



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS 2-AMINOTEREFTALATOS DE MANGANÊS (II), FERRO (II) E COBALTO (II)

Everton da Silva Camargo*; **Miriã Francine dos Santos Codignola**; **Cláudio Teodoro de Carvalho**

UFGD-FACET, Rodovia Dourados/Itahum, Km 12 - Unidade II, Caixa Postal: 364,
CEP: 79804-970, Dourados, Mato Grosso do Sul, Brasil

*e-mail: evertcamargo@hotmail.com

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados os compostos dos 2-aminotereftalato de manganês (II), ferro (II) e cobalto (II) no estado sólido. Posteriormente os compostos foram analisados por termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA), e espectroscopia de absorção na região do infravermelho utilizando ATR. Os resultados permitiram sugerir a relação estequiométrica metal/ligante/água de cada composto metálico, e a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho permitiu sugerir a forma de coordenação do metal-ligante.

Palavras-chave: Síntese, metais de transição, TG-DTA.

1. INTRODUÇÃO

A síntese dos compostos de coordenação vem recebendo diversos estudos com grande número de ligantes em diversas áreas da química. O estudo dos metais de transição em um número elevado de pesquisas se torna viável devido às propriedades intrínsecas destes metais que podem ser muito exploradas e possibilitar várias aplicações tecnológicas [1-3].

Realizando uma revisão da literatura é possível encontrar vários compostos de coordenação sendo utilizados e apresentando resultados tecnológicos satisfatórios em diversos campos de pesquisa. Alguns desses compostos são obtidos através de pesquisas básicas com o interesse à aplicação na área de materiais ou biológica [4-8]. Muito desses trabalhos, os pesquisadores procuraram obter dados comparativos envolvendo compostos como os metais de transição Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) e Zn (II).

Neste intuito, o estudo proposto para este trabalho foi a síntese e a caracterização de compostos de coordenação utilizando os metais de transição manganês (II), ferro (II) e cobalto (II). Os compostos obtidos com o ligante 2-aminotereftalato foram caracterizados para determinação da estequiometria, estabilidade térmica e grau de hidratação com intenção de empregar esses materiais em pesquisas posteriores. Assim, cada composto sintetizado foi isolado no estado sólido e submetido as análises. As técnicas utilizadas para a caracterização foram principalmente as termoanalíticas TG-DTA e TG/DTG simultânea e espectroscopia de absorção na região do vermelho.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparação das soluções dos íons metálicos de transição

As soluções dos íons metálicos foram preparadas solubilizando-se o sal de cloreto hidratado dos íons selecionados em água destilada, em uma quantidade suficiente para que ocorra a total solubilização. Para a síntese dos compostos de manganês (II), ferro (II) e cobalto (II) foram pesadas massas aproximadas de 0,40g, 0,83g e 0,54g, respectivamente, dos sais de cada íon metálico.

Preparação dos 2-aminotereftalatos de sódio

Para o preparo da solução, foi adicionado em um béquer 3,219g do ácido 2-aminotereftalato e sob agitação foi sendo adicionado os poucos aproximadamente 30 mL de uma solução de hidróxido de sódio 5%, controlando-se o pH em torno 7,5 pH maior pode formar hidróxido e em pH baixo não ocorre a desprotonação do ácido.

Preparação dos 2-aminotereftalatos de manganês (II), ferro (II) e cobalto (II)

Em cada um dos sais preparados foi adicionada lentamente, a solução preparada anteriormente do sal de sódio de 2-aminotereftalato com o pH ajustado em 7,5, até o acontecimento da precipitação quantitativa dos compostos dos metais.

Todos os precipitados obtidos foram filtrados em papel filtro Whatman nº44, sendo lavados constantemente para a eliminação de íons interferente como o cloreto e o nitrato, para isso foram realizados testes utilizando uma solução de AgNO_3 até a obtenção de um resultado negativo para tais íons. Após esse procedimento os precipitados foram secados em estufa em uma temperatura de aproximadamente 60°C . Os precipitados obtidos foram armazenados em frascos de vidro até o momento da análise.

