

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

“Estudo das interações do herbicida
glifosato com argila natural brasileira
monoiônica”

Rodrigo Alves de Mattos
Orientador: José de Alencar Simoni

Campinas, SP, Janeiro de 2008.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

M436e Mattos, Rodrigo Alves de.
Estudo das interações do herbicida glifosato
com argila natural brasileira monoiónica /
Rodrigo Alves de Mattos. -- Campinas, SP:
[s.n], 2008.

Orientador: José de Alencar Simoni.

Dissertação - Universidade Estadual de
Campinas,
Instituto de Química.

1. Argila. 2. Adsorção. 3. Montmorilonita. 4.
Glifosato. I. Simoni, José de Alencar. II.
Universidade Estadual de Campinas. Instituto
de Química. III. Título.

Título em inglês: Interactions study of glyphosate herbicide with Brazilian
natural monoionic clay

Palavras-chaves em inglês: Clay, Adsorption, Montmorilonite, Glyphosate

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: José de Alencar Simone (orientador), Aécio Pereira
Chagas (IQ-UNICAMP), Zigomar Menezes de Souza (FEAGRI-UNICAMP).

Data de defesa: 29/01/2008

“Família, sua importância é imensa e a realização deste trabalho seria impensável e inimaginável sem o apoio carinho e compreensão de vocês.”

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo;

À minha família pela tolerância e pelo apoio incondicional;

À minha esposa que sempre esteve presente desde o início me incentivando a investir e me ajudando com as etapas mais complicadas;

Ao Professor Dr. José de Alencar Simoni – Caja – pela oportunidade, pela atenção, pela ajuda, pelo apoio, pela compreensão, pela amizade,....

Ao Daniel – Mamute, pela força e ajuda;

À Neusa, técnica do laboratório, por colaborar muito, e me avisar quando havia algum problema;

Ao Laboratório Puriquímica, através do Professor José Salvador Barone, pela análise química da Argila;

Aos Técnicos da UNICAMP, que me ajudaram a entender e a realizar as análises,

Aos amigos do laboratório pelo auxílio com as interpretações, as dicas de sites de pesquisas, uso dos programas computacionais,...

Ao Governo do Estado de São Paulo pelo auxílio financeiro.

Aos meus amigos do CRR que sempre acreditaram e me incentivaram

Ao Marcelo Vicentini Veiga, pelas longas conversas de incentivo, mesmo que agora não mais em nosso mundo, o apoio foi de muito valor quando aqui estava.

RESUMO

“Estudo das interações do herbicida glifosato com argila natural brasileira
monoiônica”

Autor: Rodrigo Alves de Mattos

Orientador: Professor Doutor José de Alencar Simoni

Palavras chaves: adsorção; argila; glifosato; montimorilonita e calorimetria;

Neste trabalho estudou-se a adsorção do glifosato em argila (montimorilonita), monoiônica com Na, Cu, Ca, Al e Zn..

A montimorilonita utilizada é do tipo bentonita, da região de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba, e foi caracterizada por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia do infravermelho, análise química, capacidade de troca iônica, área superficial, análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Os processos de adsorção de glifosato pelas argilas monoiônicas mostraram valores máximos de adsorção na seguinte ordem: Arg-Na < Arg-Ca < Arg-Zn < Arg-Al, Arg-Cu. Em relação ao pH, observou-se que em pH 6,5, a adsorção é maior que em pH 3,0. Em relação à temperatura, os processos de adsorção são mais intensos quando se diminui a temperatura.

Os estudos utilizando-se a calorimetria mostraram que a formação de complexos íon metálico-glifosato, são endotérmicas para alumínio e cobre e exotérmicas para cálcio e zinco. Entretanto, em meio heterogêneo, envolvendo as argilas, todos os processos se mostraram exotérmicos, o que evidencia a grande importância relativa da matriz argila no processo como um todo. Há que se acrescentar que os estudos calorimétricos envolvendo as adsorções de glifosato nas argilas não são completos em vista de dificuldades experimentais na obtenção dos resultados.

ABSTRACT

“Interactions studies of glyphosate herbicide with Brazilian natural monoionic clay”

Author: Rodrigo Alves de Mattos

Supervisor: Professor Doutor José de Alencar Simoni

Keywords: adsorption; clay; glyphosate; montmorillonite e calorimetry;

This research studies the glyphosate adsorptions in monoionic montmorillonite clay with Na, Cu, Ca, Al e Zn.

The clay used is bentonite type. It comes of Boa Vista region in Campina Grande in the Brazilian state of Paraíba. It has been characterized by X-Ray, Scanning Electron Microscopy (SEM), Infra-Red Spectroscopy (IR), Chemical Analysis, ionic change capacity, surface area, thermogravimetric analysis (TA) and digital scanning calorimetry (DSC).

The glyphosate absorptions process in monoionic clays has showed that absorption maximum values follow the order: Arg-Na<Arg-Ca<Arg-Zn<Arg-Al<Arg-Cu. With the pH variations it is noticed that absorption is higher at pH 6.5 than pH 3.0. Moreover, the absorption x temperature function has also been studied and it has been concluded that when the temperature increases, the absorption decreases.

The studies that used calorimetry showed that the formation of ion-metals-glyphosate complexes is endothermic for aluminium and copper. The process is exothermic for calcium and zinc. However, in heterogeneous mediums all process proved to be exothermic, which showed the great importance of the clay matrix in the process. One must add that calorimetry studies of glyphosate adsorption in clays are not complete because of the many experimental difficulties in obtaining results.

CURRICULUM VITAE

IDENTIFICAÇÃO

Rodrigo Alves de Mattos
Rua Jasmim, 28 Apto 104-B
Chácara Primavera
Cel: 19-91063232
Data de nascimento: 22/08/1979

CEP: 13087-508
Campinas – SP
Tel: 19-33868489

FORMAÇÃO ACADÊMICA

CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas
Área de Concentração: Físico-química
Campinas SP (Ago/2003 a Jan/2008)

CURSO DE GRADUAÇÃO

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas
Curso: Licenciatura em Química
Campinas SP (Mar/1999 a Jul/2003)

EMPREGO ATUAL

Sigma Aldrich Brasil LTDA
Especialista Químico
São Paulo - SP

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Centro de Educação Tecnológica Paula Souza
Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado – ETECAP
Professor de Físico Química e Processos Industriais
Campinas – SP

Secretaria Estadual de Educação de São Paulo
E.E. Prof. Antônio Alves Aranha
Professor Efetivo de Química
Valinhos – SP

Instituto Crsitão de Ensino (Anglo Cosmópolis)
Coordenador Pedagógico
Cosmópolis e Paulínia – SP

Cursinho Pré-Vestibular Alternativo Herbert de Souza
Professor de química
Campinas – SP

Emulzint Indústria de Aditivos Alimentícios LTDA
Analista de Controle de Qualidade
Jundiai – SP

INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Projeto: Estudo do uso de textos sobre a história de eletricidade para cursos de ciências de nível médio

Orientador: Professor Doutor Dirceu da Silva

DEME – Departamento de Metodologia de Ensino

FE – Faculdade de Educação – UNICAMP

Realizada pelo programa de iniciação científica da UNICAMP

Projeto: Desenvolvimento de textos sobre a história de eletricidade para cursos de ciências de nível médio

Orientador: Professor Doutor Dirceu da Silva

DEME – Departamento de Metodologia de Ensino

FE – Faculdade de Educação – UNICAMP

Realizada pelo programa de iniciação científica da UNICAMP

PROEFICIÊNCIA EM LÍNGUAS

Domínio Básico de Francês e Inglês

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xvi
INTRODUÇÃO	
GLIFOSATO	2
SOLO NATURAL	5
ARGILAS	6
CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS	7
CARACTERÍSTICAS ÁCIDAS	11
CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA	11
ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO	13
TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA	16
OBJETIVOS	17
PARTE EXPERIMENTAL	
REAGENTES	18
PREPARAÇÃO DA ARGILA	19
ELIMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA	19
ELIMINAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO	20
ELIMINAÇÃO DA AREIA E DO QUARTZO	20
MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ARGILA	21
ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE SOLUÇÃO DE GLIFOSATO EM ARGILA MONOIÔNICA.	21
CURVA ANALÍTICA PARA O GLIFOSATO	21
DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE GLIFOSATO PELO MÉTODO DA NINIDRINA	22
CINÉTICA DA ADSORÇÃO	22
ISOTERMAS DE ADSORÇÃO A TEMPERATURAS DIFERENTES	22
ISOTERMAS DE ADSORÇÃO A DIFERENTES pHs	23

