gerando um meio ácido que foi neutralizado até pH ~ 4 com a solução de carbonato de amônio havendo evolução de CO_2 obtendo-se o quelato solúvel. Este foi cristalizado em baixa temperatura em etanol:água 10:1, filtrado e lavado com etanol até estar livre de íons cloreto indicado através de teste com solução de AgNO_3 , seco a 60°C e armazenado em dessecador.

Os teores de N, C e H do quelato foram obtidos através do analisador elementar CHNS-O modelo EA 1110, CE Instruments.

O espectro de absorção na região do infravermelho foi obtido utilizando-se um espectrofotômetro Spectrum 2000, Perkin Elmer, na região de 4000 a 200 cm^{-1} em pastilha de CsI.

Os difratogramas de raios X foram obtidos através de um Difratorômetro Siemens D 5000 utilizando tubo de cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) operando a 40KV e 30 mA, sendo a amostra exposta à radiação entre 4 e 70° (2 θ).

Os espectros de ^1H e ^{13}C foram registrados em espectrômetro Bruker AC-200 F, operando a 50 MHz para carbono e 200 MHz para próton após a solubilização de 50 mg do complexo em 500 mL de D_2O .

As curvas TG e DTA foram obtidas através do módulo de análise térmica simultâneo, SDT 2960, TA Instruments, sob atmosfera de ar sintético e de nitrogênio (100 mL min^{-1}), massa de amostra em torno de 6 mg, cadinho de alumina e razões de aquecimento de 5, 10 e $20^\circ\text{C min}^{-1}$, de 40 até 1200°C .

As fotomicrografias eletrônicas de varredura dos resíduos óxidos foram obtidas utilizando-se microscópio eletrônico de varredura JEOL-JMS modelo T-330 A.

Resultados e discussão

A presença de uma atmosfera inerte, associada a um controle rigoroso de pH e aquecimento, são condições experimentais adequadas para a síntese do quelato em detrimento da formação dos subprodutos de hidrólise do cátion metálico.

Através dos métodos analíticos e térmicos verifica-se que o complexo tem a composição $[\text{H}_2\text{SnH}_2\text{O}(\text{NCH}_2(\text{CH}_2\text{COO})_2)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $M(\text{quelato}) = 435,85 \text{ g mol}^{-1}$, conforme indica a [Tabela 1](#).

Tabela 1 – Composição elementar calculada e obtida experimentalmente para o quelato $[\text{H}_2\text{SnH}_2\text{O}(\text{NCH}_2(\text{CH}_2\text{COO})_2)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Elemento	Calculado (experimental) / %
Sn	27,23 (26,30) ^a
C	27,56 (26,64) ^b
N	6,43 (6,74) ^b
H	3,93 (4,29) ^b

a - curva TG; b - análise elementar

O espectro de absorção na região do infravermelho ([Figura 1](#)) mostra as bandas de intensidade média e alargada em 3535, 3438 e 3257 cm^{-1} devido ao estiramento de N-H, C-H e O-H ^{4, 10, 13}. Uma outra banda de intensidade forte a 1683 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de C=O ^{4, 13}. As bandas de intensidade fraca em 586 e 480 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação de Sn-O ⁹ e outras de igual intensidade em 410 e 350 cm^{-1} à deformação de Sn-N ⁹. O espectro sugere que o metal está coordenado pelo nitrogênio e oxigênio dos grupos carboxílicos do ligante.

