

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO ANTIFÚNGICA DE UM
COMPLEXO ORGANOESTÂNICO-
SACARINATO**

ALEXANDRE REZENDE TEIXEIRA

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ALEXANDRE REZENDE TEIXEIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO ANTIFÚNGICA DE
UM COMPLEXO ORGANOESTÂNICO-SACARINATO**

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Teixeira, Alexandre Rezende.

Síntese, caracterização e aplicação antifúngica de um complexo organoestânico-sacarinato / Alexandre Rezende Teixeira. -- Lavras : UFLA, 2007.
49 p. : il.

Orientador: Walclée de Carvalho Melo.
Dissertação (Mestrado) – UFLA.
Bibliografia.

1. Organoestânico. 2. Sacarinato de sódio. 3. Fungicida. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-630.24
-632.952

ALEXANDRE REZENDE TEIXEIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO ANTIFÚNGICA DE
UM COMPLEXO ORGANOESTÂNICO-SACARINATO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Lavras como parte das exigências do Curso de
Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica,
para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 27 de fevereiro de 2007

Prof. Dr. José da Cruz Machado

UFLA

Prof. Dr. Ruy Carvalho

UFLA

Prof. Dr. Walclée de Carvalho Melo
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Geraldo e Haidée, que me proporcionaram ensinamentos de honestidade, únicos bens que levo para toda a minha vida e que pessoa nenhuma neste mundo poderá roubar.

A meus irmãos, cunhado e sobrinhos, principalmente minha irmã Dora, que me proporcionaram uma boa convivência, tornando-se assim os pilares que sustentam a minha vida.

A meus amigos, excepcionalmente ao Sr. Renato, que sempre me incentivou nesta caminhada árdua, mas muito gratificante.

AGRADECIMENTOS

A Deus, O Grande Arquiteto do Universo, por sua constante proteção e amparo nas horas difíceis da vida.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Química, pela oportunidade e infra-estruturas disponibilizadas.

Ao Prof. Dr. Walclée de Carvalho Melo, pela dedicação, amizade, paciência e orientações prestadas.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

À secretária da pós-graduação, Miriam, pela boa convivência e por ter me atendido sempre com tanta paciência nas vezes em que a procurei.

A todos os professores, amigos e funcionários do Departamento de Química, pelas contribuições dadas a este trabalho.

Aos meus colegas de turma e demais colegas, pela boa convivência e amizade.

Ao Prof. Dr. Mário Sobral de Abreu, pela boa vontade em disponibilizar o Laboratório de Diagnose e Controle de Enfermidades para a execução dos testes biológicos.

Aos técnicos dos laboratórios do Departamento de Fitopatologia, Eloísa Leite, Rute, Vladimir e, principalmente, Bruno Marques, por me ensinarem e auxiliarem em tantas coisas e pelas sugestões dadas para o aprimoramento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ludwig Heinrich Pfenning, por tudo o que me ensinou sobre fungos.

À Profa. Dra. Celeste Maria Patto de Abreu, por sua dedicação e orientações nas análises estatísticas e à Profa Dra Maria das Graças Cardoso, pela disponibilização do aparelho para a realização dos pontos de fusão.

Ao Prof. Dr. José Danilo Ayala, da Universidade Federal de Minas Gerais, pela realização da Análise Elementar de CHN.

Aos professores Dr. Ruy Carvalho e Dr. José da Cruz Machado, por terem aceitado o convite de compor a banca examinadora e pelas contribuições dadas a este trabalho.

Aos meus professores Luiz Carlos, Mário, Maria Lúcia, Ruy, Graça e Zuy, pelos ensinamentos transmitidos.

Ao meu sobrinho e amigo Ruy, pela boa convivência e paciência nestes quase 3 anos.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	2
2.1 Compostos organoestânicos	2
2.1.1 Compostos organoestânicos utilizados como biocidas.....	4
2. 1. 2 Compostos organoestânicos e meio ambiente.....	6
2.2 Química e aplicações da sacarina	7
2.2.1 Sacarinato de sódio.....	9
2. 2. 2 A coordenação do ânion sacarinato.....	10
2.3 Fungos	11
3 MATERIAL E MÉTODOS	13
3.1 Reagentes usados no experimento.....	13
3.1.1 Síntese do complexo.....	13
3.1.2 Preparação dos meios de cultura.....	14
3.2 Síntese do complexo.....	14
3.3 Caracterização do complexo.....	15
3.4 Testes de atividades biológicas	15
3.4.1 Crescimento micelial dos fungos <i>Colletotrichum coccodes</i> , <i>Rhizoctonia solani</i> e <i>Fusarium oxysporum</i>	15
3.5 Análise estatística.....	17
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
4.1 Caracterização do complexo.....	18

4.1.1 Ponto de fusão	18
4.1.2 Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	19
4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho	19
4.2 Testes de atividades biológicas	23
4.2.1 Crescimento micelial do fungo <i>Colletotrichum coccodes</i>	23
4.2.2 Crescimento micelial do fungo <i>Fusarium oxysporum</i>	25
4.2.3 Crescimento micelial do fungo <i>Rhizoctonia solani</i>	27
5 CONCLUSÕES	31
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32
7 ANEXOS	38

LISTA DE FIGURAS

		Página
FIGURA 1	Molécula de sacarina.....	08
FIGURA 2	Sacarinato de sódio.....	09
FIGURA 3	Espectro de absorção na região do infravermelho do sacarinato de sódio.....	20
FIGURA 4	Espectro de absorção na região do infravermelho do dicloreto de difenilestanho.....	21
FIGURA 5	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo.....	22

LISTA DE TABELAS

		Página
TABELA 1	Pontos de fusão do complexo e dos reagentes utilizados na síntese.....	18
TABELA 2	Resultados de análise elementar de CHN.....	19
TABELA 3	Frequências dos espectros (cm^{-1}) de absorção na região do infravermelho dos reagentes empregados na síntese e complexo obtido.....	20
TABELA 4	Médias do índice de velocidade de crescimento relacionadas à influência de diferentes doses dos reagentes e do complexo para o fungo <i>C. coccodes</i>	25
TABELA 5	Médias do índice de velocidade de crescimento micelial, relacionadas à influência de diferentes doses dos reagentes e do complexo para o fungo <i>F. oxysporum</i>	27
TABELA 6	Médias do índice de velocidade de crescimento micelial, relacionadas à influência de diferentes doses dos reagentes e do complexo para o fungo <i>R. solani</i>	29

RESUMO

TEIXEIRA, A. R. **Síntese, caracterização e aplicação antifúngica de um complexo organoestânico-sacarinato.** Lavras, UFLA, 2007, 49p. (Dissertação - Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica).*

Compostos organoestânicos são substâncias que são utilizadas para diversos fins, desde catalisadores até biocidas passando por medicamentos usados para o tratamento do câncer. As aplicações destes compostos na agricultura possuem horizontes promissores, pois, sua degradação gera compostos atóxicos ao meio ambiente e são mais efetivos que os biocidas comuns. O ataque de patógenos na agricultura gera grandes prejuízos a esta atividade, portanto, existe a necessidade de pesquisar novos compostos para o combate destes patógenos. Tendo em vista estas características, os objetivos deste trabalho foram: 1) sintetizar um complexo organoestânico-sacarinato a partir do dicloreto de difenilestanho com o sacarinato de sódio; 2) caracterizar o complexo obtido por meio de espectroscopia na região do infravermelho, ponto de fusão e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio; 3) realizar testes *in vitro* aplicando os reagentes e complexo sintetizado em culturas dos fungos *C. coccodes*, *R. solani* e *F. oxysporum* e verificar se estes influenciam no desenvolvimento dos mesmos. O composto se mostrou mais estável termicamente que o dicloreto de difenilestanho e teve bandas de absorção no infravermelho diferentes do dicloreto de difenilestanho e do sacarinato de sódio, mostrando que, possivelmente, houve formação do complexo. Com a análise elementar de CHN, não foi possível calcular uma fórmula mínima para o complexo sintetizado. O complexo se mostrou com atividade biológica contra os fungos estudados a partir da dose 1 mgL⁻¹. O fungo mais sensível a ele foi o *C. coccodes* e o fungo menos sensível foi *R. solani*, que apresentou as maiores médias de crescimento micelial. O reagente sacarinato de sódio apresentou um comportamento bem oposto ao complexo e ao dicloreto de difenilestanho, favorecendo o crescimento dos fungos.

* Comitê Orientador: Prof. Dr. Walclée de Carvalho Melo – UFLA (Orientador)

ABSTRACT

TEIXEIRA, A. R. **Synthesis, characterization and antifungal application of a organotin-saccharinate complex.** Lavras, UFLA, 2007, 49p. (Dissertation – Master in Agrochemistry and Agrobiotechnology).[†]

Organotins compounds are substances which are utilized for a number of purposes, from catalysts to biocides passing by medicines used for cancer treatment. The applications of these compounds in agriculture possess promising horizons, for; their degradation generates non-toxic compounds to environment and are more effective than common biocides. The pathogen attack in agriculture generates huge damages to that business; therefore, there is the need of researching new compounds for the combat to these pathogens. Having in mind these characteristics, the objective of this work were: 1) to synthesize a organotin-saccharinate complex from diphenyltin dichloride with sodium saccharinate; 2) to characterize the complex obtained through spectroscopy in the infrared-region, melting point and elementary analysis of carbon, hydrogen and nitrogen; 3) perform *in vitro* tests by applying the reagents and complex synthesized in culture of the fungi *C. coccodes*, *R. solani* and *F. oxysporum* and verify if these influence the development of them. The compound proved more stable thermically than diphenyltin dichloride and showed absorption bands in the infrared different from diphenyltin dichloride and of sodium saccharinate, showing that possibly there was the formation of the complex. By the elementary analysis of CHN, it was not possible to calculate a minimum formula for the synthesized complex. The complex proved with biological activity against the fungi studied from the dose of 1 mgL⁻¹, the most sensitive fungus to it was *C. coccodes*. The least sensitive fungus was *R. solani* which presented the highest means of mycelial growth. The reagent sodium saccharinate presented a behavior quite opposite to the complex and to diphenyltin dichloride supporting the growth of the fungi.

[†]Guidance Committee: Prof. Dr. Walclée de Carvalho Melo – UFLA (Adviser).

1 INTRODUÇÃO

Compostos organoestânicos têm sido utilizados na indústria desde 1940, como estabilizadores de PVC. Antes disso, o interesse por eles eram puramente acadêmicos (Costa, 2004; Godoi et al., 2003). Esses compostos, geralmente, são pouco voláteis, insolúveis em água e com forte tendência a se adsorverem em partículas de matéria (Fromme et al., 2005). O seu uso vem crescendo desde 1950, devido à descoberta de suas propriedades como biocida, principalmente contra bactérias, fungos, insetos, moluscos e pequenos animais (Omae, 1989).

O uso de organoestânicos como biocidas apresenta com grandes vantagens em relação a outros biocidas. Essas vantagens se devem ao fato de sua degradação gerar dióxido de estanho, composto atóxico ao meio ambiente, enquanto os biocidas mais comuns (mercurais, fosfóricos e cúpricos) geram resíduos extremamente tóxicos ao meio ambiente. A outra vantagem dos fungicidas organoestânicos é quanto à sua eficiência, que é de 10 a 20 vezes maior que os fungicidas cúpricos (Omae, 1989).

A maioria das plantas cultivadas pode ser atacada por inúmeras doenças, o que leva à necessidade do uso de fungicidas na maioria dos casos (Souza & Dutra, 2003). O grupo dos fungos fitopatogênicos tem causado grandes perdas na agricultura brasileira, sendo responsáveis por 90% das doenças em plantas (Araújo, 2002; Araújo et al., 2004; Bianchini et al., 1997).

Portanto, investigações de novos produtos e substâncias, principalmente compostos que possuem capacidades antifúngicas, adquirem grande importância. Dentre estes, os complexos de estanho têm sido muito estudados. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar um novo complexo organoestânico-sacarinato, e testar sua atividade antifúngica em cultura de alguns fungos fitopatogênicos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Compostos organoestânicos

O estanho é um dos metais mais antigos utilizados pelo homem. Há citações sobre ele até mesmo no Antigo Testamento, como a seguinte: “Társis negociava contigo por causa da abundância de teus bens, prata, ferro, estanho e chumbo em troca de tuas mercadorias” (Eze., 27:12). A mistura do estanho e cobre deu origem ao bronze uma das primeiras ligas metálicas utilizadas pelo homem para a manufatura de vários utensílios (Mazzocchetti, 2004).