ANÁLISE QUÍMICA DA ARGILA NATURAL	23
ÁREAS SUPERFICIAIS DAS ARGILAS MODIFICADAS	23
DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA DA ARGILA	24
ANÁLISE TÉRMICA DAS ARGILAS	
TERMOGRAVIMETRIA (TG)	24
CALORIMETRIA DIFERENCIA DE VARREDURA (DSC)	
DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	25
ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	25
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	25
TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS	26
RESULTADOS E DISCUSSÃO	
CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA	27
ANÁLISE QUÍMICA DA ARGILA NATURAL	27
DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA DA ARGILA	28
ANÁLISE TÉRMICA DAS ARGILAS	
TERMOGRAVIMETRIA (TG)	29
CALORIMETRIA DIFERENCIA DE VARREDURA (DSC)	32
ÁREA SUPERFICIAL DA ARGILA	34
DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	35
ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	37
MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)	41
DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE GLIFOSATO	42
CINÉTICA DA ADSORÇÃO	44
ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	45
TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS	59
CONCLUSÕES	65
BIBLIOGRAFIA	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do Glifosato	2
Figura 2: Complexação do cobre - glifosato com L-Valine	4
Figura 3: Espécies do glifosato e sua dependência do pKa	4
Figura 4: Áreas de utilização das argilas.	7
Figura 5: Representação esquemática da estrutura da montmorilonita	9
Figura 6: penetração de água entre as plaquetas, representação da hidratação	10
Figura 7: Representação de um processo de troca iônica	12
Figura 8: Classificação de isotermas segundo Giles	14
Figura 9: Modelo da isoterma de Langmuir (isoterma de adsorção em monocamada). Sendo C_i (concentração de soluto na solução inicial) e N_f (quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente)	15
Figura 10: Curva termogravimétrica da argila monoiônica de sódio (Arg-Na): (a) - massa x temperatura; (b) - derivada da massa x temperatura.	29
Figura 11: Curva termogravimétrica da argila monoiônica de cálcio (Arg-Ca): (a) - massa x temperatura; (b) - derivada da massa x temperatura.	29
Figura 12: Curva termogravimétrica da argila monoiônica de zinco (Arg-Zn): (a) - massa x temperatura; (b) - derivada da massa x temperatura.	30
Figura 13: Curva termogravimétrica da argila monoiônica de cobre (Arg-Cu): (a) - massa x temperatura; (b) - derivada da massa x temperatura.	30
Figura 14: Curva termogravimétrica da argila monoiônica de alumínio (Arg-Al): (a) - massa x temperatura; (b) - derivada da massa x temperatura.	30
Figura 15: Curvas termogravimétricas das argilas monoiônicas: Arg-Na (a), Arg-Cu (b), Arg-Ca (c), Arg-Al (d) e Arg-Zn(e)	32

Figura 16: Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das argilas monoiônicas: Arg-Na (a), Arg-Al(b), Arg-Cu(c), Arg-Ca(d) e Arg-Zn(e).	34
Figura 17: Difratoograma de Raio-X da Argila Natural	35
Figura 18: Difratoograma de Raio-X da Argila monoiônica de Alumínio	36
Figura 19: Difratoograma de Raio-X da Argila monoiônica de Cálcio	36
Figura 20: Difratoograma de Raio-X da Argila monoiônica de Cobre	36
Figura 21: Difratoograma de Raio-X da Argila monoiônica de Sódio	37
Figura 22: Difratoograma de Raio-X da Argila monoiônica de Zinco	37
Figura 23: Espectros de infravermelho das argilas monoiônicas: Arg-Ca(a), Arg-Al(b), Arg-Na(c), Arg-Cu (d) e Arg-Zn(e).	38
Figura 24: Espectro de infravermelho da Arg-Al (b); e Arg-Al + Glifosato (a)	39
Figura 25: Espectro de infravermelho da Arg-Ca (b) e Arg-Ca + Glifosato (a)	39
Figura 26: Espectro de infravermelho da Arg-Zn (b) e Arg-Zn + Glifosato(a)	39
Figura 27: Espectro de infravermelho da Arg-Cu (b) e Arg-Cu+ Glifosato (a)	40
Figura 28: Espectro de infravermelho da Arg-Na (b) e Arg-Na + Glifosato (a)	40
Figura 29: Micrografia da Arg-Al com aumento de 1400 vezes	41
Figura 30: Micrografia da Arg-Na com aumento de 550 vezes	41
Figura 31: Micrografia da Arg-Zn com aumento de 900 vezes	41
Figura 32: Micrografia da Arg-Al com aumento de 10000 vezes	41
Figura 33: Micrografia da Arg-Ca com aumento de 20000 vezes	41
Figura 34: Micrografia da Arg-Zn com aumento de 10000 vezes	41

Figura 35: Resultados de absorvância em função da concentração de glifosato, obtida pelo método da ninidrina, determinados por análise espectrofotométrica em 570nm	43
Figura 36: Resultados da adsorção do glifosato em argila monoiônica (Arg-Na) em função do tempo.	45
Figura 37: Isotermas de adsorção à 25 °C, em pH 3,0 ; das argilas monoiônicas.	47
Figura 38: Isotermas de adsorção à 40 °C, em pH 3,0; das argilas monoiônicas:	48
Figura 39: Isotermas de adsorção à 25 °C, em pH 6,5; das argilas monoiônicas:	48
Figura 40: Argila monoiônica - Arg-Al; pH =6,5 e T=25 °C (a), pH=3,0 e T=25 °C (b) e pH=3,0 e T=40 °C(c)	49
Figura 41: Argila monoiônica - Arg-Ca; pH =6,5 e T=25 °C (a), pH=3,0 e T=25 °C (b) e pH=3,0 e T=40 °C (c)	49
Figura 42: Argila monoiônica - Arg-Cu; pH =6,5 e T=25 °C (a), pH=3,0 e T=25 °C (b) e pH=3,0 e T=40 °C (c)	49
Figura 43: Argila monoiônica - Arg-Na; pH =6,5 e T=25 °C (a), pH=3,0 e T=25 °C (b) e pH=3,0 e T=40 °C (c)	50
Figura 44: Argila monoiônica - Arg-Zn; pH =6,5 e T=25 °C (a), pH=3,0 e T=25 °C (b) e pH=3,0 e T=40 °C (c)	50
Figura 45: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 3,0 na Arg-Al	51
Figura 46: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 3,0 na Arg-Ca	51
Figura 47: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 3,0 na Arg-Cu	52
Figura 48: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 3,0 na Arg-Na	52
Figura 49: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 3,0 na Arg-Zn	52
Figura 50: Linearização da isoterma a 40 °C, e pH 3,0 na Arg-Al	53
Figura 51: Linearização da isoterma a 40 °C, e pH 3,0 na Arg-Ca	53
Figura 52: Linearização da isoterma a 40 °C, e pH 3,0 na Arg-Cu	54
Figura 53: Linearização da isoterma a 40 °C, e pH 3,0 na Arg-Na	54
Figura 54: Linearização da isoterma a 40 °C, e pH 3,0 na Arg-Zn	54
Figura 55: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 6,5 na Arg-Al	55
Figura 56: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 6,5 na Arg-Ca	55
Figura 57: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 6,5 na Arg-Cu	56

Figura 58: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 6,5 na Arg-Na	56
Figura 59: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 6,5 na Arg-Zn	56
Figura 60- Curvas de titulação calorimétrica de montmorilonitas monoiônicas por glifosato em solução aquosa.	61
Figura 61- Curvas de titulação calorimétrica de alguns íons metálicos por glifosato em solução aquosa.	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos argilominerais, segundo Grin	8
Tabela 2: Capacidade de troca iônica de diferentes argilas	12
Tabela 3: Resultados da análise química da argila.	27
Tabela 4: Resultados das análises de TGA das argilas modificadas.	31
Tabela 5: Resultados das análises de DSC das argilas monoiônicas.	33
Tabela 6: Resultados das áreas superficiais das argilas	34
Tabela 7: Resultados de absorvância em função da concentração de glifosato.	43
Tabela 8: Resultados da cinética da adsorção do glifosato em argila modificada por sódio.	44
Tabelas 9,10 e 11: Dados das isotermas de adsorção do glifosato em argilas monoiônica de alumínio em diferentes condições de pH e temperatura.	46
Tabelas 12,13 e 14: Dados das isotermas de adsorção do glifosato em argilas monoiônica de Cálcio em diferentes condições de pH e temperatura.	46
Tabelas 15,16 e 17 Dados das isotermas de adsorção do glifosato em argilas monoiônica de Cobre em diferentes condições de pH e temperatura	46
Tabelas 18,19 e 20: Dados das isotermas de adsorção do glifosato em argilas monoiônica de Sódio em diferentes condições de pH e temperatura.	47
Tabelas 21,22 e 23: Dados das isotermas de adsorção do glifosato em argilas monoiônica de Zinco em diferentes condições de pH e temperatura.	47
Tabela 24: Resultados obtidos para as diferentes argilas estudadas em pH=3,0 e a 25 °C.	57

Tabela 25: Resultados obtidos para as diferentes argilas estudadas em pH=3,0 e a 40 °C.	57
Tabela 26: Resultados obtidos para as diferentes argilas estudadas em pH=6,5 e a 25 °C.	57

INTRODUÇÃO

Melhorias da expectativa de vida, das condições de higiene e limpeza, da qualidade do trabalho fazem o número de pessoas que habitam o planeta Terra aumentar como nunca se teve relato na história da humanidade. Está população, em crescimento, necessita de alimentação para sua sobrevivência. Um novo ambiente começa a se formar. Florestas naturais, mangues dão lugar a pastos, plantações, ou seja, o homem intensifica sua interferência em diversos ecossistemas para manutenção de suas rotinas e para sua sobrevivência. Porém, para produzir alimentos para a maior parte da humanidade e de seus agregados, novas substâncias são produzidas, novas técnicas de cultivo vão surgindo, alterações genéticas são introduzidas, enfim, mudanças extremamente significativas são realizadas nos mais diversos ecossistemas do planeta Terra. Graças, principalmente ao glifosato, foi possível viabilizar o sistema de plantio direto, sem dúvida o mais eficiente sistema de conservação do solo do mundo.

