UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Estudos eletroquímicos da interação de íons metálicos com os pesticidas THIRAM e PICLORAM

Eliana Maíra Agostini Valle

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como requisito para obtenção do título de doutor em Ciências (Química Analítica).
Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado

São Carlos

2009

À minha grande e mais que verdadeira amiga e companheira, minha irmã Mara, que mesmo longe estamos cada vez mais unidas, devido ao apoio, amizade e cumplicidade que temos. Que me deu minha segunda família, Isabela minha linda sobrinha e meu cunhado Alexandre.

À minha mãe Ivete por todo apoio desde o começo da minha jornada, sendo seguramente o meu maior apoio.

Aos meus irmãos Marco e Raúl por estarem sempre na torcida.

Ao meu pai Raúl pelo grande desafio de querer sempre surpreendê-lo.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado pela oportunidade de trabalho em seu laboratório;
- Al Prof. Dr. José María Fernández Alvaréz por la oportunidad, dedicación y confianza durante los meses que estuve en su laboratorio;
- A Prof. Dr. Carolina Santamaría por la amistad y por los momentos dedicados con atención y paciencia;
- A Dr. Cristina Sola y Dr. Irene Esparza por la presencia en los momentos de adaptación en la Universidad de Navarra y en Pamplona, dedicando toda ayuda y amistad;
- Aos amigos de laboratório do GMEME: Inês, Jú, Oskumura, Claudia Breda, Gian, Katlin, Gustavo, Solange, Murilo, Soninha, Milena, Lídia, Marirah, Michele, Djenaine, Maria Inês, Sâmea, Diego, Kelly, Lívia, Picon e Osmair;
- A los amigos del laboratorio de la Universidad de Navarra, LICA: María, Raquel, Janire, Dani, Laura, Delia;
- Aos técnicos do GMEME: Marcelo Calegaro e João Tiengo;
- A los técnicos del laboratorio LICA: Blanca y Mariza;
- Ao técnico do CAQI, Maurinho;
- Às funcionárias da Pós Graduação: Andréia e Silvia;
- Aos amigos que fizeram do ambiente de trabalho e meus dias em São Carlos mais agradáveis: Crau Bobona, Andressinhazinha e Rafael;
- À amiga Dr. Andréa Malagutti pela amizade e companhia desde o início do meu doutorado;
- Ao amigo Dr. Roiorbinson por toda a ajuda;

- À grande amiga Luciana pela confiança e por saber que está sempre torcendo por mim;
- À minha grande e eterna amiga Kelly por sempre me ouvir e apoiar;
- Aos grandes e eternos amigos Salgado e Lincoln;
- Às minhas grandes surpresas durante meu estágio na Espanha, Mel e Tati. Confiança, amizade, cumplicidade, soube melhor o significado dessas palavras após contato com vocês;
- Ao meu namorado Marcel por fazer dos últimos meses os mais felizes, me proporcionando excelentes momentos ao seu lado;
- Ao CNPq pela bolsa concedida;
- A Capes pela bolsa PDEE concedida.

RESUMO

Neste trabalho foram estudados dois pesticidas que são bons exemplos de moléculas utilizadas como pesticidas. O fungicida Thiram, que apresenta em sua estrutura átomos de enxofre, e assim interage com uma gama de íons metálicos; e o herbicida picloram, que é um derivado piridínico, o qual apresenta um átomo de nitrogênio com pares de elétrons livres e capazes de formar ligações, e um grupamento ácido na posição 2 do anel também capaz de interagir com íons metálicos.

Com o intuito de se entender melhor como ocorre estas interações, realizou-se este trabalho onde observou-se a complexação dos pesticidas thiram e picloram com quatro íons metálicos previamente selecionados, zinco, cobre, cádmio e chumbo.

Os estudos de complexação foram realizados utilizando o método de voltametria de redissolução anódica em modo de pulso diferencial. Com esta técnica foram levantadas curvas de titulação de amostras contento os pesticidas, e a partir dos dados obtidos aplicou-se os cálculos de Langmuir e Scatchard obtendo assim os parâmetros de complexação desejados, como a constante de estabilidade condicional do complexo formado, K’, e a concentração de ligante que participa da reação de complexação em solução, $[L]_T$.

Para os complexos formados com o pesticida thiram foram encontrados valores altos para as constantes de estabilidade condicional, com Log K’ para Cu(Thi) 7,55; Pb(Thi) 7,82 e Cd(Thi) 6,41.

Para os complexos formados com o pesticida picloram foram encontrados os seguintes valores de Log K': para Zn(pic) 6,58; Cu(pic) 5,98 e Pb(Thi) 6,11.

A formação dos complexos foi confirmada por medidas espectroscópicas na região do ultravioleta vísivel e por voltametria cíclica e de pulso diferencial.

ABSTRACT

Nowadays, numerous pesticides are used in crops, agriculture, transport of seeds, among others. These pesticides are organic molecules that present functional groups in their structure which are capable of forming connections with metallic ions, which, whether naturally or by human intervention, are found in the soil.

These species enter in contact in the environment, and thus, they interact forming connections, giving form to the so called compound of coordination, or complex. The formation of these complexes can alter significantly the properties of both the pesticides and the metallic ions, being able to enhance toxic character, persistence and degradation.

In this work, two pesticides were chosen for being good examples of this type of molecule. The fungicide Thiram, which presents atoms of sulfur in its structure, and thus interact with a range of metallic ions; and the herbicide picloram, a derived pyridinic, which presents a nitrogen atom with pairs of free electrons and capable of forming binding, and an acid group in the position two of the ring, also capable of interacting with metallic ions.

In order to better understand how these interactions occur, this work focused where the complexation of pesticides thiram and picloram was observed with four metallic ions previously selected, zinc, copper, cadmium and lead.

Hence, a study of complexation was started using the method of Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry, in order to evaluate the occurrence of the complexation. For that, we counted on two tools very frequently used for the

evaluation of the metal-binding capacity of samples, namely, the linearization methods of Scatchard and Langmuir.

Titration curves of the samples containing the pesticide were obtained using the technique, and starting from the data, the calculations of Langmuir and Scatchard were applied in order to obtain two important parameters, stability conditional constant of the formed compound, K', as well as the ligand concentration that participates in the reaction complexation in solution, [L]T.

The data obtained with both pesticides were satisfactory, indicating the occurrence of complexes. However, it was observed that the interaction is larger between the fungicide thiram and the respective metals than with the herbicide picloram. The constants of conditional stability for the fungicide thiram are with LogK' between 6 and 7, while the same ones for the compounds formed between the herbicide picloram and the metallic íons are between 5 and 6.

To confirm the measures of anodic stripping voltammetry, spectroscopy measures were carried out in the area of the visible ultraviolet, as well as measures of cyclic voltammetry and of differential pulse.

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO 22

1.1 – ESTADO DA ARTE 22

1.2 – FUNGICIDA THIRAM 28

1.3 – HERBICIDA PICLORAM 31

1.4 – IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DOS METAIS 33

1.5 – MÉTODOS ANALÍTICOS 40

1.5.1 – Técnica de Voltametria de Redissolução 40

1.5.2 – Métodos de Linearização de Langmuir e Scatchard 46

1.6 – OBJETIVOS 47

2 – PARTE EXPERIMENTAL 50

2.1 – SOLVENTES 50

2.2 – REAGENTES QUÍMICOS 50

2.2.1 – Tampão acetato de sódio/ácido acético 50

2.2.2 – Fungicida Thiram e Herbicida Picloram 50

2.2.3 – Metais 51

2.3 – INSTRUMENTAÇÃO E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS 51

2.3.1 – Eletroquímica – Voltametria Cíclica (VC) e de Pulso Diferencial (PD) 51

2.3.2 – Experimentos de Titulação 52

2.3.3 – Tratamento dos Gráficos 53

2.3.4 – Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (Uv-Vis) 53

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 55

3.1 – ESTUDOS DE COMPLEXAÇÃO COM O FUNGICIDA THIRAM 55

3.1.1 – Estudos Voltamétricos do fungicida Thiram 55

3.1.2 – Estudos de Tempo de Complexação com o Fungicida Thiram 57

3.1.3 – Curvas de Titulação para a complexação com fungicida Thiram 61

3.1.3.1 – Íon metálico Zinco 61

3.1.3.2 – Íon metálico cobre 66

3.1.3.3 – Íon metálico chumbo 72

3.1.3.4 – Íon Metálico Cádmio 77

3.1.4 – Métodos de Linearização de Langmuir e Scatchard a partir das curvas de Titulação 81

3.2 – ESTUDOS DE COMPLEXAÇÃO COM O HERBICIDA PICLORAM 89

3.2.1 – Estudos Voltamétricos do Herbicida Picloram 89

3.2.2 – Estudos de Tempo de Complexação com o Herbicida Picloram 92

3.2.3 – Curvas de Titulação para a complexação com o herbicida Picloram 99

3.2.3.1 – Íon metálico Zinco 99

3.3.3.2 – Íon metálico Cobre 102

3.3.3.3 – Íon metálico chumbo 105

3.2.3.4 – Íon metálico Cádmio 108

3.2.4 – Métodos de Linearização de Langmuir e Scatchard a partir das curvas de Titulação 112

3.3 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS METAIS ESTUDADOS.....119

4 – CONCLUSÃO 126

4.1 – THIRAM 126

4.2 – PICLORAM 127

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1. Estruturas de alguns ditiocarbamatos utilizados como pesticidas. 29

Figura 1. 2. Estrutura molecular do fungicida Thiram 30

Figura 1. 3. Estrutura molecular do herbicida Picloram. 32

Figura 1. 4. Titulação da capacidade complexante de uma água natural.....43

Figura 3. 1. Voltamogramas de redissolução catódica por pulso diferencial do fungicida thiram sob eletrodo de gota de mercúrio. E_{dep}. = 0 V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15 mV, v = 20 mV s^{-1}.....57

Figura 3. 2. Voltamograma de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de Zinco com o fungicida thiram sob eletrodo de gota de mercúrio E_{dep} = -1,2V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; v = 20mV s^{-1}. 58

Figura 3. 3. Voltamograma de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de Cobre com o fungicida thiram sob eletrodo de gota de mercúrio. E_{dep} = -0,6V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; 20 mV s^{-1}. 59

Figura 3. 4. Voltamograma de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de Chumbo com o fungicida thiram sob eletrodo de gota de mercúrio. E_{dep} = -0,6V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; 20 mV s^{-1}. 60

Figura 3. 5. Voltamograma de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de Cádmio com fungicida thiram sob eletrodo de gota de mercúrio. E_{dep} = -0,9V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; 20 mV s^{-1}. 61

Figura 3. 6. Voltamogramas de Pulso Diferencial de uma solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de zinco. E_{dep} = -1,2 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Zn^{2+}: $1,5x10^{-7}$ a $3,7x10^{-6}$ mol L^{-1}.....63

Figura 3. 7. Curva de titulação para a solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de zinco. 64

Figura 3. 8. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico zinco e o fungicida thiram. Solvente Metanol. 65

Figura 3. 9. Voltamograma de Pulso Diferencial de uma solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de cobre. E_{dep} = -0,6 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Cu^{2+}: 0 a $3,6x10^{-6}$ mol L^{-1}. 67

Figura 3. 10. Voltamograma de Pulso Diferencial de solução de cobre $3x10^{-6}$ mol L^{-1} com adições sucessivas de thiram. 68

Figura 3. 11. Curva de titulação para a solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de cobre. 69

Figura 3. 12. Evolução da corrente do pico b da figura 3.10. 69

Figura 3. 13. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico cobre e fungicida thiram. Solvente etanol. 71

Figura 3. 14. Representação esquemática da clivagem da ligação S-S na superfície do eletrodo polarizado a -600 mV e da formação do complexo $Pb(DMDTC)_2$ na superfície do eletrodo. 73

Figura 3. 15. Voltamogramas de Pulso Diferencial de curvas selecionadas a partir de uma solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições

sucessivas de chumbo. E_{dep} = -0,6 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Pb^{2+}: 0 a 3,3x10^{-6} mol L^{-1}. 74

Figura 3. 16. Curva de titulação para a solução de thiram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de chumbo (pico a). 75

Figura 3. 17. Evolução da corrente do pico b da figura 3.14. 76

Figura 3. 18. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico chumbo e fungicida thiram. Solvente Metanol. 77

Figura 3. 19. Voltamograma de Pulso Diferencial de uma solução de thiram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de cádmio. E_{dep} = -1,2 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Cd^{2+}: 0 a 4,0x10^{-6} mol L^{-1}. 78

Figura 3. 20. Curva de titulação para a solução de thiram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de cádmio. 79

Figura 3. 21. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico cádmio e o fungicida Thiram. Solvente Metanol. 80

Figura 3. 22. Transformação de Langmuir para curva de titulação da solução de thiram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons cobre. 82

Figura 3. 23. Transformação de Scatchard para curva de titulação da solução de thiram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons cobre. 82

Figura 3. 24. Transformação de Langmuir para curva de titulação da solução de thiram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons chumbo. 83

Figura 3. 25. Transformação de Scatchard para curva de titulação da solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons chumbo. 84

Figura 3. 26. Transformação de Langmuir para curva de titulação da solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons cádmio.....85

Figura 3. 27. Transformação de Scatchard para curva de titulação da solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons cádmio.....85

Figura 3. 28. (A) Voltamograma Cíclico do herbicida picloram sob eletrodo de gota de mercúrio. v = 20 mV s^{-1}. (B) Voltamograma de redissolução catódica por pulso diferencial do herbicida picloram sob eletrodo de gota de mercúrio. E_{dep}. = 0 V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15 mV, v = 20 mV s^{-1}.....90

Figura 3. 29. Proposta de mecanismo de redução para o herbicida Picloram[76].....91

Figura 3. 30. Voltamogramas de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de Zinco com o herbicida picloram sob eletrodo de gota de mercúrio E_{dep} = -1,2V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; v = 20 mV s^{-1}. 93

Figura 3. 31. (A) Voltamogramas cíclicos com adições sucessivas de picloram em solução de zinco $1x10^{-4}$ mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio; (B) Voltametrias de Redissolução Anódica com adições sucessivas de picloram em solução de zinco $3x10^{-6}$ mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio.....94

Figura 3. 32. Voltamogramas de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de Cobre com o herbicida picloram

sob eletrodo de gota de mercúrio E_{dep} = -0,6V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; v = 20 mV s^{-1}. 95

Figura 3. 33. (A) Voltamogramas cíclicos com adições sucessivas de picloram em solução de cobre $1x10^{-4}$ mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio; (B) Voltametrias de Redissolução Anódica com adições sucessivas de picloram em solução de cobre $3x10^{-6}$ mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio. 96

Figura 3. 34. Voltamogramas de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de chumbo com o herbicida picloram sob eletrodo de gota de mercúrio E_{dep} = -0,6V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; v = 20mV s^{-1}. 97

Figura 3. 35. (A) Voltamogramas cíclicos com adições sucessivas de picloram em solução de chumbo $1x10^{-4}$ mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio; (B) Voltametrias de Redissolução Anódica com adições sucessivas de picloram em solução de chumbo $3x10^{-6}$ mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio. 97

Figura 3. 36. Voltamogramas de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de Cádmio com o herbicida picloram sob eletrodo de gota de mercúrio E_{dep} = -0,9V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; v = 20 mV s^{-1}. 98

Figura 3. 37. (A) Voltamogramas cíclicos com adições sucessivas de picloram em solução de cádmio $1x10^{-4}$ mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio; (B) Voltametrias de Redissolução Anódica com adições sucessivas de picloram em solução de cádmio $3x10^{-6}$ mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio. 99

Figura 3. 38. Voltamogramas de Pulso Diferencial de uma solução de picloram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de zinco. E_{dep} =

-1,2 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Zn^{2+}: 1,5x10^{-7} a 3,7x10^{-6} mol L^{-1}.....100

Figura 3. 39. Curva de titulação para a solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de zinco. 101

Figura 3. 40. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico zinco e o herbicida picloram. Solvente Metanol.....102

Figura 3. 41. Voltamograma de Pulso Diferencial de uma solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de cobre. E_{dep} = -0,6 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Cu^{2+}: 0 a 3,6x10^{-6} mol L^{-1}. 103

Figura 3. 42. Curva de titulação para a solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de cobre.....103

Figura 3. 43. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico cobre e o herbicida picloram. Solvente Metanol. 104

Figura 3. 44. Voltamogramas de Pulso Diferencial de curvas selecionadas de uma solução de picloram 1x10-6 mol L-1 em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de chumbo. E_{dep} = -0,6 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Pb^{2+}: 0 a 3,3x10^{-6} mol L^{-1}. 106

Figura 3. 45. Curva de titulação para a solução de picloram 1x10-6 mol L-1 em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de chumbo.....107

Figura 3. 46. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico chumbo e o herbicida picloram. Solvente Metanol .108

Figura 3. 47. Voltamograma de Pulso Diferencial de uma solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de cádmio. E_{dep} = -1,2 V;

v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Cd^{2+}: 0 a 4,0x10^{-6} mol L^{-1}. 109

Figura 3. 48. Curva de titulação para a solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de chumbo. 109

Figura 3. 49. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico cádmio e o herbicida picloram. Solvente Metanol...110

Figura 3. 50. Transformação de Langmuir para curva de titulação da solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons zinco. 112

Figura 3. 51. Transformação de Scatchard para curva de titulação da solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons zinco. 113

Figura 3. 52. Transformação de Langmuir para curva de titulação da solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons cobre. 114

Figura 3. 53. Transformação de Scatchard para curva de titulação da solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons cobre. 114

Figura 3. 54. Transformação de Langmuir para curva de titulação da solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons chumbo. 115

Figura 3. 55. Transformação de Scatchard para curva de titulação da solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons chumbo. 115

Figura 3. 56. Transformação de Langmuir e Scatchard para curva de titulação da solução de picloram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons cádmio.....117

Figura 3. 57. Voltamogramas de redissolução anódica por pulso diferencial dos metais utilizados sob eletrodo de gota de mercúrio. t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; v = 20 mV s^{-1}.....120

Figura 3. 58. Curva de calibração para o íon Zinco (II) em tampão acetato pH =4,0 com t_{dep} = 60s, E_{dep} = -1,2V; v = 20 mV s^{-1}. Concentração de Zn^{2+}: $1,5x10^{-7}$ a 1,6 $x10^{-6}$ mol L^{-1}. 121

Figura 3. 59. Curva de calibração para o íon Cobre (II) em tampão acetato pH =4,0 com t_{dep} = 60s, E_{dep} = -0,6V; v = 20 mV s^{-1}. Concentração de Cu^{2+}: $3,9x10^{-8}$ a $1,4x10^{-6}$ mol L^{-1}.....122

Figura 3. 60. Curva de calibração para o íon Chumbo (II) em tampão acetato pH =4,0 com t_{dep} = 60s, E_{dep} = -0,6V; v = 20 mV s^{-1}. Concentração de Pb^{2+}: de $2,0x10^{-9}$ a $5x10^{-7}$ mol L^{-1}. 123

Figura 3. 61. Curva de calibração para o íon Cádmio (II) em tampão acetato pH =4,0 com t_{dep} = 60s, E_{dep} = -0,9V; v = 20 mV s^{-1}. Concentração de Cd^{2+}: 0 a $1,5x10^{-6}$ mol L^{-1}. 123

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1. Potencias utilizados para a deposição dos metais.....52

Tabela 3. 1. Concentração de ligante complexado (Thiram) e constante de estabilidade condicional para os complexos formados de acordo com os métodos de linearização de Langmuir e Scatchard.....86

Tabela 3. 2. Concentração de ligante complexado (Picloram) e constante de estabilidade condicional para os complexos formados de acordo com os métodos de linearização de Langmuir e Scatchard. 116

Tabela 3. 3. Potenciais de pico dos íons metálicos estudados.....120

Tabela 3. 4. Valores de tangente para as curvas de calibração dos metais estudados e dos complexos Metal-Pesticida. 124

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – ESTADO DA ARTE

Devido à crescente demanda por alimentos, resultado do crescimento populacional cada vez mais intenso no mundo, aliado ao pouco aumento de áreas agrícolas produtivas, se fez necessário a utilização de produtos destinados a aumentar, cada vez mais, o rendimento das colheitas em todo o mundo. Assim, a utilização de substâncias conhecidas como pesticidas tem se tornado uma prática comum e descontrolada em todos os tipos de plantações. Pesticidas são substâncias que evitam a perda de eficiência nas plantações e, após a colheita, no armazenamento de alimentos combatendo organismos que competem por este insumo, como ratos, insetos, fungos, plantas daninhas etc. Para combatê-los, existem então, os herbicidas, inseticidas, fungicidas, raticidas etc.

Os pesticidas são extensivamente aplicados para proteger plantas de doenças, ervas daninha, insetos etc, e, geralmente entram em contato com o solo onde sofrem uma variedade de transformações que resultam em um padrão complexo de metabólitos. Essas substâncias, no solo, continuam a ser mais estudados do que qualquer outro contaminante ambiental, devido ás proporções de sua utilização. Existe também um aumento de interesse nos seus produtos de transformação por poderem estar presentes em níveis mais elevados no solo do que o próprio pesticida[1]. O grande problema que se observa é que estas substâncias são muito tóxicas, prejudicando tanto o meio ambiente como a qualidade de vida do ser humano e de suas criações.

Na maioria das vezes, os produtores, e até mesmo os técnicos, se preocupam apenas com a eficiência do herbicida em eliminar as plantas daninha e o custo do tratamento. Pouca importância é dada ao comportamento do herbicida no ambiente. Porém, é de conhecimento que alguns dos herbicidas mais utilizados apresentam longo período residual no solo, podendo causar danos a culturas subseqüentes, ou a culturas muito sensíveis a resíduos desses produtos, quando se utiliza a matéria orgânica proveniente de áreas tratadas com esses herbicidas[2].

A atividade biológica de um herbicida é função da absorção, da translocação, metabolismo e suscetibilidade da planta a este herbicida. Portanto, a dose de um herbicida requerida para o controle de plantas daninha varia em função da espécie, do estágio de desenvolvimento da planta e de sua atividade metabólica no momento da aplicação[2].

Embora os pesticidas sejam aplicados a plantas e solo no controle de pragas, eles podem também afetar as propriedades do solo, microorganismos e hospedeiros presentes. Esses efeitos normalmente têm pouco efeito no crescimento da planta e geralmente trazem benefícios, porém, ocasionalmente, eles podem causar uma redução temporária em seu crescimento da planta. Foi demonstrado que sob certas condições, alguns pesticidas podem predispor a planta ao aumento de doenças[3].

É importante se conhecer o efeito de cada pesticida nas propriedades química e biológica do solo, além de se entender os fatores que influenciam a persistência e decomposição dos mesmos no solo e seus efeitos nos microorganismos presentes. Se entendermos esses fatores, essas substâncias podem ser usadas sem a obtenção de solos inférteis, alimentos contaminados,

redução de porcentagem de colheita, que são resultado do acúmulo excessiva de resíduos tóxicos no ambiente causando efeitos colaterais prejudiciais[3].

Muitas moléculas orgânicas são usadas como pesticidas e, dessa forma, são muito encontrados no meio ambiente. Geralmente essas moléculas apresentam grupos funcionais capazes de se ligar a íons metálicos formando complexos. Esses novos compostos formados podem alterar propriedades tanto dos íons metálicos presentes no solo como dos pesticidas, em relação à sua toxicidade, a persistência no solo e os efeitos no corpo humano.

Devido à grande preocupação quanto à toxicidade desses complexos formados no ambiente e seus efeitos no corpo humano é que se tem interesse em estudá-los, podendo se entender os tipos de interações que ocorrem, bem como a possibilidade de identificá-los no solo, água ou alimentos. Dessa forma alguns autores se empenharam em estudar a interação entre pesticidas muitos utilizados no ambiente e os metais presentes naturalmente no mesmo, como cobre e zinco.

O glifosato [N-(fosfonometil)glicina], é um herbicida bem conhecido e muito utilizado na agricultura, o qual apresenta em sua estrutura química três grupos funcionais capazes de interagir com metais de transição: o grupo amina, carboxilato e o fosfonato[4]. Esse herbicida apresentou a formação de complexos com o íon metálico Cu(II), estudada por medidas de calorimetria e ultravioleta visível[4], por voltametria de redissolução anódica[5] e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho[6].

A atrazina (2-cloro-4-etilamina-6-isopropilamino-1,3,5-triazina), um herbicida triazina seletivo muito utilizado no controle de ervas daninhas em culturas de milho, cana de açúcar, abacaxi e em outras plantas e também em áreas não agricultoras[7], foi estudada quanto a sua capacidade de interação com íons metálicos. Devido ao

grande uso das s-triazinas, a sua habilidade em formar complexos em solução com diferentes íons metálicos foi muito estudado, principalmente por métodos potenciométricos ou polarográficos. Decock *et al.*[8] descreveu o estudo da complexação de íons Cu(II) com várias triazinas-herbicidas e também relatou a formação de um complexo ternário Cu(II)-prometona-D-glucosamina[9]. Também foi descrito a habilidade de complexação da atrazina e de seus produtos de degradação com os íons metálicos Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II), utilizando o método de titulação voltamétrica e polarográfica de um íon metálico com um ligante e vice-versa com eletrodo de mercúrio e de pasta de carbono. Neste estudo só se observou a formação de compostos de coordenação com o íon metálico Cu(II)[10]. Esta mesma interação também foi estudada por medidas de extração líquido-líquido sinergística, as quais mostraram uma forte interação entre as espécies, sendo possível a determinação desses complexos bem como as constantes sinergísticas dos mesmos[11].

Foi observado também a interação entre o íon metálico Hg^{2+} e o pesticida Demeton S[12]. Este estudo foi realizado utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de $^{1}\{H\}$ e $^{31}\{P\}$. Encontrou-se que esta interação entre o íon Hg(II), um ácido mole de Lewis, e o Demeton S tende a ser uma função forte da especiação aquosa de Hg^{2+}, e que a ligação entre Hg^{2+} e Demeton S não envolve a ligação central P=O e sim os dois átomos de enxofre o qual estabiliza a molécula de pesticida.

Gaggelli *et al.*[13] investigaram a formação de complexo entre íons Cu(II) e o pesticida amitraz. O amitraz é um acaricida e inseticida eficaz no controle de uma variedade de ácaros e insetos. Essa investigação foi realizada com o auxílio da

técnica de ressonância magnética nuclear ^{1}H, onde foi encontrada a formação de complexos estáveis em um tipo de estequiometria 1:1.

Além disso, foi observado que a administração de amitraz com sulfato de cobre (II) aumenta significativamente sua eficiência. Esse estudo foi realizado utilizando quimiluminescência[14]. A emissão do amitraz é realçada em presença de pequenas quantidades de H_2O_2. Quando em presença de íons cobre (II) a quimiluminescência é inibida, consistente com a formação de complexos cobre-amitraz, já evidenciados *in vitro*. Os resultados sugeriram a possibilidade de uma proteção do amitraz pelos íons cobre o qual pode dar origem a um aumento na toxicidade do mesmo.

O complexo formado entre íons metálicos Cu(II) e o herbicida Imazapyr, ácido 2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-2-imidazolin-2-il)nicotínico, foi estudado em solução aquosa por técnicas espectroscópicas e potenciométricas[15]. Imazapyr atua como uma molécula quelante e é eficiente sobre uma grande escala de pH. O sítio ativo quelante em meio ácido envolve doadores fracos, ou seja, os nitrogênios do anel piridínico e do imidazol. Em meio neutro, o sítio lactâmico do anel imidazolinona é desprotonado e assim forma complexos pentacoordenados pela ligação do nitrogênio do anel imidazol e do nitrogênio do anel piridínico.

Também foi evidenciado a formação de complexos entre o herbicida Imazapyr e os íons metálicos Co(III), Mn(II), Co(II) e Ni(II)[16]. Foram relatados estruturas cristalográficas dos complexos imazapyr-Co(III) e imazapyr-Mn(II).

As técnicas tradicionais para estudos de formação e estabilidade de complexos são técnicas espectroscópicas (IR, UV-Vis, EPR, RMN, Difração de Raio-X etc.). Porém, as técnicas eletroquímicas também podem ser eficientes para o mesmo fim, sendo utilizadas para investigar, por meio do comportamento do

potencial de pico ou de meia-onda, e pela corrente de pico a formação de complexos.

Técnicas eletroanalíticas têm sido aplicadas para a determinação de muitos elementos. Entre essas técnicas, as diferentes aproximações instrumentais são primordiais devido à seletividade e ao baixo limite de detecção da maioria dos procedimentos analíticos voltamétricos. Vantagens adicionais para medidas em águas naturais são:

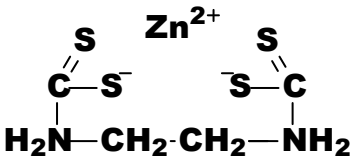
- Não é necessária nenhuma separação preliminar;
- O risco de contaminação é mínimo;
- É possível a distinção entre diferentes estados redox;
- A determinação e os limites de detecção de muitos dos metais mais freqüentemente estudados são muito favoráveis[17].

Para medidas rotineiras em muitos tipos de matrizes, entre elas águas naturais, o método de voltametria cíclica utilizando eletrodo de mercúrio é muito usado. Eletrodos de gota de mercúrio são especialmente confiáveis devido a sua reprodutibilidade ser muito maior do que eletrodos sólidos. Em particular, procedimentos utilizando voltametria de redissolução anódica em modo de pulso diferencial, com eletrodo gotejante de mercúrio (HMDE), ou um eletrodo de filme fino de mercúrio rotatório (TMFE) mostram grande eficiência em muitas aplicações[17].

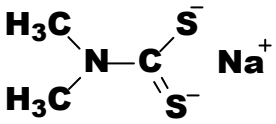
1.2 – FUNGICIDA THIRAM

Os ditiocarbamatos (DTC) são importantes compostos organossulfurados que possuem uma grande variedade de aplicações na agricultura como fungicidas, bem como em outras áreas. Deste modo, os DTC's formam o principal grupo de fungicidas usado para controlar cerca de 400 tipos de agentes patológicos em mais de 70 colheitas[18].

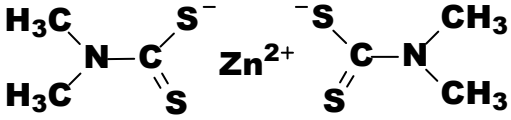
Devido à capacidade de se ligarem a íons metálicos, os DTCs podem agir como inibidores de enzimas tendo um profundo efeito no sistema biológico humano, dessa forma são muito utilizados na medicina e na agricultura. A atividade biológica dos ditiocarbamatos é aumentada quando eles estão na forma de sais com metais pesados[19]. Um sério problema associado ao crescente uso dos mesmos como fungicida é o acúmulo de resíduos destes em alimentos. Esses resíduos são altamente móveis e se lixiviados para a água apresentam alto grau de periculosidade. Dessa forma, esses resíduos devem ser estudados quanto à sua persistência e acumulação[19]. Alguns dos fungicidas da classe dos ditiocarbamatos mais utilizados são o thiram (tetrametiltiuram), dibam (dimetil ditiocarbamato de sódio), ziram (bis(ditiometilcarbamato) de zinco), nabam (bis(ditiocarbamato)etileno de disódio), maneb (bis(ditiocarbamato)etileno de manganês), zineb (bis(ditiocarbamato)etileno de zinco), ferbam (tris(dimetilditiocarbamato de ferro). Alguns desses compostos utilizados formam quelatos com metais (Figura 1.1).



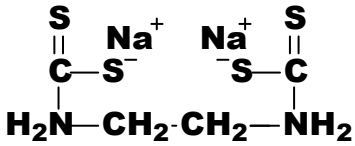
Zineb



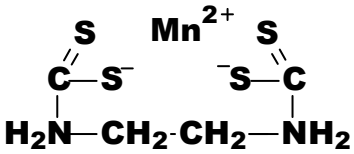
Dibam



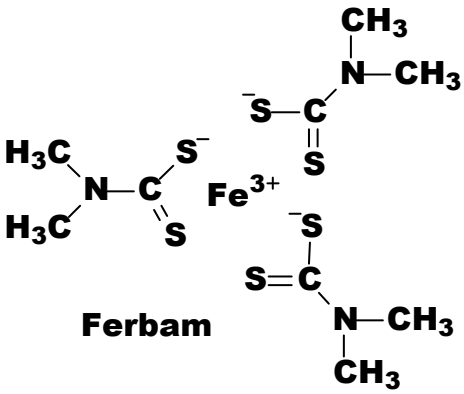
Ziram



Nabam



Maneb



Ferbam

Figura 1. 1. Estruturas de alguns ditiocarbamatos utilizados como pesticidas.

O thiram (Figura 1.2) é um fungicida comum da família dos N,N-dialquiltiocarbamatos, um grupo de compostos usado no controle de uma variedade de doenças em colheitas de campo, frutas, verduras[20], sementes, cereais e também na armazenagem e transporte de colheitas[21].

Esse fungicida é prejudicial ao ambiente e após sua aplicação, processos físico-químicos como desorção/adsorção e outros fenômenos químicos e biológicos podem ocorrer. Existem relatos sobre os efeitos adversos no sistema hepático, no

sistema reprodutivo e no processo de desenvolvimento[21]. A persistência desse composto no solo é motivo de grande preocupação, e muitos pesquisadores desenvolveram métodos confiáveis para a determinação dos mesmos em uma variedade de matrizes usando técnicas diferentes: extração em fase sólida acoplada à cromatografia gasosa ou espectrômetro de massas[22], HPLC[23], fluorescência[24], espectrofotometria[25] e técnicas eletroquímicas[26].

