



UFRRJ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA COMPLEXAÇÃO DO GLIFOSATO COM
CÁTIONS DIVALENTES DE METAIS DA PRIMEIRA SÉRIE DE TRANSIÇÃO**

NAZARETH FERREIRA DA FONSECA

2011



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA COMPLEXAÇÃO DO GLIFOSATO
COM CÁTIOS DIVALENTES DE METAIS DA PRIMEIRA SÉRIE DE
TRANSIÇÃO**

NAZARETH FERREIRA DA FONSECA

Sob Orientação do Professor

D.Sc. Marcelo Hawrylak Herbst

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre** em Ciências, no Curso de Pós-Graduação em Química Área de concentração Química Inorgânica.

**Seropédica, RJ
2011**

541.2242

F676c

T

Fonseca, Nazareth Ferreira da, 1986-
Contribuição ao estudo da
complexação do glifosato com cátions
divalentes de metais da primeira
série de transição / Nazareth
Ferreira da Fonseca - 2011.

99 f.: il.

Orientador: Marcelo Hawrylak

Herbst.

Dissertação (mestrado) -
Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro, Curso de Pós-Graduação
em Química.

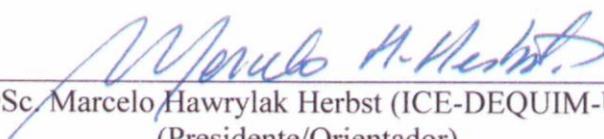
Bibliografia: f. 81-83.

1. Compostos de coordenação -
Teses. 2. Glifosato - Teses. 3.
Metais de transição - Teses. I.
Herbst, Marcelo Hawrylak, 1973-.
II. Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro. Curso de Pós-
Graduação em Química. III. Título.

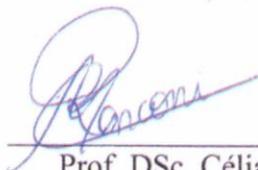
NAZARETH FERREIRA DA FONSECA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em química como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, Área de Concentração Química Inorgânica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 24/08/2011



Prof. DSc. Marcelo Hawrylak Herbst (ICE-DEQUIM-UFRRJ)
(Presidente/Orientador)



Prof. DSc. Célia Machado Ronconi (IQ-UFF)
(Membro)



Prof. DSc. Carlos Mauricio Rabello de Sant'anna (ICE-DEQUIM-UFRRJ)
(Membro)

*“A vida me ensinou a dizer adeus às pessoas que amo,
Sem tirá-las do meu coração,
Sorrir às pessoas que não gostam de mim,
Para mostrá-las que sou diferente do que elas pensam,
Calar-me para ouvir,
Aprender com meus erros,
Afinal, eu posso ser sempre melhor!”*

Charles Chaplin

*Ao meu orientador pela confiança,
dedicação e amizade.*

*Aos meus pais e irmão, Jacinto, Aldicea e
Vinicius pelo amor, esforço e renúncia.*

AGRADECIMENTOS

A CAPES pelo auxílio concedido.

Esta dissertação só pode ser realizada devido ao auxílio de várias pessoas, de diferentes instituições de pesquisa.

Os espectros de FTIR e as medidas de CHN foram realizados no IQ-UFRJ, e cabe um agradecimento especial à Leonice e ao Carlos;

As análises termogravimétricas foram realizadas no LACES – Laboratório de Catálise e Energias Sustentáveis do IQ-UFRJ, e agradecemos à Professora Luisa Aleixo e ao Bira;

Os espectros de XAS foram realizados no LNLS, mediante proposta de pesquisa D04B - XAFS1 9111, e agradecemos à Dr. Ana Paula Sotero pela atenção e paciência.

A análise dos espectros de FTIR contou com os préstimos do Professor Dr. Wagner de Assis Alves (Dequim-UFRRJ), que muito contribuiu para que esta dissertação fosse concluída.

Ao Dr. Lorenzo do Canto Visentin, pela valiosa ajuda na preparação dos arquivos CIF.

Agradeço ao corpo técnico do Dequim-UFRRJ, em especial a Eli, Carlão, Aldir e Maurício.

Aos colegas do Laboratório, jamais esquecerei os momentos em que vivi com vocês, em especial: Maria, Matheus, Suelen e Wagner, meu muito obrigada pelo apoio, amizade e auxílio, principalmente, na fase final deste trabalho.

Aos meus amigos de São Gonçalo, Amanda, Bill, Daniel, Fefe, Jairo, Karla, Léo, Paulinho, Play, Roberto, Timoti, Victor e Wagner, meus queridos da turma de 2005 e companheiros da UFRRJ, André, Anivaldo, Cintiones, Cosme, Daniel, Gabriel, Grace, Juliana, Júnior, Kely, Léo, Letícia, Mariana, Natália, Pará, Sabrina, Sarai, Thiago, Victor e Wagner, pela amizade, conversas, festas e cervejas.

A todos os professores da UFRRJ e principalmente ao professor Luciano Suzart, pela compreensão.

A todos os meus amigos, em especial: Camila e Michelle, pois estiveram comigo desde o primeiro dia até o último momento deste trabalho, presenciando meus olhos arregalados e dedos na boca, não tenho palavras para descrever o quanto vocês foram essenciais em mais uma etapa da minha vida.

A todos aqueles que procuraram seus nomes nesta lista de agradecimentos e não encontraram e que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação profissional. Obrigada!!!

RESUMO

FONSECA, Nazareth Ferreira. **CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA COMPLEXAÇÃO DO GLIFOSATO COM CÁTION DIVALENTES DE METAIS DA PRIMEIRA SÉRIE DE TRANSIÇÃO**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

A complexação do glifosato (N-fosfonometilglicina) frente aos cátions divalentes da primeira série de transição Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) foi investigada em solução e no estado sólido em pH ácido e alcalino e estequiometria 1M : 1L e 1M : 2L. Os complexos de Co(II), Cu(II) e Zn(II) foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho no estado sólido, nas faixas entre 4000-400 cm^{-1} e entre 400-150 cm^{-1} , espectroscopia eletrônica e análise elementar (CHN). Para os complexos de Ni(II), foram também caracterizados por análise térmica e espectroscopia de absorção de raios-X usando radiação síncrotron (XAS). O acompanhamento das reações em solução, através do monitoramento das bandas de campo ligante por espectroscopia eletrônica, revelou que nas condições experimentais empregadas neste trabalho ocorre complexação. A espectroscopia no infravermelho mostrou que em todos os casos o grupo carboxilato do glifosato se coordena de forma monodentada, e ocorre também a coordenação dos grupos fosfonato e amino. Em alguns casos, há indicação de moléculas de água participando da coordenação. Só foi possível propor estruturas a partir dos dados para os produtos das reações entre o glifosato e Cu(II) e Ni(II) em pH= 8,0 e para os complexos de níquel obtidos em pH= 4,0, os resultados de IV, de análise elementar e análise térmica sugerem que os complexos formados são o mesmo, independente da estequiometria. Os resultados obtidos a partir da simulação dos espectros de EXAFS concordam com as análises de espectroscopia vibracional, no sentido de que o complexo de Ni(II) obtidos em estequiometria 1:1 e pH ácido é formado por apenas uma esfera de coordenação composta por seis átomos leves (O, N), enquanto o complexo obtido em pH básico, com estequiometria 2:1, por outro lado, é formado por duas unidades, uma aniônica $[\text{Ni}(\text{glifosato})_2]^{2-}$ e uma catiônica $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Palavras-chave: Metais de transição, glifosato, compostos de coordenação.

ABSTRACT

FONSECA, Nazareth Ferreira, **CONTRIBUTION TO THE STUDY OF GLYPHOSATE COMPLEXATION OF DIVALENT CATION METAL WITH THE FIRST SERIES OF TRANSITION**. 2011. Dissertation (Master Science in Inorganic Chemistry). Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

The complexation of glyphosate (N-fosfometilglicina) compared to the divalent cations of the first series of transition Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) was investigated in solution and in solid form in acid and alkaline pH stoichiometry and 1M: 1L and 1M: 2L. The complexes of Co (II), Cu (II) and Zn (II) were characterized by infrared spectroscopy in the solid state, the bands between 4000-400 cm^{-1} and between 400-150 cm^{-1} , electron spectroscopy and elemental analysis (CHN). For the complexes of Ni (II) were also characterized by thermal analysis and atomic absorption spectroscopy using X-ray synchrotron radiation (XAS). The monitoring of reactions in solution, by monitoring the ligand field bands by electron spectroscopy revealed that under the experimental conditions employed in this work occurs complexation. Infrared spectroscopy showed that in all cases of glyphosate carboxylate group is coordinated in a monodentate, and is also the coordination of the phosphonate and amino groups. In some cases, no indication of water molecules participating in the coordination. It was only possible to propose structures from the data for the products of reactions between glyphosate and Cu (II) and Ni (II) at pH 8.0 and nickel complexes obtained at pH = 4.0, the results of IR, elemental analysis and thermal analysis suggest that the complexes formed are the same, independent of stoichiometry. The results obtained from the simulation of EXAFS spectra agree with the analysis of vibrational spectroscopy, in the sense that the complex of Ni (II) obtained in 1:1 stoichiometry and pH acid is formed only by a coordination sphere composed of six light atoms (O, N), while the complex obtained at basic pH with 2:1 stoichiometry, on the other hand, consists of two units, an anionic $[\text{Ni}(\text{glyphosate})_2]^{2-}$ and cationic $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Key words: Transition metals, glyphosate, coordination compounds.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais bandas no infravermelho atribuídas ao glifosato.	37
Tabela 2: Principais bandas atribuídas utilizando espectroscopia de infravermelho na região compreendida entre 4000 e 400 cm ⁻¹ os complexos de níquel.	40
Tabela 3: Principais absorções e atribuições dos complexos de zinco.	42
Tabela 4: Principais bandas atribuídas utilizando espectroscopia de infravermelho para os espectros dos complexos de cobre	44
Tabela 5: Principais absorções e atribuições do complexo de cobalto.	46
Tabela 6: Valores de Δ para os complexos preparados neste trabalho.	50
Tabela 7: Atribuições para a região de baixa frequência nos espectros de infravermelho.	52
Tabela 8: Atribuição da ligação metal-oxigênio da água.	52
Tabela 9: Valores da medida do desdobramento Δ_o para os diferentes complexos de Ni(II).	56
Tabela 10: Dados dos espectros eletrônicos dos complexos de cobre.....	61
Tabela 11: Atribuição das absorções do espectro de ultravioleta dos complexos de cobalto..	65
Tabela 12: Análise elementar dos complexos de níquel.	66
Tabela 13: Análise elementar dos complexos de cobre.	67
Tabela 14: Perdas de massa abaixo de 300°C e atribuições.....	70
Tabela 15: Distâncias Ni(II)-átomo espalhador.....	75
Tabela 16: Parâmetros de ajuste dos espectros de EXAFS.	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural da N-fosfonometilglicina, ou glifosato.....	5
Figura 2: Grau de dissociação do glifosato construído a partir dos valores de K_a	5
Figura 3: Equilíbrios e constantes de dissociação do herbicida glifosato.....	6
Figura 4: Sexto estágio da etapa que envolve a transferência de enolpiruvil do PEP para S3P.	7
Figura 5: Rotas de decomposição microbiológica do glifosato.....	9
Figura 6: Fórmula estrutural do glifosato conforme determinado o espectro de infravermelho.	12
Figura 7: Estrutura molecular do complexo CuL^- , proposta a partir do refinamento dos dados de EXAFS.....	14
Figura 8: Representação da estrutura molecular do quelato de cobre com glifosato determinado por difração de raios-X.	16
Figura 9: Representação de uma unidade contendo um íon $Cd(II)$ na estrutura do complexo $Cd_9(glifosato)_6(H_2O)_{12}.6H_2O$, proposta a partir do refinamento dos dados de EXAFS.	18
Figura 10: Estrutura molecular do complexo $[Co (GlyP)_2]^{3-}$	20
Figura 11: Esquemas dos possíveis isômeros do complexo de cobalto (III) com glifosato, Φ representa $CH_2PO_3^{-2}$, e o O representa CH_2CO^{2-}	21
Figura 12: Representação poliédrica do $Co(II)$ em um octaedro levemente distorcido	22
Figura 13: Representação poliédrica do segundo composto de $Co (II)$ em um octaedro levemente distorcido	23
Figura 14: Representação da estrutura polimérica $Na(H_2L).0,5H_2O$	24
Figura 15: Representação da estrutura polimérica $Na(H_2L).H_2O$	24
Figura 16: Representação da estrutura polimérica do complexo $Na_2(HL).9,0H_2O$	25
Figura 17: Representação da estrutura polimérica do complexo $Ag_2(HL)$	25

Figura 18: Estrutura molecular do ânion complexo $[\text{Ni}(\text{GlyP})_2]^{2-}$	26
Figura 19: Representação esquemática de absorção de raio X e das transições eletrônicas	35
Figura 20: Espectro FT-IR do ligante glifosato no estado sólido na região compreendida entre 4000-500 cm^{-1}	36
Figura 21: Espectro FT-IR do ligante glifosato no estado sólido na região de baixa frequência compreendida entre 400-150 cm^{-1}	36
Figura 22: Espectro FT-IR dos complexos de níquel no estado sólido na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1}	39
Figura 23: Espectro FT-IR dos complexos de níquel no estado sólido na região de baixa energia compreendida entre 400-150 cm^{-1}	39
Figura 24: Espectro FT-IR dos complexos de zinco no estado sólido na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1}	41
Figura 25: Espectro FT-IR dos complexos de zinco no estado sólido na região compreendida entre 400 e 150 cm^{-1}	41
Figura 26: Espectro FT-IR dos complexos de cobre no estado sólido na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1}	43
Figura 27: Espectro FT-IR dos complexos de cobre no estado sólido na região compreendida entre 600 e 150 cm^{-1}	43
Figura 28: Espectro FT-IR dos complexos de cobalto no estado sólido na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1}	45
Figura 29: Espectro FT-IR dos complexos de cobalto no estado sólido na região compreendida entre 600 e 150 cm^{-1}	45
Figura 30: Espectro de FTIR do complexo 2:1 pH 8 na região entre 1300 e 1500 cm^{-1} e sua primeira derivada.	48
Figura 31: Modos de coordenação do grupo carboxilato.....	50

Figura 32: Separação dos termos espectroscópicos para espécies d^8 em campo octaédrico....	54
Figura 33: Espectros eletrônicos dos complexos de Ni(II) com variação do pH. (a) 1 glifosato: 1 Ni(II); (b) 2 glifosato: 1 Ni(II).....	55
Figura 34: Espectros eletrônicos dos complexos de níquel na região de 200 a 1100 nm.	56
Figura 35: Termo espectroscópico para espécies d^9 em campo octaédrico.	59
Figura 36: Desdobramento dos subníveis de energia em um campo octaédrico com distorção tetragonal no eixo z.....	60
Figura 37: Espectros eletrônicos dos complexos de cobre na região de 200 a 900 nm.....	60
Figura 38: Termos espectroscópico para espécies d^7 em campo octaédrico fraco.....	63
Figura 39: Espectros eletrônicos dos complexos de cobalto na região de 300 a 900 nm.....	64
Figura 40: (a) estrutura 1GlyP: 1M(II) pH=8,0; (b) estrutura 2GlyP: 1M(II) pH=8,0;.....	68
Figura 41: Espectros de XAS das amostras de Ni-glifosato.....	71
Figura 42: Espectros EXAFS das amostras de Ni-glifosato (a) 1:1 pH 4;0 (b) 1:2 pH 4;0 (c) 1:1 pH 8;0 (d) 1:2 pH 8,0.....	72
Figura 43: Perfis EXAFS das amostras de Ni-glifosato.....	72
Figura 44: Comparação entre os perfis EXAFS experimentais e simulado, para a primeira esfera de coordenação, usando o programa FeFF6.....	73
Figura 45: Comparação entre os perfis EXAFS experimental e simulado, usando três esferas de coordenação.	76

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 : Técnicas de caracterização de compostos de coordenação com glifosato:.....	27
Quadro 2 : Atribuições dos estiramentos do grupo carboxilato nos complexos sintetizados neste trabalho, em cm^{-1}	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TGA – Análise termogravimétrica

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

UV/Vis – Espectroscopia eletrônica de absorção na região visível e ultravioleta

XAS – Espectroscopia eletrônica de absorção de raios-X

XANES – Espectroscopia de absorção de raios-X na região próxima da borda

EXAFS - Espectroscopia de absorção de raios-X da estrutura fina na região estendida

GlyP – glifosato ou N-fosfometilglicina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Alguns Metais no Solo.....	2
1.1.1	Níquel.....	2
1.1.2	Cobre.....	3
1.1.3	Zinco	3
1.1.4	Cobalto	4
1.2	Herbicida Glifosato.....	4
1.2.1	Modo de ação.....	7
1.2.2	Degradação do glifosato	8
1.2.3	Legislação.....	10
1.2.4	Toxidez.....	11
1.2.5	Complexos metálicos com glifosato.....	11
2	OBJETIVOS.....	28
3	EXPERIMENTAL	29
3.1	Materiais	29
3.2	Metodologia.....	29
3.2.1	Preparo do ligante glifosato	29
3.2.2	Preparo dos complexos de Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II)	30
3.2.2.1	Complexos de níquel.....	30
3.2.2.2	Complexos de zinco	30
3.2.2.3	Complexos de Cobre	31
3.2.2.4	Complexos de cobalto	31

3.2.3	Caracterização dos complexos	31
3.2.3.1	Espectroscopia no infravermelho (IV).....	32
3.2.3.2	Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região UV - Visível (UV-Vis).....	33
3.2.3.3	Análise Elementar (CNH).....	33
3.2.3.4	Análise Termogravimétrica (TGA).....	34
3.2.3.5	XANES e EXAFS.....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	Infravermelho – Análise Comparativa dos Espectros.....	36
4.2	Espectroscopia Eletrônica de Absorção no Ultravioleta-Visível	54
4.2.1	Complexos de glifosato com níquel	54
4.2.2	Complexos de glifosato com zinco.....	58
4.2.3	Complexos de glifosato com Cobre.....	59
4.2.4	Complexos de glifosato com cobalto.....	63
4.3	Análise Elementar (C, H, N)	66
4.4	Análise Termogravimétrica dos Compostos de Níquel (II).....	69
4.5	Análise por XAS.....	71
5	CONCLUSÕES	79
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	80
7	REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

Segundo os dados divulgados na página do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), o mercado de agroquímicos é avaliado em US\$ 7,1 bilhões somente no Brasil. Os segmentos-líderes são os herbicidas, com 45% das vendas, os fungicidas, com 21% e os inseticidas, com 28% [SINDAG, 2009]. Em 2008, O Brasil assumiu a liderança no consumo mundial de agrotóxicos, superando a marca dos Estados Unidos, maior produtor de alimentos do mundo, cujo mercado de produtos químicos para defesa agrícola movimentou em 2008 US\$ 6 bilhões.

Essa escalada de consumo agroquímico está certamente ligada ao avanço das culturas de soja e cana-de-açúcar, pilares do agronegócio para exportação, mas dados do Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (Sinitox) da Fundação Oswaldo Cruz, mostram outro aspecto, o do avanço no número de casos de intoxicação, que atingiu 5,3 mil notificações somente em 2007, dos quais cerca de 1,5 mil casos relacionados diretamente a trabalhadores agrícolas e 9 casos de intoxicação por ingestão de alimentos com resíduos de pesticidas.

Substâncias usadas como reguladoras no crescimento de plantas, agentes desfolhantes e dessecantes também são denominadas pesticidas [GALLI, 2006]. Esses compostos podem ainda atingir o solo de forma indireta pela pulverização das partes verdes dos vegetais e pela queda de frutos e folhas que receberam a aplicação dos agrotóxicos e que são incorporados ao solo [CARDOSO, 1992].

Assim, os defensivos agrícolas destinam-se, em benefício da agricultura, a alterar o balanço ecológico pela eliminação das espécies indesejáveis, a favor das espécies consideradas aproveitáveis para a continuação da existência humana. Entretanto, na própria natureza, caracterizada por tão variados processos biológicos e bioquímicos é pouco provável que mesmos compostos altamente específicos, deixem de afetar outros organismos além daquele ao qual se destinam na sua tarefa de controle de uma doença, praga ou erva daninha. Por isso, é importante verificar quais as mudanças ecológicas que os defensivos pode produzir, e se essas mudanças são permanentes ou temporárias. Um perfeito conhecimento e compreensão do comportamento desses compostos no solo e dos processos do solo que afetam os agrotóxicos torna-se assim, necessário, assim como são de utilidade métodos para

controlar a persistência do defensivo e minimizar seus efeitos deletérios ao meio ambiente [CARDOSO, 1992].

Atualmente, os organofosforados, carbamatos e piretróides, que são biodegradáveis, são os herbicidas mais desenvolvidos em termos de maior eficácia no combate às pragas e menor dano ao meio-ambiente. Os compostos destas três famílias são espontaneamente hidrolisados, especialmente em pH alto, e sofrem degradação por hidrolases. No entanto, os mecanismos de degradação destes herbicidas são ainda motivo de estudos, e entendemos que se trata de um campo de pesquisas promissor.

1.2 Alguns Metais no Solo

1.2.1 Níquel

O níquel forma complexos, na forma de quelatos, com os compostos orgânicos do solo, sendo sua constante de estabilidade maior que a dos outros metais. A presença de níquel formando parte de composto orgânico ocorre principalmente na superfície do solo [MACÊDO, 2008].

Como aspectos positivos do níquel no solo, que é um elemento traço, destacam-se: participação na estrutura e funcionamento da enzima urease, influência no complexo enzimático hidrogenase, aumentando a eficiência da fixação simbiótica de nitrogênio por microorganismos presentes no solo e participação da síntese de fitoalexinas que melhoram a resistência das plantas às doenças [MACÊDO, 2008].

Recentemente, foi relatado que a interação glifosato-Ni(II) no solo leva à diminuição da biodisponibilidade deste elemento-traço essencial para a fixação simbiótica de nitrogênio por micro-organismos presentes no solo, causando prejuízos à importantes culturas, como a soja [ZOBIOLE, 2010].

1.2.2 Cobre

O cobre é essencial para completar o ciclo vital das plantas, isto é, para produzir sementes viáveis.

A disponibilidade deste elemento no solo diminui à medida que o pH aumenta. O pH mais alto reduz a solubilidade e aumenta a afinidade pela qual o cobre é preso às argilas e matérias orgânicas, tornando-o menos disponível.

A deficiência do cobre no solo é muita das vezes resultado da interação entre ele e outros nutrientes do próprio solo ou do adubo. Assim altos níveis de nitrogênio e excesso de fósforo podem reduzir a absorção do cobre [ALLOWAY, 1990]

1.2.3 Zinco

O zinco é um elemento chave no crescimento das plantas, é um ativador enzimático, responsável pela maturação e crescimento de espécies vegetais. Elemento essencial para a atividade normal da DNA polimerase e síntese protéica. Quantidades excessivas de Zn, no entanto, podem ser tóxicos, especialmente para a biota aquática [WANG, 2006].

A deficiência de zinco causa redução do crescimento vegetal, o que impede a expansão das folhas e o alongamento do caule. Teores não adequados de zinco nas plantas provocam, conseqüentemente, grãos também deficientes, o que reflete negativamente na qualidade dos mesmos como alimentos para os animais e os seres humanos [ALLOWAY, 1990].

1.2.4 Cobalto

As bactérias que fixam nitrogênio do ar em simbiose nos nódulos das leguminosas necessitam de cobalto para efetuar este processo. Tem sido observado em alguns trabalhos com o cobalto, que ele aumenta a vida útil das rosas depois de colhidas e reduz a má formação de flores.

A aplicação do cobalto com molibdênio é muito utilizada no tratamento de algumas sementes, pois aumenta muito a produção [ALLOWAY,1990].

1.3 Herbicida Glifosato

O glifosato apresenta elevada eficiência na eliminação de ervas daninhas. Desde 1971, quando foi relatada sua atividade herbicida, novas formulações deste composto vêm sendo comercializadas, seja na forma de sal de glifosato-isopropilamônio ou glifosato-sesquisódio (patentados pela Monsanto e vendidos como *Round-up*), ou glifosato-trimesium (patenteado por ICI, atual Syngenta). Seja como sal de amônio ou sódio, ele é um organofosforado que tem a peculiaridade de não afetar o sistema nervoso dos seres humanos da mesma maneira que outros compostos da mesma classe (em geral inseticidas inibidores da enzima colinesterase) [AMARANTE e SANTOS, 2002].

Atualmente, o glifosato (N-fosfometilglicina), não-seletivo, sistêmico, pós-emergente, representa 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos, contabilizando um total de US\$ 1,2 bilhão/ano com vendas do produto.