A descoberta do poder de algumas substâncias organossintéticas para o controle de agentes indesejáveis ou nocivos como insetos, fungos, plantas daninhas etc., proporcionou a expansão das áreas cultivadas e o aumento da produção de alimentos em todo mundo. Em menos de quarenta anos, esses produtos químicos de utilização agrônômica, tornaram-se os insumos mais utilizados na produção agrícola de larga escala, tendo seu uso intensificado em meados dos anos 70, com a chamada Revolução Verde.

O ecossistema do solo recebe uma grande quantidade de pesticidas para a proteção das plantações, e a utilização de tais substâncias, indiscriminadamente, pode causar muitos problemas ecológicos. Os pesticidas são produtos utilizados na agricultura com finalidade de controle fitossanitário, aumento da produtividade e garantia da produção de alimentos para a humanidade que se encontra em contínuo crescimento. Muitos desses produtos têm seu efeito nocivo ao meio ambiente, devendo ser recomendados de maneira criteriosa a fim de reduzir o risco de impacto ambiental.^[1]

A necessidade de reduzir o impacto ambiental tem despertado o interesse científico para a biodegradação de pesticidas e compostos relacionados. Dentre as classes de pesticidas, os herbicidas tem sido os mais utilizados nas lavouras mundiais. O Brasil dispõe de uma das maiores áreas agricultáveis do mundo, sendo um dos primeiros no “ranking” de vendas de pesticidas, onde os herbicidas correspondem quase a metade do

volume total. Atualmente, um dos principais pesticidas utilizados na agricultura, tanto brasileira, como mundial, é o herbicida a base de glifosato. [2]

GLIFOSATO

O glifosato [N-(fosfonometil)glicina], foi introduzido pela primeira vez em 1974^[3], e desde então é o componente ativo de muitos agrotóxicos organofosforados^[3,4,5], mostrando-se um agrotóxico que possui atividade no solo.^[6]

Por ser um herbicida não seletivo, ^[2,6,7,8] ele tem potencial para uso em programas de silvicultura, e suas aplicações na agricultura são amplas. Sua atividade fitotóxica leva à inibição de uma enzima específica durante a síntese de um flavonóide, não presente em mamíferos, e conseqüentemente, dependendo da dose, não é tóxico para esses seres.^[7,8]

Os estudos relacionados com a atividade do glifosato têm sido intensificados devido ao seu crescente uso no mundo, principalmente em relação à exposição do homem e do meio-ambiente ao herbicida^[9]. As propriedades físico-químicas e toxicológicas do glifosato foram descritas por Dores et al.^[9] como sendo:

- classe toxicológica – III
- pressão de vapor (Pa) – desprezível
- solubilidade em água – 12.000 mg L⁻¹
- coeficiente de partição octanol/água (Kow) – log 0,17 x 10⁻²
- coeficiente de adsorção (Koc) – 24.000 cm³ g⁻¹
- meia-vida no solo (DT50) – 47 dias
- índice GUS – 2,81

A molécula de glifosato, na sua forma ácida, tem três grupos funcionais (amina, ácido carboxílico e fosfato), o que possibilita a sua coordenação a diferentes tipos de íons metálicos, formando complexos.^[10]

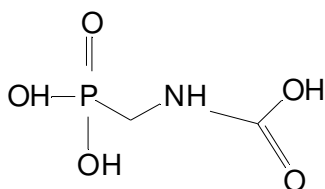


Figura 1: Fórmula estrutural do Glifosato

Daniele e al.^[8] notaram alguns aspectos que podem ser observados após um estudo cuidadoso da molécula do glifosato:

- A basicidade do resíduo de glicil-amino, especificamente do nitrogênio é aumentada após a entrada do grupo fosfato.
- Ambos os grupos, carboxilato e fosfato devem formar, em alguns momentos, dois círculos, onde cada um participa da substituição do grupo amino.
- Como consequência, a formação de um complexo binuclear pode ser favorecida, quando se tem um excesso de íons metálicos.
- Ao redor do grupo carboxilato ou fosfato ocorre, preferencialmente, a formação do complexo dos diferentes íons metálicos envolvidos.

Apesar da estrutura particularmente interessante, com referência à possibilidade de formar complexos com íons metálicos, existem poucos trabalhos nessa área, para proporcionar o total entendimento dos complexos característicos destas soluções. ^[8]

O grupo fosfato, $R-PO(OH)_2$ do glifosato tem a habilidade de formar complexos fortes com metais^[11]. Além do grupo fosfato, o glifosato possui outros dois grupos funcionais (amino e carboxilato) que podem se coordenar fortemente com íons metálicos, especialmente com os metais de transição, em pH próximo ao neutro, onde os grupos carboxilato e fosfato estão desprotonados. A habilidade de se coordenar, principalmente a íons metálicos, coloca o glifosato em uma posição privilegiada entre os herbicidas. ^[12] Todos os processos de adsorção, fotodegradação e biodegradação dos fosfatos são modificados pela presença de íons metálicos, devido à formação de complexos^[5]. Além disso, são encontradas diferenças na adsorção do glifosato quando ele se encontra coordenado a cátions metálicos. ^[6]

O modo de ação do glifosato consiste na alteração de diferentes processos bioquímicos vitais nas plantas, como a biossíntese de aminoácidos, proteínas e ácidos nucléicos.^[12] Na maioria dos casos, o glifosato não é metabolizado pelas plantas, razão pela qual não apresenta seletividade.^[13] Porém, pode formar complexos com alguns cátions de alguns metais que podem afetar o metabolismo da planta e sua fisiologia. ^[12]

Considerando a formação de complexos dessa molécula com íons metálicos, quando se revisa a literatura, observa-se que existe um maior número de estudos relacionados à formação de complexos glifosato-cobre. ^[8,14,15]

De acordo com Paschevskaya et al.^[16] a complexação do cobre com glifosato e L-valina forma o composto ternário como mostrado pelas estruturas na figura 2 abaixo:

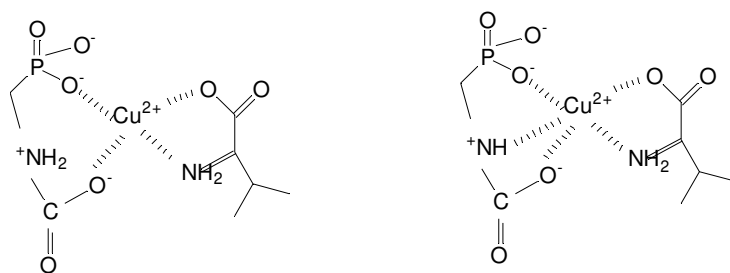


Figura 2: Complexação do cobre - glifosato com L-Valina ^[16]

Apesar do interesse de se estudar o glifosato como ligante, de sua importância comercial e em química ambiental, de sua aplicação na indústria dos transgênicos, ainda existem poucos trabalhos relacionados à formação de complexos entre o glifosato e outros íons. ^[13]

Vale a pena citar que a adsorção do glifosato por esmectita, caulinita e hematita, em função do pH mostra que o mecanismo de adsorção está vinculado a mudanças do ânion do glifosato. ^[6] Isso se justifica pelo fato de que o glifosato apresenta diferentes valores de pKa de seus grupos funcionais ácidos. ^[6]

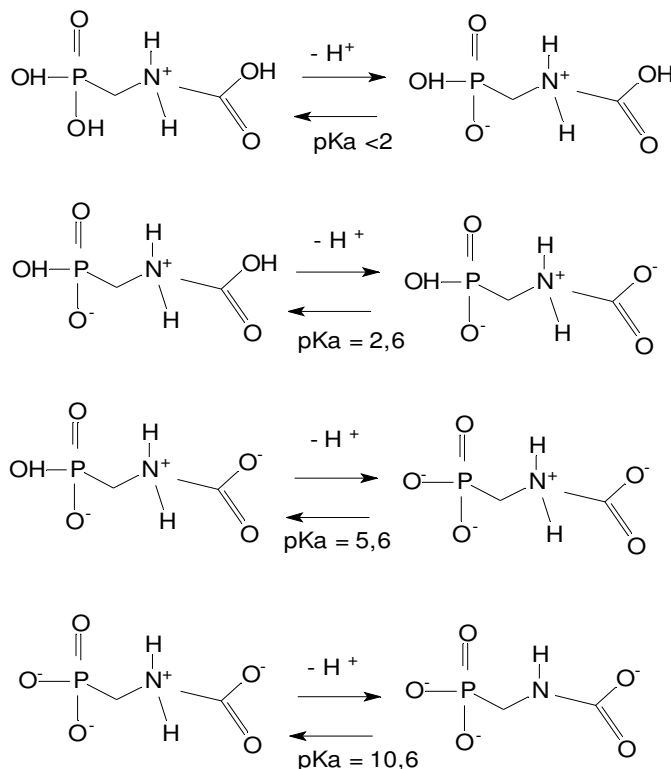


Figura 3: Espécies do glifosato e sua dependência do pKa ^[6,8,16,17,18]