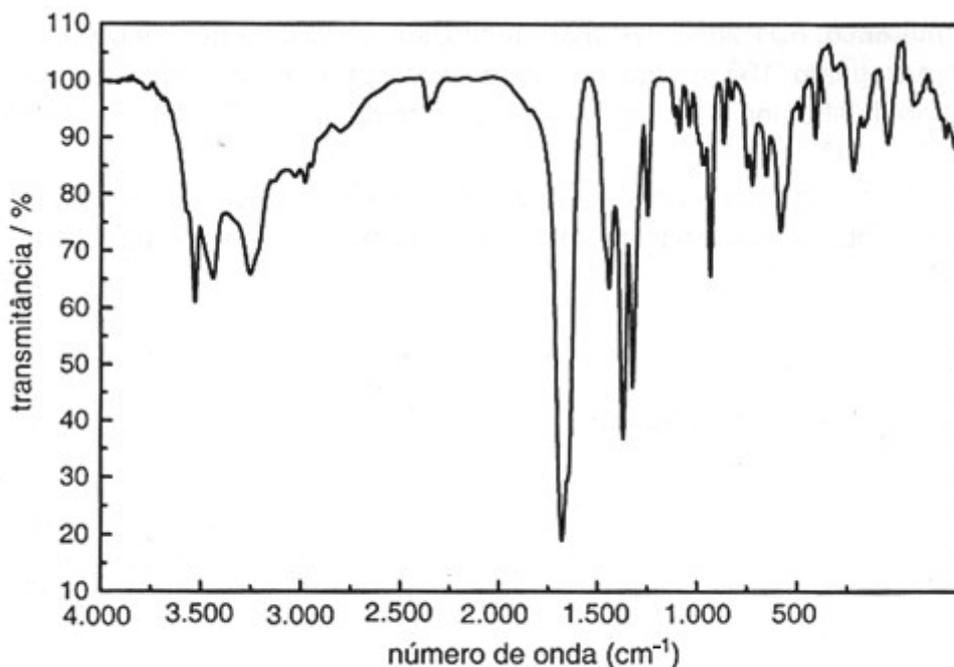
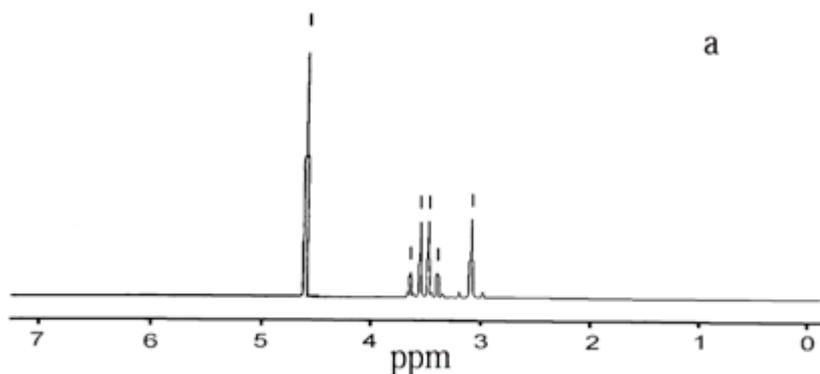


FIGURA 1 – Espectro de absorção na região do infravermelho (4.000-200 cm^{-1}) do complexo de Sn(II) – EDTA.

O espectro de RMN ^1H (Figura 2a) apresenta um singlete em 3,09 ppm caracterizando a equivalência magnética dos prótons do grupo etilênico ^{8, 12, 14}. O quadrupeto entre 3,96 e 3,64 ppm é atribuído aos prótons metilênicos ^{8, 14}. Um outro singlete intenso em 4,60 ppm pode ser atribuído ao próton da água de coordenação ¹³. Por sua vez, o espectro de RMN ^{13}C (Figura 2b) apresenta picos de igual intensidade em 51,6 e 174,1 ppm atribuídos aos carbonos metilênico e carbonílico respectivamente ¹. Um pico mais intenso em 58,7 ppm corresponde aos carbonos etilênicos ¹. A equivalência magnética observada é indicativa de que o metal encontra-se coordenado pelos quatro grupos carboxílicos do ligante não havendo nenhum protonado.



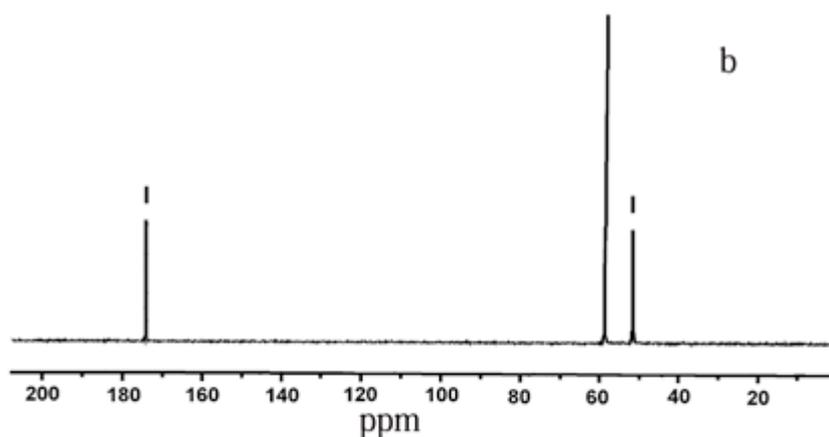


Figura 2 – Espectros de ressonância magnética nuclear do complexo de Sn(II)-EDTA: a) ^1H , b) ^{13}C .