Apesar de ser citado como pouco tóxico, há evidências de efeitos deletérios no ambiente, principalmente devido à resistência adquirida por algumas espécies de ervas, após seu uso prolongado [COX, 1998].

O glifosato pertence ao grupo químico dos aminoácidos fosfonados e tal como seu precursor, a glicina, apresenta comportamento *zwiteriônico*, com separação de duas cargas em pH neutro, uma positiva no grupo amino e uma negativa no grupo fosfonato. Sua fórmula estrutural é mostrada na Figura 1.

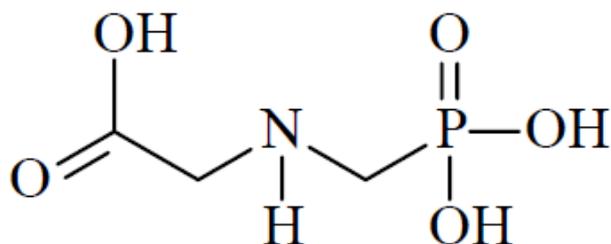


Figura 1: Fórmula estrutural da N-fosfonometilglicina, ou glifosato.
[AMARANTE e SANTOS, 2002]

Apresenta fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ (m.m. = 169,1 g/mol) e, na forma de sal de isopropilamônio, apresenta-se acrescido do grupo $(CH_3)_2CHNH_3^+$ (m.m. = 228,2 g/mol). Em condições ambientais, tanto ele quanto seus sais são sólidos cristalinos incolores, solúveis em água (12 g/L a 25 °C, para glifosato) e muito pouco solúveis em solventes orgânicos comuns, tais como acetona e etanol, entre outros, devido, provavelmente, à formação de ligações hidrogênio entre suas moléculas no cristal. O glifosato funde a 230°C, possui densidade aparente de 0,5 g/cm³ e se apresenta bastante estável em presença de luz, inclusive em temperaturas superiores a 60 °C. Os valores de pKa encontrados na literatura, [SPRANKLE,1975], são: pKa₁ = 0,8; pKa₂ = 2,16; pKa₃ = 5,46; pKa₄ = 10,14. Tais constantes de dissociação indicam o grau de dissociação do herbicida em função do pH, conforme pode ser observado na Figura 2.

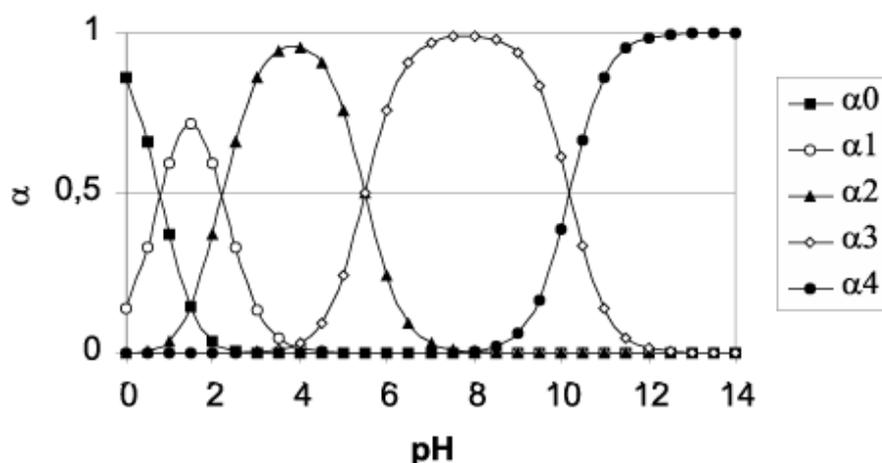


Figura 2: Grau de dissociação do glifosato construído a partir dos valores de Ka. (α_0 composto com uma protonação; α_1 composto apresentando uma dissociação; α_2 molécula com duas dissociações; α_3 molécula com três dissociações; α_4 composto totalmente dissociado).
[AMARANTE e SANTOS, 2002].

No gráfico, em pH abaixo de 0,8, a maior parte do glifosato se apresenta com uma protonação no sítio da amina. Em pH 0,8, tem-se 50% das moléculas possuindo esta protonação e as demais moléculas com uma dissociação no grupo fosfonato. A partir deste valor até pH 2,2, tem-se predominância da forma molecular, com uma dissociação (PO_2H) e uma protonação ($-\text{NH}_2^+$), sendo que, em pH 2,2, 50% das moléculas do composto já possuirão duas dissociações, embora mantenham a protonação no grupamento amino. Entre pH 2,2 e 5,4, o herbicida se mostra com predominância da forma com duas dissociações, tendo, do mesmo modo, 50% das moléculas com três dissociações em pH 5,5. A partir de pH 5,5 até 10,2, têm-se três dissociações. Neste pH ocorrem as formas com três e quatro dissociações e, então, o glifosato se apresenta totalmente dissociado acima de pH 11 [AMARANTE e SANTOS, 2002].

Em pH abaixo de 2,0 o glifosato apresenta carga líquida positiva. Em pH acima de 2,6 possui carga zero, tendo o número de cargas negativas aumentadas com a elevação do pH. Em pH acima de 12, praticamente todo o glifosato está na forma trianiônica [SPRANKLE, 1975]. O esquema apresentado na Figura 3 ilustra essa seqüência de equilíbrios em função do pH.

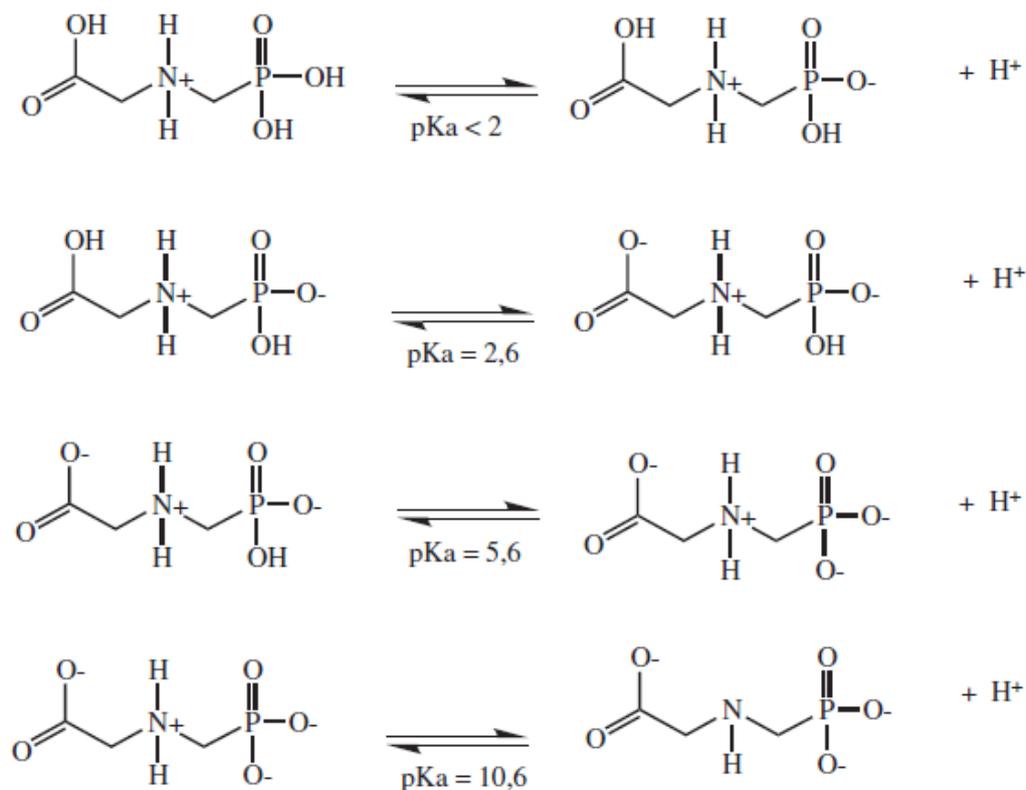


Figura 3: Equilíbrios e constantes de dissociação do herbicida glifosato. [SPRANKLE, 1975].

1.3.1 Modo de ação

O modo de ação do herbicida consiste na alteração de diferentes processos bioquímicos vitais nas plantas, como a biosíntese de aminoácidos, proteínas e ácidos nucléicos [GLASS, 1984]. O composto é absorvido pelo tecido vivo e transportado, via floema, para raízes e rizomas, e sua ação inibe enzimas específicas como a enolpiruvil chiquimato-3-fosfato sintase (EPSP) suspendendo a síntese de aminoácidos aromáticos que são precursores de outras substâncias como alcalóides, flavonóides e lignina [AMARANTE e SANTOS, 2002]. As plantas tratadas com glifosato morrem lentamente, em poucos dias ou semanas, e devido ao transporte por todo o sistema, nenhuma parte da planta sobrevive [COUTINHO, 2005].

Em condições normais, na planta, a enzima EPSP catalisa a reação que envolve a transferência do enolpiruvil do fosfoenolpiruvato (PEP) para o shikimato-3-fosfato (S3P) formando 5-enolpiruvil shikimato-3-fosfato (EPSP) e fosfato inorgânico (Pi) [KALIANNAN, 2002]. Esta reação está representada na Figura 4.

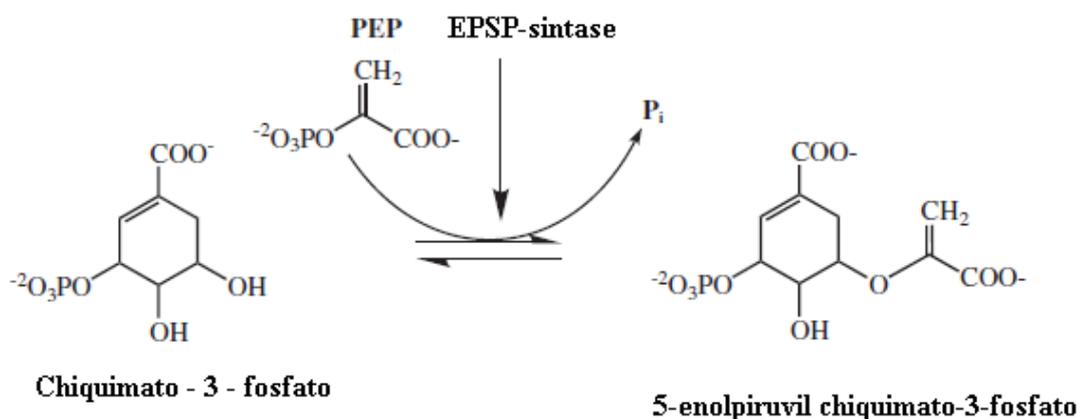


Figura 4: Sexto estágio da etapa que envolve a transferência de enolpiruvil do PEP para S3P. [COUTINHO, 2005].

1.3.2 Degradação do glifosato

O termo degradação tem sido utilizado para a descrição de transformações de todo o tipo, incluindo aquelas que originam produtos mais tóxicos que os compostos iniciais, pela sua inativação, assim como aquelas responsáveis pela completa transformação até CO_2 , H_2O , NO_3^- e etc. [CARDOSO, 1992].

A degradação de pesticidas no solo pode ser por meios abióticos ou bióticos. A transformação abiótica ocorre quando a molécula é transformada pela ação de componentes físicos ou químicos do solo. O principal mecanismo de reação química na transformação de pesticidas no solo é a hidrólise. No solo, esta reação é influenciada pela água, pelo valor de pH, temperatura e pela sorção do pesticida. É possível observar a fotodegradação da estrutura molecular de um pesticida na superfície do solo ou folha de uma planta quando ocorre a ação da luz.

A transformação biótica é feita por meio de microrganismos no solo. Na biodegradação de pesticidas estão envolvidos cinco processos: catabolismo, comentalismo, polimerização, acúmulo e efeitos secundários da atividade por microrganismos degradadores, as quais em contato com estas moléculas participam de uma série de reações como: oxidação, redução, hidrólise, metilação, etc. [PRATA, 2002].

No caso do uso em água, o glifosato pode ser adsorvido pelos sedimentos, sendo carregado por estes. Esta partição é normalmente rápida e ocorre dentro de quatorze dias, ocasionando um processo natural de degradação bem mais lento.

No caso do glifosato, o principal meio de degradação é através de microrganismos do solo e da água, ou seja, biodegradação. Já que, para ocorrer a fotodegradação deste herbicida, este deveria possuir insaturação eletrônica para absorver radiação na região do ultravioleta com energia suficiente para romper ligações químicas [PRATA, 2002].

Existem duas vias principais de degradação microbiana do glifosato. A primeira consiste em transformá-lo em sarcosina por ação da bactéria *Agrobacterium radiobacter* ou da *Enterobacter aeroneges* (enzima C-P liase): a sarcosina entra no metabolismo destes microorganismos e de outros, degradando-se. Esta rota é, no entanto, pouco citada na

literatura. A segunda rota consiste em convertê-lo em ácido aminometilfosfônico (AMPA), conforme apresentado na Figura 5.

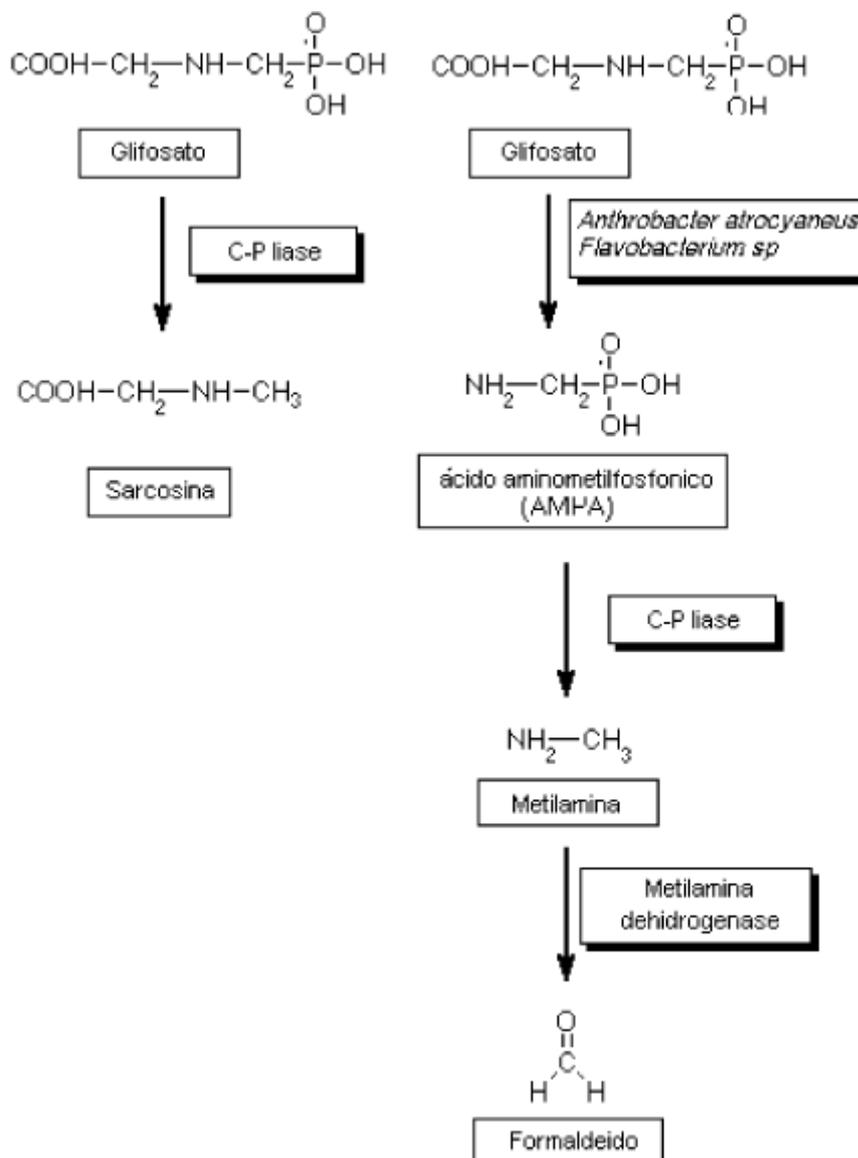


Figura 5: Rotas de decomposição microbiológica do glifosato. [AMARANTE e SANTOS, 2002].

1.3.3 Legislação

Em âmbito nacional, não há limites legais estabelecidos para a quantidade de glifosato em águas ou solo. A Comunidade Econômica Européia (EEC) estabelece como "concentração máxima admissível" para pesticidas em água potável, como substâncias individuais, o limite de 0,1 g/L, desde que a concentração total de pesticidas não ultrapasse 0,5 g/L [AMARANTE e SANTOS, 2002].

Ainda de acordo com Amarante e Santos, 2002, a quantidade máxima de resíduo de determinado pesticida que pode ser aceita em cada alimento destinado ao consumo humano é chamada de Limite Máximo de Resíduo (LMR). Estes limites são estabelecidos pelo "*Codex Alimentarius Commission*", um corpo subsidiário da FAO (*Food and Agriculture Organization*) e da WHO-OMS.

No Brasil é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) o órgão regulamentador do uso de pesticidas, mas não há leis que definam os limites máximos de resíduos para qualquer pesticida em solos. Entretanto, a legislação estabelece normas e critérios para a realização de testes preliminares para a avaliação ecotoxicológica de pesticidas. Estes testes consistem em análises de biodegradabilidade, adsorção/dessorção e mobilidade. Os estudos que avaliam o comportamento e destino dos pesticidas em solos de regiões tropicais são limitados em relação àqueles efetuados em regiões de clima temperado. Alguns países definem valores de segurança para ingredientes ativos, de modo que quando se possui concentração superior às estabelecidas é necessário tomar medidas corretivas.

1.3.4 Toxidez

O glifosato é absorvido por via oral ou dérmica, sendo excretado principalmente pela urina. É irritante dérmico e ocular e pode causar danos hepáticos e renais, quando ingerido em doses altas. Entre os efeitos agudos e crônicos em seres humanos estão: dermatite de contato e síndrome tóxica, e após a ingestão de altas doses pode ocorrer: epigastralgia, ulceração ou lesão de mucosa gástrica, hipertermia, anúria, oligúria, hipotensão, conjuntivite, edema orbital, choque cardiogênico, arritmias cardíacas, edema pulmonar não cardiogênico, pneumonite, necrose tubular aguda, elevação de enzimas hepáticas, leucócitos, acidose metabólica e hipercalemia [COUTINHO, 2005].

1.3.5 Complexos metálicos com glifosato

O grupo fosfonato $R-PO(OH)_2$ do composto tem a habilidade de formar complexos estáveis com cátions metálicos, e os processos de adsorção, fotodegradação e biodegradação dos fosfonatos são modificadas pela presença de íons metálicos, devido à formação de complexos solúveis e não solúveis [BARJA, 2001].

Além do grupo fosfonato, o herbicida possui outros dois grupos funcionais (amino e carboxilato) que podem se coordenar fortemente com íons metálicos, especialmente com os de transição em pH próximo de neutro, onde os grupos carboxilato e fosfonato estão desprotonados. É esta habilidade para se coordenar como um ligante tridentado (ou mesmo tetradentado, se o fosfonato coordenar através de dois oxigênios [KOBYLECKA, 2000] que coloca o glifosato numa posição privilegiada entre os ligantes organofosforados [SUBRAMANIAM e HOGGARD, 1988].

Quando no ambiente, o glifosato tende a ser inativo em contato com o solo, desde que seja adsorvido por este, ainda que o mecanismo de adsorção não seja inteiramente compreendido. No entanto, supõe-se que as ligações entre o grupo fosfonato e os íons ou óxidos sejam similares às do fosfato inorgânico. A competição com fosfato inorgânico foi demonstrada em laboratório, mas não foi medida no campo. Íons específicos (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) complexam-se com glifosato, e os complexos de metal com ácidos húmicos em solo podem ser um mecanismo de ligação deste às partículas do solo. O composto livre no solo é

degradado rapidamente a dióxido de carbono, pela atividade microbiana, enquanto que o glifosato adsorvido é degradado mais lentamente, ou não degradado, persistindo inativo durante anos [AMARANTE e SANTOS, 2002].

A ligação do glifosato ao solo pode ser fortemente influenciada pela associação de cátions no solo [UNDABEYTIA, 2000]. Foi observado também que, a adsorção do glifosato pelo solo geralmente diminui com o aumento de pH do sistema, como resultado do aumento das cargas negativas de sua molécula e por conseqüência, maior repulsão entre as cargas negativas do solo e da molécula do herbicida..

O glifosato é derivado da glicina e, do mesmo modo, seu espectro apresenta forma *zwitterionica* com o nitrogênio sendo carregado positivamente. Shoval e Yariv [SHOVAL e YARIV, 1981] realizaram análises de espectroscopia no infravermelho e mostraram que o espectro do glifosato, ao contrário da glicina, o próton é doado ao glifosato não a partir do radical carboxilato, mas a partir do radical fosfonato, provando que o grupo PO_3H_2 é um melhor doador de prótons que o grupo COOH . Isto está de acordo com Sprankle, 1975, que realizou medidas em solução aquosa das constantes de dissociação do glifosato e encontrou valor de pKa do grupo COOH de 2,6 enquanto o pKa do grupo PO_3H_2 inferior a 2,0.

A Figura 6 mostra a fórmula estrutural do glifosato conforme determinado o espectro de infravermelho.

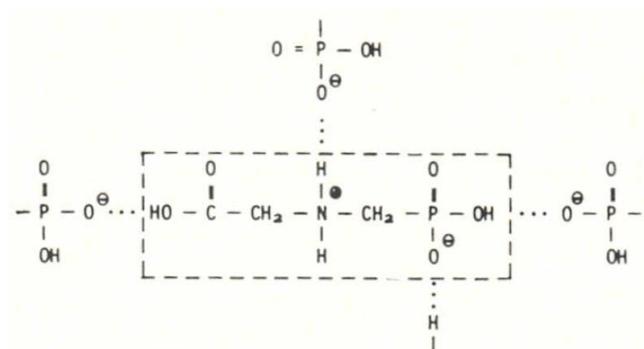


Figura 6: Fórmula estrutural do glifosato conforme determinado o espectro de infravermelho. [SHOVAL e YARIV, 1981].

Os estudos dos complexos de glifosato e Cu (II) ocupam uma grande parte da literatura, eles são amplamente estudados devido à importância do íon cobre para plantas e animais. Além disso, o íon cobre se liga nas proteínas formando metaloproteínas (“proteínas azuis”) e, também, porque a concentração deste íon vem aumentando gradativamente com o uso de fungicidas, fertilizantes, descarte inadequado de esgotos e outros resíduos que contêm este metal(II) [SUNDARAM, 1997]. Neste sentido, em 1988, Subramaniam e Hoggard [SUBRAMANIAM e HOGGARD, 1988], sintetizaram o complexo cristalino azul [Cu(HL).H₂O].0,4CuO, pouco solúvel em água, álcoois, acetonitrila e dimetilformamida, misturando quantidades equimolares de glifosato e Cu(II). A caracterização do complexo foi feita por difração de Raios-X de pó, e a forma sólida do complexo de cobre apresentou uma co-cristalização de CuO, que foi evidenciada através de um pico CuO puro na difração de Raios-X. Este complexo também foi caracterizado por IV.

Undabeytia e colaboradores [UNDABEYTIA, 2002], estudaram complexos do herbicida glifosato com o Cu(II) por espectroscopia no infravermelho sob pH controlado, a fim de conhecer os mecanismos envolvidos na formação desses complexos. O espectro de infravermelho mostrou a participação do grupo carboxilato de forma monodentada e do grupo fosfonato na complexação. Nenhuma conclusão foi tirada sobre o envolvimento do grupo amino, mas estudos de EPR indicam coordenação do glifosato para o Cu(II) através do nitrogênio. Conseqüentemente, o glifosato complexa com um caráter tridentado, formando dois anéis quelatos.

Complexos de Cu (II) com glifosato com diferentes extensões de protonação foram estudados por Daniele e colaboradores [DANIELE, 1997]. Tais complexos foram investigados em solução aquosa por meio de medidas de pH, calorimetria e espectrofotometria na região do visível. Algumas considerações estruturais foram feitas a partir dos dados termodinâmicos e espectrofotométricos. Os complexos não apresentaram $\lambda_{\text{máx}} > 700 \text{ nm}$, indicando que a coordenação com dois nitrogênios no plano equatorial não ocorre nos complexos de cobre (II) com glifosato.

Para o complexo 1:2 (CuL₂⁻⁴), sugeriu-se que os nitrogênios dos grupos amino se coordenam um na posição axial e o outro, na posição equatorial. Os dados termodinâmicos e espectrofotométricos mostraram que uma das duas moléculas de glifosato se liga ao íon cobre através do nitrogênio na posição axial, com um oxigênio carregado negativamente ocupando a quarta posição no plano equatorial.