2.2. Análise dos compostos preparados

2.2.1. Espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho médio.

Os espectros de reflectância total atenuada (ATR) na região do infravermelho foram obtidos para as amostras no estado sólido em espectrofotômetro com transformada de Fourier, Modelo JASCO-4100.

2.2.2. Termogravimetria - análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)

Determinação da estequiometria, água de hidratação, comportamento térmico e, mecanismo de decomposição térmica das etapas de desidratação/decomposição foram obtidas através utilizando as técnicas termoanalíticas TG-DTA.

As medidas de TG-DTA foram obtidas utilizando-se o equipamento SDT 2960 da TA instruments, capaz de operar de temperatura ambiente até 1400 °C. Os termopares para a amostra e referência são de Pt / Pt-Rh 13% (m/m) com sensibilidade da balança 0,1 µg. O sistema foi calibrado seguindo as especificações fornecidas pelo fabricante. As curvas foram obtidas em cadinho de α -Al₂O₃ (40 µL), com massa de amostra de aproximadamente 5 mg, razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, atmosferas de ar com vazão de 100 mL min⁻¹ e intervalo de temperatura de 30-1000°C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo dos compostos dos metais Mn (II), Fe (II) e Co (II)

Os compostos obtidos dos metais sintetizados foram estudados por meio de análise térmica (TG-DTA), a fim de estabelecer a estequiometria, grau de hidratação e comportamento térmico.

3.2 Análise Térmica (TG-DTA)

As Curvas TG-DTA obtidas para os compostos 2-aminotereftalatos de manganês (Fig. 1) e ferro (Fig. 2) mostram as perdas de massa em quatro etapas consecutivas, e a curva obtida para o composto 2-aminotereftalato de cobalto (Fig. 3) mostra a perda de massa em três etapas consecutivas, sendo que, os produtos gasosos liberados em cada etapa foram identificados online por FTIR entre 4000 – 400 cm⁻¹.

3.2.1 Composto de manganês

A primeira etapa de perda de massa na curva TG de 14,05 % e pico endotérmico na curva DTA em 215,10 °C pode ser atribuída a perda do grupo (-NH₃⁺Cl⁻) formado durante a síntese a partir do íon cloreto, excedente do cloreto de manganês, com o íon zwitterion $(\text{NH}_3^+(\text{C}_6\text{H}_3)-(\text{COO}^-)_2)$ do ligante. A segunda etapa com perda de massa de 56,6% e intenso pico na curva DTA em 436 °C é relacionada a oxidação e/ou a combustão da matéria orgânica, com liberação em sua maior parte de dióxido de carbono, resultando na formação de um resíduo estável, Mn₃O₄, o qual sofre redução, com perda de massa de 0,87% na curva TG com pico endotérmico na curva DTA em 934,7 °C.