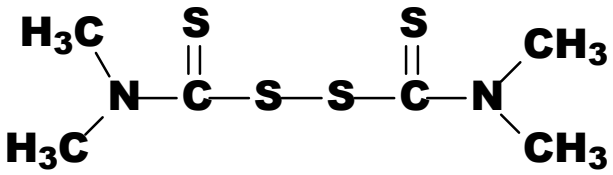


Figura 1. 2. Estrutura molecular do fungicida Thiram.

Uma importante característica do thiram é formar fortes complexos metálicos[27] e esta habilidade levou à comercialização de pesticidas que incluem íons metálicos em sua formulação, como o Ziram e o Ferbam que são análogos ao Thiram, porém com átomos de zinco e ferro, respectivamente[28].

Essa interação entre íon metálico-pesticida é uma importante característica, considerando que esta interação pode modificar a toxicidade do composto dependendo da labilidade do complexo formado. A toxicidade pode aumentar, diminuir ou permanecer inalterado[29]. Foi observado que a administração oral de pesticidas de dimetilditiocarbamatos ou thiram junto com níquel resulta no aumento de níveis de metal em vários órgãos dos ratos, em comparação com animais que

somente ingeriram níquel[29]. Assim como quando em combinação com cádmio, aumenta o nível de metal no cérebro[30].

1.3 – HERBICIDA PICLORAM

O objetivo de muitos grupos de pesquisa é o estudo do comportamento eletroquímico de muitos herbicidas e pesticidas, entre eles o picloram, cuja estrutura é derivada do ácido picolínico. O mecanismo de redução do ácido picolínico é assunto de dúvidas e controvérsias. Uma vez que esse composto é visto como uma estrutura padrão de muitos herbicidas, o estudo de seu mecanismo de redução pode ajudar a entender o mecanismo de redução de muitos herbicidas piridínicos. Devido a isso existe um grande número de estudos envolvendo derivados do ácido picolínico[31,32,33].

As estruturas e as propriedades de complexos metálicos com algumas piridinas carboxiladas tem sido extensivamente estudadas[34,35,36]. Esses tipos de estruturas são compostos biologicamente ativos, como por exemplo, o picolinato (2-piridina carboxilato) é um dos metabólitos do triptofano. Este ligante é hábil a quelar íons Al^{3+}, um agente neurotóxico do sistema biológico, e dessa forma é muito utilizado para capturar íons Al^{3+} do ambiente a fim de evitar seu acúmulo em humanos. O nicotinato e o isonicotinato foi assunto para muitos estudos como compostos com valores nutricionais[34].

Picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico) é um herbicida seletivo comumente usado em combinação com outros herbicidas em um controle anual no combate a ervas daninhas de folhas largas nas culturas de cana-de-açúcar, milho,

sorgo, dentre outras[37]. É um importante componente da família das piridinas e é um potente e efetivo regulador do crescimento de plantas. Sua alta atividade é atribuída a sua estrutura química, o qual apresenta átomos de cloro, a grande mobilidade e a certa resistência à degradação biológica[38].

O Picloram é considerado um herbicida pouco tóxico, porém com longa persistência no solo, podendo permanecer ativo por até 20 meses. Esta persistência é desejada quando as culturas são feitas por longo período de tempo na mesma área, mas torna-se preocupante quando há rotação de culturas, como por exemplo, soja, feijão, amendoim, tomate, que são susceptíveis a ação do picloram[38].

O nível máximo de contaminação de picloram em água potável é 0,5 mg L^{-1}, como proposto pelo EPA, Agência de Proteção Ambiental, USA. Exposição humana a altos níveis de pesticida pode causar danos ao sistema nervoso central, perda de peso, fraqueza e diarréia. Além disso, o picloram é o pesticida mais persistente da família dos clorobezoícos, onde cerca de 10-30% da quantidade aplicada em culturas no Canadá foram detectadas após um ano de sua aplicação[39].

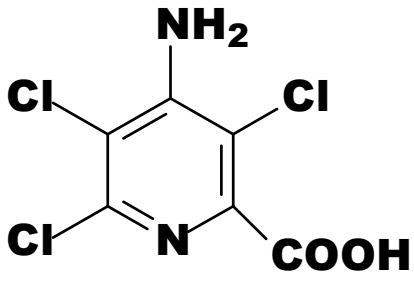


Figura 1. 3. Estrutura molecular do herbicida Picloram.

A funcionalidade do ácido piridinacarboxilato é conhecida como forte ligante coordenante para íons metálicos. As conseqüências da coordenação de íons metálicos pelo picloram, em relação às implicações bioquímicas para a atividade do herbicida, a princípio não é óbvio. Sua mobilidade pode ser maior ou menor. Dependendo da labilidade do complexo formado, sua toxicidade pode ser diminuída, aumentada ou não afetada[40].

1.4 – IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DOS METAIS

Os seres humanos são expostos naturalmente a baixas concentrações de metais através da água ou de alimentos, porém essa faixa de concentração tem aumentado devido a atividades humanas, agricultoras e industriais[41]. A contaminação por metais pesados em ambientes agrícolas pode vir da precipitação atmosférica, das formulações de pesticidas, da contaminação por fertilizantes químicos e da irrigação com água de pouca qualidade. Um risco de contaminação alimentar pode ocorrer quando íons metálicos se acumulam nos tecidos das plantas em concentrações que ameacem a saúde dos seres humanos ou animais que se alimentam dessa colheita[42,43].

Metais pesados em nível de traços são considerados um dos principais poluentes do meio ambiente. Substâncias tóxicas e persistentes aumentam com a ação direta da atividade humana. Em particular, a rápida difusão de metais pesados no ambiente necessita de uma determinação a níveis muito baixos, pois esses elementos tendem a se concentrar em todas as matrizes envolvidas, como alimentos, causando efeitos danosos, e em alguns casos, irreversíveis ao homem.

Dessa forma, deve-se ter uma atenção redobrada em relação à qualidade de vida humana, principalmente em se tratando de sua dieta. Sabe-se que elementos traços têm um papel importante na nutrição humana. A quantidade deles varia muito em relação ao corpo humano, sendo uns em pouca quantidade essenciais à vida, enquanto outros, mesmo em baixa concentração, são extremamente tóxicos. Vegetais e frutas são essenciais na dieta humana, sendo importante a determinação de metais pesados presentes nos mesmos[44].

Os metais Mn, Cu, Fe, Zn e o não metal Se são considerados elementos traços devido à sua essencialidade em baixas concentrações nos humanos. As atividades biológicas do Cu, Fe, Mn e Se são fortemente associados à presença de elétrons desemparelhados, os quais participam de reações redox. Em sistemas biológicos esses metais estão principalmente ligados a proteínas, formando as metaloproteínas. Muitos desses metais em metaloproteínas fazem parte do sistema enzimático, tendo funções estruturais e de armazenamento, ou usam a proteína para serem transportadas a determinado sítio no organismo[41].

Em humanos Mn, Fe, Cu, Zn e Se desempenham papel importante para manter a saúde humana. Deficiência de algum desses elementos levam a condições patológicas indesejáveis que podem ser prevenidas ou revertidas por suplementação adequada, porém essa suplementação deve ser cuidadosa uma vez que ultrapassando a concentração necessária para realizar suas funções biológicas podem ter efeitos tóxicos[41].

O zinco é considerado um micronutriente essencial que exerce funções importantes ao organismo. Está presente em enzimas, o qual participa do processo de mobilização hepática da vitamina A e atua no crescimento e maturação sexual, funções imunológicas, dentre outras. O zinco só é absorvido passivamente no

duodeno e jejuno no teor de 10 a 40% da ingestão oral. Após liberar-se dos alimentos, forma complexos com ligantes endógenos e exógenos, como a histidina, ácido cítrico e ácido picolínico. Dessa forma, passa para a corrente sangüínea por transporte ativo e combina-se com albumina e aminoácidos no teor de 55% e com macroglobulinas no teor de 40%, não se destinando a uso metabólico. Sua excreção é feita via urinária e é armazenado principalmente no fígado. Sua deficiência provoca retardo no crescimento, falta de apetite, lesões cutâneas e alterações de comportamento, enquanto que quando em excesso provoca náusea, vômitos, cefaléia e deficiência de cobre[45].

As principais ameaças a saúde humana por metais pesados estão relacionadas em grande maioria a exposição aos metais cádmio, chumbo, arsênio e mercúrio. Esses metais são muito estudados quanto aos seus efeitos à saúde humana, e embora se saiba dos seus efeitos adversos, a exposição ao homem vem aumentando, principalmente em países menos desenvolvidos[46].

O cádmio e o chumbo são metais conhecidos pela sua toxicidade, podendo estar presentes até em materiais cerâmicos, como copos, pratos, e dessa forma entrar em contato com alimentos[47].

Compostos de cádmio são principalmente usados em baterias recarregáveis de níquel-cádmio. As emissões de cádmio aumentaram drasticamente no século XX, em grande parte devido a produtos que contenham este metal não serem recicláveis. O cigarro é uma principal fonte de exposição de cádmio em fumantes, em não fumantes os alimentos são quem desempenham este papel. Essa exposição pode afetar a saúde a baixos níveis de concentração, afetando o funcionamento dos rins e possivelmente afetando os ossos. Dessa forma, medidas devem ser tomadas

a fim de diminuir a exposição humana ao íon metálico cádmio e assim diminuir os efeitos danosos que causam a saúde[46].

De modo geral, a exposição a mercúrio se dá através de alimentos, principalmente peixe que é grande fonte de metilmercúrio, e amalgama dentário. Normalmente a população não corre risco significativo à saúde por metilmercúrio, apenas em populações onde o consumo de peixe é alto podem atingir níveis no sangue que estão associados a um baixo risco de danos neurológicos em adultos[46].

A exposição a chumbo normalmente é feita através do ar e de alimentos em igual proporção. Durante o século passado a exposição de chumbo ao ar causou uma poluição considerável, principalmente pela emissão de chumbo provinda da gasolina. Crianças são particularmente susceptíveis a exposição ao chumbo devido à alta absorção gastrointestinal e a barreira permeável de sangue-cérebro. Os níveis no sangue de crianças devem ser reduzidos abaixo do nível aceitável, pois estes podem sofrer efeitos neurotóxicos mesmo a baixas concentrações de chumbo[46].

A exposição a arsênio é principalmente através de alimentos e água. A exposição por longo tempo a arsênio em água potável está relacionada principalmente ao aumento do risco em câncer de pele, mas também está relacionada a outros tipos de câncer, bem como a outras lesões da pele. A exposição por inalação pode levar a câncer de pulmão[46].

Traços de íons metálicos podem ser envolvidos em numerosos processos químicos, bioquímicos e físicos, governando assim sua especiação e dessa forma sua mobilidade e sua disponibilidade biológica. Em águas naturais, uma variedade de moléculas pode formar complexos com íons metálicos dissolvidos. Dependendo da sua concentração e do grau de complexação, o metal pode ser tóxico para organismos vivos[48]. Esses agentes complexantes podem ser orgânicos ou

inorgânicos e a combinação entre eles é de especial interesse em relação ao impacto ambiental de traços de metais[49]. Assim o processo de sorção e/ou complexação entre cátions e agentes complexantes tem papel importante na mobilidade do metal e transporte em águas e solos.

A especiação de um metal é importante para determinar sua reatividade. A especiação química do cobre em águas naturais tem sido extensivamente estudada devido à presença e importância do mesmo para o organismo[50]. Esses estudos podem ajudar na quantificação e entendimento das transformações desses metais em três formas principais na fase dissolvida, (1) o íon metálico livre hidratado, (2) complexos inorgânicos, e (3) complexos orgânicos. Entre essas três formas, foi observado que o íon metálico hidratado é biodisponível e tóxico ao fitoplancton, enquanto os complexos orgânicos e inorgânicos não são biodisponíveis a organismos[51].

A disponibilidade biológica e a toxicidade de muitos íons metálicos em águas naturais são reduzidas por complexação com substâncias húmicas. Exposição de peixes a águas ácidas contendo Al(III), com e sem substâncias húmicas, demonstrou uma redução significativa de distúrbios fisiológicos na presença de substâncias húmicas. Foi demonstrado que cerca de 90% do alumínio total estava ligado a matéria orgânica. Estudos semelhantes foram realizados com outros metais em nível de traço. Muitos ligantes, como substâncias orgânicas presentes na água, substratos, sólidos suspensos, ou sítios reativos no próprio organismo, são potenciais competidores para íons metálicos livres, modificando assim a captação dos metais bem como sua toxicidade. A toxicidade de metais em nível de traço é então melhor avaliada pela concentração de metal livre ao invés da sua concentração total[52].

Diante da grande necessidade de se entender melhor o que ocorre com pesticidas quando em presença de íons metálicos e vice-versa, foi iniciado este estudo, onde foram selecionados dois pesticidas de classes distintas e quatro íons metálicos com diferentes características.

Pesticidas são moléculas orgânicas que apresentam grupos funcionais em sua estrutura e dessa forma são capazes de formar ligações resultando nos chamados complexos, ou compostos de coordenação. Como bons exemplos deste tipo de molécula, foram selecionados dois pesticidas bem conhecidos e muito utilizados, o fungicida Thiram e o herbicida Picloram. O picloram apresenta um nitrogênio piridínico com um par de elétrons livres e um grupo ácido, os quais são capazes de formar ligações estáveis com íons metálicos. O thiram, com estrutura bem diferente do picloram, apresenta átomos de enxofre, que são átomos com grande densidade eletrônica, e dessa forma se tornam bons ligantes para uma grande variedade de metais de transição.

Os metais selecionados neste trabalho foram o zinco, cobre, cádmio e chumbo. Pode-se dividir esses metais em duas classes opostas, uma formada por íons metálicos que são essenciais à vida humana, como o cobre e o zinco, e outra com íons que são extremamente tóxicos ao homem mesmo em pequenas quantidades, como o cádmio e o chumbo.

Todas estas espécies, seja por intervenção do homem ou de modo natural, estão presentes no meio ambiente os quais entram em contato, interagindo e formando compostos que podem modificar suas propriedades. Essas modificações podem ser muito prejudiciais tendo efeitos danosos ao ambiente e consequentemente ao homem.

O pH escolhido para realizar este estudo foi o 4,0, uma vez que a grande maioria dos solos agrícolas brasileiro apresenta alta acidez (pH $H_20 < 5,5$), sendo um dos principais motivos responsáveis pela baixa produtividade das culturas[53, 54]. O pH exerce também uma forte influência na dinâmica do cobre no solo. Ambientes ácidos determinam uma maior mobilidade do metal, enquanto condições de pH acima de 6 favorece a sua retenção, principalmente em solos com elevado grau de intemperização, onde os grupos funcionais da superfície dos componentes coloidais são, na sua maioria, pH-dependentes (oxo-hidróxidos de ferro e alumínio)[55].

Como visto anteriormente, as técnicas mais utilizadas para este tipo de estudo são técnicas espectroscópicas e cromatográficas. Porém as técnicas eletroquímicas também podem ser muito eficientes a partir da avaliação do deslocamento de potencial de pico e da diminuição da corrente de pico. Uma dessas técnicas muito utilizadas para o estudo de complexação em diversas matrizes é a Voltametria de Redissolução.

Voltametria de redissolução anódica e catódica são técnicas altamente sensíveis para a determinação de uma gama de compostos orgânicos e inorgânicos que formam sais insolúveis com o mercúrio. A aplicação da Voltametria de Redissolução Catódica, VRC, é menos utilizada quando comparado com a Voltametria de Redissolução Anódica, VRA, principalmente pelo interesse da utilização de VRA na determinação e especiação de metais em amostras ambientais, mas também pelas dificuldades experimentais encontradas por muitos autores na utilização da VRC[56].

As reações envolvidas na superfície do eletrodo são fundamentalmente diferentes para as técnicas de VRA e VRC e podem ser representadas por:

VRA $$M^{n+} + ne^- \underset{redissolução}{\overset{deposição}{\rightleftharpoons}} M(Hg)$$

VRC $$A^- + Hg \underset{redissolução}{\overset{deposição}{\rightleftharpoons}} HgA + ne^-$$

1.5 – MÉTODOS ANALÍTICOS

1.5.1 – Técnica de Voltametria de Redissolução

A técnica de voltametria de redissolução anódica é uma técnica extremamente sensível para se quantificar e avaliar uma grande variedade de metais com baixos limites de detecção. Sua sensibilidade notável é alcançada por um passo de pré-concentração, onde o metal é acumulado no eletrodo de trabalho.[57]

Esta técnica consta de uma deposição catódica, onde se aplica um potencial negativo para que o analito seja reduzido e depositado sobre a superfície do mercúrio.[58] Durante a etapa de deposição a solução é agitada para provocar um fluxo de íons metálicos em direção à superfície do eletrodo. O tempo de deposição varia de acordo com a concentração de metais presentes, indo desde poucos segundos (concentrações mais altas de metais), até 15 minutos (concentrações mais baixas). Em seguida deixa-se a solução em repouso por 20 a 30 segundos sob o mesmo potencial (etapa de descanso). Essa etapa tem por objetivo conseguir uma

distribuição uniforme do metal depositado sobre a superfície do eletrodo. Após esta etapa o metal depositado é redissolvido (oxidado), obtendo-se um pico anódico.

A voltametria de redissolução anódica é uma técnica muito aplicada na determinação da constante de estabilidade condicional do metal (K') e sua capacidade complexante (CC) em água, parâmetro este relacionado à habilidade de um sistema em complexar metais pesados.[59] É provavelmente a técnica eletroquímica mais utilizada para o estudo de complexação de metais nas águas naturais, sendo utilizada por diversos autores[50,60].

A determinação da constante de estabilidade e da concentração de complexos do tipo M-L utilizando a técnica de Voltametria de Redissolução Anódica por Pulso Diferencial (DPASV) se dão pela titulação de ligantes presentes na amostra. Isso se faz adicionando o metal de estudo e medindo a corrente de oxidação do metal depositado. O metal adicionado forma amalgama com o mercúrio, e assim realiza-se a medida da dissolução do metal depositado sobre ele.

O método de titulação de uma amostra para o estudo de complexação baseia-se na idéia fundamental que somente as espécies de metal inorgânico (o metal que é dissociado do complexo rapidamente, M') podem ser reduzidas e acumuladas no eletrodo durante o processo de deposição. Isso pelo fato de que os complexos formados apresentam constantes de dissociação tão altas em relação ao seu tempo de permanência na camada de difusão do eletrodo, que são cineticamente lábeis, e, portanto detectáveis como espécies eletroativas. Já de forma contrária, os complexos fortes formados são inertes à técnica ASV devido à dissociação ocorrer fora da camada de difusão (constantes de velocidade de dissociação $< 0,1\ s^{-1}$)[58].

A titulação da amostra consta de sucessivas adições de alíquotas de uma solução padrão do íon metálico de interesse. O íon metálico adicionado reage com excesso de ligante L presente em solução. Cada íon metálico tem um tempo de reação próprio, desta forma, deve-se deixar a solução em repouso por um período de tempo necessário (específico de cada íon metálico) para que o sistema se reequilibre após sua adição.

O íon metálico é adicionando até atingir altas concentrações, para que ao final da titulação se tenha um excesso de íons livres. Desta forma, ao se plotar o gráfico de corrente de pico (i_p) *vs* concentração do íon metálico adicionado serão encontradas duas regiões distintas. Uma curva de titulação típica consta de duas partes, e pode ser observada na Figura 1.4. A primeira região (1) corresponde à existência de ligante livre em solução, onde todo o íon metálico presente será complexado, apresentando baixa resposta eletroquímica relacionado ao íon metálico livre. Com as sucessivas adições do íon metálico, os agentes complexantes se encontram saturados passando a existir um excesso de metal livre em solução. Essa situação corresponde à segunda região do gráfico (2).

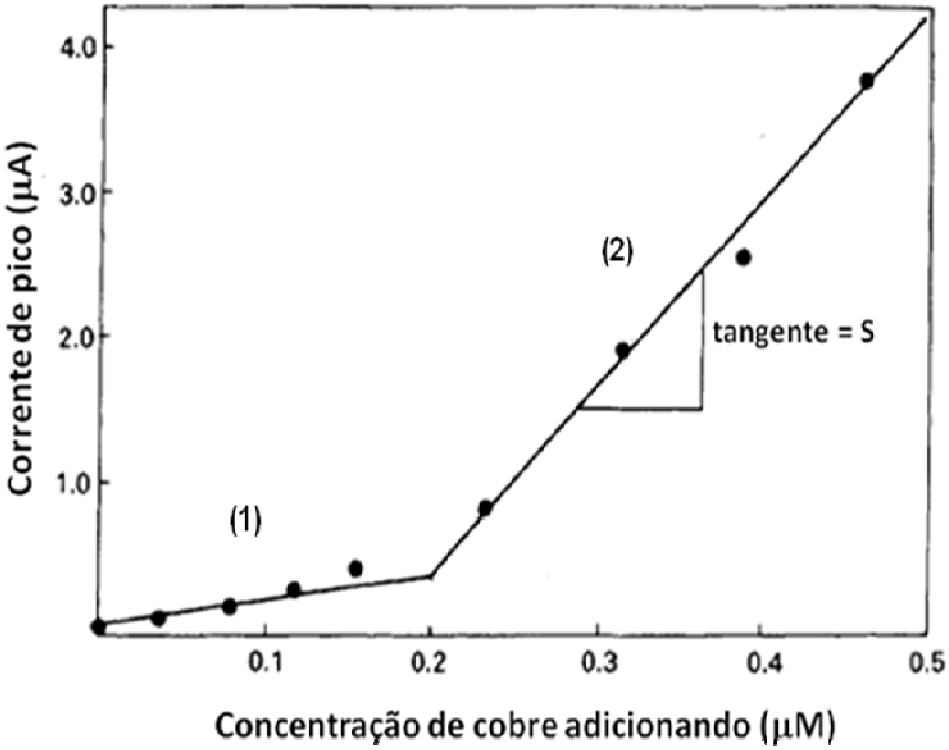


Figura 1. 4. Titulação da capacidade complexante de uma água natural.[61]

Após cada adição, a concentração de metal lábil, [M'], presente em solução pode ser determinada a partir do pico de oxidação do metal eletrodepositado.

[M'] é o íon metálico liberado pelo ligante em favor do mercúrio na escala de tempo do experimento. A equação para esta reação pode ser vista da seguinte maneira:

$$\boldsymbol{M' + Hg \rightarrow M(Hg)^0} \qquad \textbf{(1)}$$

Em solução, [M'] é determinado pela relação entre a intensidade da corrente de pico, i_p, com a tangente da última parte da curva de titulação, S, denominada sensibilidade (Figura 1.4).

$$[M'] = \frac{i_p}{S} \quad \textbf{(2)}$$

Dessa forma, a concentração de metal complexado em solução, ML, pode ser calculada da seguinte equação:

$$[ML] = [M]_T - [M'] \quad \textbf{(3)}$$

Onde $[M]_T$ é a concentração total de metal presente.

Com o aumento das adições de íon metálico à solução, o sinal anódico aumenta, uma vez que o ligante presente em solução já está complexado e existe um excesso de íon metálico livre. A partir desse ponto, uma marcante mudança na forma da curva de titulação ocorre, nos fornecendo assim a estequiometria possível para esse complexo.

A expressão para essa reação de complexação é dada por:

$$M' + L \rightleftharpoons ML \quad \textbf{(4)}$$

Sendo a constante de estabilidade do complexo formado, $K = \frac{[ML]}{[M'][L]}$, estando K relacionada com a constante termodinâmica verdadeira K^*, pela seguinte relação:

$$K = K^* \frac{\gamma_M \gamma_L}{\gamma_{ML}} \quad \textbf{(5)}$$

onde γ_i são os coeficientes de atividade de cada espécie i.

Definindo:

$$[\boldsymbol{M'}] = [\boldsymbol{M}] + \sum_{\boldsymbol{i}}[\boldsymbol{MX_i}]$$

Onde [M'] define-se como a concentração condicional do metal

$$[\boldsymbol{L'}] = [\boldsymbol{L}] + \sum_{\boldsymbol{n}}[\boldsymbol{H_n\,L}] + \sum_{\boldsymbol{j}}[\boldsymbol{M_jL}]$$

Sendo [L'] a concentração condicional de L (concentração total de ligante livre)

$$\boldsymbol{\alpha_M} = \frac{[\boldsymbol{M'}]}{[\boldsymbol{M}]_{\boldsymbol{T}}}$$

α_M é a concentração de [M'] em relação a $[M]_T$.

$$\boldsymbol{\alpha_L} = \frac{[\boldsymbol{L'}]}{[\boldsymbol{L}]_{\boldsymbol{T}}}$$

α_L como a concentração de [L'] em relação a $[L]_T$.

Combinando as expressões anteriores, obtemos:

$$\boldsymbol{K} = \frac{[\boldsymbol{ML}]}{[\boldsymbol{M'}][\boldsymbol{L'}]}\boldsymbol{\alpha_M\alpha_L} \longrightarrow \boldsymbol{K'} = \frac{[\boldsymbol{ML}]}{[\boldsymbol{M'}][\boldsymbol{L'}]} = \frac{\boldsymbol{K}}{\boldsymbol{\alpha_L\alpha_M}}$$

Onde K' é a constante de estabilidade condicional (em relação ao metal inorgânico) medida sob condições específicas (pH, força iônica, íons competidores).

A partir da concentração total do íon metálico (metal adicionado) e dos dados obtidos da curva de titulação, [M'], pode-se calcular a concentração de ligante e a constante de estabilidade condicional, K', utilizando os métodos de linearização de Langmuir e Scatchard.

1.5.2 – Métodos de Linearização de Langmuir e Scatchard

O método de Langmuir consiste na representação gráfica do quociente de $[\boldsymbol{M'}]/[\boldsymbol{ML}]$ versus $[\boldsymbol{M'}]$**.** A partir da reta obtida, pode-se calcular os parâmetros $[L]_T$ e $K'_{ML,}$ da seguinte relação:

$$\frac{[\boldsymbol{M'}]}{[\boldsymbol{ML}]} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{K'}[\boldsymbol{L}]_{\boldsymbol{T}}} + \frac{[\boldsymbol{M'}]}{[\boldsymbol{L}]_{\boldsymbol{T}}} \qquad \textbf{(6)}$$

Sendo $\boldsymbol{y} = \boldsymbol{A} + \boldsymbol{Bx}$;

$$\boldsymbol{A} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{K'}[\boldsymbol{L}]_{\boldsymbol{T}}} \quad \boldsymbol{e} \quad \boldsymbol{B} = \frac{\mathbf{1}}{[\boldsymbol{L}]_{\boldsymbol{T}}}$$

No método de Scatchard, a representação gráfica se dá pelo quociente de $[\boldsymbol{ML}]/[\boldsymbol{M'}]$ versus $[\boldsymbol{ML}]$. A obtenção dos parâmetros $[L]_T$ e $K'_{ML,}$se calcula da seguinte relação:

$$\frac{[\boldsymbol{ML}]}{[\boldsymbol{M'}]} = \boldsymbol{K'}[\boldsymbol{L}]_{\boldsymbol{T}} - \boldsymbol{K'}[\boldsymbol{ML}] \quad \textbf{(7)}$$

Sendo $\boldsymbol{y} = \boldsymbol{A} + \boldsymbol{Bx}$;

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{K'}[\boldsymbol{L}]_{\boldsymbol{T}} \quad \boldsymbol{e} \quad \boldsymbol{B} = -\boldsymbol{K'}$$

Essa metodologia tem sido muito utilizada por vários autores na especiação de metais em diversas matrizes como solos[49], águas naturais[62,59] e amostras de vinho[63].

1.6 – OBJETIVOS

Assim, neste trabalho, temos por objetivo avaliar a interação entre as moléculas de pesticidas e íons metálicos selecionados. Os pesticidas selecionados foram o fungicida thiram e o herbicida picloram, e os metais foram o zinco, cobre, cádmio e chumbo.

Para alcançar este objetivo utilizou-se o método de voltametria de redissolução anódica em modo de pulso diferencial. Com esta técnica foram levantadas curvas de titulação para as soluções contendo pesticidas, adicionando o metal de interesse à solução.

A partir das curvas de titulação levantadas, foram aplicados os métodos de linearização de Langmuir e Scatchard e dessa forma foi possível obter os parâmetros de complexação desejados, a constante de estabilidade condicional do complexo formado, K’, e a concentração de ligante que participa da reação, [L].

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – SOLVENTES

Todos os solventes utilizados foram suprapuros da marca Merck.

Para a preparação das soluções foi utilizada água deionizada pelo sistema de purificação da Millipore Inc. Milli-Q®. Foi utilizado ácido nítrico, Merck PA, 5% para limpeza de todo o material.

2.2 – REAGENTES QUÍMICOS

2.2.1 – Tampão acetato de sódio/ácido acético

O tampão acetato foi preparado com ácido acético glacial, suprapuro, Merck, e acetato de sódio dihidratado Merck.

A solução tampão acetato preparada foi ajustada para pH = 4,0, concentração de 0,05 mol L^{-1} em água destilada e deionizada.

Os solventes Metanol e Etanol foram adquiridos da marca J. T. Baker.

2.2.2 – Fungicida Thiram e Herbicida Picloram

Os pesticidas utilizados foram o fungicida Thiram (tetrametiltiuram), da marca Serv Chem e o herbicida Picloram utilizado foi o da marca Sigma-Aldrich. As

soluções padrão dos pesticidas utilizadas para a realização das medidas foram preparadas numa concentração de $5x10^{-3}$ mol L^{-1} em etanol.

2.2.3 – Metais

Os íons metálicos selecionados nesse trabalho foram zinco, cobre, chumbo e cádmio. Foram utilizadas soluções padrão dos íons metálicos selecionados em meio de em ácido nítrico da marca Merck.

2.3 – INSTRUMENTAÇÃO E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.3.1 – Eletroquímica – Voltametria Cíclica (VC) e de Pulso Diferencial (PD)

Medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato galvanostato da Autolab® PGSTAT12 (Ecochemie. B.V., Utrecht, Netherlands) conectado a um Metrohm® (Herisau, Switzerland) 663VA equipado com um eletrodo de gota de mercúrio estático (SMDE) de tamanho de gota mínimo. O sistema de eletrodo utilizado foi um arranjo convencional de três eletrodos, com um contra-eletrodo de carbono vítreo, eletrodo de referência de Ag/AgCl (3 mol L^{-1} KCl) e eletrodo de trabalho mercúrio multimode Metrohm®.

2.3.2 – Experimentos de Titulação

Os experimentos para a obtenção das curvas de titulação foram realizados utilizando o método de voltametria de redissolução anódica em modo de pulso diferencial. As medidas foram realizadas em meio de solução tampão acetato 0,05 mol L^{-1}, pH = 4,0.

Para obtenção das curvas de titulação, utilizou-se o método de adição padrão. Titulou-se a solução de pesticida em uma concentração de $1x10^{-6}$ mol L^{-1}, adicionando alíquotas de solução dos íons metálicos até se obter excesso dos mesmos em solução.

As concentrações das soluções estoque dos íons metálicos adicionados a solução de pesticida foram as seguintes: 1ppm ($1,53x10^{-5}$ mol L^{-1}) para Zn^{2+}, 1 ppm ($1,57x10^{-5}$ mol L^{-1}) para o Cu^{2+}, 3 ppm ($1,45x10^{-5}$ mol L^{-1}) para o Pb^{2+} e 2 ppm ($1,78x10^{-5}$) mol L^{-1} para o Cd^{2+}.

As medidas experimentais utilizadas para os metais foram: tempo de deposição = 60s sob agitação de 3000 rpm, tempo de equilíbrio 20s, amplitude de pulso 50 mV, velocidade 25 mV s^{-1}. Os potencias dos metais foram:

Tabela 2. 1. Potencias utilizados para a deposição dos metais

Metal	**E_{dep} (V)**
Zn(II)	-1,2
Cu(II)	-0,6
Pb(II)	-0,6
Cd(II)	-0,9

Os gráficos das curvas de titulação foram obtidos plotando a corrente de pico versus concentração do metal adicionado.

2.3.3 – Tratamento dos Gráficos

As constantes de estabilidade condicional dos complexos, bem como a concentração de ligante que participa da reação, foram avaliadas por procedimentos gráficos, sendo submetidos a este tratamento empregando-se o programa da Microcal Origin® 7.5.