O estanho possui a seguinte configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$, sendo o quarto elemento do grupo IV B na tabela periódica, junto com o C, Si, Ge e Pb. Possui ainda Ponto de fusão de 232°C, ponto de ebulição de 2.270°C e peso atômico de 118,69 u.m.a.

Complexos sem estar na forma iônica com metais de transição, como o estanho, têm, atualmente, recebido grande atenção, tanto em estudos acadêmicos como na pesquisa aplicada, devido à sua habilidade de fazer ligações estáveis, tanto com o carbono bem como com heteroátomos (Ali et al., 2004).

O primeiro composto organoestânico produzido em laboratório foi o diiodeto de dietilestanho, obtido por Frankland, em 1849, a partir de trabalhos com etilzinco. Seu uso tem crescido muito nos últimos anos, principalmente na área de preservação de papel e madeira, no controle de fungos e bactérias e em aplicações médicas (Filgueiras, 1998; Rehman et al., 2005a).

Organoestânicos são complexos dos quais o estanho é o átomo central, espécie receptora de pares eletrônicos (ácido de Lewis) e apresentam, no mínimo, uma ligação C-Sn. Quando o estanho é tetravalente, esses complexos podem ser classificados como mono-, di-, tri- ou tetraorganoestânicos (IV),

dependendo do número de grupos alquilas ligados ao estanho (Pellerito & Nagy, 2002).

Os compostos organoestânicos são de uso bem mais recente que o estanho metálico e seus compostos inorgânicos. Em 1950, a utilização de estanho na forma de organoestânico era inexpressiva; no início da década de 1990, o consumo chegou a 35 mil toneladas de organoestânicos (Godoi et al., 2003). Atualmente, investigações têm sido realizadas sobre sua atividade antitumoral e observou-se que as espécies de triorganoestanho (IV) possuem atividade contra vários tipos de câncer (Grupta et al., 2003; Rehman et al., 2005^a; Yin et al., 2005).

Compostos organoestânicos(IV) apresentam considerável atividade biológica, a qual é influenciada grandemente pela estrutura da molécula e pelo número de coordenação, ou seja, quanto menor o número de coordenação, mais tóxico é o organoestânico, devido à facilidade dos organismos o absorverem (Eng et al., 1998; Lancashire & Griffiths, 1971; Yin et al., 2005). Alguns desses compostos são muito tóxicos, quando em baixas concentrações (Pellerito & Nagy, 2002).

Já os compostos organoestânicos(IV) carboxilados são muito usados como biocidas, fungicidas e como catalisadores homogêneos, na indústria e como antitumorais na medicina (Terra et al., 1998; Yin et al., 2005).

Complexos metálicos com bases de Schiff derivados de ésteres S-alquil/aryl do ácido ditiocarbazóico e tiosemicarbazona têm sido alvo de alguns estudos, quanto às suas propriedades químicas e físicas, devido ao seu potencial biológico. Esses complexos com bases de Schiff tem aplicações potenciais em síntese orgânica, em catalisadores, na química medicinal e na biotecnologia (Ali et al., 2004).

2.1.1 Compostos organoestânicos utilizados como biocidas

Os compostos organoestânicos se apresentam como inibidores inespecíficos em processos de produção de energia na mitocôndria e sistemas cloroplásticos, sendo o principal efeito sobre a fosforilação oxidativa, este modo de ação ainda não é muito bem esclarecido (Lancashire & Griffiths, 1971).

Alguns organoestânicos foram testados contra mosquitos transmissores de doenças e suas larvas. Estudos envolvendo mosquitos, moscas domésticas e pulgas concluíram que os organoestânicos foram efetivos, provocando uma mortalidade de 100%. O espectro inseticida dos triorganoestânicos contra várias espécies de mosquitos tem sido discutido atualmente. Recentemente, várias séries de organoestânicos com ditiocarbamatos foram efetivas contra larvas dos mosquitos *Anopheles stephensis* e *Aedes aegypti* (Song et al., 2004).

Segundo Jain et al (2004), novos complexos de estanho com aminas e sulfonamidas, ao serem testados contra o ácaro *Meloidogyne incognita*, que é um importante patógeno da cultura da berinjela, causando perdas de até 40%, se mostraram eficientes em testes *in vitro*.

Derivados de mono e diorganoestânicos são mais ativos que os derivados de triorganoestânicos, quando utilizados contra as bactérias *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Desulfovibrio longus* e *Desulfomicrobium aspheronum*, que são redutoras de sulfato. Os menores efeitos foram sobre as bactérias do gênero *Pseudomonas*, que são um grupo de microrganismos que apresentam altas taxas metabólicas, explicando, dessa maneira, o baixo efeito dos mono e diorganoestânicos sobre elas (Rivera et al., 2005).

Trifenilacetato de estanho e trifetil hidróxido de estanho são comercializados com os nomes de Brestan e Duter, respectivamente, usados nas culturas de trigo, café, batata, alho, cebola, amendoim, arroz, cacau, cenoura e feijão. Para esses fungicidas, as pulverizações devem ser suspensas 21 a 28 dias,

respectivamente, antes da utilização da planta, a fim de reduzir os resíduos tóxicos. Eles possuem espectro de ação semelhante aos fungicidas cúpricos, sendo cerca de 10 a 20 vezes mais efetivos. Não devem ser usados em pulverizações de frutas e hortaliças e plantas tratadas não devem ser utilizadas na alimentação de animais (Zambolin & Vale, 1998).

O trifenilestanho $[(C_6H_5)_3SnX]$ é utilizado na agricultura como um fungicida de longo espectro. Estudos como o de Eng et al. (1996)a, Eng & Acholonu (1991), Eng et al. (1998), Whalen et al. (1996), Eng et al. (1996)b têm demonstrado que ele possui boa capacidade de inibição do fungo *Ceratocystis ulmi*, que é um importante patógeno de árvores nos Estados Unidos e na Europa, sendo o causador da doença conhecida como *Dutch Elm Disease*.

Alguns estudos da utilização de organoestânicos como biocida foram realizados por Dias (1999), nos quais se compara a utilização de compostos triorganoestânicos (cloreto de trimetilestanho) sobre culturas de *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense* e *Phytophthora capsici*. Já Araújo (2002) e Araújo et al. (2004) sintetizaram e caracterizaram compostos organoestânicos formados a partir de isômeros óticos R(-) e S(+) do ácido mandélico com o dicloreto de difenilestanho e testaram a ação biocida destes novos compostos em cultura de fungos *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense*. Outro trabalho que merece destaque é o de Costa (2004) que sintetizou e caracterizou compostos organoestânicos a partir da reação entre os ácidos R, S e R+S mandélicos e o dicloreto de difenilestanho e suas aplicações em culturas dos fungos *Colletotrichum lindemuthianum*, *Rhizoctonia solani* e *Fusarium oxysporum* f. sp. *phaseoli*. Ainda, Barbieri et al. (2006) sintetizaram e caracterizaram compostos obtidos da reação entre hidreto de trifenilestanho e ácido *dl*-mandélico e avaliaram seu potencial biocida sobre o fungo *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense*. Segundo estes autores, os resultados da aplicação dos complexos foram satisfatórios em relação aos respectivos fungos.

Alguns fungicidas organoestânicos, como trifenilacetato de estanho e trifetilhidróxido de estanho, têm sido utilizados, com grande eficiência, em testes no controle da mancha-púrpura na *Alternaria porri* (Ellis), em cultura de alho (Domingues et al., 2004).

Outro trabalho que merece destaque é o realizado por Rehman et al (2005)b, que avaliaram diversos compostos organoestânicos com o monometil glutarato, quanto à efetividade na germinação de esporos dos fungos *Colletotrichum gloeosporioides*, *Alternaria brassicicola*, *Alternaria brassicae* e *Colletotrichum capsici*. Todos os compostos testados se mostraram com perspectivas quanto a testes *in vivo*.

Resultados *in vitro* indicam pronunciada atividade do acetato de tributilestanho dissolvido em acetona e testado contra *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium citrinum* e *Rhizopus stolonifer*, em concentrações a partir de 2,5 a 5µg/mL. Mas, os testes *in vivo* revelam considerável aumento na concentração efetiva mínima, comparado com os testes *in vitro*, para inibir os mesmos fungos testados (Olurinola et al., 1992).

Triorganoestânicos são usados na agricultura para controlar várias pestes e como preservantes de madeira (Song et al., 2004).

2. 1. 2 Compostos organoestânicos e meio ambiente

A preocupação a respeito do impacto ambiental causado pelos compostos organoestânicos surgiu no início da década de 1980, quando embarcações com agentes antiincrustantes à base de organoestânicos, ao pararem em ancoradouros, observaram que ostras ficaram com as conchas relativamente finas. Com o passar dos anos, foram observados efeitos em outros animais marinhos como moluscos, algas e zooplânctons, em decorrência da contaminação por organoestânicos contidos nas tintas antiincrustantes (Godoi et al., 2003).

O tributilestanho é um contaminante onipresente no ambiente marinho que causa pseudo-hermafroditismo, conhecido também como impossex em fêmeas de gastrópodes. O que causa essa condição é o aumento da produção de testosterona e este aumento nos níveis de testosterona é devido à exposição a tributilestanho (TBT's) (Gooding et al., 2003).

Alguns estudos de impossex realizados na baía de Guanabara (Rio de Janeiro) e em Fortaleza (Ceará) indicaram a bioacumulação de alguns organoestânicos como tributilestanho e trifenilestanho, nesses lugares. Esses resultados foram semelhantes aos observados em outras partes do mundo (Fernandez et al., 2002).

No trabalho realizado por Fromme et al (2005), foi constatado que alguns compostos organoestânicos, como monobutilestanho, dibutilestanho, tributilestanho, monooctilestanho, dioctilestanho e trifenilestanho, usados na fabricação de plástico, foram encontrados na poeira de alguns apartamentos em Berlin, onde se tornaram uma fonte perigosa de exposição para animais domésticos e crianças.

2.2 Química e aplicações da sacarina

A sacarina foi sintetizada, pela primeira vez, em 1879, acidentalmente, por Ira Remseb e Constantine Fahlberg. Depois de sua descoberta, a sacarina foi utilizada para conservação de alimentos e, então, como um substituto do açúcar, sendo sua doçura cerca de 500 vezes superior a do açúcar comum. Na década de 1970, o uso da sacarina foi bastante difundido, principalmente em alimentos de baixas calorias e dietéticos (Bernal et al., 2002; Javanovski, 2000).

Ela também é conhecida e usada como um bom adoçante artificial. Trata-se de um ligante polifuncional, formando, facilmente, um número grande de complexos com diferentes íons metálicos. A presença de vários pontos doadores em potencial, faz deste composto um versátil agente complexante,

(Figura 1) (Baran, 2005; Johns et al., 2001; Hamamci et al., 2005; yilmaz et al., 2004; Ali et al., 2005).

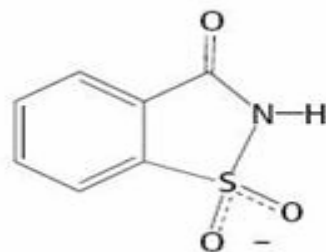


FIGURA 1. Molécula de sacarina.

A sacarina, também chamada de o-sulfobenzamida, é solúvel em água sendo, e seu sal de sódio apresenta baixa solubilidade em solventes orgânicos (Baran, 2005; Ravooft et al., 2004). Sua química atraiu a atenção nos anos passados, quando estudos preliminares mostraram que ela provocava câncer de bexiga em camundongos, quando estes recebiam uma dieta alta em sacarina. Mas em estudos realizados pela Food and Drug Administration (FDA), em 1991, constatou-se que a sacarina era completamente inofensiva, quanto ao seu poder carcinogênico, em dietas com níveis normais de sacarina, ou seja, uma dose inferior a 2,5 gramas ao dia (Baran, 2005; Bernal et al., 2002; Ravooft et al., 2004).

Segundo Ravooft et al. (2004), a sacarina pode atuar como inibidor de certas reações enzimáticas. Ela também interage com elementos traços no corpo humano, formando complexos com grande número de íons metálicos. A partir desta propriedade, ela pode ser usada como um antídoto em intoxicações com metais pesados (Yilmaz et al., 2004).

Estudos mostram que a sacarina atua como um indutor de resistência sistêmica contra certos patógenos, entre os quais *Colletotrichum lagenarium* e *Uromyces appendiculatus* (Boyle & Walters, 2005).