A curva TG em atmosfera oxidante a $20^\circ\text{C min}^{-1}$ (Figura 3a) apresenta inicialmente os eventos térmicos entre $41,7$ e $106,1^\circ\text{C}$ e entre $203,6$ e $250,0^\circ\text{C}$ atribuídos às perdas de água de hidratação e de coordenação do quelato para os quais a curva DTA (Figura 3a) apresenta picos endotérmicos em $102,8$ e $245,9^\circ\text{C}$, respectivamente. O pico endotérmico em $321,9^\circ\text{C}$ correspondente à perda de massa entre $287,4$ e $336,3^\circ\text{C}$ pode ser atribuído à decomposição térmica parcial da fração carboxílica do ligante conforme calculado estequiometricamente para o grupo $[(\text{CH}_2)_2(\text{COO})_3]^{3-}$. O evento térmico observado entre $337,0$ e $487,6^\circ\text{C}$ é indicativo das reações de decomposição/oxidação da fração etilenodiamino, termicamente mais estável ², as quais apresentam os picos exotérmicos em $356,4$ e $444,5^\circ\text{C}$ na curva DTA. A decomposição térmica do quelato resulta na formação de $34,74\%$ do óxido expandido de SnO_2 em temperatura superior a 488°C .

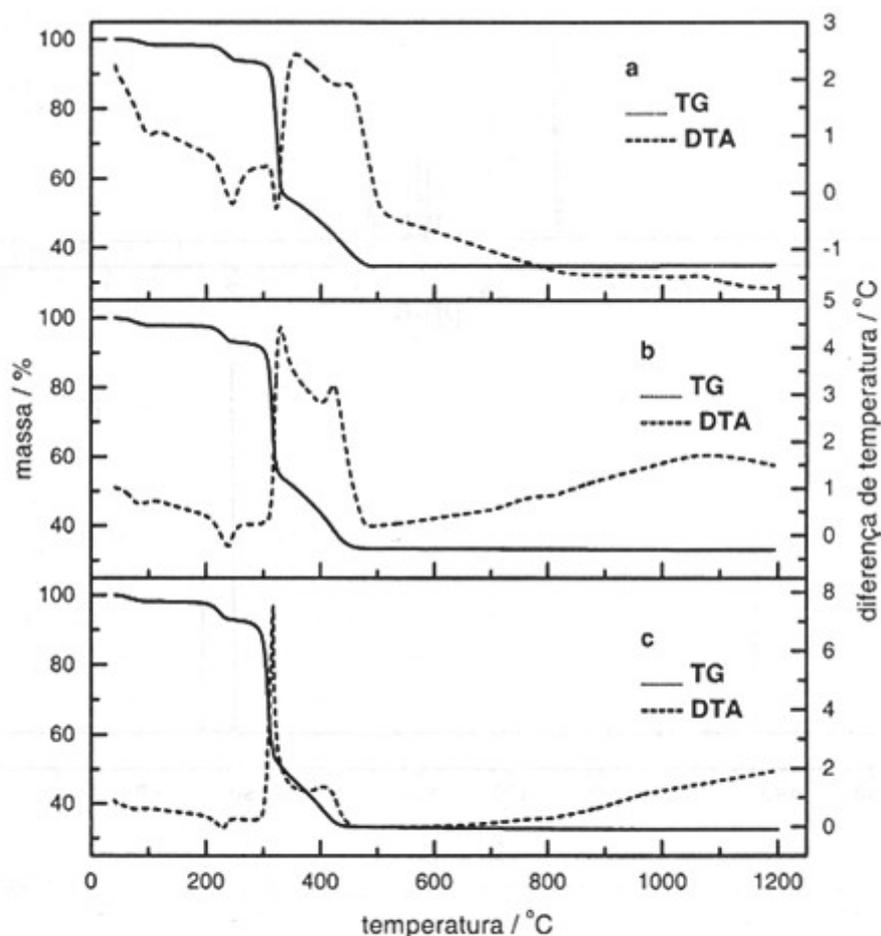


FIGURA 3 – Curvas TG e DTA obtidas sob atmosfera de ar sintético (100 mL min^{-1}) em cadinho de alumina para o complexo de SN(II)-EDTA com razão de aquecimento de: a) $20^\circ\text{C min}^{-1}$; b) $10^\circ\text{C min}^{-1}$; c) 5°C min^{-1} .