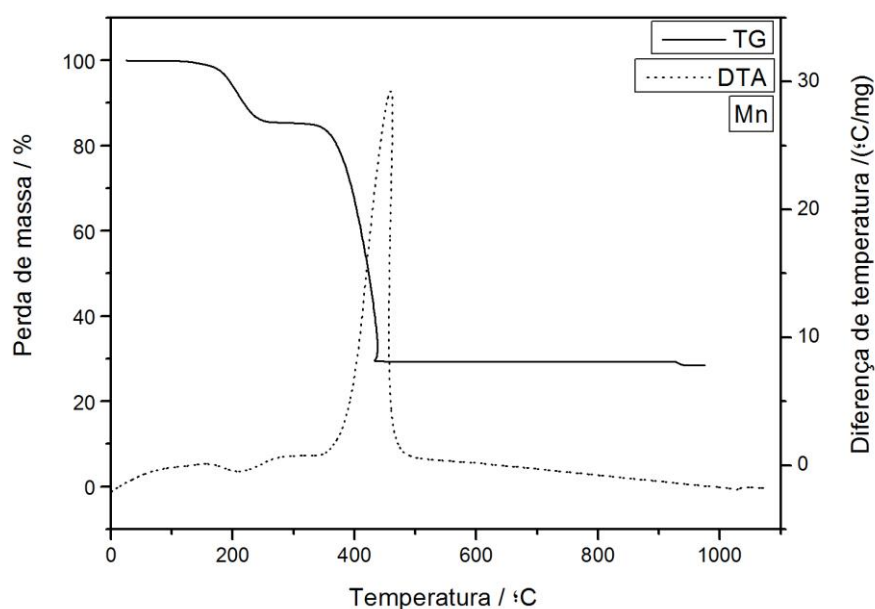


Figura 1. Curvas TG-DTA do 2-aminotereftalato de manganês

3.2.2 Composto de ferro

A primeira etapa de perda de massa na curva TG de 9,20 % e pico endotérmico na curva DTA em 163 °C é referente a saída de H₂O adsorvida e grupo amino, atentando-se que esse composto foi sintetizado utilizando como precursor o sulfato de ferro heptahidratado. As etapas seguintes consecutivas ou sobrepostas de perda de massa na curva TG de 59 % e picos exotérmicos na curva DTA são referentes a

oxidação e/ou a combustão da matéria orgânica, obtendo como resíduo final, Fe_3O_4 , que não sofre redução com perda de massa dentro da temperatura trabalhada.

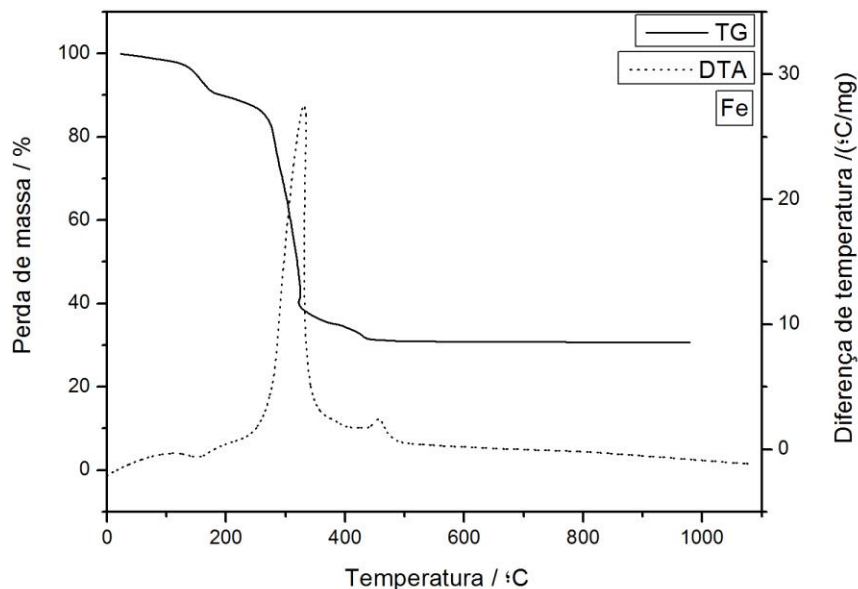


Figura 2. Curvas TG-DTA do 2-aminotereftalato de ferro

3.2.3 Composto de cobalto

A primeira etapa de perda de massa na curva TG é de 14 % e pequeno pico endotérmico na curva DTA em 174,34 °C, nessa etapa o produto gasoso liberado durante a decomposição térmica é referente ao grupo amino. A segunda etapa na curva TG com perda de massa de 39,50% com pico exotérmico na curva DTA em 400 °C é referente a oxidação e/ou a combustão incompleta da matéria orgânica, com liberação de dióxido de carbono como produto principal e pequena quantidade de amônia. A terceira etapa com perda de massa de 1,47% e pico endotérmico em 918 °C é devido à redução do Co_3O_4 ao resíduo final estável CoO .