2.2.1 Sacarinato de sódio

O sal de sódio da sacarina (Figura 2) é um agente adoçante sintético e é usado comumente como um açúcar substituto para reduzir calorias em dietas, sendo de uso significativo na indústria, hoje, devido ao aumento dos produtos dietéticos (Ravoof et al., 2004).

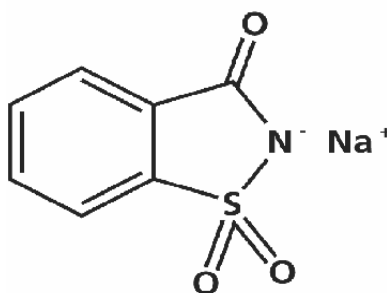


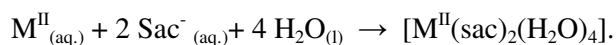
FIGURA 2. Sacarinato de sódio

Estudos mostram que o ânion sacarinato, obtido pela desprotonação do grupo NH, é muito interessante, devido a vários pontos de coordenação (Baran, 2005; Hamamci et al., 2005; Johns et al., 2001; Williams et al., 2000; Yilmaz et al., 2004). Em trabalho publicado por Ravoof et al. (2004), constatou-se que complexos de cobre tendo a sacarina como um dos ligantes possui atividade contra bactérias e fungos.

O ânion sacarinato oferece diferentes átomos doadores para o centro metálico, tais como N do grupo amida, O do grupo carbonila e os dois átomos de oxigênios do grupo sulfonila (Figura 2). A coordenação pelo N é observada mais comumente nos complexos de fórmula geral $[M(C_7H_4SO_3N)_2(H_2O)_4] \cdot 2 H_2O$, em que M é um metal da primeira série dos metais de transição. Neste composto de coordenação, o ânion sacarinato adota um arranjo centrossimétrico (Williams et al., 2000).

A interação preferida para os cátions dos metais de transição (M) é por meio do nitrogênio M-N, enquanto que, nos metais alcalinos terrosos predomina a interação pelo oxigênio M-O. Em alguns casos o sacarinato também pode atuar como um ligante em ponte, por meio dos átomos de O (carbonila) e N (amida) (Williams et al., 2000).

Todos os cátions bivalentes da primeira série dos metais de transição, especialmente V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn, mostram grande tendência a interagir com o ânion sacarinato por causa do átomo de N desprotonado, formando complexos tetraaquabis sacarinato $[M^{2+}(sac)_2(H_2O)_4]$ com o sacarinato na posição trans, de acordo com a reação apresentada a seguir (Baran, 2005; Johns et al., 2001):



2. 2. 2 A coordenação do ânion sacarinato

A sacarina/sacarinato de sódio pode ser um versátil ligante polifuncional, podendo atuar como:

a - um íon;

b - um ligante que se coordena através do:

átomo de nitrogênio da amida;

átomo de oxigênio da carbonila;

átomos de oxigênio da sulfonila;

átomo de nitrogênio e um oxigênio da carbonila;
c – uma molécula neutra (Javanovski, 2000).

O ânion sacarinato interage com íons alcalinos e alcalinos terrosos, em que a interação cátion/ânion é essencialmente de natureza iônica. Todos os cátions bivalentes dos metais da primeira série de transição mostram uma forte tendência para interagir com o ânion sacarinato por meio do átomo de N desprotonado, gerando complexos tetraaquabis(sacarinato), $[M^{II}(\text{sac})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, com o sacarinato na posição trans (Baran, 2005; Williams et al., 2000).

O átomo de O da carbonila também participa da ligação, quando o sacarinato atua como um ligante bidentado. Exemplo $[\text{V}(\text{sac})_2(\text{py})_4] \cdot 2 \text{ py}$. Ligações M–O foram encontradas nos casos dos complexos do tipo $[\text{Ni}(\text{sac})_2(\text{py})_4]$. Um exemplo de complexos bidentados coordenados pelo N, O é o complexo $[\text{Pb}(\text{sac})_2\text{ophen}(\text{H}_2\text{O})]$, em que o Pb apresenta número de coordenação 8, com os dois ânions sacarinato atuando como ligantes bidentados (Baran, 2005).

2.3 Fungos

Os fungos são seres microscópicos desprovidos de clorofila, eucariontes, que vivem saprofitamente, como parasitas ou em simbiose com vegetais; eles se reproduzem por esporos, sexualmente ou assexualmente (Silveira, 1968). Seus esporos podem ser disseminados por vários agentes, sendo o principal o vento que os leva a longa distâncias. Outros agentes como água e insetos, podem representar um papel mais importante que o vento no processo de disseminação de seus esporos para alguns fungos (Agrios, 1997).

Alguns fungos têm um corpo vegetativo filamentoso, denominado micélio. Cada ramificação do micélio é denominada hifa. O micélio de alguns fungos pode ter alguns micrômetros, mas outros podem apresentar-se com

metros de comprimento. O crescimento do micélio ocorre de acordo com o tipo de hifa que o fungo apresenta (Agrios, 1997).

Alguns fungos saprófitos que vivem em matéria orgânica em decomposição, compreendem, aproximadamente, 100.000 espécies. Aproximadamente 50 espécies causam doenças em humanos e animais, afetando, principalmente a pele. Mais que 10.000 espécies de fungos causam doenças em plantas, causando, dessa maneira, grandes prejuízos à agricultura (Agrios, 1997).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Reagentes usados no experimento

As substâncias utilizadas na síntese do complexo e na elaboração dos meios de cultura foram de grau analítico e utilizadas de acordo com as recomendações dos fabricantes. Elas são apresentadas a seguir com suas respectivas fórmulas químicas e fabricantes.

3.1.1 Síntese do complexo

Composto	Fórmula	Fabricante
Dicloreto de difenilestanho	$(C_6H_5)_2SnCl_2$	Acrós
Sacarinato de sódio	$C_7H_4O_3SN^- Na^+$	Acrós
Acetonitrila	CH_3CN	Merck

3.1.2 Preparação dos meios de cultura

Composto	Fórmula	Fabricante
Agar		Galena
Dextrose	$C_6H_{12}O_6$	CAAL
Acetona	C_3H_6O	Merck
Sacarose	$C_6H_{12}O_{11}$	Grupo Química Industrial
Cloranfenicol (antibiótico Quemisetina)	$C_{11}H_{12}N_2O_5Cl_2$	Schering-Plough Veterinária

3.2 Síntese do complexo

Para a realização deste trabalho, utilizou-se a metodologia modificada de síntese empregada por Cotton et al. (1984), descrita a seguir:

Em um béquer de 50 mL, foram dissolvidos 0,275 g (0,8mmol) de dicloreto de difenilestanho em 10mL de acetonitrila. Em outro béquer, dissolveram-se 0,164g (0,8mmol) de sacarinato de sódio, em 10 mL de água destilada. Feito isto, juntaram-se as duas soluções em béquer de 50 mL, mantendo sob agitação por meia hora. Após a agitação, observou-se a formação de um precipitado com aparência de um pó fino e cor branca. Em seguida, a mistura foi centrifugada a uma velocidade de 5.000 rpm, separando-se o sobrenadante, que foi descartado, do sólido e levado a uma estufa, com temperatura de 70°C, por um período de 5 horas, para eliminar os solventes utilizados. O composto foi armazenado em frascos e levado a um dessecador contendo sílica gel, para posteriores análises.

3.3 Caracterização do complexo

Utilizaram-se para a caracterização dos compostos, as seguintes técnicas:

- 1- Ponto de fusão** – O ponto de fusão do complexo sintetizado neste trabalho foi realizado no Laboratório de Química Orgânica do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, utilizando-se um aparelho Büchi, modelo 535.
- 2- Espectroscopia na região do infravermelho** – Realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, empregando-se espectrômetro FTS 3000 Excalibur Digilab, com transformata de Fourier (resolução 2 cm^{-1} e 20 scans), com a técnica de pastilhamento com brometo de potássio (KBr). As pastilhas com o brometo de potássio foram preparadas pesando-se o complexo numa proporção de 3%, em relação ao brometo de potássio, para uma melhor resposta do espectrômetro.
- 3- Análise elementar de CHN.** Realizada no Laboratório de Análise Elementar do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, utilizando-se um equipamento Elemental Analyzer, da Perkin Elmer série PE 2400 CHN.

3.4 Testes de atividades biológicas

3.4.1 Crescimento micelial dos fungos *Colletotrichum coccodes*, *Rhizoctonia solani* e *Fusarium oxysporum*

Foram realizados testes *in vitro* para verificar se esses compostos (reagentes utilizados na síntese e complexo obtido) influenciam no desenvolvimento das culturas. Esses compostos foram aplicados em cultura dos fungos *Colletotrichum coccodes*, *Rhizoctonia solani* e *Fusarium oxysporum*.

Os fungos utilizados no experimento foram adquiridos no Laboratório de Diagnóstico e Controle de Enfermidades do Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras.

O meio de cultura, BDA (batata, dextrose e ágar), foi fundido a uma temperatura de 50°C e separados em frascos. Em cada frasco, foram adicionados os produtos a serem testados, os reagentes, dicloreto de difenilestanho e sacarinato de sódio e o complexo obtido na síntese. Após a adição dos produtos, colocou-se o antibiótico Quemicetina. Os produtos foram anteriormente dissolvidos numa solução água/acetona, na proporção 1:4, (Olurinola et al. 1992), nas doses de 0, 1, 5, 10, 25, 100, 250 e 500mgL⁻¹. Esses meios de cultura foram vertidos em placas de Petri de 9 cm de diâmetro, anteriormente esterilizadas em forno específico, durante 90 minutos. Em cada placa colocaram-se, aproximadamente, 20 mL de meio de cultura. Após a solidificação do meio, discos de 7mm de diâmetro contendo o micélio dos fungos estudados, cortados de uma cultura pura (com 8 dias) foram colocadas no centro da placa de Petri. As placas foram vedadas com um filme plástico e levadas para uma câmara de crescimento, com temperatura de, aproximadamente, 22°C, com fotoperíodo de 12 horas. Dos procedimentos realizados anteriormente, todos foram realizados em câmara de fluxo laminar, para evitar a contaminação de outros microorganismos. Os testes foram realizados em quadruplicata.

A avaliação do crescimento micelial no experimento para os fungos *Colletotrichum coccodes* e *Fusarium oxysporum* foi realizada no 2º, 4º, 6º, 8º, 10º, 12º e 14º dias após a inoculação dos fungos. Para a *Rhizoctonia solani*, a avaliação de crescimento micelial foi realizada no 1º, 2º, 3º, 4º, 5º e 6º dias após o início dos testes. Essa avaliação diferenciada para a *R. solani* deve-se ao seu rápido crescimento.

Para se obter as médias de velocidade de crescimento micelial, traçaram-se duas retas na placa de Petri, que passava pelo disco de 7mm, uma perpendicular à outra, e media-se o diâmetro da colônia em cada uma dessas retas, usando uma régua graduada em milímetros. Na análise estatística, consideraram-se as médias dos índices de velocidade de crescimento micelial, de acordo com a fórmula proposta por Throneberry & Smith (1955), descrita a seguir:

$$IVCM = \sum (D - D_a) / N$$

em que:

IVCM = índice de velocidade de crescimento micelial;

D = diâmetro médio atual da colônia;

D_a = diâmetro médio da colônia no dia anterior;

N = número de dias após a inoculação.

3.5 Análise estatística

A análise estatística experimental utilizada foi o deliamento inteiramente casualizado (DIC). Para os testes biológicos, utilizou-se o esquema fatorial (3 x 3 x 8) x 4, sendo 3 fungos (*Colletotrichum coccodes*, *Fusarium oxysporum* e *Rhizoctonia solani*), 3 compostos empregados (dicloreto de difenilestanho, sacarinato de sódio e complexo), 8 doses (0, 1, 5, 10, 25, 100, 250, 500 mgL⁻¹) e 4 repetições.

Os resultados obtidos foram submetidos ao teste de Scott-Knott (1974), a 5% de probabilidade, utilizando-se o software SISVAR (Ferreira, 2003). Foram realizadas quatro repetições para cada tratamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do complexo

4.1.1 Ponto de fusão

O complexo obtido e os reagentes foram submetidos a aquecimento para determinação do seu ponto de fusão. Os resultados estão apresentados na Tabela 1:

TABELA 1. Pontos de fusão do complexo e dos reagentes utilizados na síntese.

Compostos	Pontos de fusão (°C)
¹ Dicloreto de difenilestanho	39,8 - 42,9
² Sacarinato de sódio	362
¹ Complexo	259d

¹Determinado experimentalmente; ²Dados da literatura (Beninca et al, 2006); d = decomposição.