Já para os complexos 1:1 (CuHL e CuL⁻), foi sugerido que a complexação ocorre com a formação de dois anéis quelatos. A partir de dados de EXAFS [SHEALS, 2001] concluiu-se que os três sítios de coordenação do glifosato não se dispõem numa conformação tetraédrica ou quadrada ao redor do cobre (II), mas sim, ocupam três das seis posições de um octaedro distorcido (Distorção Jahn- Teller tetragonal), onde a molécula de glifosato forma com o cobre (II) dois anéis quelatos de cinco membros orientados no plano equatorial; completando este octaedro, ligam-se três moléculas de água: uma fechando o plano equatorial e as outras duas ocupando os vértices do octaedro. As estruturas dos complexos CuHL e CuL⁻ são essencialmente as mesmas, diferindo somente na protonação do grupo fosfonato. A representação da estrutura molecular do complexo CuL está na Figura 7.

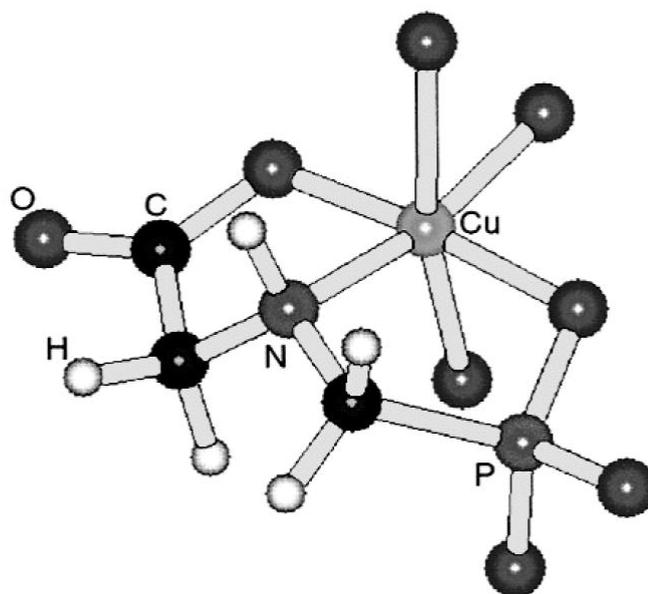


Figura 7: Estrutura molecular do complexo CuL⁻, proposta a partir do refinamento dos dados de EXAFS [SHEALS, 2001].

Glass [GLASS, 1984] propôs um procedimento diferente para estudar a complexação de cobre (II) com glifosato. Neste procedimento, soluções com diferentes concentrações do composto foram misturadas a uma quantidade fixa de óxido de cobre (II). Estas misturas foram agitadas, à temperatura ambiente, centrifugadas e filtradas. O desenvolvimento da coloração azul nas soluções de glifosato com íons cobre foi uma evidência da formação de complexo. O pH final de cada solução foi medido observando-se o aumento de 2 a 3 unidades no valor do pH inicial, o que evidencia o consumo de íons hidrogênio durante o processo de dissolução-complexação.

O efeito do pH no sistema não foi explicado por Glass [GLASS, 1984], entretanto, foi proposto que o herbicida interagia de alguma maneira com o óxido de cobre (na interface sólido-líquido), já que a concentração de cobre(II) na solução aumenta à medida que aumenta a concentração do herbicida.

Estas soluções apresentaram uma banda na região do UV com um $\lambda_{\text{máx}}$ em 226 nm. Esta banda de transição foi interpretada como banda de transferência de carga, ou seja, resultante da transferência de elétron de um dos grupos do glifosato para o metal, provavelmente a amina secundária. No espectro na região do visível a banda entre 700 e 800 nm foi atribuída à transição d-d, típica dos complexos de cobre.

Clarke e colaboradores [CLARKE, 1989] determinaram a estrutura de um complexo formado entre Cu(II) e glifosato por difração de raio X de monocristal. Neste complexo o íon cobre está coordenado a cinco átomos doadores em uma geometria piramidal distorcida. Cada átomo de cobre é coordenado com o átomo de nitrogênio da amina, oxigênio do carboxilato e oxigênio do fosfonato, este grupo fazendo ponte com outro átomo de cobre, e completando as outras duas posições, se ligando de forma monodentada, dois oxigênios do grupo fosfonato de uma molécula de glifosato adjacente. A representação molecular deste quelato está na Figura 8.

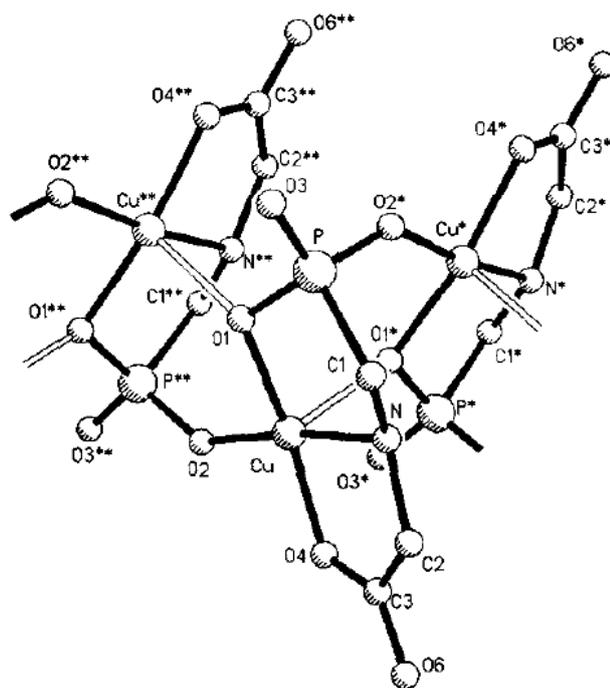


Figura 8: Representação da estrutura molecular do quelato de cobre com glifosato determinado por difração de raios-X. [CLARKE, 1989].

Sundaram e Sundaram [SUNDARAM e SUNDARAM, 1997] sintetizaram complexos de zinco (II) e de manganês (II). As estruturas dos complexos foram assumidas como semelhante a do complexo de cobre (II). Estudos estruturais destes complexos não foram realizados.

Subramaniam e Hoggard [SUBRAMANIAM e HOGGARD, 1988] também sintetizaram complexos de ferro (III) e níquel (II) de maneira semelhante ao procedimento para síntese de complexos de cobre (II), diferindo somente na quantidade de glifosato e íons metálicos que, no caso, a proporção foi de 2:1. Um precipitado verde, pouco solúvel em água, formou-se quando foram misturadas as soluções de níquel e glifosato, e no caso do complexo de ferro (II) formou-se um precipitado amarelo, insolúvel em água, álcoois e dimetilformamida. Os sólidos foram analisados por difração de Raios-X de pó, análise elementar e também caracterizado por IV. A partir destas caracterizações, os autores concluíram que o glifosato pode, também, se coordenar como ligante tetradentado, usando o oxigênio do carboxilato, o nitrogênio da amina e também os dois oxigênios do grupo fosfonato independente do pH de síntese. No complexo de níquel, sintetizado neste trabalho, o glifosato ocupa quatro das seis posições e completando o octaedro duas moléculas de água.

O comportamento dos complexos de níquel (II) com glifosato em solução foi também estudado por Prenesti e Gulmini [PRENESTI e GULMINI, 1998]. Foram feitas medidas espectroscópicas na região do visível para soluções com razão glifosato/níquel (II) ≥ 1 . Os valores de $\epsilon_{\text{máx}}$ para os complexos NiLH, $(\text{NiL})^-$ e $(\text{NiL}_2)^{4-}$ foram pequenos, como esperado para complexos octaédricos de níquel (II). Como consequência, a partir destes espectros não foi possível se formular uma hipótese estrutural, entretanto algumas considerações foram feitas: os complexos NiLH e $(\text{NiL})^-$, por possuírem comprimento de onda máximo próximos (650 nm), provavelmente possuem uma estrutura similar, já o complexo $(\text{NiL}_2)^{4-}$ possui comprimento de onda máximo igual a 610 nm, sugerindo uma modificação na esfera de coordenação do complexo $(\text{NiL})^-$, devido a rearranjos dos grupos doadores no ligante glifosato.

Ramstedt e colaboradores [RAMSTEDT, 2004] avaliaram o complexo de cádmio (II) com o herbicida através de estudos termodinâmicos e espectroscópicos. A especiação e o equilíbrio do sistema cádmio (II)-glifosato foram estudados em meio 0,1 M de NaCl. As constantes de formação para uma série de complexos mononucleares, $\text{Cd}(\text{HL})$, $(\text{CdL})^-$, $(\text{CdL}_2)^{4-}$ e $\text{CdL}(\text{OH})^{2-}$, foram determinadas a partir de titulação potenciométrica. As estruturas das espécies predominantes $(\text{CdL})^-$ e $(\text{CdL}_2)^{4-}$ em solução foram investigadas usando EXAFS e IV. No complexo 1:1 as ligações são formadas entre o Cd (II) e os três grupos doadores (amino, carboxilato e fosfonato) da molécula de glifosato, resultando em dois anéis quelatos de cinco membros (semelhante ao do complexo de Cu (II)). No complexo 1:2 os três sítios remanescentes do octaedro distorcido são ocupados pelos grupos de uma segunda molécula de glifosato.

Além disso, uma fase sólida consistindo de cristais de $\text{Cd}_9(\text{glifosato})_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi sintetizada em meio levemente alcalino e sua estrutura determinada. Esta estrutura consiste de seis octaedros de $(\text{CdL})^-$ conectados por um sétimo octaedro Cd-O no centro da unidade, com dois octaedros de Cd-O adicionais localizados nos ápices da unidade formada. A Figura 9 representa um dos íons Cd(II) na estrutura do $\text{Cd}_9(\text{glifosato})_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

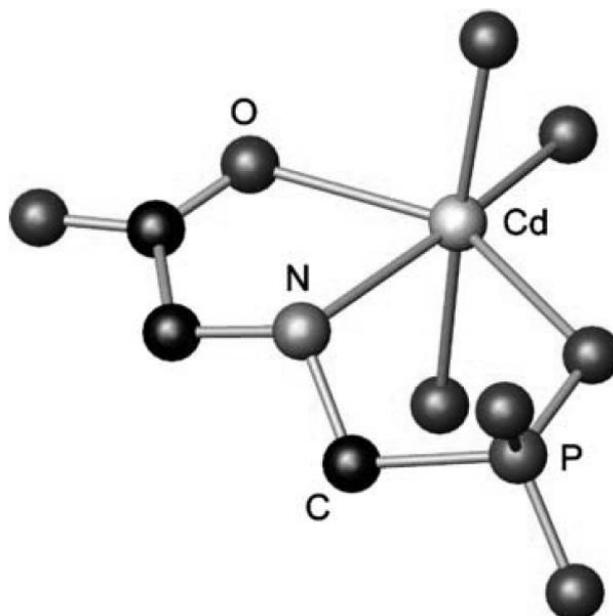


Figura 9: Representação de uma unidade contendo um íon Cd(II) na estrutura do complexo $\text{Cd}_9(\text{glifosato})_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, proposta a partir do refinamento dos dados de EXAFS. [RAMSTEDT, 2004]

Kobylecka e colaboradores [KOBYLECKA, 2000] estudaram o complexo de zinco (II) com glifosato, através da análise térmica, espectroscopia de IV, difração de Raios-X de pó e análise elementar. Sua solubilidade em água foi determinada e o valor encontrado foi $8,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Um novo procedimento foi utilizado para sintetizá-los, em meio ligeiramente ácido. A análise elementar (C, H, N) mostrou que o zinco (II) e o glifosato reagem na proporção de 1:1 e os dados da difração de Raios-X indicaram que o complexo formado se apresenta cristalino e sem água de cristalização, conforme confirmado por análise térmica.

Kobylecka e colaboradores [KOBYLECKA, 2000] também estudaram os complexos de cádmio (II) e chumbo (II) com o herbicida. A análise elementar (C, H, N) mostrou que o glifosato reage com cádmio (II) e chumbo (II) na proporção de 1:1, da mesma forma que para o complexo de zinco (II). O estudo do comportamento complexante em solução, por espectroscopia de UV, não foi possível para o complexo de cádmio (II) porque, da mesma forma que o complexo de zinco (II), ele não apresenta bandas de absorção na região acima de 200 nm. Entretanto, para o complexo de chumbo (II) com glifosato espectros de UV foram registrados e a banda de absorção em 230 nm foi atribuída ao complexo de composição 1:1. O composto formado é estável em pH maior que 6,5. O método de difração de Raios-X de pó foi aplicado e verificou-se que ambos os complexos se apresentam cristalinos. A análise térmica

mostrou que o complexo de chumbo (II) não apresenta água de cristalização em sua estrutura, diferentemente do complexo de cádmio (II) que apresenta duas moléculas de água.

Ptaszynki e Zwolinska [PTASZYNKI, 2001] sintetizaram os complexos de lantânio, cério, neodímio e érbio com o herbicida glifosato e caracterizaram estes complexos por espectroscopia de IV e análise térmica. Os complexos foram sintetizados em duas estequiometrias, relação M:L (1:2 e 1:3). Os precipitados obtidos diferem na cor e são pouco solúveis em água e álcool etílico, mas facilmente solúveis em ácidos minerais e amônio. O rendimento da síntese foi superior a 90%. A análise elementar (C, H e N) mostrou que os complexos de lantanídeos reagem na proporção de 1:1 e têm as seguintes fórmulas: $\text{LaC}_3\text{H}_5\text{NO}_5\text{P}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeC}_3\text{H}_5\text{NO}_5\text{P}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdC}_3\text{H}_5\text{NO}_5\text{P}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ErC}_3\text{H}_5\text{NO}_5\text{P}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Estes autores observaram que estes íons de lantanídeos se ligam ao glifosato através dos átomos de oxigênios dos grupos carboxilatos, fosfonato e, também, através do nitrogênio do grupo amino. Outros estudos em relação a estes complexos ainda não foram realizados.

Complexos de íons de cálcio e magnésio com glifosato foram sintetizados por Subramaniam e Hoggard também por um mecanismo semelhante ao da síntese do complexo de cobre (II). Formam obtidos precipitados brancos, insolúveis em água e solventes orgânicos. Os sólidos eram cristalinos e possuíam fórmulas estruturais semelhantes – $\text{Ca}(\text{HL})\cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}(\text{HL})\cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$.

Heineke e colaboradores [HEINEKE, 1994] descrevem a síntese e a estrutura cristalina do complexo de Co (III) e um estudo espectroscópico do complexo de Cr (III) com o herbicida. Para a síntese do complexo $[\text{Co}(\text{L})_2]^{-3}$ foram utilizados dois procedimentos. No primeiro, certa quantidade de $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CO}_3)_3$ foi adicionada a uma solução de glifosato, resultando no complexo $\text{Na}_3\text{Co}(\text{L})_2$. No segundo procedimento, uma solução de glifosato (em meio de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi misturada a uma solução de $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, seguida da adição de H_2O_2 para oxidação do Co(II) a Co(III) que diferente de Co(II) é cineticamente inerte, reagem mais lentamente e assim seus produtos poderiam ser isolados. Nos dois procedimentos a solução resultante apresentou uma mistura de isômeros, com o glifosato na forma de ligante tridentado (L^{-3}). O complexo $[\text{Co}(\text{L})_2]^{-3}$ também foi sintetizado a partir de uma solução de glifosato em NH_3 , resultando no complexo $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{L})$; o sólido obtido, ao contrário dos demais complexos metálicos de glifosato, é solúvel em água, e chega a ser altamente deliqüescente, o que não possibilitou a caracterização por microanálise. O estudo por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-H) mostrou a presença dos mesmos

isômeros do complexo $\text{Na}_3\text{Co(L)}_2$. O complexo de Cr (III) foi obtido a partir da mistura de uma solução de glifosato com uma solução de $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, resultando o complexo $\text{Na}_3\text{Cr(L)}_2$. Depois da evaporação do solvente resultou um sólido azul, que foi considerado impuro após microanálise. O espectro de UV deste sólido em água mostrou a presença de duas fortes bandas de absorção, uma em 412 e a outra em 562 nm.

Os isômeros estruturais do complexo de cobalto (III) não são separáveis devido a sua rápida interconversão. Estudos de espectroscopia de UV e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-H) foram utilizados para caracterizar estes complexos. A representação da estrutura cristalina do complexo de Co (III) está na Figura 10.

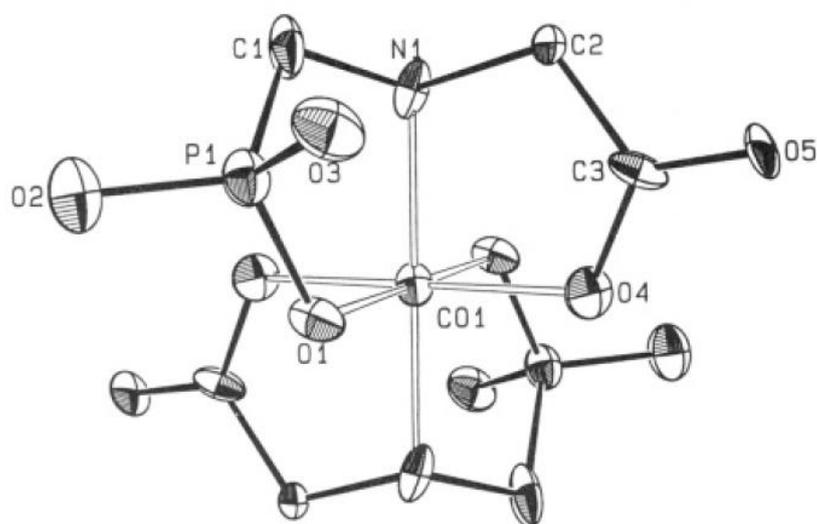


Figura 10: Estrutura molecular do complexo $[\text{Co}(\text{GlyP})_2]^{3-}$
[HEINEKE, 1994]

A razão dos isômeros do complexo de cobalto (III), encontrada por Heineke e colaboradores, para os isômeros 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 foi 7,1 : 5,0 : 13,8 : 4,0 : 2,6 : 2,0 : 1,0. A abundância relativa do isômero 8 não pôde ser determinada, devido à baixa concentração. A representação estrutural destes complexos está na Figura 11.

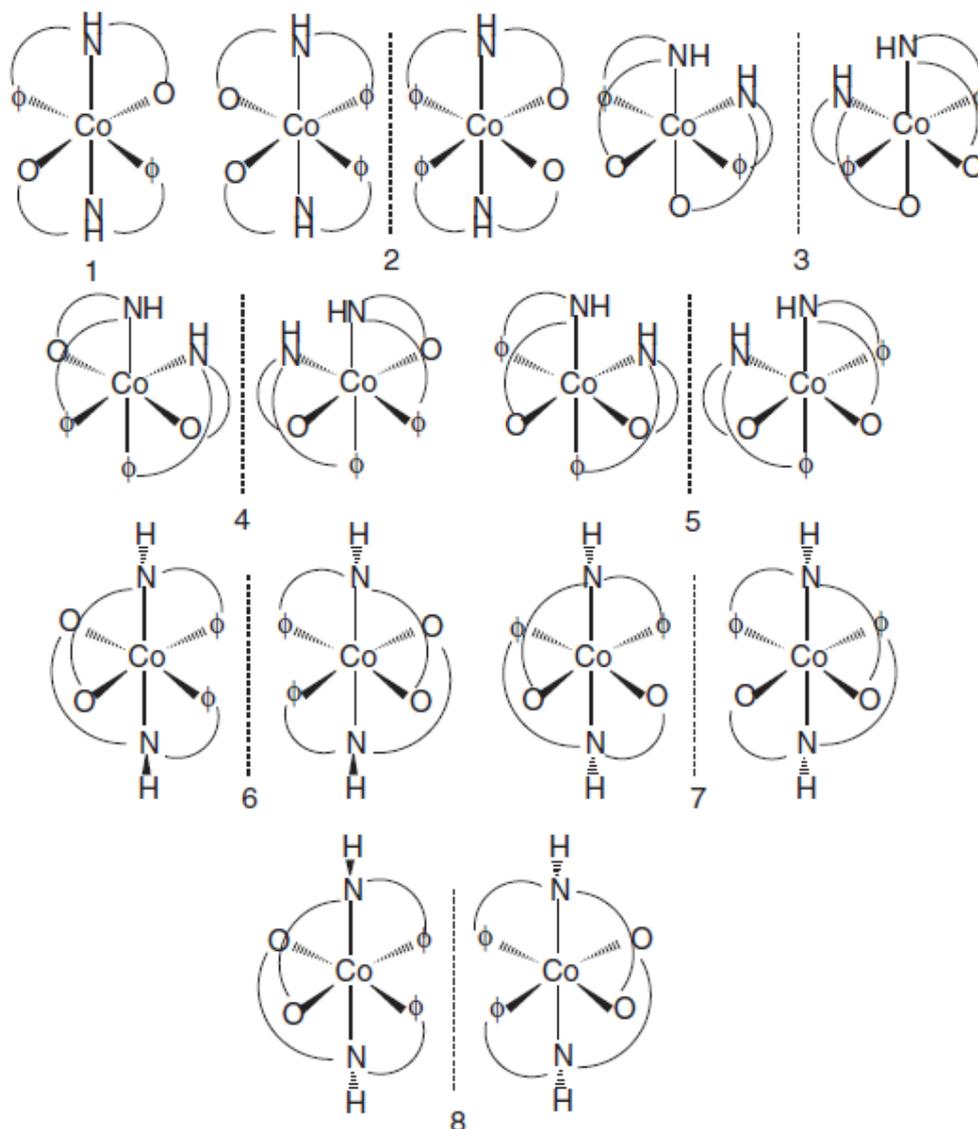


Figura 11: Esquemas dos possíveis isômeros do complexo de cobalto (III) com glifosato, Φ representa $\text{CH}_2\text{PO}_3^{2-}$, e o O representa $\text{CH}_2\text{CO}^{2-}$.
[HEINEKE, 1994]

Han e colaboradores [HAN, 2008] sintetizaram dois novos polímeros de coordenação de Co (II) com glifosato e ambas as estruturas foram determinadas por difração de raios-X de monocristal. Em ambos os complexos, o glifosato apresentou comportamento diferente na coordenação ao Co(II).

A coordenação do cobalto em um destes polímeros pode ser mais bem descrita como um octaedro levemente distorcido composto por seis grupos fosfonato se ligando de forma monodentada, como mostrado na Figura 12. Todos os ligantes glifosato podem ser classificados em dois tipos de acordo com o modo de coordenação do grupo fosfonato, alguns

deles atuam como ponte ligando de forma bidentada a dois átomos de cobalto para formar um anel de oito membros, os outros agem como ligantes monodentados e ocupam as posições de um octaedro.

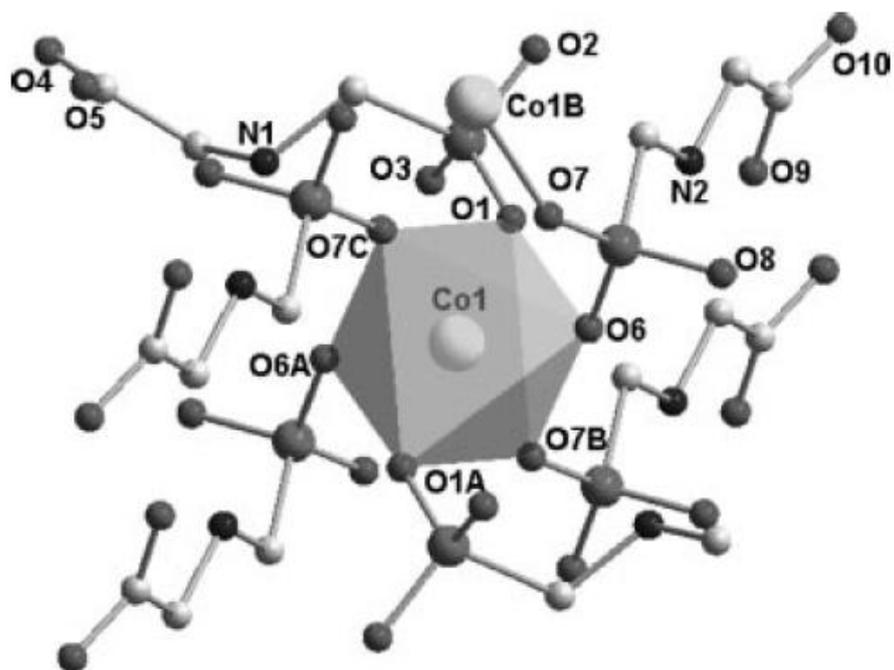


Figura 12: Representação poliédrica do Co(II) em um octaedro levemente distorcido [HAN, 2008].

