

BRUNA CESAR CAMPOS SENA SILVA

Estudo do comportamento térmico de Nitrilotriacetatos de alguns metais de transição

Bruna Cesar Campos Sena Silva

Estudo do comportamento térmico de Nitrilotriacetatos de alguns metais de transição

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Marques Luiz

S586e	Silva, Bruna Cesar Campos Sena Estudo do comportamento térmico de Nitrilotriacetatos de alguns metais de transição / Bruna Cesar Campos Sena Silva – Guaratinguetá, 2021. 40 f : il. Bibliografia: f. 39-40 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021. Orientador: Prof. Dr. José Marques Luiz 1. Metais de transição. 2. Análise térmica. 3. Ácidos. I. Título. CDU 546.30
-------	---

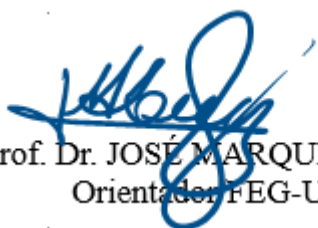
BRUNA CESAR CAMPOS SENA SILVA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“**BRUNA CESAR CAMPOS SENA SILVA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Dr. José Vitor Candido de Sousa
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. JOSÉ MARQUES LUIZ
Orientador FEG-UNESP-DQE


Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
FEG-UNESP- DQE


Prof. MSc. LUÍS FELIPE DE PAULA SANTOS
FEG – UNESP - DMT

Fevereiro 2021

Dedico este trabalho primeiramente à Deus, minha família e ao meu marido Isaac Willian Barros pelo amor incondicional e apoio incansável em toda a minha trajetória profissional.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Rosaura e César que choraram cada batalha perdida e vibraram nas mais singelas vitórias, por nunca me cobrarem a vontade particular de cada um, mas sim me apoiaram sempre para que eu tomasse as minhas próprias decisões e realizasse as minhas próprias escolhas. Sem vocês eu não teria um Norte, vocês são a rocha da minha vida.

A minha irmã caçula Victória que sempre foi um suspiro de ar fresco em todos os momentos de angústia.

Aos meus avós Izabel, Venício, Ephigênia e Francisco a vida de vocês foi um legado que me orgulha e me fizeram ter força em nunca desistir dos meus sonhos, me deixando a principal lição, a humildade em tudo o que faço, só assim conseguimos ser grandes.

Ao meu professor orientador Prof Dr. José Marques Luiz pela paciência incomparável, por todos os meses de dedicação ao nosso trabalho. Ele foi a fagulha que me fez adorar e me dedicar pelo vasto mundo da Análise Térmica.

Ao meu marido e melhor amigo Isaac Willian um presente que tive a sorte de receber de Deus. Que sempre me dedicou um amor incondicional. Acreditou em mim em momentos que nem eu mesma tinha esperança, apoio nos estudos, nos sonhos e em todos os meus projetos. Ao seu lado eu sou e sempre serei a melhor versão de mim.

Por fim, agradeço a Deus por ter me dado força e me sustentado me ajudando a superar cada obstáculo para chegar até o final desta graduação. Ter colocado pessoas especiais em meu caminho, que me impulsionaram em minha trajetória. Além, de me ensinar que existe a hora de ouvir e a de falar me mostrando que não somos nada sozinhos. Mesmo não merecendo, ele me amou e me ama.

“ Mire na lua. Mesmo que você erre cairá entre as estrelas.”

Pr. Norman Vincent Peale

RESUMO

O ácido nitrilotriacético é um agente quelante que tem a possibilidade de ligação a uma ampla série de íons metálicos: mono, bi ou trivalentes. Neste trabalho foram obtidos os nitrilotriacetatos de alguns metais da primeira série de transição (Co, Ni, Cu e Zn), por meio da reação direta entre a suspensão aquosa dos carbonatos metálicos e solução saturada do ácido nitrilotriacético. Ao se concluir a reação e como forma de garantia da não contaminação do ácido, deixou-se um pequeno excesso de carbonato, filtrando-se o mesmo no final. A fase aquosa foi lentamente evaporada por aquecimento, até próximo à secura. Posteriormente foi colocada em dessecador a vácuo, sob ação de cloreto de cálcio como secante, até massa constante. As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia IV, Difração de Raio-X, Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). Por meio da Análise Térmica pode-se determinar a estequiometria dos compostos obtidos, observando-se também as bandas de estiramento através da Espectroscopia IV comparando-se com as bandas padrões de água e do ácido nitrilotriacético puro, por fim, analisou-se as etapas de decomposição de cada composto.

PALAVRAS-CHAVE: Análise térmica. Ácido nitrilotriacético. Metais de transição. Nitrilotriacetatos metálicos.

ABSTRACT

Nitrilotriacetic acid is a chelating agent that has the possibility of binding to a wide range of metal ions: mono, bi or trivalent. In this work, nitrilotriacetates of some metals from the first transition series (Co, Ni, Cu and Zn) were obtained, through the direct reaction between the aqueous suspension of the metallic carbonates and a saturated solution of nitrilotriacetic acid. Upon completion of the reaction and as a way of ensuring that the acid was not contaminated, a slight excess of carbonate was left, filtering it at the end. The aqueous phase was slowly evaporated by heating, until close to dryness. Subsequently, it was placed in a vacuum desiccator, under the action of calcium chloride as a drying agent, until constant mass. The samples were characterized by IR Spectroscopy, X-ray diffraction, Thermogravimetry (TG), Differential Thermal Analysis (DTA). Through the Thermal Analysis, the stoichiometry of the obtained compounds can be determined, also observing the stretch bands through the Spectroscopy IV comparing with the standard bands of water and pure nitrilotriacetic acid, finally, the steps were analyzed through the decomposition of each compound.

KEYWORDS: Thermal analysis. Nitrilotriacetic acid. Transition metals. Metallic nitrilotriacetates.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Espectro de absorção IV do ácido nitrilotriacético na forma sólida	21
Figura 2 – Espectros de Absorção do H_3NTA e dos nitrilotriacetatos obtidos	22
Figura 3 – Difratoograma de Raio-x das amostras obtidas	24
Figura 4 – Curvas TG/DTA sob atmosfera de ar sintético do $Co(HNTA).1,5.H_2O$ m= 1,311 mg.....	26
Figura 5 – Curvas TG/DTA sob atmosfera de ar sintético do $Ni(HNTA).3.0H_2O$ m= 10,079 mg.....	27
Figura 6 – Curva TG do $Cu(HNTA).2,0.H_2O$ sob atmosfera de ar sintético m= 5,244 mg	28
Figura 7 – Curvas TG/DTA do $Cu(HNTA).2,0.H_2O$ sob atmosfera de ar sintético m= 5,244 mg.....	29
Figura 8 – Curvas TG/DTA do $Zn(HNTA).1,0.H_2O$ sob atmosfera de ar sintético m= 5,244 mg.....	30
Figura 9 – Curvas TG/DTA sob atmosfera de N_2 do $Co(HNTA).1,5.H_2O$ m= 1,843 mg.....	32
Figura 10 – Curvas TG/DTA do $Ni(HNTA).3,0.H_2O$ sob atmosfera de N_2 m= 1,829 mg.....	33
Figura 11 – Curvas TG/DTA do $Cu(HNTA).3,0.H_2O$ sob atmosfera de N_2 m= 1,943 mg.....	35
Figura 12 – Curvas TG/DTA do $Zn(HNTA).3,0.H_2O$ sob atmosfera de N_2 m= 1,756 mg	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Avaliação da estequiometria das amostras	25
Tabela 2 – Análise elementar de C, H, N e O com base dos resultados obtidos das curvas TG	25

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR- espectros de refletância total atenuada

DSC- Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA- Análise Térmica Diferencial

FTIR- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

IMAC- Immobilized Metal ion Affinity Chromatography

TG- Termogravimetria

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
3.1	MATERIAIS	17
3.2	PLANO EXPERIMENTAL	17
3.2.1	Preparação dos carbonatos intermediários	17
3.2.2	Preparação dos nitrilotriacetatos metálicos	18
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	18
3.3.1	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	18
3.3.2	Difração de Raio-X	18
3.3.3	Análise Térmica	18
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
4.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRA-VERMELHO (IV)	20
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIO-X PELO MÉTODO DE PÓ	23
4.3	ANÁLISE TÉRMICA	24
4.3.1	Atmosfera de Ar Sintético	24
4.3.1.1	Co(HNTA).1,5H ₂ O	25
4.3.1.2	Ni(HNTA).3,0H ₂ O	27
4.3.1.3	Cu(HNTA).2,0H ₂ O	28
4.3.1.4	Zn(HNTA).1,0H ₂ O	29
4.3.2	Atmosfera de Nitrogênio	30
4.3.2.1	Co(HNTA).1,5H ₂ O	31
4.3.2.2	Ni(HNTA).3,0H ₂ O	32
4.3.2.3	Cu(HNTA).2,0H ₂ O	34
4.3.2.4	Zn(HNTA).1,0H ₂ O	35
5	CONCLUSÃO	37
	REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

O ácido nitrilotriacético $C_6H_9NO_6$, (H_3NTA ou NTA) com massa molar de 191,16 g mol^{-1} e ponto de fusão $T_f = 242\text{ }^{\circ}C$ é um sólido branco, cristalino, solúvel em dimetilsulfóxido e etanol, porém, pouco solúvel em água e em grande parte dos solventes orgânicos (WILLIAMS, 2004). É um importante agente quelante polidentado, triprótico ($pK_{a1}=3,03$, $pK_{a2}=3,07$ e $pK_{a3}=10,7$) usado também em Química Analítica como padrão primário. O H_3NTA é um agente quelante bem conhecido, com quatro sítios de coordenação e, portanto, potencialmente um ligante tetradentado (RAJABALEE, 1974a). O íon H_nNTA^{3-n} possui sete potenciais centros doadores: um átomo de nitrogênio (centro básico) e seis átomos de oxigênio (COO^-) das carboxilas (centros ácidos) (SERGIENKO, 2006). Tem sido amplamente usado em biotecnologia, com enfoque principal nas técnicas de purificação de proteínas, conhecidas como Cromatografia de afinidade de íons metálicos imobilizados (SOUAYA, et al., 2009) além de ser um importante quelante metálico, utilizado no tratamento de águas residuais na separação de terras raras e em herbicidas, presente também nas indústrias têxtil, na produção de borracha sintética, e farmacêutica.

A síntese de quelatos bivalentes do ácido nitrilotriacético com Cu, Ni, Zn, Pb, Hg, Co e Mn, mostram que a coordenação M-HNTA ocorre através do oxigênio das carboxilas, como sugerem os espectros de absorção no infravermelho. Notou-se que a composição das amostras é influenciada pelo método de síntese (RAJABALLE, 1974a).