A determinação do ponto de fusão do complexo não foi possível, pois o complexo sofreu decomposição. O ponto de decomposição do complexo obtido neste trabalho está muito próximo ao complexo entre o dicloreto de difenilestanho com o ligante do ácido R-mandélico (ponto de decomposição 242°C), um pouco superior aos complexos formados entre o dicloreto de

difenilestanho entre os ligantes do ácido S-mandélico e ácido R+S mandélico (210°C e 242°C, respectivamente) obtidos por Costa (2004).

Como o ponto de decomposição do complexo está entre os pontos de fusão do dicloreto de difenilestanho e o sacarinato de sódio, pode-se evidenciar uma possível coordenação entre estes compostos de partida.

4.1.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

Os resultados analíticos estão apresentados na Tabela 2.

TABELA 2 . Resultados de análise elementar de CHN.

Complexo	% de carbono	% de hidrogênio	% de nitrogênio
Experimental	40,95	2,38	1,83
Teórico	41,49	2,47	1,54

De acordo com os resultados de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, não foi possível determinar uma proporção estequiométrica (fórmula mínima) para o complexo formado. Com estes resultados, observa-se e evidencia-se uma possível formação de um dímero, trímero ou, até mesmo, uma polimerização entre o dicloreto de difenilestanho com o sacarinato de sódio.

4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Os resultados das determinações por meio da espectroscopia na região do infravermelho estão apresentados na Tabela 3 e nas Figuras 4, 5 e 6.

TABELA 3. Frequências dos espectros (cm^{-1}) de absorção na região do infravermelho dos reagentes empregados na síntese e do complexo obtido.

<i>Atribuições</i>	<i>VC-H arom</i> (cm^{-1})	<i>VC=C arom</i> (cm^{-1})	<i>VC=O</i> (cm^{-1})	<i>VO=S=O</i> (cm^{-1})	<i>VSn-O</i> (cm^{-1})
Dicloreto de difenil estanho	3045	1480			
Sacarina	3045	1455	1642	1332 1148	
Complexo	3056	1480	1625	1332 1125	572

V - Frequência de estiramento; arom – aromático; assim. - assimétrico

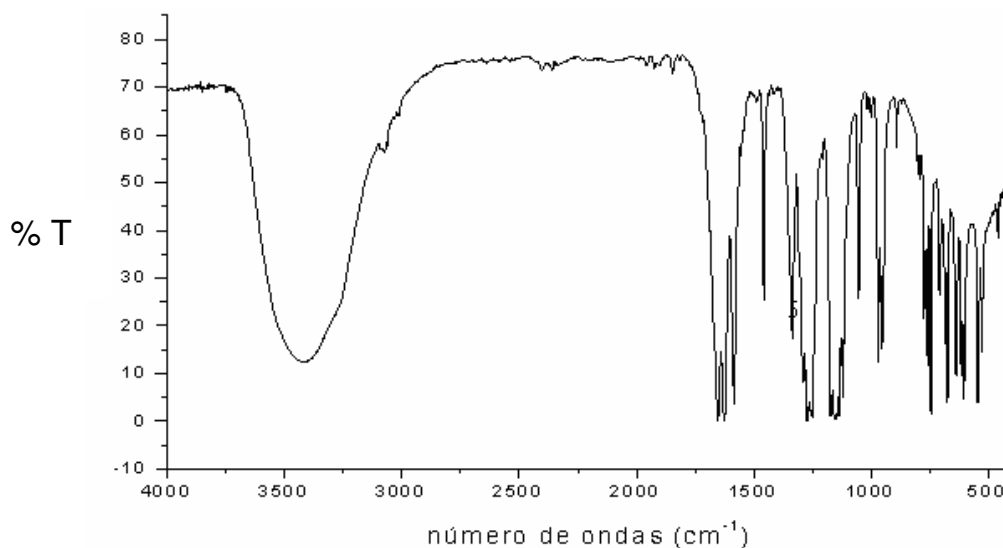


FIGURA 3. Espectro de absorção na região do infravermelho do sacarinato de sódio.

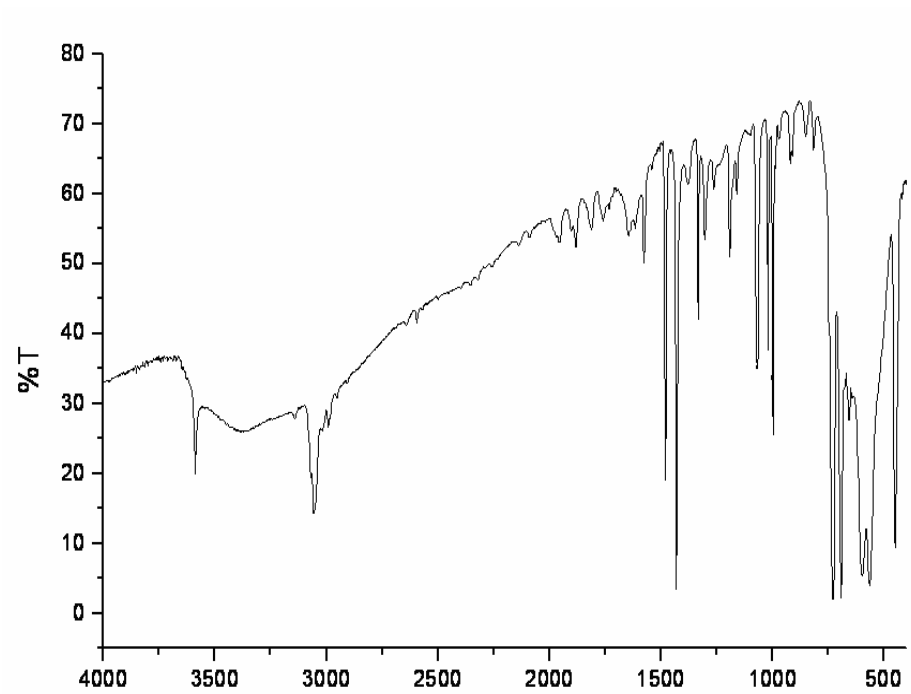


FIGURA 4. Espectro de absorção na região do infravermelho do dicloreto de difenilestanho.

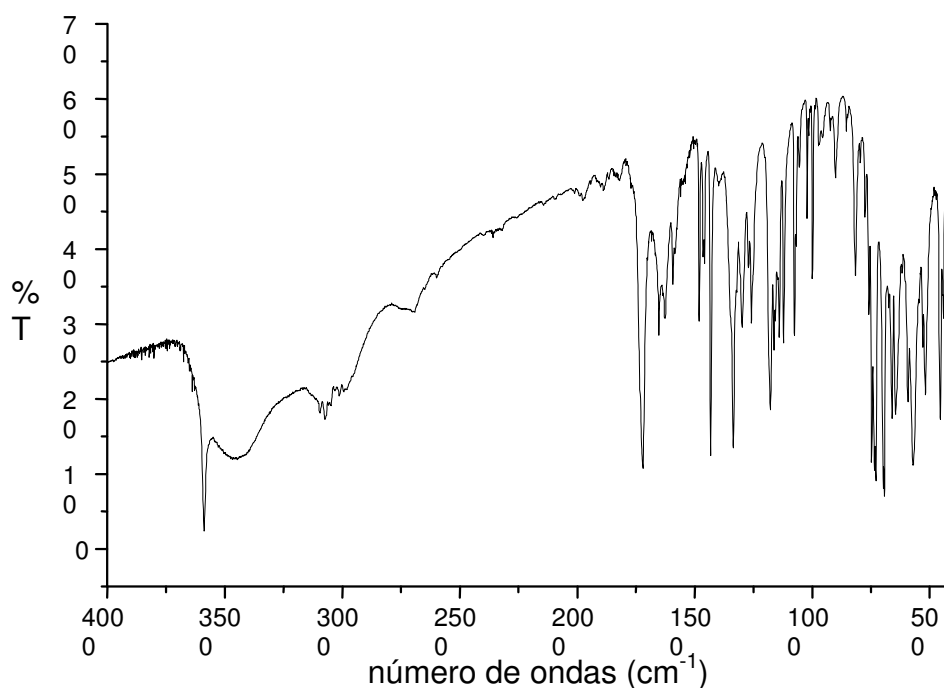


FIGURA 5. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo.

De acordo com estes resultados, observou-se que houve um deslocamento da banda da carbonila da molécula de sacarinato de sódio de 1.642 cm^{-1} para 1.625 cm^{-1} na molécula do complexo, evidenciando, assim, que houve uma possível coordenação por meio do átomo de oxigênio deste grupo. O grupo sulfonila livre (molécula de sacarinato de sódio) apresenta duas bandas de estiramento, uma em 1.332 cm^{-1} e outra em 1.148 cm^{-1} . No complexo, foram observadas duas bandas, em 1.332 cm^{-1} e 1.125 cm^{-1} , havendo um deslocamento, da segunda banda, para região de mais baixa frequência, evidenciando que somente um oxigênio está coordenado com o átomo central de estanho (Pretsch et al, 1993).

Como os estiramentos C=C e C-H aromático não sofreram nenhuma mudança, significa que a parte das moléculas referente ao anel benzênico, tanto do sacarinato de sódio quanto do dicloreto de difenilestanho, não sofreu nenhuma mudança em suas estruturas. Para o grupo fenil do reagente de partida, dicloreto de difenilestanho, pode-se evidenciar que não houve variação da frequência de estiramento do mesmo, ou seja, este continua ligado ao estanho. Já para o anel benzênico do reagente sacarinato de sódio, esta informação não pode ser um parâmetro para determinar a coordenação do reagente ao metal estanho. Estes resultados estão muito próximos dos encontrados por Costa (2004) e Araújo (2002).

o dicloreto de difenilestanho; destas, a menor média foi obtida com a concentração de 500 mgL⁻¹. Para o dicloreto de difenilestanho, pode-se observar que as doses 1, 10 e 25 mgL⁻¹ e as doses 100 e 250 mgL⁻¹ não apresentam diferenças estatísticas em suas médias de velocidade de crescimento. As médias de velocidade de crescimento se comportaram com grande diferença em relação à testemunha (0 mgL⁻¹), crescendo muito menos que ela.

Com o tratamento realizado com o sacarinato de sódio, comparado aos demais compostos apresentados na Tabela 4, constatou-se que essas médias de crescimento em algumas concentrações como em 5, 100 e 250 mgL⁻¹, foram até superiores à testemunha (0 mgL⁻¹) e a concentração de 500 mgL⁻¹ foi igual à média de velocidade de crescimento da testemunha. Esse fato é justificável pelo acréscimo de carboidrato (sacarinato de sódio) no meio de cultura, favorecendo, assim, um maior desenvolvimento do fungo (Silveira,1968).

Na Tabela 4, se pode verificar com relação às médias de crescimento, quando se utilizou o complexo sintetizado, que as doses que mais inibiram o crescimento do fungo *C. coccodes* foram aquelas acima de 5 mgL⁻¹, não mostrando diferenças muito significativas entre elas. Já a dose de 1 mgL⁻¹ praticamente não inibiu o crescimento do *C. coccodes*.

TABELA 4. Médias do índice de velocidade de crescimento micelial relacionadas à influência de diferentes doses dos reagentes e do complexo para o fungo *C. coccodes*.

Composto	Doses (mg.L⁻¹)	Médias (cm)
Dicloreto de difenilestanho	0	0,22a
	1	0,09b
	5	0,07c
	10	0,09b
	25	0,09b
	100	0,06d
	250	0,06d
	500	0,05e
Sacarinato de sódio	0	0,22d
	1	0,20e
	5	0,26b
	10	0,20e
	25	0,19f
	100	0,25c
	250	0,28a
	500	0,22d
Complexo	0	0,22a
	1	0,20b
	5	0,07c
	10	0,07c
	25	0,07c
	100	0,07c
	250	0,06d
	500	0,07c

4.2.2 Crescimento micelial do fungo *Fusarium oxysporum*

Nas Figuras 4A, 5A e 6A estão relacionadas os experimentos realizados com o fungo *Fusarium oxysporum*.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5, podem-se observar as médias de velocidade de crescimento micelial para o dicloreto de difenilestanho, sacarinato de sódio e complexo para o fungo *Fusarium oxysporum*. Verifica-se que as doses que proporcionaram os menores crescimentos, quando se utilizou o reagente dicloreto de difenilestanho, foram 10, 100 e 250 mgL⁻¹. Essas médias foram muito menores que o tratamento realizado com a testemunha (0 mgL⁻¹).