Totalmente diferente do composto formado na Figura 12, o segundo complexo de cobalto sintetizado pode ser mais bem descrito como um composto octaédrico levemente distorcido com seis átomos de oxigênio a partir de três grupos fosfonatos se ligando de forma monodentada, o oxigênio do grupo carboxilato também se coordenado de forma monodentada e completando este octaédrico duas moléculas de água. A representação poliédrica deste composto esta Figura 13.

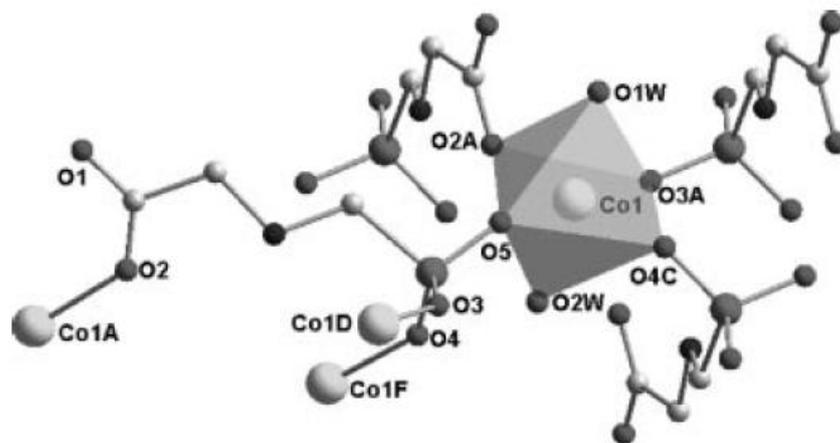


Figura 13: Representação poliédrica do segundo composto de Co (II) em um octaedro levemente distorcido [HAN, 2008].

Sagatys e colaboradores [SAGATYS, 2000] sintetizaram alguns complexos de metais (I) e também do íon amônio. Os complexos obtidos por eles foram $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{L})$, $\text{Li}(\text{H}_2\text{L})$, $\text{Ag}_2(\text{HL})$ e os polimorfos $\text{Na}(\text{H}_2\text{L}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}(\text{H}_2\text{L}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}(\text{H}_2\text{L}) \cdot 2,0\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2(\text{HL}) \cdot 9,0\text{H}_2\text{O}$. Estes complexos foram caracterizados por IV e, alguns deles, por difração de Raios-X de monocristal. O complexo $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{L})$ consiste de um hidrogênio ligado numa estrutura entrelaçada na quais todos os prótons do NH_4^+ estão envolvidos na ligação de hidrogênio, juntamente com o grupo amino e um próton do fosfonato. Os complexos polimorfos de sódio $\text{Na}(\text{H}_2\text{L}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}(\text{H}_2\text{L}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ são poliméricos e baseados num dímero que se repete com seis centros de sódio coordenados. O complexo $\text{Na}_2(\text{HL}) \cdot 9,0\text{H}_2\text{O}$ consiste de unidades de um complexo aniônico octaédrico $[\text{Na}(\text{HL}) \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$, com o glifosato atuando como ligante unidentado ligado a partir de um oxigênio do carboxilato ao polímero catiônico $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{+2}$. Todos estes complexos apresentam ligações de hidrogênio. O complexo de $\text{Ag}_2(\text{HL})$ é uma estrutura polimérica que envolve o fosfonato ligado a uma cadeia linear através do grupo carboxilato e um íon Ag^+ coordenado com os oxigênios do outro grupo fosfonato

A representação de algumas dessas estruturas poliméricas estão representadas na Figura 14, Figura 15, Figura 16 e Figura 17.

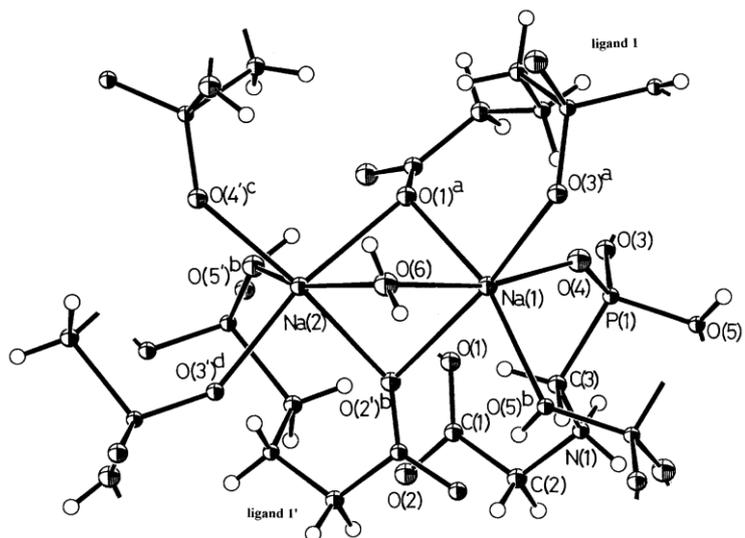


Figura 14: Representação da estrutura polimérica $\text{Na}(\text{H}_2\text{L}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
[SAGATYS, 2000]

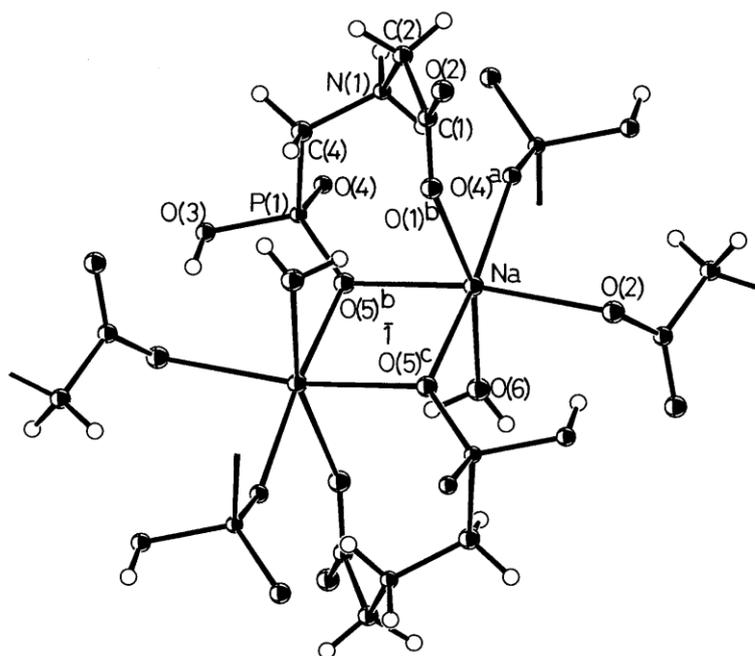


Figura 15: Representação da estrutura polimérica $\text{Na}(\text{H}_2\text{L}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
[SAGATYS, 2000]

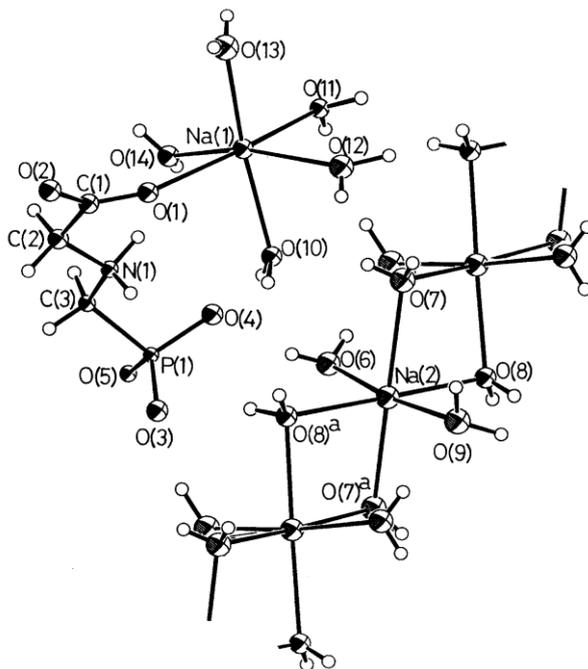


Figura 16: Representação da estrutura polimérica do complexo $\text{Na}_2(\text{HL}) \cdot 9,0\text{H}_2\text{O}$ [SAGATYS, 2000]

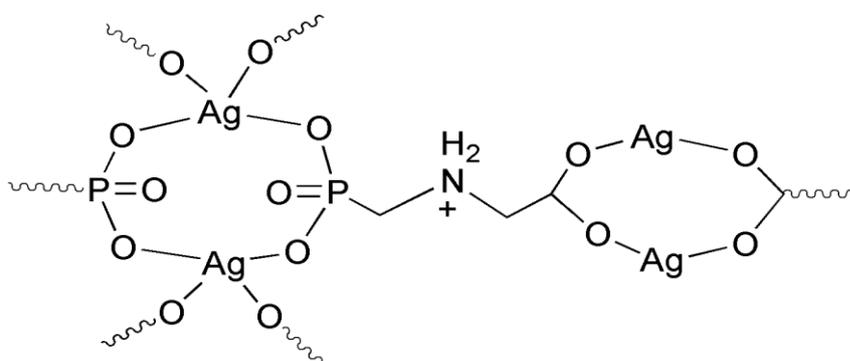


Figura 17: Representação da estrutura polimérica do complexo $\text{Ag}_2(\text{HL})$ [SAGATYS, 2000]

Menelaou e colaboradores [MENELAOU, 2009] descrevem a síntese, um estudo espectroscópico e a estrutura cristalina do complexo de estequiometria 2glifosato: níquel (II). Na síntese do complexo, certa quantidade de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi misturado na solução de glifosato e o pH ajustado em 4,0 com NaOH. A mistura de cor azul foi agitada a temperatura ambiente e adicionado etanol a 4°C. Após algumas semanas, houve o aparecimento de cristais, estes cristais foram isolados por filtração. Este complexo foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho, ultravioleta e análise térmica. A representação da estrutura cristalina do complexo de Ni(II) está na Figura 18.

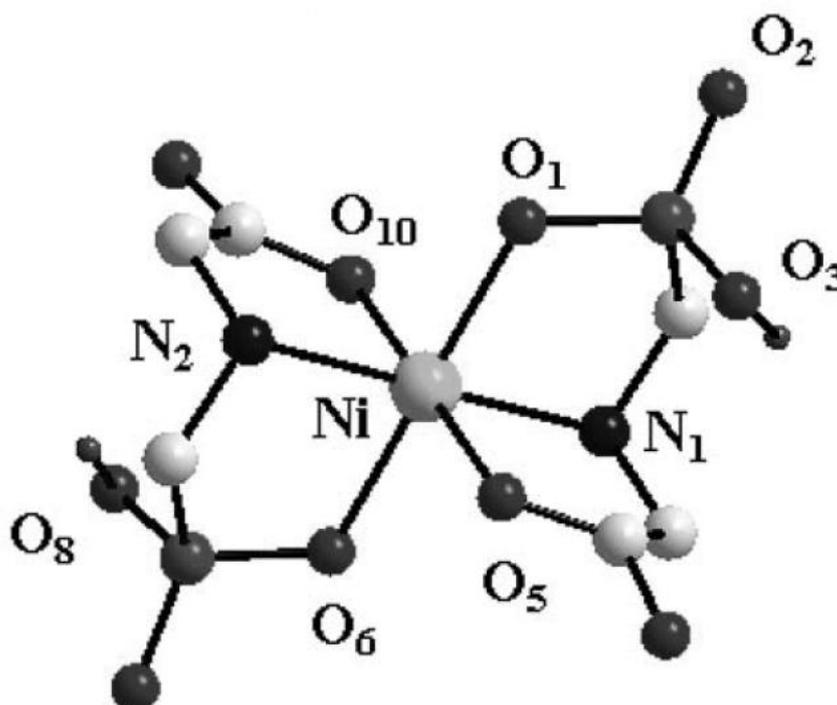


Figura 18: Estrutura molecular do ânion complexo $[\text{Ni}(\text{GlyP})_2]^{2-}$ [MENELAOU, 2009].

O Quadro 1 a seguir mostra um resumo da revisão bibliográfica das técnicas de caracterizações dos complexos de coordenação sintetizados com o herbicida glifosato e metais de transição.

Quadro 1 : Técnicas de caracterização de compostos de coordenação com glifosato:

Centro Metálico	FTIR	UV-Vis	CHN	TGA	DRX	EXAFS	RMN	Referência
Fe (III)	X		X		X			Subramaniam e Hoggard, 1988
Co (III)		X					X	Heineke, 1994
Co(II)	X		X		X			Han, 2008
Ni (II)	X	X	X	X	X			Subramaniam e Hoggard, 1988; Prenesti e Gulmini, 1998; Menelaou, 2009.
Cu (II)	X	X			X	X		Glass, 1984; Subramaniam e Hoggard, 1988; Daniele, 1997; Sheals, 2001; Undabeytia, 2002; Clarke, 1989
Zn (II)	X		X	X	X			Sundaram e Sundaram, 1997; Kobylecka, 2000.
Cd (II)	X	X	X	X	X	X		Ramsted, 2004; Kobylecka, 2000.

2 OBJETIVOS

- Investigar as condições de obtenção de complexos de Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) com glifosato;
- Determinar os modos de coordenação desta molécula aos centros metálicos divalentes;
- Caracterizar os produtos obtidos por espectroscopias eletrônica na região do visível, vibracional (FTIR) e microanálise de C, H, N.;
- No caso dos complexos de Ni(II), foram realizadas medidas de Análise Termogravimétrica e de Absorção de Raios-X (XAS) usando radiação síncrotron.

3 EXPERIMENTAL

Nesta seção, serão descritos os procedimentos experimentais na preparação e caracterização dos complexos de Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) com o herbicida glifosato estudados neste trabalho.

3.1 Materiais

Todos os solventes e reagentes utilizados neste trabalho, com exceção do glifosato, são de pureza analítica (PA). Em todos os procedimentos foi utilizada água deionizada.

Round-up WG foi adquirido no comércio local; ácido clorídrico concentrado, hidróxido de sódio, nitrato de cobalto, nitrato de níquel, nitrato de cobalto, nitrato de cobre, nitrato de zinco foram adquiridos da Vetec S/A.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparo do ligante glifosato

O glifosato foi purificado a partir do tratamento de uma solução aquosa de *Round-up* WG (Monsanto), adquirido no comércio local, com excesso de ácido e caracterizado por: PF (230°C), ³¹P RMN ($\delta = 8,57$, D₂O, RMN 400 MHz BRUKER ULTRASHIELD, 161,9 MHz para ³¹P) e FTIR (NICOLET MAGNA IR 560), usando pastilhas de CsI.

Tipicamente foram usados 2,5g de *Round-up* e adicionado lentamente ácido clorídrico concentrado. Cabe notar que 1g de glifosato com 95% de pureza custa 50 dólares no catálogo Aldrich, enquanto em qualquer loja de insumos agrícolas 1 kg de *Round-up*, com 70% em peso de glifosato (na forma do sal de amônio), custa em torno de 50 reais.

3.2.2 Preparo dos complexos de Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II)

O preparo típico dos complexos consistiu da dissolução de 0,2g de glifosato em 20 mL de água deionizada, seguida da adição de solução de nitrato do metal. A solução resultante foi mantida sob agitação e adicionado hidróxido de sódio a fim de ajustar o pH. A solução foi deixada sob agitação por um período pré-determinado e em seguida levada ao evaporador rotatório até evaporação parcial do solvente. Foi adicionado éter etílico à solução concentrada resultante, que foi mantida em geladeira por vários dias, até ocorrer precipitação. O sobrenadante foi removido e o sólido foi mantido em dessecador sob sílica. Foram realizados testes em pH ácido e alcalino com estequiometria 2 glifosato : 1 metal(II) e 1 glifosato : 1 metal(II).

3.2.2.1 Complexos de níquel

Em todas as sínteses dos complexos de níquel, o tempo de reação foi de 12 horas. Os produtos se apresentaram em forma de pó, solúveis em água, rendimento acima de 85% e, com exceção do complexo 2GlyP : Ni(II) pH=8,0, que apresentou a cor azul, todos os outros três complexos possuem a cor verde. Estes complexos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e ultravioleta, análise elementar, análise térmica e EXAFS.

3.2.2.2 Complexos de zinco

A tentativa de sintetizar os complexos de zinco mostrou-se bastante difícil. A necessidade de elevar o pH do meio, favorecia a formação de hidróxido de zinco, o que dificultava o isolamento e a caracterização dos complexos obtidos. Quanto à solubilidade, estes complexos se apresentaram parcialmente solúveis. Sendo assim, foram sintetizados dois complexos de zinco em pH=4,0 com estequiometria 1GlyP :1Zn(II) e 2GlyP : 1Zn(II). O tempo de reação destes complexos foi de 3 horas. Os produtos possuem a forma de pós brancos, obtidos com rendimento acima de 90%. Foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, eletrônica e análise elementar.

3.2.2.3 Complexos de Cobre

O processo de obtenção dos complexos de cobre descrito neste trabalho foi de 3 horas devido à posição do íon Cu(II) na série de Irving-Williams. Os produtos apresentaram em forma de pó, solúveis em água, rendimento acima de 90% e cor azul. Estes complexos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, eletrônica e análise elementar.

3.2.2.4 Complexos de cobalto

Foram sintetizados quatro complexos de cobalto com a mesma estequiometria e pH dos demais complexos e tempo de reação de 3 horas. Entretanto a tentativa de caracterização dos complexos em pH=8,0 se mostrou bastante difícil, pois os complexos neste pH eram muito higroscópicos. Por este motivo, apenas os complexos em pH=4,0 foram caracterizados. Estes complexos apresentaram a forma de pós, cor violeta, e foram obtidos com rendimentos acima de 90%. Foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e eletrônico e por análise elementar.

3.2.3 Caracterização dos complexos

A caracterização dos complexos foi feita através do uso de técnicas tradicionais aplicadas em compostos de coordenação. Os métodos de caracterização utilizados neste trabalho foram os seguintes:

- Espectroscopia na região do infravermelho (sólido)
- Espectroscopia na região do ultravioleta visível (solução)
- Análise elementar (C, H, N)
- Análise térmica para os complexos de níquel
- EXAFS para os complexos de níquel

3.2.3.1 Espectroscopia no infravermelho (IV)

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional

O mecanismo apropriado para a excitação vibracional é proporcionado pela variação periódica de dipolos elétricos na molécula durante as vibrações; a transferência de energia ocorre por interação destes dipolos oscilatórios como o campo elétrico oscilatório da luz, radiação infravermelha, desde que a frequência com que ambos variam seja a mesma [HOLLAS, 1987].

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*). As deformações axiais, ou estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, enquanto as deformações angulares envolvem variações dos ângulos entre ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém ligações e um plano de referência.

A análise foi realizada no espectrômetro de absorção na região do infravermelho NICOLET MAGNA IR 560, os dados foram coletados nos intervalos de $0,5\text{ cm}^{-1}$, com resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e realizando-se 64 registros.

Foram obtidos os espectros nas regiões de frequência entre $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ (Mid-IR) e entre $400 - 150\text{ cm}^{-1}$ (Far-IR), utilizando pastilhas de CsI.

Através de um exame dos espectros, foi possível comparar as frequências vibracionais específicas com os grupos funcionais dos ligantes responsáveis pela absorção (Mid). Sendo assim, os resultados obtidos permitiram uma previsão das estruturas presentes nos complexos obtidos. Considerações sobre a simetria foram utilizadas na análise dos espectros na região do IV longínquo (Far), como diferentes números de bandas.

3.2.3.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região UV - Visível (UV-Vis)

A espectroscopia eletrônica de absorção no ultravioleta visível (UV/Vis) utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo e do infravermelho próximo. Nessas faixas de energia os elétrons mais externos das moléculas sofrem transições eletrônicas.

Normalmente, a transferência de carga metal-ligante, a transferência de carga ligante-metal e as absorções intra-ligante são transições de alta energia que são encontradas na região do UV e na região do azul do espectro visível, e apresentam $\epsilon > 1000 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$. Entretanto, absorções d-d (que correspondem a rearranjos eletrônicos nos orbitais d-d e normalmente são observados no comprimento de onda da luz visível) são transições proibidas pelas regras de seleção de spin e Laporte para complexos octaédricos, e tais transições são tipicamente fracas, apresentando $\epsilon \sim 10 - 100 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Para essa análise, foram preparadas soluções de concentração 10^{-2}M dos complexos em água deionizada.

Foi utilizado um espectrofotômetro SHIMADZU 1240 mini. As soluções foram acondicionadas em cubetas de quartzo. A análise foi feita com varredura automática de 200 a 900 nm. Antes de analisar cada amostra dos complexos dos metais, foi realizada uma varredura com água deionizada (branco).

3.2.3.3 Análise Elementar (CNH)

A microanálise, análise elementar ou análise centesimal é um procedimento químico para se descobrir quais são os elementos constituintes de uma determinada molécula e sua proporção. Através deste procedimento determina-se a fórmula bruta dos compostos. É uma técnica destrutiva, as amostras são destruídas durante as análises.

Utilizou-se o analisador elementar Perkin-Elmer do IQ-UFRJ. Através desta análise, foi possível obter a composição percentual dos elementos C, H e N para os complexos dos metais com o herbicida glifosato, onde se determinou a fórmula mínima dos complexos.

3.2.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto as substâncias são submetidas a um programa controlado de variação de temperatura.

Utilizou-se uma termobalança modelo STA449 Jupiter da Netzsch, sensor TG/DSC, do LaCES-IQ-UFRJ. Foram analisadas 5 mg de amostra em cadinhos de Al_2O_3 de 75 μL , sob fluxo de He (10°C e 20mL/min).

3.2.3.5 XANES e EXAFS

Um espectro de absorção de raios X fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que o processo básico de XAS consiste na excitação dos elétrons localizados em níveis eletrônicos internos através da absorção de raios X.

O espectro XAS pode ser dividido em três regiões principais: região de pré-borda, de absorção e transições para o estado do contínuo.

A região de XANES está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições eletrônicas para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor.

A região de absorção de energia do EXAFS ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro do EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam pouco prováveis.

A Figura 19 representa o esquema de absorção de raios X e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro.

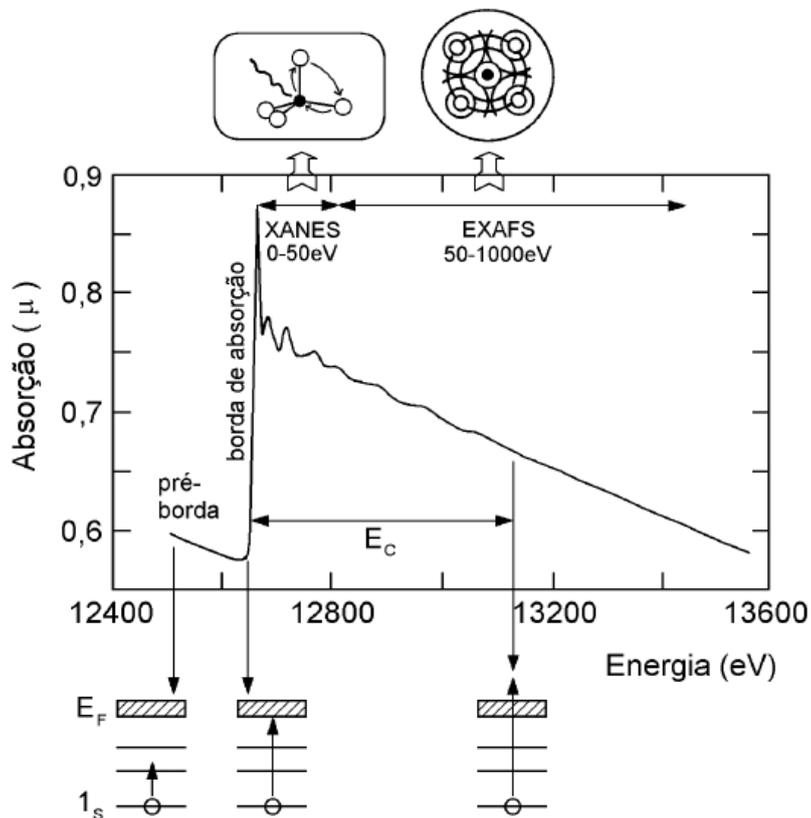


Figura 19: Representação esquemática de absorção de raio X e das transições eletrônicas [MAZALI, 2010]

As medidas de XAS foram realizadas no LNLS, na linha XAFS-2. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas diluídas em nitreto de boro e montadas em porta-amostras cobertas por fita kapton. Foram adquiridos dois espectros por amostra, para assegurar uma boa relação sinal-ruído. Simultaneamente, foi obtido o espectro de uma folha de Ni de 15 μm , para ser usada como referência de E_0 . O tratamento de dados foi realizado através de rotinas computacionais embutidas no programa Athena, e as simulações foram realizadas através do programa FeFF6, incluído no conjunto de programas SixPack, todos disponíveis gratuitamente através da internet.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Infravermelho – Análise Comparativa dos Espectros

A comparação dos espectros dos complexos com o espectro do glifosato no estado sólido, Figuras 20 (Mid-IR) e 21 (Far-IR), forneceu importantes informações a respeito dos modos de coordenação do ligante.

