

Investigação do glifosato como ligante na formação de compostos de coordenação com Fe (II), Co(II) e Ni(II).

Nazareth F. da Fonseca (IC), Monique P. Duarte (IC), Marcelo H. Herbst (PQ)* herbst@ufrjr.br

Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR465, km07, Seropédica, RJ;

Palavras Chave: Glifosato, IV, complexação.

Introdução

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.¹ Os mecanismos de decomposição do glifosato no solo são motivo de debate, mas sabe-se que ocorre interação com íons e outras espécies químicas presentes no solo. Além disso, nosso interesse foi investigar a capacidade de coordenação do glifosato em função do pH e estequiometria. Foram preparados compostos a partir de soluções de Fe(II), Co(II) e Ni(II) e glifosato em pH 4,0 e 8,0, nas estequiometrias metal:glifosato, 1:1 e 1:2. Os produtos foram caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho.

Resultados e Discussão

Foram observadas mudanças de cor e solubilidade durante as sínteses, o que sugere a formação de complexos. Além disso, os pontos de fusão e os espectros IV dos produtos apresentaram diferenças pronunciadas frente ao ligante glifosato.

Tanto em estequiometria 1:1 como 1:2, as soluções apresentaram variação de cor, em pH 4,0 as cores bege, rosa e verde-claro e em pH 8,0 as cores castanha, roxa e verde-azulado, respectivamente para as reações com Fe(II), Co(II) e Ni(II). Os produtos são pouco solúveis em água e têm elevados pontos de fusão, em contraste com o glifosato, solúvel em água e p.f. 230°C.

A análise dos espectros de IV dos produtos revelou mudanças na comparação com o espectro IV do glifosato no estado sólido. No nível desta investigação, nossos esforços de interpretação foram concentrados nas regiões das bandas dos grupos carboxila/carboxilato e fosfonato.

Por exemplo, a banda em 1734 cm⁻¹, bastante intensa no espectro do glifosato, não é observada nos espectros dos complexos. Esta banda é atribuída ao estiramento C=O do grupo carboxila. No espectro dos produtos, por outro lado, são observadas duas bandas, em aproximadamente 1600 cm⁻¹ e 1400 cm⁻¹, ausentes no espectro do glifosato. Na literatura, estas bandas são atribuídas respectivamente aos estiramentos anti-simétrico e simétrico do grupo carboxilato (-COO⁻) do glifosato desprotonado. É também conhecido que o valor de $\Delta(\nu_{as}-\nu_s)$ das bandas atribuídas ao grupo carboxilato

indica diferentes modos de coordenação.² No caso específico dos compostos preparados neste trabalho, um valor de Δ próximo de 200 cm⁻¹ indicou coordenação monodentada. No que diz respeito à coordenação do grupo fosfonato, foi utilizada abordagem semelhante. O espectro IV do glifosato apresenta bandas características do grupo fosfonato em 1245, 1155 e 1092 cm⁻¹.³ Os espectros IV dos complexos preparados neste trabalho apresentaram também três bandas alargadas nesta região, em aproximadamente 1100, 1045 e 975 cm⁻¹ independentemente do pH de síntese. Segundo relatos da literatura, esse perfil é atribuído a participação do grupo fosfonato na coordenação dos metais.⁴ É interessante notar que, no nível da investigação realizada neste trabalho, não foi possível distinguir alterações significativas nesta região do espectro para os compostos preparados em diferentes valores de pH. Nesse sentido, há relatos na literatura sobre perfis de IV diferentes para diferentes pHs, tanto na região do grupo fosfonato como na região do grupo amina, sendo que esta última geralmente é mascarada pelas bandas do grupo carboxilato, dificultando sua atribuição.³

Conclusões

Ainda que não se possa concluir sobre as formas de coordenação do glifosato nas diferentes condições empregadas neste trabalho, ficou evidenciado pelos valores de Δ que o grupo carboxilato age sempre de forma monodentada, e ficou evidente a participação do grupo fosfonato na coordenação. Além disso, ficou demonstrada a possibilidade de obtenção de compostos de coordenação do glifosato com cátions divalentes de metais de transição, sistemas ainda pouco explorados quando comparados com os cátions trivalentes.

Agradecimentos

FAPERJ (APQ-1 E-26/110.744/2007)

¹ Amarante Jr, O. P.; Santos, T. C. R.; Brito, N. M.; Ribeiro, M. L. *Química Nova* **2002**, *25*, 589.

² Nakamoto, K.. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd Edn John Wiley & Sons, New York, **1978**.

³ Barja, B.C.; Herszage, J.; Afonso, M. S. *Polyhedron*, **2001**, *20*, 1821.

⁴ McBride, M.; Kung, K-H. *Soils Sci. Soc. Am. J.*, **1989**, *53*, 1668.