Muitos estudos da adsorção do glifosato e suas variações têm sido realizados, sendo o conhecimento da adsorção do glifosato um fator importante para se caracterizar a sua influência no solo,^[5,3] para se fazer o controle químico da quantidade de glifosato a ser aplicado^[1] e para se verificar seu tempo de meia vida no ambiente.^[4]

Dentre os processos biológicos que determinam a persistência dos herbicidas no solo, a degradação microbiana constitui a de maior importância. Os microrganismos são os responsáveis pela degradação do glifosato no solo. A taxa de decomposição é inicialmente rápida, seguida por prolongada e lenta decomposição. Quando o produto entra em contato com a microbiota do solo, este é rapidamente inativado podendo ser mineralizado, produzindo água, dióxido de carbono e fosfato.^[19]

SOLO NATURAL

O solo é um sistema complexo, composto de cinco principais componentes: água, ar, material mineral, matéria orgânica e organismos, que interagem entre si, sendo que a variação de um deles pode ocasionar alterações nos demais.^[20] Trata-se de um sistema vivo e heterogêneo composto de muitas associações microbianas. Estas associações são sensíveis a modificações físicas e químicas tais como alterações no modo de cultivo, adição de pesticidas ou de substâncias biologicamente ativas que podem afetar o equilíbrio microbiano.^[19]

A parte inorgânica do solo é constituída, em grande parte, de argilas, silicatos e outros minerais. Do ponto de vista químico, o solo natural contém argilominerais distribuídos por seu volume e quando eles se apresentam concentrados em uma região do solo natural, isso se denomina jazida. Os argilominerais caulinita, gibbsita, goethita e hematita, em diferentes proporções são os principais minerais da fração argila dos Latossolos brasileiros. As argilas, juntamente com as sílicas são formações minerais de grande uso prático. Estes minerais são utilizados como: adsorventes, para troca iônica, para filtração, como catalisadores e como suporte para catálise, produção de cerâmicas, etc.^[21]

Os solos naturais vêm sendo contaminados pelo uso de metais pesados, agrotóxicos e por serem depósitos de resíduos industriais e domésticos,^[1] assim sendo, a sua recuperação, o tratamento de efluentes industriais e o gerenciamento de resíduos perigosos requer maior atenção de químicos, biólogos e engenheiros.^[21]

A ação dos herbicidas sobre o ambiente é influenciada pelas condições climáticas e características do solo, que passam a agir de forma combinada. Assim, a necessidade de se estudarem as diversas formas de interação desses produtos com o solo vem se tornando imprescindível à compreensão dos possíveis caminhos tomados por esses produtos no meio. A persistência do herbicida no solo é resultado de processos de transformação (degradação da molécula, formação de metabólitos) e remoção (volatilização, escoamento superficial, etc.), enquanto sua intensidade é fortemente influenciada pelas condições ambientais (temperatura, umidade, matéria orgânica, atividade microbiana) e pela tecnologia de aplicação (método usado, dose aplicada, formulação).^[22]

A grande variedade das características físico-químicas dos contaminantes e do solo contaminado, requer processos de remediação complexos e de soluções específicas, o que demanda inovação e criatividade.^[23]

ARGILAS

Argila é o termo que denomina materiais naturais, embora haja argilas sintéticas, com baixa granulometria, que adquirem certa plasticidade, quando misturados com água.^[24] Parte constituinte do solo natural, a argila é um material finamente dividido, consolidado ou não, constituído essencialmente de argilominerais, podendo conter outros tipos de minerais e matéria orgânica. Pode ser definida, também, como função do tamanho de partícula: fração do solo menor que 0,002 mm em diâmetro equivalente ou algum outro limite, que desenvolve plasticidade quando pulverizado e umedecido. Para identificá-la em nível grosseiro no campo, basta colocar uma pequena quantidade de solo em água, e agitar. Uma parte do solo vai rapidamente para o fundo, e a parte que demora a sedimentar pode ser chamada de argila.^[25]

O homem utiliza, desde os tempos mais remotos, a argila. Pode-se perceber a sua presença em objetos antigos feitos de barro (seco ao sol ou cozido no fogo).^[25] Atualmente, usa-se a argila em muitos segmentos industriais. Nos pisos e revestimentos das casas, nas porcelanas sanitárias, em isolantes elétricos e até mesmo para restauração dentária.^[25]

A área de aplicação e utilização das argilas é muito vasta, pois elas são uma fração muito importante do solo. A argila é usada na indústria química, cerâmica, petroquímica e engenharias. ^[24]

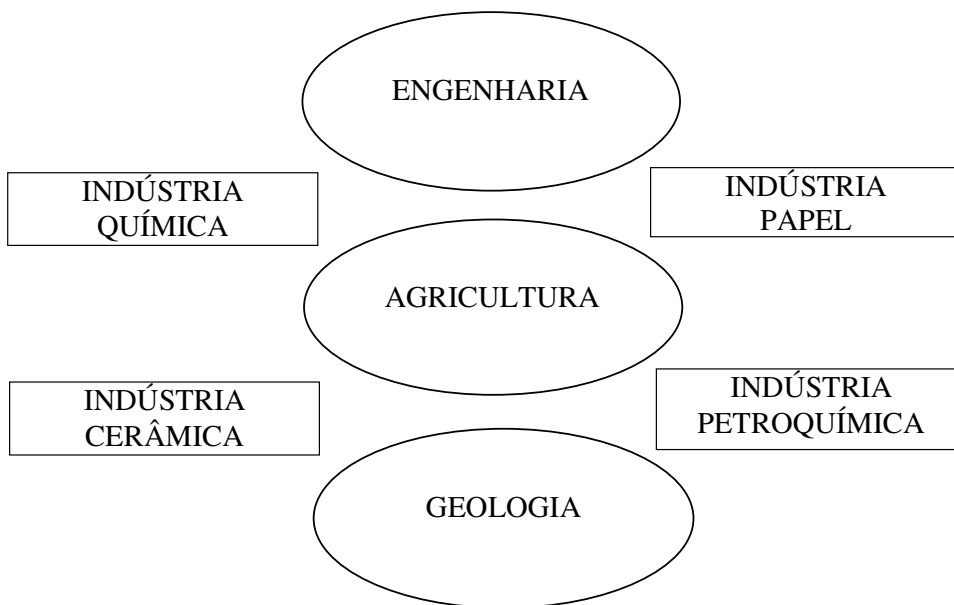


Figura 4: Áreas de utilização das argilas. ^[20]

Industrialmente, as argilas são utilizadas como adsorventes, carga e catalisadores. Aplica-se a argila como adsorvente na indústria de óleos vegetais para promoção da clarificação do óleo bruto, extraindo ácidos graxos indesejáveis ao consumo. Como carga, a argila é adicionada a certos polímeros para aumentar seu volume e modificar suas propriedades. Ao receberem argilas, alguns plásticos moles e flexíveis tornam-se duros e tenazes. Elas também são utilizadas como catalisadores, favorecendo o *cracking*, quando se aquece a nafta em presença de certos tijolos refratários feitos a base de argila, obtendo-se os vários derivados do petróleo. ^[25]

CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS ARGILAS

Ao se observar a argila a olho nu ou em um microscópio óptico, são vistas partículas de diversas formas. No microscópio eletrônico percebe-se que pequenos cristais, quase sempre no formato de plaquetas hexagonais, se juntam para formar aglomerados visíveis. Ao adicionar água à argila, as plaquetas se separam devido a penetração do líquido entre as mesmas, e secando este material, as plaquetas se juntam novamente. ^[25]

As argilas são constituídas, em sua essência, por argilominerais, que são aluminos silicatos hidratados principalmente de ferro, magnésio e ocasionalmente de alumínio. As estruturas dos argilominerais são formadas a partir de dois grupos fundamentais: grupos tetraédricos (SiO_4) e octaédricos (AlO_6) de átomos ou íons oxigênio e íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions. Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas, as folhas tetraédricas. Os grupos octaédricos, também se ligam hexagonalmente, formando folhas octaédricas.^[24]

Segundo a classificação de Grim,^[26] pode-se, simplificadaamente, separar os argilominerais nos grupos Cristalino e Não Cristalino.