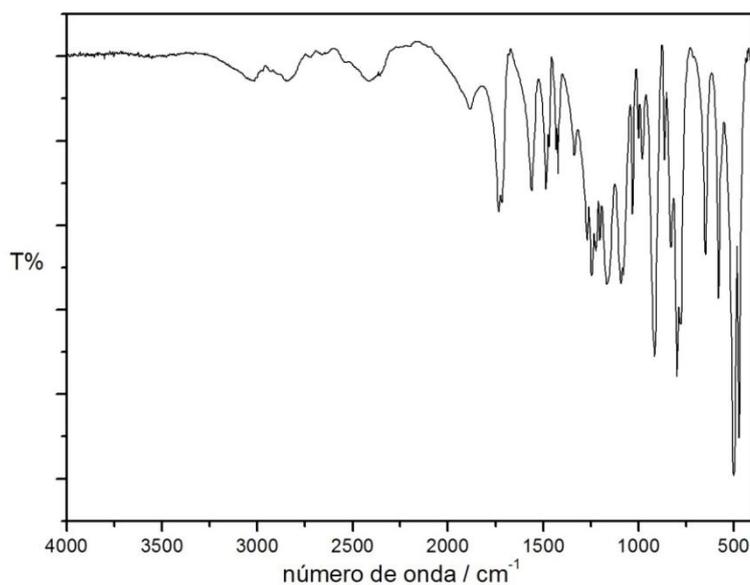


Figura 20: Espectro FT-IR do ligante glifosato no estado sólido na região compreendida entre 4000-500 cm^{-1}

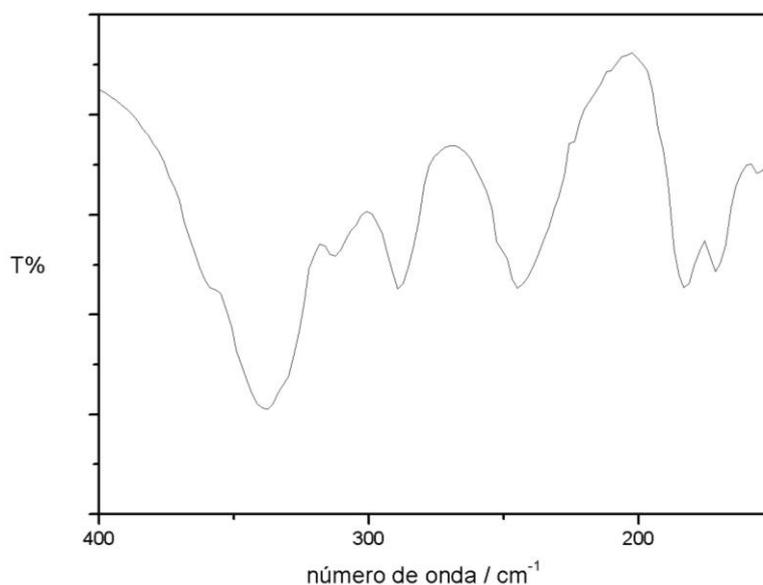


Figura 21: Espectro FT-IR do ligante glifosato no estado sólido na região de baixa frequência compreendida entre 400-150 cm^{-1}

Para a caracterização espectroscópica dos compostos, baseando-se em um critério analítico de identificação de ligações químicas ou de grupos funcionais dentro da molécula, é necessário usar uma tabela de dados espectroscópicos que contenha as vibrações mais representativas. Na Tabela 1 estão as principais bandas de absorção no infravermelho atribuídas para o glifosato, com base nos artigos de Shoval, 1981 e Subramanian, 1988.

Tabela 1: Principais bandas no infravermelho atribuídas ao glifosato.

Atribuição	ν (cm ⁻¹)
$\nu(\text{NH}_2^+)$	3015
ν COOH	1717
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1733
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	-
$\delta(\text{NH}_2^+)$	1561
ν PO ₃ H ₂	1166
ν PO ₃ H ⁻	1092
ν P-OH	1001
δ PO ₃ H ⁻	798

Para examinar os efeitos de coordenação e ligação hidrogênio, Nakamoto *et al.*, realizaram medidas de infravermelho e avaliaram o alongamento da frequência do grupo COO⁻ de vários complexos metálicos de aminoácidos. Os resultados mostraram que, em qualquer estado físico, a ordem da frequência encontrada é a mesma para uma serie de metais, independente da natureza do ligante. As frequências das bandas assimétricas aumentam, as frequências das bandas simétricas diminuem e a separação entre as duas frequências aumenta na seguinte ordem:



Apesar de haver algumas exceções a essa ordem, esses resultados geralmente indicam que o efeito de coordenação ainda é o principal fator na determinação da ordem de frequência em um determinado estado físico. A ordem de frequência acima também indica a ordem crescente da interação metal oxigênio, pois o grupo COO^- se torna mais assimétrico e a interação metal-oxigênio se torna mais fraca [NAKAMATO, 1997].

Isso pode ser explicado pelo caráter covalente da ligação M-O formada. Quanto mais covalente a ligação M-O, maior a frequência da banda do estiramento assimétrico e menor a frequência da banda simétrica.

Os espectros dos complexos foram registrados e na Figura 22 e Figura 23 constam os complexos de níquel na região de alta e baixa frequência.

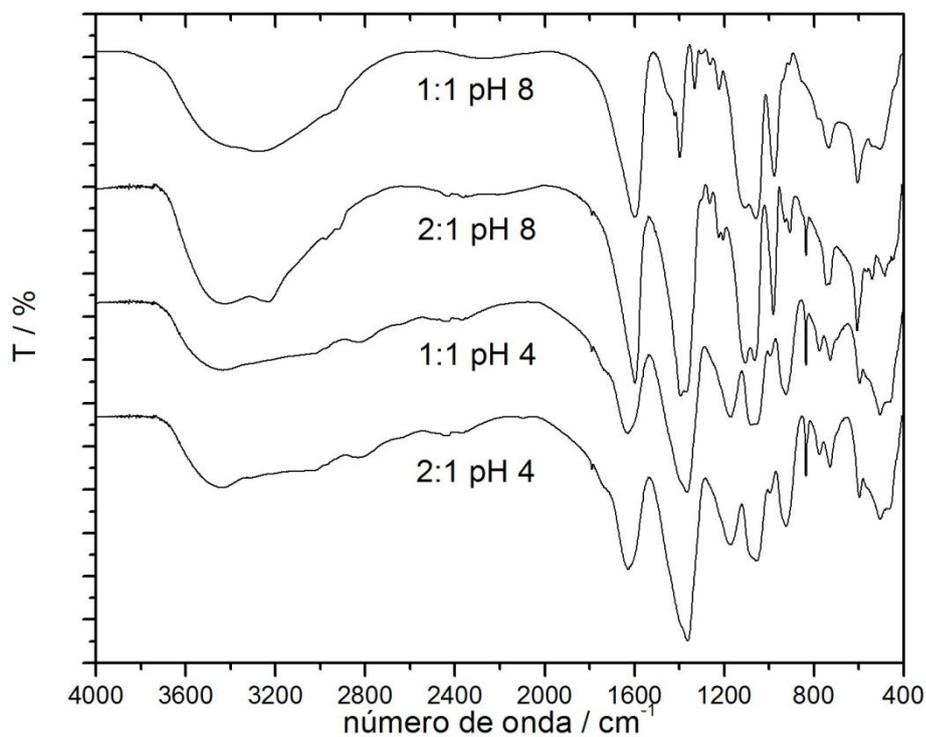


Figura 22: Espectro FT-IR dos complexos de níquel no estado sólido na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1}

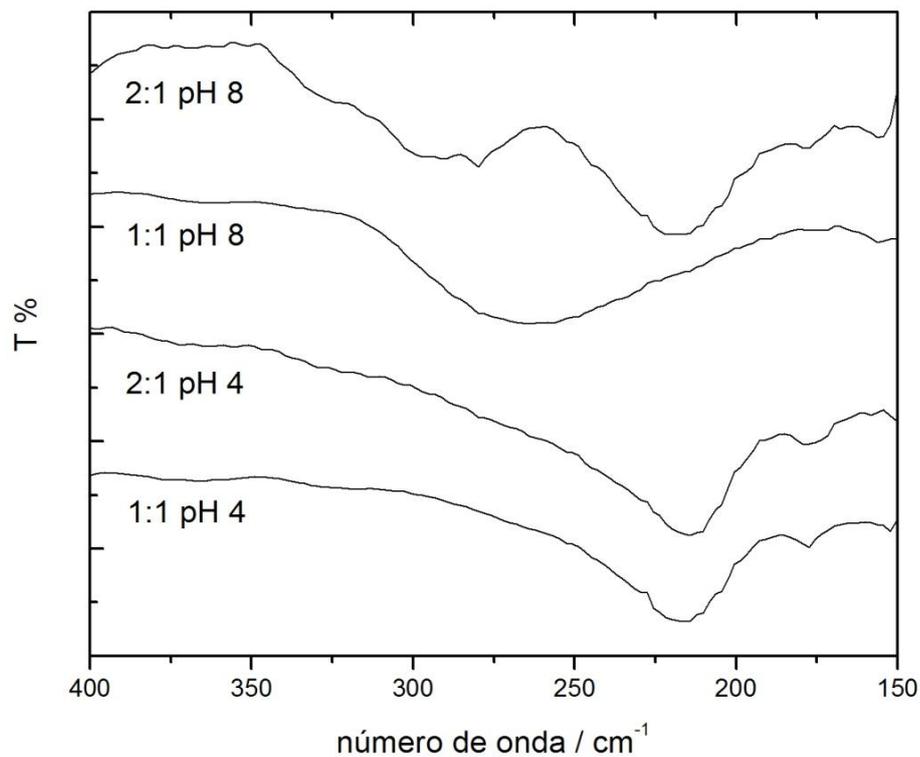


Figura 23: Espectro FT-IR dos complexos de níquel no estado sólido na região de baixa energia compreendida entre 400-150 cm^{-1}

A análise dos complexos de níquel foi feita com base no artigo de Menelaou, 2009. As principais absorções, bem como suas atribuições são mostradas nas Tabela 2.

Tabela 2: Principais bandas atribuídas utilizando espectroscopia de infravermelho na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} os complexos de níquel.

Principais atribuições em cm^{-1}				
	2 : 1 pH=8,0	1:1 pH=8,0	2 : 1 pH=4,0	1:1 pH=4,0
$\nu(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$	3448	3414	3448	3449
$\nu(\text{NH}_2^+)$	3268	3175	3296	3269
$\nu_{\text{as}} \text{COO}^-$	1597	1597	-	-
$\delta (\text{NH})$	-	-	-	-
$\nu_{\text{s}} \text{COO}^-$	1428	1428	1428	1428
$\nu \text{PO}_3\text{H}^-$	1105	1107	1173	1174
$\nu \text{PO}_3\text{H}^-$	1064	1057	1057	1079
$\nu \text{P-OH}$	980	976	996	995
$\delta \text{PO}_3\text{H}^-$			775	775

Os espectros dos complexos de zinco foram registrados e constam na Figura 24 e Figura 25.

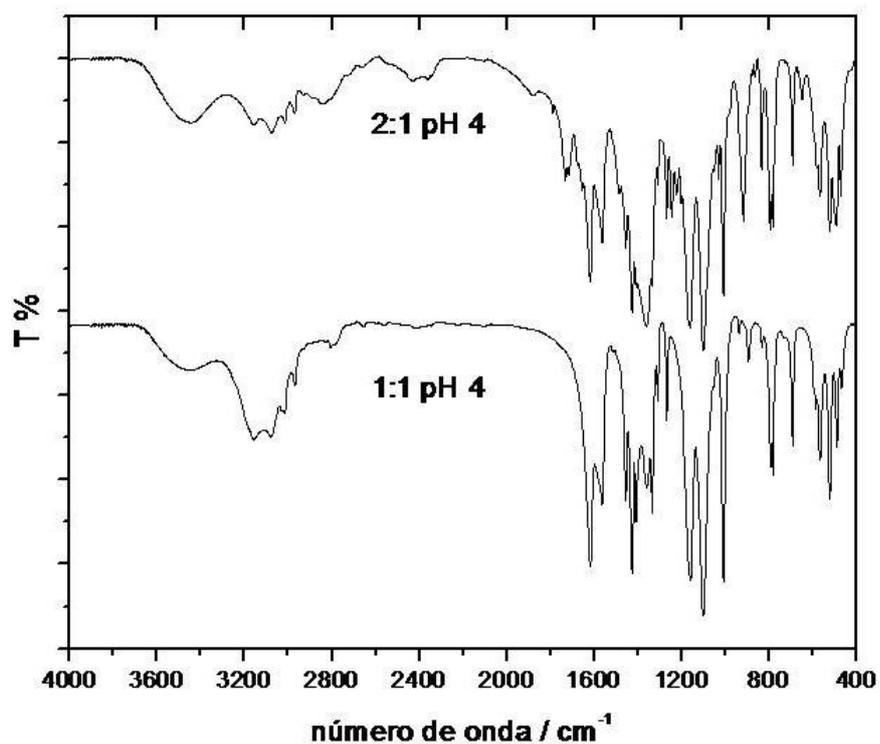


Figura 24: Espectro FT-IR dos complexos de zinco no estado sólido na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1}

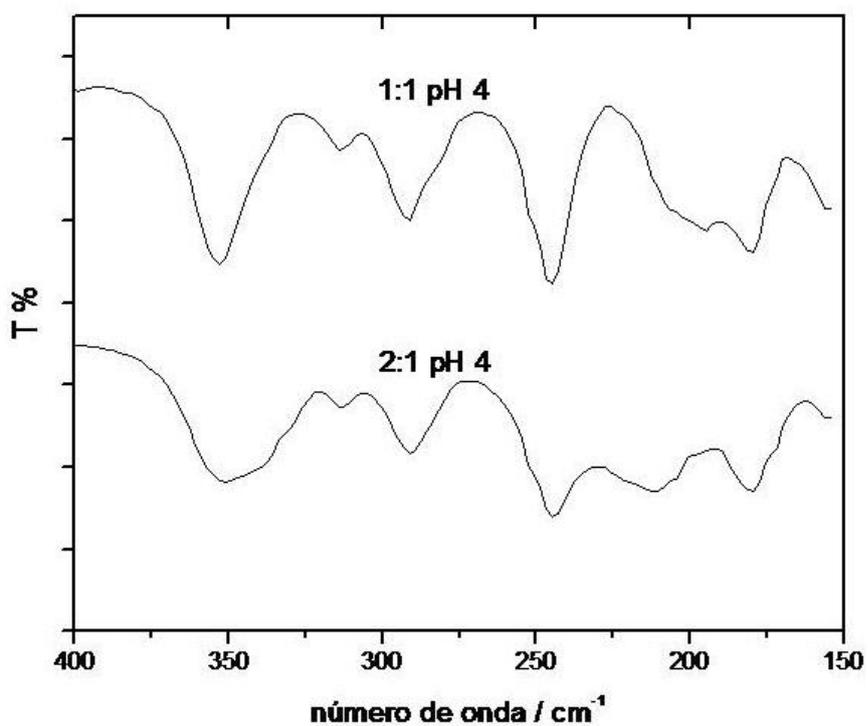


Figura 25: Espectro FT-IR dos complexos de zinco no estado sólido na região compreendida entre 400 e 150 cm^{-1}

A análise dos complexos de zinco foi feita com base no artigo de Kobylecka, 2000. As principais absorções, bem como suas atribuições são mostradas na Tabela 3

Tabela 3: Principais absorções e atribuições dos complexos de zinco.

Principais atribuições em cm^{-1}		
	2GlyP : 1Zn(II) pH=4,0	1GlyP : 1Zn(II) pH=4,0
ν (OH) H_2O	3448	3463
ν (NH)	3159	3159
*	1733	-
*	1718	-
ν (C=O) $_{\text{COO}^-_{\text{as}}}$	1618	1618
δ (NH)	1563	1564
ν (C=O) $_{\text{COO}^-_{\text{s}}}$	1407	1409
ν PO_3H^-	1101	1102
ν PO_3H	1009	1008
δ PO_3H	795	794

*bandas do glifosato.

Os espectros dos complexos de cobre foram registrados e constam na Figura 26 e Figura 27.

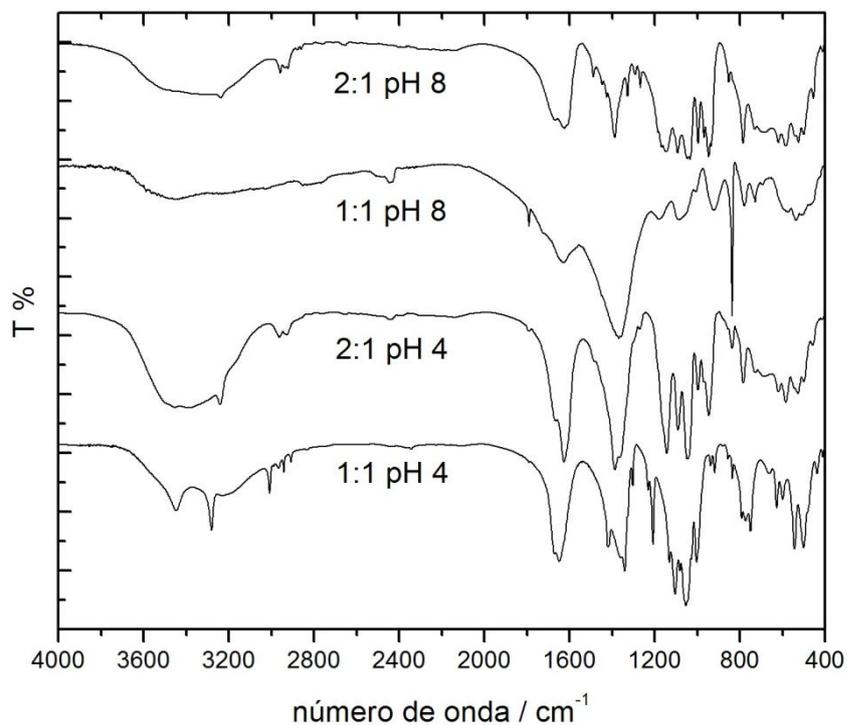


Figura 26: Espectro FT-IR dos complexos de cobre no estado sólido na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1}

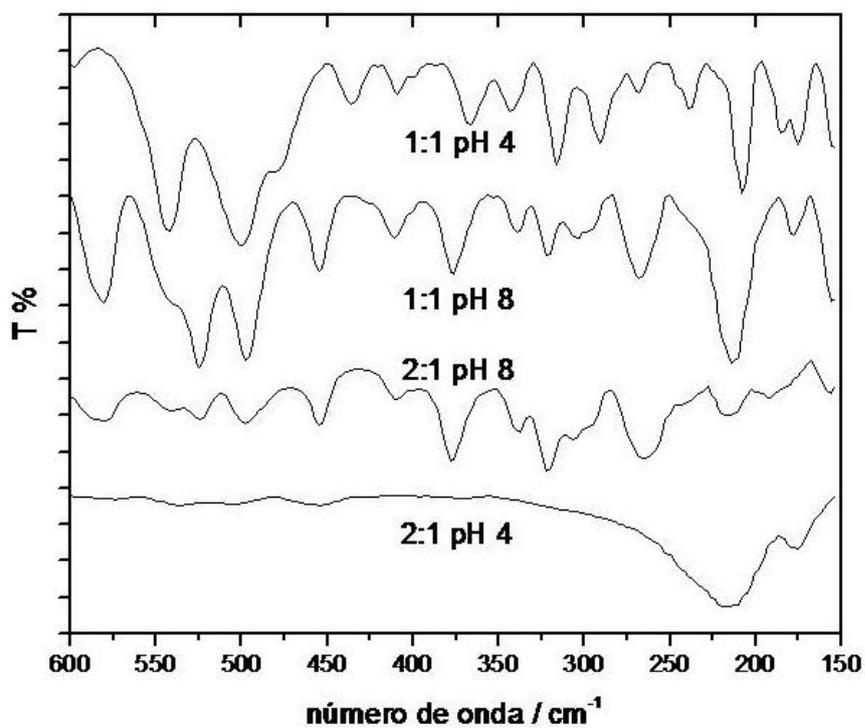


Figura 27: Espectro FT-IR dos complexos de cobre no estado sólido na região compreendida entre 600 e 150 cm^{-1}

A análise dos mesmos foi feita com base no artigo de Undabeytia, 2002. As principais absorções, bem como suas atribuições são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Principais bandas atribuídas utilizando espectroscopia de infravermelho para os espectros dos complexos de cobre

Principais atribuições em cm^{-1}				
	2GlyP : 1Cu(II) pH=8,0	1GlyP : 1Cu(II) pH=8,0	2GlyP : 1Cu(II) pH=4,0	1GlyP : 1Cu(II) pH=4,0
v (OH) H ₂ O	3461	3457		3447
v (NH)	3237	3240		3281
δ(NH)	-	-	-	-
v _{as} COO ⁻	1624	1629	1626	-
v _s COO ⁻	1387	1387	1378	1386
v PO ₃ H ⁻	1092	1090	1087	1084
v PO ₃ H ⁻	1048	1047	-	-
v PO ₃ H ⁻	1034		-	1054
vP-OH	996	997	1007	1003
v (P-OCu)	947	946	-	-

Os espectros dos complexos de cobalto foram registrados e constam na Figura 28 e Figura 29.

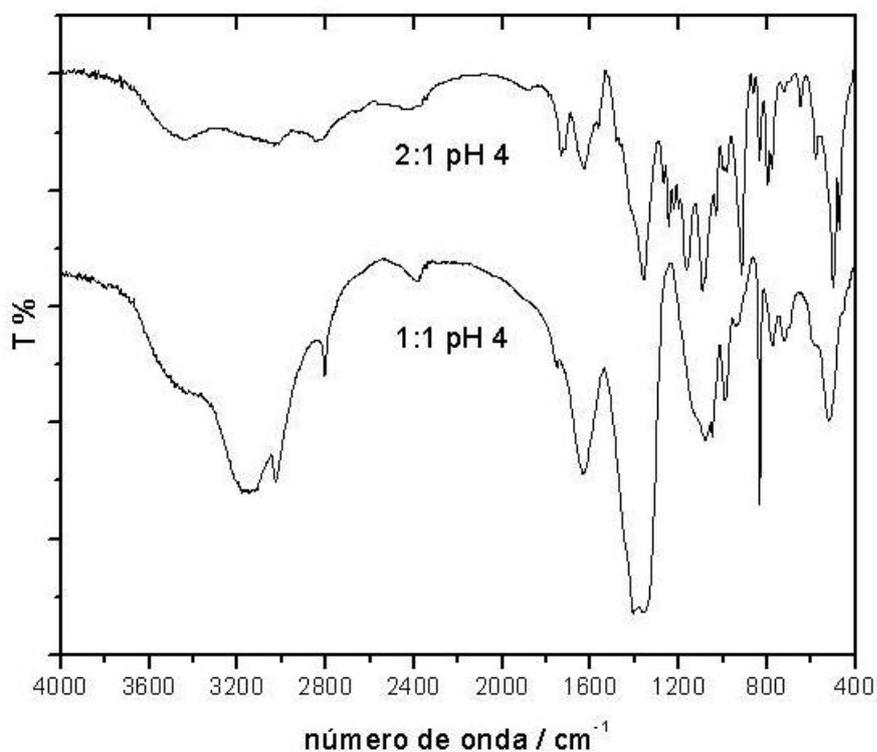


Figura 28: Espectro FT-IR dos complexos de cobalto no estado sólido na região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹

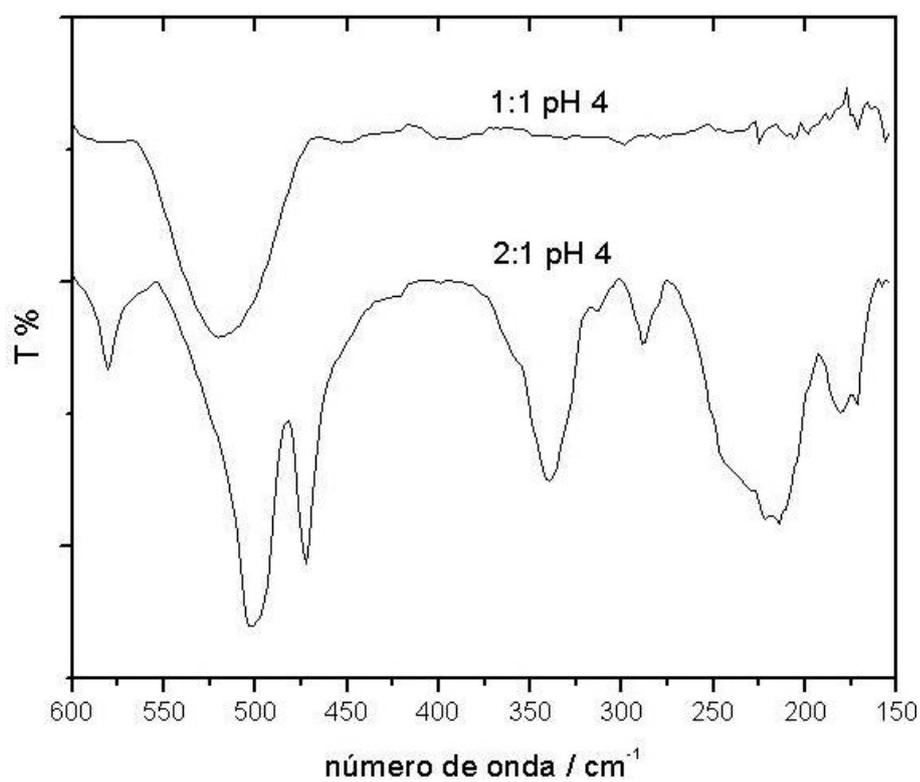


Figura 29: Espectro FT-IR dos complexos de cobalto no estado sólido na região compreendida entre 600 e 150 cm⁻¹

A amostra de estequiometria 2GlyP : 1 Co(II) pH=4,0 apesar de purificada, apresenta bandas do ligante, tanto na região de alta energia quanto na região de baixa energia. Portanto, podemos concluir que nesta estequiometria, por apresentar as mesmas bandas do glifosato, não houve complexação. Sendo assim, na Tabela 5 são mostradas as principais absorções e suas atribuições apenas do complexo 1GlyP :1Co(II) pH=4,0 com base no artigo de Han, 2008.

