

COMPORTAMIENTO TERMICO Y CROMATOGRAFICO DEL ACIDO PROPILENDIAMINOTETRAACETICO (APDT) Y SUS SALES SODICAS

POR

F. GONZALEZ VILCHEZ, M. C. PUERTA VIZCAINO y M. F. GARGALLO ESTEBAN

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias.
Universidad de Cádiz.

Recibido el 6 de mayo de 1980

RESUMEN.—Se ha estudiado el comportamiento térmico (ATD, ATG) y cromatográfico (CG) del ácido 1,2 propilendiaminotetraacético (APDT) y sus sales sódicas. A unos 100°C se detecta la deshidratación de las sales, mientras que el proceso de descarboxilación tiene lugar en dos etapas diferentes: la primera a unos 250-300°C (COOH) y la segunda a unos 400°C (COO⁻). Se observa el desprendimiento de CO₂ en estas etapas, y otros gases como CO, hidrocarburos ligeros y trazas de amoníaco.

SUMMARY.—The thermal (DTA, TG) and chromatographic behaviour of 1,2 propylenediaminetetraacetic acid (PDTA) and its sodium salts was investigated. The dehydration of the compounds is detected above 100°C, while the decarboxylation process takes place in two different steps, the first one above 250°C (COOH) and the second at 400°C (COO⁻). Release of CO₂ and other gases as CO, light hydrocarbons and traces of ammonia is observed.

INTRODUCCION

En trabajo anterior (1) se abordó el estudio térmico del AEDT y sus sales sódicas, siguiendo una línea de investigación comparativa sobre las propiedades térmicas de algunos agentes quelatantes de tipo aminopolicarboxílico.

Aunque el ácido propilendiaminotetraacético (APDT) es bien conocido, no existen apenas referencias bibliográficas sobre sus propiedades térmicas. Únicamente los trabajos realizados por Minayo Gómez (2), Suárez Cardeso (3-5) y González Vilchez (6-8) sobre la descomposición térmica de complejos del APDT se consideran relacionados con algunos aspectos del presente trabajo, en el que se estudia el comportamiento térmico del APDT y sus sales

sódicas. Para ello se han empleado principalmente las técnicas de análisis térmico diferencial (ATD), análisis termogravimétrico (ATG) y cromatografía gaseosa. Para la identificación del producto final de la descomposición térmica de las sales se utilizó la técnica de espectroscopia de infrarrojo.

MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

El APDT utilizado es de la firma FLUKA. Las sales di, tri, y tetrasódicas se prepararon siguiendo un método análogo al descrito por Sawyer y Paulsen (9), con las condiciones indicadas en la Tabla I. Los procesos de purificación, condiciones de trabajo y aparatos utilizados en esta investigación, están ya descritos en un trabajo anterior (1).

TABLA I

Condiciones de preparación de las sales sódicas del APDT.

Sal	mol ácido	mol NaHCO ₃	pH	Obtención sólido	Purificación
APDT-Na ₂	0,01	0,02	5,7	precipitación acetona	reprecipitación
APDT-Na ₃	0,01	0,03	9,2	precipitación acetona	reprecipitación
APDT-Na ₄	0,01	0,04	10,4	cristalización hielo	recristalización

TABLA II

Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) en que se registran los efectos térmicos más importantes en las curvas de ATD del APDT y sus sales sódicas

Compuesto	Efectos endotérmicos		Efectos exotérmicos	
	atm. estat. aire	flujo helio	atm. estat. aire	flujo helio
APDT	250	250-400	360-475	
APDT- $\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	125-170-365	115-145-170-182-230-245-365-405	318-375	
APDT- $\text{Na}_3 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$	130-225-310	192-230-270-325-407-435	288-355-415	415
APDT- $\text{Na}_4 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$	114-400	122-408-426	270-331-420	280-417

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla II aparecen las temperaturas de los efectos endo y exotérmicos más importantes correspondientes a las curvas de ATD, que se registraron en atmósfera estática de aire, para el estudio simultáneo con el ATG, y con flujo de helio, cuando se llevó a cabo en conexión con la técnica de cromatografía de gases.