Tabela 1: Classificação dos argilominerais, segundo Grim.^[26]

NÃO CRISTALINO	grupo dos ALOFANOS		
CRISTALINO	Tipo com camadas (1:1) DIFÓRMICOS	1. Eqüidimensional	Ex: Caulinita
		1. Alongado	Ex: Halosita
	Tipo com camadas (2:1) TRIFÓRMICOS	1. Com espaçamento intercamada expansível	Equidimensional Ex: Essectita e Vermiculita
		2. Com espaçamento intercamada não expansível	Ex: Ilita
	Camadas mistas regulares	Ex: Clorita	
	Tipo estrutural em cadeia	Ex: Paligorsquita e Sepiolita	

Em suspensão aquosa, quando na presença de um campo elétrico, as argilas comportam-se como se estivessem carregadas negativamente, uma vez que se deslocam para o eletrodo positivo. Segundo Van Ophen^[27], a fonte da carga negativa são as substituições isomórficas. Nas folhas tetraédricas o Si^{4+} é parcialmente substituído por Al^{3+} , e nas folhas octaédricas ocorre a substituição parcial do Al^{3+} por Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} ou Zn^{2+} .^[13] Estas cargas negativas não balanceadas são compensadas pela adsorção, sobre

a superfície da argila, de cátions. Estes cátions são trocáveis e são coordenados por água.^[28,29]

As argilas bentoníticas são conhecidas há centenas de anos e receberam esta denominação graças à localização do primeiro depósito comercial em Fort Benton, Estado de Wyoming, Estados Unidos.^[29] Segundo os geólogos, a bentonita é formada pela desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas. Por muito tempo, estudiosos utilizaram a origem dessas argilas como parte da sua definição, mas, como em alguns países seus depósitos não foram originados pela ação vulcânica, outra definição passou a ser utilizada; bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da esmectita, e cujas propriedades são estabelecidas por este argilomineral.^[29]

Os solos tropicais revelam, de modo geral, a predominância na composição mineralógica da fração argila de argilominerais do tipo 1:1 e de óxidos de ferro e de alumínio. O que dificultaria as medidas de adsorção, pois seus valores seriam reduzidos. Então, neste trabalho foi utilizada uma montmorilonita (tipo 2:1), do grupo das esmectitas. Este argilomineral é constituído pela sobreposição de duas folhas hexagonais formadas por grupos tetraédricos de silicato (SiO_4), com uma folha central formada por grupos octaédricos ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$), unidas entre si por átomos de oxigênio comuns as duas folhas (2:1).^[21,24,25,26,30]

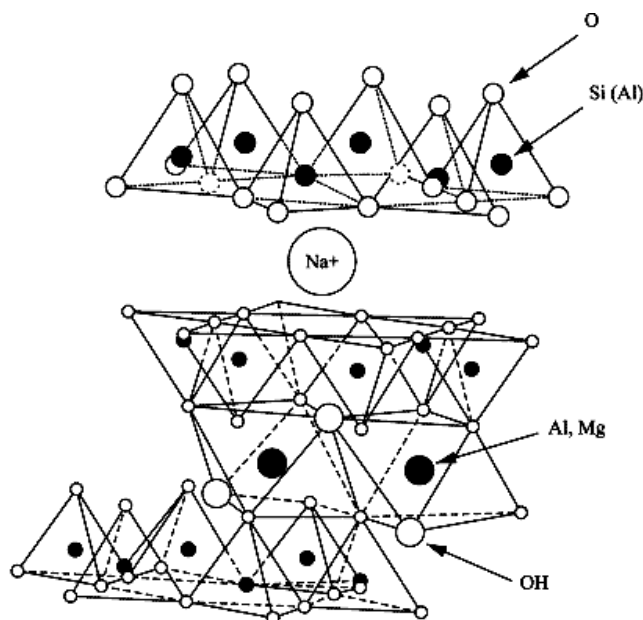


Figura 5: Representação esquemática da estrutura da montmorilonita.^[26,30]

Na montmorilonita é possível a penetração de água e/ou outras moléculas polares entre as plaquetas, assim o espaço basal (distância entre as plaquetas) aumenta e isso proporciona a hidratação dos cátions presentes na estrutura cristalina da argila, que são facilmente trocados por outros nestas condições. ^[24,30] Como podemos observar na figura 6. ^[30]

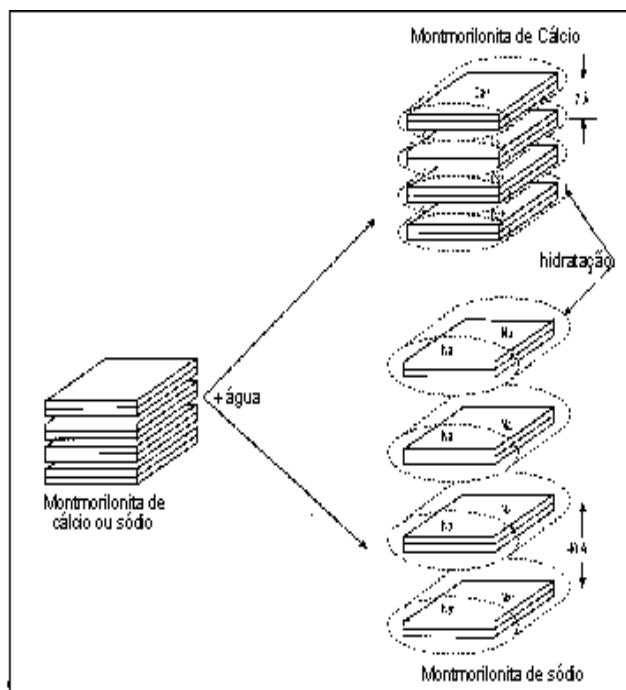


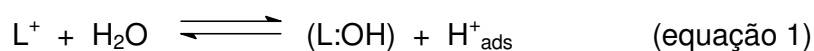
Figura 6: penetração de água entre as plaquetas, representação da hidratação^[30]

A fórmula geral teórica do grupo das esmectitas é $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ (n = quantidade de água interlamelar), da qual deriva a fórmula geral das montmorilonitas $(Al_{2-x}Mg_x)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2Z^{n+}_{(x+y/n)}nH_2O$, sendo Z^{n+} um cátion interlamelar, x e y substituições octaédricas e tetraédricas respectivamente, e $x > y$. Como podem ocorrer substituições isomórficas no retículo cristalino e nos cátions trocáveis, a composição dos argilominerais será sempre dada por uma fórmula característica de cada amostra, conforme análise, e será igual à fórmula geral do grupo a que pertence. Sendo as ligações, entre camadas, relativamente fracas e ocorrendo um elevado grau de substituição isomórfica, torna-se fácil a clivagem, em meio líquido, das partículas dos argilominerais esmectíticos, ocorrendo a separação das camadas estruturais, chegando às vezes, a uma monocamada estrutural de 1 nm. ^[24,28,31]

CARACTERÍSTICAS ÁCIDAS DAS ARGILAS

As camadas de aluminossilicatos carregadas negativamente são bases conjugadas de oxiácidos (usualmente fortes) como se estendessem em duas dimensões, e, semelhantes aos oxiácidos inorgânicos. As superfícies das argilas podem ser também fortemente ácidas.^[32] Isso deriva do fato de as moléculas de água poderem ser dissociadas pela polarização exercida pelos cátions, aos quais estão coordenadas. Portanto, a concentração de cátions trocáveis na superfície é responsável pela acidez de Brønsted, sendo esta definida como a habilidade da superfície para doar prótons.^[33]

Nas argilas, a acidez de Lewis se deve aos íons superficiais parcialmente coordenados, pois a coordenação dos íons aumenta sua afinidade por elétrons. Um sítio ácido de Lewis sobre a superfície é um sítio que tem um orbital não ocupado com grande afinidade por um par de elétrons, de tal forma que se obtém um decréscimo em energia quando tal sítio compartilha um par de elétrons doado por uma molécula (base absorvida). Em alguns casos os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted podem estar relacionados à presença ou ausência de água.^[33]



onde L^+ , o ácido de Lewis (cátion sobre a superfície), compartilha um par de elétrons do íon OH^- , proveniente da molécula de água. O próton remanescente, H^+_{ads} , está adsorvido, porém, facilmente removível.^[33]

CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA

Os argilominerais possuem grande capacidade de sofrer troca iônica, pois existem íons em sua superfície, entre suas camadas e dentro dos seus retículos cristalinos, que podem ser trocados por outros íons presentes, por exemplo, em uma solução aquosa, tudo isso sem modificar a estrutura da argila.