Tabela 5: Principais absorções e atribuições do complexo de cobalto.

Principais atribuições em cm⁻¹	
1GlyP : 1Co(II) pH=4,0	
v (OH) H ₂ O	-
v (NH)	3147
v (C=O) _{COO⁻as}	1636
δ (NH)	-
v (C=O) _{COO⁻s}	1409
v PO ₃ H ⁻	1084
v PO ₃ H ⁻	1050
vP-OH	991

A banda larga na região próxima a 3450 cm⁻¹ indica a presença de água de hidratação [NAKAMOTO, 1997]. Esta banda só não é observada no complexo de cobalto e no complexo 2GlyP : 1Cu(II) pH=4,0. Estes complexos, na faixa por volta de 3500, apresentam uma banda muito alargada o que dificulta a atribuição. Em todos os outros complexos esta banda é presente e indica a presença que moléculas de água estão participando da coordenação.

A banda de absorção correspondente ao modo v(NH) deveria aparecer na região de 3500-3370 cm⁻¹, no espectro do ligante, entretanto, é observada em 3015 cm⁻¹. Esta banda aparece deslocada em menor comprimento de onda devido ao comportamento zwitterionico do glifosato, pois ligações hidrogênio são formadas entre os grupos NH₂⁺ e PO₃H⁻ que provocam este deslocamento. Nos espectros dos complexos esta interação não ocorre por isso esta banda aparece deslocada para região de maior energia. Este é um comportamento característico de

coordenação de metal por este grupo e todos os complexos estudados neste trabalho apresentaram esta absorção, este comportamento pode indicar a coordenação dos metais a este nitrogênio em todos os complexos independente da estequiometria e pH de síntese [REIS, 2010].

A banda em 1561 cm^{-1} no espectro do glifosato atribuída à deformação angular do grupo amino, só é observado nos espectros dos complexos de zinco. Nos espectros dos outros complexos estas bandas não são observadas, pois se encontram sobrepostas às bandas atribuídas ao grupo carboxilato.

A carbonila do grupo COOH não ligado absorve em 1716 cm^{-1} e o estiramento assimétrico do carboxilato do glifosato absorve em 1733 cm^{-1} [SHOVAL, 1981]. Não foi possível atribuir o estiramento simétrico do carboxilato do glifosato, pois a banda da deformação angular do grupo amino sobrepõe esta atribuição.

A análise dos espectros dos complexos revelou mudanças na comparação com o espectro do glifosato. A banda em 1716 cm^{-1} bastante intensa no espectro do glifosato atribuída ao estiramento C=O do grupo carboxila é ausente nos espectros dos produtos

Interações intermoleculares tornam os espectros no estado sólido mais complicado do que em solução. A característica mais distinguível nos espectros dos complexos sintetizados neste trabalho são aquelas atribuídas à carbonila porque esses grupos apresentam absorções mais fortes.

Neste trabalho, o espectro no infravermelho do grupo carboxilato apresentou comportamento típico de quando este grupo está coordenado, em todos os complexos. Espera-se um deslocamento da banda de estiramento assimétrico para a região de maior energia (por causa da reconstrução da ligação (C=O)) e diminuição da frequência da banda de estiramento simétrico (devido à formação da ligação M-O) e os estiramentos assimétricos e simétricos do carboxilato aparecem em aproximadamente 1600 e 1350 cm^{-1} respectivamente. No entanto, para os complexos de Ni(II) e Cu(II) foram observadas bandas alargadas nesta região do espectro, ou seja, há sobreposição de bandas de outros modos vibracionais do ligante. Numa tentativa de determinar corretamente o número de onda do estiramento assimétrico do grupo carboxilato nesses complexos, foi obtida a primeira derivada do espectro de níquel na região de interesse, entre 1300 e 1500 cm^{-1} , que revelou até quatro bandas sobrepostas, como mostra a Figura 30.

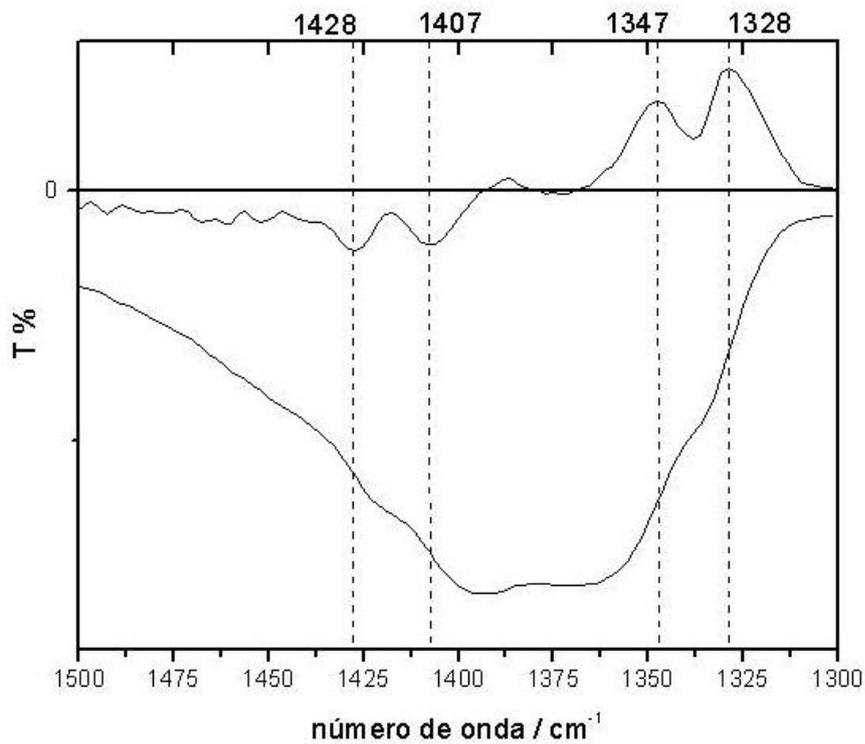


Figura 30: Espectro de FTIR do complexo 2:1 pH 8 na região entre 1300 e 1500 cm^{-1} e sua primeira derivada.

Com base em algumas referências e nas informações já discutidas, as atribuições dos estiramentos do grupo carboxilato dos complexos sintetizados neste trabalho, são apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 : Atribuições dos estiramentos do grupo carboxilato nos complexos sintetizados neste trabalho, em cm^{-1} .

	2GlyP : M (II) pH= 8,0		2GlyP : M (II) pH= 4,0		1GlyP : M (II) pH= 8,0		1GlyP : M (II) pH= 4,0	
	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$
Ni (II)	1597	1395	-	1363	1597	1397	-	1365
Zn (II)	-	-	1618	1407	-	-	1618	1409
Cu (II)	1624	1387	-	-	1626	1386	-	1386
Co (II)	-	-	-	-	-	-	1636	1362

Para a os complexos de níquel em $\text{pH}=4,0$, não foi possível fazer a primeira derivada pois a banda na região de 1629 cm^{-1} , região onde é encontrada o estiramento assimétrico, é muito alargada e não foi possível observar outras absorções.

A diferença entre os valores dos números de onda do grupo carboxilato ($\Delta = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) é utilizada rotineiramente para distinguir entre as três possibilidades de coordenação do grupo carboxilato, esquematizados na Figura 31, a saber: monodentada, bidentada ou quelato e em ponte. Evidentemente, cada um desses modos de coordenação implica em diferentes valores para os números de onda dos estiramentos assimétricos e simétrico do grupo carboxilato.

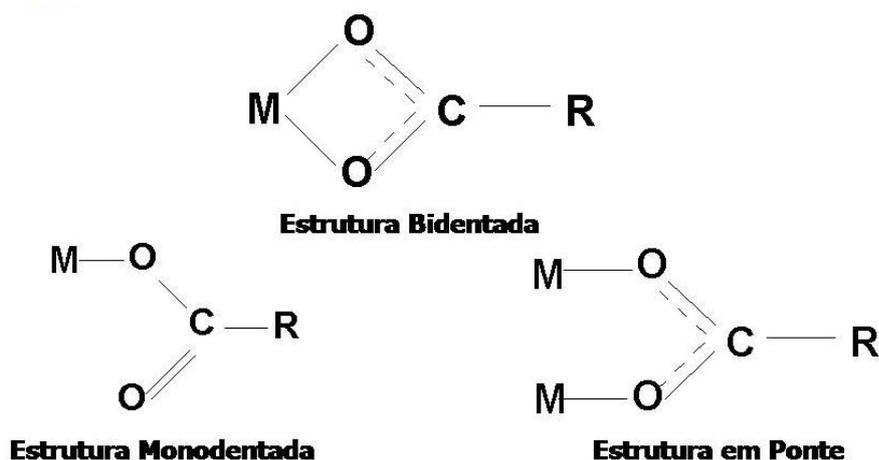


Figura 31: Modos de coordenação do grupo carboxilato
[NAKAMOTO, 1997]

Em complexos em que o carboxilato se liga de forma monodentada, os valores de Δ são maiores do que para o carboxilato não complexado, enquanto a coordenação bidentada exibe valores muito menores que o valor do carboxilato não complexado. A coordenação em ponte apresenta valores de Δ maiores que o valor do modo bidentado e próximo do valor do íon carboxilato não complexado [BOYD, 1981].

Neste trabalho não foi possível calcular o valor de Δ para o carboxilato não complexado do glifosato, pois a banda do estiramento simétrico deste grupo não pôde ser atribuída, devido à sobreposição de bandas de outros modos vibracionais. Os valores de Δ para os complexos preparados neste trabalho estão na Tabela 6.

Tabela 6: Valores de Δ para os complexos preparados neste trabalho.

	2GlyP : M (II) pH= 8,0	2GlyP : M (II) pH= 4,0	1GlyP : M (II) pH= 8,0	1GlyP : M (II) pH= 4,0
	$\Delta = \nu_{as} - \nu_s$			
Ni (II)	169	-	169	-
Zn (II)	-	211	-	209
Cu (II)	237	-	240	-
Co (II)	-	-	-	244

Como não foi possível obter o valor de Δ do grupo carboxilato para o glifosato, a comparação não pode ser realizada. Porém, dados na literatura [NAKAMOTO, 1997], indicam que em valores próximos de 200 ocorre a coordenação do carboxilato na forma monodentada. Sendo assim, podemos propor, a partir dos valores de Δ calculados nos complexos, que o carboxilato age em todos os casos de forma monodentada nos complexos sintetizados neste trabalho.

Alterações também são observadas no espectro do infravermelho para o estiramento do grupo fosfonato, indicando seu envolvimento na complexação. A formação do complexo produz uma perda da ressonância do grupo PO_3^{-2} , porque átomos de oxigênio são, provavelmente, fortemente ligados aos metais nos complexos. Como consequência, essa falta de simetria no grupo fosfonato produz uma divisão das bandas de absorção em quatro novas bandas [UNDABEYTIA, 2002].

No que diz respeito à coordenação do grupo fosfonato, foi utilizada a mesma abordagem aplicada para o grupo carboxilato. O espectro de IV do glifosato apresenta bandas características do grupo fosfonato em 1166, 1092 e 1001 cm^{-1} [UNDABEYTIA, 2002; BARJA, 2001].

Os espectros IV dos complexos de cobre, apresentaram quatro bandas nesta região, como mostrado nas tabelas acima, independente do pH da síntese. Nos outros complexos, a quarta banda não pode ser atribuída devido à sobreposição de bandas. Em todos os complexos, o grupo fosfonato apresentou variação das bandas para maior energia quando comparado com o espectro do glifosato. Segundo relatos da literatura, esse perfil é atribuído à participação do grupo fosfonato na coordenação dos metais [McBRIDE e KUNG, 1989].

Quanto à região de baixa frequência nos espectros de IV dos complexos, ela envolve muitos modos vibracionais acoplados de estiramento metal-ligante, de forma que não é possível definir com exatidão o grau de participação de cada um desses modos. Para uma análise mais apurada, seria necessário utilizar recursos computacionais. Desta forma, na Tabela 7 estão as principais bandas atribuídas nesta região com base na literatura [NAKAMOTO, 1997].

Tabela 7: Atribuições para a região de baixa frequência nos espectros de infravermelho.

Principais atribuições em cm^{-1}				
	2:1 pH=8,0	1:1 pH=8,0	2:1 pH=4,0	1:1 pH=4,0
Ni-N	448	-	-	-
Ni-O	280	-	-	-
Zn-N	-	292	291	-
Zn-O	-	385	378	-
Cu-N	455	456	-	437
Cu-O	378	321	-	367

Apenas no complexo de níquel, 2:1 pH=8,0, foi possível atribuir as bandas M-N, M-O do grupo carboxilato. Provavelmente este grande número de bandas se deve a baixa simetria do complexo. Nos outros complexos de níquel, a banda M-O é ausente, e esta ausência pode ser explicada pela ordem de frequência do estiramento do grupo carboxilato, já discutida, que indica que a interação metal oxigênio é mais fraca para o Ni(II). É possível propor que esta banda não é observada devido a esta fraca interação. Ainda nos complexos de níquel, eles apresentaram uma banda alargada na região entre 600 – 450 cm^{-1} , devido esta banda larga não foi possível atribuir os M-N nos outros complexos de níquel.

No complexo de cobre 2 : 1 pH=4,0 e no complexo de cobalto, não foi possível fazer a atribuição devido a presença de uma única banda alargada na região por volta de 520 cm^{-1} , dificultando assim a atribuição destes complexos nesta região.

Em alguns complexos que não apresentam bandas muito alargadas nos espectros de infravermelho, foi possível atribuir o estiramento $\nu_{\text{M-O}}$ dos ligantes H_2O , Tabela 8.

Tabela 8: Atribuição da ligação metal-oxigênio da água.

Principais atribuições dos estiramentos M-O (H_2O) em cm^{-1}				
	2 : 1 pH=8,0	1:1 pH=8,0	2 : 1 pH=4,0	1:1 pH=4,0
Ni-O	405	-	-	-
Zn-O	-	359	351	-
Cu-O	455	456	-	457

Em relação ao estiramento ν_{M-O} do grupo fosfonato, não foi possível fazer uma atribuição segura devido à escassez de trabalhos sobre este grupo na região de baixa energia,

Com esta caracterização podemos propor que o glifosato está coordenado aos metais pelo nitrogênio do grupo amino, oxigênio do fosfonato e oxigênio do carboxilato, pois comparando os espectros do ligante com os espectros dos complexos foram observadas algumas mudanças sugerindo este modo de coordenação, como discutido anteriormente.

Os complexos de níquel em pH=4,0 apresentaram o mesmo número de bandas e absorções em frequências muito próximas nos espectros de infravermelho, tanto em alta quanto em baixa energia. É possível que os complexos formados neste pH sejam o mesmo independente das condições de síntese.

Nos complexos de zinco, 2:1 apresentou variação no espectro em comparado com o glifosato, porém apresentou duas bandas do carboxilato do glifosato, é provável que o complexo formado seja independente da estequiometria, em ambas, forma o complexo de estequiometria 1:1. Este resultado está de acordo com o complexo de zinco sintetizado por Kobylecka, que a partir da análise elementar, concluíram que o glifosato reage na proporção 1:1.

4.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção no Ultravioleta-Visível

Para uma melhor discussão sobre a espectroscopia no ultravioleta - visível, vamos separar esta caracterização por metal, já que estes apresentam características diferentes.

4.2.1 Complexos de glifosato com níquel

O níquel divalente possui configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^8$ e, portanto, quando em geometria octaédrica, apresenta dois elétrons desemparelhados independente da magnitude do parâmetro de desdobramento do campo cristalino Δ_o .

No caso do níquel divalente, pelo diagrama de energia Tanabe – Sugano, o estado fundamental é o $^3A_{2g}$. As transições permitidas são aquelas que ocorrem entre o estado fundamental e os estados excitados que apresentam a mesma multiplicidade de spin. Em princípio três transições são possíveis: $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$, $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(\text{F})$ e $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(\text{P})$, onde (F) e (P) indicam os estados originados de ^3F e ^3P , respectivamente. Estas transições também são designadas por ν_1 , ν_2 e ν_3 respectivamente. Para o níquel (II), a transição eletrônica $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$, equivalente à primeira transição, fornece a medida direta do desdobramento Δ_o , como mostrado na Figura 32.

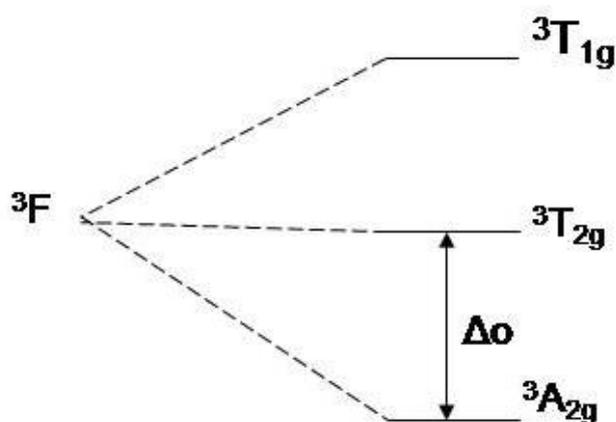


Figura 32: Separação dos termos espectroscópicos para espécies d^8 em campo octaédrico. [FARIAS, 2005]

Foram registrados os espectros eletrônicos dos complexos em solução aquosa, $10^{-2}M$, à temperatura ambiente variando o pH da solução e constam na Figura 33.

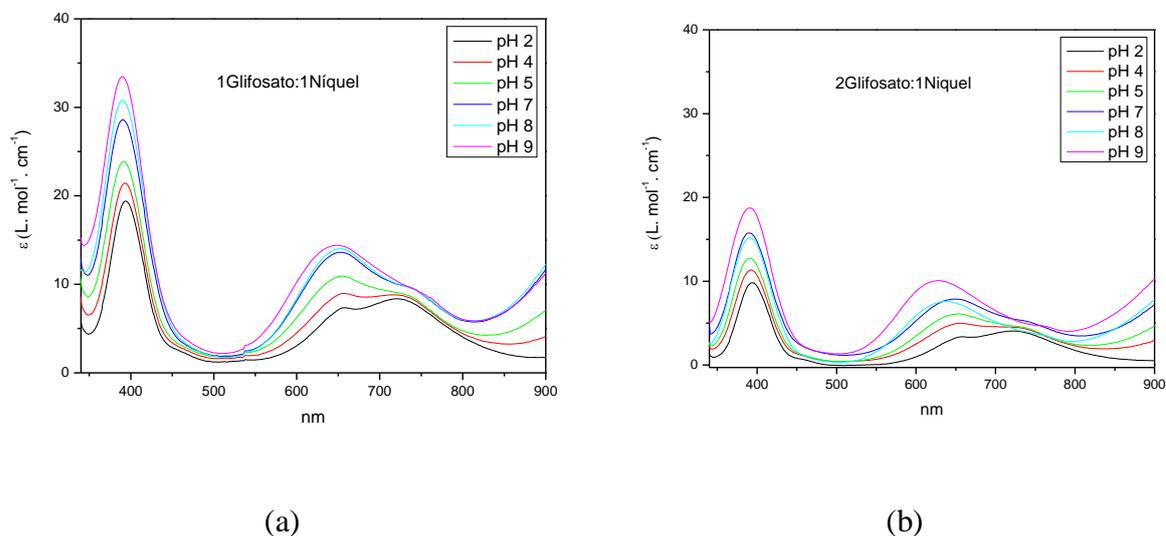


Figura 33: Espectros eletrônicos dos complexos de Ni(II) com variação do pH. (a) 1 glifosato: 1 Ni(II); (b) 2 glifosato: 1 Ni(II)

Uma análise dos espectros acima mostra que em pH ácido a espécie predominante não é muito diferente do $[Ni(H_2O)_6]^{+2}$ (ver Tabela 9) ao passo que com o aumento do pH ocorre uma mudança considerável na coordenação do Ni(II), no sentido do aumento do valor de Δ_o .

Foi também realizado o monitoramento da banda em torno de 1100 nm, atribuída à transição eletrônica ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, para os valores de pH 4,0 e 8,0, e para as estequiometrias 1Ni:1GlyP e 1Ni:2GlyP mostrado na Figura 34.

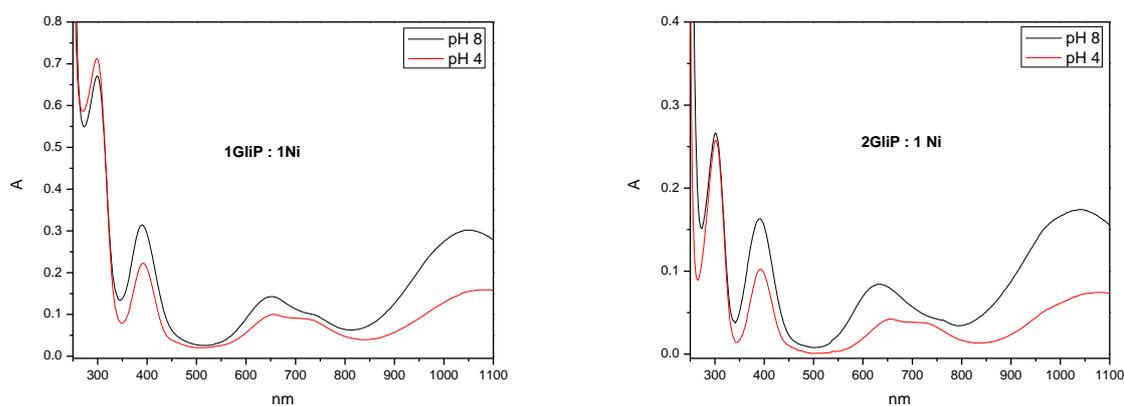


Figura 34: Espectros eletrônicos dos complexos de níquel na região de 200 a 1100 nm.

Os complexos de estequiometria 2:1 apresentam $\lambda_{\text{máx}}$ na faixa do UV-VIS, em menor comprimento de onda comparado com os de estequiometria 1:1, isso porque a presença de dois ligantes aumenta muito mais a força do campo ligante, o que é compatível com a obtenção de um $\lambda_{\text{máx}}$ de menor comprimento de onda.

O monitoramento fornece a medida direta do desdobramento como discutido acima e que forneceu valores apresentados na Tabela 9. Para efeitos de comparação, foi incluído o valor medido para o complexo tris-(etilenodiamino) níquel (II), que contém somente grupos aminos ligados ao centro do Ni(II)

Tabela 9: Valores da medida do desdobramento Δo para os diferentes complexos de Ni(II).