As curvas TG e DTA obtidas a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ (Figura 3b) e 5°C min^{-1} (Figura 3c) em atmosfera oxidante apresentam basicamente o mesmo comportamento térmico descrito acima, com diferenças na temperatura de decomposição em função da razão de aquecimento utilizada. No entanto, diferentemente da curva DTA a $20^\circ\text{C min}^{-1}$ (Figura 3a), a decomposição dos grupos carboxílicos pode estar ocorrendo simultaneamente às demais reações de oxidação do ligante para as quais a somatória do calor envolvido forneceu picos exotérmicos, somente. A presença ou não do pico endotérmico pode estar relacionado ao fator cinético da reação envolvida. O comportamento térmico observado e a obtenção de 33,52 e 33,39% de SnO_2 nas razões de aquecimento de 10 e 5°C min^{-1} respectivamente são compatíveis com a formação do quelato de composição $[\text{H}_2\text{SnH}_2\text{O}(\text{NCH}_2(\text{CH}_2\text{COO})_2)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, o qual fornece 34,57% em resíduo óxido calculado estequiometricamente.

As curvas TG e DTA obtidas a $20^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio (Figura 4a) mostram um primeiro evento térmico de 41,8 a $104,8^\circ\text{C}$ e outro de $203,5$ a $250,0^\circ\text{C}$, com os correspondentes picos endotérmicos em $102,8$ e $246,4^\circ\text{C}$ que podem ser atribuídos às perdas da água de hidratação e de coordenação, respectivamente. A decomposição parcial da fração carboxílica do ligante

corresponde à variação de massa entre 287,2 e 336,1°C, com pico endotérmico em 323,5°C. Esta atribuição baseia-se na decomposição do grupo $[(\text{CH}_2)_2(\text{COO})_3]^{3-}$, calculada estequiometricamente, de estabilidade térmica inferior à fração etilenodiamino do ligante ². Diferentemente da atmosfera oxidante (Figura 3b e 3c), esta reação também é observada nas razões de aquecimento de 10°C min⁻¹ (Figura 4b) e 5°C min⁻¹ (Figura 4c) com variação em massa entre 278,5 a 327,1 e entre 271,2 a 317,0°C, as quais apresentam os picos endotérmicos em 314,6 e 307,0°C respectivamente.