2.3.4 – Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (Uv-Vis)

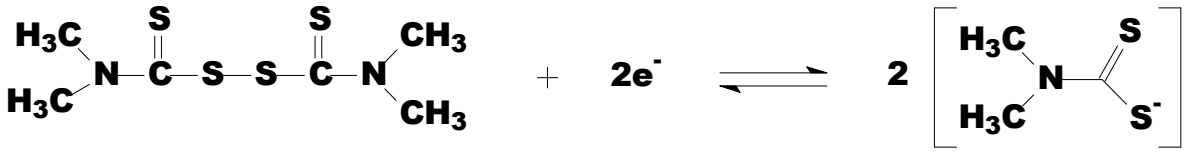
Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Cary, 5G, UV-Vis-NIR da Varian®, realizadas no Instituto de Química de São Carlos, na Central de Análises Químicas (CAQI). As medidas foram feitas a partir de soluções de $1x10^{-2}$ mol L^{-1} para os íons metálicos e diluição das soluções estoque do pesticidas de $1x10^{-2}$ mol L^{-1}.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – ESTUDOS DE COMPLEXAÇÃO COM O FUNGICIDA THIRAM

3.1.1 – Estudos Voltamétricos do fungicida Thiram

Os experimentos voltamétricos para o fungicida thiram, cujos resultados voltamétricos são apresentados na Figura 3.1, se mostraram semelhantes aos estudos já descritos na literatura[64], em que se tem a transferência de dois elétrons (redução) na clivagem da ligação -S-S-. Ocorre a quebra catalítica da molécula de thiram na superfície da gota de mercúrio, resultando em duas moléculas de ($(CH_3)_2NCS_2^-$), de acordo com a seguinte reação:



Este processo de clivagem da ligação S-S por superfícies metálicas segue um mecanismo comum observado para os metais Hg e Ag, devido à alta afinidade do ditilcarbamato (DTC) por esses metais, como estudado por espectroscopia Raman[65]. Este processo também foi observado em superfícies de eletrodo de Au por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, voltametria cíclica e microscopia de varredura de tunelamento[66].

Levando em consideração a grande afinidade de DTC pelo mercúrio, a clivagem da ligação S-S na superfície da gota é fortemente favorecida de acordo com a reação acima[67].

Espera-se que esta reação seja catalisada na superfície do eletrodo, onde o mercúrio reage rapidamente com o R – S - S – R de acordo com:

$$DMDTC(S)-(S)DMDTC + Hg^{o} \rightleftharpoons Hg(DMDTC)_2$$

Em seguida, $Hg(DMDTC)_2$ é rapidamente reduzido:

$$Hg(DMDTC)_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons Hg^{o} + 2DMDTC^{-}$$

Diante do exposto, os experimentos de Voltametria de Pulso Diferencial do fungicida Thiram, apresentaram dois picos catódicos, sendo o menos negativo (-0,33 V) dependente da concentração do fungicida, enquanto o mais negativo (-0,53 V) é independente da concentração. O pico em -0,33 V é um pico controlado por difusão enquanto a onda em -0,53 V é uma onda típica de adsorção correspondendo à redução de thiram adsorvido na superfície do eletrodo[64].

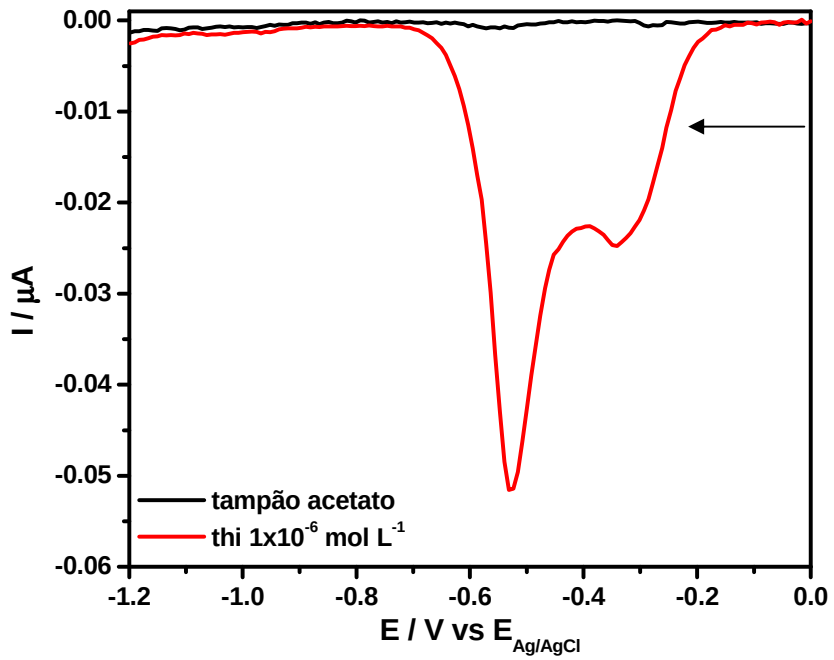


Figura 3. 1. Voltamogramas de redissolução catódica por pulso diferencial do fungicida thiram sob eletrodo de gota de mercúrio. E_{dep}. = 0 V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15 mV, v = 20 mV s^{-1}.

3.1.2 – Estudos de Tempo de Complexação com o Fungicida Thiram

Uma vez analisada a resposta eletroquímica do fungicida thiram, deu-se início à investigação da interação entre os íons metálicos selecionados e o pesticida.

A formação do complexo thiram-metal pode seguir uma cinética lenta ou rápida, dependendo do íon metálico envolvido na reação. Dessa forma, foi necessário avaliar o tempo de complexação para cada metal antes das medidas eletroquímicas de titulação.

Foi adicionada à célula eletroquímica uma concentração de $2x10^{-6}$ mol L^{-1} do íon metálico, em tampão fosfato pH = 4,0, e excesso do pesticida, $8x10^{-6}$ mol L^{-1}, para garantir a total complexação do metal.

De modo geral, foi necessário um tempo de cinco minutos para não mais se observar modificações na resposta voltamétrica do pico do íon metálico livre. Apenas para o íon zinco não foi observado tal alteração.

A partir dos voltamogramas apresentados na Figura 3.2 para o tempo de complexação do íon metálico zinco com o fungicida thiram, pode-se observar que mesmo após 60 minutos de reação não ocorre nenhuma alteração no pico do íon metálico livre, porém se observa o surgimento de um novo pico em valores mais positivos. O não consumo do pico do íon metálico livre a princípio pode sugerir que não ocorra interação entre as espécies em solução, por outro lado o surgimento de um novo pico indica que uma nova espécie está sendo formada.

Diante disso, foi estipulado um tempo de 30 minutos para a estabilização e formação do complexo nas subseqüentes medidas, os quais possibilitaram um melhor entendimento do que ocorre entre essas duas espécies em solução.

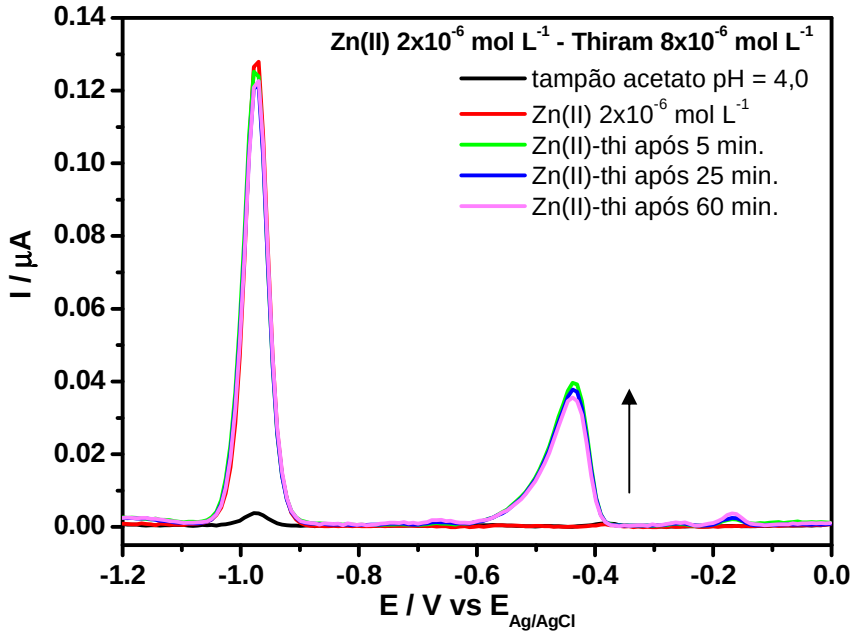


Figura 3. 2. Voltamograma de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de Zinco com o fungicida thiram sob eletrodo de gota de mercúrio E_{dep} = -1,2V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; v = 20mV s^{-1}.

Para os demais íons metálicos estudados observou-se uma rápida interação entre os mesmos e o fungicida thiram.

Para o íon metálico cobre observou-se rápida interação com o fungicida em poucos minutos (Figura 3.3). Nota-se que logo após a adição do fungicida à célula eletroquímica, observa-se o desaparecimento total do pico do íon livre, sugerindo uma cinética rápida de formação de complexo e uma boa afinidade entre ambos em solução.

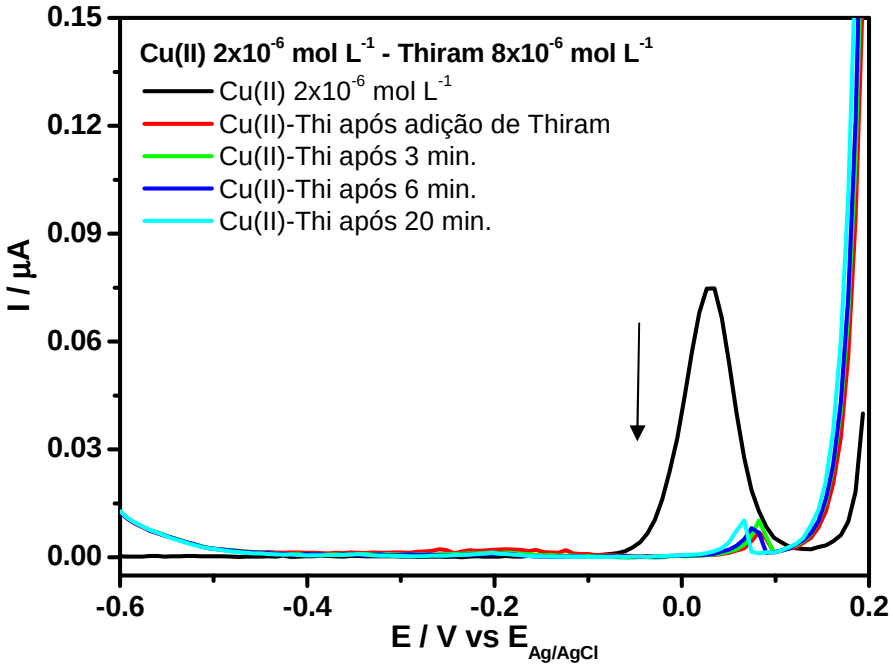


Figura 3. 3. Voltamograma de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de Cobre com o fungicida thiram sob eletrodo de gota de mercúrio. E_{dep} = -0,6V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; 20 mV s^{-1}.

Para o íon metálico chumbo, observou-se que a interação ocorre de forma rápida, onde logo após a adição de thiram tem-se a diminuição do pico do íon livre. Porém não se tem um consumo total do metal, como observado para o íon metálico cobre. Além da diminuição do pico do íon livre, observou-se ainda o surgimento de

um novo pico em potenciais mais positivos, sendo mais um indício da formação do complexo.

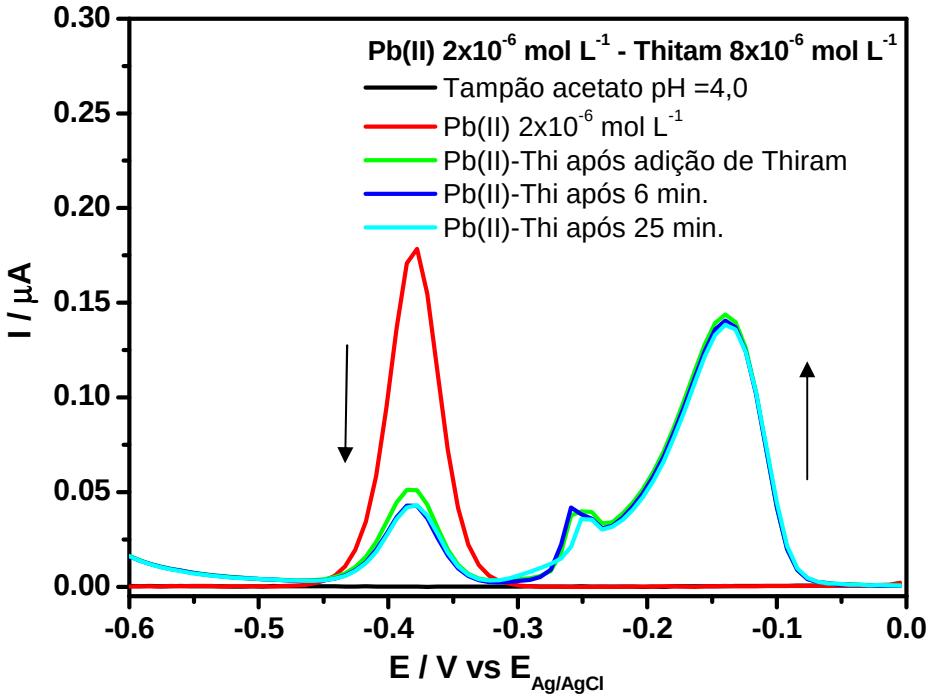


Figura 3. 4. Voltamograma de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de Chumbo com o fungicida thiram sob eletrodo de gota de mercúrio. E_{dep} = -0,6V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; 20 mV s^{-1}.

No estudo com o íon metálico cádmio, notou-se uma fraca interação entre o metal e o fungicida, como visto nos voltamogramas da Figura 3.5. Mesmo após 30 minutos de reação, ocorre apenas uma pequena diminuição no pico do íon livre, o qual nos indica pouca afinidade entre as espécies em solução.

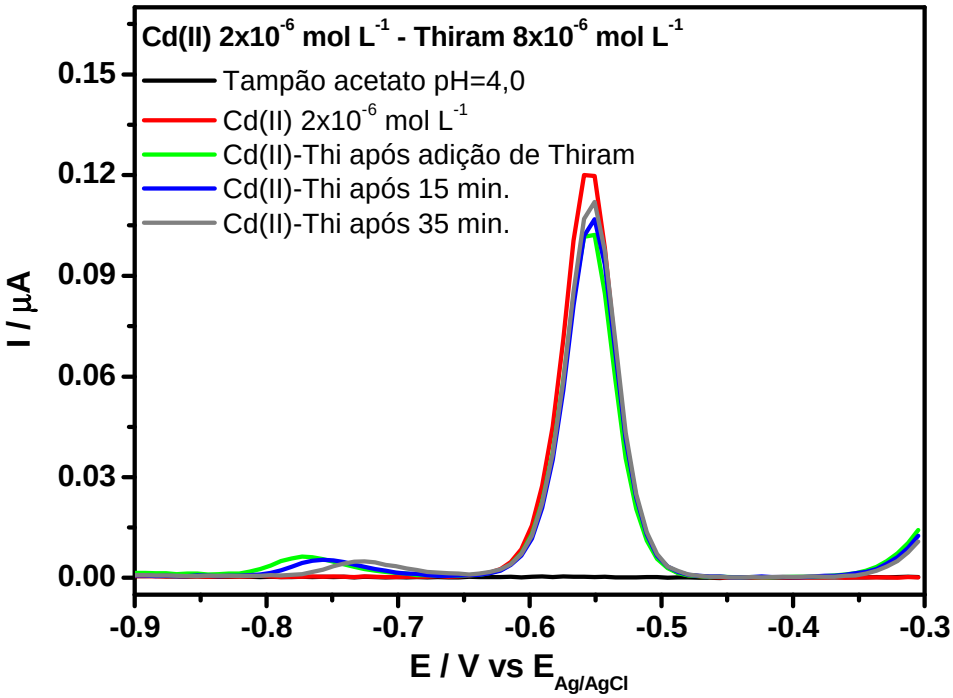


Figura 3. 5. Voltamograma de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de Cádmio com fungicida thiram sob eletrodo de gota de mercúrio. E_{dep} = -0,9V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; 20 mV s^{-1}.

Dessa forma para os últimos três metais apresentados foi estipulado um tempo de cinco minutos de reação.

3.1.3 – Curvas de Titulação para a complexação com fungicida Thiram

3.1.3.1 – Íon metálico Zinco

A partir dos estudos preliminares deu-se início à investigação do tipo de interação que ocorre entre os íons metálicos e o fungicida thiram.

As curvas de titulação foram realizadas utilizando o método de adição padrão, onde foram adicionadas alíquotas sucessivas dos íons metálicos à solução de thiram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão fosfato pH = 4,0.

Uma vez ocorrida à interação entre o íon metálico e os pesticidas em solução, sua análise se dará pela corrente de redissolução do metal amalgamado, visto que este foi depositado no eletrodo de mercúrio da solução contendo ligante. Quando comparadas com a resposta obtida em solução livre de ligante, a resposta voltamétrica deverá ser diferente, dependendo da afinidade do ligante pelo metal. Dessa maneira, se o metal for totalmente retido pelo pesticida em solução, não poderá amalgamar com o eletrodo de mercúrio, e, consequentemente, nenhuma resposta eletroquímica será registrada, ou pelo menos sua magnitude será diminuída. Com o aumento da concentração de íons metálicos em solução, a capacidade complexante do meio diminui com os sítios do ligante saturados, e assim, o pico de redissolução do íon metálico começa a se desenvolver. A partir daí, um gráfico de corrente de pico *vs* concentração de metal adicionado mostrará dois segmentos diferentes, com tangentes diferentes, sendo o segundo com valor de tangente maior e similar ao encontrado para o metal em solução livre de ligante.

As medidas realizadas para o íon metálico zinco (Figura 3.6) só comprovaram o que foi visto anteriormente, em que se observa uma pequena variação na curva de titulação (Figura 3.7) com crescimento linear da zona onde se tem excesso de ligante até a zona de excesso de metal. Como foi utilizado um tempo de equilíbrio de 30 minutos entre cada medida, devido à cinética lenta do zinco, notou-se essa região de transição acentuada até o final da curva não podendo tirar muitas informações a partir dela.

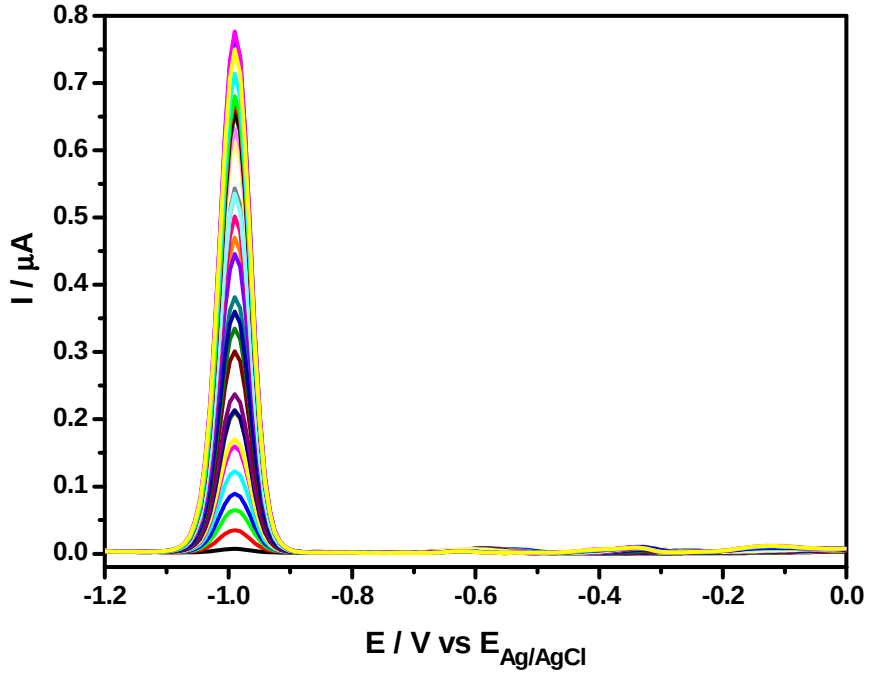


Figura 3. 6. Voltamogramas de Pulso Diferencial de uma solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de zinco. E_{dep} = -1,2 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Zn^{2+}: $1,5x10^{-7}$ a $3,7x10^{-6}$ mol L^{-1}.

Porém, mesmo não havendo uma quebra acentuada na curva de titulação, observa-se alguma alteração na reta quando se tem uma concentração equimolar entre o íon metálico e do fungicida presente em solução, podendo ser indício de uma estequiometria 1:1.

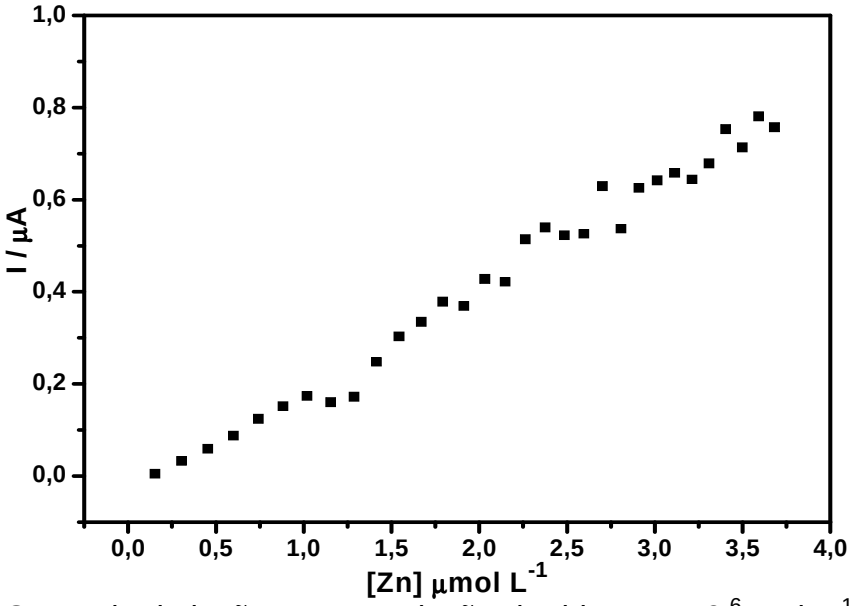


Figura 3. 7. Curva de titulação para a solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de zinco.

Com a finalidade de entender melhor o que ocorre entre os metais selecionados e os pesticidas estudados, e, para assim corroborar com as medidas eletroquímicas, foram realizadas medidas espectroscópicas para observar a formação dos complexos propostos. A Figura 3.8 mostra o gráfico de espectroscopia na região do ultravioleta visível para a possível formação do complexo entre o íon metálico zinco e o fungicida thiram.

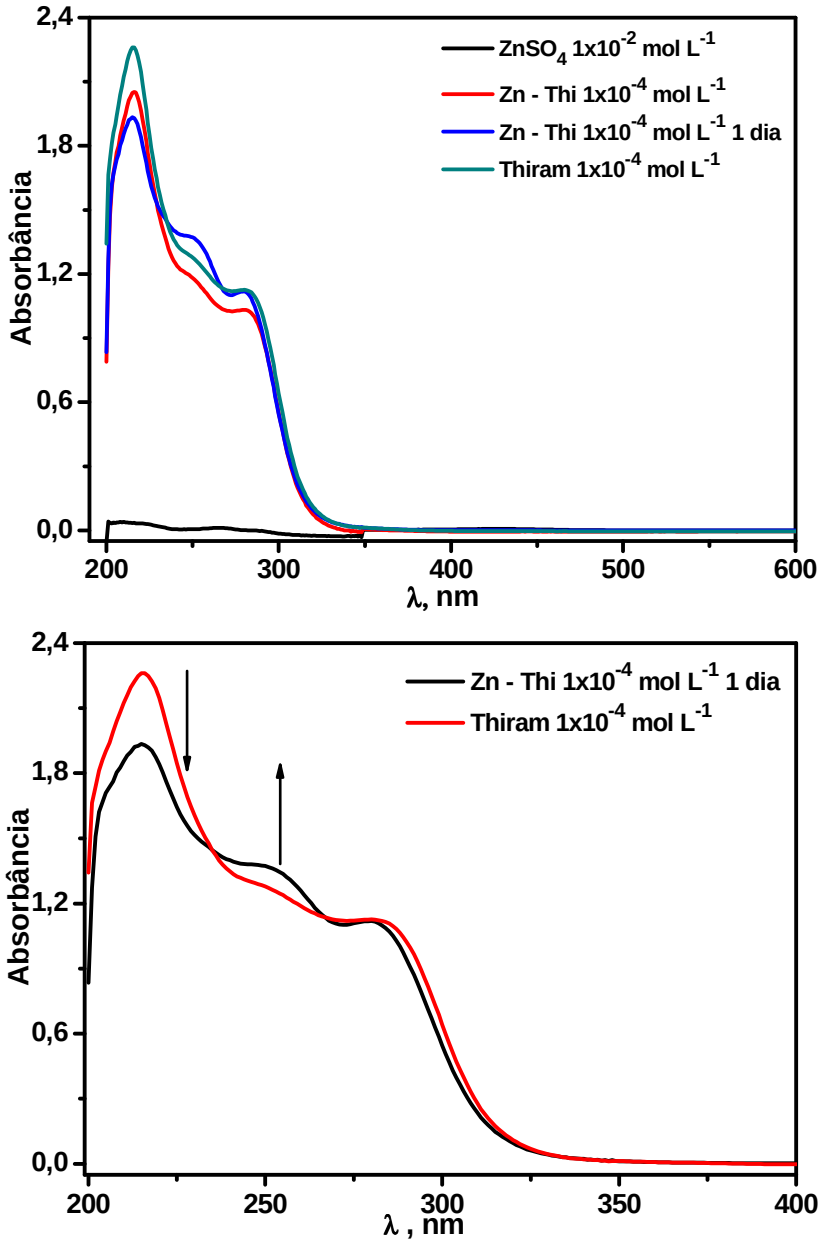


Figura 3. 8. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico zinco e o fungicida thiram. Solvente Metanol.

O thiram apresentou três bandas de absorção na região do ultravioleta, em 283 nm, 250 nm e 215 nm. No primeiro gráfico da Figura 3.8 observa-se que logo após o contato entre as espécies em solução e realizar a primeira medida, tem-se a diminuição das absorções das bandas do thiram. Quando se realizou a medida após algumas horas de reação foi observada a diminuição da banda de absorção em 215

nm e o aumento da absorção em 250 nm, o que indica alterações na estrutura do fungicida estudado.

3.1.3.2 – Íon metálico cobre

As medidas com o íon metálico cobre mostraram respostas como o esperado. Se observa uma retenção no pico do íon cobre livre quando em excesso de ligante, seguido pelo crescimento do mesmo após total consumo do thiram. Observou-se também o surgimento de um novo pico voltamétrico próximo ao pico de oxidação do mercúrio, o qual foi atribuído ao surgimento do complexo formado. Apenas o cobre apresenta pico de oxidação próximo ao potencial de oxidação do Hg, o que poderia atrapalhar a observação da interação entre este e o fungicida.

Apesar de este pico estar próximo ao da oxidação do mercúrio, observou-se o mesmo comportamento para os demais metais, podendo-se concluir que ocorre processos semelhantes para o cobre, chumbo e cádmio.

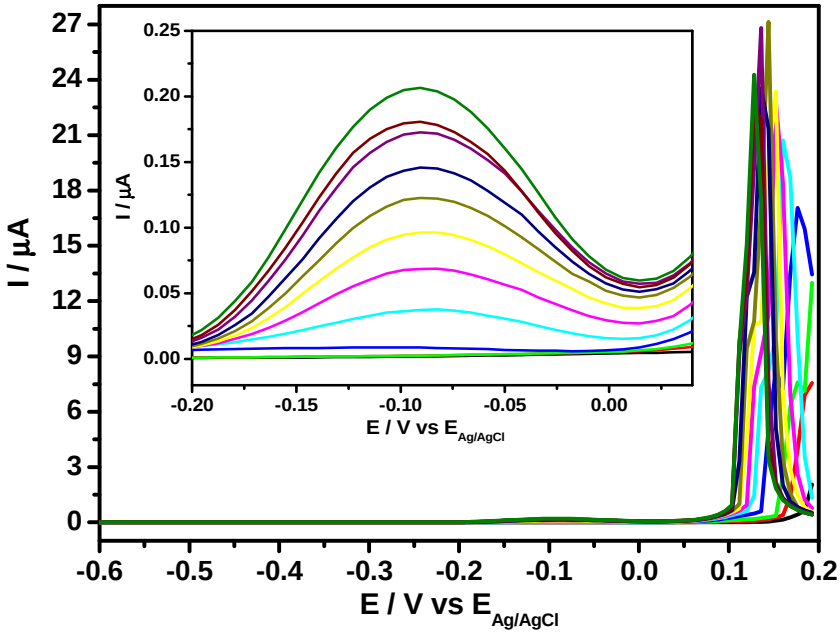


Figura 3. 9. Voltamograma de Pulso Diferencial de uma solução de thiram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de cobre. E_{dep} = -0,6 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Cu^{2+}: 0 a 3,6x10^{-6} mol L^{-1}.

Devido a essa proximidade dos picos iniciou-se um experimento a fim de investigar melhor o comportamento do íon metálico cobre em presença de thiram. Esse experimento foi semelhante ao já realizado para se conhecer o tempo de complexação de cada metal com o thiram, porém agora foi adicionando alíquotas do fungicida em solução de cobre 3x10^{-6} mol L^{-1}.

Como pode ser visto na Figura 3.10, ao se adicionar alíquotas de thiram em solução de cobre, observa-se que ocorre uma diminuição do pico do íon livre em torno de 0,0 V (pico a), enquanto surge um novo pico em potencial mais positivo seguido pelo aumento do mesmo quando se tem aumento da concentração de thiram (pico b). Este pico foi atribuído ao complexo formado e tende a fundir com o pico de oxidação do Hg, uma vez que está próximo a essa barreira de oxidação, sendo difícil determinar precisamente o valor do potencial do complexo.

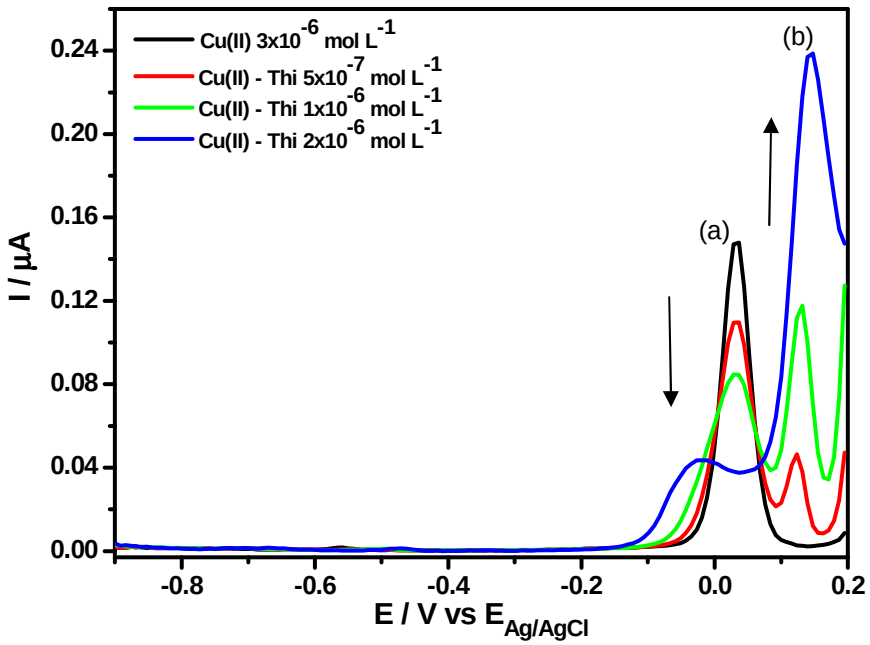


Figura 3. 10. Voltamograma de Pulso Diferencial de solução de cobre $3x10^{-6}$ mol L^{-1} com adições sucessivas de thiram.

A curva de titulação da Figura 3.11, construída a partir dos voltamogramas da Figura 3.9, apresentou o comportamento descrito acima, onde se encontrou duas zonas distintas. Na primeira região tem-se excesso de ligante e dessa forma os íons metálicos presentes em solução encontram-se complexados, não se observando o pico do íon livre. Assim, só se observa o pico de redissolução do complexo formado. É importante ressaltar que as curvas de titulação são construídas a partir do pico de redissolução do íon metálico livre em solução.

Com o aumento da concentração do íon em solução, tem-se excesso de íon metálico livre, tendo agora o consumo total do ligante presente. A partir daí surge à segunda região do gráfico de titulação, com excesso do íon metálico cobre.

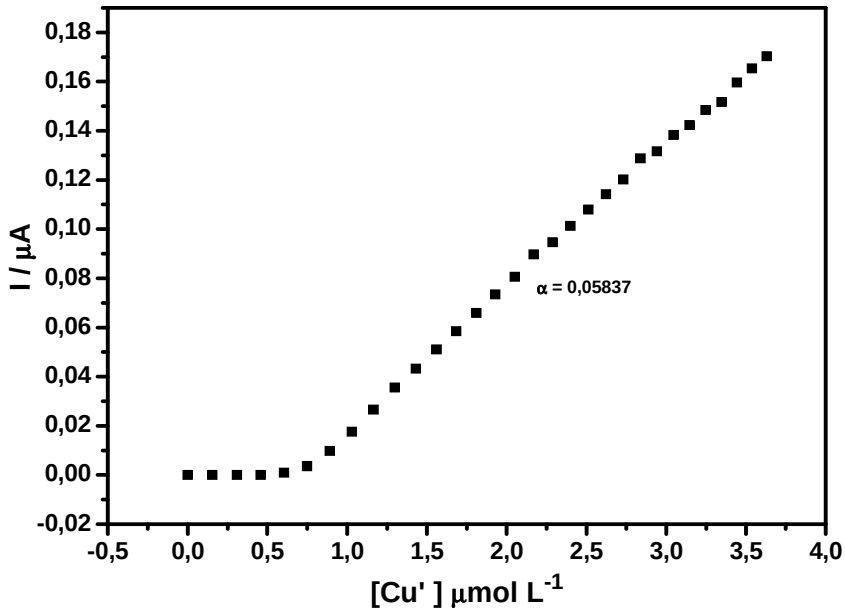


Figura 3. 11. Curva de titulação para a solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de cobre.