Complexo	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	GlyP:Ni (pH 4)	2GlyP:Ni (pH 4)	GlyP:Ni (pH 8)	2GlyP:Ni (pH 8)	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$
Δo (cm^{-1})	9000 [*]	9260	9300	9525	9615	11000 [*]

*Fonte: Cotton, F.A., Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", 4th Edn, John Wiley & Sons, NY, 1980

Os complexos em solução se comportam de forma diferente com relação ao estado sólido, pois em solução a água competirá com o glifosato pelo metal, e o número de sítios de coordenação do glifosato pode ser diferente daquele no estado sólido. Esses resultados sugerem que em solução no pH=4,0 mais moléculas de água estão coordenadas no centro metálico e com o aumento do pH ocorre a diminuição de moléculas de água e provavelmente a coordenação do grupo amino ao Ni(II).

4.2.2 Complexos de glifosato com zinco

O Zinco com a estrutura eletrônica $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$, não é visto como um metal de transição. Neste metal o nível 3d está preenchido e quando se forma o íon Zn^{+2} , os seus dois elétrons 4s são perdidos e o nível 3d continua completamente preenchido $[\text{Ar}] d^{10}$. Por este motivo, por não apresentar transição d-d, não absorvem energia de comprimento de onda na região da luz visível, ou seja, não se apresenta colorida.

Foram registrados os espectros eletrônicos dos complexos de zinco em solução aquosa na concentração de 10^{-2}M , à temperatura ambiente. Foi observada apenas uma banda na região de 300 nm, provavelmente é uma banda de transições intramoleculares do grupo nitrato, pois esta banda também é observada no nitrato de zinco. Na região abaixo de $\sim 250\text{nm}$ foi observado o início de uma banda muito intensa, provavelmente devida à transições envolvendo o glifosato coordenado ao $\text{Zn}(\text{II})$.

4.2.3 Complexos de glifosato com Cobre

O cobre divalente possui configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^9$, e pelo diagrama de energia Tanabe – Sugano apresenta uma única transição observada permitida por spin ($v_1 = {}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$) quando em geometria octaédrica, e o termo espectroscópico é o 2D , mostrado na Figura 35.

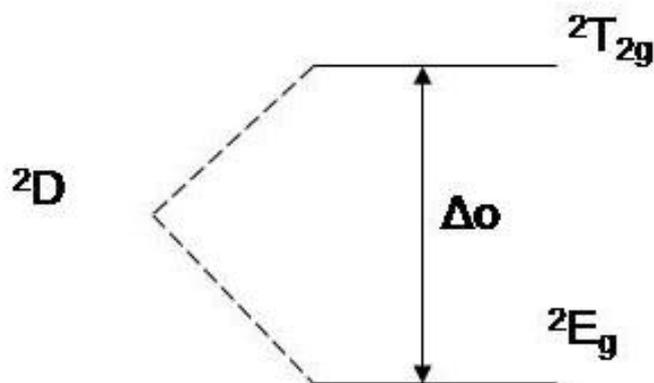


Figura 35: Termo espectroscópico para espécies d^9 em campo octaédrico. [FARIAS, 2005]

Os espectros obtidos são similares e característicos de cobre (II) em um ambiente hexacoordenado, com $\epsilon = (10 - 100) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. A banda larga observada nos espectros pode ser atribuída à transição d-d dos orbitais dz^2 , dxy , e do par dxz , dyz para o orbital semi-preenchido dx^2-y^2 [REIS, 2010], como pode ser observado na Figura 36.

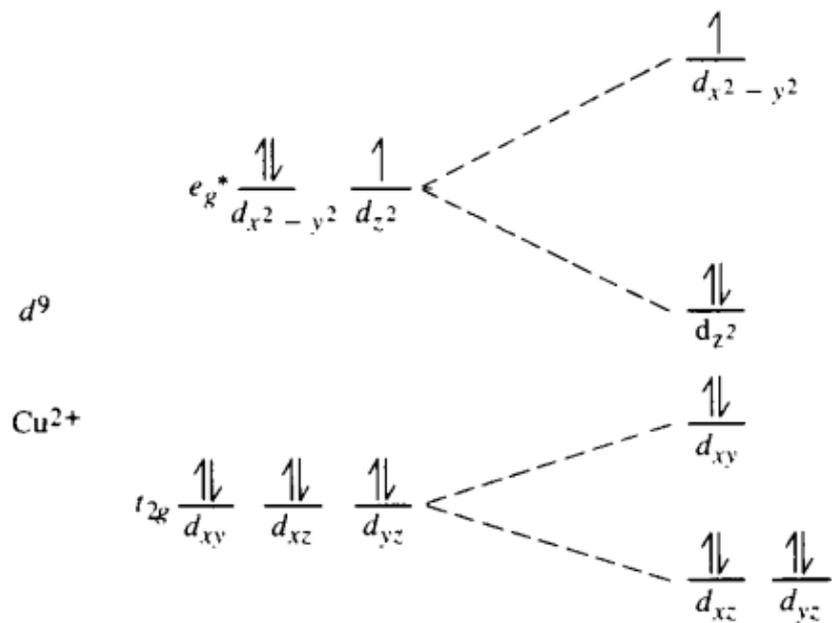


Figura 36: Desdobramento dos subníveis de energia em um campo octaédrico com distorção tetragonal no eixo z [Reis, 2010].

Foram registrados os espectros eletrônicos dos complexos em solução aquosa, 10^{-2}M , à temperatura ambiente e constam na Figura 37.

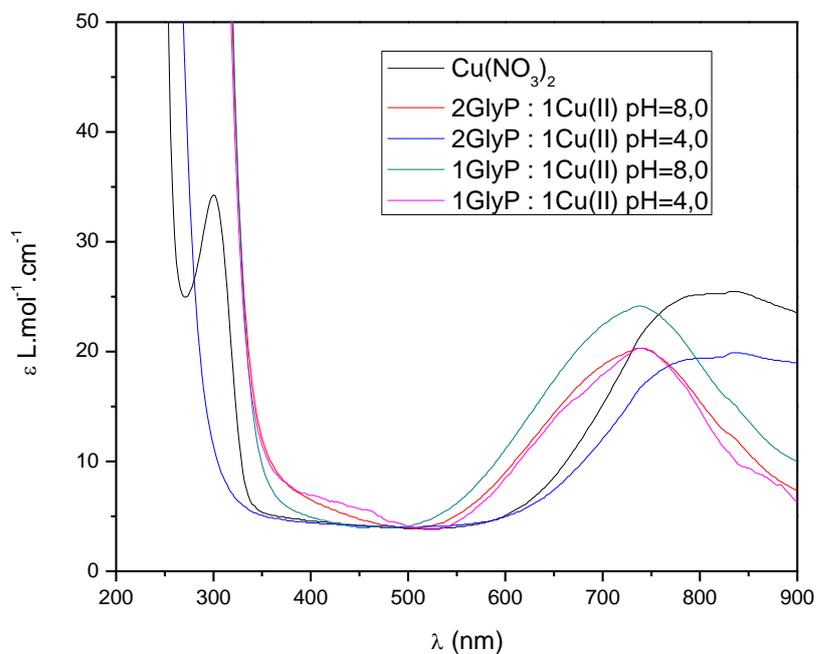


Figura 37: Espectros eletrônicos dos complexos de cobre na região de 200 a 900 nm

Em todos os espectros, duas bandas bem distintas puderam ser observadas: uma banda muito intensa na região do UV, que corresponde à banda de transferência de carga metal ligante e outra menos intensa na região visível correspondente a banda de transição d-d. A banda larga observada na região do visível, em todos os sistemas, é característica da configuração d^9 do cobre (II), que origina apenas um termo espectroscópico 2D .

Em todos os espectros, os átomos doadores são de oxigênio e nitrogênio. Por esta razão, é interessante reconhecer somente quando o oxigênio ou nitrogênio é ligado ao cobre (II).

Quando átomos de oxigênio são substituídos por outros de nitrogênio em uma geometria tetragonal, geometria mais estável para os complexos de cobre devido o efeito Jahn-Teller observado na maioria dos complexos deste metal, o valor de comprimento de onda máximo de absorção se desloca para valores menores, indicando uma formação de um campo ligante mais forte, e a absorvidade molar normalmente aumenta. Geralmente, quando o comprimento de onda máximo é maior ou igual a 720 nm pode indicar a coordenação predominante por átomos de oxigênio, enquanto que o comprimento de onda máximo a 620 nm indica coordenação apenas por nitrogênio e para valores entre 620 e 720 nm ambos os átomos estão coordenado ao íon metálico [SILVA,2006].

Na Tabela 10, estão os valores correspondentes aos comprimentos de onda e absorvidade molares (de acordo com a lei de Lambert-Beer) para os complexos estudados.

Tabela 10: Dados dos espectros eletrônicos dos complexos de cobre

Complexo	λ (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$).
2 GlyP : 1 Cu (II) pH=8,0	735	20,2
2 GlyP : 1 Cu (II) pH=4,0	818	19,8
1 GlyP : 1 Cu (II) pH=8,0	738	25,4
1 GlyP : 1 Cu (II) pH=4,0	730	19,1

A solução de Cu(II) apresentou banda de absorção em 834 nm na ausência de glifosato, entretanto, na presença do glifosato houve um deslocamento da banda por volta de 735 em três dos complexos e analisando os dados da tabela 10, observa-se que os valores de comprimento de onda máximo de todos os complexos encontram-se dentro da faixa característica de coordenação de somente átomos de oxigênio.

No complexo 2GlyP : 1Cu (II) pH=4,0, era esperado um comportamento idêntico aos outros complexos, porém este comportamento não pôde ser observado. O espectro de absorção desta amostra apresenta um comportamento muito parecido com Cu(NO₃)₂, entretanto sem a presença da banda de nitrato observado por volta de 300 nm.

4.2.4 Complexos de glifosato com cobalto

O cobalto divalente possui configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^7$, e pelo diagrama de energia Tanabe – Sugano apresenta em geometria octaédrica ou pseudo-octaédrica em campo fraco três transições permitidas por spin : ($\nu_1 = {}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}$), ($\nu_2 = {}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4A_{2g}$) e ($\nu_3 = {}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$). O termo espectroscópico é o ${}^4\text{F}$ mostrado na Figura 38.

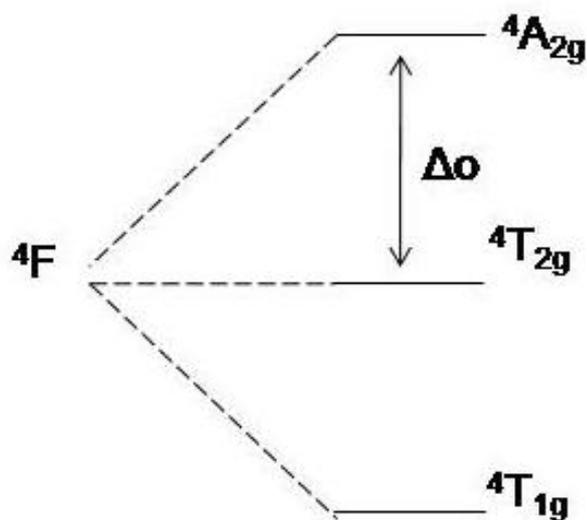


Figura 38: Termos espectroscópico para espécies d^7 em campo octaédrico fraco. [FARIAS, 2005].

Foram registrados os espectros eletrônicos dos complexos em solução aquosa na concentração de 10^{-2}M , à temperatura ambiente, Figura 39.

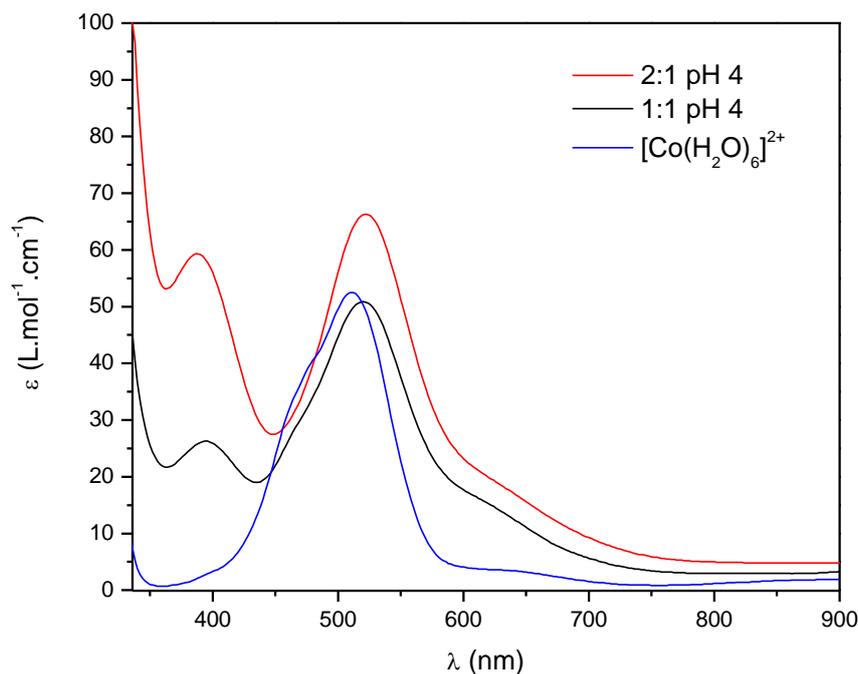


Figura 39: Espectros eletrônicos dos complexos de cobalto na região de 300 a 900 nm

Os espectros de absorção dos complexos de cobalto apresentaram basicamente três bandas distintas: uma bem intensa em aproximadamente 300 nm (transferência de carga metal- ligante), uma segunda banda próxima de 400 nm, que não pode ser atribuída, e uma terceira banda larga na faixa de 700 – 450 nm. Esta última provavelmente contém duas bandas, pois pode ser observado um ombro próximo de 600 nm. Este pequeno desdobramento, ou ombro, está associado à distorção tetragonal do complexo de cobalto que ocorre em campo fraco, assinaladas da seguinte forma: 560 – 420 nm como sendo ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(\nu_3)$ e 700 – 560 nm como sendo ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(\nu_2)$.

A fim de obter maiores detalhes com relação à geometria de coordenação dos complexos de cobalto (II), as bandas de máximo comprimento de onda de alguns complexos foram relacionadas e estão na Tabela 11.

Tabela 11: Atribuição das absorções do espectro de ultravioleta dos complexos de cobalto

Complexo	ν_3 (nm)	ν_2 (nm)
2GlyP : 1Co(II) pH=4,0	522	650
1GlyP : 1Co(II) pH=4,0	520	652
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$	515	625
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$	473	-

Comparando os dados experimentais com os dados calculados, pode se perceber que os valores referentes às transições ν_2 e ν_3 dos complexos são próximos do valor do complexo octaédrico de cobalto (II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$. Provavelmente os complexos de cobalto em solução apresentam apenas coordenação dos átomos de oxigênio.

4.3 Análise Elementar (C, H, N)

Na análise elementar dos complexos de níquel, apenas nos complexos em pH=8,0 foi possível propor uma estrutura a partir dos dados experimentais. Na Tabela 12 constam os resultados obtidos mediante a análise elementar.

Tabela 12: Análise elementar dos complexos de níquel.

Composto	Experimental (Teórico)		
	C%	H%	N%
2Glifosato:1Ni(II) pH=8,0	11,49% (12,92%)	3,12% (3,98%)	7,68% (6,02%)
1Glifosato:1Ni(II) pH=8,0	12,58% (12,73%)	2,65% (2,82%)	4,54% (4,95%)
2Glifosato:1Ni(II) pH=4,0	13,21% (-)	1,90% (-)	8,39% (-)
1Glifosato:1Ni(II) pH=4,0	12,93% (-)	2,67% (-)	8,59% (-)

Nos complexos em pH=4,0 não foi possível propor uma estrutura, mas os resultados da análise elementar destes complexos neste pH, são muito próximos e comparando com os resultados de infravermelho destes complexos é possível afirmar que os complexos em pH=4,0 são os mesmos independente do pH e estequiometria de síntese.

No complexo em estequiometria 1:1 em pH=8,0, foi proposto que o glifosato apresenta coordenando de forma tetradentada, com o oxigênio do grupo carboxilato se ligando de forma monodentada, o nitrogênio do grupo amino e dois oxigênios do grupo fosfonato e completando a geometria octaédrica duas moléculas de água.

No complexo em estequiometria 2:1 em pH=8,0 sugerimos que esta amostra seja de fato composta por unidades $[\text{Ni}(\text{glifosato})_2]^{2-}$ e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ou seja, se trata do composto de Ni(II) e glifosato cuja estrutura cristalina e molecular é conhecida [MENELAOU, 2009]

Nos complexos de zinco e cobalto não foi possível atribuir uma proposta coerente de estrutura com o CHN. Nos complexos de zinco 1GlyP : 1Zn pH=4,0 os resultados experimentais obtidos são C= 8,12%, H= 3,97% e N= 15,97% e no complexo 2GlyP : 1Zn pH=4,0 , C= 13,37%, H= 1,74% e N= 9,18. Nos complexos de cobalto, em 1GlyP : 1Co pH=4,0, C= 8,87, H= 3,54% e N= 15,48% e no 2GlyP : 1Co pH=4,0. C=12,54, H= 2,79 e N= 9,34.

Nos complexos de cobre em pH=8,0 também foi possível propor uma estrutura a partir dos dados experimentais. Na Tabela 13 constam os resultados obtidos mediante a análise elementar.

Tabela 13: Análise elementar dos complexos de cobre.

Experimental (Teórico)			
Composto	C%	H%	N%
2Glifosato:1Cu(II) pH=8,0	9,53%	2,78%	7,81%
	(10,01%)	(2,80%)	(7,79%)
1Glifosato:1Cu(II) pH=8,0	7,37%	2,00%	8,85%
	(7,30%)	(2,04%)	(8,52%)
2Glifosato:1Cu(II) pH=4,0	5,69%	0,99%	13,66%
	(-)	(-)	(-)
1Glifosato:1Cu(II) pH=4,0	11,43%	2,04%	6,92%
	(-)	(-)	(-)

Nos complexo de cobre em pH=8,0 a única maneira de propor uma estrutura coerente com os dados experimentais do CHN foi incorporado nitrato em sua estrutura. Sendo assim a possível estrutura para o complexo de estequiometria 1:1, é o glifosato apresentando coordenação do mesmo modo que no complexo de níquel em mesmo pH e estequiometria, pelo oxigênio do carboxilato de forma monodenta, nitrogênio da amina, dois oxigênios do grupo fosfonato, completando duas moléculas de água e com fórmula empírica $C_3H_{10}N_3NaCu_2O_{14}P$.

Para o complexo de estequiometria 2:1, foi proposto uma estrutura com duas moléculas de glifosato se coordenando de forma tridentada completando as seis posições, pelo oxigênio do carboxilato de forma monodentada, nitrogênio da amina e oxigênio do fosfonato com fórmula empírica $C_6H_{20}N_4Na_2Cu_2O_{21}P_2$.

Na figura 40 estão as propostas de estruturas para os complexos de níquel e cobre.

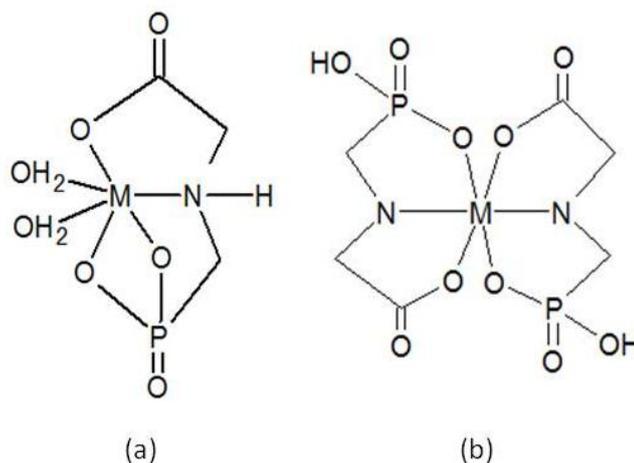


Figura 40: (a) estrutura 1GlyP: 1M(II) pH=8,0; (b) estrutura 2GlyP: 1M(II) pH=8,0;

4.4 Análise Termogravimétrica dos Compostos de Níquel (II)

A decomposição térmica dos complexos de níquel foi estudada por TG sob atmosfera inerte de He.

Analisando os complexos obtidos em pH=8,0, observamos que o processo de decomposição do complexo 2:1 ocorreu em quatro etapas e a curva de TGA mostra que abaixo de 300°C houve duas perdas de massa, correspondentes a 28,7%, e no complexo 1:1 o processo de decomposição ocorreu em três etapas, sendo que e a curva de TGA mostra que abaixo de 300°C houve uma perda de massa correspondente a 10,6%.

Nos complexos obtidos em pH=4,0, observa-se que o processo de decomposição do complexo 2:1 ocorreu em seis etapas e a curva de TGA mostra que abaixo de 300°C houve três perdas de massa correspondentes a 21,14%, e no complexo 1:1 o processo de decomposição ocorreu em cinco etapas, e a curva de TGA mostra que abaixo de 300°C houve três perdas de massa correspondentes a 23,3%.

Esta análise sugere que a amostra 2GlyP : 1Ni pH 8,0 há mais moléculas de água coordenadas ao Ni(II), isto é, os resultados de TGA apontam para a coexistência de duas espécies de Ni(II) nesta amostra, o ânion complexo $[\text{Ni}(\text{glifosato})_2]^{2-}$ e o cátion complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Em contrapartida, o complexo 1:1 pH=8,0 apresenta um número menor de moléculas de água coordenadas. A análise termogravimétrica também sugere que os complexos formados em pH=4,0 são o mesmo, independente das proporções metal-ligantes utilizadas na síntese propostas também pela análise elementar.

Na Tabela 14 estão os dados de perda de massa na temperatura abaixo de 300°C que puderam ser relacionadas às moléculas de água.

Tabela 14: Perdas de massa abaixo de 300°C e atribuições

Complexo	Perda de massa (%)	Moléculas de água
2GlyP : 1Ni (II) pH=8,0	28,87	6
1GlyP : 1Ni (II) pH=8,0	10,6	2
2GlyP : 1Ni (II) pH=4,0	21,14	4,4
1GlyP : 1Ni (II) pH=4,0	23,3	4,8

Menelaou e colaboradores [MENELAOU, 2009], na síntese do complexo 2GlyP : 1Ni(II), também caracterizaram este complexo por termogravimetria e mostraram que em um processo exotérmico, em uma temperatura abaixo de 300°C ocorre a liberação de todas as moléculas de água. Observaram um valor de perda de massa de 28,2%, um valor muito próximo do calculado, 27%, e atribuíram esta perda a seis moléculas de água.

As transformações químicas e físicas que influenciam a decomposição térmica de complexos de Ni(II) no estado sólido foram investigadas usando métodos termogravimétricos [JÓNA, 1988]. Em particular, foi relatada a seqüência de transformações envolvendo sucessivas perdas de ligantes, partindo de complexos octaédricos. A relação entre essas transformações e a distorção tetragonal do campo ligante octaédrico foi discutida, e, dependendo do ligante, foi observado que podem ocorrer transformações no sentido da coordenação octaédrica → coordenação quadrada, tanto na forma monomérica como polimérica. As estabilidades dessas configurações dependem, segundo o autor, das estabilidades térmicas dos complexos iniciais e finais, das propriedades eletrônicas e estéricas dos ligantes e da capacidade complexante do átomo central.

Nesse sentido, Menelaou e colaboradores observaram duas outras perdas em temperaturas acima de 300°C, e atribuíram a primeira perda ao carboxilato e metade do grupo fosfonato e a segunda perda em decomposição orgânica. A perda total de massa, devido à decomposição de toda a parte orgânica é de 45,7% e é atingida em 935°C, num processo endotérmico. Menelaou ainda afirma que o pequeno número de eventos observados no diagrama de TG reflete um mecanismo simples de decomposição de dois complexos. Cabe notar que a autora tinha conhecimento prévio da estrutura do complexo, obtida por difração de raios-X de monocristal. Nos complexos sintetizados neste trabalho, a perda total de massa também corresponde a 45,7% e também é atingida em 930°C para todos os complexos.

4.5 Análise por XAS

Os espectros de XAS normalizados das amostras de Ni-glifosato sólidas, obtidos na temperatura ambiente, Figura 41, são bastante semelhantes, e apresentam um pico pouco intenso em aproximadamente 8332eV, atribuído à transição $1s \rightarrow 3d$ (proibida para simetrias centro-simétricas), próximo à borda de energia em 8341eV, seguida por intensas linhas brancas (transições $1s \rightarrow 4p$) e oscilações fortes na região pós-linha branca, características de Ni(II) em ambiente octaédrico [COLPAS, 1991].