Os metais de transição, localizados entre os grupos 2A e 3A na tabela periódica, apresentam preenchimento gradativo dos orbitais d. As principais características físicas desses elementos são: boa condutibilidade térmica e elétrica, brilho e ampla variação de dureza e pontos de fusão. Pela presença de orbitais d incompletos podem formar ligações covalentes entre átomos de mesma espécie (uns com os outros) e com metais de diferente espécie (KOTZ; PAUL M. TREICHEL; TOWNSEND, 2011).

Em relação à densidade, esta varia desde 2,99 g/cm³ do escândio, até 22,4 g/cm³ do irídio e 22,6 g/cm³ do ósmio. Alguns não reagem facilmente com gases devido à formação de uma camada passivante de óxido ou nitretos, enquanto outros podem ser utilizados como catalisadores de reação (como a platina, capaz de adsorver hidrogênio em sua superfície). Os metais considerados “nobres” são aqueles que apresentam potencial de redução positivo (sendo, portanto, não suscetíveis a oxidação), como o ouro, a prata e o paládio. Enquanto outros, como o ferro e o cobre, possuem potenciais de redução negativos (tendendo a se

oxidar). Apesar de muitos apresentarem estado de oxidação variando entre +2 e +4, o irídio e o ósmio podem apresentar NO_x de até +8. Outra característica pertinente a ser citada é a tendência destes metais a formação de íons complexos no qual apresentem coloração intensa assim como paramagnetismo, ao contrário de outros metais representativos, que quando reduzido a pó fino são brancos sem a presença de paramagnetismo (WILLIAMS, 2004)

Considerando que qualquer material pode sofrer alteração sob a ação do calor, admite-se que as técnicas de análise térmica são capazes de medir as alterações sofridas por este material.

Análise Térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas nas quais as propriedades físicas da substância e seus produtos de reação são medidos controlando a temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação de massa da amostra: perda ou ganho, é determinada em função da temperatura e/ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica detalha as alterações que o aquecimento provoca na massa das substâncias, permitindo estabelecer uma faixa de temperatura em que elas adquirem composição química definida ou as temperaturas em que começam a se decompor, possibilitando o acompanhamento de reações como: desidratação, oxidação (combustão) e decomposição. A TG pode ser classificada em: isotérmica, quasi-isotérmica e dinâmica. Na TG isotérmica, a massa da amostra é registrada como uma função de tempo à temperatura constante. Na TG quasi-isotérmica, a amostra é aquecida até massa constante e na TG dinâmica há um acompanhamento das variações de massa sofridas pela amostra em função da temperatura, quando esta é submetida a um resfriamento ou aquecimento linear (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014)

A medição das variações na massa de um material em função da temperatura é feita utilizando uma termobalança, que permite o trabalho sob as mais variadas condições experimentais. As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, a composição e estabilidade dos compostos intermediários formados e o produto da reação (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014).

As técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) apresentam o mesmo princípio. Ambas avaliam as variações entálpicas em uma determinada amostra durante um processo de aquecimento ou resfriamento. A palavra

diferencial remete-se as medidas que são realizadas de forma comparativa entre a substância analisada e um material de referência termicamente estável (WENDLANDT, 1986). A DTA é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência é medido e registrado em função da temperatura. Já o DSC, é uma técnica procedente do DTA, na qual faz medição da diferença de energia fornecida à substância e ao material de referência em função da temperatura, enquanto estas estão sendo submetidas a uma programação controlada de temperatura.

Do ponto de vista prático, a distinção entre o DTA e o DSC está no sinal do instrumento. No DTA este sinal é proporcional à diferença de temperatura e no DSC à potência térmica diferencial (WENDLANDT, 1986), (IONASHIRO; CAIRES; GOMES, 2014). A apresentação dos resultados de ambas as técnicas se diferem; DSC apresenta-se com compensação de potência adotando a convenção termodinâmica, onde um evento endotérmico ($\Delta H > 0$) é caracterizado por um pico ascendente na curva, enquanto no DTA com fluxo de calor esse mesmo evento é representado na curva por um pico descendente.

Logo, por meio dessas técnicas, pode-se acompanhar e quantificar as alterações físicas ou químicas da amostra, tais como mudança de estado físico (fusão, ebulição, etc.), transições de fase (modificações na estrutura cristalina) ou reações de desidratação, de decomposição, de oxi-redução, etc..

1.1 OBJETIVO

Tendo em vista que a caracterização térmica dos nitrilotriacetatos de metais de transição é pouco descrita na literatura, os objetivos desse trabalho são a preparação e caracterização dos nitrilotriacetatos de alguns metais da primeira série de transição, sendo eles: Cobalto, Níquel, Cobre e Zinco.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O ácido nitrilotriacético $C_6H_9NO_6$, (H_3NTA ou NTA) também conhecido como N,N-Bis(carboximetil)glicina ou ácido 2,2',2''- nitrilotriacético, possui massa molar $191,14 \text{ g mol}^{-1}$ e tem em sua composição 37,70 % de carbono; 4,76 % de hidrogênio; 7,33 % de nitrogênio e 50,22 % de oxigênio. Forma cristais brancos com ponto de fusão próximo a 242°C (decompõe). É pouco solúvel em H_2O , dimetilsulfóxido e etanol. Sendo um ácido carboxílico triprótico apresenta valores de pK_a : $pK_{a1} = 3,03$; $pK_{a2} = 3,07$ e $pK_{a3} = 10,70$ (WILLIAMS, 2004). É um agente quelante, formando compostos de coordenação com íons metálicos, tais como: Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} e metais pesados. Na forma de seu sal trissódico, $N(CH_2COO)^{3-}$ foi usado como um substituto de fosfato para uso em detergentes em décadas passadas (COKER et al., 1972), (RAJABALEE; LAHAM; POTVIN, 1973), (RAJABALEE, 1974b), (RAJABALEE, 1974a), (ANDRIANIRINAHARIVELO; BOLTE, 1993), (BUDKULEY; NAIK, 1998).

Uma vez que é facilmente biodegradável pode ser totalmente removido durante o tratamento de águas residuais. Em química analítica é considerado um padrão primário, usado na padronização de algumas bases. Apresenta grande importância catalítica, biológica, ambiental, troca iônica e química. Em biotecnologia é usado para isolamento e purificação de proteínas através da técnica conhecida como Immobilized Metal ion Affinity Chromatography (IMAC) (SOUAYA et al., 2009).

Trata-se de um agente quelante que possui sete potenciais centros doadores: um átomo de nitrogênio (centro básico) e seis átomos de oxigênio (COO^-) das carboxilas (centros ácidos). Rajaballe (RAJABALEE, 1974a) descreveu a síntese de quelatos bivalentes do ácido nitrilotriacético com Cu, Ni, Zn, Pb, Hg, Co e Mn e estudou a coordenação M-HNTA através da espectroscopia de absorção no infravermelho. Notou que a formulação dos compostos é influenciada pelo método de síntese e descreve o H_3NTA como potencialmente um ligante tetradentado.

Vários autores dedicaram estudos relacionados às características estruturais de nitrilotriacetatos de metais de transição bivalentes no estado sólido (SERGIENKO, 2006), (LIEN et al., 2005), (TOMITA; UENO, 1963), e em solução (VENTURA-GAYETE; DE LA GUARDIA; GARRIGUES, 2006), (TOMITA et al., 1964), (MCBRYDE; MCCOURT; CHEAN, 1973), (MCBRYDE; CHEAN, 1973) bem como propriedades fotoquímicas de soluções aquosas desses compostos (ANDRIANIRINAHARIVELO; BOLTE, 1993). Testes

sugerem que nanofios de Mn-NTA sejam um material promissor para aplicação de biossensores na oxidação de H_2O_2 (LIU et al., 2010).

Na literatura poucos trabalhos descrevem o comportamento térmico dos nitrilotriacetatos de metais de transição bivalentes, fato que motivou nossos estudos. O comportamento térmico de alguns metais alcalinos terrosos, tais como, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} e de Zn^{2+} foram estudados por Budkuley e Naik onde os compostos foram obtidos através da reação direta entre uma suspensão aquosa dos MCO_3 com NTA sob aquecimento, com posterior cristalização por evaporação do solvente. O comportamento térmico foi estudado por TG e DTA em atmosfera de ar e de nitrogênio até a temperatura de 600 °C. Os resultados indicaram que sob atmosfera de nitrogênio há a formação do intermediário $\text{M}(\text{Ac})_2$ onde Ac representa o íon acetato (BUDKULEY; NAIK, 1998).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

- Ácido nitrilotriacético - $C_6H_9NO_6$ - (Nº. CAS:139-13-9) (Merck);
- Cloreto de zinco - $ZnCl_2$ - (Nº. CAS: 7646-85-7) (Sigma Aldrich);
- Sulfato de cobre pentahidratado - $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - (Nº. CAS: 7758-98-7) (Sigma Aldrich);
- Cloreto de cobalto - $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ - (Nº. CAS: 7791-13-1) (Sigma Aldrich);
- Cloreto de níquel - $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ - (Nº. CAS: 7791-20-0) (Sigma Aldrich);
- Cloreto de bário - $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ - (Nº. CAS: 10326-27-9) (Sigma Aldrich);
- Nitrato de prata - $AgNO_3$ - (Nº. CAS: 7761-88-8) (Sigma Aldrich);
- Bicarbonato de sódio - $NaHCO_3$ - (Nº. CAS: 144-55-8) (Sigma Aldrich);

3.2 PLANO EXPERIMENTAL

Os nitrilotriacetatos metálicos foram obtidos através da reação direta entre uma solução saturada do ácido nitrilotriacético e uma dispersão de um carbonato metálico recém-preparada. Os reagentes, todos de pureza analítica, foram utilizados sem purificação prévia.

3.2.1 Preparação dos carbonatos intermediários

Dissolveu-se certa massa dos cloretos ou sulfatos metálicos Co (II), Ni (II), Cu (II) e Zn (II) em água destilada a quente e sob agitação. Após dissolução total adicionou-se, lentamente, gotas de solução saturada de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) até que não se observou mais a formação de precipitado (Carbonato metálico). Deixou-se a suspensão em repouso por pelo menos 24 horas para resfriamento e sedimentação. Promoveu-se a filtração, e lavou-se abundantemente o precipitado de modo a eliminar contaminações com íons cloreto (Cl^-) ou sulfato (SO_4^{2-}) verificado por teste negativo com reações qualitativas para tais íons: íons cloreto ($Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)}$) e íons sulfatos ($Ba^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)} \rightarrow BaSO_{4(s)}$). Colocou-se o precipitado em dessecador a vácuo, sob a ação de cloreto de cálcio como agente secante, até massa constante.