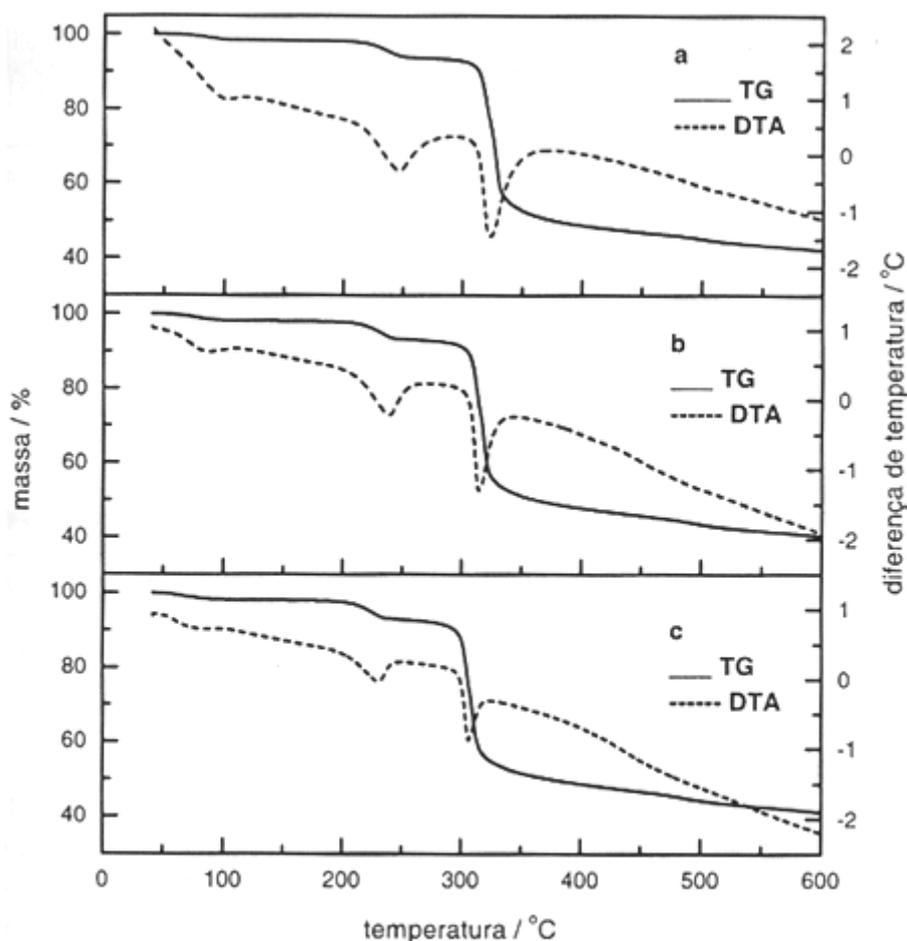


FIGURA 4 – Curvas TG e DTA obtidas sob atmosfera de nitrogênio (100 mL min⁻¹) em cadinho de alumina para o complexo de Sn(II)-EDTA com razão de aquecimento de: a) 20°C min⁻¹; b) 10°C min⁻¹; c) 5°C min⁻¹.

O difratograma de raios X mostra a cristalinidade para o quelato (Figura 5a) que pode estar associada à baixa temperatura de cristalização utilizada. Por sua vez, os ângulos 2θ e distâncias interplanares observados no difratograma de raios X do resíduo óxido obtido a 1200°C após decomposição térmica do quelato em ar sintético a 20°C min⁻¹ (Figura 5b), indicam a formação de SnO₂ com fase rutilo e sistema cristalino tetragonal, conforme descrito na literatura (file n^o 41-1445) ¹¹.

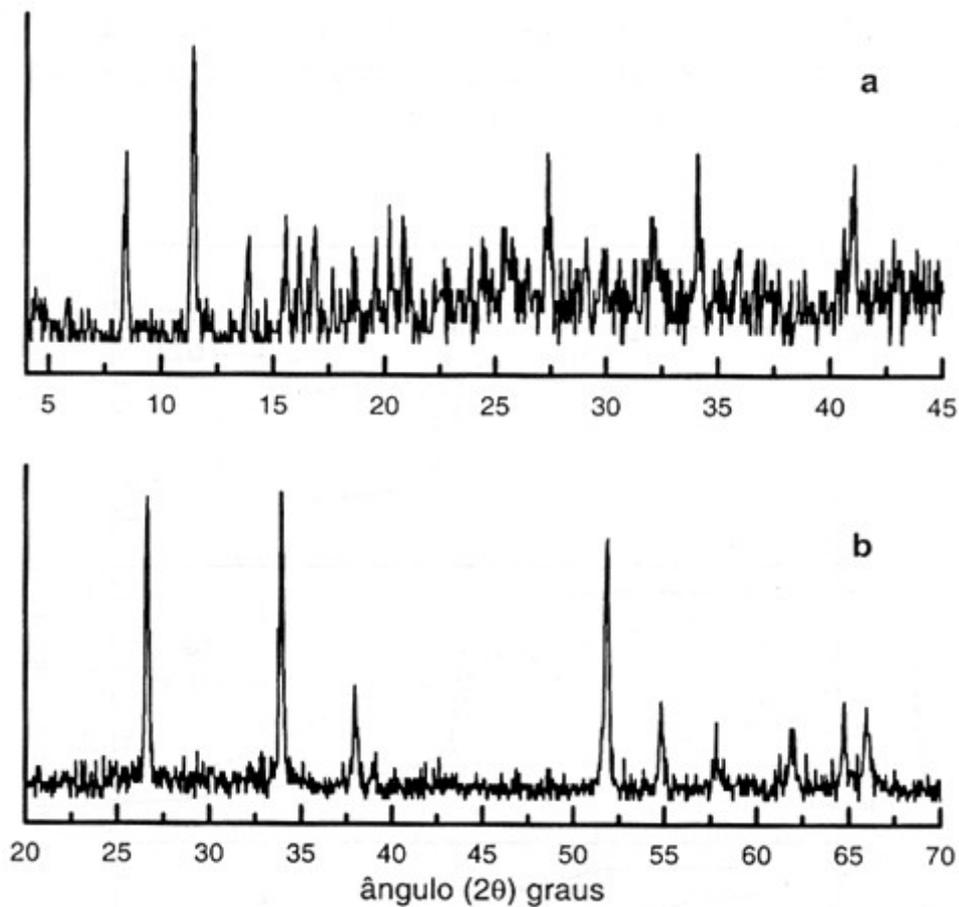
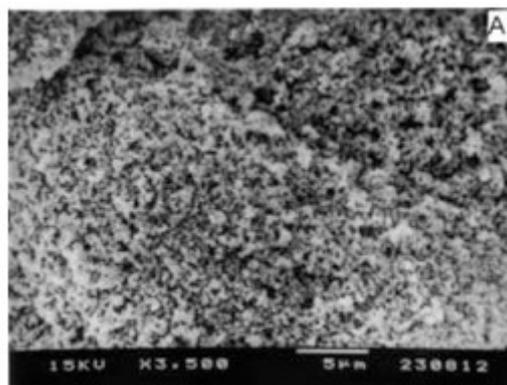