A capacidade de troca iônica é uma propriedade dos argilominerais e esta influi muito suas características físico-químicas e suas aplicações.^[24] Esta capacidade pode ser o resultado do desequilíbrio de cargas resultante da substituição isomórfica no próprio retículo cristalino, das ligações químicas originais rompidas e de outras substituições.^[27]

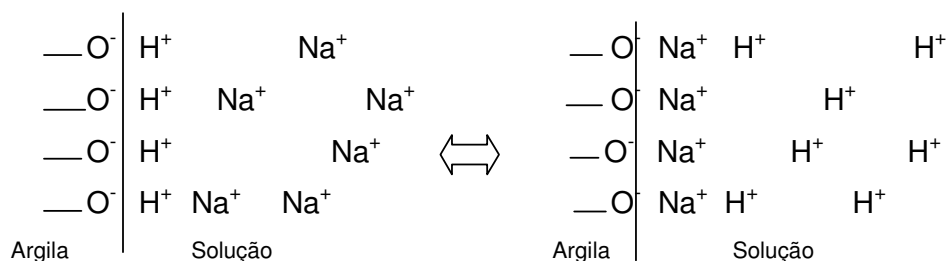


Figura 7: Representação de um processo de troca iônica

Conforme proposto por Van Ophen ^[27], a principal fonte de carga negativa observada nas partículas de argilas trata-se de substituição isomórfica. Esta carga negativa, não balanceada, é compensada pela adsorção de cátions monovalentes ou polivalentes que são trocáveis e coordenados por água. ^[12] Porém, a troca iônica não requer somente um meio líquido para ocorrer, podendo ocorrer entre faces contíguas, ou entre partículas do argilomineral, ou com um outro mineral qualquer. ^[24]

A capacidade de troca iônica de uma montmorilonita varia de 80 a 150 $\times 10^{-3}$ mol de H^+ por 100 g ^[27], e isso se deve, com maior freqüência, à substituição de Al^{3+} em posições octaédricas por outros cátions, principalmente Mg^{2+} e Fe^{2+} e, em menor freqüência à substituição do Si^{4+} por Al^{3+} em folhas tetraédricas. ^[24] Além disso, a matéria orgânica contida nas argilas e nos solos pode ter sua capacidade de troca iônica chegando até 300 $\times 10^{-3}$ mol por 100 g; zeólitas e vermiculitas possuem capacidade de troca iônica nesta ordem. ^[26] Cada tipo de argila possui sua própria capacidade de troca iônica, como indicado a seguir: ^[26]

Tabela 2: Capacidade de troca iônica de diferentes argilas ^[26]

Tipo de argila	Capacidade de Troca iônica ($\cdot 10^{-3}$ mol de H^+ / 100 g da argila)
montmorilonita	80 a 150
caulinita	3 a 15
haloisita dihidrogenada	5 a 10
haloisita tetrahidrogenada	10 a 40
ilita ou clorita	10 a 40
vermiculita	100 a 150

ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO

A adsorção ocorre quando duas fases imiscíveis são colocadas em contato, assim a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior e esta substância acaba acumulando-se sobre a superfície da outra, ou seja, o processo de adsorção consiste na concentração de uma espécie na interface das duas fases imiscíveis.^[34]

A adsorção, na interface sólido-solução (adsorção em solução), pode ser estudada por duas teorias distintas. A primeira propõe que a ocorrência do fenômeno se dê através da formação de uma monocamada de adsorção na superfície do adsorvente (modelo de Langmuir), a outra, mais complexa, envolve a formação de multicamadas superficiais.^[34]

O fenômeno da adsorção pode ser quantificado de diversas formas; costumeiramente a determinação das quantidades adsorvidas (para se obter a “isoterma de adsorção”) é a mais empregada. Algumas vezes, o estudo da energia na adsorção em função da fração de superfície recoberta pode ser utilizada.^[35]

A adsorção se caracteriza com um dos fatores de maior importância na ação dos agrotóxicos em solos.^[5] Tanto a adsorção, quanto a dessorção são fatores importantes para o conhecimento da ação dos agrotóxicos no solo.^[34]

Estudos de adsorção de glifosato por solos e argilas minerais feitos por Glass et al.^[36] embora corroborem com a seqüência de adsorção de acordo com os cátions saturando a argila montmorilonita ($\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$), mostram a adsorção crescendo na ordem: montmorilonita > illita > caulinita. Estes resultados seriam consistentes com a hipótese de que o glifosato seria adsorvido entre os espaços interlaminares dos minerais de argila. Sendo sugerido que a maior adsorção de glifosato com os cátions de maior valência seria devido à formação de complexos na solução entre glifosato e estes cátions deslocados para a solução do solo através do processo de troca com prótons da solução.^[36]

Para o caso da molécula do glifosato, que possui quatro espécies iônicas, a adsorção em argilas é particularmente interessante, pois é largamente dependente do tipo de argila, do pH, da temperatura e da presença concomitante de outros íons em solução.^[5]

Giles et al.^[37] classificaram, baseados em sua forma inicial, as isotermas de adsorção em quatro classes: S, L, H e C; divididas em subgrupos relacionados ao comportamento em maiores concentrações, como mostrado na figura 8 abaixo.^[37]

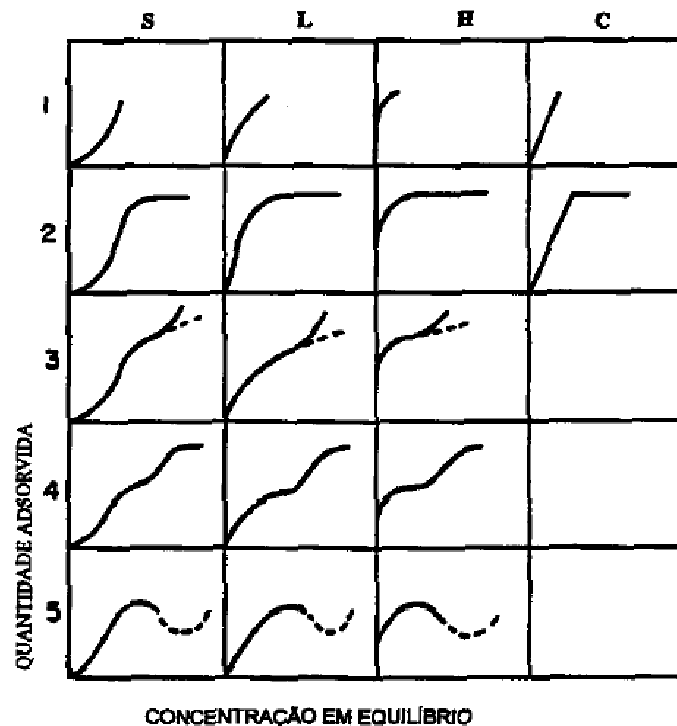


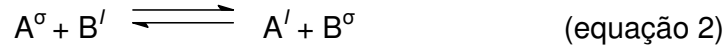
Figura 8: Classificação de isotermas segundo Giles et al.^[37]

Explicação das classes sugeridas por Giles et al.^[37]:

- L: (Langmuir): concavidade para baixo são as mais comumente encontradas, representam adsorção em monocamadas.
- S: côncavas, seguidas freqüentemente de um ponto de inflexão, aparentando a forma de um S.
- H: (alta afinidade): representam adsorções extremamente fortes na região de baixa concentração, dando uma aparente intercepto no eixo das ordenadas.
- C: (partição constante): comum em adsorventes microporosos, possuem inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente.

No modelo de Langmuir de “monocamadas adsorvidas”, a camada de soluto localizada no plano adjacente a superfície é chamada de fase adsorvida (σ), sendo a superfície composta de N_s sítios ativos de adsorção. Cada espécie adsorvida interage somente com um dos N_s sítios ativos. Os demais fases são denominadas “fases não adsorvidas” (ι).^[38,39]

A reação de troca de fase pode ser representada por:



Uma forma da expressão da constante de equilíbrio pode ser dada por:

$$K = \frac{X_A^l X_B^{\sigma}}{X_A^{\sigma} X_B^l} \quad (\text{equação 3})$$

Sendo X_i é a fração em mol da espécie i , nas fases $A, B, C, \dots$ [39]

Everett^[34], obteve uma expressão a partir de um tratamento termodinâmico da equação anterior, com o soluto fortemente adsorvido ($K \gg 1$), em solução diluída, que leva a uma equação do tipo equação de Langmuir, como pode ser visto na equação 4.

$$\frac{C_{eq}}{N_{ads}} = [N_s (K - 1)]^{-1} + \frac{C_{eq}}{N_s} \quad (\text{equação 4})$$

Onde: C_{eq} é concentração do soluto na solução em equilíbrio; N_{ads} é a quantidade em mol de soluto adsorvido em cada ponto da isoterma de adsorção e N_s o número de sítios ativos na superfície, por massa de sólido, necessários para formar a monocamada e K é uma constante que se relaciona à constante de equilíbrio.

A figura 9 mostra exemplos de isotermas de Langmuir (adsorção em monocamada) a diferentes temperaturas.

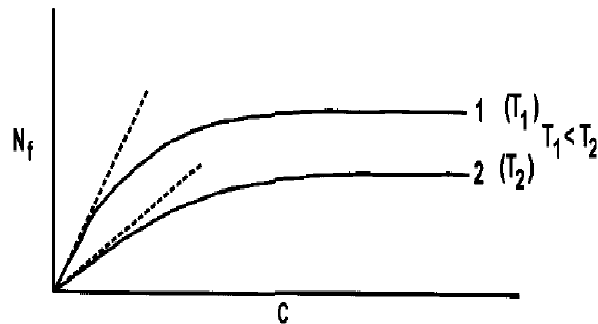


Figura 9: Modelo da isoterma de Langmuir (isoterma de adsorção em monocamada). Sendo C (concentração de soluto em equilíbrio) e N_f (quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente). [40]

A parte inicial da isoterma, quase reta, mostra uma adsorção proporcional às concentrações de equilíbrio, onde, ainda, grande parte da superfície adsorvente livre. A parte horizontal, região que possui mais altos valores de concentração de equilíbrio, mostra uma saturação completa do material adsorvente com o adsorbato.^[41]

TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA

Determinações qualitativas e quantitativas contendo vários tipos de amostras são um importante campo da ciência, da tecnologia e dos processos industriais.^[42]

A titulação calorimétrica permite a obtenção de parâmetros termodinâmicos, tais como: a variação de entalpia (ΔH), a constante de equilíbrio, (K), a energia livre de Gibbs, (ΔG), e a variação da entropia, (ΔS), de uma reação. O processo é realizado em uma cela localizada dentro do calorímetro, sendo que o efeito térmico (Q_{obs}), é registrado para cada adição de titulante sobre o material titulado.^[28]

A adição do titulante pode ser contínua ou incremental. No caso da adição contínua, respeita-se uma velocidade constante de adição por um determinado tempo, sendo o efeito térmico registrado até finalizar a adição. No caso da adição incremental, após cada adição do titulante mede-se a variação de entalpia (Q_{obs}), o que corresponde a um experimento de calorimetria clássica.^[28]

O presente trabalho refere-se à adsorção do glifosato, utilizando argila monoiônica, extraída de solo natural brasileiro. Além da caracterização da argila através de técnicas de análise química elementar e caracterização das argilas modificadas por meio de termogravimetria, determinação da capacidade de troca catiônica, determinação da área superficial, difratometria de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, foi feito o estudo da adsorção do glifosato em argilas monoiônicas com diferentes cátions, do ponto de vista quantitativo e energético.

OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos:

- Estudar, em termos de modelo, o processo de adsorção do herbicida glifosato em montmorilonita monoiónica de Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Al^{3+} .
- Determinar grandezas termodinâmicas relacionadas ao processo de adsorção do glifosato nas argilas monoiónicas de Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Al^{3+} , em meio aquoso e em condições particulares de pH e temperatura.
- Correlacionar possíveis parâmetros de estabilidade termodinâmica e energéticos em fase heterogênea com aqueles em fase homogênea, ou seja, verificar a influência da matriz argila nas propriedades de interação do glifosato com cátions.

PARTE EXPERIMENTAL

Como apresentado nos objetivos, em essência, uma amostra de argila natural foi purificada e transformada em monoîônica, em alguns íons, e depois a sua capacidade de adsorção de glifosato em meio aquoso foi estudada em função do pH e da temperatura.

A determinação espectrofotométrica de glifosato foi feita conforme literatura ^[42], para determinação de proteínas e aminoácidos com adaptações da concentração de glifosato detectada, e da diluição da amostra para identificação no espectrofotômetro. Para a determinação usou-se ninidrina como revelador, o que proporcionou ao composto coloração azul, que pode ter a absorbância investigada em 570 nm.

REAGENTES

A argila utilizada proveniente da região de Boa Vista, no município de Campina Grande, Estado da Paraíba, Brasil.

Para os experimentos foram utilizados, sem tratamento prévio, os seguintes sais:

- Nitrato de Cálcio - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - (Ecibras);
- Nitrato de Cobre II - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - (Nuclear);
- Nitrato de Alumínio - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - (Quimis);
- Nitrato de Zinco - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - (Fischer);
- Cloreto de Sódio - NaCl - (Synth);
- Acetato de Sódio Anidro - CH_3COONa - NaAc - (CAAL);
- Nitrato de Prata - AgNO_3 - (Quimis);
- Brometo de Potássio - KBr - (Merck).

A água utilizada em todas as soluções foi a Milipore[®].

A solução de ninidrina foi preparada pela adição de $(0,20 \pm 0,01)$ g de ninidrina (Vetec); $(0,030 \pm 0,001)$ g de hidridantina (Acros); $(7,50 \pm 0,05)$ cm^3 de éter monoetílico de etileno glicol (Merck); e $(2,50 \pm 0,05)$ cm^3 de solução tampão NaAc/HAc .

O Glifosato - $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ - utilizado foi fornecido pela Monsanto e foi purificado por dissolução em solução aquosa de NaOH $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ e recristalizada por adição de HCl concentrado. O sólido obtido foi lavado diversas vezes com água deionizada para a eliminação de cloreto e seco a 50°C , no vácuo por 6 horas.

Outros reagentes utilizados:

- Ácido acético glacial- CH_3COOH - HAc - (Nuclear);
- Ácido clorídrico - HCl - (Synth);
- Hidróxido de sódio - NaOH - (Synth);
- Ácido cítrico - $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ - (Reagen);
- Peróxido de hidrogênio 36,5% - H_2O_2 - (Cromato);
- Álcool etílico 99,3% - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ – (Chemco).

PREPARAÇÃO DA ARGILA

A argila utilizada veio de Boa Vista, obtida na região com o mesmo nome, em Campina Grande, a qual possui latitude Sul $7^{\circ}13'$ e longitude Oeste $35^{\circ}52'$, no estado da Paraíba, sendo composta principalmente pelo argilomineral montmorilonita.

Primeiramente, foi necessário tratar a argila para que as impurezas orgânicas e inorgânicas fossem eliminadas. O processo de tratamento utilizado foi semelhante ao adotado por Reis^[21] e Souza^[28], método proposto por Moniz e colaboradores^[43], com algumas alterações.

ELIMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Aproximadamente 2 kg da argila natural, foram triturados em um moinho de bolas e passado por uma peneira de análise granulométrica (Granutest), com abertura de malha de 0,200 mm.

O argila peneirada, foi colocada em um becker de 4 dm^3 , adicionando-se cerca de 3 dm^3 de água oxigenada 15 volumes. O pH da solução foi mantido constante pelo tamponamento com solução de ácido acético/acetato em pH igual a 4,7.

A suspensão formada foi mantida sob agitação mecânica e aquecimento (50 ± 1 °C) constante, durante um período de 72 h. Após este tempo, a suspensão foi deixada em repouso, para a decantação do sólido, possibilitando assim a separação das fases líquida e sólida. Retirou-se a fase líquida, com o auxílio de uma mangueira por sifonação, e lavou-se a fase sólida pela adição de 3 litros de água destilada, deixando a suspensão em

repouso até nova separação de fases por decantação. O processo de lavagem da fase sólida foi feito por três vezes para garantir a remoção completa do resíduo em solução.

ELIMINAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO

Com a amostra livre de matéria orgânica, foi realizada a adição de aproximadamente 3 dm³ de solução 0,15 mol dm⁻³ de ácido clorídrico, mantendo-se a agitação mecânica e a temperatura de (40 ± 1) °C constantes por 2 h. Após este tempo, adicionaram-se (2,0 ± 0,1) g de cloreto de sódio, mantendo-se a suspensão em repouso para decantação. O sobrenadante foi retirado, como anteriormente, por sifonação .

Ao se retirar o sobrenadante, fez-se a adição de cerca de 3 dm³ de solução 10 % de ácido cítrico, mantendo a agitação mecânica e a temperatura de (40 ± 1) °C constantes por 2 h, e após a decantação, o sobrenadante foi retirado. A seqüência de procedimentos foi repetida por mais duas vezes.

O argila resultante foi lavada com água destilada, por três vezes, até teste negativo de cloreto (a não precipitação do cloreto de prata, quando o sobrenadante era submetido a presença de nitrato de prata).

ELIMINAÇÃO DA AREIA E DO QUARTZO

A argila, livre de matéria orgânica e óxidos de ferro, foi suspensa em água destilada e introduzida em sacos plásticos, para evitar perda de material no fundo dos tubos de centrifuga, de dimensões aproximadas às de um tubo de centrífuga, sendo centrifugados, a 3000 rpm, até separação total das fases. A fase líquida foi escoada, e as fases sólidas, argila e óxidos de silício, foram separadas pela diferença de densidade; a argila é menos densa que os óxidos de silício e por isso ficou na parte superior do saco plástico. Esta separação foi feita visualmente, enquanto a coloração da óxidos é mais escura, a argila possui uma tonalidade mais clara. Este processo de separação foi repetido por três vezes, com a fase argilosa, para garantir uma separação mais efetiva da mesma.

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ARGILA

A argila obtida encontra-se na forma de Arg-H, pois o processo de eliminação do óxido de ferro foi feito em meio ácido, embora pudesse haver um pouco de Na^+ devido a adição de NaCl na decantação do produto final, uma vez que em meio aquoso sem eletrólitos, a separação é muito demorada. O processo de troca iônica da argila é feito pelo tratamento da argila (Arg-H) com cerca de 1 dm^3 de uma solução aquosa de cloreto de sódio de concentração 1 mol dm^{-3} . A suspensão da argila foi agitada mecanicamente por 12 h, com a temperatura controlada em $(40 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Após este período, a suspensão foi centrifugada até a separação total das fases, desprezando-se a fase líquida. O processo descrito, foi repetido por mais duas vezes, e a argila modificada com sódio (Arg-Na) foi lavada com água destilada, por três vezes, até teste negativo para cloreto. Feito este procedimento, a argila foi seca em estufa, à temperatura de $(40 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Procedimentos semelhantes foram realizados nas outras modificações, partindo-se da argila monoiônica de sódio – Arg-Na, e utilizando-se os nitratos de cálcio, zinco, cobre II e alumínio, obtendo-se as argilas, doravante denominadas de: cálcio (Arg-Ca); zinco (Arg-Zn); cobre (Arg-Cu) e alumínio (Arg-Al).