3.2.2 Preparação dos nitrilotriacetatos metálicos

Em uma dispersão aquosa do carbonato metálico recém-preparada, a quente e sob agitação, adicionou-se lentamente pequenas porções do ácido nitrilotriacético, até que quase todo carbonato tenha se dissolvido, mantendo uma pequena quantidade em suspensão para garantir que todo ácido tenha reagido. Filtrou-se a suspensão ainda quente, recolheu-se a fase líquida e submeteu-se a um lento aquecimento para evaporação do solvente, até próximo à secura. Manteve-se o material em dessecador a vácuo sob a ação de cloreto de cálcio, até massa constante.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros de refletância total atenuada (ATR) foram obtidos em um espectrofotômetro Spectrum system 100 ATR FTIR (Perkin-Elmer), usando um acessório ATR com janelas Ge. Os espectros de FTIR foram registrados com 16 varreduras por espectro na resolução de 4 cm^{-1} do Laboratório de Plasma (FEG/UNESP).

3.3.2 Difração de raio-X

Os difratogramas de raio-X foram obtidos, pelo método de pó e foram obtidos usando um difratômetro, D8 Advance do sistema BRUKER, empregando radiações $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184\text{ \AA}$) e ajuste de 40 kV e 20 mA. Cada corrida foi realizada com valores de 2θ entre 10° e 70° em um tamanho de passo de 0,010 e um tempo de contagem de 0,5 segundos por passo.

3.3.3 Análise Térmica

O comportamento térmico em atmosfera de nitrogênio (fluxo de 100 mL/min), foi avaliado por Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) através do módulo TG/DTA 6200 Extar 6000 da Seiko (SII) no Laboratório de Análise Térmica (FEG/UNESP). Usou-se massa de amostra entre 2 e 5 mg, cadinho de alumina, $\beta = 10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

O comportamento térmico em atmosfera de ar sintético foi avaliado por Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) no módulo simultâneo Q600TA Instruments, amostra entre 4 e 5 mg, cadinho de alumina, $\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar sintético, (fluxo de 100 mL/min), cadinho de alumina. (Laboratório de combustão e captura de Carbono DQE/FEG-UNESP)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

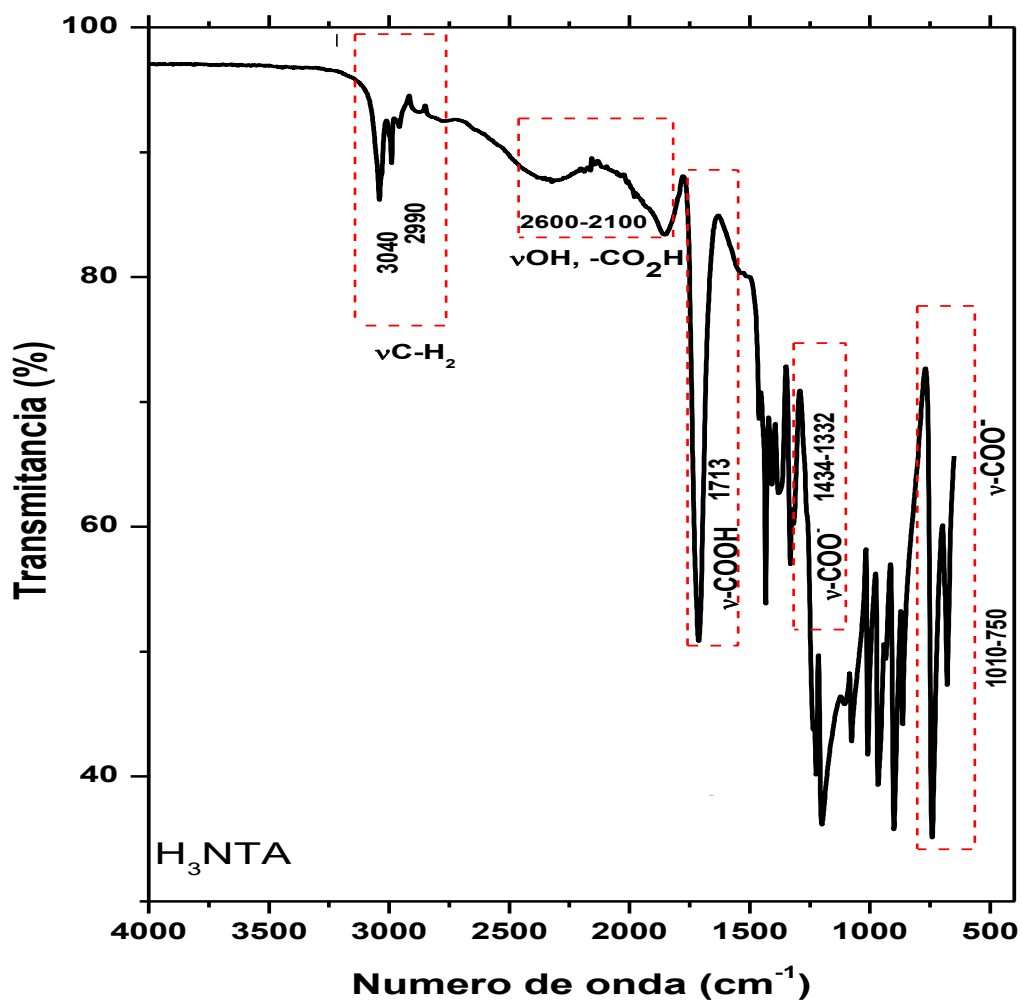
Após o ideal preparo e obtenção dos nitrilotriacetatos metálicos submeteu-se as amostras a ensaios analíticos sendo eles: Espectroscopia de absorção do Infravermelho, Termogravimetria TG/Análise Térmica Diferencial DTA e Difração de Raio-X em atmosferas variadas (Ar Sintético e Nitrogênio).

4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRA-VERMELHO (IV)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com o intuito de observar, de forma comparativa, as principais bandas de absorção no ácido nitrilotriacético e nos nitrilotriacetatos metálicos obtidos.

Segundo Rajaballe, 1974a, para o H_3NTA são observadas as seguintes bandas de absorção: 3035 cm^{-1} ($\nu\text{-CH}_3$); $2600\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ (νOH , $\nu\text{-CO}_2\text{H}$); $1434\text{-}1332$, $1010\text{-}745$ ($\nu\text{-COO}^-$). A formação de uma ligação entre o metal e o ligante ($HNTA^{2-}$) deve provocar mudanças no posicionamento de algumas bandas de absorção. Para os sais $CoHNTA$, $NiHNTA$, $CuNTA$ e $ZnNTA$ entre 3700 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} devem ser observadas bandas de absorção referente a moléculas de água de hidratação que não são observadas no H_3NTA . O estiramento -COOH na região de 1730 cm^{-1} , na molécula de H_3NTA não deve ser observada nos sais obtidos, ou pelo menos deve ser observada com intensidade muito baixa. Em contrapartida, devem ser observadas absorções referentes ao estiramento -COOM para regiões de menor frequência ou menor comprimento de onda, uma vez que o metal é mais pesado do que o hidrogênio, desse modo diminuindo a frequência de estiramento. Do mesmo modo, o estiramento -C-N , que não é observado na molécula de H_3NTA passa a ser observada nas moléculas dos sais obtidos. Sabe-se que a vibração C-N deve apresentar uma banda de absorção na região de 1100 cm^{-1} . Tais observações sugerem que a ligação M-HNTA ocorre através do oxigênio da carboxila (COOH^-).

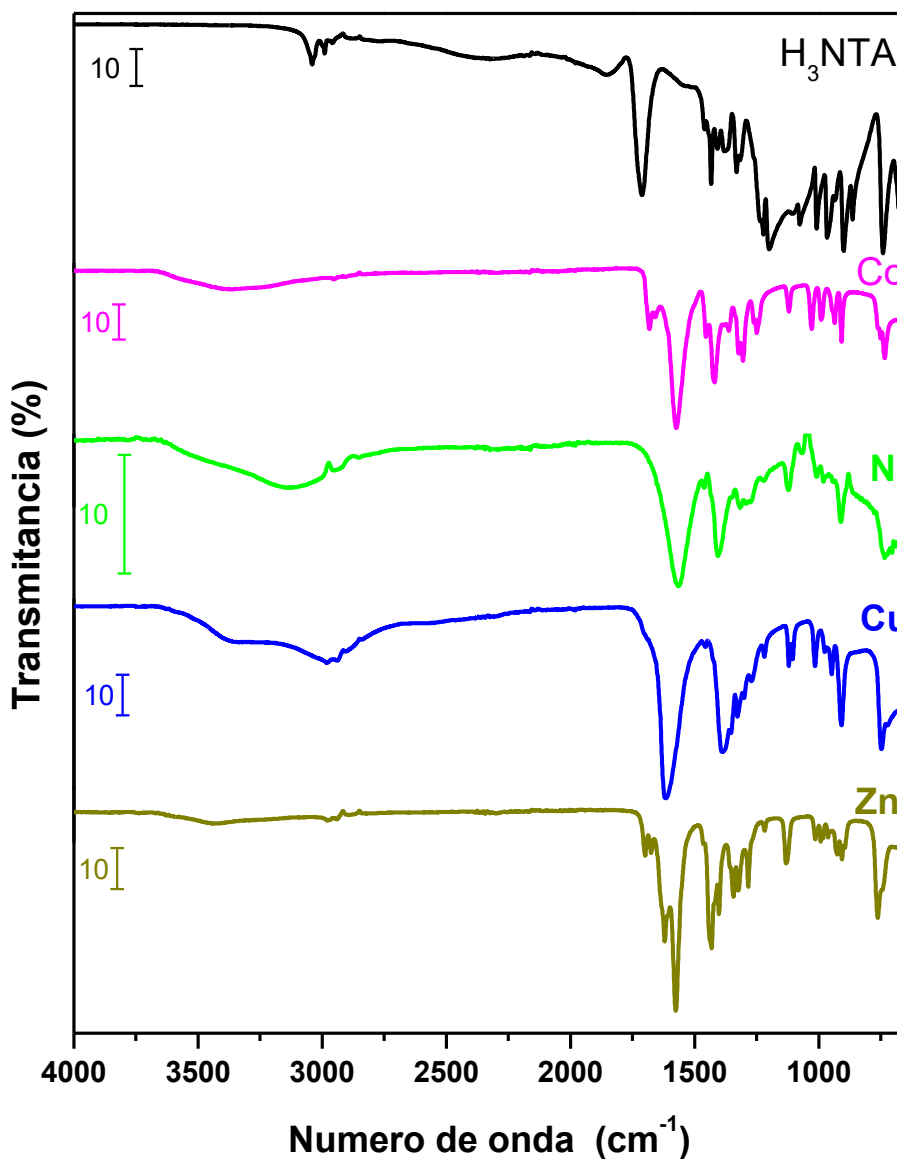
Figura 1- Espectro de absorção IV do ácido nitrilotriacético na forma sólida



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 2 abaixo mostra, de forma comparativa, os espectros de absorção no infravermelho do ácido nitrilotriacético e dos sais obtidos.