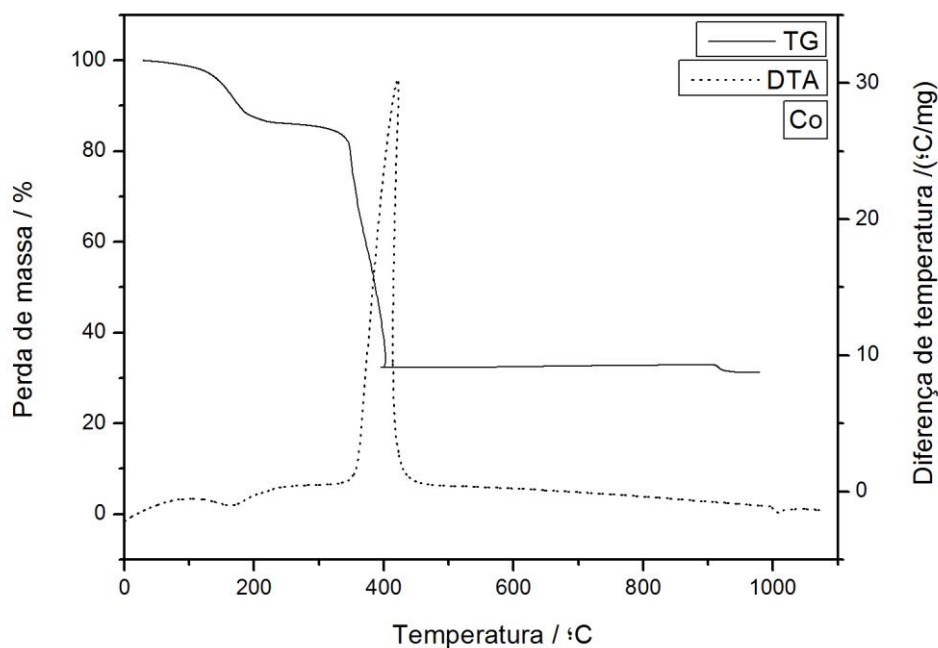


Figura 3. Curvas TG-DTA do 2-aminotereftalato de cobalto

3.3 FTIR dos compostos no estado sólido

Foram realizadas análises por espectroscopia de refletância total atenuada na região do infravermelho para sugerir uma forma de coordenação para os compostos estudados.

Observando as diferenças nas frequências de estiramento simétrico e assimétrico do íon carboxilato nos compostos de manganês e ferro, relacionado ao seu sal é possível sugerir, que o ligante coordena-se ao metal dos seguintes modos: unidentados, quelantes-bidentados e complexos em ponte. Baseando-se nos resultados obtidos, sugere-se que os metais estão ligados ao 2-aminotereftalato de forma bidentada [9-10].

Para os compostos de cobalto foi observado um dublete acoplado referente aos estiramentos assimétrico e simétrico da amina primária em 3.462 cm^{-1} e 3.330 cm^{-1} , respectivamente. Com base nesses dados, sugere-se que o ligante orgânico está coordenado ao metal pelos grupos carboxilatos, com estiramento simétrico em 1421 cm^{-1} e assimétrico em 1559 cm^{-1} .