FIGURA 5 – Difratoogramas de raios X. a) complexo de Sn(II)-EDTA; b) SnO₂ tetragonal de fase rutilo.

As microscopias eletrônicas de varredura dos resíduos óxidos obtidos a 1200°C após decomposição térmica do quelato mostram diferentes microestruturas em função da razão de aquecimento utilizada. Os óxidos de estanho obtidos a 20 (Figura 6a), 10 (Figura 6b) e 5°C min⁻¹ (Figura 6c) apresentam aglomerados de pequenas partículas com elevada porosidade. No entanto, a homogeneidade foi alcançada apenas para os resíduos obtidos a 20 e 5°C min⁻¹. A diferença de morfologia observada pode estar associada ao fato de que a decomposição térmica do quelato a 10°C min⁻¹ tem caráter intermediário entre as razões de 5 e 20°C min⁻¹ (Figura 3).



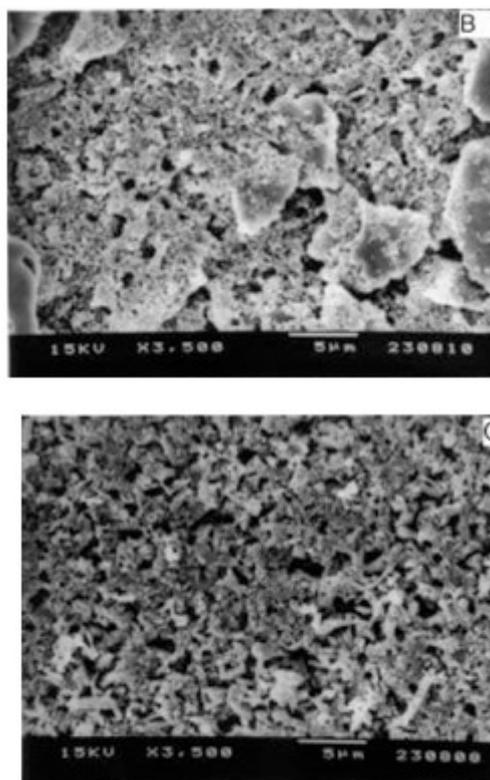


Figura 6 – Microscopias eletrônicas de varredura de SnO₂ obtidos a 1200°C sob atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de: a) 20°C min⁻¹; b) 10°C min⁻¹; c) 5°C min⁻¹.

Conclusão

A síntese do quelato cristalino de Sn(II)-EDTA requer condições experimentais que favoreçam a cinética de complexação em detrimento da formação de sub-produtos de hidrólise do íon metálico.

O metal encontra-se ligado covalentemente a uma molécula de água e coordenado pelo ligante através dos quatro grupos carboxílicos e da fração etilenodiamino formando uma estrutura pentacoordenada de composição $[H_2SnH_2O(NCH_2(CH_2COO)_2)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

Esta composição pôde ser definida através da análise elementar e das curvas TG em atmosfera oxidante na qual a decomposição dos grupos carboxílicos forneceu evento térmico distinto apenas sob aquecimento de 20°C min⁻¹ resultante da cinética de reação.