Descomposición térmica del APDT

El diagrama de ATD del APDT (Figura 1) muestra un primer efecto endotérmico a 250°C que corresponde, en la curva de ATG, a la pérdida de 3 moles de CO_2

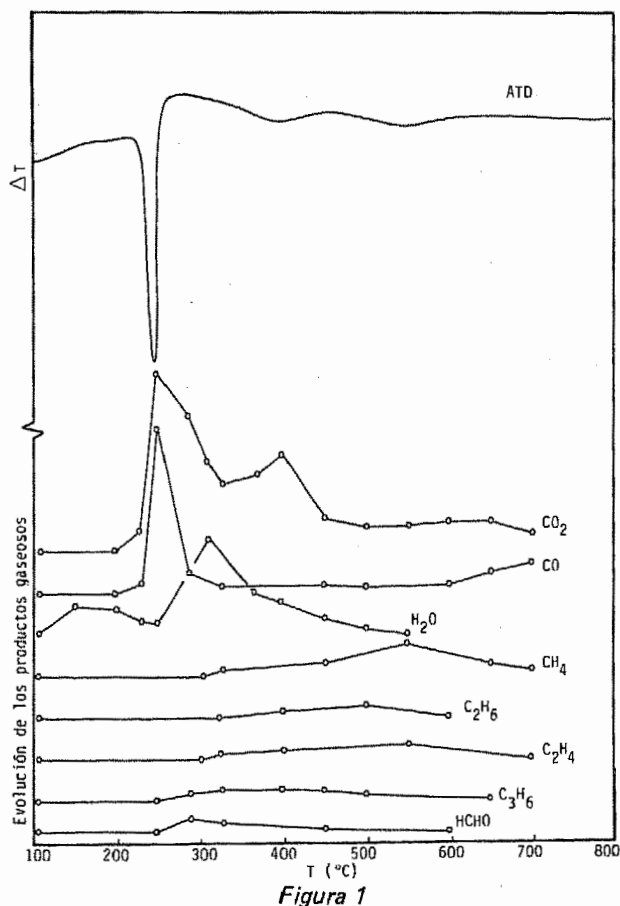


Figura 1

Descomposición térmica del APDT.

(43,13%). Un primer efecto exotérmico en atmósfera estática de aire finaliza a 425°C con un 75% de pérdida de peso, equivalente a 230 u/mol. Sin embargo en la curva de ATG no se diferencia este paso del siguiente, que se refleja en el ATD mediante un máximo a 475°C . A 550°C finaliza el proceso de descomposición, con un 95,7% de pérdida de peso.

Los datos cromatográficos manifiestan dos etapas de descarboxilación para este ácido. La primera, más intensa, aparece a 250°C , mientras que la segunda, de menor intensidad, lo hace a 400°C ; estos datos confirman los obtenidos por ATG. En la primera descarboxilación se desprende también una cantidad apreciable de CO y vapor de agua.

La temperatura relativamente alta de la segunda etapa de descarboxilación sugiere que en este ácido tiene lugar un fenómeno de neutralización interna, explicable por la fuerte basicidad del átomo de nitrógeno próximo al grupo metilo, ya que esta temperatura es análoga a la de descarboxilación de sales y complejos. Las trazas de formaldehído detectadas entre 200 y 300°C indican la existencia de una incipiente ruptura de los enlaces entre el átomo de nitrógeno y los grupos metilénicos adyacentes a los grupos carboxílicos.

Descomposición térmica de las sales sódicas del APDT

Los efectos endotérmicos observados a temperaturas inferiores a 200°C en las curvas de ATD de las sales sódicas del APDT se atribuyen a los procesos de deshidratación de las mismas. Los picos endotérmicos comprendidos entre 200 y 300°C se deben a la pérdida de los grupos carboxílicos libres. Entre 300 y 500°C se presentan efectos alternantes endo y exotérmicos en la curva registrada en atmósfera estática de aire, debidos a la segunda etapa de descarboxilación, que implica la rotura de la cadena carbonada.

Los datos termogravimétricos confirman estos hechos. La sal disódica APDT- $\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Figura 2) experimenta una primera pérdida de peso equivalente a tres moles de agua entre 60 y 140°C . A 275°C la curva indica un 35,5% de pérdida, equivalente a 2 mol de CO_2 (perd. teor. 35,15%) y a 500°C el proceso de descomposición señala la formación de Na_2CO_3 (perd. exp. 73,33%; teor. 73,77%).

Análogamente en el APDT- $\text{Na}_3 \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$ se produce en primer término la pérdida de agua a 140°C . A 220°C se pierde un mol de CO_2 (perd. exp. 22,6%; teor. 23,54) y