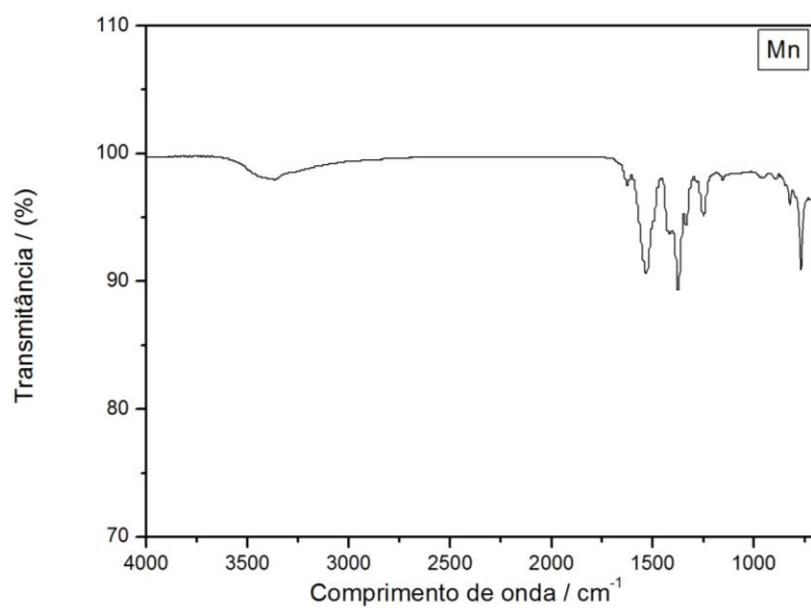


Figura 4. FT-IR do composto 2-aminotereftalato de manganês

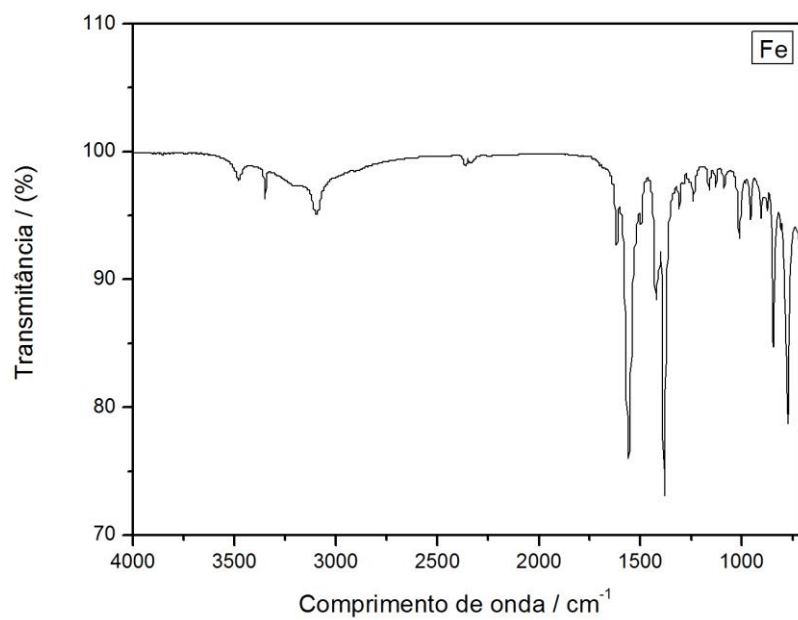


Figura 5. FT-IR do composto 2-aminotereftalato de ferro

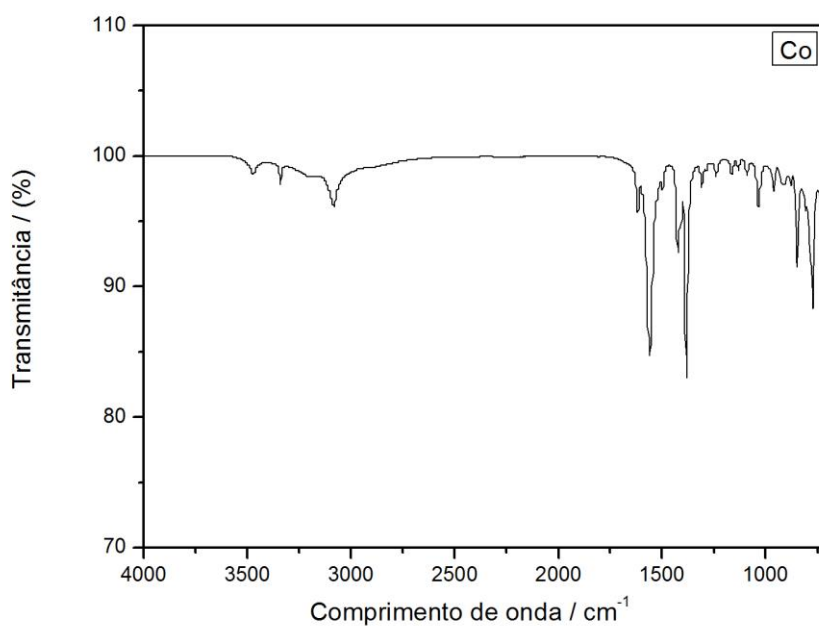


Figura 6. FT-IR do composto 2-aminotereftalato de cobalto

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizados os compostos 2-aminotereftalato de Manganês (II), Ferro (II) e Cobalto (II) e caracterizados através do estudo térmico (TG-DTA) e os dados espectroscópicos de FT-IR.

A termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA) forneceram informações sobre a composição estequiométrica (ML_2) para os compostos citados, sendo M = manganês, ferro e cobalto e L = ligante 2-aminotereftalato.

As análises online de FT-IR mostrou que no decorrer da decomposição térmica dos compostos sintetizados, esses liberam principalmente dióxido de carbono como produto principal e uma pequena quantidade de água e amônia originada do grupo amino.

A análise dos espectros de absorção na região do infravermelho médio possibilitou sugerir que o ligante coordena-se aos metais manganês e ferro de forma

bidentada e ao cobalto através dos grupos carboxilatos tendo como observado os picos de amina primária não sofrem perturbações.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório Ivo Giolito (Massao Ionashiro) pelas medidas realizadas de TG-DTA e FT-IR e aos órgãos de fomento CNPq, pela bolsa concedida, e FUNDECT e Capes.

5. REFERÊNCIAS

- [1] KANATT, S. R.; CHANDER, R.; SHARMA, A. Chitosan glucose complex - A novel food preservative. Food Chemistry, (2007), Volume Date, 106 (2008) 521.