As reações de perda da água de hidratação e de coordenação, bem como a decomposição da fração carboxílica do ligante, puderam ser observadas através das curvas TG e DTA sob atmosfera inerte nas razões de aquecimento utilizadas.

O resíduo óxido formado a 1200°C em ar sintético corresponde à fase cristalina mais estável para o dióxido de estanho(IV), ou seja, tetragonal rutilo.

Estes apresentam-se como aglomerados de pequenas partículas de superfície porosa com diferentes homogeneidades em função da razão de aquecimento utilizada na decomposição do complexo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes pelo auxílio financeiro.

Referências bibliográficas

- 1 AIME, S.; GOBETTO, R.; NANO, R.; SANTUCCI, E. ^{13}C solid state CP/MAS NMR studies of edta complexes. *Inorg. Chim. Acta*, v.129, p.L23-L25, 1987. [[Links](#)]
- 2 BHAT, T. R.; IYER, R. K. Studies on edta complexes-VIII. Thermal behaviour in air and in nitrogen atmosphere of some metal-edta complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.29, p.179-185, 1967. [[Links](#)]
- 3 BOTTARI, E.; LIBERTI, A.; RUFOLLO, A. Potentiometric investigation of complexes between tin(II) and edta. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.30, p.2173-2179, 1968. [[Links](#)]
- 4 ESTEBAN, M. F. G.; SERRANO, V.; VILCHEZ, F. G. Synthesis and vibrational study of some polydentate ligands. *Spectrochim. Acta, Part A*, v.43(A), p.1039-1043, 1987. [[Links](#)]
- 5 LANGER, H. G. The chemistry of tin(II) chelates-I. Solid chelates of tin(II) with ethylenediaminetetra-acetic acid (edta). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.26, p.767-772, 1964. [[Links](#)]
- 6 LANGER, H. G.; BOGUCKI, R. F. The chemistry of tin(II) chelates-II. The tin(II) ethylenediaminetetra-acetic acid system in aqueous solution. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.29, p.495-502, 1967. [[Links](#)]
- 7 LANGER, H. G.; BOGUCKI, R. F. The oxidation and hydrolysis on tin(II) and tin(IV) chelates of ethylenediaminetetra-acetic acid. *J. Chem. Soc., A*, v.9, p.1516, 1967. [[Links](#)]
- 8 McCONNELL, A. A.; NUTTAL, R. H. The vibrational and nmr spectra of bidentate edta complexes of palladium(II). *Inorg. Chim. Acta*, v.19, p.253-256, 1976. [[Links](#)]
- 9 _____.The vibrational spectra of edta complexes of divalent tin and lead. *Spectrochim. Acta*, v.33A, p.459-462, 1977. [[Links](#)]
- 10 NOVAK, A.; COTRAIT M.; JOUSSOT-DUBIEN J.; LASCOMBE, J. Étude par spectroscopie infrarouge de l'acide éthylène diamine tétraacétique et de ses dérivés à l'état solide. *Bull. Soc. Chim. France*, v.5, p.1440-1445, 1965. [[Links](#)]
- 11 POWDER DIFFRACTION FILE PDF-2 Dattabase. Pennsylvania: Joint Commitee on Powder Diffraction Standard. International Center for Diffraction Data, 1988, file 41-1445. [[Links](#)]
- 12 POUCHERT, C. J. *The aldrich library of NMR spectra*. 2.ed. Milwaukee: Aldrich Chemical Company. 1983. 484p. [[Links](#)]
- 13 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 3.ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois. 1979. p.74-94. [[Links](#)]
- 14 SMITH, B. B.; SAWYER, D. T. Proton nuclear magnetic resonance studies of some ethylenediaminetetraacetic acid and ethylenediaminediacetic acid complexes of palladium(II). *Inorg. Chem.*, v.8, p.1154-1159, 1969. [[Links](#)]

15 VAN REMOORTERE, F. P.; FLYNN, J. J.; BOER, F. P.; NORTH, P. P. The crystal structure of distannous ethylenediaminetetraacetate dihydrate. *Inorg. Chem.*, v.10, p.1511-1518, 1971. [[Links](#)]

16 VAN REMOORTERE, F. P.; FLYNN, J. J.; BOER, F. P. The crystal structure of stannic ethylenediaminetetraacetate monohydrate. *Inorg. Chem.*, v.10, p.2313-2319, 1971. [[Links](#)]

Recebido em 24.01.2002

Aceito em 28.03.2002