Figura 2- Espectros de Absorção do H₃NTA e dos nitrilotriacetatos obtidos



Fonte: Próprio Autor.

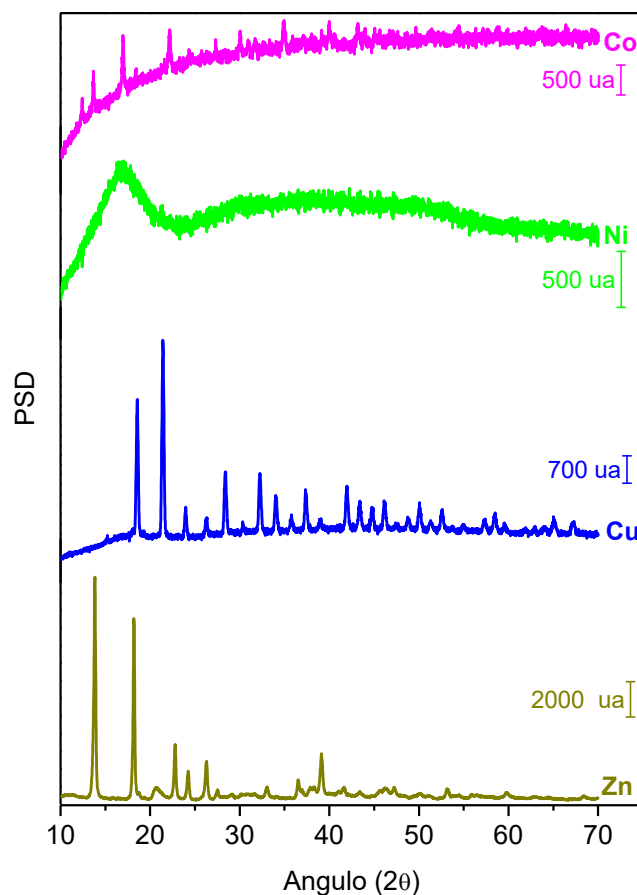
Nos compostos obtidos por meio da espectroscopia observa-se a existência de uma banda larga de média intensidade que pode ser atribuída ao estiramento νOH em moléculas de água, na região de $3700 - 3100\text{ cm}^{-1}$ sugerindo que tais compostos sejam hidratados. A banda de estiramento $\nu\text{COO-H}$, em 1720 cm^{-1} no H₃NTA é desloca para próximo a 1600 cm^{-1} em função da consolidação da ligação ao metal ($\nu\text{COO-M}$). Visto que o íon metálico é mais pesado do que o hidrogênio, esta banda é deslocada para regiões de número de onda mais baixo e apresenta-se mais larga e com menor intensidade. As absorções presentes entre $2600 -$

2100 cm^{-1} no H_3NTA , e atribuídas à νOH e $-\text{COOH}$ não são observadas nos compostos obtidos. Além disso, os modos vibracionais atribuídos à interação $-\text{C}-\text{N}$, na região de 1150 cm^{-1} , foram observados nos compostos obtidos e não estavam presentes nos espectros do ácido. Tais observações confirmam as interações M-L, com formação dos compostos hidratados. De modo geral a maioria dos modos vibracionais presentes no ácido nitrilotriacético são deslocados para regiões de menor número de onda em virtude da interação do íon ligante ao íon metálico.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIO-X PELO MÉTODO DE PÓ

Os difratogramas de raio-X indicam que não existe qualquer correlação isomórfica e que as amostras foram obtidas com baixo grau de cristalização com exceção do ZnHNTA , cujo grau de cristalização é maior com reflexões bem definidas. O aspecto do difratograma do NiHNTA indica que esta amostra pode ser caracterizada como amorfa. Vale ressaltar que o grau de cristalização pode estar relacionado à maneira como as amostras foram obtidas. O processo de evaporação do solvente, através de aquecimento, não favorece a formação de cristais, uma vez que por ser muito rápido, pode não ter favorecido a organização da cristalinidade das amostras. A Figura 3 mostra os difratogramas de raio-X das amostras obtidas.

Figura 3- Difratoograma de Raio-x das amostras obtidas



Fonte: Próprio Autor.

4.3 ANÁLISE TÉRMICA

4.3.1 Atmosfera de Ar Sintético

As amostras dos nitrilotriacetatos metálicos foram estudadas por Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial DTA. As análises foram efetuadas em equipamentos diferentes uma vez que um dos equipamentos, no período em que as análises foram realizadas não tinha disponibilidade de nitrogênio, para controle de atmosfera: Módulo simultâneo Q600 TA Instruments para análises em atmosfera de ar sintético e modulo simultâneo TG/DTA 6200 Extar 6000 da Seiko (SII) para atmosfera de nitrogênio.

As Tabelas 1 e 2 mostram os resultados extraídos da interpretação das curvas TG. Na análise elementar foram considerados os teores de cada elemento em relação à massa molar esperada e obtida.

Tabela 1 - Avaliação da estequiometria das amostras

Amostra	(g mol ⁻¹)		% Metal		% H ₂ O		% Resíduo	
	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG
Co(HNTA)1,5 H ₂ O	275,09	274,29	21,62	21,54	9,82	9,56	27,82	28,84
Ni(HNTA)3,0 H ₂ O	302,15	305,10	19,42	19,24	17,88	18,65	24,71	24,48
Cu(HNTA)2,0 H ₂ O	288,70	289,42	22,01	21,95	12,48	12,68	33,12	33,51
Zn(HNTA)1,0 H ₂ O	272,54	270,48	23,99	24,18	6,61	6,68	29,86	30,09

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 2 - Análise elementar de C, H, N e O com base dos resultados obtidos das curvas TG

Amostra	(g mol ⁻¹)		% H		% C		% O		% N	
	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG	Calc.	TG
Co(HNTA)1,5 H ₂ O	275,09	274,29	3,67	3,68	26,2	26,3	43,6	43,7	5,09	5,10
Ni(HNTA)3,0 H ₂ O	302,15	305,10	4,35	4,30	23,8	23,6	47,2	47,2	4,64	4,59
Cu(HNTA)2,0 H ₂ O	288,70	289,42	3,85	3,84	24,9	24,9	44,3	44,2	4,85	4,84
Zn(HNTA)1,0 H ₂ O	272,54	270,48	3,34	3,36	26,4	26,6	41,1	41,1	5,14	5,18

Fonte: Próprio Autor.

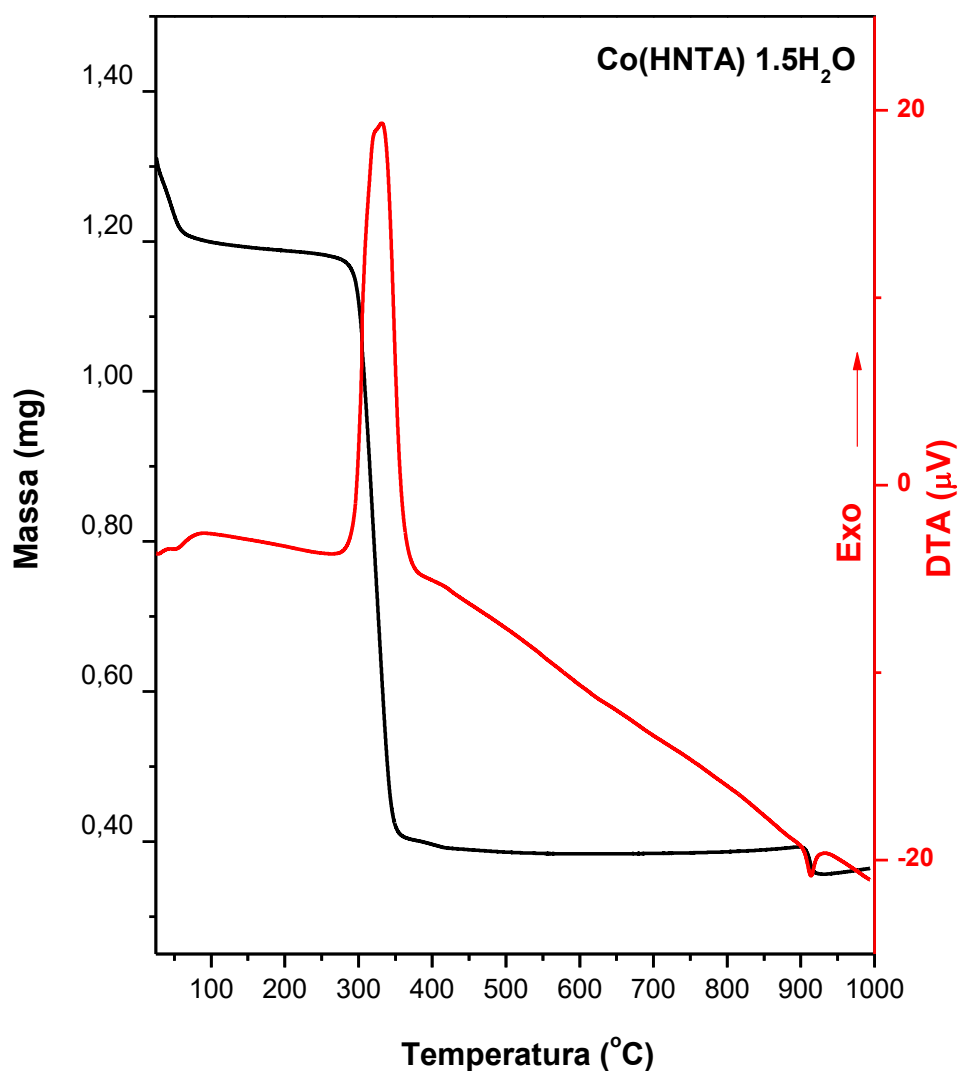
Os resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2, extraídos das curvas TG, permitiram propor a seguinte formulação: ML.xH₂O, onde M = Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺; L = HNTA = (C₆H₇O₆N)²⁻ e x = H₂O, sendo 1,5 para Co²⁺, 3 para Ni²⁺, 2 para Cu²⁺ e 1 para Zn²⁺.