- [2] KOSTOVA, I. Metal-containing drugs and novel coordination complexes in therapeutic anticancer applications --Part I. Editorial. Anti-cancer agents in medicinal chemistry, 10 (2010) 270.
- [3] FERENC, W.; BOCIAN, B.; WALKOW-DZIEWULSKA, A. Spectral, thermal and magnetic studies of 2-chloro-5-nitrobenzoates of rare earth elements(III). J. Thermal Anal. Cal., v.76, p.179-192, 2004.
- [4] RODRIGUES, E. C.; SIQUEIRA, A. B.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of 4-methoxybenzoate with some bivalent transition metal ions. J. Thermal Anal. Cal., v.79, p.1-6, 2005.

[5] RODRIGUES, E. C.; VALLEJO, A. C.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid state compounds of 4-methoxybenzoate with manganese, nickel and copper. *Eclet.Quim.*, v.30, p.15-20, 2005.

[6] VALLEJO, A. C.; SIQUEIRA, A. B.; RODRIGUES, E. C.; IONASHIRO, E. Y.; BANNACH, G.; IONASHIRO, M. Synthesis, characterization and thermal studies on solid 3-methoxybenzoate of some bivalent transition metal ions. *Eclet. Quim.*, v.30, p. 7-13, 2005.

[7] GUERRA, W; ROCHA, D. P; PINTO, G. F; RUGGIERO, R; OLIVEIRA, C A. Coordenação de metais a antibióticos como uma estratégia de combate á resistência bacteriana. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Mônica, BL. 1D, 38400-902 Uberlândia – MG, Brasil . *Quim. Nova.* 34 (2011) 111.

[8] KIMURA, T., KAWAI, T., SAKAMOTO, Y. Magnetic orientation of poly(ethylene terephthalate). *Polymer* 41 (2000) 809.

[9] DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. 1980. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coord. Chem. Rev.*, 33: 227-250.

[10] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.; *Introdução à espectroscopia*, 4^a ed., CENGAGE Learning.