O pico do complexo formado (Figura 3.10, b) também foi monitorado e observa-se um crescimento do mesmo até atingir certa estabilização com o consumo total do ligante (Figura 3.12).

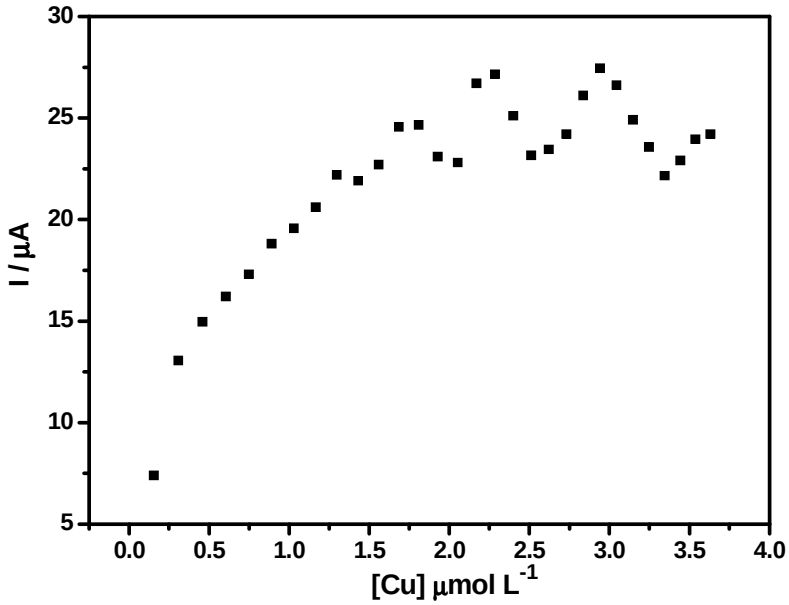


Figura 3. 12. Evolução da corrente do pico b da figura 3.10.

As medidas espectroscópicas confirmaram a formação de uma nova espécie em solução, como já relatado na literatura[20]. Na Figura 3.13 observa-se o espectro na região do ultravioleta visível para a formação do complexo cobre-thiram. O cobre apresenta uma banda d-d larga e característica em 800 nm, que corresponde à curva preta do gráfico (a) da Figura 3.13. A medida da solução de cobre, assim como dos demais metais, foi realizada em uma concentração alta, de $1x10^{-2}$ mol L^{-1}, exatamente para se investigar a possível existência desse tipo de banda. Os elementos da primeira e segunda séries de transição tendem a apresentar bandas na região do visível, as quais são frequentemente largas[68]. Infelizmente, nos metais estudados, apenas o cobre apresentou esse tipo de banda.

A banda d-d do íon metálico cobre apresenta uma banda de absorção em 823 nm. Após a reação com o thiram tem-se o deslocamento dessa banda para menor comprimento de onda, 653 nm. Além desse deslocamento ocorre o surgimento de uma nova banda em 431 nm, o desaparecimento da banda em 283 nm e 215 nm e o aumento e deslocamento da banda em 250 nm para 261 nm. Esse aumento também foi observado para a reação entre o íon metálico zinco e o thiram.

O deslocamento para menores comprimentos de onda, ou deslocamento hispocrômico, está associado a um deslocamento para regiões de mais alta energia e dessa forma a um centro metálico mais pobre em elétrons. Pode-se dizer que o estado excitado é o produto de uma espécie de processo interno de oxidação/redução. O deslocamento da banda d-d para a região do azul indica deficiência em elétrons do centro metálico, o que corrobora com as medidas voltamétricas realizadas. As medidas espectroscópicas estão consistentes com os voltamogramas obtidos para essa reação, onde se tem o deslocamento do pico de

redissolução do metal para potencial mais positivo, necessitando de uma maior energia para a ocorrência desse processo.

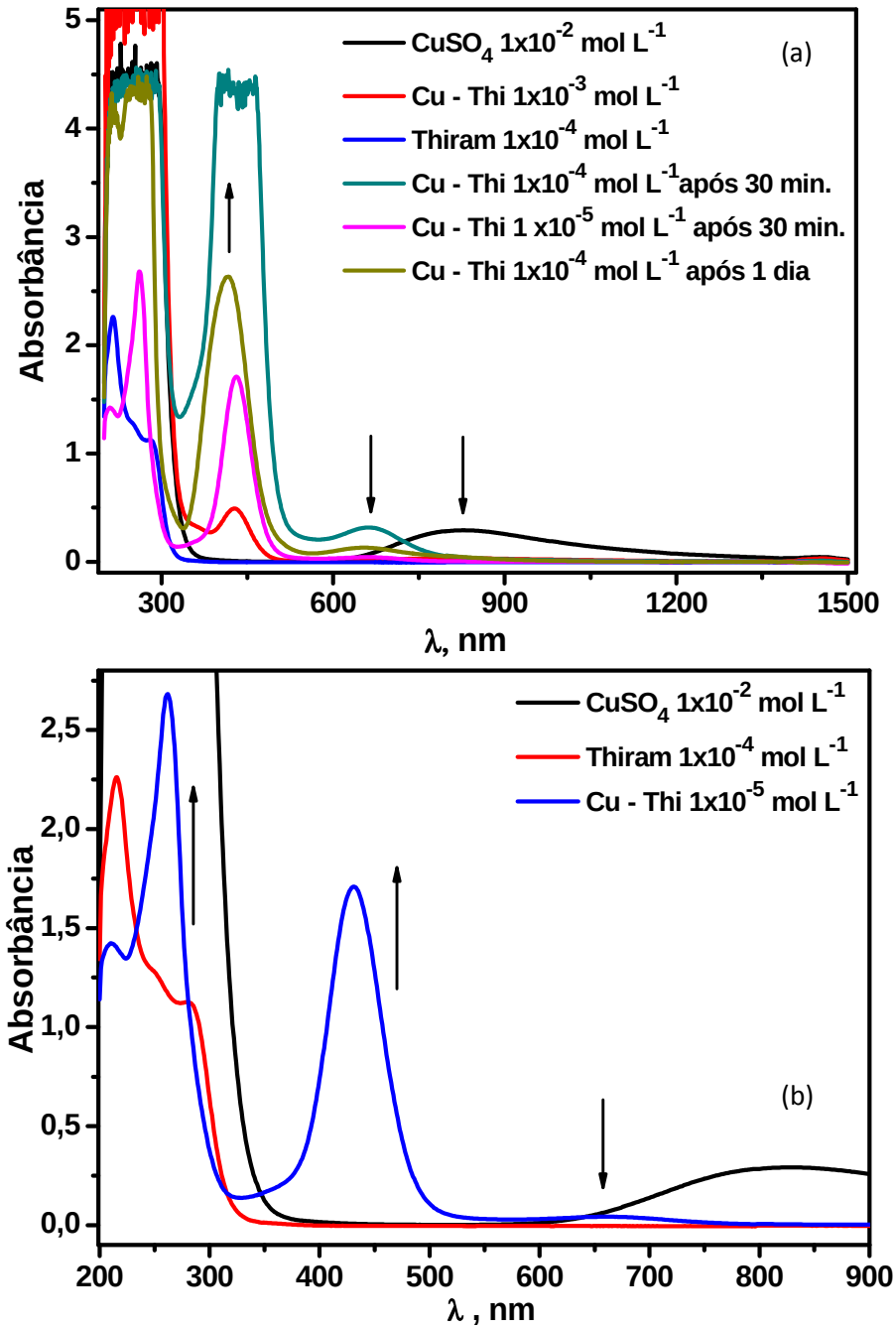


Figura 3. 13. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico cobre e fungicida thiram. Solvente etanol.

3.1.3.3 – Íon metálico chumbo

A mesma tendência observada para o cobre foi observada para o chumbo, porém com uma melhor definição dos picos. Os resultados encontrados para o chumbo foram os mais interessantes e mais bem comportados, com uma melhor separação de picos podendo ser descrito de forma mais clara o que ocorre em solução quanto à formação do complexo chumbo-thiram. Dessa forma, foi possível uma melhor discussão em relação a este complexo do que para os demais.

O íon metálico chumbo apresenta potencial de pico em torno de -400 mV, como mostrado em nossos experimentos e está consistente com estudos prévios[69]. Porém, com as adições de alíquotas de solução de chumbo no meio contendo fungicida thiram, observou-se o surgimento de um pico em torno de -200 mV, sendo que este aumentava conforme se aumentava a concentração de chumbo.

Com o potencial fixo em -600 mV, a etapa de pré-concentração favorece a redução do thiram na superfície do eletrodo em duas partes de N,N-dimetil-ditiocarbamato (DMDTC), como já descrito anteriormente. As moléculas de DMDTC que permanecem próximos ou fixados no eletrodo de Hg são hábeis a formar complexos com íons Pb^{2+} quando são redissolvidas da forma amalgamada. O processo descrito pode ser visualizado na Figura 3.14.

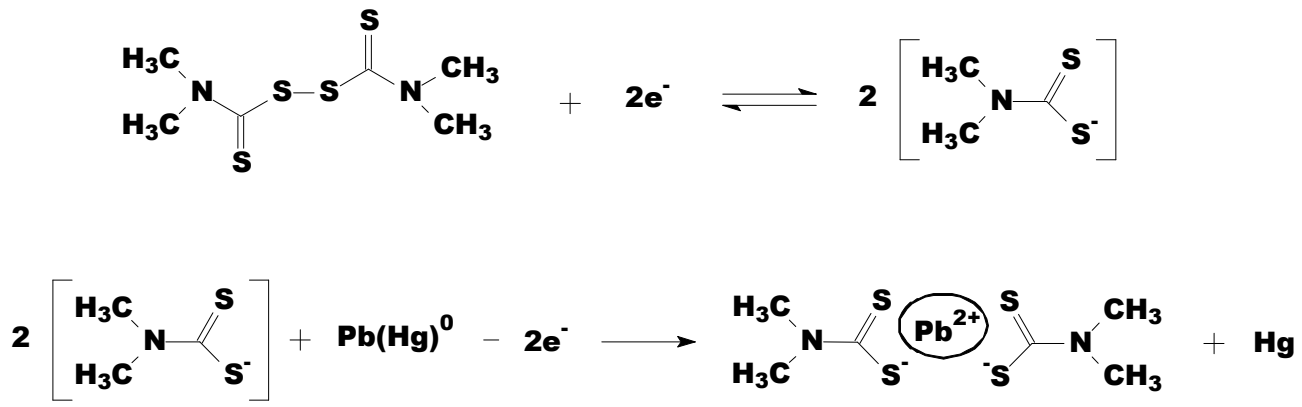


Figura 3. 14. Representação esquemática da clivagem da ligação S-S na superfície do eletrodo polarizado a -600 mV e da formação do complexo $Pb(DMDTC)_2$ na superfície do eletrodo.

Assim, o pico que inicialmente deveria aparecer em -400 mV (a), aparece em -200 mV (b), uma vez que ligantes que contém átomos de enxofre são eletronegativos, os quais atraem a densidade eletrônica e deixam o centro metálico deficiente em elétrons. Com o centro metálico deficiente em elétrons é necessário uma maior energia para que ocorra o processo de redissolução, e assim tem-se um deslocamento para valores menos negativos. Isto também foi observado para a formação do complexo entre cobre e thiram.

Com o aumento da concentração de chumbo em solução, e com o consumo total do ligante presente, começa a surgir o pico do íon metálico livre (a). Essa excelente separação pode ser observada na Figura 3.15.

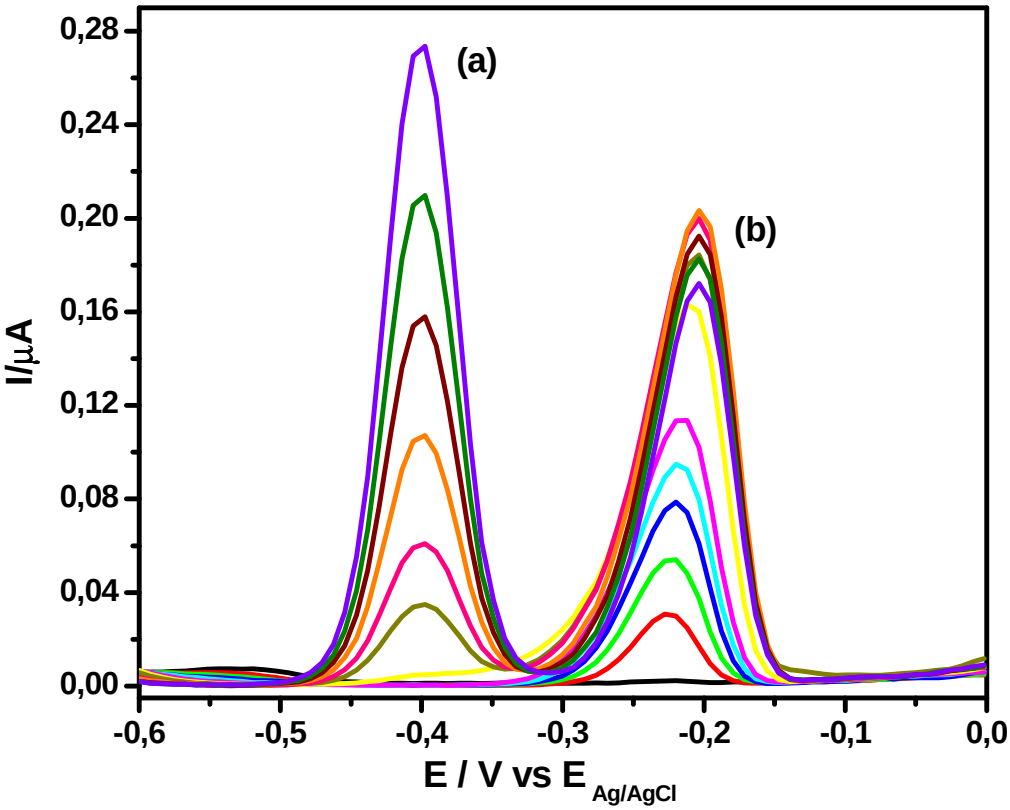


Figura 3. 15. Voltamogramas de Pulso Diferencial de curvas selecionadas a partir de uma solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de chumbo. E_{dep} = -0,6 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Pb^{2+}: 0 a $3,3x10^{-6}$ mol L^{-1}.

A curva de titulação (Figura 3.16) construída a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 3.15 descreve bem essa interação. Observa-se então a formação de duas regiões distintas, sendo a primeira referente à situação mencionada em que o Pb^{2+} adicionado é retido pelo agente complexante thiram em solução. Uma vez que os sítios ligantes do thiram são saturados, inicia-se a segunda região do gráfico, referente à redução de excesso de íons Pb^{2+} em solução na superfície do eletrodo formando o amalgama $Pb(Hg)^0$ como mostrado na reação a seguir.

$$Pb^{2+} + 2e^- + Hg \rightleftharpoons Pb(Hg)^0$$

Extrapolando a segunda região, a mais íngreme, teremos a intercepção da abscissa em torno de 1,0 µmol L^{-1} de íons Pb^{2+} em solução, que é equivalente a concentração de thiram em solução, indicando assim a formação de um complexo com estequiometria 1:1 entre o thiram e o íon Pb^{2+}.

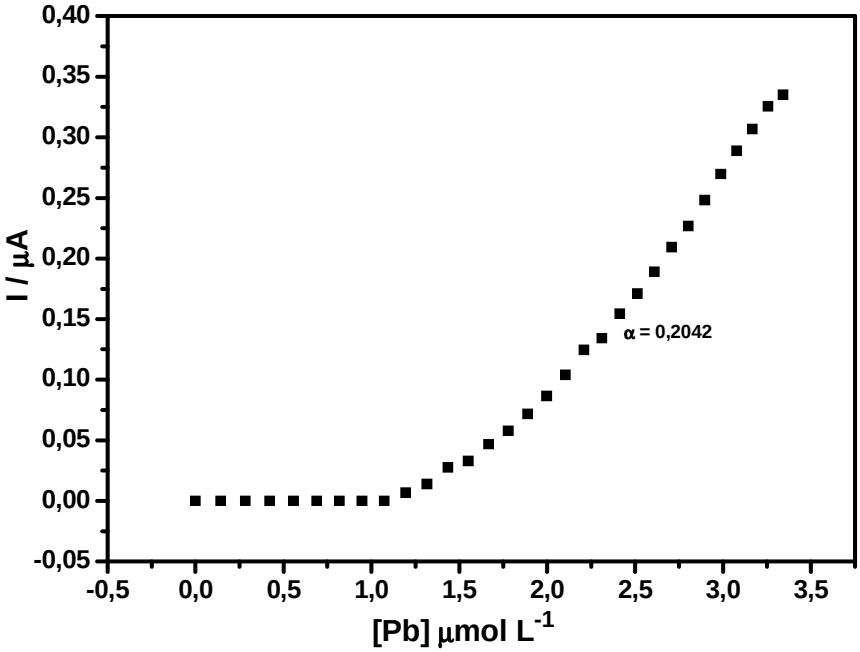


Figura 3. 16. Curva de titulação para a solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de chumbo (pico a).

.

O pico (b) da Figura 3.15, relacionado à formação do complexo, também foi monitorado para o complexo thiram-chumbo. Mostrando que uma vez que não se tenha mais ligante livre em solução, ocorre a estabilização na evolução deste pico. Após essa total complexação apenas a evolução do pico do íon livre é notado com o aumento da concentração do metal.

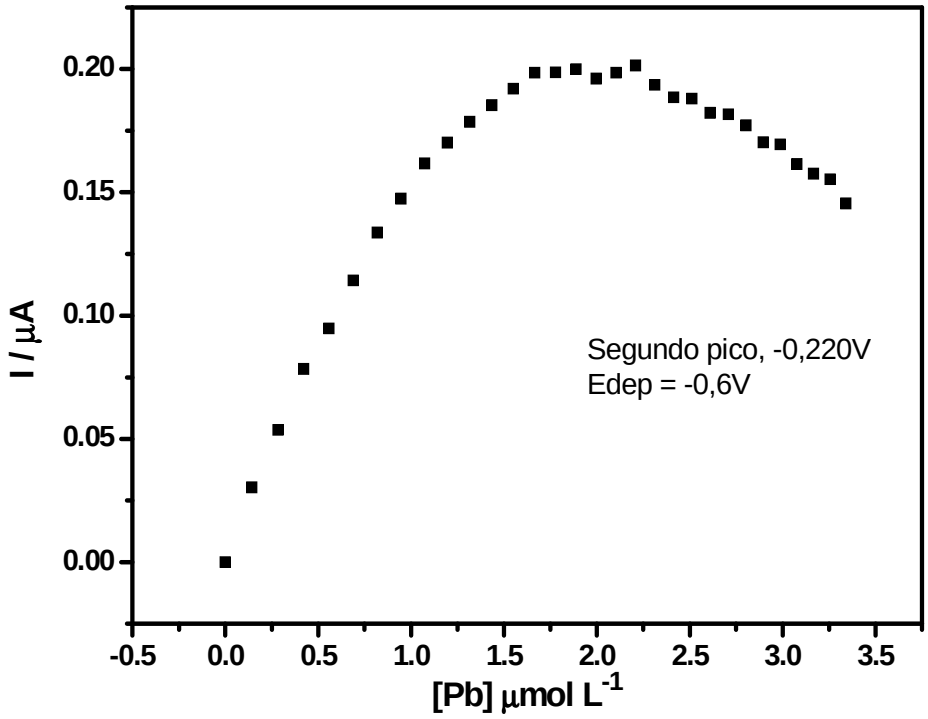


Figura 3. 17. Evolução da corrente do pico b da figura 3.15.

Em seguida, são mostrados os espectros de ultravioleta para a formação do complexo chumbo-thiram. O espectro em preto no gráfico da Figura 3.18 corresponde ao espectro do íon metálico em água, e apresenta uma banda de absorção em 303 nm. Após a reação de complexação se observa a diminuição da intensidade de absorção do pico em 283 nm do thiram. Com algumas horas de reação ocorre o desaparecimento desta banda e o aumento de intensidade da banda em 250 nm. A banda do íon metálico em 303 nm desloca-se para 288 nm.

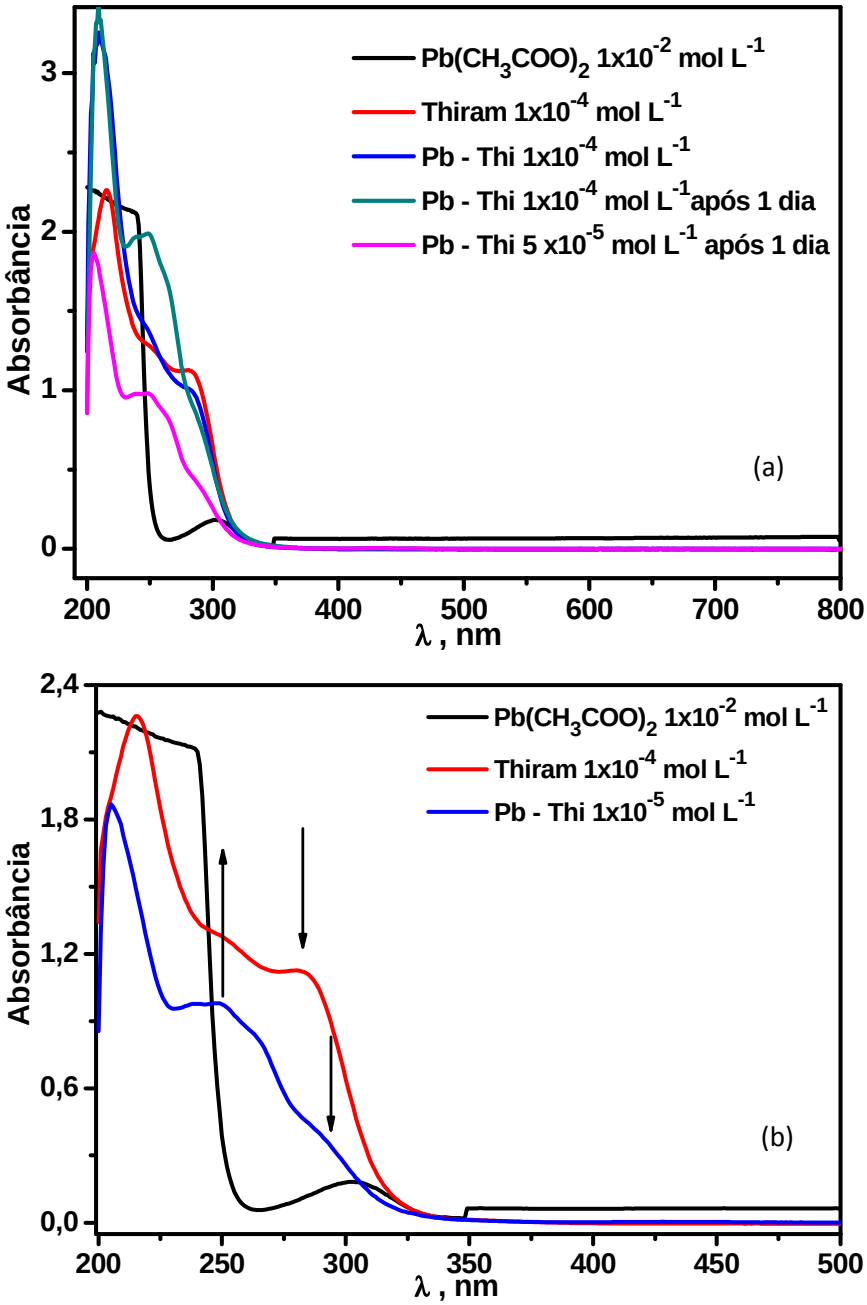


Figura 3. 18. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico chumbo e fungicida thiram. Solvente Metanol.

3.1.3.4 – Íon Metálico Cádmio

Para o íon cádmio nota-se uma fraca interação entre este e o fungicida estudado. Pode-se observar pela Figura 3.19 que o pico referente ao complexo formado não apresenta intensidade significativa quando comparado aos demais

metais estudados. O pico do íon metálico livre se desenvolve desde o início do experimento, não sendo completamente retido pelo ligante em solução, o que nos indica a formação de um complexo lábel.

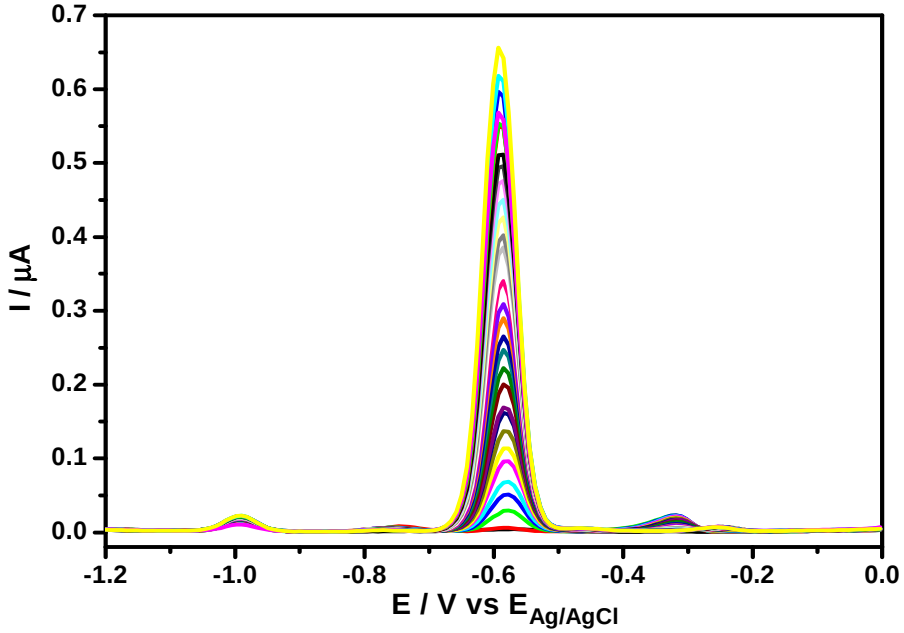


Figura 3. 19. Voltamograma de Pulso Diferencial de uma solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de cádmio. E_{dep} = -1,2 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Cd^{2+}: 0 a $4,0x10^{-6}$ mol L^{-1}.

A curva de titulação para os experimentos de cádmio com thiram, a princípio nos indica uma fraca interação entre ambos. Dessa forma, não se observa grande variação na curva, tendo uma pequena diferença entre as tangentes apresentadas. Essa pequena variação nos mostra uma menor tendência em formar complexos entre o íon metálico cádmio e o pesticida thiram.

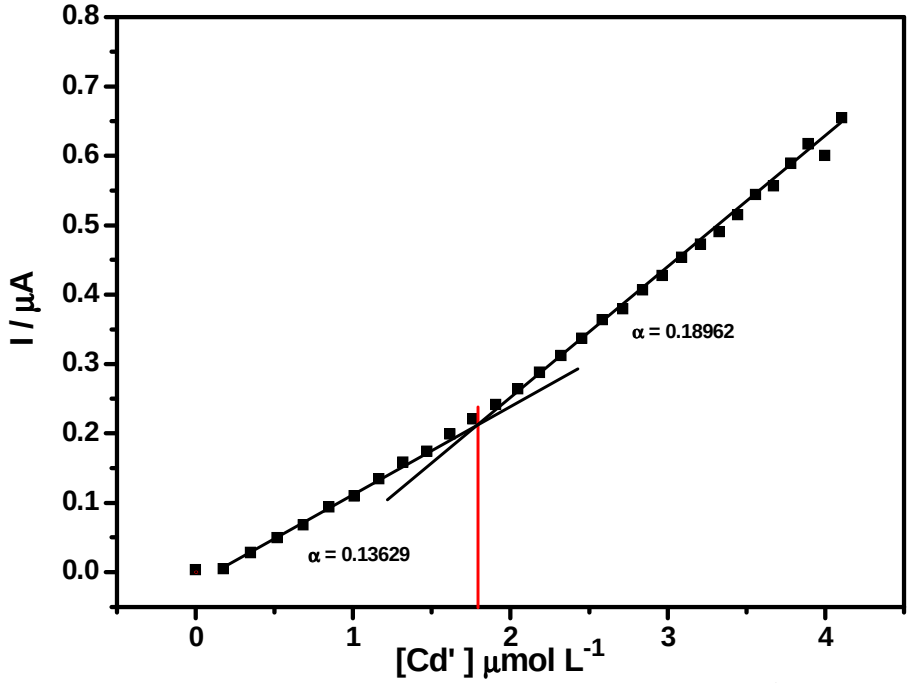


Figura 3. 20. Curva de titulação para a solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de cádmio.

Os espectros para a formação do complexo entre o íon metálico cádmio e o thiram sugerem a ocorrência de uma interação entre as espécies de acordo com as alterações nas bandas do fungicida.

Após a reação entre as espécies, observa-se a diminuição na intensidade de todas as bandas e o deslocamento da banda em 215 nm para 237 nm. Os dois métodos indicam que ocorre formação de complexo em solução.

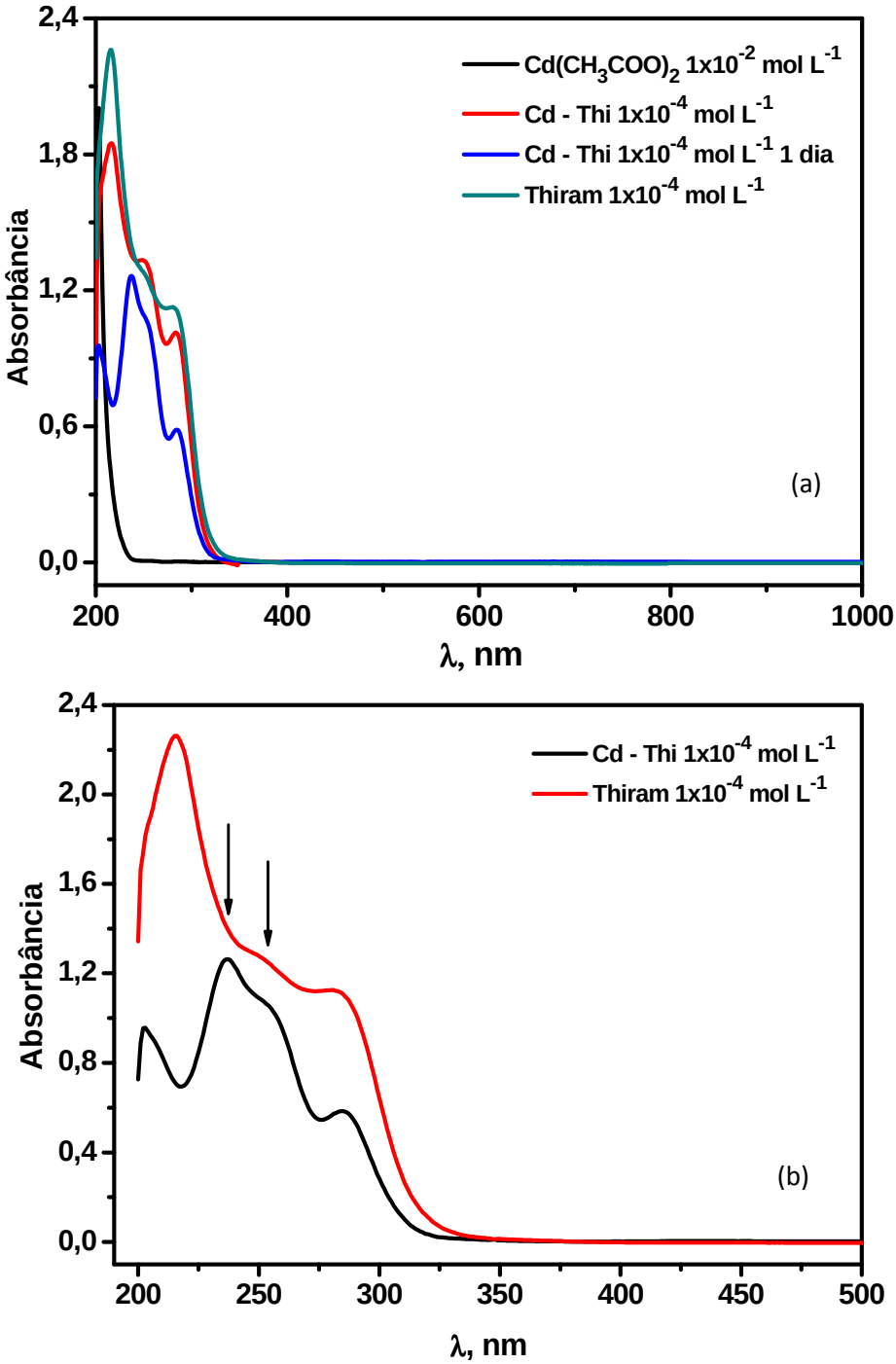


Figura 3. 21. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico cádmio e o fungicida Thiram. Solvente Metanol.

Com os voltamogramas e as curvas de titulação obtidas, foi possível dividir os metais em dois grupos, uma que apresenta uma forte interação com o fungicida thiram, como o cobre e o chumbo, e outra que não apresenta tanta afinidade com o mesmo, como o zinco e o cádmio. Apesar desta distinção em relação as suas

interações, todos apresentaram a mesma tendência quanto ao tipo de complexo formado, observadas pelas curvas de titulação onde o surgimento do pico dos íons livres aparece em torno da equivalência entre a concentração do ligante e do metal livre, indicando possível estequiometria 1:1 para os complexos formados.