4.3.1.1 Co(HNTA).1,5H₂O

As curvas TG/DTA em atmosfera de ar sintético do nitrilotriacetato de cobalto estão apresentadas na Figura 4. O processo de desidratação ocorre em única etapa até aproximadamente 100 °C, com perda de 9,56 % em massa, caracterizado por um evento endotérmico na curva DTA e correspondendo a 1,5 H₂O. O composto anidro começa a se

decompor entre 280 °C e 380 °C com uma perda de massa equivalente a 59,5 %, através de um evento exotérmico na curva DTA, levando a formação de um intermediário estável, que é compatível com CoO_2 , o qual permanece estável até aproximadamente 700 °C. Até aproximadamente 890 °C ocorre um ligeiro ganho de massa. A partir dessa temperatura observa-se uma perda de 4,1%, com formação de um pequeno pico endotérmico (DTA), sugerindo redução $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$. O resíduo final em torno de 27,8 % é compatível com a formação de CoO .

Figura 4 - Curvas TG/DTA sob atmosfera de ar sintético do $\text{Co}(\text{HNTA}) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ m= 1,31 mg.

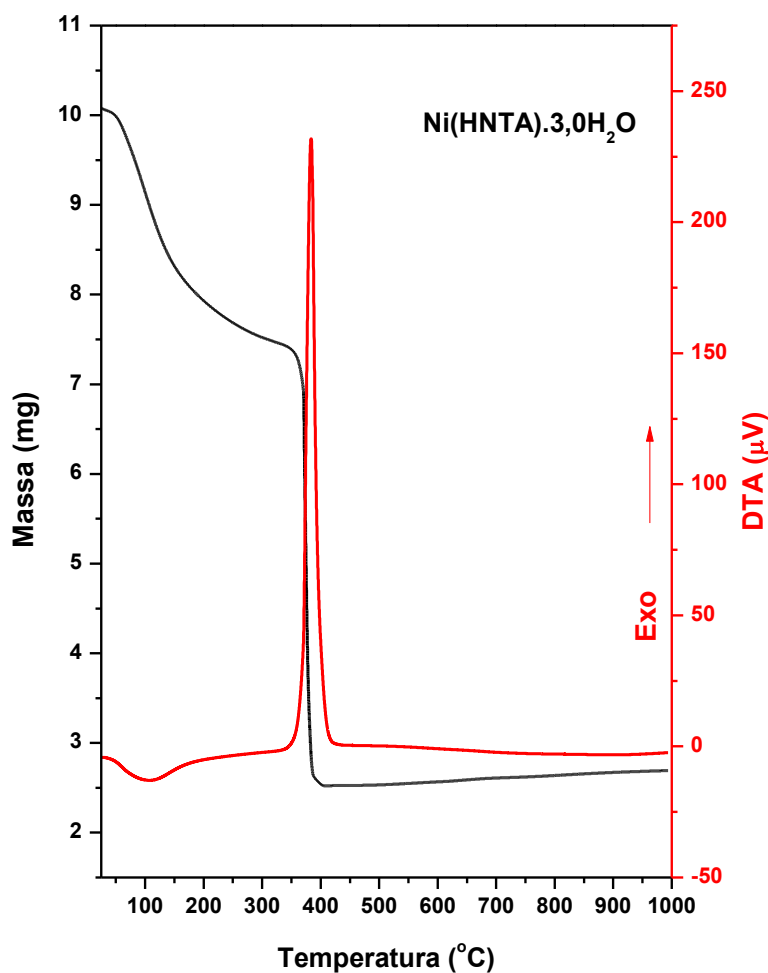


Fonte: Próprio Autor.

4.3.1.2 Ni(HNTA).3,0H₂O

As curvas TG/DTA em atmosfera de ar sintético do nitrilotriacetato de níquel estão apresentadas na Figura 5 abaixo. A desidratação ocorre de forma contínua desde 25 °C até 160 °C, por um processo endotérmico, com perda de 17,9 % em massa, que equivale a aproximadamente 3 moléculas de água. Não é observado a formação do composto anidro estável. A decomposição térmica do composto ocorre em única etapa de maneira muito rápida com um pico exotérmico estreito e intenso. A perda de massa nessa etapa corresponde a formação do resíduo na forma NiO,

Figura 5- Curvas TG/DTA sob atmosfera de ar sintético do Ni(HNTA).3.0H₂O m=10,079 mg.

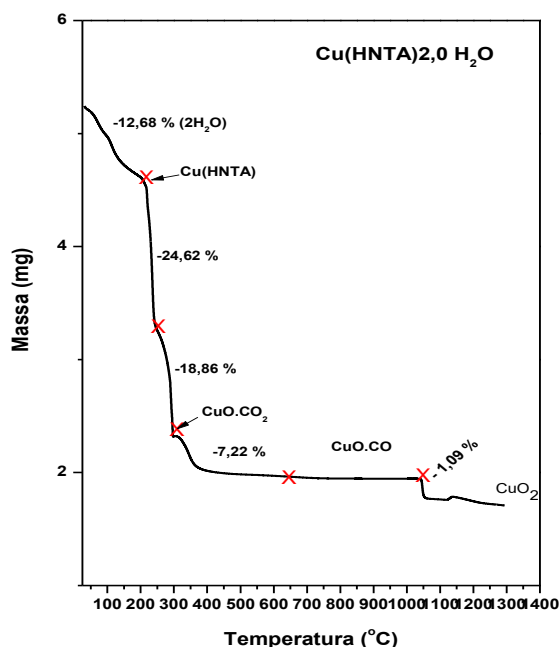


Fonte: Próprio Autor.

4.3.1.3 Cu(HNTA).2,0H₂O

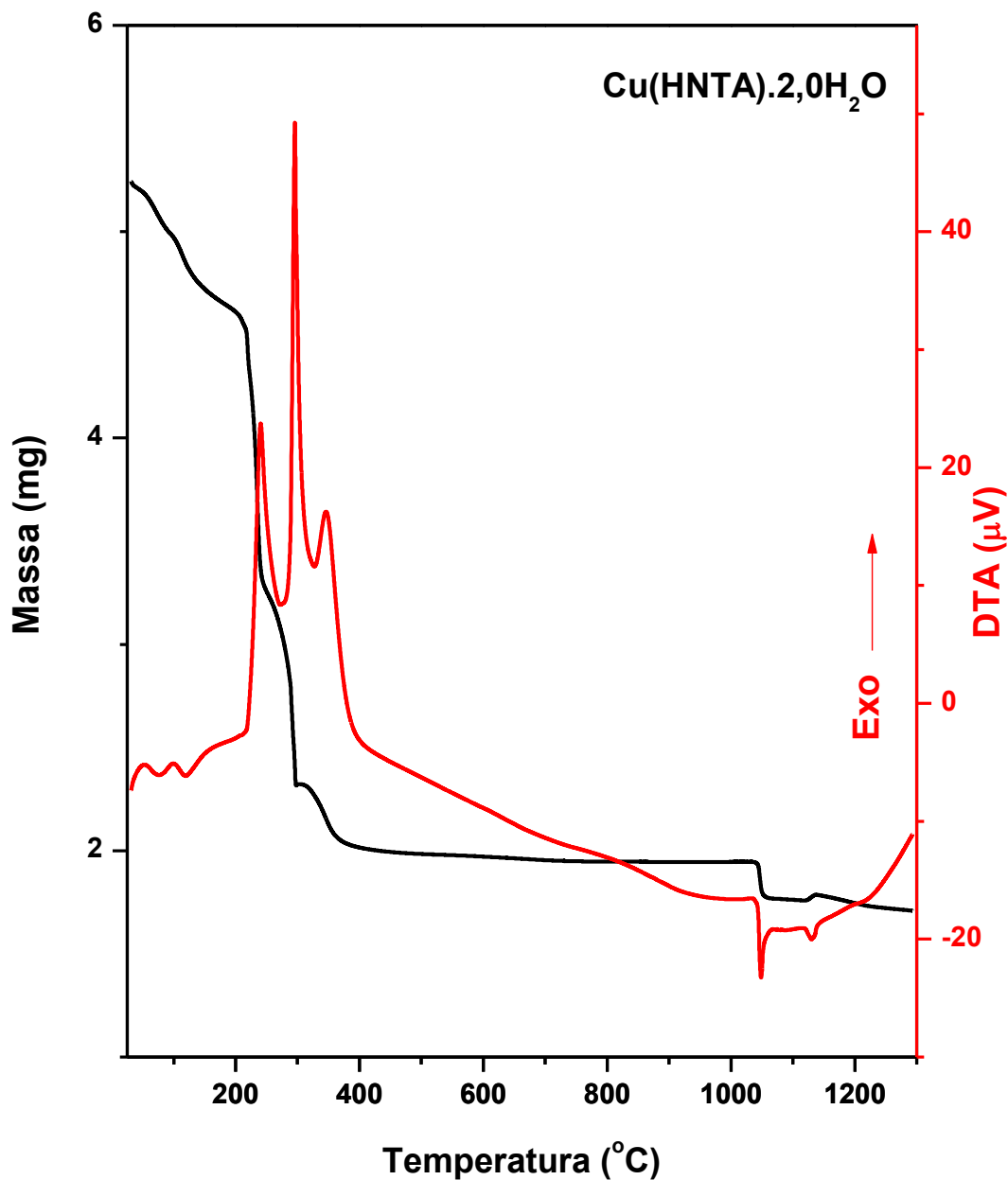
As Figuras 6 e 7 mostram as curvas TG e TG/DTA do Cu(HNTA).2,0H₂O em atmosfera de ar sintético. As análises foram desenvolvidas entre 25 e 1300 °C, uma vez que o processo de decomposição termina acima de 1000 °C. A decomposição térmica do nitrilotriacetato de cobre ocorre de maneira distinta das demais amostras, apresentando várias etapas de decomposição. A desidratação ocorre em única etapa entre 25 °C e 170 °C, com perda de 12,68 % em massa, correspondendo a 2 moléculas de água, ilustrado por dois pequenos picos endotérmicos na curva DTA. Entre 170 °C e 307 °C a decomposição ocorre em duas etapas consecutivas: 170 °C → 250 °C (-24,62 % em massa) e 250 °C → 307 °C (-18,86 % em massa). Na temperatura de 307 °C os cálculos sugerem a formação de CuO.CO₂. Entre 315 °C e 620 °C nova perda de massa (-7,22 % em massa) com formação de um intermediário estável, cujos cálculos sugerem a formação do CuO.CO. Essas etapas são caracterizadas por três picos exotérmicos na curva DTA, típicos da queima de matéria orgânica. Em 1070 °C, tem início uma perda de massa de 1,10 %, com características endotérmicas na curva DTA levando à formação do resíduo final, cujos cálculos são compatíveis com CuO₂.