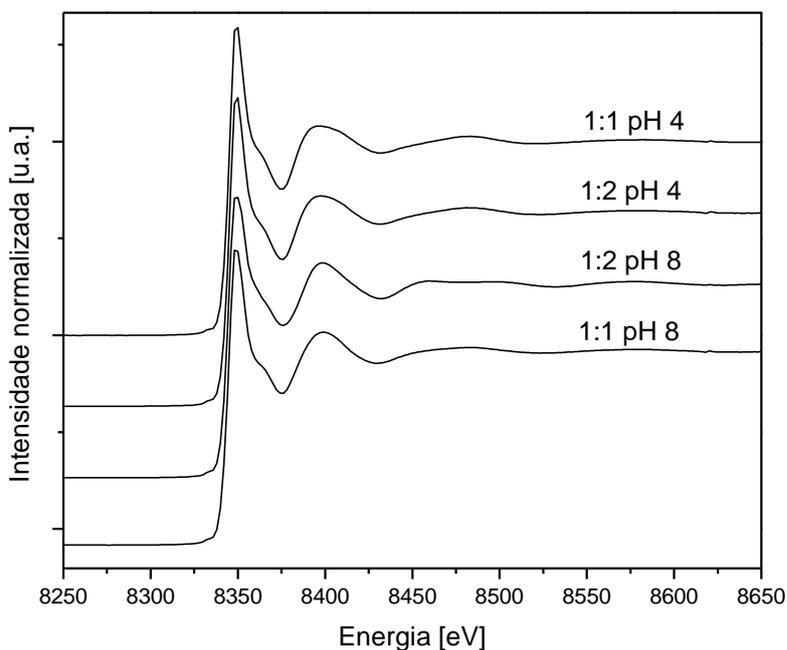


Figura 41: Espectros de XAS das amostras de Ni-glifosato

Os espectros de EXAFS com peso k^3 , na região entre 3 e 12 \AA^{-1} , Figura 42, são dominados por um padrão senoidal (amostras a e b), mas é possível verificar o surgimento de um ombro próximo a 5 \AA^{-1} para a amostra (c), e finalmente a separação em dois componentes no espectro da amostra (d).

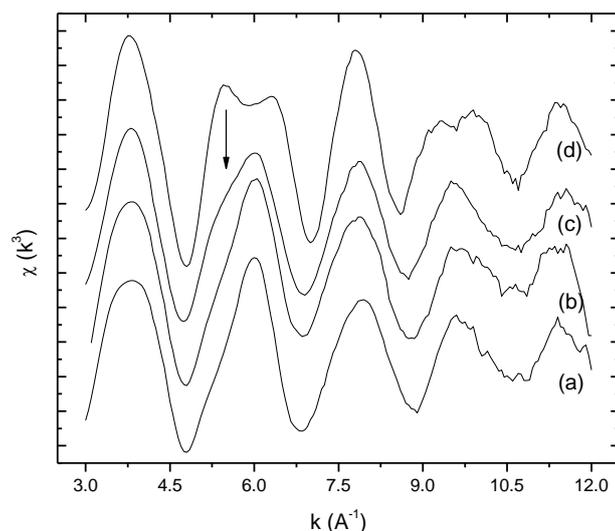


Figura 42: Espectros EXAFS das amostras de Ni-glifosato (a) 1:1 pH 4;0 (b) 1:2 pH 4;0 (c) 1:1 pH 8;0 (d) 1:2 pH 8,0

A Figura 43 apresenta os perfis das pseudo-distribuições das funções radiais, obtidas a partir dos espectros EXAFS, que representam as distâncias dos átomos espalhadores ao redor do átomo absorvedor de Ni(II).

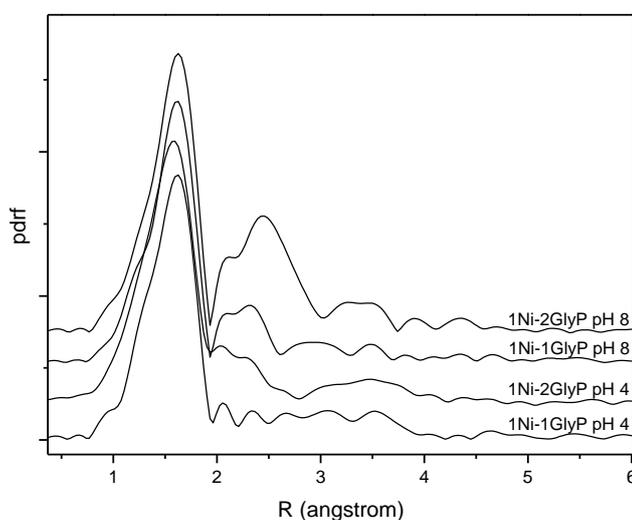


Figura 43: Perfis EXAFS das amostras de Ni-glifosato.

Nos perfis EXAFS é clara a diferença entre as vizinhanças locais do átomo absorvedor de Ni(II) em função da estequiometria e/ou do pH da síntese. Todas as quatro amostras apresentam um pico característico intenso entre 1 e 2 Å. No entanto, enquanto a amostra obtida em pH 4,0 na estequiometria 1:1 apresenta somente este pico no perfil EXAFS, a amostra obtida neste mesmo pH, porém com estequiometria 2:1 apresenta, além deste pico

intenso na região entre 1 e 2 Å, dois outros picos aparentes acima de 2 Å e um pico alargado em aproximadamente 3,5 Å. Da mesma forma, para a amostra obtida em pH 8,0, na estequiometria 1:1, os picos acima de 2 Å são mais definidos, mas o mesmo não pode ser dito sobre a região em aproximadamente 3,5 Å. Finalmente, para a amostra obtida em pH 8,0 na estequiometria 2:1, são observados picos intensos acima de 2 Å, bem como na região em aproximadamente 3,5 Å.

Tomando por base os espectros de XANES (Figura 41), bem como medidas de espectroscopia eletrônica na região do visível e de FTIR, pode-se inferir que o primeiro pico seja devido ao espalhamento de seis átomos na primeira esfera de coordenação do Ni(II), ou seja, a um ambiente octaédrico ou pseudo-octaédrico formado por seis átomos de oxigênio e nitrogênio.

Neste ponto é importante notar que a técnica de EXAFS não é sensível à átomos leves, ou seja, não é possível determinar se os átomos da primeira esfera de coordenação são de oxigênio ou de nitrogênio, ou tampouco é possível determinar quantos átomos de oxigênio ou de nitrogênio estão presentes nesta esfera de coordenação. Esta limitação da técnica é mais facilmente visualizada através da simulação da primeira esfera, usando o tradicional programa de simulação de espectros de EXAFS, FeFF6, mostrada na Figura 44. Na simulação, foram utilizados seis átomos de oxigênio, em ambiente octaédrico, a uma distância média Ni-O de 1,96 (1) Å. Esta distância média foi empregada a partir de dados cristalográficos (Tabela 10) do único composto de Ni(II) e glifosato cuja estrutura cristalina e molecular foi determinada até o momento [MENELAOU, 2009].

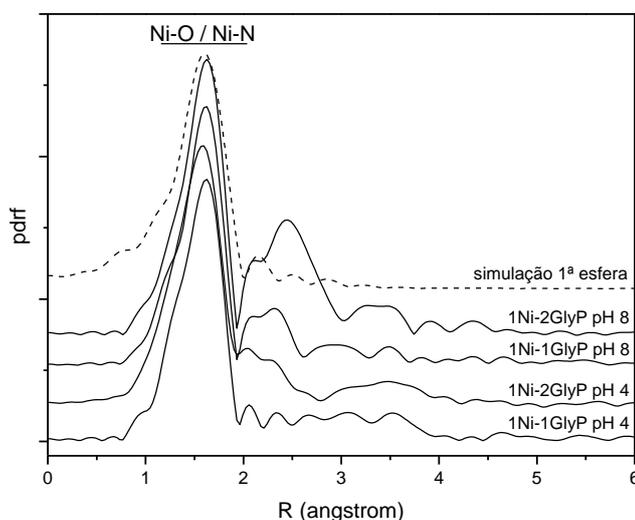


Figura 44: Comparação entre os perfis EXAFS experimentais e simulado, para a primeira esfera de coordenação, usando o programa FeFF6.

Em outras palavras, para todas as quatro amostras a primeira esfera de coordenação é composta, com base na simulação dos espectros EXAFS, por seis átomos de oxigênio e/ou de nitrogênio, em concordância com os resultados obtidos por FTIR. Dada a baixa sensibilidade da técnica de EXAFS a átomos espalhadores leves, não é possível detectar eventuais diferenças nessa primeira esfera de coordenação em função das condições experimentais de síntese. Isso quer dizer que este resultado pode apenas apoiar os resultados de FTIR, mais sensíveis ao tipo de ligação, se Ni-O ou Ni-N. Além disso, é necessário ressaltar que os dados cristalográficos utilizados como ponto de partida incluem duas espécies de Ni(II), o ânion $[\text{Ni}(\text{glifosato})_2]^{2-}$ e o cátion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ou seja, há uma dispersão nas distâncias de ligação Ni-O. É importante notar que o espectro EXAFS da amostra 1Ni : 1GlyP pH 4,0 é satisfatoriamente simulado com apenas uma esfera de coordenação.

A amostra 1Ni : 2GlyP pH 8,0 apresenta, como já discutido, o perfil EXAFS mais complexo do conjunto. Além disso, as análises por FTIR, microanálise e TG sugerem que esta amostra seja de fato composta por unidades $[\text{Ni}(\text{glifosato})_2]^{2-}$ e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ou seja, se trata do composto de Ni(II) e glifosato cuja estrutura cristalina e molecular é conhecida [MENELAOU, 2009]. Desta forma, e tendo em vista a complexidade dos espectros de FTIR das outras duas amostras, foi realizado um estudo pormenorizado sobre o espectro EXAFS desta amostra. O estudo compreendeu tentativas de simulação dos picos observados acima de 2 Å no perfil EXAFS, usando uma segunda esfera de coordenação composta de seis átomos de carbono a uma distância média de 2,85(3) Å, e uma terceira esfera de coordenação composta por dois átomos de fósforo a uma distância média de 3,03(4) Å. Essas distâncias foram tomadas do arquivo CIF obtido no Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, arquivo 722263) para o complexo de Ni(II)-glifosato cuja estrutura cristalina e molecular é conhecida, e estão listadas na Tabela 15.

Tabela 15: Distâncias Ni(II)-átomo espalhador.

Par atômico * grupo	d [Å]
Ni(1)-O * COO-	2,05 ^a
Ni(1)-N * NH	2,095
Ni(1)-O * POOHO-	2,12 ^a
Ni(1)-P(1)	3,070
Ni(1)-P(2)	3,057
Ni(1)-C(1) *CH2	2,917
Ni(1)-C(2) * CH2	2,931
Ni(1)-C(3) * COO-	2,866
Ni(1)-C(4) * CH2	2,928
Ni(1)-C(5) * CH2	2,923
Ni(1)-C(6) * COO-	2,847
Ni(2)-O * H ₂ O	2,05 ^a

^aos valores foram tomados como as distâncias médias.

A Figura 45 mostra o resultado desta simulação, feita com o auxílio do programa FeFF6, e sua comparação com os perfis EXAFS das amostras, em particular a 1Ni:2GlyP pH 8,0.

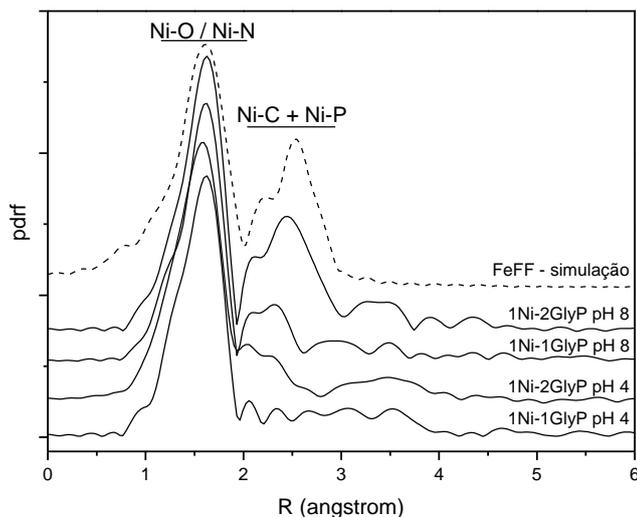


Figura 45: Comparação entre os perfis EXAFS experimental e simulado, usando três esferas de coordenação.

É importante ressaltar que as simulações usando apenas duas esferas de coordenação, ou seja, uma primeira esfera composta de seis átomos de oxigênio/nitrogênio e uma segunda esfera composta de seis átomos de carbono, não resultou num bom ajuste, daí a necessidade de utilizar uma terceira esfera composta por dois átomos de fósforo.

Além disso, os perfis EXAFS das amostras 1Ni : 2GlyP pH 4,0 e 1Ni : 1GlyP pH 8,0 não puderam ser adequadamente ajustados com as segunda e terceira esferas de coordenação, o que sugere uma elevada dispersão de sítios de coordenação de Ni(II) nessas duas amostras. No entanto, vale lembrar que a primeira esfera de coordenação foi satisfatoriamente ajustada para todas as amostras com um ambiente octaédrico para o átomo de Ni(II).

A Tabela 16 lista os parâmetros de ajuste obtidos a partir dos procedimentos descritos acima.

Tabela 16: Parâmetros de ajuste dos espectros de EXAFS.

Amostra	Esferas de coordenação – espalhamento simples								
	1 ^a (Ni-O / Ni-N)			2 ^a (Ni-C)			3 ^a (Ni-P)		
	N	R (Å)	σ^2	N	R (Å)	σ^2	N	R (Å)	σ^2
1:1 pH 4	6	1,96(1)	0,005	-	-	-	-	-	-
2:1 pH 8	6	1,96(1)	0,006	6	2,85(3)	0,007	2	3,03(4)	0,007

N= número de coordenação (fixo); R= distância Ni-espalhador; σ^2 = fator de Debye-Waller (variáveis).

A qualidade do ajuste pode ser estimada pelo ajuste por mínimos quadrados entre o espectro experimental da amostra 1Ni : 1GlyP pH 4,0 e o simulado, na região do pico referente à primeira esfera de coordenação, com $R = 0,98$. Já para o espectro experimental da amostra 1Ni : 2GlyP pH 8,0, o ajuste por mínimos quadrados resultou num $R = 0,96$. Em todos os casos, não foram feitas tentativas de simulação usando caminhos de espalhamento múltiplo.

Na literatura há poucos exemplos de estudos por EXAFS de compostos de coordenação contendo glifosato. Foram estudados somente os sistemas Cu(II)-glifosato e Cd(II)-glifosato, em solução aquosa e adsorvidos em gibbsita (γ -Al(OH)₃) e em manganita (γ -MnOOH).

Em solução aquosa, o espectro EXAFS do sistema Cu-glifosato pode ser simulado a partir de uma primeira esfera de coordenação contendo quatro átomos de oxigênio e/ou nitrogênio, o que sugere uma estequiometria de complexação de 1:1. Isso significa que o glifosato se liga ao íon Cu(II) através do oxigênio do grupo carboxilato, do nitrogênio do grupo amina e de um dos oxigênios do grupo fosfonato. A quarta posição é ocupada por uma molécula de água [ZAVARIN, 2000; SHEALS, 2001]. Com a introdução da gibbsita no meio, ocorre uma alteração na coordenação do glifosato ao Cu(II), com a perda do oxigênio do grupo fosfonato e a formação de um complexo ternário Cu(II)-glifosato-gibbsita no qual o grupo fosfonato está quimisorvido na superfície do óxido. Os autores mostraram que o espectro EXAFS do Cu(II) no complexo ternário de superfície é muito parecido com os espectros dos complexos de Cu(II) com glicina e N-metil-glicina (sarcosina), e usaram essa semelhança para propor que o glifosato está coordenado ao Cu(II) somente através do oxigênio do grupo carboxilato e do nitrogênio do grupo amina.

O sistema Cd(II)-glifosato foi estudado em solução aquosa com variação da concentração de glifosato. No complexo de estequiometria Cd-glifosato 1:1 os espectros EXAFS indicam a formação de ligações entre o íons Cd(II) e os três grupos doadores (amina, carboxilato e fosfonato) da molécula de glifosato, o que resultaria na formação de dois anéis quelatos de cinco membros. Nas três posições restantes foram atribuídos oxigênios de moléculas de água, que são facilmente substituídas por grupos doadores de uma segunda molécula de glifosato no complexo de estequiometria 1:2 [RAMSTEDT, 2004]. A co-adsorção de Cd(II) e glifosato na superfície da manganita (γ -MnOOH) foi investigada por EXAFS, com variação de pH na faixa entre 6 e 10. Foram detectados complexos binários

(glifosato-manganita e Cd(II)-manganita) e ternários (Cd(II)-glifosato-manganita) em função do pH, sendo que a concentração da espécie ternária não varia em função do pH, mas a concentração da espécie binária glifosato-manganita diminui com o aumento do pH [RAMSTEDT, 2005].

5 CONCLUSÕES

A complexação do glifosato frente a alguns cátions divalentes da primeira série de transição foi investigada em solução e no estado sólido.

O monitoramento das reações em solução por espectroscopia eletrônica revelou que nas condições experimentais empregadas neste trabalho ocorre complexação.

No estado sólido, os compostos foram analisados por espectroscopia no infravermelho, nas faixas entre 4000-400 cm^{-1} e entre 400-150 cm^{-1} , mostrando que na maior parte dos casos os grupos carboxilato do glifosato se coordenam de forma monodentada, e ocorre também a coordenação dos grupos fosfonato e amino, e há indicação de moléculas de água participando da coordenação.

O acoplamento dos resultados obtidos a partir dos espectros vibracionais com resultados de CHN permite propor que o glifosato, nos complexos de níquel e cobre obtidos em estequiometria 1:1 e $\text{pH}=8,0$ se coordena de forma tetradentada, e no caso do complexo de cobre, só foi possível propor uma estrutura compatível com o CHN incorporando nitrato em sua estrutura.

Não foi possível propor estruturas a partir dos dados obtidos de CHN para os produtos das reações entre o glifosato e Co(II) , Zn(II) , Cu(II) em $\text{pH}=4,0$ e Ni(II) $\text{pH}=4,0$. Para os complexos de níquel em $\text{pH}=4,0$, comparando os resultados de IV com CHN, é possível sugerir que o complexos formado são o mesmo independente da estequiometria.

Os complexos de Ni(II) foram também estudados por análise térmica (TGA) e espectroscopia de absorção de raios-X usando radiação síncrotron (XAS). Os resultados de TGA indicam que há moléculas de água participando da coordenação. Os resultados obtidos a partir da simulação dos espectros de EXAFS concordam com as análises de espectroscopia vibracional, no sentido de que os complexos de Ni(II) obtidos em pH ácido são formados por apenas uma esfera de coordenação composta por seis átomos leves (O, N), e o complexo obtido em pH básico, com estequiometria 2:1, por outro lado, é formado por duas unidades, uma aniônica $[\text{Ni}(\text{glifosato})_2]^{2-}$ e uma catiônica $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Empregar novas condições de síntese, como sob microondas e em condições hidrotérmicas;
- Realizar tentativas de purificação dos complexos por cromatografia;
- Realizar estudos dos complexos de Cu(II) e Co(II) por EPR e estudos de magnetismo.

7 REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B.; **Heavy Metals in Soils**, New York, John Wiley, 1990.
- AMARANTE JR., O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L.. **Química Nova**, v.25, n. 4, p. 589-593, 2002.
- BARJA, B. C.; HERSZAGE, J.; AFONSO, M. S.; **Polyhedron**, 20, 1821, 2001.
- BOYD, A. S.; SOMMERS, L. E.; NELSON, D. W.; **Soil Sci. Soc. Am. J.**; 45, 1981
- CARDOSO, E. J. B. N.; TSAI, S. M.; NEVES, M. C. P. **Microbiologia do solo**, 341, 1992.
- CLARKE, T. E., RUDOLF, P. R., MARTELL, A. E., CLEARFIELD, A.; **Inorg. Chim. Acta**, 164, 63, 1989.
- COLPAS, G. J., et. al., **Inorg. Chem.** 30, 920, 1991.
- COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; **Química Nova**, v. 28, n. 6, 1038, 2005.
- DANIELE, P. G.; STEFANO, C. D.; PRENESTI, E., SAMMARTANO, S.; **Talanta**, 45, 425, 1997.
- DUBBIN, E. W.; SPOSITO, G.; ZAVARIN, M.; **Soil Sci.**, 9, 165, 2000.
- FARIAS, R. F.; **Química de Coordenação**, Ed. Átomo, 2005.
- GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S.; **Química Nova**, v. 29, n. 1, 105, 2006.
- GLASS, R. L.; **J. Agric. Food Chem.** 32, 1249, 1984.
- HAN, F. G.; LUO, H. Z.; YE, Q.; XIONG, R. G.; **Z. Anorg. Allg. Chem.**, 634, 1991, 2008.
- HEINEKE, D.; FRANKLLIN, S. J.; RAYMOND, K. N.; **Inorg. Chem.** 33, 2413, 1994.
- HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. John Wiley & Sons, 1987.
- JÓNA, E. **J Therm. Anal.** 34. 1053, 1988.
- KALIANNAN, P.; ALI, M. M. N.; SEETHALAKSHMI, T.; VENUVANALINGAM. P.; **J. Mol. Struct.** 618, 117, 2002.

KOBYLECKA, J.; PTASZYNSKI, B.; ZWOLINSKA, A.; **Monatsh. Chem.** 131,1, 2000.

MACÊDO, L. S.; MORRIL, W. B. B.; **Tecnol. & Ciên. Agropec.**, 2, 2008.

MARCZENKO Z. **Separation and spectrophotometric de termination of elements.** Ellis Horwood, Chichester, 1986.

MCBRIDE, M.; KUNG, K. H.; **Soil Sci. Soc. Am. J.** 53:1668, 1989.

MAZALI, I. O.; Notas de aula, Disponível em:: <http://lges.igq.unicamp.br> (acessado em dezembro de 2010)

MENELAOU, M.; DAKANALI, M.,; RAPTOPOULOU, C. P.; DROUZA, C.,; LALIOTI, N.,; SALIFOGLU, A.; **Polyhedron** 28, 3331, 2009.

MORILLO, E.,; UNDABEYTIA, T.,; MAQUEDA, C.,; RAMOS, A.,; **Chemosphere**, 40, 103, 2000.

NAKAMOTO, K., **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 5th John Wiley & Sons, New York, 1997.

PRATA, F.,; **Tese de Doutorado**, USP, 2002.

PRENESTI, E.,; GULMINI, M.,; **Ann. Chim**, 88, 591, 1988.

PTASZYNSKI, B.,; ZWOLINSKA, A.,; **Pol. J. Environ. Studies.**, 10, 257, 2001.

RAMSTEDT, M.,; BOSTRÖM, D.,; SJÖBERG, S.,; PERSSON, P.,; **Inorg. Chim. Acta** 357, 1185, 2004.

RAMSTEDT, M.,; NORGREN, C.,; SHEALS, J.,; SCHCHKAREV, A.,; BOSTRÖM, D.,; SJÖBERG, S.,; PERSSON, P.,; **Inorg. Chim. Acta** 285, 493, 2005.

REIS, A. C. M.,; **Dissertação de Mestrado**, PUC-RJ, 2010.

SAGATYS, D. S.,; DAHLGREN, C.,; SMITH, G.,; BOTT, R. C.,; WHITE, J. M.,; **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 19, 3404 2000.

SHEALS, J.,; PEARSSON, P.,; HEDMAN. B.,; **Inorg. Chem.**, 40, 4302, 2001.

SHOVAL, S.,; YARIV, S.,; **Agrochimica**, XXV, 5, 1981.

SILVA, A. M.; MERCÊ, A. L. R.; MANGRICH, A. S.; SOUTO, C. A. T.; FELCAMAN, J.; **Polyhedron**, 25, 1319, 2006.

SPRANKLE, P.; MEGGITT, W. F.; PENNER, D. **Weed Science**, v. 23, n. 3, p. 229-234, 1975.

SUBRAMANIAM, V.; HOGGARD, P. E.; **J. Agric. Food Chem.**, 36, 1326, 1988.

SUNDARAM, A.; SUNDARAM, K. M. S.; **J. Environ. Sci. Health, Part B**, 32, 583, 1997.

UNDABEYTIA, T., MORILLO, E., MAQUEDA, C., **J. Agric. Food Chem.** 50, 1918, 2002.

WANG, Y. J.; ZHOU, D. M.; SUN, R. J.; CANG, L.; HAO, X. Z.; **J. Hazard. Mater.** A137, 76, 2006.

ZOBIOLE, L. H. S.; OLIVEIRA, JR., R. S.; KREMER, R. J.; CONSTANTIN, J.; YAMADA, T.; CASTRO, C.; OLIVEIRA, F. A.; **Appl. Soil Ecol.**, 44, 176, 2010.