3.1.4 – Métodos de Linearização de Langmuir e Scatchard a partir das curvas de Titulação

Com os dados obtidos foi possível aplicar os métodos de linearização de Langmuir e Scatchard, com a finalidade de se calcular as constantes de estabilidade condicional dos complexos formados e a concentração de ligante que participa da reação. Apenas para o íon metálico zinco não foi possível a aplicação dos mesmos, uma vez que os dados obtidos para ele não seguiram uma tendência regular como os demais.

Os cálculos aqui empregados são para a formação de complexos do tipo 1:1, portanto foi possível o emprego dos mesmos neste estudo, onde encontramos complexos com este tipo de interação. Isso foi notado pelas curvas de titulação onde a mudança na inclinação acontece em torno da equivalência entre o ligante e o metal, ou seja, em torno de $1x10^{-6}$ mol L^{-1} de metal adicionado.

Iniciando as linearizações, foi possível a aplicação do tipo Langmuir para o complexo formado entre cobre e thiram (Figura 3.22), seguindo uma boa linearidade. Porém o mesmo não foi possível para a transformação do tipo Scatchard. Não se observou essa linearidade e assim não se obteve nenhum dado a partir deste gráfico (Figura 3.23). Assim, aplicou-se o cálculo de Langmuir, mas não de Scatchard, nas medidas realizadas para o complexo cobre-thiram.

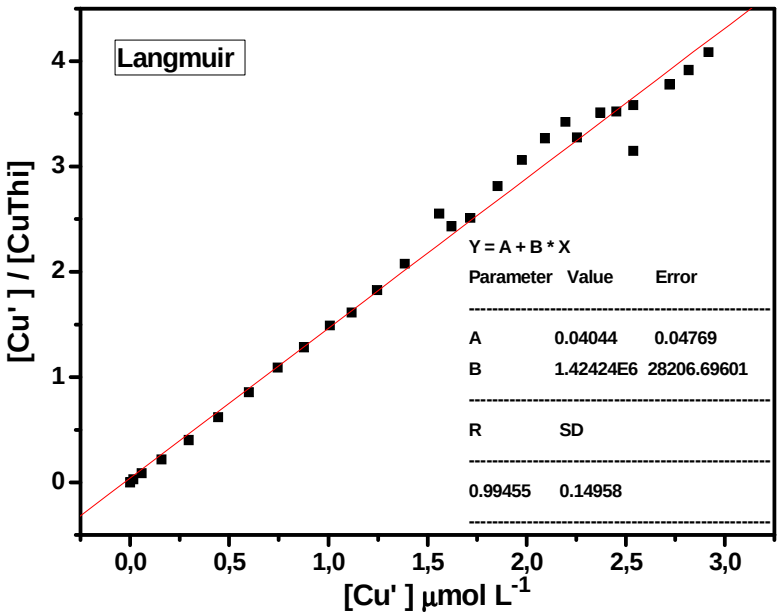


Figura 3. 22. Transformação de Langmuir para curva de titulação da solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons cobre.

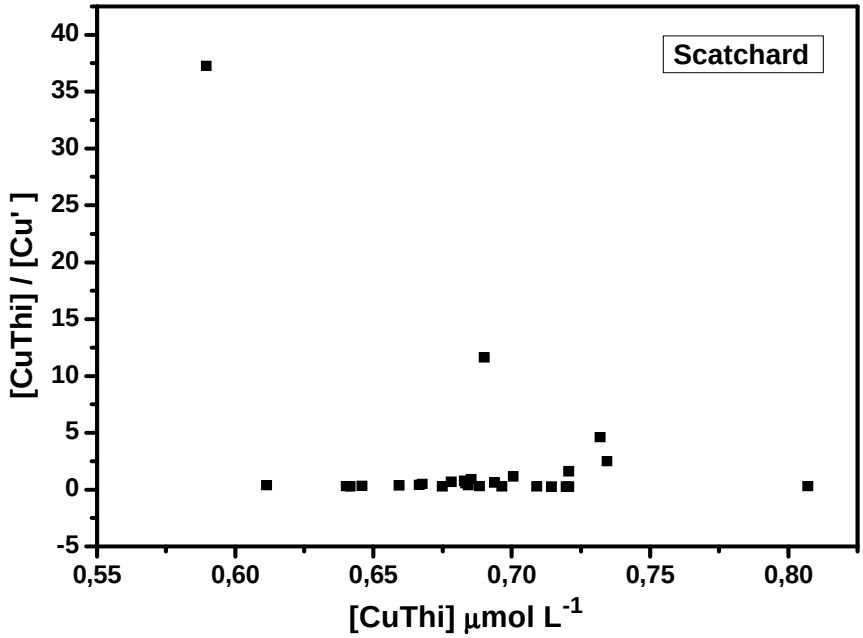


Figura 3. 23. Transformação de Scatchard para curva de titulação da solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons cobre.

Embora os íons metálicos cobre e o chumbo tenham apresentado uma tendência semelhante, como visto nos gráficos de voltametria de pulso diferencial, não se observa o mesmo quando se aplica os métodos de linearização.

O chumbo se comporta muito bem com a aplicação dos métodos, apresentando excelente linearidade para ambos.

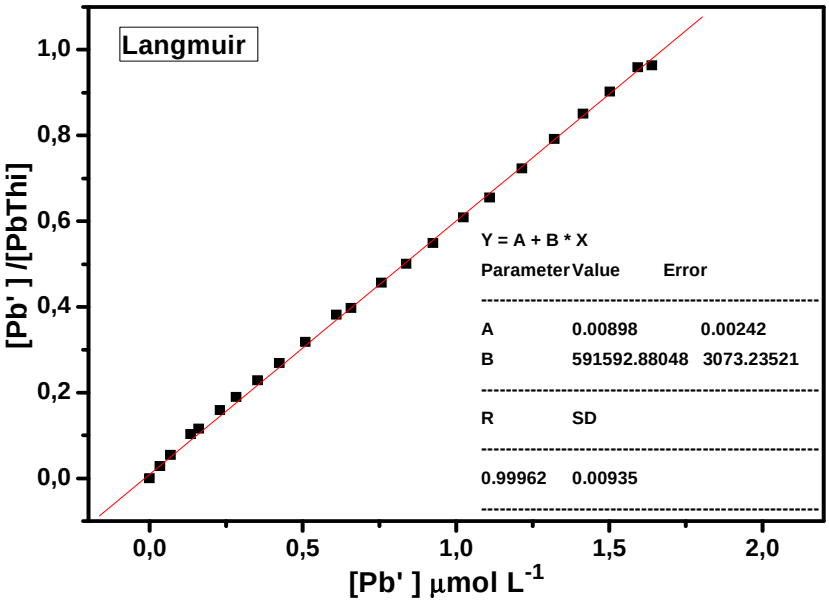


Figura 3. 24. Transformação de Langmuir para curva de titulação da solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons chumbo.

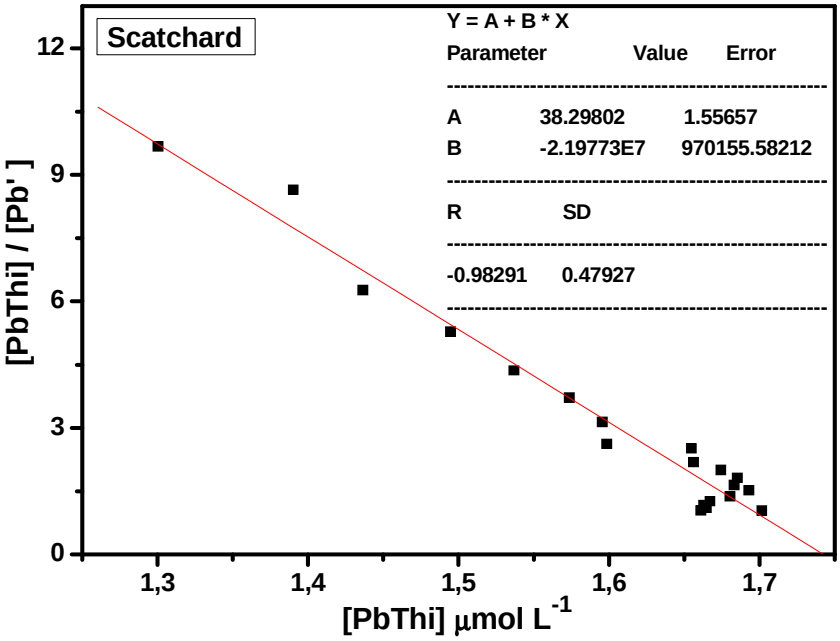


Figura 3. 25. Transformação de Scatchard para curva de titulação da solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons chumbo.

Para o cádmio também foi possível a aplicação do método, porém vale lembrar que esses cálculos são empregados para complexos do tipo 1:1, os quais foram detectados pela técnica empregada. Em seguida, quando aplicou-se os cálculos, notou-se isso melhor.

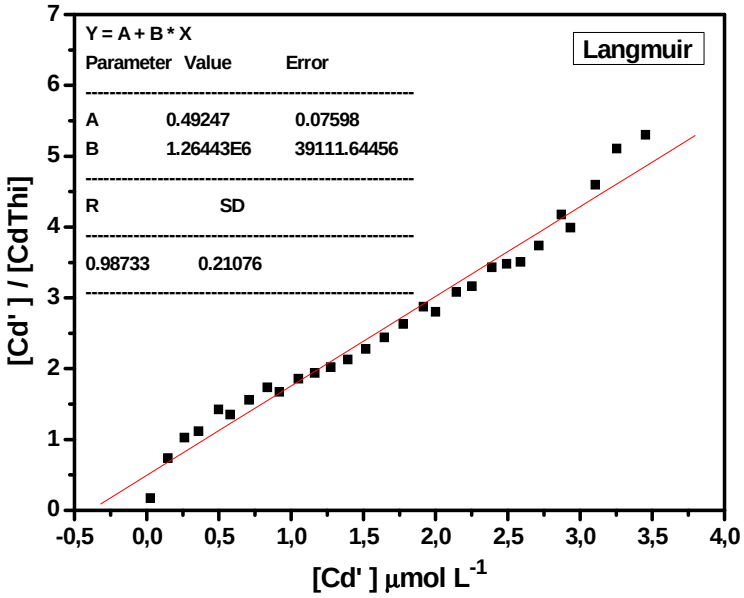


Figura 3. 26. Transformação de Langmuir para curva de titulação da solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons cádmio.

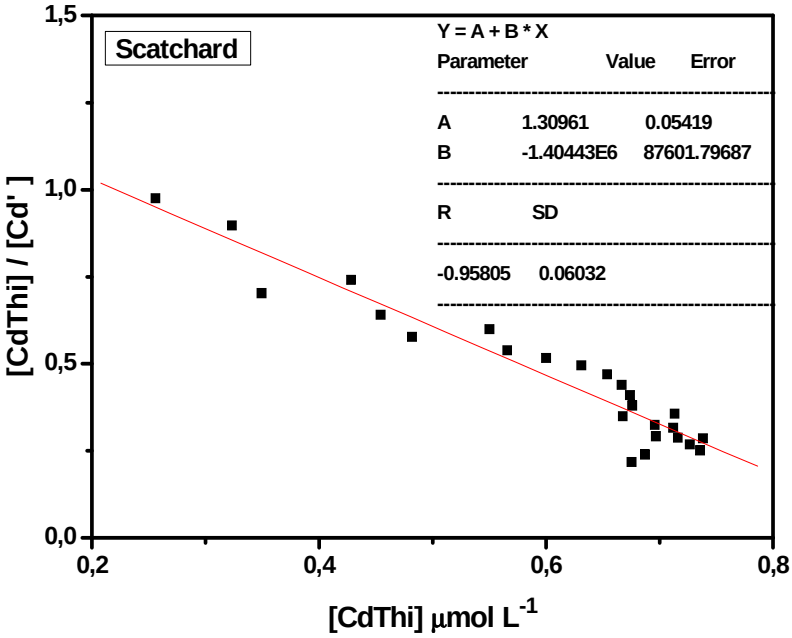


Figura 3. 27. Transformação de Scatchard para curva de titulação da solução de thiram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons cádmio.

A partir dos gráficos de Langmuir e Scatchard foi possível calcular as constantes de estabilidade condicional dos complexos formados e a concentração de ligante que participou de cada reação.

Os dados obtidos para os cálculos de Langmuir e Scatchard estão listados na Tabela 3.1. Como visto anteriormente, não foi possível tirar informações dos gráficos para o íon metálico zinco, uma vez que não houve uma curva típica de titulação. Do mesmo modo, não foi possível aplicar os cálculos de Scatchard para o íon metálico cobre.

Tabela 3. 1. Concentração de ligante complexado (Thiram) e constante de estabilidade condicional para os complexos formados de acordo com os métodos de linearização de Langmuir e Scatchard.

Complexo	**Langmuir**		**Scatchard**	
	$[L]_T$ / mol L^{-1}	LogK'	$[L]_T$ / mol L^{-1}	LogK'
Zn(thi)	-	-	-	-
Cu(thi)	$7{,}02 \times 10^{-7}$	7,55	-	-
Pb(thi)	$1{,}69 \times 10^{-6}$	7,82	$1{,}74 \times 10^{-6}$	7,34
Cd(thi)	$7{,}91 \times 10^{-7}$	6,41	$9{,}32 \times 10^{-7}$	6,15

Como mencionado, percebe-se que existe uma diferença de comportamento para a complexação entre os íons metálicos estudados e o fungicida thiram. Sabe-se que os ditiocarbamatos compõem um grupo de ligantes que contém enxofre em sua estrutura, e o thiram faz parte dessa classe de moléculas orgânicas. Esse grupo de ligantes é extensivamente usado para capturar íons metálicos pesados em soluções aquosas, onde apresentam uma notável exceção para os metais alcalinos e alcalinos terrosos[70], não interagindo com estes. Muitos grupos quelantes contendo

enxofre apresentam grande afinidade por certos metais de transição, como por exemplo, Hg(II), Cd(II), Pb(II)[71]. Pode-se discutir esse efeito levando em consideração a teoria de Pearson[72]. Pearson classificou os ácidos e bases de Lewis em ácidos e bases duros e moles. As principais características dos ácidos e bases moles são o elevado tamanho, baixa relação carga/raio e a alta polarizabilidade, enquanto que os ácidos e bases duras são pequenos e suas nuvens eletrônicas não sofrem distorções significativas.

Os ditiocarbamatos, por apresentarem enxofre em sua estrutura, são considerados como bases moles, os quais, em teoria, apresentam maior afinidade por ácidos do tipo mole, ou seja, Cd, considerado um ácido mole e Pb, considerado um ácido de fronteira mole. Em nossos estudos, e de acordo com os valores das constantes de estabilidade descritos na Tabela 3.1, observa-se uma maior interação no sentido, Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II). Para complexos de dietilcarbamatos do tipo 1:2, foi relatado uma ordem em relação à constante de estabilidade da seguinte forma: Hg(II) > Ag(I) > Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Pb(II) > Cd(II) > Zn(II)[74]. De forma semelhante, estudos com resinas de poliestireno com ditiocarbamatos seguiram uma série de complexação de Hg(II) > Pb(II) > Cd(II)[70].

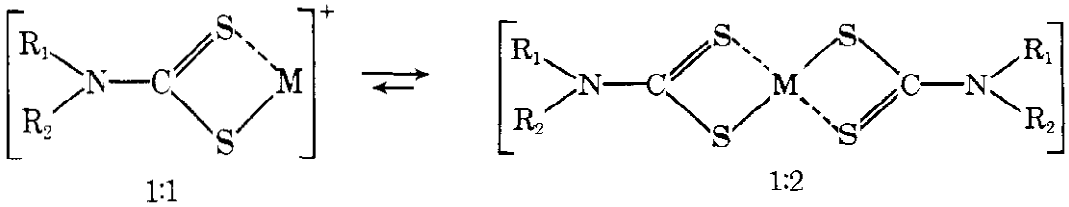
Esses estudos se assemelham aos descritos neste trabalho, uma vez que seguem a mesma tendência para os metais chumbo, cádmio e zinco. Apenas o cobre não se encontra na mesma sequência, porém obtivemos valores das constantes de estabilidade muito próximos para o chumbo e o cobre, o que pode sugerir que apresentam estabilidades semelhantes em relação ao complexo formado.

Outro importante parâmetro descrito na Tabela 3.1 é a concentração de ligante que participa da reação. Sendo que se continha uma concentração inicial de

ligante de $1{,}0x10^{-6}$ mol L^{-1}, esperava-se ao final encontrar o mesmo valor indicando uma total complexação do ligante. No entanto não se observou isso. Para os complexos de cobre e cádmio, foram encontrados valores em torno de $7x10^{-7}$ mol L^{-1}, o qual nos parecia um bom resultado. Porém para o chumbo observou-se um valor superior ao adicionado na célula eletroquímica.

Como o ligante sofre uma clivagem na ligação -S-S-, pode-se sugerir que existe o dobro da concentração de ligante em solução, onde grande parte do ligante está interagindo com o íon chumbo.

Em geral, ligações entre íons metálicos e dietilditilcarbamatos, são descritos em um equilíbrio entre complexos do tipo 1:1 e 1:2 metal:ligante, com o complexo 1:2 predominante, como observado a seguir[73]:



Com ditiocarbamatos suportados em resinas para se estudar a complexação dos mesmos com metais pesados[74], foi observado uma maior formação de complexos do tipo 1:1, o qual foi atribuído ao efeito estérico da estrutura polimérica.

Se observarmos as curvas de titulação, notaremos que a quebra na linearidade para o complexo entre cobre e thiram está abaixo de 1,0 µmol L^{-1}, enquanto para o cádmio e o chumbo tem-se essa quebra acima dessa concentração. De acordo com os valores das concentrações encontradas, pode-se

indicar um tipo de estequiometria 1:2 de acordo com o esquema apresentado para os metais cádmio e chumbo e um tipo 1:1 para o metal cobre. Pelo fato do thiram ser uma molécula que pode formar dois tipos de interação pode-se denominar todos como um tipo de estequiometria 1:1, uma vez que a técnica avalia da mesma forma, daí a possibilidade de aplicar-se essa metodologia.

3.2 – ESTUDOS DE COMPLEXAÇÃO COM O HERBICIDA PICLORAM

3.2.1 – Estudos Voltamétricos do Herbicida Picloram

De maneira semelhante ao fungicida thiram, iniciou-se o estudo do tipo de interação que pode ocorrer entre o herbicida picloram e os metais selecionados. O comportamento eletroquímico de ambos pesticidas utilizados é bem relatado na literatura, porém foi realizado um estudo de ambos no meio o qual foi escolhido.

O picloram apresentou em nossos estudos um pico de redução em torno de -1000 mV (Figura 3.28), como já descrito por Whittaker e Osteryoung[75].

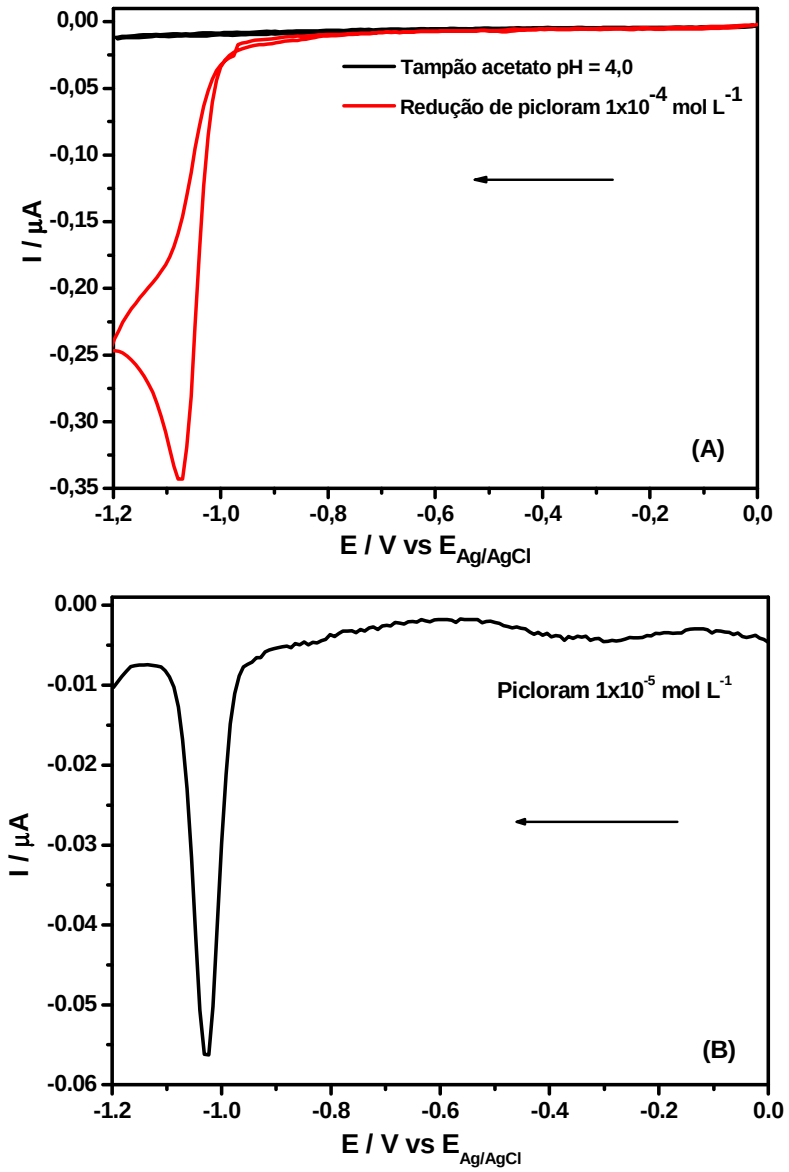


Figura 3. 28. (A) Voltamograma Cíclico do herbicida picloram sob eletrodo de gota de mercúrio. v = 20 mV s^{-1}. (B) Voltamograma de redissolução catódica por pulso diferencial do herbicida picloram sob eletrodo de gota de mercúrio. $E_{dep.}$ = 0 V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15 mV, v = 20 mV s^{-1}.

O processo redutivo do picloram é iniciado quando ocorre a formação de um anel intermediário em meio ácido. Este anel é formado devido à alta eletronegatividade do grupo ácido e a densidade de carga positiva provocada pela alta ionização do nitrogênio do anel piridínico. Dessa forma existe uma tendência de formação deste anel entre a carboxila e o hidrogênio da protonação do nitrogênio piridínico[76].

A formação desse anel faz com que ocorra uma desestabilização na estrutura do anel piridínico, deixando os cloros presentes menos protegidos, fazendo com que se tornem bons grupos abandonadores após a transferência eletrônica. Assim, a posição do grupo ácido no anel piridínico é fator determinante para a redução do herbicida picloram, sendo que o mecanismo de redução envolve a eliminação dos átomos de cloros e a redução do grupo ácido do anel piridínico. Este mecanismo pode ser observado na Figura 3.29.

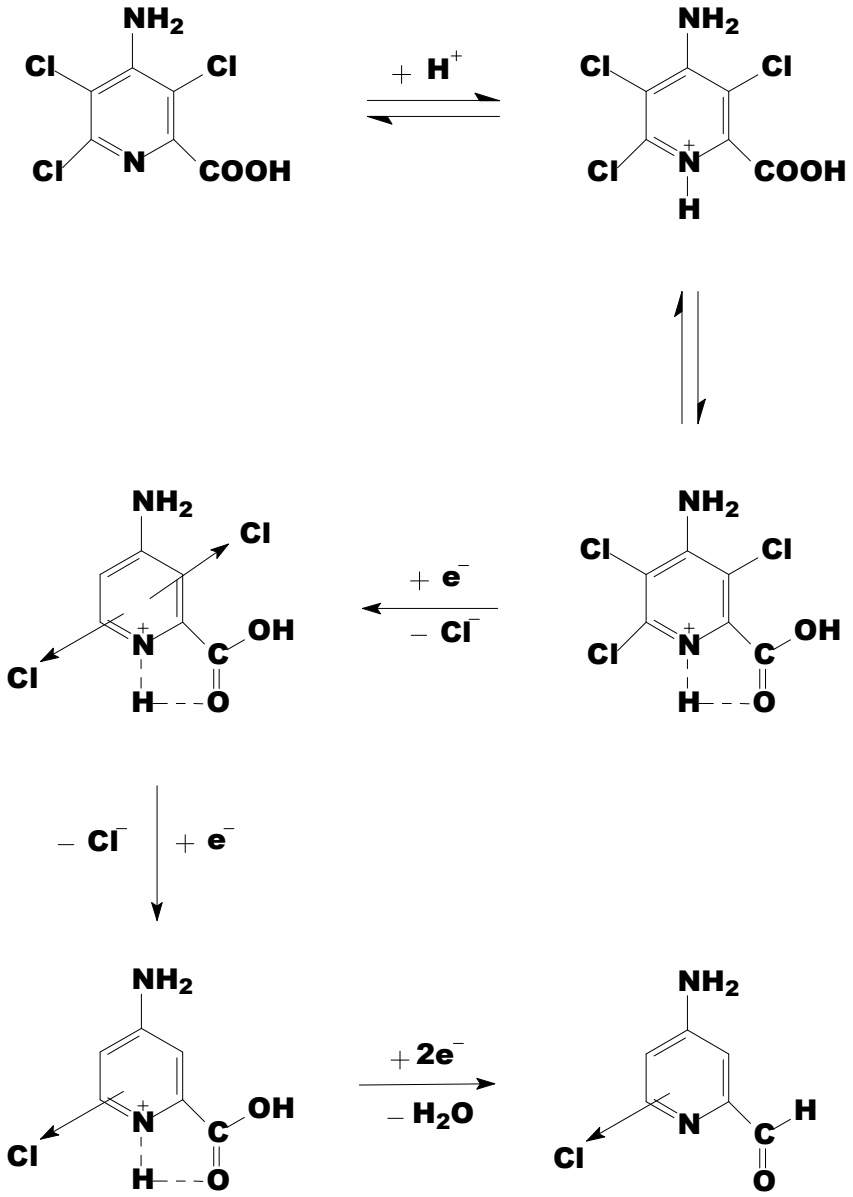


Figura 3. 29. Proposta de mecanismo de redução para o herbicida Picloram[76].

3.2.2 – Estudos de Tempo de Complexação com o Herbicida Picloram

Dando início aos estudos de complexação entre os íons metálicos e o herbicida picloram, foi preciso a verificação quanto ao tempo necessário para cada reação ocorrer.

Na Figura 3.30 é mostrado o tempo necessário para ocorrer a reação entre o herbicida picloram e o íon metálico zinco. Nota-se que logo após a adição do herbicida à solução de metal, não se observa o consumo do pico referente ao íon metálico livre, em torno de -1000 mV. Apenas após 20 minutos de reação é que se observa um decaimento significativo nessa corrente de pico, indicando a ocorrência da interação entre as espécies em solução. Após 30 minutos de reação não se observa mais alteração significativa no voltamograma e dessa forma, para as posteriores medidas de titulação, foi estipulado para o íon metálico zinco um tempo de 30 minutos de reação.

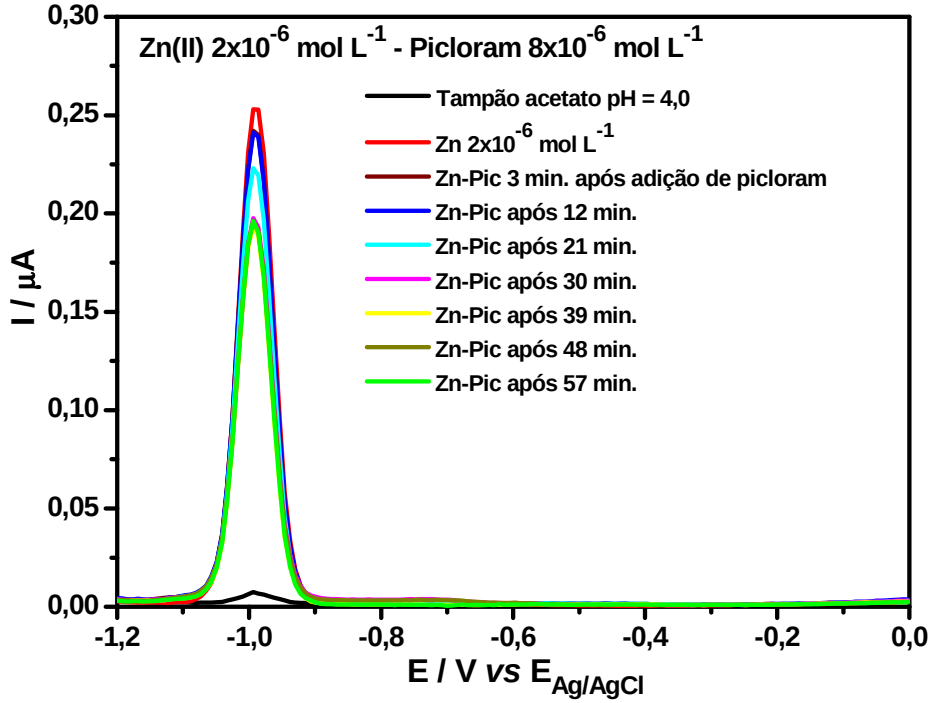


Figura 3. 30. Voltamogramas de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de Zinco com o herbicida picloram sob eletrodo de gota de mercúrio E_{dep} = -1,2V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; v = 20 mV s^{-1}.

Devido a não formação de um novo pico de redissolução, como visto para o fungicida thiram, sentiu-se a necessidade de obter mais informações sobre esse processo. Assim, foram realizadas medidas de pulso diferencial e de voltametria cíclica para se tentar observar de forma mais detalhada algum possível deslocamento, bem como a diminuição da corrente de pico do íon metálico livre.

Para ambos experimentos foram adicionados alíquotas sucessivas de solução de Picloram em solução de metal, com a finalidade de se observar a evolução das mudanças nos voltamogramas da Figura 3.31. Pela proximidade dos picos de redução do zinco e do picloram, observa-se, pela voltametria cíclica, que após as adições e a reação ocorrer, tem-se o deslocamento do pico de redução do metal para valores menos negativos e, em algum momento, para os processos

redutivos, aparentemente ocorre a fusão dos possíveis picos referentes a formação do complexo e do excesso de ligante livre em solução.

Para a voltametria de redissolução anódica em modo de pulso diferencial, observa-se uma diminuição significativa no pico do íon metálico livre. Essas medidas foram realizadas utilizando os parâmetros já determinados para os íons metálicos aqui estudados.

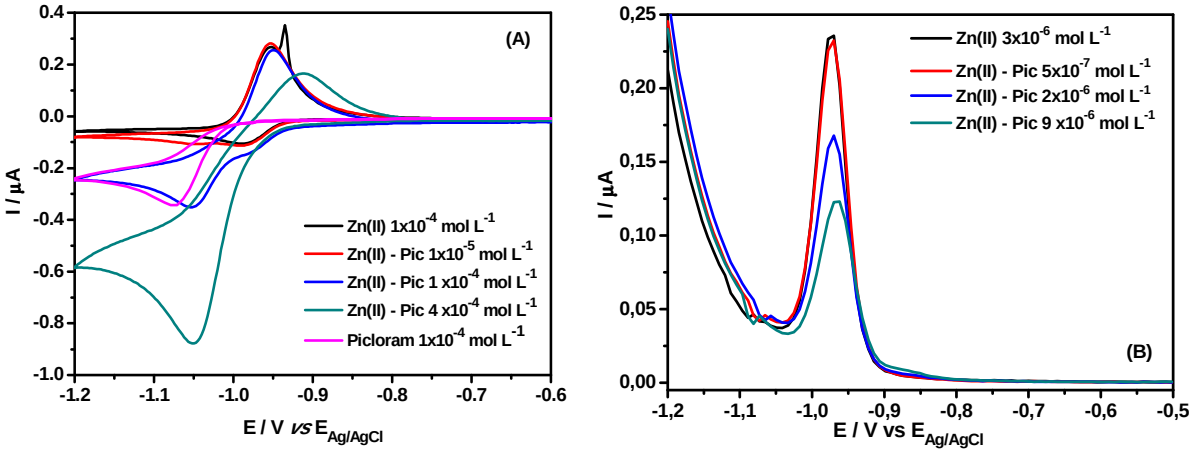


Figura 3. 31. (A) Voltamogramas cíclicos com adições sucessivas de picloram em solução de zinco $1x10^{-4}$ mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio; (B) Voltametrias de Redissolução Anódica com adições sucessivas de picloram em solução de zinco $3x10^{-6}$ mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio.

Para o íon metálico cobre (II), diferente do zinco, nota-se uma variação no voltamograma mostrado na Figura 3.32 logo após a adição do ligante em solução. Nota-se também um deslocamento de 20 mV do potencial de pico e diminuição do mesmo, indicando de forma mais evidente a formação de uma interação entre as espécies em solução.

Essa alteração se dá logo após a adição do ligante em solução, dessa forma, foi estipulado um tempo de cinco minutos para as posteriores medidas de titulação.