No tratamento realizado com o sacarinato de sódio, foram obtidas as maiores médias de velocidade de crescimento para o fungo *Fusarium oxysporum* (Tabela 5). A dose de 250 mgL⁻¹ proporcionou uma velocidade de crescimento superior à da testemunha. Mas, as doses de 1, 5, 10, 25, 100 e 500 mgL⁻¹ inibiram o crescimento do fungo, ou seja, as médias de velocidade de crescimento se mostraram menores que a testemunha (Silveira, 1968).

Como visto na Tabela 5, no tratamento realizado com o complexo, todas as doses inibiram o crescimento do *F. oxysporum*. As doses que se mostraram mais eficientes foram 100, 250 e 500 mgL⁻¹, mostrando velocidade de crescimento muito abaixo à da testemunha. Em trabalho realizado por Barbiéri et al. (2006), as médias de velocidade de crescimento, utilizando-se um complexo sintetizado a partir do ácido (R+S) mandélico e hidreto de trifenilestanho, foram maiores que as encontradas neste trabalho. O fungo utilizado foi o *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense*. Em comparação com o trabalho de Barbieri et al. (2006), pode-se inferir que o composto organoestânico sintetizado a partir do sacarinato de sódio, neste trabalho, é mais eficaz que o organoestânico sintetizado a partir do ácido mandélico.

TABELA 5. Médias do índice de velocidade de crescimento micelial relacionadas à influência de diferentes doses dos reagentes e do complexo para o fungo *F. oxysporum*.

Composto	Dose (mgL⁻¹)	Médias (cm)
Dicloreto de difenilestanho	0	0,34a
	1	0,24b
	5	0,12c
	10	0,10e
	25	0,11d
	100	0,08f
	250	0,06g
	500	0,10e
Sacarinato de sódio	0	0,34b
	1	0,24f
	5	0,29e
	10	0,32d
	25	0,33c
	100	0,24f
	250	0,46a
	500	0,24f
Complexo	0	0,34a
	1	0,13b
	5	0,11d
	10	0,12c
	25	0,10e
	100	0,05h
	250	0,09f
	500	0,08g

4.2.3 Crescimento micelial do fungo *Rhizoctonia solani*

As Figuras 7A, 8A e 9a (Anexo) estão relacionadas ao experimento realizado com o fungo *Rhizoctonia solani*.

De acordo com os dados da Tabela 6, podem-se verificar que as médias de velocidade de crescimento para o fungo *R. solani* foram as maiores que todos os fungos estudados, independente dos compostos estudados (reagentes ou complexo). Essas altas taxas de velocidade de crescimento podem estar relacionadas à fisiologia do fungo. Para o reagente testado, dicloreto de difenilestanho, de acordo com a Tabela 6, pôde-se constatar que todas as doses testadas se mostraram eficientes para a inibição do crescimento micelial, aumentando o poder de inibição conforme se aumenta a dose. As doses mais eficientes foram 25 e 500 mgL⁻¹.

No tratamento realizado com o sacarinato de sódio, apresentado na Tabela 6, todas as doses proporcionaram um crescimento maior que o da testemunha, exceto a dose de 100 mgL⁻¹. Comparando-se a *R. solani* com os outros fungos utilizados neste trabalho, constata-se que ele é o fungo mais sensível à presença de carboidratos (sacarinato de sódio) no meio de cultura.

Como apresentado na Tabela 6, no tratamento realizado com o complexo, todas as doses inibiram o crescimento micelial da *R. solani*, tendo as melhores sido as 250 e 500 mgL⁻¹. Ao contrário de Costa (2004), foi possível avaliar o crescimento micelial da *Rizoctonia solani*. Também observou-se, como Costa (2004), que houve uma diminuição do vigor do fungo estudado nos tratamentos, quando foram utilizados o complexo e o dicloreto de difenilestanho.

TABELA 6. Médias do índice de velocidade de crescimento micelial relacionadas à influência de diferentes doses dos reagentes e do complexo para o fungo *R. solani*.

Composto	Dose (mgL⁻¹)	Médias (cm)
Dicloreto de difenilestanho	0	0,61a
	1	0,39b
	5	0,26c
	10	0,25d
	25	0,12g
	100	0,17f
	250	0,18e
	500	0,12g
Sacarinato de sódio	0	0,61f
	1	1,07d
	5	1,74a
	10	1,08c
	25	0,97e
	100	0,38g
	250	1,07d
	500	1,12b
Complexo	0	0,61a
	1	0,38b
	5	0,19e
	10	0,24c
	25	0,18f
	100	0,22d
	250	0,13h
	500	0,17g

Analisando-se os resultados das Tabelas 4, 5 e 6, referente às velocidades de crescimento micelial dos fungos *C. coccodes*, *F. oxysporum* e *R. solani*, respectivamente, pode-se observar que o complexo sintetizado neste trabalho proporcionou uma melhor inibição dos fungos, comparado ao reagente

de partida, dicloreto de difenilestanho. Comparando-se a velocidade de crescimento micelial do sacarinato de sódio com os demais compostos (dicloreto de difenilestanho), constata-se que, para o fungo *R. solani*, a velocidade de crescimento, para todas as doses, exceto 100 mgL⁻¹, é maior comparada com a da testemunha. Para os demais fungos (*C. coccodes* e *F. oxysporum*), as velocidades de crescimento micelial aproximaram-se das respectivas testemunhas.

5 CONCLUSÕES

O complexo formado a partir do dicloreto de difenilestanho com o sacarinato de sódio foi sintetizado e caracterizado por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, ponto de fusão e por espectroscopia na região do infravermelho.

A análise elementar de carbono hidrogênio sugere que houve uma polimerização do complexo, não proporcionando uma interpretação adequada das proporções estequiométricas. Não foi possível determinar o ponto de fusão do complexo, pois o mesmo se decompôs a uma temperatura muito próxima à encontrada por Costa (2004).

O complexo sintetizado teve bandas de absorção deslocadas das bandas apresentadas pelo dicloreto de difenilestanho e sacarinato de sódio, mostrando, dessa forma, que, possivelmente, houve formação do complexo e que a coordenação deve ter ocorrido entre o oxigênio da carbonila e um oxigênio do grupo sulfonila.

Em relação aos testes biológicos, o sacarinato de sódio mostrou baixo poder de inibição e, em muitos casos, proporcionou o crescimento do fungo. Por exemplo, para o *C. coccodes*, as doses de 5, 100 e 250 mgL⁻¹; para o *F. oxysporum*, a dose de 250 mgL⁻¹ e, para a *R. solani*, todas proporcionaram crescimento, exceto a dose de 100 mgL⁻¹. O dicloreto de difenilestanho inibiu todos os fungos, tendo as doses mais efetivas sido a partir de 5 mgL⁻¹. O complexo sintetizado inibiu todos os fungos a partir de 1 mgL⁻¹, sendo este melhor inibidor que o dicloreto de difenilestanho. O fungo *C. coccodes* foi o fungo mais sensível ao complexo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRIOS, G. N. **Plant Pathology**. 4th. ed. San Diego: Academic Press, 1997, 635p.

ALI, M. A., MIRZA, A. H., HAMID M. H. S. A., BERNHARDT P. V. Diphenyltin (IV) complexes of the 2- quinolinecarboxaldehyde Schiff bases of S-methyl - and S - benzyldithiocarbazate (Hqaldsme and Hqaldsbz): X - ray crystal structures of Hqaldsme and two conformes of its dipheniltin (IV) complex. **Polyhedron**. New York. V. 24, n. 3, p.383-390, Feb. 2005.

ALI, A. A., MIRZA, A. H., RAVOOF, T. B. S. A., BERNHARRDT, P. V. Synthetic, spectroscopic and X-ray crystallographic structural study of the monomeric [Cu(pysme)(sac)(MeOH)] and dimeric [Cu(6mptsc)(sac)]₂ complexes [pysme = anion of the pyridine – 2 – carboxaldehyde Schiff base of S – methyl dithiocarbazate, 6mptsc = the anion of the 6- methyl – 2 – pyridinecarbaldehydethiosemicarbazone and sac = the saccharine anion]. **Polyhedron**, New York, n. 23, n. 11, p. 2031-2036, July 2004.

ARAÚJO, E. T. **Efeitos biocidas de ácido R-(-)-S-(+)-mandélicos e derivados diorganoestânicos sobre *Fusarium oxysporum f. sp. Cubense***. Lavras, 2002, 45 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) - Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Lavras.

ARAÚJO, E. T.; MELO, W. C.; GUERREIRO, M. C.; BARBIÉRI, R. S.; ABREU, C. M. P. Efeito biocida de mandelatos organoestânicos sobre *Fusarium oxysporum f. sp. cubense*. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.28, n.1, p. 34-41, jan./fev.,2004.

BARAN, E. J. The saccharinato anion: a versatile and fascinating ligand in coordination chemistry. **Química Nova**, São Paulo, v.28, n.2, p. 326-328, mar./abr. 2005.

BARBIÉRI, R. S.; LIMA, E. P.; SILVA, S. P.; DIAS, A. K. C.; CARDOSO, M. G.; TERRA, V. R. Síntese e caracterização de um novo composto obtido pela reação entre hidreto de trifenilestanho e ácido (⁺-)-mandélico e avaliação de seu potencial biocida sobre o fungo *Fusarium oxysporum f. sp. cubense*. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n.3, p. 467-473, maio/jun. 2006.

BENINCA, C.; KOBELNIK, M.; SOTELO, G. F. C.; CARNEIRO, P. I. B.; SCHNITZLER, E. Estudo, caracterização e determinação do grau de pureza de amostras comerciais de sacarina. **Publicatio UEPG: Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, Ponta grossa, V. 11, n.1, p. 43-49, Abr. 2005.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, São Paulo, V. 25, n. 5, p. 849-855, set./out. 2002.

BIANCHINI, A.; MARINGONI, A. C.; CARNEIRO, S. M. T. P. G. In KIMATI, H.; AMORIN, L.; BERGAMIN FILHO, A.; CAMARGO, L. E. A.; REZENDE, J. A. M. **Manual de Fitopatologia**. 3ª ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 1997, v.2. p. 376-399.

BOYLE, C.; WALTERS, D. Induction of systemic protection against rust infection in broad bean by saccharin: effects on plant growth and development. **New Phytologist**, Lancaster, V. 167, n. 2, p.607-612, Aug. 2005.

COSTA, V. C. **Síntese e caracterização de compostos organoestânicos carboxilatos e a aplicação desses em culturas de fungos *Colletotrichum lindemuthianum* (Sacc. & Magn.) *Rhizoctonia Solani* Kuhn e *Fusarium oxysporum* Schlecht f. sp. *Phaseoli* Kendrick & Snyder**. Lavras, 2004, 75 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica). Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal de Lavras.

COTTON, F.A.; LEWIS, G. E.; MURILLO, C. A.; SCHWOTZER, W. Comparative study of structures, including Jahn-Teller effects, in the Saccharinate complexes, $[M(C_7H_4NO_3S)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, of chromium and zinc, as well as other divalent metal ions. **Inorganic Chemistry**, Columbus , V. 23, n. 24, p.4038-4041, dec.1984.

DIAS, A. K. C. **Efeito biocida de alguns α -hidroxicarboxílicos e compostos organoestânicos sobre *Fusarium oxysporum* f. sp. *Cubense***. Lavras, 1999. 54 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica). Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal de Lavras.

DOMINGUES, R.J.; TOFOLI, J.G.; JUNIOR, O. G. Avaliação de fungicidas e programas de aplicação no controle da mancha púrpura do alho em condições de campo. **Arquivo do Instituto Biológico**. São Paulo. V.71, n.2, p.175 – 180, jul./dez. 2004.

ENG, G.; ACHOLONU, A. D. W. Tolerance of aggressive and non-aggressive isolates of *Ceratocystis ulmi* organotin fungicides. **Applied Organometallic Chemistry**, Sussex, v.5, n.2, p.131-134, mar./apr. 1991.

ENG, G.; WHALEN, D.; MUSINGARIMI, P.; TIERNEY, J.; DEROSA, M. Fungicidal and spectral studies of some triphenyltin compounds. **Applied Organometallic Chemistry**, Sussex, v.12, n. 1 p. 25 -30, Jan. 1998.

ENG, G.; WHALEN, D.; ZHANG, Y. Z.; KIRKSEY, A.; OTIENO, M. Fungicidal activity of some organotin against *Ceratocystis ulmi*. **Applied Organometallic Chemistry**, Sussex, v. 10, n. 7, p. 501 – 503, Sep.1996a.