Figura 6 - Curva TG do Cu(HNTA).2,0.H₂O sob atmosfera de ar sintético m= 5,244 mg.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 7- Curvas TG/DTA do $\text{Cu}(\text{HNTA}) \cdot 2,0 \text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar sintético $m = 5,244 \text{ mg}$.



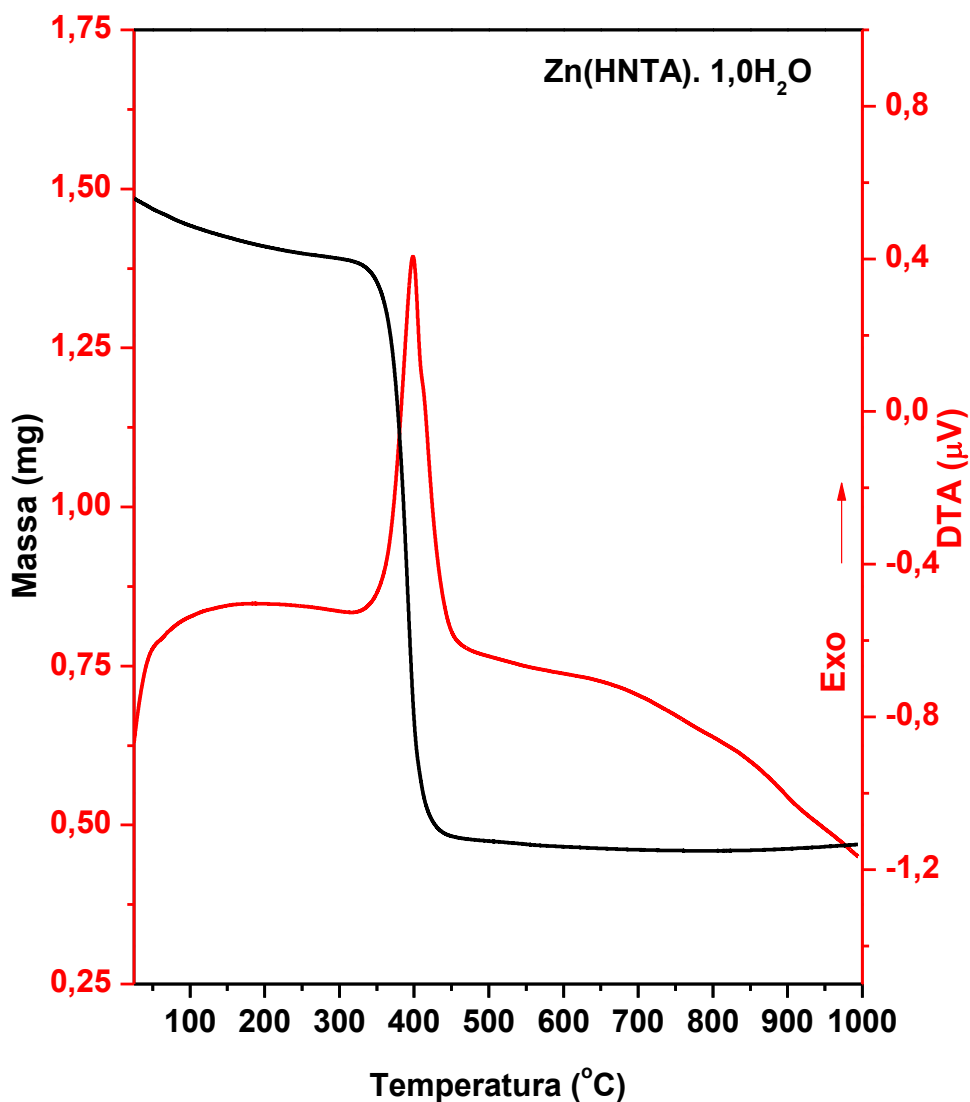
Fonte: Próprio Autor.

4.3.1.4 $\text{Zn}(\text{HNTA}) \cdot 1,0 \text{H}_2\text{O}$

O comportamento térmico do nitrilotriacetato de zinco mono hidratado ocorre através de um processo simples. A desidratação ocorre em única etapa, de forma lenta, entre 25 $^{\circ}\text{C}$ e 150 $^{\circ}\text{C}$, com perda de massa da ordem de 6,7 %, corresponde a uma molécula de água. Na curva DTA um pequeno pico endotérmico é observado. A decomposição térmica do composto

ocorre a partir de 300 °C em única etapa, até aproximadamente 480 °C, com perda de 62,78 % em massa, caracterizado por um pico exotérmico na curva DTA e levando a formação do resíduo final, cujos cálculos são concordantes com ZnO. A Figura 8, mostra as curvas TG/DTA do Zn(HNTA).1,0 H₂O.

Figura 8 - Curvas TG/DTA do Zn(HNTA).1,0.H₂O sob atmosfera de ar sintético
m =5,244 mg.



Fonte: Próprio Autor.

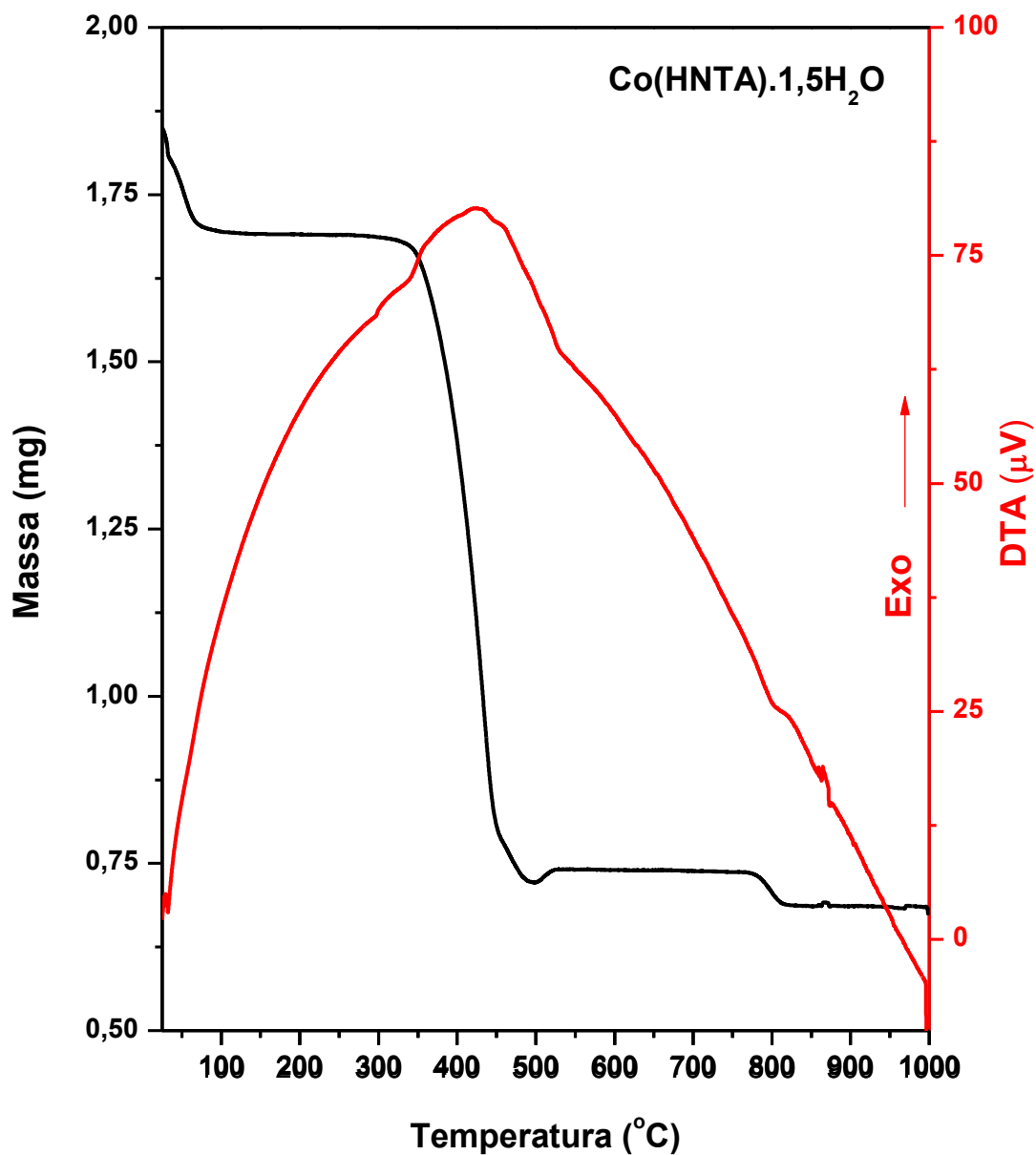
4.3.2 Atmosfera de Nitrogênio

As amostras foram estudadas por Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial DTA entre 25 °C e 1000 °C. Em atmosfera de nitrogênio o processo de desidratação deve ser similar em ambas as atmosferas (ar sintético ou nitrogênio), uma vez que a atmosfera não deve influenciar nesse processo. Sob atmosfera de nitrogênio, visto que este é um gás inerte, não deve ocorrer a combustão da matéria orgânica (exotérmico) e sim um processo de pirólise. Desse modo, os eventos onde se dá a decomposição da matéria orgânica, geralmente, são deslocados para temperaturas mais altas e em alguns casos o evento que era exotérmico em atmosfera de ar sintético mostra-se como endotérmico em atmosfera de nitrogênio.

4.3.2.1 Co(HNTA).1,5H₂O

As curvas TG/DTA em atmosfera de nitrogênio do nitrilotriacetato de cobalto estão apresentadas na Figura 8. O processo de desidratação ocorre em única etapa até aproximadamente 80 °C, com perda de 7,9 % em massa, caracterizado por um pequeno pico endotérmico na curva DTA e correspondendo a 1,5 H₂O. A decomposição do composto anidro ocorre entre 340 °C e 500 °C (- 52,7 % em massa) através de um evento exotérmico na curva DTA levando a formação de um intermediário que imediatamente passa por um pequeno ganho de massa e se estabiliza como intermediário estável entre 520 °C e 780 °C (40,1 % como resíduo). Entre 780 °C e 827 °C ocorre pequena perda de massa (-2,8 %), com pequeno pico endotérmico na curva DTA levando a formação de um resíduo (37,6 %), cujos cálculos sugerem a formulação CoO.CO, indicando que em atmosfera de N₂ levou a formação de CoO que ocorre em temperaturas acima de 1000 °C.