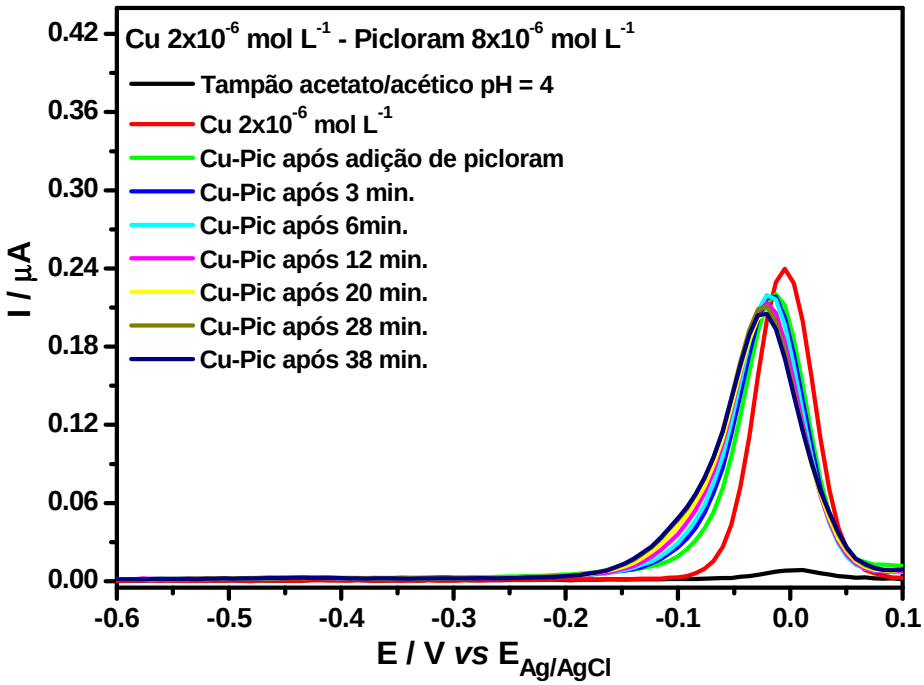


Figura 3. 32. Voltamogramas de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de Cobre com o herbicida picloram sob eletrodo de gota de mercúrio E_{dep} = -0,6V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; v = 20 mV s^{-1}.

Com os voltamogramas cíclicos obtidos para a formação do complexo cobre-picloram, mostrados na Figura 3.32, observou-se a diminuição no pico do íon metálico livre após as adições do pesticida à solução, e com as medidas de pulso diferencial ficou mais evidente o deslocamento de 23 mV após ocorrer à reação.

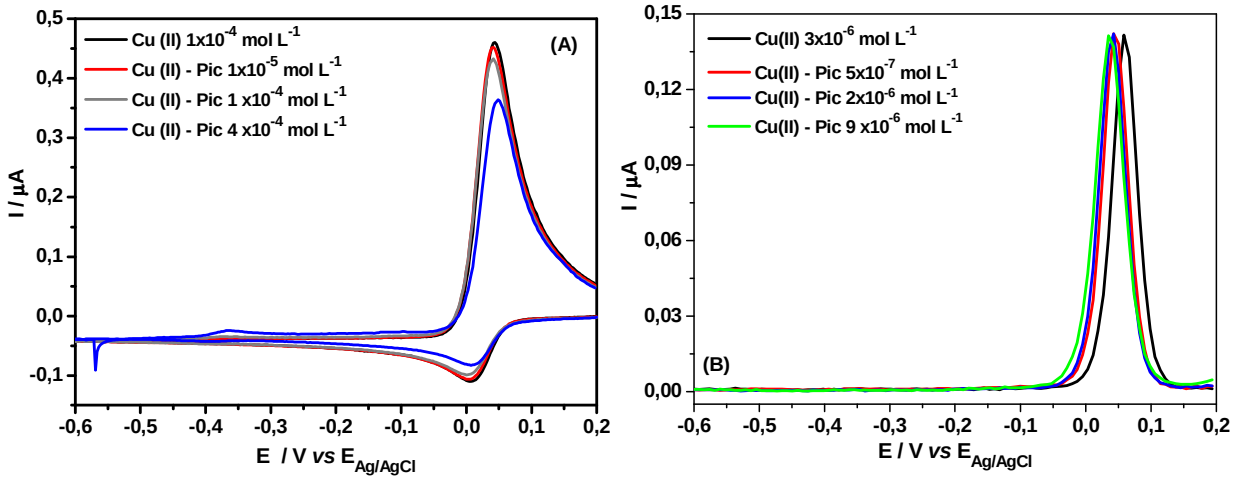


Figura 3. 33. (A) Voltamogramas cíclicos com adições sucessivas de picloram em solução de cobre $1x10^{-4}$ mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio; (B) Voltametrias de Redissolução Anódica com adições sucessivas de picloram em solução de cobre $3x10^{-6}$ mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio.

O íon metálico chumbo (II), a partir das medidas iniciais, se assemelha ao íon metálico cobre, ocorre um leve deslocamento no potencial de pico de redissolução do mesmo logo após a adição de picloram em solução. Foram necessários apenas alguns minutos de reação para que ocorressem variações no perfil voltamétrico, dessa forma, determinou-se um tempo de cinco minutos para as medidas de titulação.

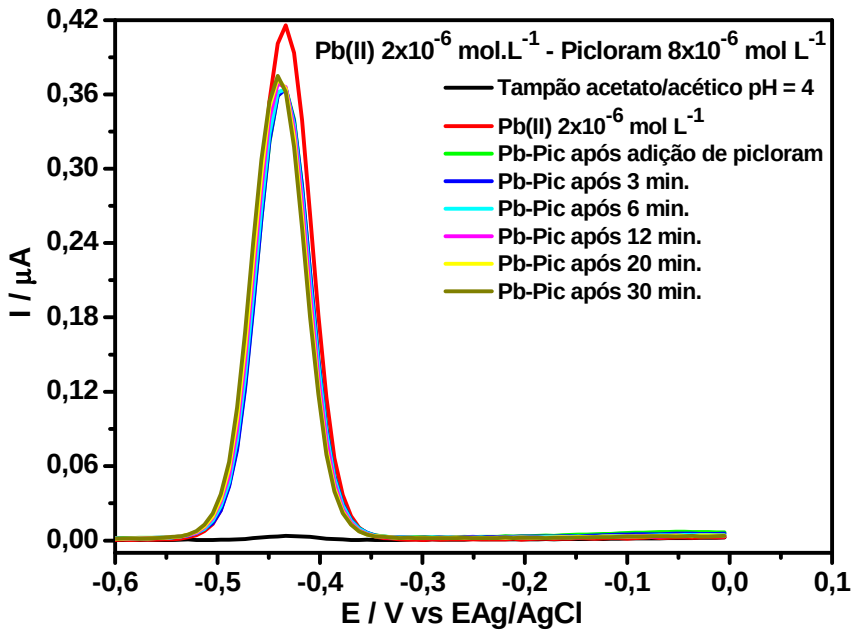


Figura 3. 34. Voltamogramas de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de chumbo com o herbicida picloram sob eletrodo de gota de mercúrio E_{dep} = -0,6V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; v = 20mV s^{-1}.

Também foram realizadas medidas voltamétricas e de pulso diferencial para o complexo chumbo-picloram os quais apresentaram as mesmas variações observadas acima.

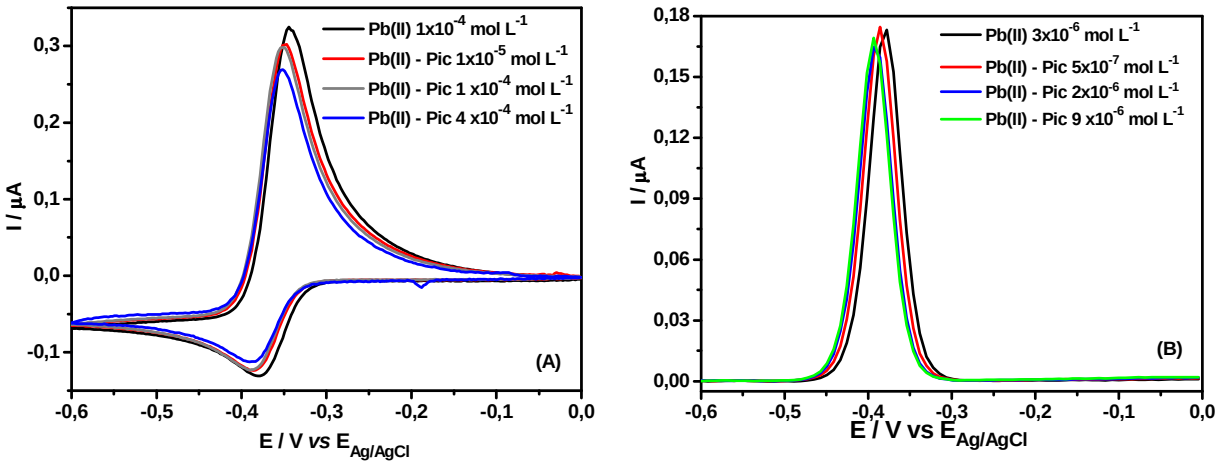


Figura 3. 35. (A) Voltamogramas cíclicos com adições sucessivas de picloram em solução de chumbo 1x10^{-4} mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio; (B) Voltametrias de Redissolução Anódica com adições sucessivas de picloram em solução de chumbo 3x10^{-6} mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio.

Por fim, para o íon metálico cádmio, Figura 3.36, observou-se uma leve alteração no perfil voltamétrico com alguns minutos após a adição do ligante em solução, onde se tem variação na corrente de pico dos voltamogramas seguintes até 60 minutos de reação. Dessa forma, foi utilizado um tempo de cinco minutos para as seguintes medidas.

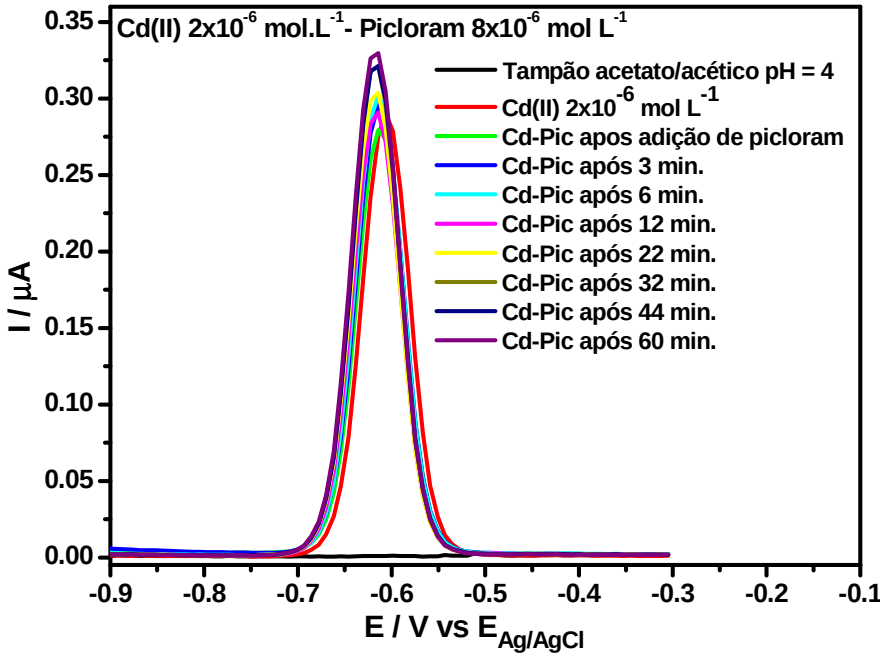


Figura 3. 36. Voltamogramas de redissolução anódica por pulso diferencial para avaliar o tempo necessário para a complexação de Cádmio com o herbicida picloram sob eletrodo de gota de mercúrio E_{dep} = -0,9V; t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; v = 20 mV s^{-1}.

As medidas de voltametria cíclica e de pulso diferencial ilustraram melhor a diferença na corrente de pico e de potencial após a reação entre as espécies em solução. Assim, observa-se um leve deslocamento de potencial, como visto por pulso diferencial, e diminuição da intensidade de pico, como observado por voltametria cíclica.

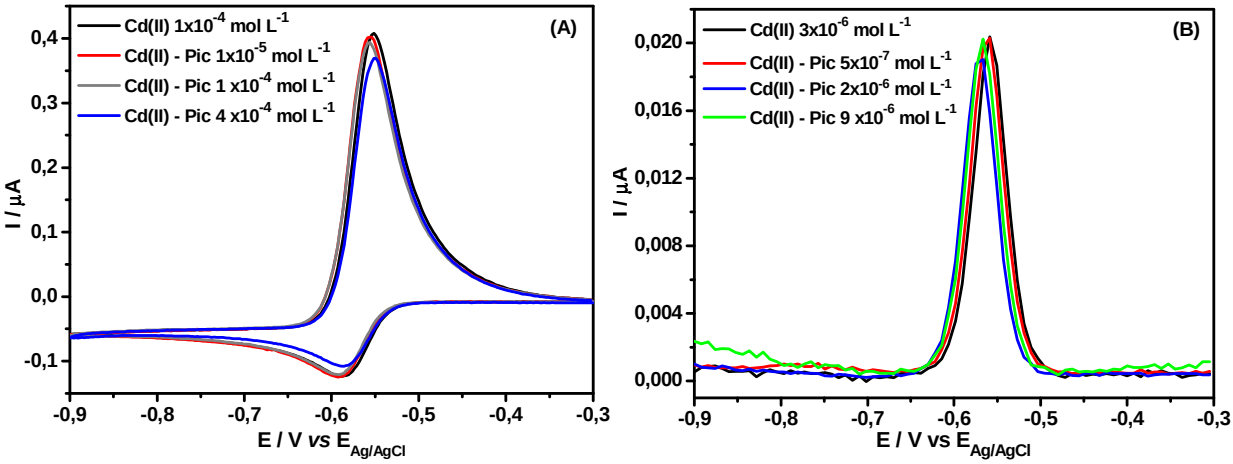


Figura 3. 37. (A) Voltamogramas cíclicos com adições sucessivas de picloram em solução de cádmio $1x10^{-4}$ mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio; (B) Voltametrias de Redissolução Anódica com adições sucessivas de picloram em solução de cádmio $3x10^{-6}$ mol L^{-1} sob eletrodo de mercúrio.

3.2.3 – Curvas de Titulação para a complexação com o herbicida Picloram

Após a análise do tempo necessário para a ocorrência das reações entre o herbicida picloram e os íons metálicos selecionados, deu-se início aos estudos de titulação a fim de se obter os parâmetros desejados.

3.2.3.1 – Íon metálico Zinco

É possível observar os voltamogramas que serão utilizados para o levantamento da curva de titulação com o íon metálico zinco na Figura 3.38.

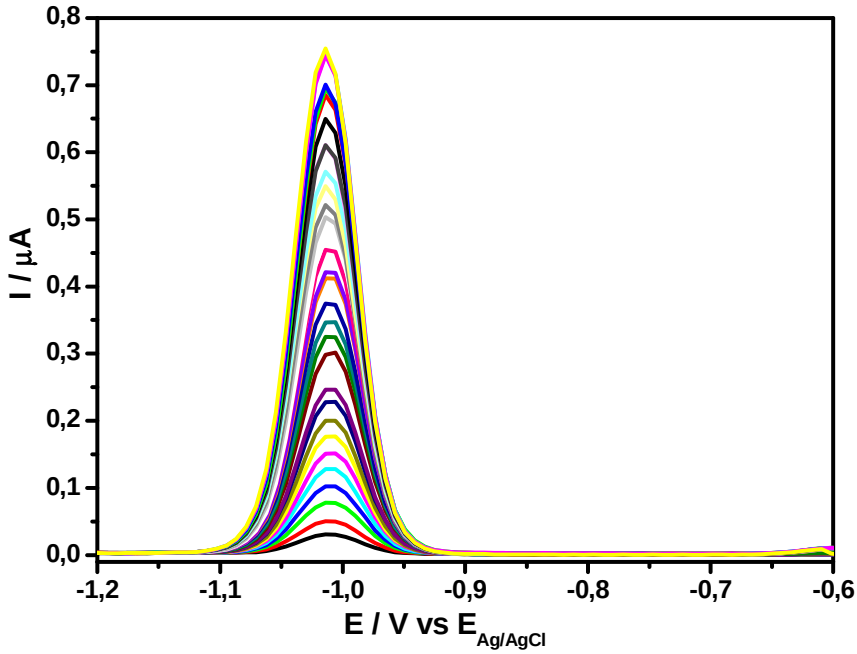


Figura 3. 38. Voltamogramas de Pulso Diferencial de uma solução de picloram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de zinco. E_{dep} = -1,2 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Zn^{2+}: $1,5x10^{-7}$ a $3,7x10^{-6}$ mol L^{-1}.

A partir dos dados acima obtidos, foi possível a construção da curva de titulação para o íon metálico zinco (Figura 3.39). Nota-se uma evidente quebra na linearidade do gráfico quando se tem uma concentração de 1,0 µmol L^{-1} de zinco (II) em solução. O que indica uma estequiometria do tipo 1:1.

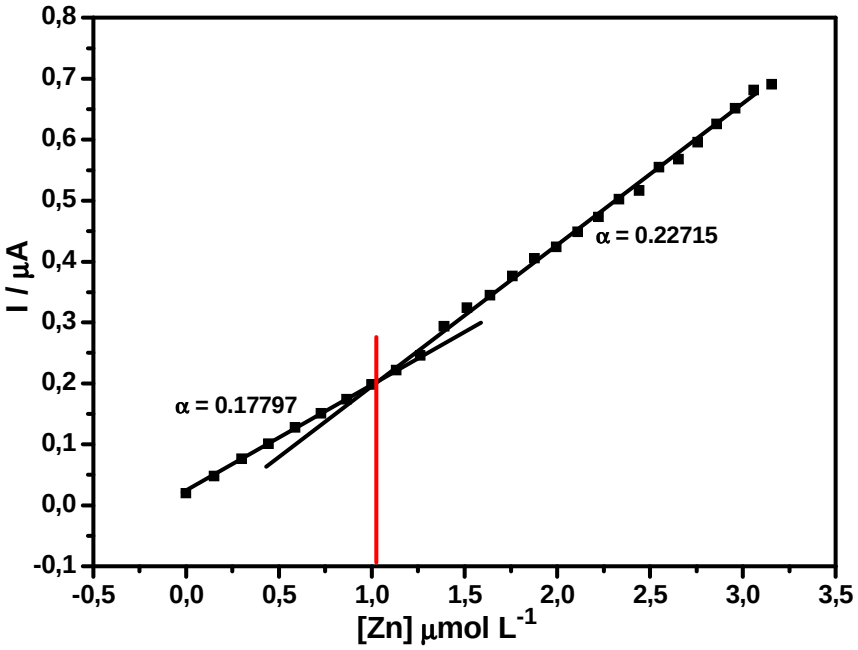


Figura 3. 39. Curva de titulação para a solução de picloram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de zinco.

Medidas de espectroscopia na região do ultravioleta visível foram realizadas para complementar os estudos de complexação entre os íons metálicos e o herbicida picloram.

Muitas piridinas carboxiladas apresentam duas bandas de absorção distintas na região do ultravioleta, uma entre 205 e 230 nm e outra entre 255 e 285 nm. O espectro de absorção do picloram é caracterizado por um máximo a 223 nm e dois ombros, o primeiro em torno de 250 nm e o segundo em torno de 280 nm, como observado por Chang e Foy[77].

Os experimentos em metanol apresentaram essas três bandas características como visto na Figura 3.40, com a primeira banda com máximo de absorção em 225 nm, um ombro em 250 nm e um segundo ombro de baixa intensidade em 289 nm.

Após a reação com o íon metálico zinco, observa-se a diminuição na intensidade da banda em 225 nm, assim como na banda em 250 nm. Estudos realizados com este íon metálico e os ácidos 2, 3 e 4 - piridinacarboxílico apresentaram a formação de complexos, os quais foram estudados por análises termogravimétricas[78].

Além disso, já foi relatada a formação de complexos entre o herbicida e os metais cobre[77], ferro e niquel[40].

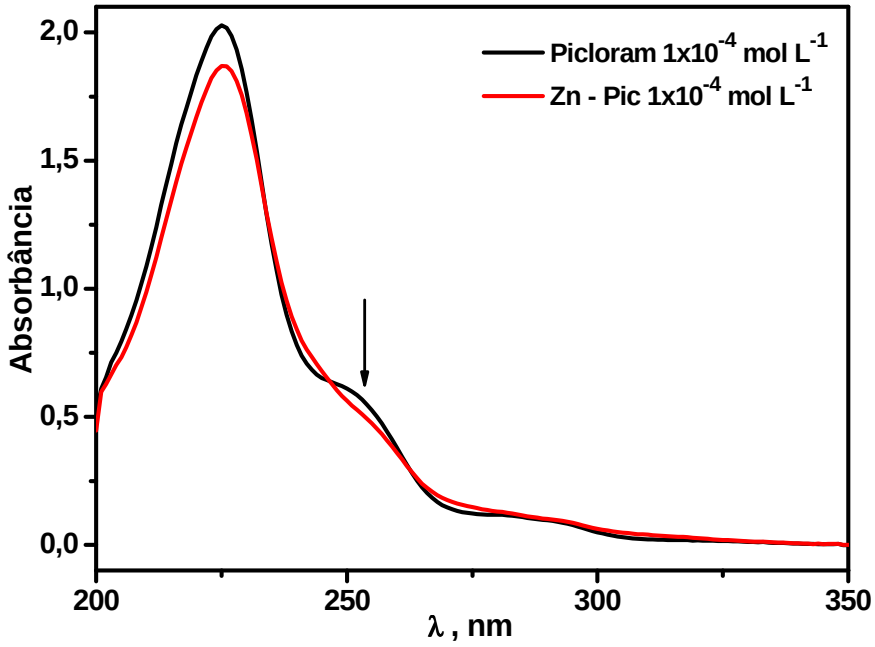


Figura 3. 40. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico zinco e o herbicida picloram. Solvente Metanol.

3.3.3.2 – Íon metálico Cobre

Para o íon metálico cobre, observa-se a existência da quebra na linearidade (Figura 3.43) da curva de titulação levantada a partir dos voltamogramas da Figura 3.42. Esta quebra está próxima à concentração de 1,0 µmol L^{-1} de cobre em

solução, mais uma vez indicando a formação de um complexo do tipo 1:1, como visto para o íon metálico zinco.

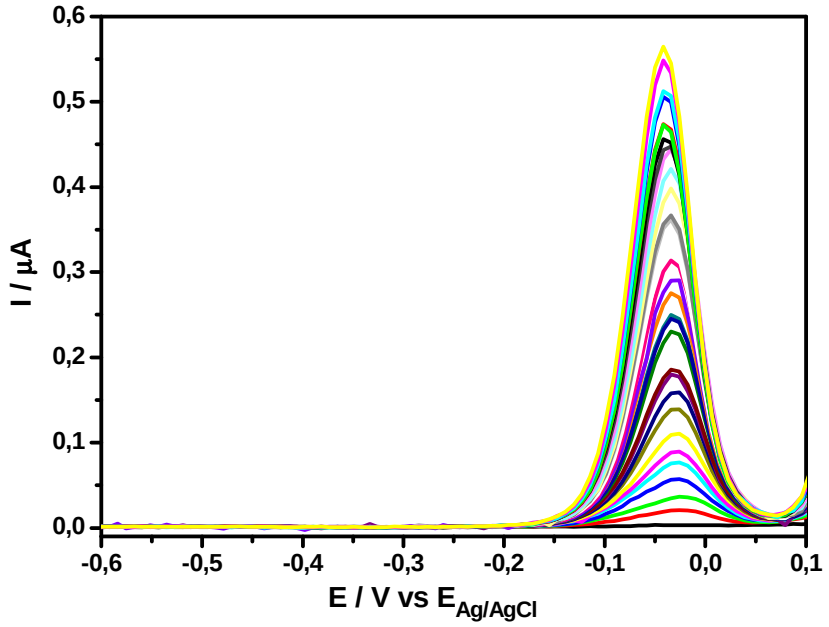


Figura 3. 41. Voltamograma de Pulso Diferencial de uma solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de cobre. E_{dep} = -0,6 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Cu^{2+}: 0 a 3,6x10^{-6} mol L^{-1}.

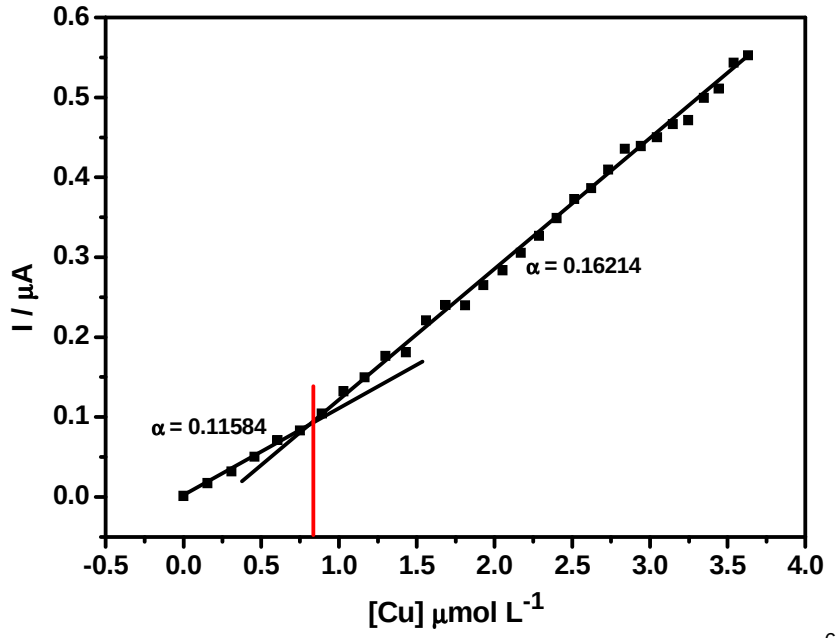


Figura 3. 42. Curva de titulação para a solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de cobre.

As medidas de espectroscopia na região do ultravioleta para a complexação entre o íon metálico cobre e o herbicida picloram estão apresentadas na Figura 3.43. Estes foram semelhantes aos já descritos na literatura[77] e apresentam alterações significativas nas bandas de absorção do picloram.

Observa-se que ocorre um deslocamento das bandas para maiores comprimentos de onda, ou deslocamento batocrômico. Temos o deslocamento da banda em 289 nm para 306 nm, da banda em 250 nm para 271 nm e de 225 nm para 229 nm com o surgimento de um ombro em 241 nm.

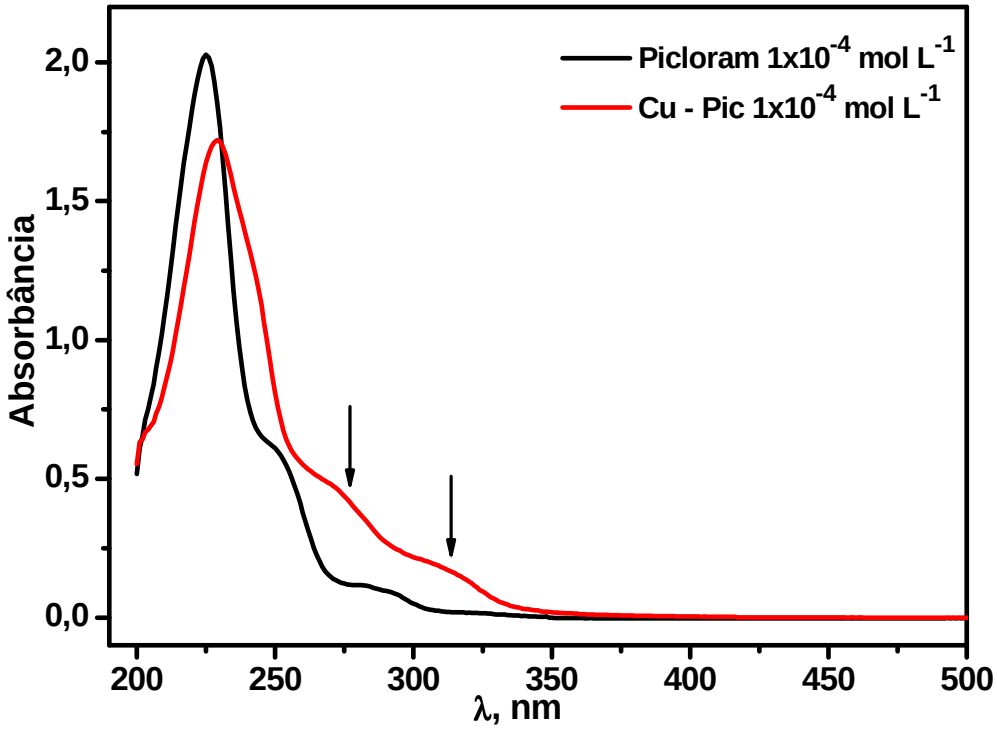


Figura 3. 43. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico cobre e o herbicida picloram. Solvente Metanol.

Esse deslocamento batocrômico nas bandas de absorção do picloram indicam uma estabilização dos orbitais π* do anel piridínico[79]. Para que ocorra essa estabilização, é necessário que esta molécula tenha um caráter mais retirador de

elétrons, deixando assim o centro metálico pobre em elétrons, como pode ser indicado pelo alto caráter ácido do ligante, com pKa = 2,3[80]. Embora não tenha sido observado deslocamento e nem surgimento de bandas de transferência de carga no espectro, como observado para os experimentos com o fungicida thiram, pode-se usá-los como comparação para o que ocorre com o picloram. Uma vez que o thiram também apresentou deslocamento das suas bandas para o vermelho, indicando sua maior estabilidade e atração dos elétrons do metal.

3.3.3.3 – Íon metálico chumbo

As medidas com o íon metálico chumbo se mostraram semelhante às medidas com o cobre, porém apresentaram uma quebra maior na linearidade da curva de titulação, onde observa-se valores de tangentes com grande diferença (Figura 3.45). Dessa forma, tem-se a formação de duas regiões bem definidas, sendo a primeira referente ao excesso de ligante em solução e a segunda referente ao excesso de metal em solução.

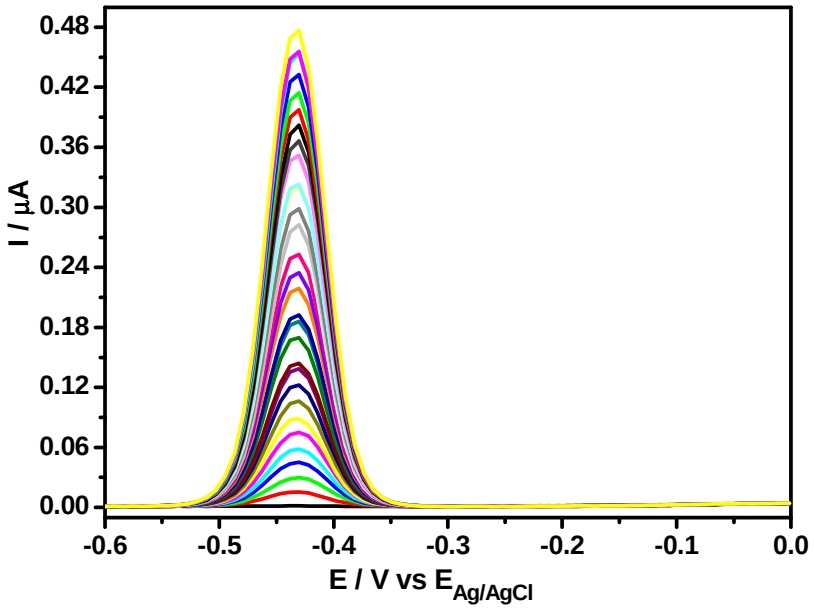


Figura 3. 44. Voltamogramas de Pulso Diferencial de curvas selecionadas de uma solução de picloram 1x10-6 mol L-1 em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de chumbo. E_{dep} = -0,6 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Pb^{2+}: 0 a 3,3x10^{-6} mol L^{-1}.

Da Figura 3.45, além da forte evidência de interação entre as espécies em solução a partir da quebra em regiões distintas, pode-se citar que o gráfico sugere um tipo de estequiometria 1:1, próximo aos outros já observados e descritos anteriormente.

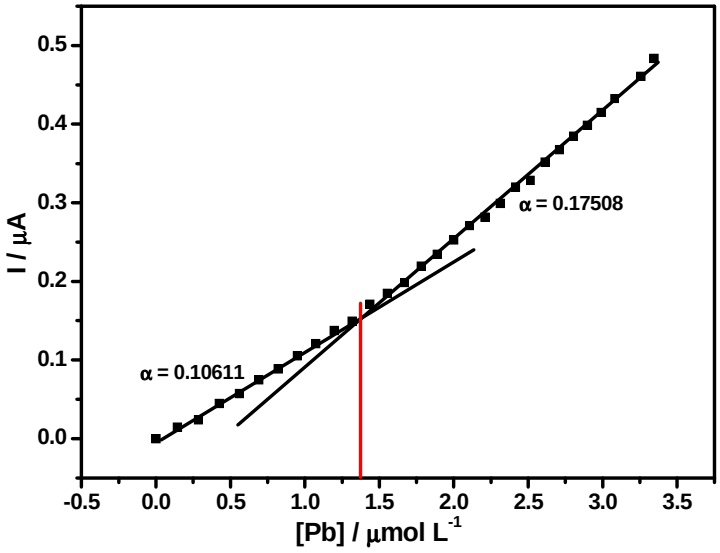


Figura 3. 45. Curva de titulação para a solução de picloram 1x10-6 mol L-1 em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de chumbo.