ENG, G.; WHALEN, D.; ZHANG, Y. Z.; TIERNEY, J.; JIANG, X.; MAY, L. Molecular structure and fungicidal activity against *Ceratocystis ulmi* of the 1:1 adducts of triphenyltin chloride and 2,3- Disubstituted thiazolidin-4-ones. **Applied Organometallic Chemistry**, Sussex, v. 10, n.7, p. 495-499, Sept. 1996b.

FERNANDEZ, M.A.; LIMAVERDE, A. M.; CASTRO, I. B. de; ALMEIDA, A. C. M.; WAGENER, A. L. R. Occurrence of impossex in *Thais haemastoma*: possible evidence of environmental contamination derived from organotin compounds in Rio de Janeiro and Fortaleza, Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 18, n.2, p.463-476, mar./abr. 2002.

FERREIRA, D. F. Software SISVAR – Sistema de Análises de Variância, versão 4.6, atualizada em 17/12/2003.

FILGUEIRAS, C. A. A nova química do estanho. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 2, p. 176-192, mar./abr. 1998.

FROMME, H.; MATTULAT, A.; LAHRZ, T.; RUDEM, H. Occurrence of organotin compounds in house dust in Berlin (Germany). **Chemosphere**, Atlanta, v.58, n.10, p.1377-1383, Mar. 2005.

GODOI, A. F. L.; FAVORETO, R.; SANTIAGO-SILVA, M. Contaminação ambiental por compostos organoestânicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5 p.708-716, set./out. 2003.

GOODING, M. P.; WILSON, V.S.; FOLMAR, L.C.; MARCOVICH, D.T.; LEBLANC, G. A. The biocide tributyltin reduces the accumulation of testosterone as fatty acid esters in the Mud Snail (*Ilyanassa obsoleta*). **Environmetal Health Perspectives**, Raleigh, v.111, n. 4, p. 426 – 430, Apr. 2003.

GRUPTA, M. K.; SINGH, H. L.; VARSHNEY, S.; VARSHNEY, A. K. Synthetic and spectroscopic characterization of organotin(IV) complexes of biologically active Schiff base derived from sulpha drugs. **Bioinorganic Chemistry and Applications**. New York. v.1, n.3/4, p. 309 – 320, 2003.

HAMAMCI, S.; YLMAZ, V. T.; HARRISON, W. T. A.; THONE, C. Silver (I)-saccharin coordination polymers with 2-pyridylmethanol and 2,6-pyridinedimethanol. Synthetic, spectroscopic, thermal and structural studies of [Ag(sac)(μ -mpy)]_n and [Ag(μ -sac)(dmpy)]_n. **Solid State Sciences**. Amsterdam, v. 7, n.4, p.423-429, Apr. 2005.

JAIN, M.; SINGH, V.; SINGH, R. V. Biologically potent sulphonamide imine complexes of organotin (IV): Synthesis, spectroscopic characterization and biological screening. **Journal of the Iranian Chemical Society**. Tehran. v.1, n.1, p. 20-27, 2004.

JAVANOVSKI, G. Metal saccharinates and their complexes with N-donor ligands. **Croatica chemical Acta**. Zagreb, n.3, v.73, p.843-868, 2000

JOHNS, C. A.; HOSSAIN, G.M.G.; MALIK, K. M.; HAIDER, S. Z.; ROMAN, U. K. R. Structural studies of Ni(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with saccharinate and 2,2'-bipyridine ligands. **Polyhedron**, New York, v. 20, n. 7/8, p. 721-726, Apr. 2001.

LANCASHIRE, W. E. & GRIFFITHS, D. E. Biocide resistance in yeast isolation and general properties of trialkyl tin resistant mutants, **Febs Letters**, Amsterdam, v. 17, n.2, p. 209-214, 1971.

MAZZOCCHETTI, L. **Hybrid organic inorganic polymeric materials bearing the triorganotin carboxylate moieties. 2004. 289p. Dissertação (Dottorato di Ricerca in Chimica Industriale) – Università degli Studi di Bologna, Bolonha.**

OLURINOLA, P. F.; EHINMIDU, J. O.; BONIRE, J. J. Antifungal activity of n-tributyltin acetate against some common yom rot fungi. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 58, n.2, p. 758-760, Feb. 1992.

OMAE, I. Organotin chemistry. **Journal Organometallic Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, n. 21, p. 297-321, 1989.

PELLERITO, L. & NAGY, L. Organotin(IV)ⁿ⁺ complexes formed with biologically active ligands: equilibrium and structural studies, and some biological aspects. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 224, n. 1-2, p.111 – 150, jan. 2002.

PRETSCH, E.; CLERC, T.; SEIBL, J.; SIMON, W. Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. Trad. J. Castells e F. Camps. Madrid: Alhambra longman. 1993, 302p

RAVOOF, T. B. S. A.; CROUSE, K. A.; TAHIR, M. I. M.; CROWLEY, A. R.; ALI, M. A. Synthesis, characterization and bioactivity of mixed-ligand Cu(II) complexes containing S-methyldithiocarbamate derivatives and saccharinate ligands and x-ray crystal structure of the copper-saccharinate complex containing S-methyl-β-N-(6-methylpyrid-2-yl) methylene dithiocarbamate. **Polyhedron**, New York, v.16, n. 23, p.2491-2498, Oct. 2004.

REHMAN, W.; BALOCH, M. K.; BADSHAH, A. Comparative study of structure – activity relationship of Di and Triorganotin (IV) complexes of monomethyl glutarate. **Journal Brazilian Chemical Society**, Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, v.16, n.4 p.827-834, July/Aug. 2005a.

REHMAN, W.; BALOCH, M. K.; BADSHAH, A.; ALI, S. Synthesis and *in vitro* fungicidal study of organotin(IV) complexes of monomethyl glutarate. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, Moscow, v. 31, n. 12, p.856-860, Dec. 2005b.

RIVERA, L. S. Z.; TRILLEZ, R. G.; MENDONZA, G. L.; PACHECO, A. H. ; FLORES, E.; HOPFL, H.; BARBA, V.; FERNÁNDEZ, F. I.; CABIROL, N.; BELTRAN, H. I. Synthesis, characterization, biocide and toxicological activities of Di-n-butyl-and Diphenyltin^{IV}- Salicyliden-β-Amino alcohol derivatives. **Inorganic Chemistry**, Columbus, v.44, n.15, p.5370-5378, 2005.

SCOTT, A. J.; KNOTT, M. A cluster analysis method for grouping men in the analyses of variance. **Biometrics**, Washington, v. 30, n.3, p.507-512, Sept. 1974.

SILVEIRA, V. D. **Lições de micologia**. 3ed. Ed. José Olympio, Rio de Janeiro, 1968.

SONG, X.; DUONG, Q.; MITROJORGJI, E.; ZAPATA, A.; NGUYEN, N.; STRICKMAN, D.; GLASS, J.; ENG, G. Synthesis, structure characterization and larvicidal activity of some tris-(*para*-substitutedphenyl)tins. **Applied Organometallic Chemistry**. Sussex, v.18, n. 7, p. 363-368, Sept. 2004.

SOUZA, P. E. DE & DUTRA, M. R. **Fungicidas no controle e manejo de doenças de plantas**. Editora UFLA, Lavras, 2003, 174p.

TERRA, V. R.; BARBIERI, R. S.; CASTELO BRANCO, P. A.; ABRAS, A. Síntese e caracterização de compostos diorganoestânicos com ácido dl-mandélico. **Eclética Química**, São paulo, v.23, n.1, p.17-30, 1998.

THRONEBERRY, G. O.; SMITH, F. G. Relation of respiratory and enzymatic activity to corn seed viability. **Plant Physiology**, Rockville, v.30, n.6, p.337-343, Jun.1955.

WHALEN, D.; KHOO, L. E.; ENG, G. Phytotoxicity evaluations for a series of potential organotin fungicides against *Ophiostoma ulmi*. **Main Group Metal Chemistry**, Tel aviv, n.9, v.19, p.609 – 615, 1996.

WILLIAMS, P. A. M.; FERRER, E. G.; PASQUEVICH, K. A.; BARAN, E. J.; CASTELLANO, E. E.; PIRO, O. E. Structural and spectroscopic characterization of tris (o-phenantroline)iron(II) disaccharinate monosaccharin hexahydrate. **Journal of Chemical Crystallography**., v.30, n.8, p.539 – 544, Aug. 2000.

YILMAZ, V. T.; CAGIAR, S. Bis (saccharinato) nickel(I) complexes with 2-aminomethyl and -ethylpyridine. Syntheses, crystal structures, spectral and thermal analyses of trans-[Ni(sac-N)2(ampy-N, N')2] and trans-[Ni(sac-O)2(aepy-N,N')2]. **Transition Metal Chemistry**. Kluwer Academic Publishers, v.29, n. 5, p.477-482, Aug. 2004.

YIN, H.D.; WANG, Q. B.; XUE, S. C. Synthesis and characterization of ionic organotin compounds [R₂SnCl₂(2-quin)]⁻ (HNEt₃)⁺ and crystal structures of [(2,4-Cl₂-C₆H₃CH₂)₂SnCl₂(2-quin)]⁻ (HNEt₃)⁺. **Journal of Organometallic Chemistry**, Lausanne, v. 690, n. 16, p.831-836, Aug. 2005.

ZAMBOLIM, L. & VALE, F. X. R. **Controle de doenças de plantas**. 7.3 – Fungicidas de contato. In: Curso de proteção. ABEAS. Brasília, 1998. 138p. (Curso de Proteção).

7 ANEXOS

Anexo A

	Página
FIGURA 1A <i>Colletotrichum coccodes</i> com o tratamento realizado com o dicloreto de difenilestanho, após 14 dias de incubação.....	39
FIGURA 2A <i>Colletotrichum coccodes</i> com o tratamento realizado com o sacarinato de sódio, após 14 dias de incubação....	40
FIGURA 3A <i>Colletotrichum coccodes</i> com o tratamento realizado com o complexo, após 14 dias de incubação.....	41
FIGURA 4A <i>Fusarium oxysporum</i> com o tratamento realizado com o dicloreto de difenilestanho, após 14 dias de incubação...	42
FIGURA 5A <i>Fusarium oxysporum</i> com o tratamento realizado com o sacarinato de sódio, após 14 dias de incubação.....	43
FIGURA 6A <i>Fusarium oxysporum</i> com o tratamento realizado com o complexo, após 14 dias de incubação.....	44
FIGURA 7A <i>Rhizoctonia solani</i> com o tratamento realizado com o dicloreto de difenilestanho, após 6 dias de incubação.....	45
FIGURA 8A <i>Rhizoctonia solani</i> com o tratamento realizado com o sacarinato de sódio, após 6 dias de incubação.....	46
FIGURA 9A <i>Rhizoctonia solani</i> com o tratamento realizado com o complexo, após 6 dias de incubação.....	47