Figura 9 - Curvas TG/DTA sob atmosfera de N₂ do Co(HNTA).1,5.H₂O m=1,843 mg.



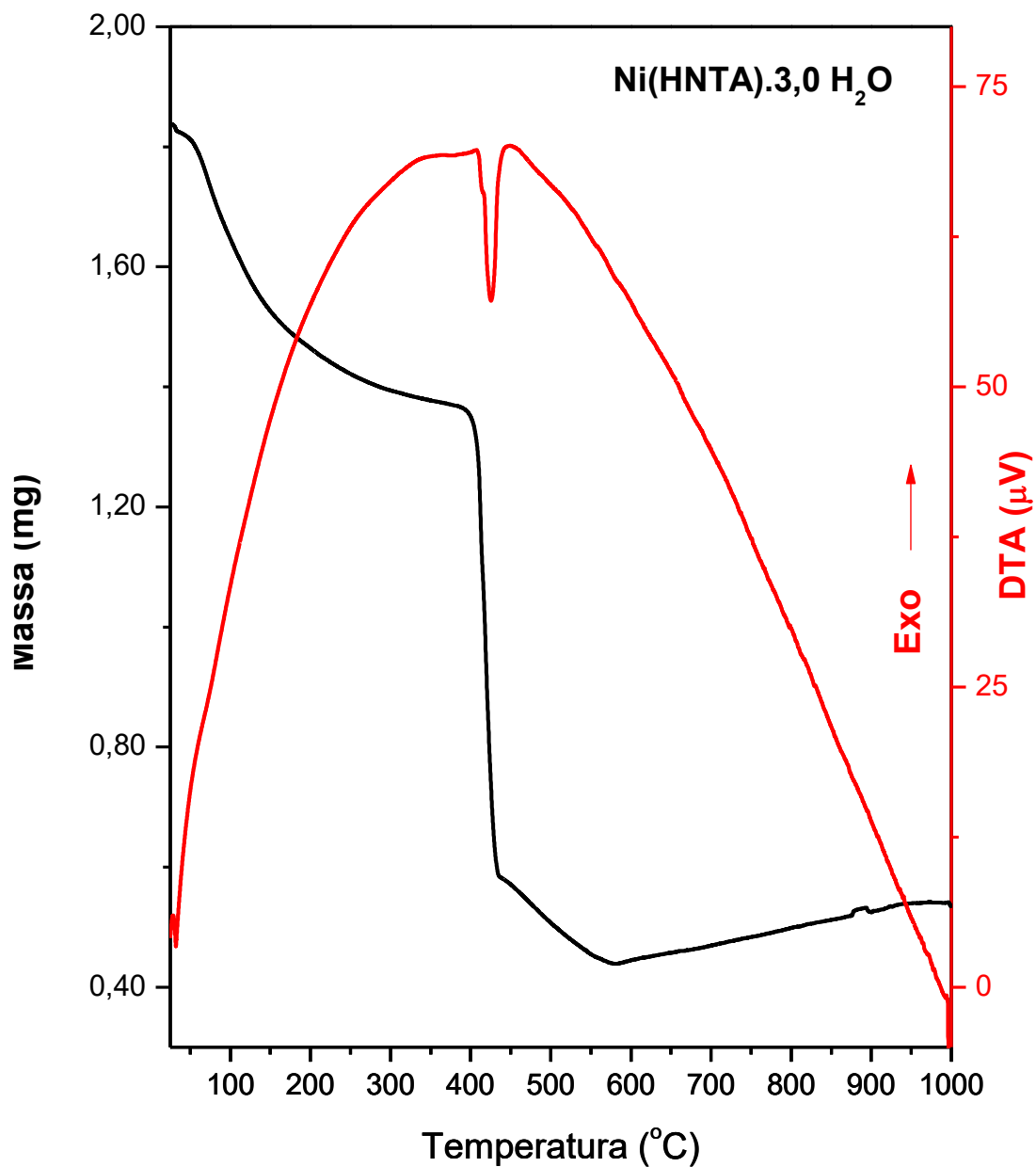
Fonte: Próprio Autor.

4.3.2.2 Ni(HNTA).3,0 H₂O

A do nitrilotriaceto de níquel em atmosfera de N₂ ocorre em única etapa entre 25 °C e 170 °C com perda equivalente a 19, 4% em massa, através de um processo endotérmico muito pouco evidente na curva DTA. Entre 170 e 430 °C ocorre a pirólise da matéria orgânica com perda de 48,2 % em massa, caracterizado por um pico endotérmico. Entre 430 °C e 600 °C

nova perda de massa da ordem de 8,59 % leva a formação de resíduo (24 %) que é compatível com NiO. A Figura 10 mostra as curvas TG/DTA do $\text{Ni}(\text{HNTA}) \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$ em N_2 .

Figura 10 - Curvas TG/DTA do $\text{Ni}(\text{HNTA}) \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$ sob atmosfera de N_2 $m = 1,829$ mg.

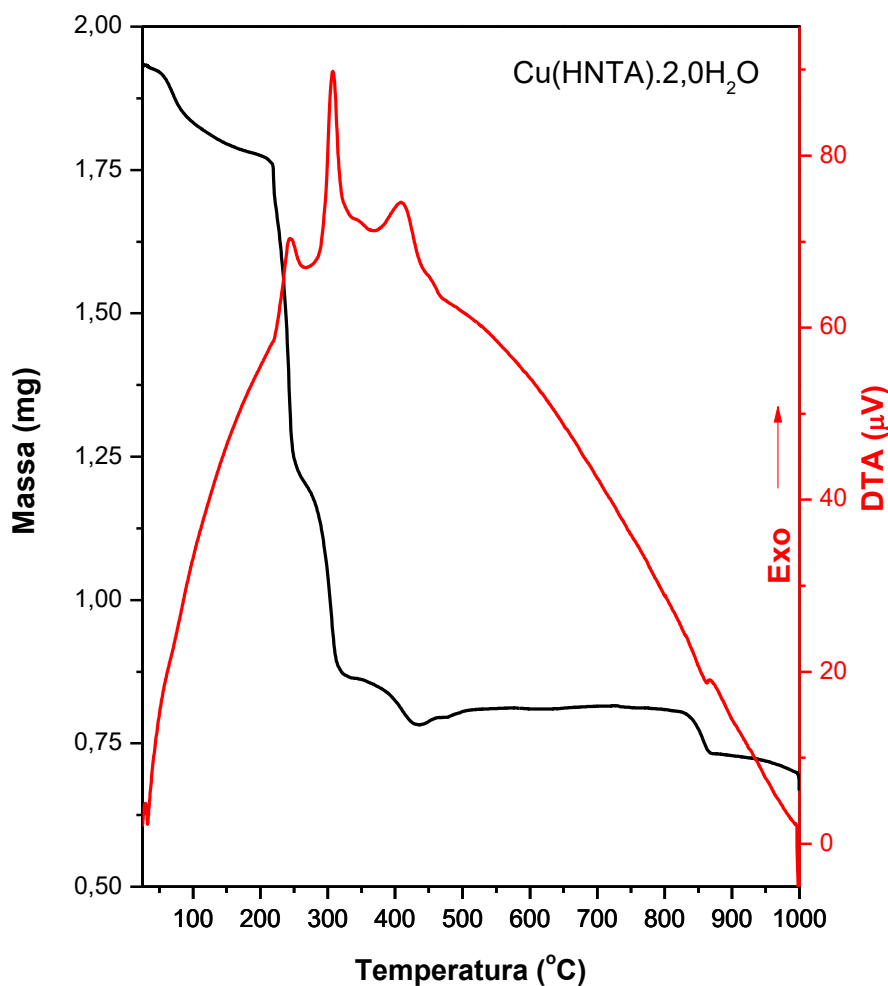


Fonte: Próprio Autor.

4.3.2.3 Cu(HNTA).2,0 H₂O

A Figura 11 mostra a curva TG do Cu(HNTA).2,0H₂O em atmosfera de N₂. A decomposição térmica do nitrilotriacetato de cobre em atmosfera de N₂ ocorre em várias etapas. A desidratação ocorre em única etapa entre 25 °C e 219 °C (-10,6 % em massa), correspondendo a 2 moléculas de água. Picos endotérmicos de baixa intensidade não são observados na curva DTA. Entre 219 °C e 434 °C observam-se três perdas de massa consecutivas: 219 °C → 250 °C (- 25,5 %) e 250 °C → 325 °C (- 19,25 %) e entre 325 °C e 434 °C (- 4,42 %), caracterizadas por três picos exotérmicos de baixa intensidade na curva DTA atribuídos a processo de pirólise da matéria orgânica. Entre 434 °C e 500 °C nota-se um pequeno ganho de massa (+ 1,02 %), cujo aspecto da curva DTA sugere um pequeno pico endotérmico. Nesse estágio ocorre a formação de um intermediário, estável entre 500 °C e 770 °C cujos cálculos sugerem a formação de CuO.CO₂. A partir de 770 °C nova perda de massa até 872 °C (-3,62 %), caracterizado por pequeno pico endotérmico na curva DTA. O resíduo a 875 °C sugere a formação de Cu₂O.CO. A 1000 °C a curva TG mostra que a decomposição térmica da amostra ainda não terminou, como observado em atmosfera de ar sintético.

Figura 11 - Curvas TG/DTA do $\text{Cu}(\text{HNTA}) \cdot 3,0 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2 $m = 1,943 \text{ mg}$.