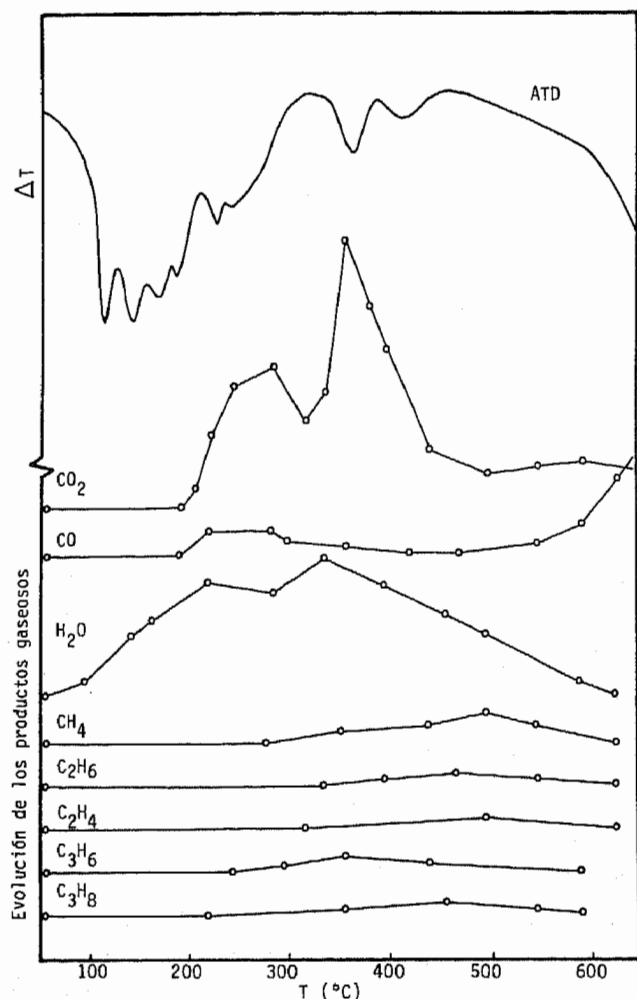


Figura 2

Descomposición térmica del APDT- $\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

desde esta temperatura hasta 475°C continúa la descomposición térmica con formación de 1,5 mol de sustancia. (perd. exp. 62,71%; teor. 62,9%).

En el estudio termogravimétrico del APDT- $\text{Na}_4 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$, tiene lugar la pirólisis total de la muestra entre 300 y 400°C , formándose finalmente 2 mol de Na_2CO_3 (perd. exp. 55,52%; teor. 55,7%).

El análisis cromatográfico de los gases procedentes del ATD en atmósfera de helio confirma los datos de las técnicas anteriores: en primer lugar se detecta siempre la eliminación de agua con un cierto retraso, debido a la condensación que tiene lugar en las partes frías del aparato. La pérdida de grupos carboxílicos libres corresponde al desprendimiento de CO_2 , CO y una nueva pérdida de agua, a temperaturas comprendidas entre 200 y 300°C . A partir de 300°C y hasta 500°C tiene lugar una segunda descarboxilación correspondiente a los grupos carboxilato, con la ruptura del esqueleto carbonado y reordenamiento consiguiente de los átomos de la sustancia residual, desprendiéndose CO_2 , CO (menor cantidad) y trazas de hidrocarburos y amoníaco. En la sal tetrasódica se ha observado, como era de esperar, una sola descarboxilación, con máximo desprendimiento de CO_2 a 400°C .

Los espectros de I. R. de muestras de estas sales calentadas hasta 600°C revelan en todos los casos la presencia de Na_2CO_3 como único producto, dato adicional en concordancia con los anteriores. De acuerdo con los trabajos realizados previamente (1) parece ser que el Na_2CO_3 final se forma a través de oxalato.

BIBLIOGRAFIA

1. GONZALEZ VILCHEZ, F.; GONZALEZ GARCIA, F.; PUERTA VIZCAINO, M. C. y GARGALLO ESTEBAN, M. F.; *Anales de Química*, Pendiente de publicación.
2. MINAYO GOMEZ, C.; *Tesis Doctoral*. Salamanca.
3. SUAREZ CARDESO, J. M. y GONZALEZ GARCIA, S.; *Anales de Química*, **68**, 1.227, (1972).
4. SUAREZ CARDESO, J. M. y GONZALEZ GARCIA, S.; *Anales de Química*, **69**, 491, 1.313, (1973).
5. SUAREZ CARDESO, J. M. y GONZALEZ GARCIA, S.; *Anales de Química*, **70**, 49, (1974).
6. GONZALEZ VILCHEZ, F. y GONZALEZ GARCIA, S.; *Anales de Química*, **66**, 845, (1970).
7. GONZALEZ VILCHEZ, F. y GONZALEZ GARCIA, S.; *Anales de Química*, **66**, 859, (1970).
8. GONZALEZ VILCHEZ, F. y GONZALEZ GARCIA, S.; *Anales de Química*, **66**, 875, (1970).
9. SAWYER, D. T. y PAULSEN, P. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1.597, (1958).