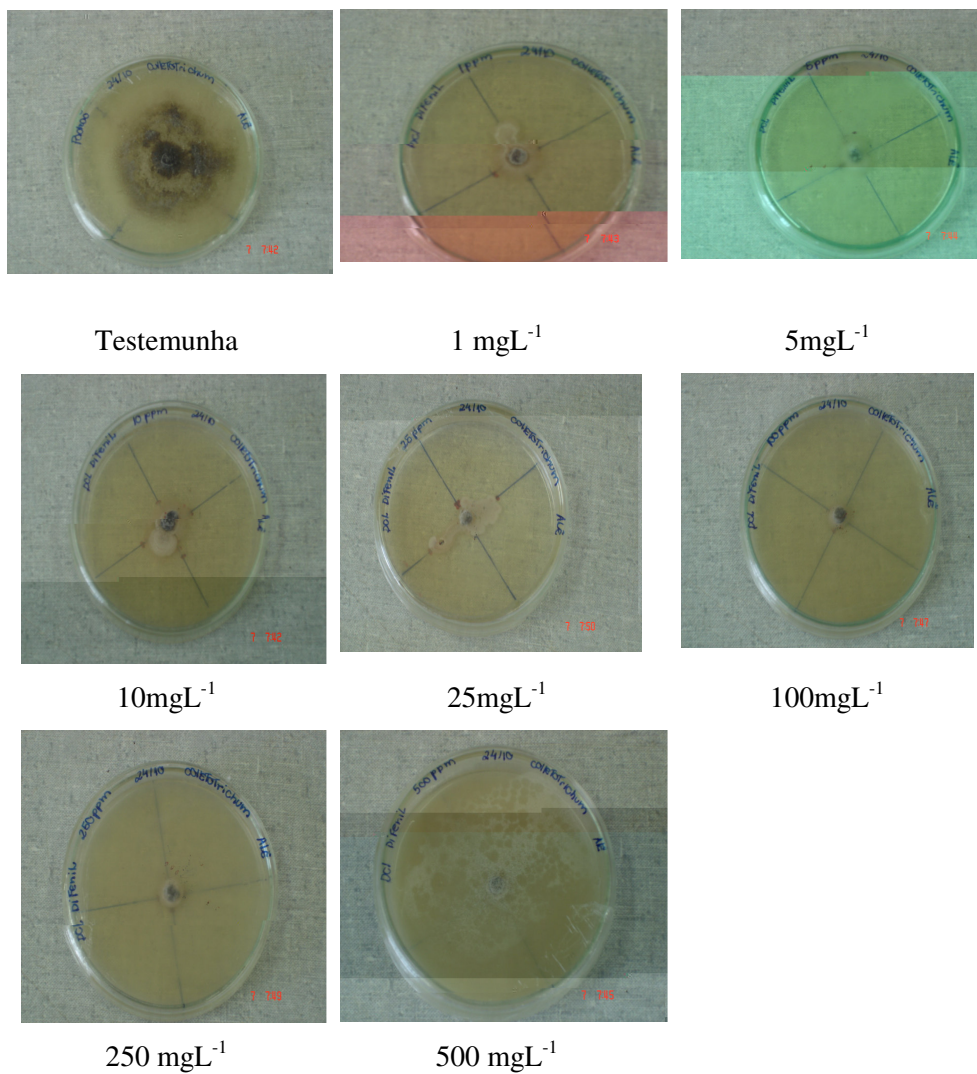
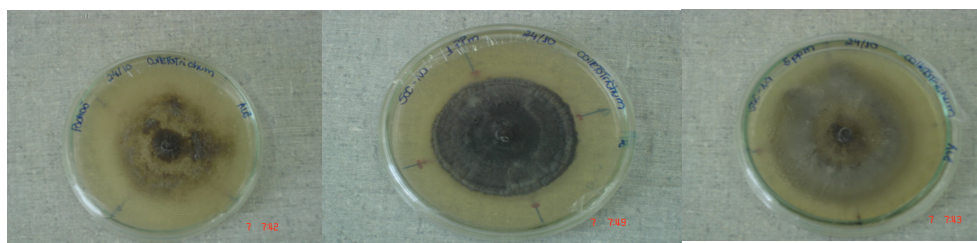


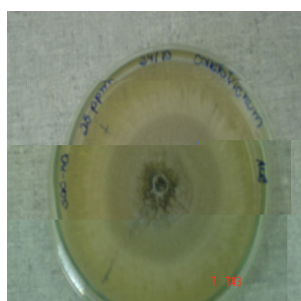
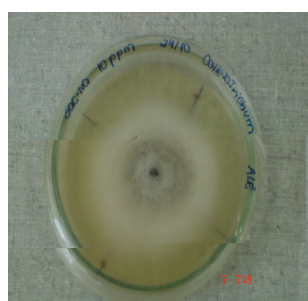
FIGURA 1A: *Colletotrichum coccodes* com o tratamento realizado com o dicloreto de difenilestanho, após 14 dias de incubação.



Testemunha

1mgL⁻¹

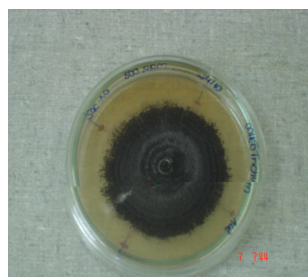
5mgL⁻¹



10 mgL⁻¹

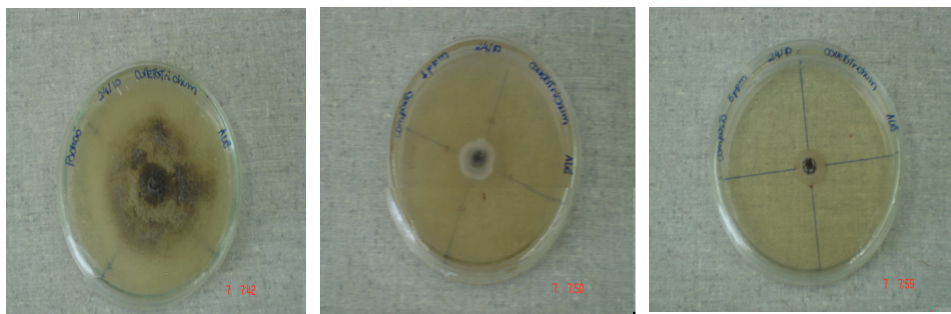
25 mgL⁻¹

100 mgL⁻¹



500 mgL⁻¹

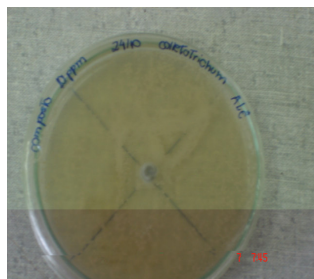
FIGURA 2A: *Colletotrichum coccodes* com o tratamento realizado com o sacarinato de sódio, após 14 dias de incubação.



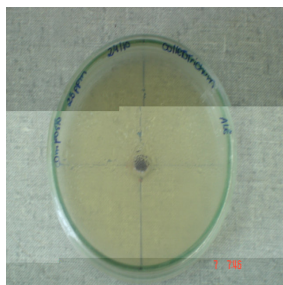
Testemunha

1 mgL⁻¹

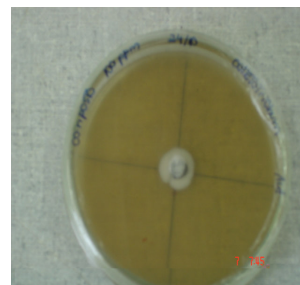
5 mgL⁻¹



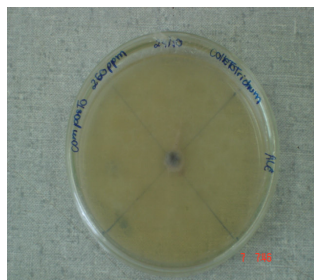
10 mgL⁻¹



25 mgL⁻¹



100 mgL⁻¹



250 mgL⁻¹

FIGURA 3A: *Colletotrichum coccodes* com o tratamento realizado com o complexo, após 14 dias de incubação.

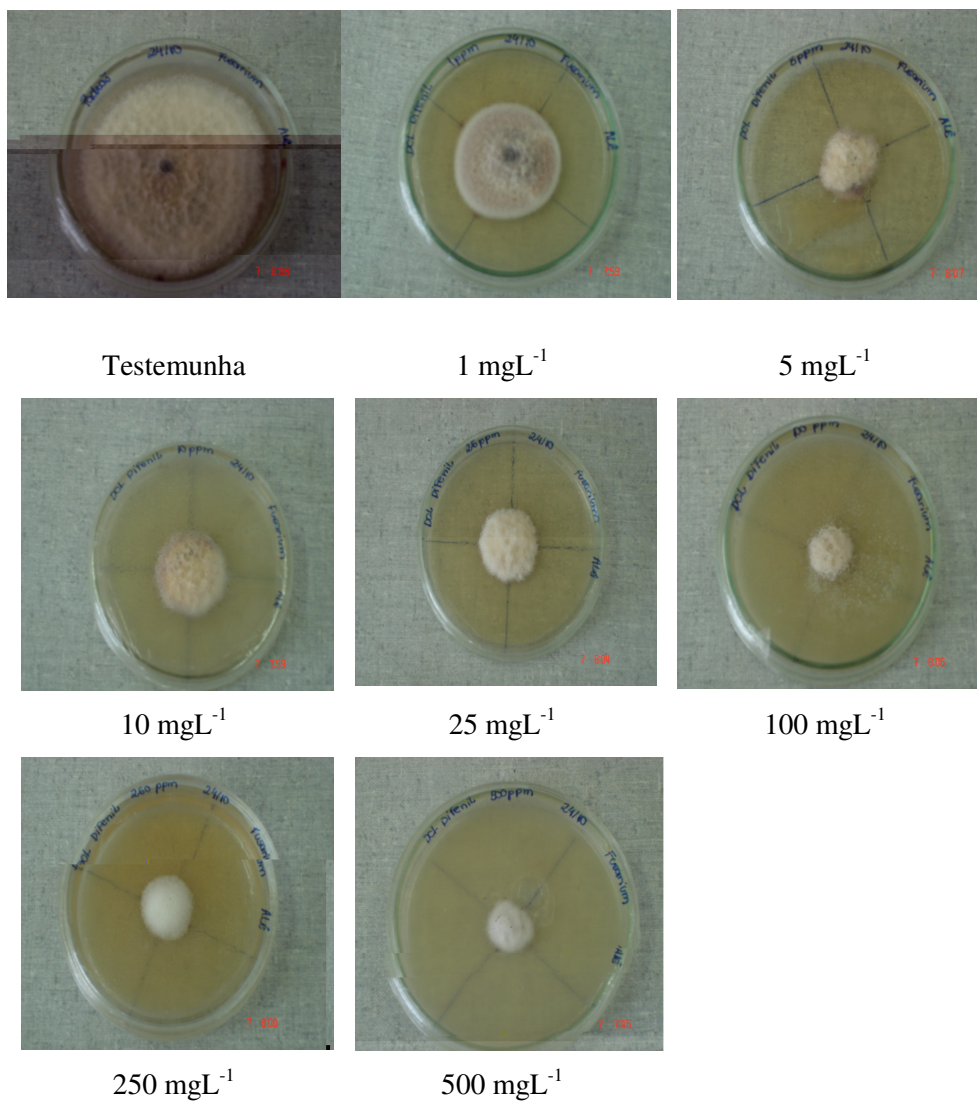


FIGURA 4A: *Fusarium oxysporum* com o tratamento realizado com o dicloreto de difenilestanho, após 14 dias de incubação.

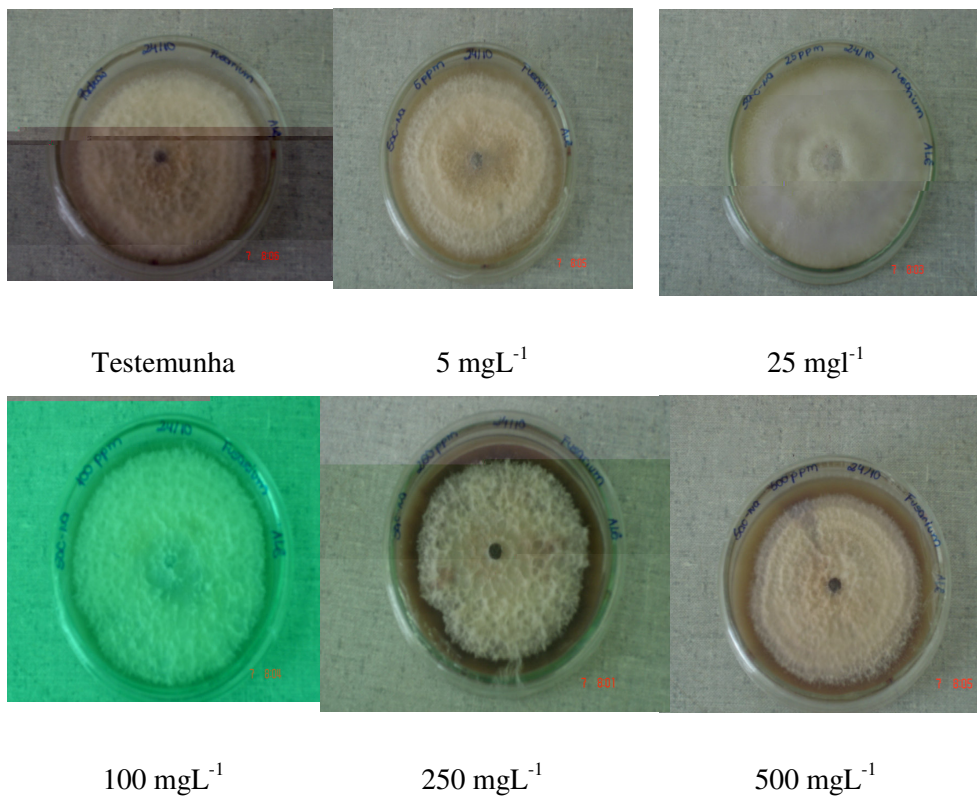
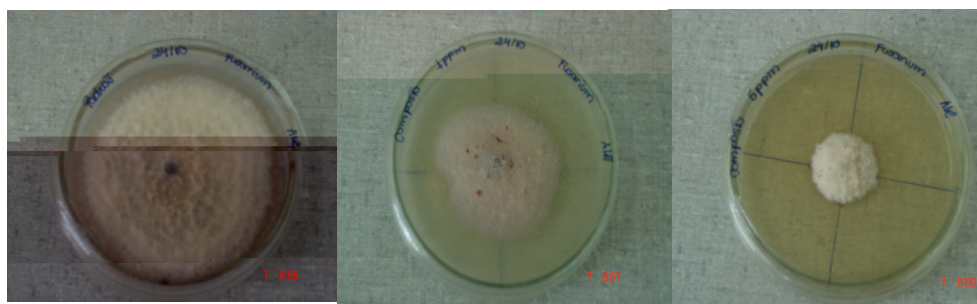


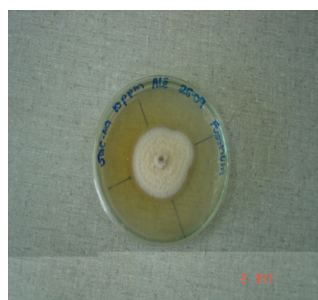
FIGURA 5A - *Fusarium oxysporum* com o tratamento realizado com o sacarinato de sódio, após 14 dias de incubação.