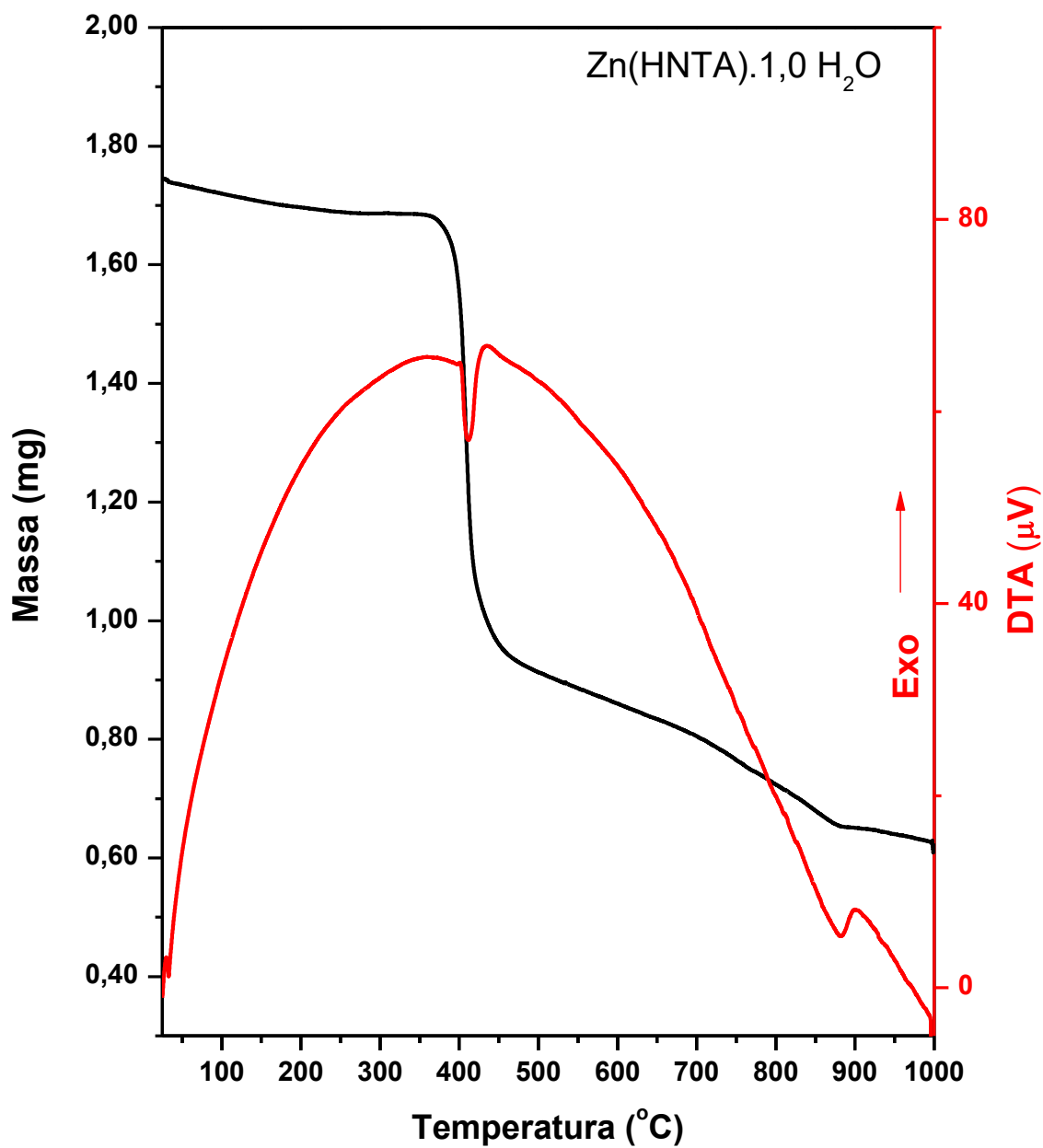


Fonte: Próprio Autor.

4.3.2.4 $\text{Zn}(\text{HNTA}) \cdot 1,0 \text{ H}_2\text{O}$

O comportamento térmico do nitrilotriacetato de zinco mono hidratado ocorre através de um processo simples. A desidratação ocorre em única etapa, de forma lenta, entre 25 °C e 150 °C, com perda de massa da ordem de 3,2 % ilustrado na curva DTA por um pequeno pico endotérmico. A decomposição térmica do composto ocorre a partir de 365 °C em mais de uma etapa: Entre 365 °C e 460 °C (-43,3%); entre 460 °C e 885 °C (-16,0%), ambos caracterizados por eventos endotérmicos típicos de pirólise de matéria orgânica. Entre 885 °C até o final do experimento (1000 °C) uma perda de massa contínua sem formação de resíduo estável. A Figura 12, mostra as curvas TG/DTA do $\text{Zn}(\text{HNTA}) \cdot 1,0 \text{ H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2 .

Figura 12 - Curvas TG/DTA do $\text{Zn}(\text{HNTA}) \cdot 1,0 \text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2 $m = 1,756 \text{ mg}$.



Fonte: Próprio Autor.

5 CONCLUSÕES

O ácido nitrilotriacético composto chefe deste trabalho, com massa molar de 191,16 g mol⁻¹ e ponto de fusão $T_f = 242\text{ }^{\circ}\text{C}$ é um sólido branco, cristalino, solúvel em dimetilsulfóxido e etanol, porém, pouco solúvel em água e em grande parte dos solventes orgânicos. Sendo amplamente usado em áreas como: biotecnologia, tendo como enfoque principal técnicas, como: purificação de proteínas, conhecidas como Cromatografia de afinidade de íons metálicos imobilizados, além de ser um importante quelante metálico, sendo trabalhado no tratamento de águas residuais, na separação de terras raras e em herbicidas, presente também nas indústrias têxtil, na produção de borracha sintética, e farmacêutica.

Partindo da dispersão aquosa do carbonato metálico previamente preparado inserindo no mesmo pequenas dosagens do ácido nitrilotriacético, por meio de conta gotas, até que quase todo carbonato tenha se dissolvido. Os compostos que foram obtidos com a estequiometria $M(\text{HNTA}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde $M = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , e Zn^{2+} ; $\text{HNTA} = (\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_6^{2-})$ e $x = 1,5 (\text{Co}^{2+})$, $3,0 (\text{Ni}^{2+})$, $2,0 (\text{Cu}^{2+})$ e $1,0 (\text{Zn}^{2+})$.

Os espectros no Infravermelho mostram bandas do estiramento da molécula de água que não são observadas na molécula de H_3NTA no qual para o ácido são observadas as bandas de absorção: 3035 cm^{-1} ($\nu\text{-CH}_3$); $2600\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ (νOH , $\nu\text{-CO}_2\text{H}$); $1434\text{-}1332$, $1010\text{-}745$ ($\nu\text{-COO-}$). Na região entre 2000 e 600 cm^{-1} as diferenças entre os espectros dos complexos formados e do H_3NTA indicam complexação através dos átomos de oxigênio das carboxilas. Para os sais CoHNTA , NiHNTA , CuNTA e ZnNTA entre 3700 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} devem ser observadas bandas de absorção referente a moléculas de água de hidratação que não são observadas no H_3NTA . As principais absorções foram atribuídas as interações (-COO-), (-CN), (-OH), (-COOH) e (MO-).

O comportamento térmico das amostras em atmosfera de nitrogênio indica que a desidratação ocorre em única etapa, visto que este é um gás inerte, não ocorreu a combustão da matéria orgânica (exotérmico) e sim um processo de pirólise. A decomposição do ligante pode ocorrer em mais de uma etapa com ou sem formação de intermediário estável. Em alguns casos, sob atmosfera de N_2 , até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a decomposição até o respectivo óxido metálico ainda não está completa.

Já o comportamento térmico das amostras em atmosfera de ar sintético estudando as amostras por Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial DTA pode-se além da determinação das formulações dos compostos obteve-se a comprovação de que os dados das

massas molares e porcentagens de metal, água e resíduo estão bem próximas ao valor calculado, validando assim nossos procedimentos experimentais.

REFERÊNCIAS

- ANDRIAN IRINA HARIVELLO, S. L.; BOLTE, M. Photochemical behaviour of copper (II) Nitrilotriacetate in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, Netherlands, v. 73, p. 213–216, 1993.
- BUDKULEY, J. S.; NAIK, G. K. Thermoanalytical properties of monobasic nitrilotriacetate salts of alkaline earth metals and zinc. **Thermochimica Acta**, Goa, v. 320, p. 115–120, 1998.
- COKER, J. N. *et al.* Sodium nitrilotriacetate-two-step Process. **Industrial and Engineering Chemical Production Research Developed**, Washington, v. 11, n. 4, p. 450–454, 1972.
- IONASHIRO, M. *et al.* **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. 2. ed. São Paulo: Giz Editorial, 2004.
- KOTZ, J. C.; PAUL M. TREICHEL; TOWNSEND, J. R. **Chemistry & Chemical Reactivity**. 10.ed. Connecticut: Cengage Learning, 2011.
- LIEN, N. R. *et al.* Effects of counter-ion size on solid state structures of M^{2+} (Nitrilotriacetate) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, Holanda, v. 358, n. 4, p. 1284–1288, 2005.
- LIU, S. *et al.* A novel non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on Mn-nitrilotriacetate acid (Mn-NTA) nanowires. **Prime PubMed**, Talanta, v. 81, n. 1–2, p. 727–731, 2010.
- MCBRYDE, W. A.; CHEAN, V. Copper nitrilotriacetate complexes. **Journal Nuclear Chemistry Letters**, v. 9, p. 95–98, 1973.
- MCBRYDE, W. A.; MCCOURT, I. L.; CHEAN, V. Copper (II)-nitrilotriacetate complexes in aqueous solution. **Journal Inorganic and Nuclear Chemistry**, Netherlands, v. 35, p. 4193–4197, 1973.
- RAJABALEE, F. J. M. The chelates of divalent copper, nickel, zinc, lead, mercury, cobalt and manganese with nitrilotriacetic acid. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, Netherlands, v. 36, n. 3, p. 557–564, 1974a.
- RAJABALEE, F. J. M. The infrared spectra of chelates of divalent and trivalent metals with nitrilotriacetic acid. **Spectrochimica Acta Part A: molecular spectroscopy**, Netherlands, v. 30, n. 4, p. 891–906, 1974b.
- RAJABALEE, F. J. M.; LAHAM, S.; POTVIN, M. Chemical studies on environmental pollutants. The chelates of nitrilotriacetic acid with alkaline earth metals. **Chemosphere**, Netherlands, v. 1, p. 19–22, 1973.
- SERGIENKO, V. S. Specific structural features of copper (II) complexonates with nitrilotriacetate anions: a review. **Crystallography Reports**, Moscou, v. 51, n. 2, p. 236–257, 2006.
- SOUAYA, E. R. *et al.* Preparation, characterization and thermal studies of some transition metal ternary complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Netherlands v. 95, n. 1, p. 253–258, 2008.

TOMITA, Y. *et al.* Infrared spectra of nitrilotriacetate chelates in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 69, n. 3, p. 404–407, 1964.

TOMITA, Y.; UENO, K. The properties and infrared absorption spectra of nitrilotriacetate chelates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Japão, v. 36, n. 9, p. 1069–1073, 1963.

VENTURA-GAYETE, J. F.; DE LA GUARDIA, M.; GARRIGUES, S. Attenuated total reflectance infrared determination of sodium nitrilotriacetate in alkaline liquid detergents. **Talanta**, v. 70, n. 4, p. 870–875, 2006.

WENDLANDT, W. W. Thermal analysis. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 58, n. 5, p. 1R-6R, 1986.

WILLIAMS, M. L. **CRC Handbook of chemistry and physics**, 76th edition. 84th ed. [s.l.] CRC PRESS, 2004.