As medidas de Uv/Vis realizadas para a formação do complexo chumbo-picloram são apresentadas na Figura 3.45. Pode-se observar o deslocamento da banda em 250 nm para 269 nm, assim como o aumento da absorção na banda em 215 nm. Esse deslocamento se assemelha ao ocorrido com o íon metálico cobre. Tem-se assim um deslocamento batocrômico, indicando a deficiência de elétrons no centro metálico em elétrons, uma vez que as bandas do ligante estão estabilizadas.

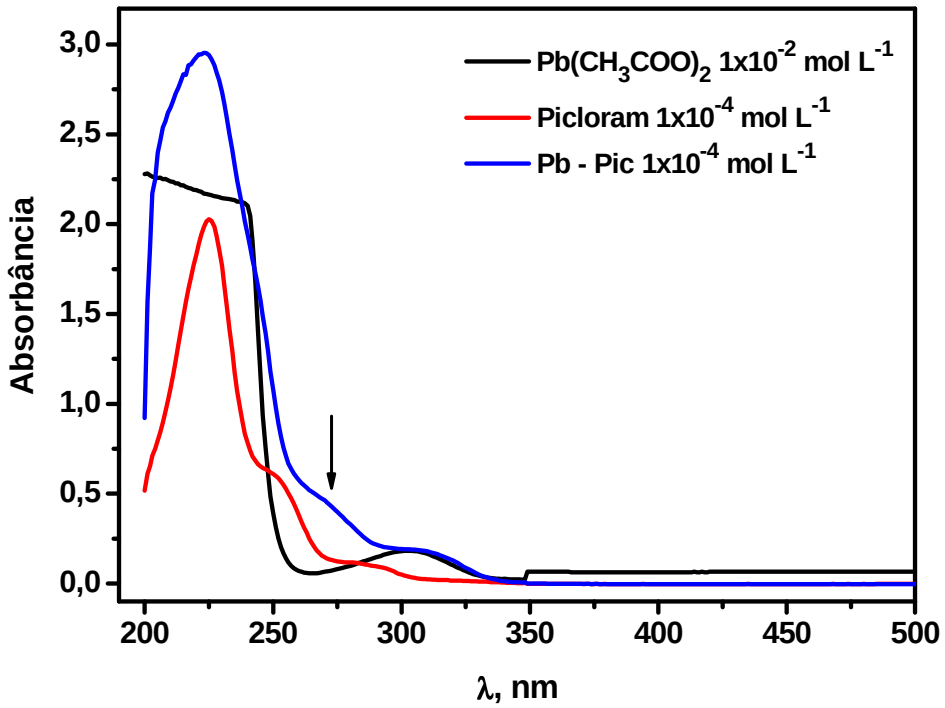


Figura 3. 46. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico chumbo e o herbicida picloram. Solvente Metanol

3.2.3.4 – Íon metálico Cádmio

Diferente dos estudos com os metais já descritos acima, para o íon metálico cádmio não foi observado nenhuma evidência de possível interação, pelas medidas de titulação, entre as espécies. Isso é bem evidenciado na Figura 3.48, onde não se observa nenhuma quebra na linearidade da curva, o qual nos indicaria o comportamento das espécies presentes.

Baseado na metodologia utilizada pode-se interpretar que estes não interagem de forma efetiva quando em solução, ou apresentam um comportamento muito distinto dos demais.

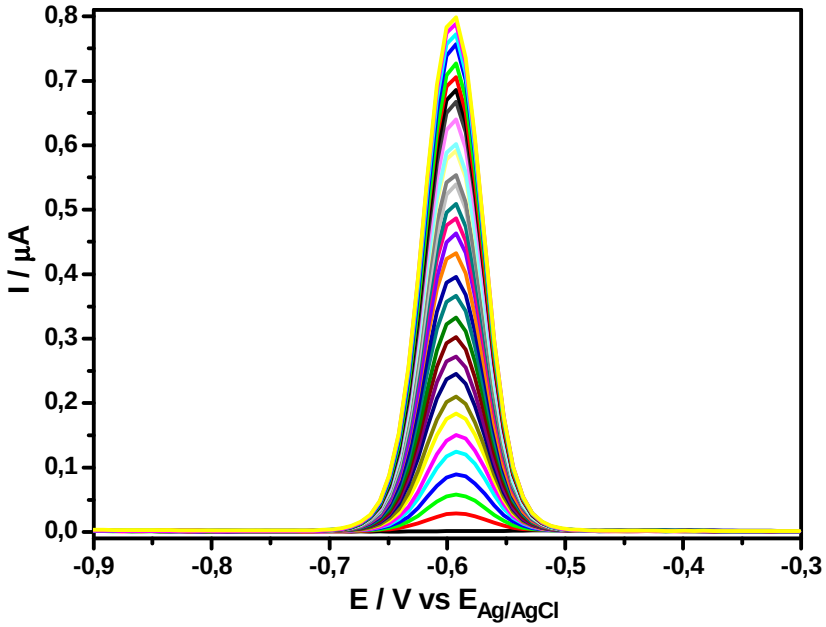


Figura 3. 47. Voltamograma de Pulso Diferencial de uma solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de cádmio. E_{dep} = -1,2 V; v = 20 mV s^{-1}; amplitude de pulso = 50 mV. Concentração de Cd^{2+}: 0 a 4,0x10^{-6} mol L^{-1}.

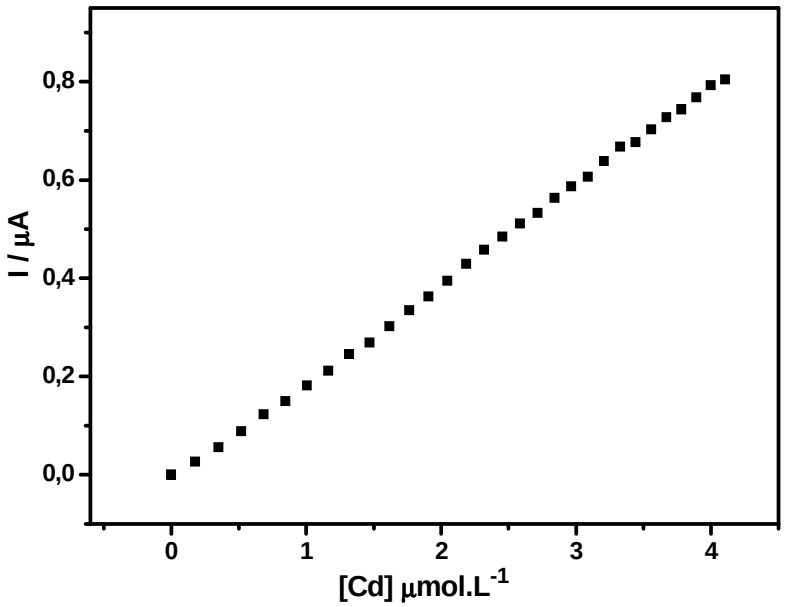


Figura 3. 48. Curva de titulação para a solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de chumbo.

Porém, os espectros na região do ultravioleta visível para a formação do complexo cádmio-picloram apresentaram alterações semelhantes aos observados

para o complexo zinco-picloram. Notou-se a diminuição da banda em 250 nm com um leve deslocamento para 256 nm.

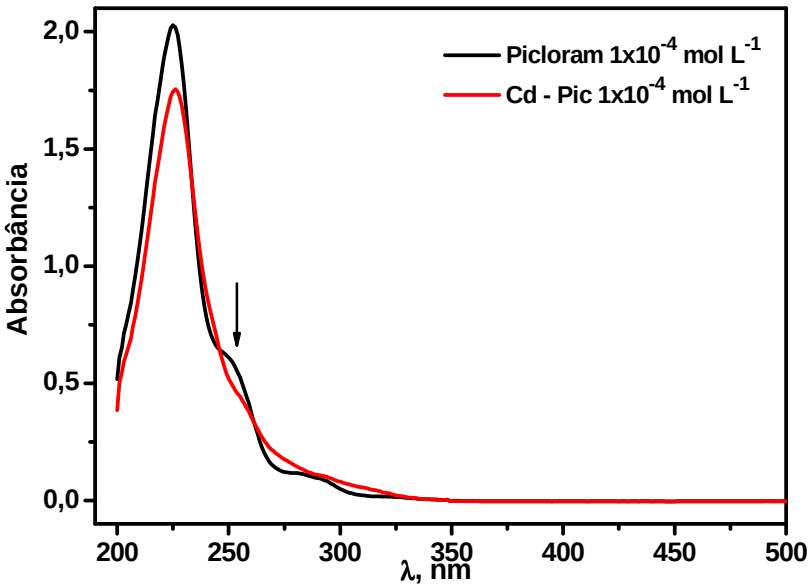


Figura 3. 49. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a formação do complexo entre o íon metálico cádmio e o herbicida picloram. Solvente Metanol.

Embora não tenha sido possível observar algum tipo de interação entre as espécies por meio das medidas de titulação, como demonstrado na Figura 3.48, essa evidência é observada nas medidas anteriores de Pulso Diferencial e Voltametria Cíclica, e por medidas de espectroscopia.

Apesar das diferenças obtidas em todas as medidas realizadas com os metais selecionados, pode-se interpretá-las seguindo uma tendência em relação ao tipo de interação. Todas apresentaram um intercepto na abscissa, quando extrapolada a reta referente ao excesso de íon metálico em solução, quando se tem uma concentração em torno de 1,0 µmol L^{-1} de metal. Isso é equivalente a concentração de ligante presente.

Chang e Foy[77] observaram a formação de complexos entre os herbicidas picloram e o 2,4-D com o Fe(III), apresentando estequiometria do tipo 1:1, bem como para complexos formados entre o herbicida picloram e o Cu(II). De forma semelhante observa-se o mesmo tipo de interação neste trabalho.

O picloram é um herbicida derivado do ácido picolínico, e sabe-se que os ácidos picolínicos são capazes de formar complexos com uma gama de íons metálicos já relatados na literatura, como Mg, Fe, Co, Mg, Cd, Cu, Zn e Pb[81,82,83,84].

As medidas espectroscópicas mostraram um deslocamento das bandas para a região do vermelho, o que indica uma maior estabilidade do anel aromático. Isso se deve à diminuição de energia de gap que ocorre entre os orbitais ligante para o antiligante. A partir destes experimentos, pode-se dizer que os metais cobre e chumbo estabilizam melhor o anel aromático, devido ao maior deslocamento observado para a formação desses complexos.

De maneira semelhante, os estudos de complexação com íons metálicos e o ácido picolínico, utilizando medidas na região do infravermelho, demonstraram essa mesma tendência em relação ao cobre e zinco, sendo que o cobre estabilizava melhor o anel aromático do que o zinco[36].

As medidas eletroquímicas não apresentaram o surgimento de um novo pico na região estudada, o qual seria referente ao complexo formado. Apenas notou-se a diminuição dos picos de redissolução com alterações pouco significativas, com exceção para o complexo zinco-picloram, o qual observou-se um deslocamento maior, cerca de 50 mV para regiões menos negativas, o que está de acordo com as medidas espectroscópicas realizadas.

3.2.4 – Métodos de Linearização de Langmuir e Scatchard a partir das curvas de Titulação

A partir dos dados obtidos, empregou-se os métodos de linearização de Langmuir e Scatchard, os quais nos forneceram os parâmetros desejados neste estudo, a constante de estabilidade condicional e a concentração de ligante que participa da reação. Foi possível a aplicação desses cálculos para os dados obtidos com os íons metálicos zinco, cobre e chumbo. Como visto, não se obteve resultados satisfatórios nas curvas de titulação para o íon metálico cádmio, os quais nos possibilitassem a utilização da metodologia de Langmuir e Scatchard.

A Figura 3.50 apresenta o gráfico de Langmuir para a interação entre o íon metálico zinco e o herbicida picloram. Obteve-se uma boa linearidade, sendo possível o emprego dos cálculos a partir dos dados obtidos neste gráfico.

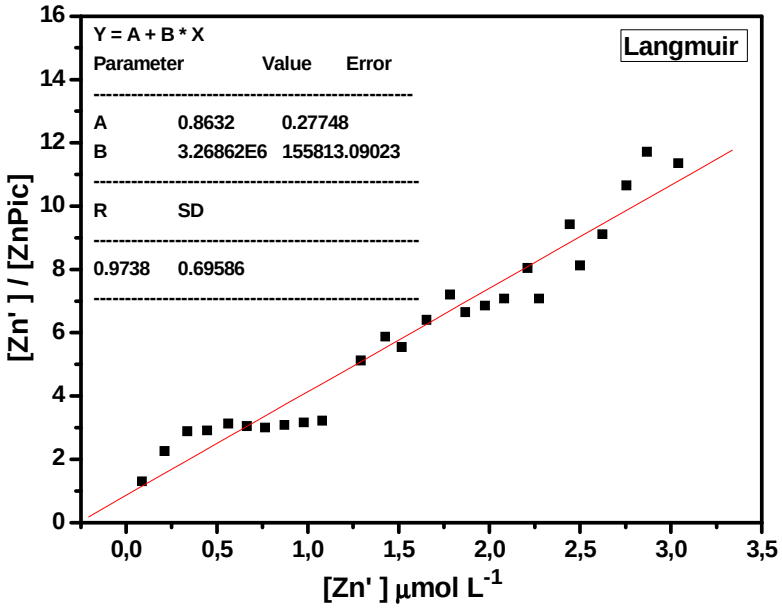


Figura 3. 50. Transformação de Langmuir para curva de titulação da solução de picloram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons zinco.

Em seguida, tem-se o gráfico de Scatchard, onde já não se observa uma boa linearidade no tratamento dos dados. Mesmo assim, foi possível aplicar os cálculos com base nos gráficos apresentados e, dessa forma, obteve-se os parâmetros buscados.

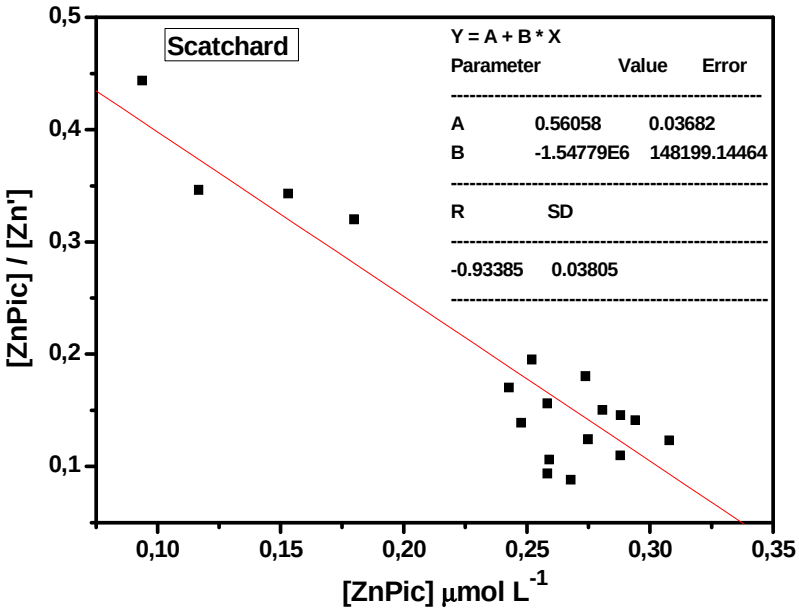


Figura 3. 51. Transformação de Scatchard para curva de titulação da solução de picloram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons zinco.

Os gráficos obtidos a partir dos dados com o íon metálico cobre se mostraram satisfatórios, com boa linearidade e assim, foi possível a aplicação dos cálculos para a obtenção dos parâmetros desejados.

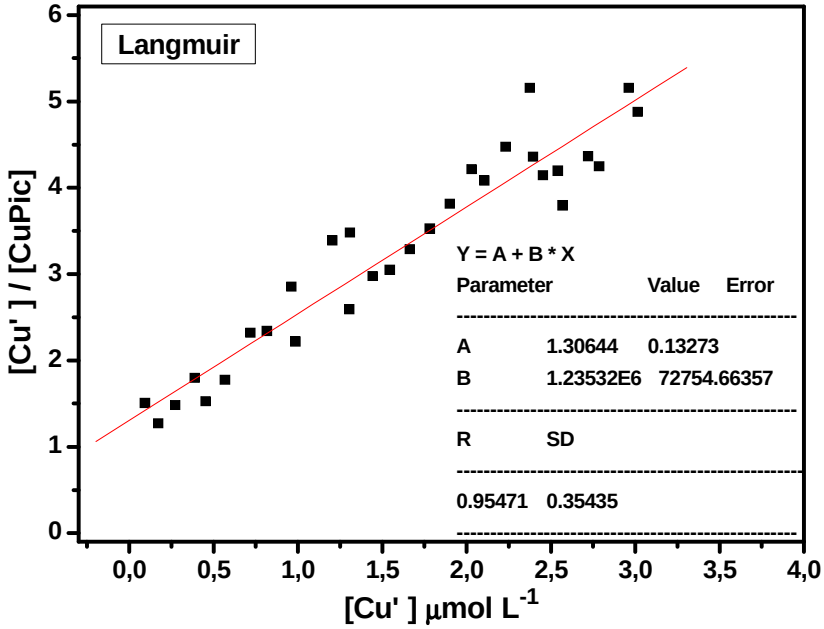


Figura 3. 52. Transformação de Langmuir para curva de titulação da solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons cobre.

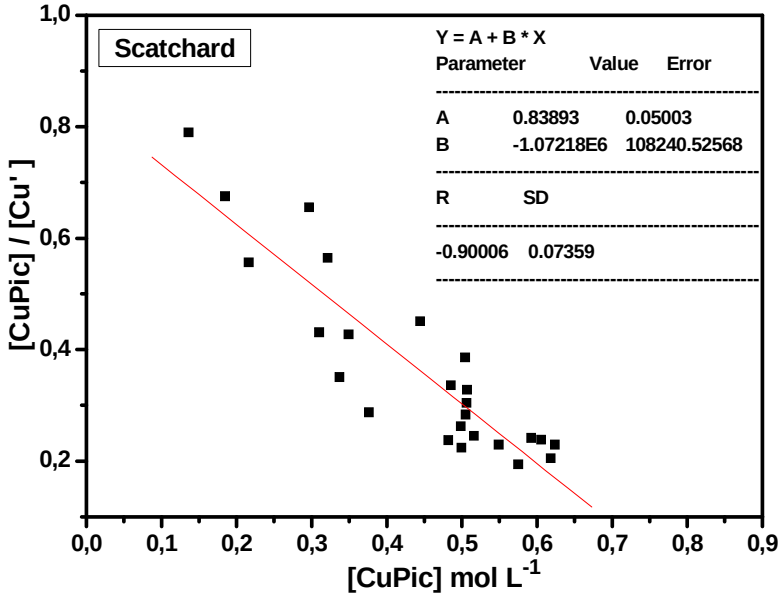


Figura 3. 53. Transformação de Scatchard para curva de titulação da solução de picloram 1x10^{-6} mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons cobre.

Como já esperado, de acordo com as medidas já realizadas, os gráficos para se obter os parâmetros de complexação com o íon metálico chumbo

apresentaram uma melhor resposta, tanto quando aplicada a metodologia de Langmuir, quanto à de Scatchard.

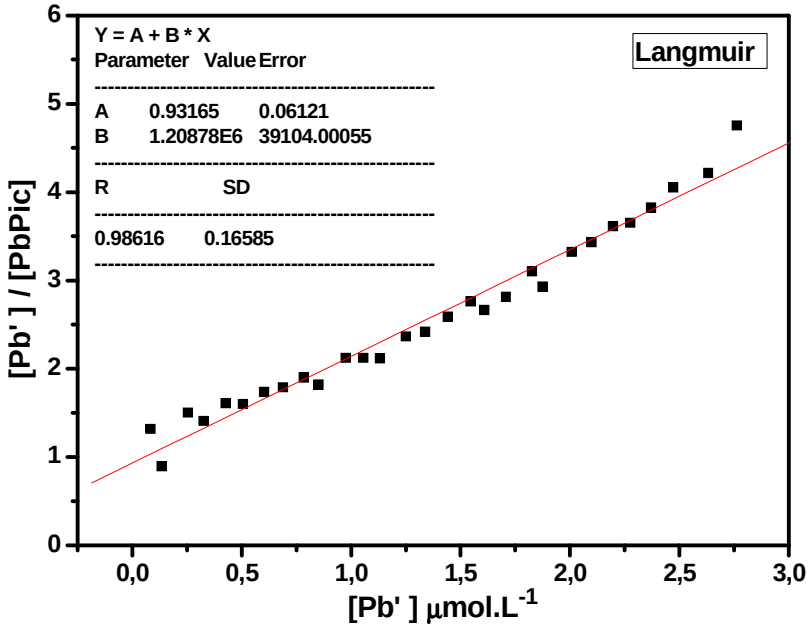


Figura 3. 54. Transformação de Langmuir para curva de titulação da solução de picloram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons chumbo.

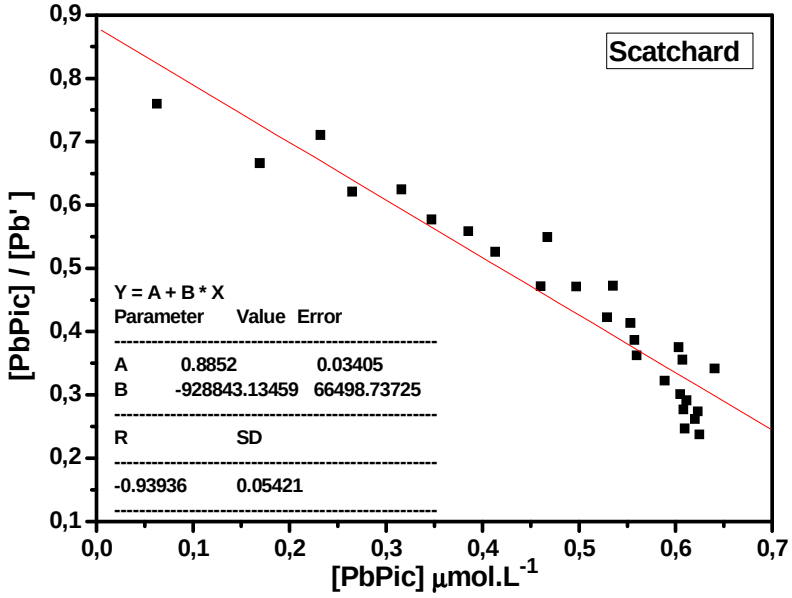


Figura 3. 55. Transformação de Scatchard para curva de titulação da solução de picloram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons chumbo.

A partir dos gráficos de linearização de Langmuir e Scatchard obtiveram-se os dados necessários para a aplicação dos cálculos e assim obter os parâmetros de complexação.

Na Tabela 3.2 estão listados os valores das constantes de estabilidade condicional e a concentração de herbicida Picloram que participou da reação, utilizando os cálculos de Langmuir e Scatchard.

Tabela 3. 2. Concentração de ligante complexado (Picloram) e constante de estabilidade condicional para os complexos formados de acordo com os métodos de linearização de Langmuir e Scatchard.

Complexo	**Langmuir**		**Scatchard**	
	$[L]_T$ / mol L^{-1}	LogK'	$[L]_T$ / mol L^{-1}	LogK'
Zn(pic)	$3{,}0 \times 10^{-7}$	6,58	$3{,}6 \times 10^{-7}$	6,19
Cu(pic)	$8{,}1 \times 10^{-7}$	5,98	$7{,}8 \times 10^{-7}$	6,03
Pb(pic)	$8{,}3 \times 10^{-7}$	6,11	$9{,}5 \times 10^{-7}$	5,97
Cd(pic)	$1{,}11 \times 10^{-7}$	6,95	$1{,}6 \times 10^{-7}$	6,40

Se fossem utilizados os dados obtidos para as curvas de titulação para o íon metálico cádmio (Figura 3.48), se observaria duas tangentes com valores muito próximos, 0,18 para a primeira tangente e 0,20 para a segunda tangente, e dessa forma se encontrariam os seguintes gráficos de Langmuir e Scatchard:

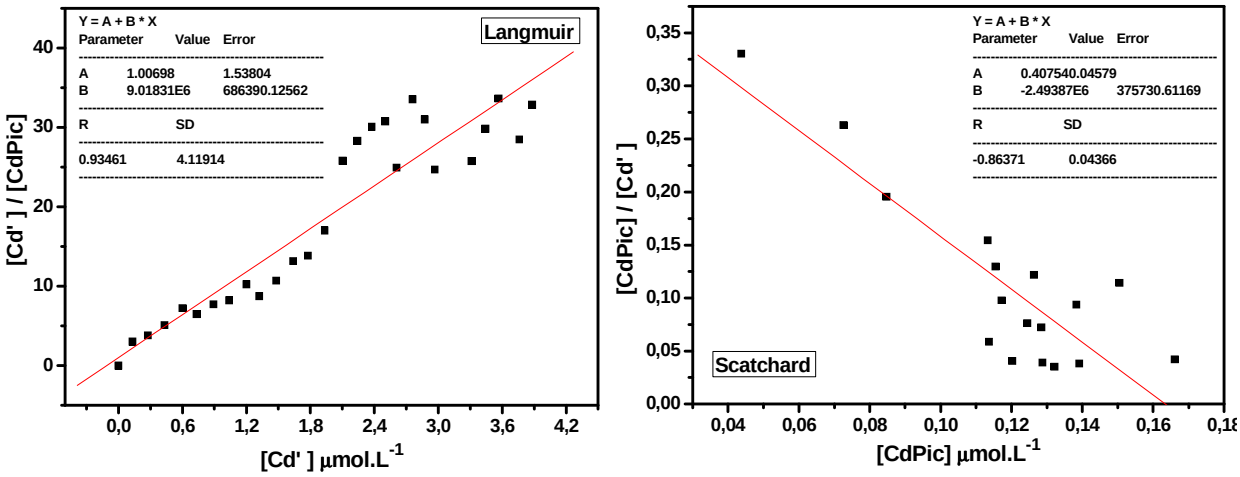


Figura 3. 56. Transformação de Langmuir e Scatchard para curva de titulação da solução de picloram $1x10^{-6}$ mol L^{-1} em tampão acetato pH=4,0 com adições sucessivas de íons cádmio.

Aplicando os cálculos nos dados obtidos, se encontraria os valores de constante e de concentração já dispostos na Tabela 3.2 para o complexo cádmio-picloram.

De acordo com os valores encontrados pode-se mostrar esses dados de duas maneiras, em relação à concentração de ligante que interage com os íons metálicos, e em relação às constantes de estabilidade condicional encontrada. Para a primeira série, tem-se uma ordem decrescente no seguinte sentido: Pb(II)>Cu(II)>Zn(II)>Cd; para a segunda série tem-se uma ordem decrescente no seguinte sentido: Cd(II)>Zn(II)>Pb(II)>Cu(II). Isso diz que, embora se tenha uma quantidade maior de espécies interagindo em solução quando se tem os íons metálicos chumbo e cobre na presença de picloram, essa interação é mais fraca do que o observado para os íons metálicos cádmio e zinco, como nos indicaram os valores obtidos para as constantes de estabilidade condicional dos respectivos complexos, pelo menos os complexos formados que são detectáveis pela técnica, ou seja, com um tipo de interação 1:1.

Os espectros na região do ultravioleta discriminam bem essa relação, onde tem-se espectros bem parecidos para a formação dos complexos Cd-Picloram e Zn-Picloram. De forma semelhante, se tem espectros com deslocamentos semelhantes para a formação dos complexos Cu-Picloram e Pb-Picloram. Encontrou-se a separação dos metais em dois grupos diferentes, uma formada pelos íons metálicos cobre e chumbo e a outra formada pelos íons metálicos cádmio e zinco.

Estudos de complexação com os íons metálicos com o ácido picolínico mostraram uma constante maior para o cobre em relação ao chumbo. Esses estudos foram realizados com os metais Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Pb, e indicaram um aumento na constante indo da esquerda para a direita na tabela periódica, com uma seguinte série crescente: Mn<Fe<Co<Ni<Cu>Pb[85]. Seguindo essa tendência para a primeira série de transição, observa-se uma sequência coerente, em que o Zinco apresenta maior constante de estabilidade do que o cobre. Porém, neste trabalho observaram-se valores de constantes maiores para o chumbo do que para o cobre. A piridina é considerada uma base de fronteira, como denominada por Pearson, porém o ácido carboxílico leva essa molécula a ter um caráter mais duro, isso explicaria a primeira sequência observada, uma vez que os metais Pb, Cu e Zn também são considerados ácidos de fronteira.

O importante a se perceber neste estudo preliminar sobre complexação entre íons metálicos e pesticidas, é que por meio da técnica utilizada foi possível observar a interação entre os mesmos, sendo possível aplicá-los em matrizes naturais em posteriores estudos. A técnica de redissolução para a análise da capacidade complexante de matrizes naturais é muito utilizado, dessa forma a partir do conhecimento e entendimento das variações voltamétricas que ocorrem quando

os metais estão ligados a moléculas orgânicas, pode-se identificá-las, sendo mais fácil a solução dos problemas intrínsecos dessa interação.

Foi evidenciada a interação das espécies aqui estudadas, e vale ressaltar mais uma vez que quando essas interações entre pesticidas e íons metálicos ocorrem, estes podem alterar significativamente suas propriedades no ambiente, aumentando sua toxicidade. Dessa forma, todo ser vivo que entra em contato com alimentos provindos de colheitas em solos que são tratados com essas substâncias, é diretamente prejudicado.

3.3 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS METAIS ESTUDADOS

Os íons estudados – Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} e Pb^{2+} – apresentam resposta eletroquímica sob eletrodo de mercúrio bem conhecidas e definidas, podendo ser analisados de uma única vez. As respostas eletroquímicas sob eletrodo de mercúrio em tampão acetato pH = 4,0 podem ser observadas na Figura 3.57.

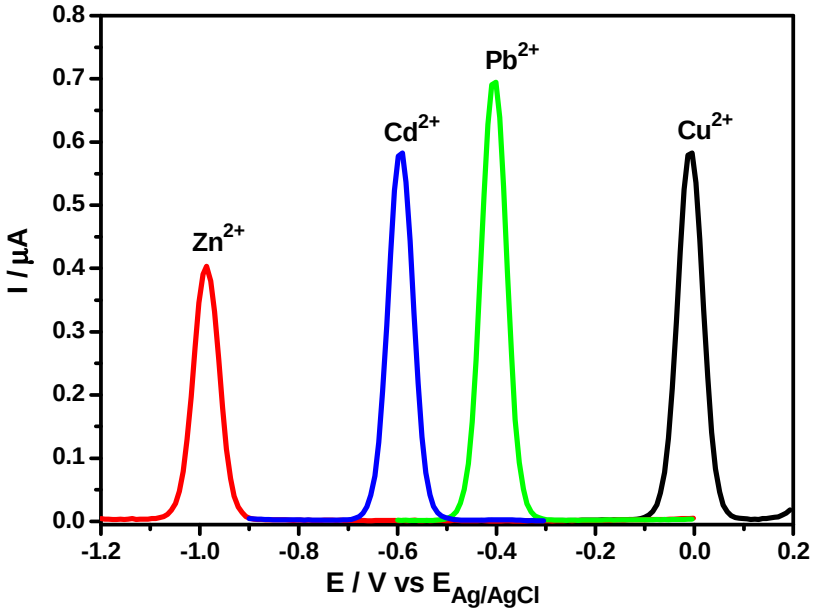


Figura 3. 57. Voltamogramas de redissolução anódica por pulso diferencial dos metais utilizados sob eletrodo de gota de mercúrio. t_{dep} = 60s; Ampl. = 15mV; v = 20 mV s^{-1}.

Na Tabela 3.3 estão dispostos os potencias de redissolução dos íons metálicos, bem como os potenciais de deposição utilizados para cada metal.

Tabela 3. 3. Potenciais de pico dos íons metálicos estudados

Metal	(Ep / V) (*vs* Ag/AgCl)	E_{dep} / V (*vs* Ag/AgCl)
Zinco	-0,980	-1,2
Cobre	-0,008	-0,6
Chumbo	-0,400	-0,6
Cádmio	-0,590	-0,9

Os experimentos realizados para o levantamento das curvas de calibração dos íons metálicos foram obtidos utilizando um tempo de deposição de 60 segundos nos potenciais já selecionados para cada metal. Esse experimento foi realizado com

a finalidade de se comparar a tangente dos íons metálicos livres com as das curvas de titulação, onde o valor da segunda tangente da curva de titulação (metal livre) deve ser próximo ao das curvas de calibração.

As medidas realizadas para o levantamento da curva de calibração, e a curva de calibração do íon metálico zinco são mostradas na Figura 3.58. Para as medidas com o íon metálico zinco foi deixado um tempo de estabilização de 30 minutos devido à cinética lenta do mesmo, isto baseado em estudos prévios para a complexação de zinco com algumas moléculas orgânicas. Assim, mesmo para o levantamento da curva de calibração, utilizou-se o mesmo tempo que para as medidas de complexação. Nota-se que não há uma excelente linearidade da reta e acredita-se que isso ocorra devido ao largo tempo de estabilização, sendo utilizados os últimos pontos dessa reta para a comparação com as curvas de titulação.