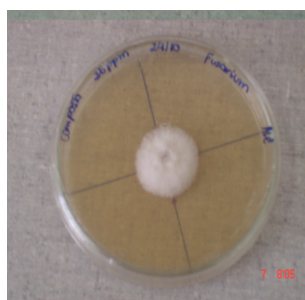
Testemunha

1 mgL⁻¹

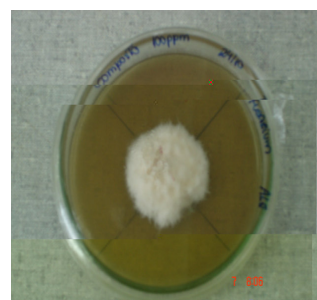
5 mgL⁻¹



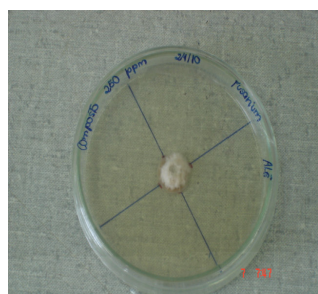
10 mgL⁻¹



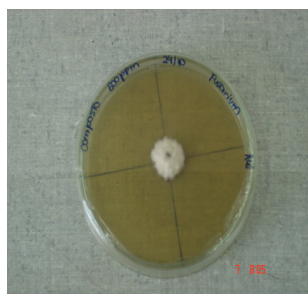
25 mgL⁻¹



100 mgL⁻¹

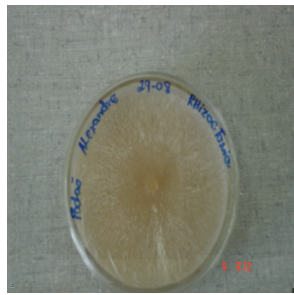


250 mgL⁻¹

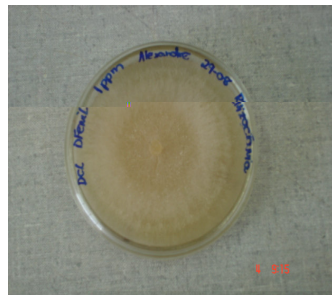


500 mgL⁻¹

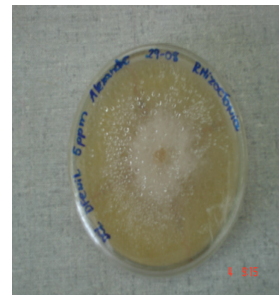
FIGURA 6A: *Fusarium oxysporum* com o tratamento realizado com o complexo, após 14 dias de incubação.



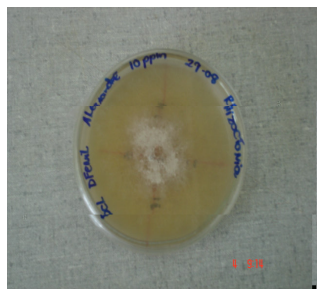
Testemunha



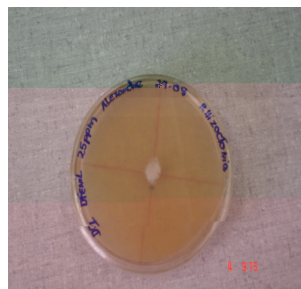
1 mgL⁻¹



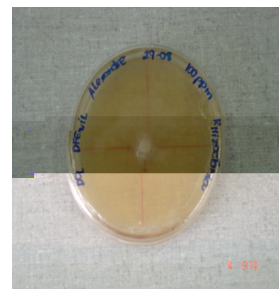
5 mgL⁻¹



10 mgL⁻¹



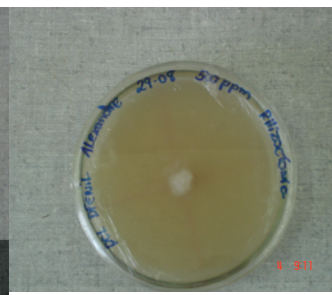
25 mgL⁻¹



100 mgL⁻¹



250 mg L⁻¹



500 mgL⁻¹

FIGURA 7A: *Rhizoctonia solani* com o tratamento realizado com o dicloreto de difenilestanho, após 6 dias de incubação.

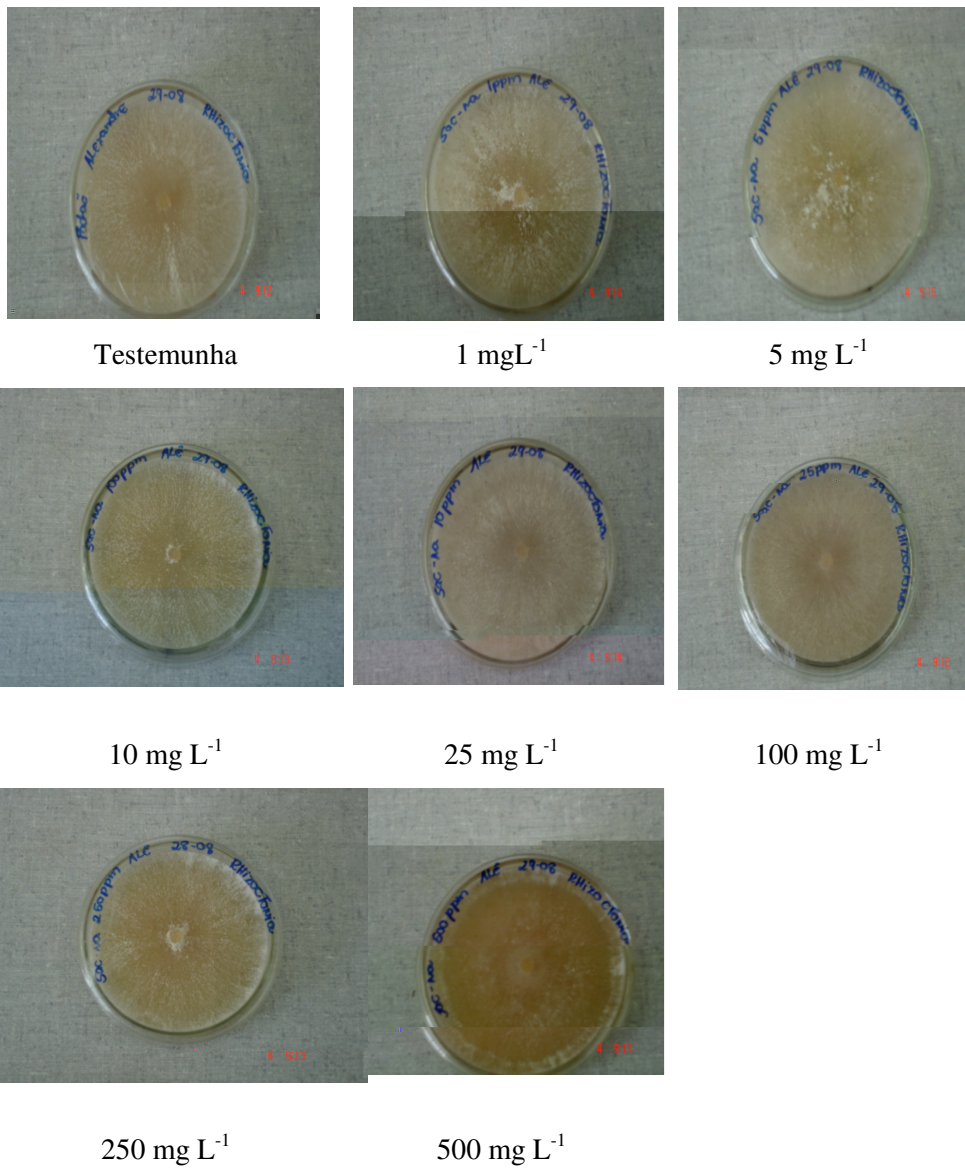
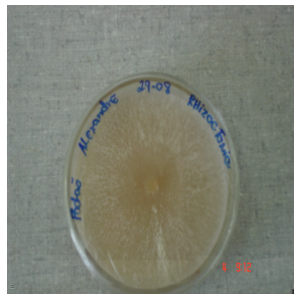
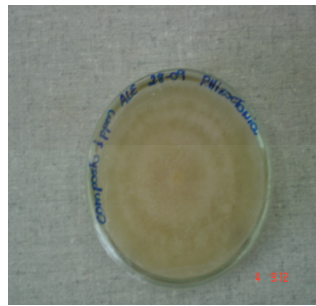


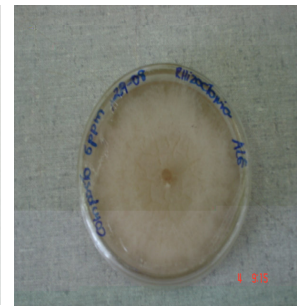
FIGURA 8A: *Rhizoctonia solani* com o tratamento realizado com o sacarinato de sódio, após 6 dias de incubação.



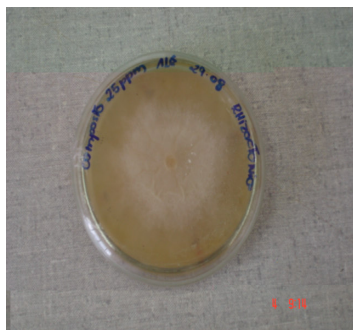
Testemunha



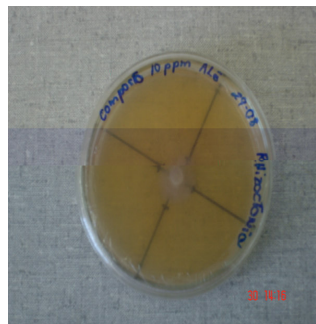
1 mgL-1



5 mgL-1



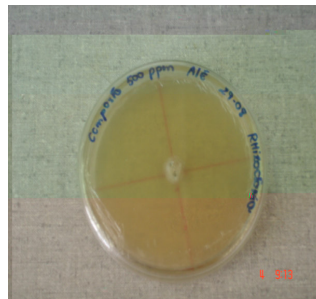
25 mgL⁻¹



100 mgL⁻¹



250 mg L-1



500 mg L-1

FIGURA 9A - *Rhizoctonia solani* com o tratamento realizado com o complexo, após 6 dias de incubação.

Anexo B

	Página
TABELA 1B Análise de variância para o índice de velocidade micelial para os fungos <i>Colletotrichum coccodes</i> , <i>Fusarium oxysporum</i> e <i>Rhizoctonia solani</i>	49

TABELA 1B - Análise de variância para o índice de velocidade de crescimento micelial para os fungos *Colletotrichum coccodes*, *Fusarium oxysporum* e *Rhizoctonia solani*.

FV	G.L.	S.Q.	Q.M.	Fc	Pr>Fc
Fungo	2	7,6947944	3,8473972	2795,6491	0,00001
Produto	2	7,7256457	3,8628228	2806,8579	0,00001
Doses	7	1,2403265	0,1771895	128,7519	0,00001
Fungo*Produto	4	4,9598792	1,239698	901,0040	0,00001
Fungo*Dose	14	0,9780115	0,0698580	901,0040	0,00001
Produto*Dose	14	2,1293950	0,1520996	110,5208	0,00001
Fungo*Produto*Dose	28	2,4370974	0,0870392	63,2456	0,00001
Resíduo	216	0,2972611	0,0013762		
Total	287	27,4624109			
CV (%)	13,135				
Média Geral	0,282438				

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)