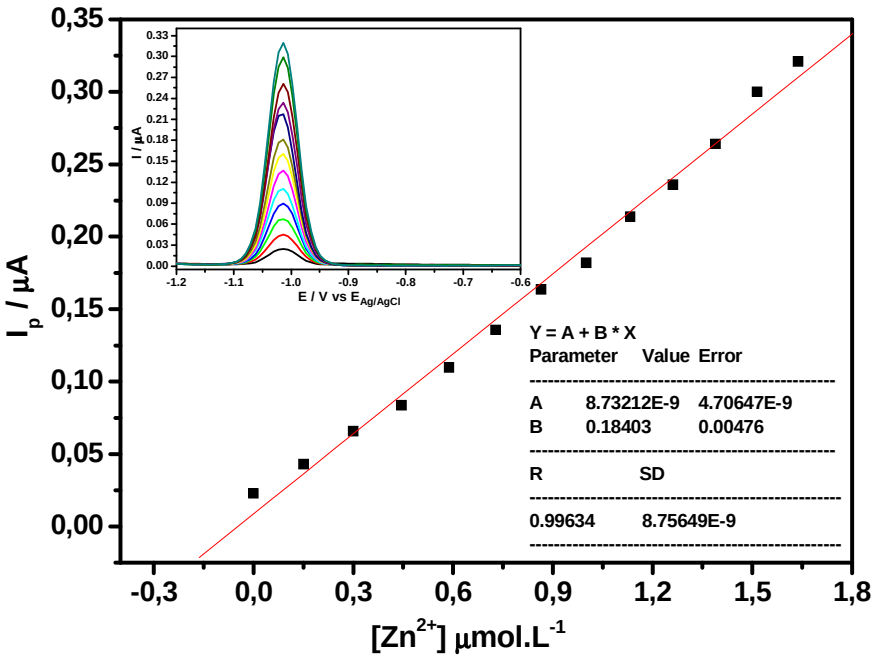


Figura 3. 58. Curva de calibração para o íon Zinco (II) em tampão acetato pH =4,0 com t_{dep} = 60s, E_{dep} = -1,2V; v = 20 mV s^{-1}. Concentração de Zn^{2+}: 1,5x10^{-7} a 1,6 x10^{-6} mol L^{-1}.

Para os demais metais observou-se uma boa linearidade nas curvas de calibração, os quais, também de acordo com estudos prévios, foram necessários apenas cinco minutos para a aquisição dos dados devido à cinética da formação do complexo ser mais rápida.

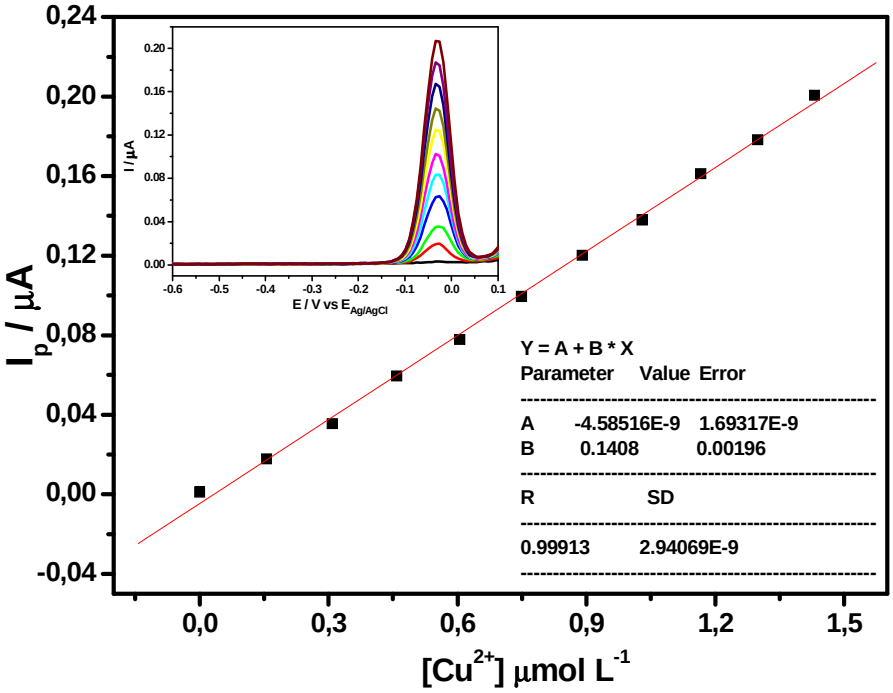


Figura 3. 59. Curva de calibração para o íon Cobre (II) em tampão acetato pH =4,0 com t_{dep} = 60s, E_{dep} = -0,6V; v = 20 mV s^{-1}. Concentração de Cu^{2+}: 3,9x10^{-8} a 1,4x10^{-6} mol L^{-1}.

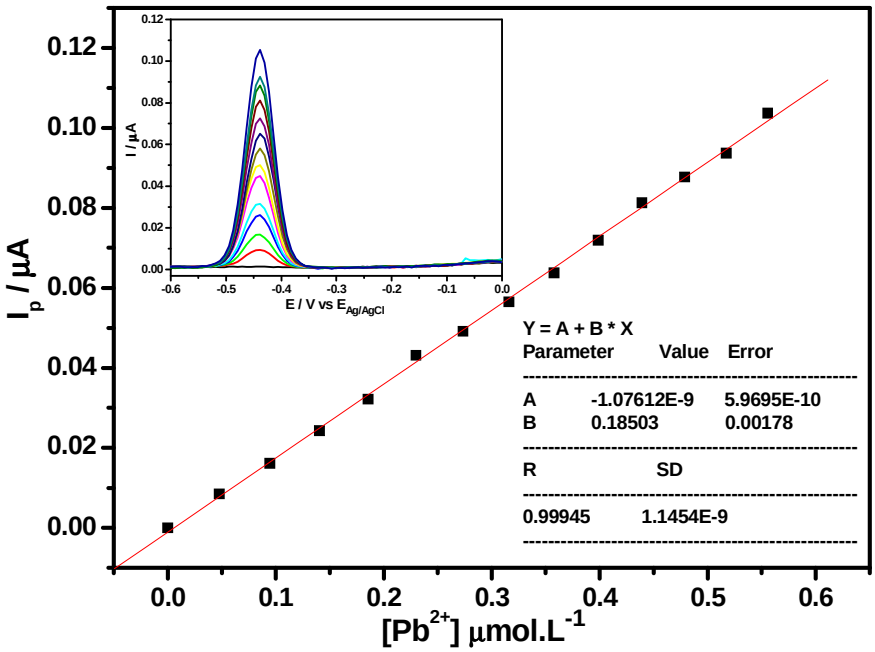


Figura 3. 60. Curva de calibração para o íon Chumbo (II) em tampão acetato pH =4,0 com t_{dep} = 60s, E_{dep} = -0,6V; v = 20 mV s^{-1}. Concentração de Pb^{2+}: de 2,0x10^{-9} a 5x10^{-7} mol L^{-1}.

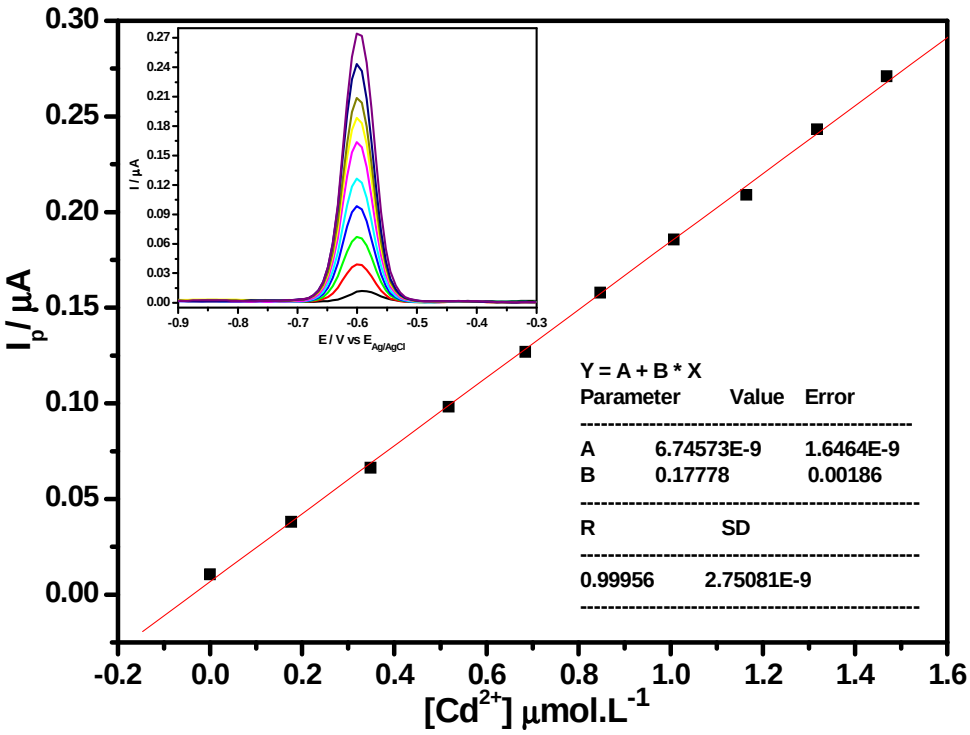


Figura 3. 61. Curva de calibração para o íon Cádmio (II) em tampão acetato pH =4,0 com t_{dep} = 60s, E_{dep} = -0,9V; v = 20 mV s^{-1}. Concentração de Cd^{2+}: 0 a 1,5x10^{-6} mol L^{-1}.

Os valoras das tangentes referentes às curvas de calibração dos íons metálicos estudados e dos respectivos complexos com os pesticidas thiram e picloram são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3. 4. Valores de tangente para as curvas de calibração dos metais estudados e dos complexos Metal-Pesticida.

Metal	Tangente Metal livre	Tangente M-Thi	Tangente M-Pic
Zn^{2+}	0,21	-	0,23
Cu^{2+}	0,14	0,06	0,16
Pb^{2+}	0,19	0,20	0,18
Cd^{2+}	0,18	0,19	0,20

Os valores das tangentes encontrados para a região de excesso de metal após os complexos formados estão próximos aos valores encontrados para as curvas de calibração dos íons metálicos livres. Com exceção do íon metálico cobre após formação de complexo com o thiram. Isso pode sugerir que a região de metal livre no meio reacional ainda não foi atingida.

4 – CONCLUSÃO

4.1 – THIRAM

Os experimentos realizados se mostraram excelentes na avaliação da interação entre os metais selecionados e o fungicida thiram.

A Voltametria de redissolução anódica é uma ferramenta muito eficiente na análise de metais em matrizes naturais como solo, água e alimentos.

A formação dos complexos com o fungicida thiram foi bem evidenciada pela técnica utilizada com o surgimento de um novo pico voltamétrico em potenciais menos negativos. A evidência de formação de complexos entre o thiram e os metais selecionados também foi evidenciada pelas medidas de espectroscopia na região do ultravioleta visível.

As medidas espectroscópicas e eletroquímicas mostraram que a interação entre os metais e o fungicida favoreceu a estabilização do ligante, evidenciado pelas bandas do fungicida, na região do ultravioleta, o qual apresentou um deslocamento hipsocrômico, e pela banda d-d do cobre o qual apresentou um deslocamento batocrômico, que está intimamente ligado a um centro metálico deficiente em elétrons.

As medidas de titulação para o íon metálico zinco não apresentaram quebra na curva de titulação com zonas distintas, onde não foi possível tirar nenhuma informação a partir dos mesmos.

Para os demais metais, obtiveram-se curvas de titulação com regiões distintas bem acentuadas. Uma maior definição dessas regiões foi observada para o cobre e o chumbo. Para o íon cádmio não se notou uma boa definição na curva de

titulação, com uma pequena quebra da linearidade em torno da equivalência entre as duas concentrações, metal – ligante.

A partir dos voltamogramas obtidos, aplicou-se os métodos de linearização de Langmuir e Scatchard com a finalidade de se encontrar as constantes de estabilidade condicional dos complexos formados e a concentração de ligante que participa dessa reação.

Os valores das constantes encontrados são altos, o que indica a formação de complexos estáveis. A formação destes complexos segue uma sequência em relação à constante de estabilidade condicional, demonstrando uma afinidade pelo fungicida thiram no seguinte sentido: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$.

Os valores das concentrações de ligante que participam de cada reação foram calculados e foram encontrados valores altos para o chumbo, seguido pelo cádmio e cobre. Baseado nisso e na quebra da linearidade nas curvas de titulação obtidas, sugeriu-se um tipo de interação 1:1 para o cobre e do tipo 1:2 para os demais metais.

4.2 – PICLORAM

As medidas realizadas para a complexação entre os íons metálicos selecionados e o herbicida Picloram também se mostraram muito satisfatórios.

A formação dos complexos foi evidenciada pelas medidas de voltametria cíclica e de pulso diferencial, bem como as curvas de titulação.

Isso foi confirmado pelas medidas de espectroscopia na região do ultravioleta visível. Os metais estabilizam o anel aromático, onde observou-se o deslocamento das bandas do picloram para região do vermelho. Essa estabilização indica um centro metálico pobre em elétrons, e isso pode ser confirmado quando comparado com as medidas realizadas com o fungicida thiram.

As medidas eletroquímicas realizadas para o íon metálico zinco mostraram um deslocamento no potencial de pico em torno de 50 mV para valores menos negativos, os demais metais não mostraram deslocamento significativo, porém todos mostraram consumo do pico referente ao íon metálico livre.

Nas curvas de titulação observou-se uma estequiometria do tipo 1:1, evidenciado pela quebra da linearidade em duas regiões com tangentes distintas em torno de uma concentração de 1,0 µmol L^{-1}. Dessa forma foi possível a aplicação dos métodos de Langmuir e Scatchard.

A partir dos cálculos empregados foi possível encontrar os valores das constantes de estabilidade condicional e a contração de ligante que participa da reação. Pode-se então dispor estes resultados de duas maneiras diferentes: em relação à concentração que participa dessa ligação, temos uma ordem decrescente no seguinte sentido: Pb(II)>Cu(II)>Zn(II)>Cd; em relação a constante de estabilidade condicional temos uma ordem decrescente no seguinte sentido: Cd(II)>Zn(II)>Pb(II)>Cu(II).

Dessa forma, pode-se afirmar que a metodologia empregada é eficiente e confiável para o fim desejável, que foi a análise da interação de íons metálicos com pesticidas. Conhecendo-se bem a possibilidade de interação entre pesticidas e íons metálicos, é possível o emprego da técnica na análise destes em matrizes naturais.

Vale salientar a importância deste tipo de estudo, uma vez que essas interações alteram, de maneira significativa o comportamento destas espécies tóxicas no meio-ambiente, podendo torná-las mais disponíveis ao contato com seres humanos, causando reações não desejáveis nos organismos e piorando a qualidade de vida.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - ANDREU V.; PICÓ, Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 10–11, p. 772-789, 2004.

2 - SANTOS, M.V.; FREITAS, F.C.L.; FERREIRA, F.A.; VIANA, R.G.; TUFFI SANTOS, L.D.; FONSECA, D.M. Eficiência e persistência no solo de herbicidas utilizados em pastagem. **Planta Daninha**, v. 24, n. 2, p. 391-398, 2006.

3 - ALTMAN, J. Effect of Herbicides on Plant Diseases. **Annual Review of Phytopatology**, v. 15, p. 361-385, 1977.

4 - DANIELE, P.G.; STEFANO, G. de; PRENESTI, E.; SAMMARTANO, S. Cooper (II) Complexes of N-(phosphonomethyl)glycine. **Talanta**, v. 45, p. 425-431, 1997.

5 - MORILLO, E.; MAQUEDA, C.; BEJARANO, M.; MADRID, L.; UNDABEYTIA, T., Cu (II)-glyphosate systems: A study by anodic stripping voltammetryand the influenceon Cu adsoption by montmorillonita. **Chemosphere**, v. 28, p. 2185-2196, 1994.

6 - UNDABEYTIA, T.; MORILLO, E.; MAQUEDA, C. FTIR Study of Glyphosate-Copper Complexes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 1918-1921, 2002.

7 - UNITED STATES ENVIRONMENTAL, ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Drinking Water Health Advisory:** pesticides. Chelsea Lewis Publishers. 1991. p. 43.

8 - DECOCK, P.; DUBOIS, B.; LERIVREY, J. Cu(II) Binding by Substituted 1,3,5-Triazine Herbicides. **Inorganica Chimica Acta**, v. 107, p. 63-66, 1991.

9 - LERIVREY, J.; DECOCK, P.; DUBOIS, B. Potentiometric, spectroscopic and polarographic studies on Cu(II)-prometone-D-Glucosamine ternary system. **Inorganica Chimica Acta**, v. 124, p. L11-L13, 1986.

10 - GRABEC, I.; OGOREVC, B.; HUDNIK, V. A Polarographic Investigation on Interactions between Cu(II) Ions and Natural Degradation Products of a Herbicide Atrazine. **Electroanalysis**, v. 6, p. 908-913, 1994.

11 - MARTIN, M.; HAGEGE, A.; BRUNETTE, J-P.; LEROY, M. Use of synergistic extraction for the study of atrazine/metal interactions. **Analytica Chimica Acta**, v. 373, p. 161-165, 1998.

12 - PEHKONEN, S.O.; JUDEH, Z.M.A. Mechanism of interactions between Hg(II) and demeton S: na NMR study. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 2586-2591, 2005.

13 - GAGGELLI, E.; GAGGELLI, N.; VALENSIN, G.; FRANCHI, A. 1H and 13C NMR relaxation investigation of the copper(II) complexo of amitraz, a formamidine pesticide. **Polyhedron**, v. 12, p. 2355-2358, 1993.

14 - BOUNIAS, M.; ANDRE, J.F.; KRUK, I. Synergistic and molecular interactions between the formamidine amitraz and copper (II) sulfate, used against the mite *Varroa Jacobsoni O*., a parasite of the honeybee *Apis Mellifera L*. **BioMetals**, v. 6, p. 49-53, 1993.

15 - DUDA, A.M.; DYBA, M.; KOZLOWSKI, H.; MICERA, G.; PUSINO, A. Copper(II) complexes of the imidazolinone herbicide imazapyr. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 3698-3702, 1996.

16 - ERRE, L.S.; GARRIBBA, E.; MICERA, G.; SARDONE, N. Metal complexes os Imazapyr, a herbicide provided with efficient metal-chelating ability: cristal structure of the cobalt(III) and manganese(II) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 272, p. 68-72, 1998.

17 - ESTEBAN, M.; ARIÑO, C.; DIAZ-CRUZ, J.M.; CASASSAS, E. Voltammetry of metal ion-macromolecule interactions: application to speciation problems. **Trends in Analitycal Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 276-286, 1996.

18 - BLASCO, C.; PICÓ, Y. Determination of dithiocarbamates and metabolites in plants by liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1028, p. 267-276, 2008.

19 - MALIK, A. K.; FAUBEL, W. Review methods of analysis of dithiocarbamate pesticides: a review. **Pesticide Science**, v. 55, p. 965-970, 1999.

20 - ZHAO, Y G; ZHENG, X W; HUANG, Z Y; YANG, M N; Voltammetric study on the complex of thiram–copper(II) and its application. **Analytica Chimica Acta**, v. 482, p. 29-36, 2003.

21 - SINGH, B.; SHARMA, D.K.; GUPTA, A. In vitro release dynamics of thiram fungicide from starch and poly(methacrylic acid)-based hydrogels. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 278 -286, 2008.

22 - HANKEMEIER, T.; LEEUWEN, S.P.J.; VREULS, R.J.J.;BRINKMAN, U.A.Th. Use of a presolvent to include volatile organic analytes in the application range of on-line solid-phase extraction–gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A***,* v. 811, p. 117-133, 1998.

23 - FERNANDÉZ, C.; REVIEJO, A.J.; POLO, L.M.; PINGARRÓN, J.M. HPLC-Electrochemical detection with graphite poly(tetrafluoroethylene) electrode Determination of the fungicides thiram and disulfiram. **Talanta**, v. 43, p. 1341-1348, 1996.

24 - MANDON, C.A.; DIAZ-LATOUD, C.; ARRIGO, A.P.; BLUM, L.J. Dithiocarbamate fungicide thiram detection: Comparison of bioluminescent and fluorescent whole-cell bioassays based on *hsp22* stress promoter induction. **Journal of Biotechnology**, v. 124, p. 392-402, 2006.

25 - SHARMA, V.K.; AULAKH, J.S.; MALIK, A.K. Fourth derivative spectrophotometric determination of fungicide thiram (tetramethyldithiocarbamate) using sodium molybdate and its application. **Talanta**, v. 65, p. 375-379, 2005.

26 - SEVILLA, T.M.; PROCOPIO, J.R.; PINILLA, HERNANDEZ, L. Voltammetric determination of thiram following adsorptive accumulation on a rotating gold disk electrode. **Electroanalysis**, v. 2, p. 475-479, 1990.

27 - KUMARASAMY, R.; RAGHU, K. Copper Dimethyldithiocarbamate, a degradation product of thiram in soil. **Chemosphere**, v. 2, p. 107-112, 1976.

28 - COLDWELL, R.; PENGELLY, I.; RIMMER, D.A. Determination of dithiocarbamate pesticides in occupational hygiene sampling devices using the isooctane method and comparison with an automatic thermal desorption (ATD) method. **Journal of Chromatography A**, v. 984, p. 81-88, 2003.

29 - BORG, K.; TJAELVE H. Effect of thiram and dithiocarbamate pesticides on the gastrointestinal absorption and distribution of nickel in mice. **Toxicology Letters**, v. 42, p. 87-98, 1988.

30 - CARTILENA, L. R.; IRWIN, G.; PRESKORN, S.; KLAASSEN, C.D. The Effect of diethyldithiocarbamate on Brain Uptake of Cadmium. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 63, p. 338-343, 1982.

31 - CORREDOR, M.C.; MELLADO, J.M.R. Electroreduction of 6-chloro-2-pyridinecarboxylic acid on mercury electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 586, p. 98-104, 2006.

32 - CORREDOR, M.C.; MELLADO, J.M.R. On the electroreduction mechanism of 2-pyridinecarboxylic(picolinic) acid on mercury electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1843-1850, 2004.

33 - LIANG, Y.; NODA, L.K., SALA, O. Polarizability and concentration effects on the raman spectra of picolinic acid species in aqueous solution. **Journal of Molecular Structure**, v. 554, p. 271-277, 2000.

34 - SONG, R.; KIM, K.M.; SOHN, Y.S. Synthesis and properties of (diamine)platinum(II) complexes of pyridine carboxylate isomers and their antitumor activity. **Inorganica Chimica Acta**, v. 292, p. 238-243, 1999.

35 - LIEBERMAN, R.L.; BINO, A.; MIRSKY, N.; SUMMERS, D.A. THOMPSON, R.C. Synthesis, structure and magnetic properties of a chromium(III)-nicotinamide complex $[Cr_3O(O_2CCH_3)_6(na)_3]$ (na = nicotinamide). **Inorganica Chimica Acta**, v. 297, p. 1-5, 2000.

36 - KALINOWSKA, M.; BORAWSKA, M.; S'WISTOCKA, R.; PIEKUT, J.; LEWANDOWSKI, W. Spectroscopic (IR, Raman, UV, 1H and 13C NMR) and microbiological studies of Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Ag(I) picolinates. **Journal of Molecular Structure**, v. 834-836, p. 419-425, 2007.

37 - UNITED STATES ENVIRONMENTAL ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY; **Drinking Water Health Advisory:** pesticides. Chelsea Lewis Publishers, 1991. p. 819.

38 - TRAGHETTA, D.G. **Estudos espectroscópicos do herbicida picloram em interações com íons metálicos e sob efeito da luz UV-Visível**. 1992. 89 f. Dissertação (Mestre em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

39 - MERU, L.; LIBER, K.; STONEFIEL, K.; SOLOMON, K.; STEPHENSON, G. Persistence and lateral movement of 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid and picloram on power line rights-of-way. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 19, p. 572-577, 1990.

40 - MICHAUD, H.H.; HOGGARD, P.E. Metals Complexes of Picloram. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, p. 208-209, 1988.

41 - FRAGA, C.G. Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 26, p. 235-244, 2005.

42 - MANTOVI, P.; BONAZZI, G.; MAESTRI, E.; MARMIROLI, N. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants. **Plant and Soil**, v. 205, p. 249-257, 2003.

43 - GUO, Z.; MEGHARAJ, M.; BEER, M.; MING, H.; RAHMAN, M.M.; WU, W.; NAIDU, R. Heavy metal impact on bacterial biomass based on DNA analyses and uptake by wild plants in the abandoned copper mine soils. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3831-3836, 2009.

44 - XU, H; ZENG, L; HUANG, D; XIAN, Y; JIN, L. A Nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes. **Food Chemistry**, v. 109, p. 834-839, 2008.

45 - ANDRADE, E.C.B.; TEODORO, A.J.; TAKASE, I. Determinação dos teores de zinco em diferentes extratos de hortaliças dos tipos A e B. **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** v. 25, n. 2, p. 265-270, 2005.

46 - JARÜP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin,** v. 68, p. 167-182, 2003.

47 - JAKMUNEE, J.; JUNSOMBOON, J. Determination of cadmium, lead, copper and zinc in the acetic acid extract of glazed ceramic surfaces by anodic stripping voltammetric method. **Talanta**, v. 77, p. 172-175, 2008.

48 - MEYLAN, S.; ODZAK, N.; BEHRA, R.; SIGG, R. Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. **Analytica Chimica Acta***,* v. 510, p. 91-100, 2004.

49 - PELFRENE, A.; GASSAMA, N.; GRIMAUD, D. Dissolved Cu(II) speciation in unpolluted soil solutions of a planosolic horizon. **Electroanalysis**, v. 8, p. 841-850, 2008.

50 - WANG, R; CHAKRABART, C. L. Copper speciation by competing ligand exchange method using differential pulse anodic stripping voltammetry with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as competing ligand. **Analytica Chimica Acta**, v. 614, p. 153-160, 2008.

51 - VELASQUEZ, I.B.; JACINTO, G.S.; VALERA, F.S. The speciation of dissolved copper, cadmium and zinc in Manila Bay, Philippines. **Marine Pollution Bulletin**, v. 45, p. 210-217, 2002.

52 - WITTERS, H.E. Chemical speciation dynamics and toxicity assessment in aquatic systems. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 41, p. 90-95, 1998.

53 - VELOSO, C.A.C.; BORGES, A.L.; MUNIZ, A.S.; VEIGAS, I.A.J.M. Efeito de diferentes materiais no pH do solo. **Scientia Agrícola**, v. 49, n. 1, p. 123-128, 1992.

54 - THEODORO, V.C.A.; ALVARENGA, M.I.N.; GUIMARÃES, R.J.; SOUZA, C.A.S. Alterações químicas em solo submetido a diferentes formas de manejo do cafeeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 1039-1047, 2003.

55 - SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

56 - FLORENCE, T.M. Cathodic Stripping Voltammetry: Part I. Determination of organic sulfur compounds, flavins and porphyrins at the sub-micromolar level. **Journal of the Electrochemical Chemistry**, v. 97, p. 219-236, 1979.

57 - DANIELE, S.; BRAGATO, C.; BALDO, M.A.; CIANE, I. Application of thin-shielded mercury microelectrodes in anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 77, p. 235-240, 2008.

54 - GARCÍA, A.C. **Aplicación das técnicas voltamétricas ó estudio da complexación de Cu, Pb e Zn en augas das rías galegas**. 1999. 153f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Departamento de Química, Universidade de Vigo, Vigo, 1999.

59 - DEVEZ, A; GOMEZ, E; GILBiN, T R; ELBAZ-POULICHET, E; PERSIN, F; ANDRIEUX, P; CASELLAS, C. Assessment of copper bioavailability and toxicity in vineyard runoff waters by DPASV and algal bioassay. **Science of the Total Environment**, v. 348, p. 82-92, 2005.

60 - JAKURA, R. W.; MOFFETT, J. W.; SAITO, M. A. Use of a modified, high-sensitivity, anodic stripping voltammetry method for determination of zinc speciation in the north atlantic ocean. **Analytica Chimica Acta**, v. 614, p. 143-152, 2008.

61 - FLORENCE, T.M. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters a review. **Analyst**, v. 111, p. 489-505, 1986.

62 - TONIETTO, A.E. **Especiação Química de cobre e zinco nas águas do reservatório do Iraí: efeitos da matéria orgânica e interação com microalgas**. 2006. 164f. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

63 - SALINAS, I.; ESPARZA, I.; GOMEZ, S.; SANTAMARIA, C, FERNANDEZ, J.M. A Study of heavy metal complexation in grape juice. **Electroanalysis**, v.17, p. 469-475, 2005.

64 - BRAND, J.M.D.; FLEET, B., The application of polarography and related electroanalytical techniques to the determination of tetramethylthiuram disulphide. **Analyst**, v. 95, p. 1023-1026, 1970.

65 - SANCHEZ-CORTEZ, S.; VASINA, M.; FRANCIOSO, O.; GARCIA-RAMOS, J.V. Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy of dithiocarbamate fungicides. **Vibrational Spectroscopy**, v. 17, p. 133-144, 1998.

66 - MORF, P.; RAIMONDI, F.; NOTHOFER, H-G.; SCHNYDER, B.; YASUDA, A.; WESSELS, J.M.; JUNG, T.A. Dithiocarbamates: functional and versatile linkers for the formation of self-assembled monolayers. **Langmuir**, v. 22, p. 658-663, 2006.

67 - GIANNAKOPOULOS, E.; DELIGIANNAKIS, Y. Thermodynamics of adsorption of dithiocarbamates at the hanging mercury drop. **Langmuir**, v. 23, p. 2453-2462, 2007.

68 - UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. Centro de Ciências Exatas e Naturais. Biblioteca Prof. Mário Serra. Disponível em: <http://www.ufpa.br/ccen/quimica/aplicacao de espectrometria de absorcao.htm>. Acesso em 05 junho 2009.

69 - MARQUES, M.S. **Metodologia de analítica para o estudo da interação de cádmio e chumbo com alguns aminoácidos presentes em soluções de nutrição parenteral**. 2005. 191 f. Tese (Doutorado em Química Analitica) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

70 - McCLAIN, A.; HSIEH, Y-L. Synthesis of polystyrene-supported dithiocarbamates and their complexation with metal ions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 218-225, 2004.

71 - CASAS, J.S.; JONES, M.M. Mercury(II) complexes with sulfhydryl containing chelating agents: stability constant inconsistencies and their resolution. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 42, p. 99-102, 1980.

72 - PEARSON, R.J. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

73 - CULLEN, T.E. Spectrophotometric determination of dithiocarbamates residues on food crops. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 221-224, 1964.

74 - DINGMAN JUNIOR, J.F.; GLOSS, K.; MILANO, E.A.; SIGGIA, S. Concentration of Heavy Metals by Complexation on Dithiocarbamate Resins. **Analytical Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 774-777, 1974.

75 - WHITTAKER, J.W.; OSTERYOUNG, J. Determination of picloram and dowco 290 by pulse polarography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 28, p. 89-94, 1980.

76 - De SOUZA, D. **Estudos mecanísticos da redução do herbicida picloram por voltametria de onda quadrada**. 2004. 160f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

77 - CHANG, I. K.; FOY, C.L. Complex Formation of Picloram and Related Chemicals with Metal Ions. **Pesticide Biochemistry and Physiology**. v. 18, p. 141-149, 1983.

78 - D'ASCENZO, G.; WENDLANDT, W. W. The Thermal properties of some metal pyridinecarboxylates. **Analytica Chimica Acta**. v. 50, p. 79 -91, 1970.

79 - KITAGAWA, S.; MUNAKATA, M.; HIGASHIE, A. Effect of substituents on the charge transfer band of copper(I) complexes with 4-monosubstituted pyridines. **Inorganica Chimica Acta*,*** v. 59, p. 219-223, 1982.

80 - PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M.A. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, clopyralid and picloram on calcined hydrotalcite. **Applied Clay Science**, v. 30, p. 125-133, 2005.

81 - GOHER, M. A.S.; ABU-YOUSSEF, M. A. M.; MAUTNER, F. A. Synthesis, spectral and structural characterization of a monomeric chloro complexo of Zinc(II) with picolinic acid, $[Zn(C_5H_4NCO_2H)(C_5H_4NCO_2)Cl]$. **Polyhedron**, v. 15, n. 3, p. 453-457, 1996.

82 - KIANI, S.; TAPPER, A.; STAPLES, R. J.; STAVROPOULOS, P. Functional aspects of gif-type oxidation of hydrocarbons mediated by iron picolinate H_2O_2-dependent systems: evidence for the generation of carbon- and oxygen-centered Radicals. **Journal of American Chemical Society,** v. 122, p. 7503-7517, 2000.

83 - ANAGNOSTOPOULOS, A.; MATTHEWS, R.W.; WALT ON, R.A. Studies on metal carboxylates. Part II. Cobalt(II) and Nickel(II) complexes of certain pyridine carboxylic acids and pyridine-3-sulfonic acid: magnetic and spectral studies. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 50, p. 1307-1314, 1972.

84 - CHANG, S.C.; JOSEPH, K.H.; WANG, J.T.; LI, N.C, Copper(II) and Cobalt(II) complexes of pyridine-2-carboxamide and pyridine-2-carboxylic acid. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 31-38, 1972.

85 - COUGHLI , B. R.; STONE, A.T. Nonreversible adsorption of divalent metal ions (Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} and Pb^{II}) onto goethite: effects of acidification, Fe^{II} addition, and picolinic acid addition. **Enviromental Science and Technology**, v. 29, p. 2445-2455, 1995.