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE SOLUÇÃO DE GLIFOSATO EM ARGILA MONOIÔNICA.

As isotermas de adsorção foram obtidas pela adição de solução de glifosato, em concentrações iniciais de: $0,3$ a $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ para todas as argilas monoiônicas.

CURVA ANALÍTICA PARA O GLIFOSATO

Foi preparada uma solução de $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ de glifosato em água Milipore®, e a partir desta solução foram preparadas soluções de $0,3$ a $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. [44]

As soluções foram acondicionadas em tubos de ensaio com tampa e, para vedar o tubo, foi usado um filme transparente. Os tubos foram deixados em temperatura controlada por banho termostatzado à $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE GLIFOSATO PELO MÉTODO DA NINIDRINA

A solução de ninidrina é utilizada para quantificação de aminoácidos por meio da espectrofotometria do UV-visível.^[40] Pelas semelhanças da estrutura do glifosato, com um aminoácido, resolveu-se utilizar este método de identificação.

Para a construção da curva analítica, alíquotas de 500 µL de soluções de glifosato, em diferentes concentrações, foram transferidas para balões volumétricos de 10 mL. A essas soluções foram adicionados 500 µL de solução de ninidrina. O balão foi envolvido em papel alumínio, para evitar a luz, e colocado em banho-maria a 70 °C por 15 minutos.

Após este período, o balão com o complexo glifosato-ninidrina, de coloração azul, foi resfriado à temperatura ambiente e o volume do balão completado com solução 50 % v/v etanol/água. As absorbâncias das soluções foram medidas no espectrofotômetro de UV-Visível (Multispec 1501 Shimadzu) em 570 nm.^[23] O procedimento foi realizado em triplicata.

CINÉTICA DA ADSORÇÃO

A determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio da adsorção entre o glifosato e as argilas foi realizada adicionando-se 1,0 g ($\pm 0,01$) de argila a 100 mL de solução de glifosato $1,48 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O erlenmeyer foi agitado manualmente e fechado utilizando-se um filme plástico, envolvendo a tampa, a fim de se evitar contaminações ou interações não desejadas.

Após um intervalo de tempo pré-determinado (60; 150; 270; 450; 720; 1440; 2880; e 4320 minutos), foi retirada uma alíquota de 5 mL do sobrenadante, acondicionada em um tubo de vidro e levada a geladeira a 4 °C, para ser analisada posteriormente.

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO A TEMPERATURAS DIFERENTES

Foram utilizadas amostras de (60,0 mg $\pm$ 0,2 mg) da argila modificada (Arg-Na) e 5,0 cm³ de soluções de glifosato de concentrações entre $0,30 \times 10^{-3}$ e $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Os tubos de ensaio, hermeticamente fechados, foram agitados por um minuto e colocados em banho termostatzado por 24 horas.

Após este período, o sobrenadante foi separado da fase sólida, e filtrado através do papel de filtro Milipore® de 0,45 µm acoplado a uma seringa plástica. O procedimento adotado para determinação da concentração foi o mesmo descrito na “determinação de glifosato pelo método da ninidrina”.

Este procedimento foi realizado para as outras argilas: (Arg-Ca); (Arg-Zn); (Arg-Cu) e (Arg-Al). O mesmo procedimento foi realizado para todas as argilas nas temperaturas de (25±1) °C e (40±1) °C.

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO A DIFERENTES VALORES DE pH

Foram utilizadas amostras de ~60,0 mg (± 0,2 mg) da argila modificada (Arg-Na) e 5,0 cm³ de soluções de glifosato de concentrações entre 0,30 x10⁻³ e 3,0 x 10⁻³ mol dm⁻³. Os tubos de ensaio, hermeticamente fechados, foram agitados por um minuto e colocados em banho termostatizado por 24 horas. Antes da adição, as soluções de glifosato tiveram seus pHs alterados, pela adição de solução 0,1 mol dm³ de hidróxido de sódio, para valores de 6,5.

Como realizado no processo de determinação das isotermas de adsorção a diferentes temperaturas, a determinação quantitativa de glifosato no sobrenadante foi realizada pelo método da ninidrina. Este mesmo procedimento foi realizado para as outras argilas: (Arg-Ca); (Arg-Zn); (Arg-Cu) e (Arg-Al).

ANÁLISE QUÍMICA DA ARGILA NATURAL

A análise química da argila natural foi realizada pelo laboratório Puriquima – Análises Químicas e Ambientais, sendo os resultados expressos em quantidades dos metais na forma de óxidos, o que é comum para análises deste gênero.^[45,46]

As determinações realizadas normalmente em argilas são: Sílica (SiO₂), Alumínio (Al₂O₃), Ferro (Fe₂O₃), Titânio (TiO₂), Cálcio (CaO), Magnésio (MgO), Sódio (Na₂O), Potássio (K₂O), e Perda ao fogo; excepcionalmente determina-se lítio, crômio, cobalto, níquel e zinco.^[45,46]

ÁREAS SUPERFICIAIS DAS ARGILAS MODIFICADAS

Para a determinação das áreas superficiais das argilas empregou-se o método padrão BET (Brunauer-Emmet-Teller), através da adsorção física de nitrogênio, N_2 (g), em diversas pressões, na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), utilizando o aparelho Flowsorb 2300 da Micrometrics.

DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA DA ARGILA

A capacidade de troca catiônica da argila foi determinada pelo método de adsorção de amônio (NH_4^+) pela argila. A uma amostra de 3,0 g de Arg-Na, foram adicionados 250 cm^3 de uma solução 3,0 $mol\ dm^{-3}$ de acetato de amônio (NH_4Ac). Após 12 horas de agitação, a amostra foi centrifugada, em sacos plásticos inseridos no tubo de centrifuga, para evitar perda de material no fundo dos tubos de centrifuga, até à separação total das fases. A argila ($Arg-NH_4^+$) foi então lavada com água destilada, por três vezes, e seca em estufa a 40 °C.

Separaram-se três amostras de $Arg-NH_4^+$ em torno de 0,5 g, que foram submetidas à análise pelo método de Kjeldahl. Após se iniciar o arraste do vapor, adicionou-se à argila cerca de 50 cm^3 de uma solução de hidróxido de sódio ($NaOH$) 1,0 $mol\ dm^{-3}$. O vapor de água e a amônia liberados foram recolhidos em um volume conhecido de uma solução de ácido bórico (H_3BO_3). A solução resultante foi titulada com solução de ácido clorídrico de concentração conhecida (0,1 $mol\ dm^{-3}$).^[47] Pela diferença entre o branco e a amostra pode-se determinar a quantidade de amônia liberada e a capacidade de troca iônica da argila.^[21,24, 43]

ANÁLISE TÉRMICA DAS ARGILAS

As argilas monoiônicas foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e por termogravimetria (TG).

TERMOGRAVIMETRIA (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas num analisador termogravimétrico da TA Instruments, modelo TGA 2050 TA, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e fluxo argônio de 0,100 $dm^3\ min^{-1}$, um método em posição de destaque no estudo de argilas.^[1,24]

CALORIMETRIA DIFERENCIA DE VARREDURA (DSC)

Os resultados de DSC foram obtidos no instrumento da DuPont Instruments, modelo 910, com uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ e fluxo de argônio de $0,08\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A difração de raios X é um importante método para caracterização de amostras de argilas.^[48] O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios X Shimadzu XRD 7000, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 40 kV e uma corrente elétrica de 30 mA. A varredura foi feita na faixa de 2θ de 5 a 50 graus, com velocidade de $2^{\circ}\text{ C min}^{-1}$. O método de preparo de amostras foi o método do pó para a análise de difratometria de raios X, tanto para a argila natural (Arg-Nat), como para as argilas mono iônicas.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

O espectro de infravermelho das argilas mono iônicas e o espectro destas argilas após a adsorção da solução de glifosato foram feitos no espectrofotômetro IR Bomer da Hartmann & Brawn. A aplicação da técnica de IR, com transformada de Fourier nesse caso, serviu, apenas, para se verificar uma possível influência dos cátions trocáveis na estrutura da argila.

Normalmente, a análise da interação do glifosato com argila, utilizando-se a espectroscopia de IV, se faz com o glifosato em solução saturada, para assim adsorver a maior quantidade de glifosato^[26]. No caso deste trabalho, procurou-se seguir as condições de concentração de glifosato, e todas as condições de realização da isoterma de adsorção (quantidades expostas, tempo de exposição).

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um instrumento muito versátil, usado em análises microestruturais de materiais sólidos.^[49] Utilizou-se, para realização da microscopia eletrônica, porta amostra de ouro com fita de carbono colada em sua

superfície, onde grãos das argilas monoiônicas foram polvilhados. Através do microscópio eletrônico de varredura, JEOL JSM-6340F, foram feitas micrografias da superfície das argilas modificadas, com aumentos de 500 a 10.000 vezes.

TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS

As medidas de energias envolvendo alguns sistemas químicos desse trabalho, foram realizadas no microcalorímetro LKB 2277 (Thermal Activity Monitor), um equipamento desenvolvido para se medir a variação de energia térmica para processos químicos, físicos ou biológicos. Para a descrição do equipamento Wadso et al.^[50] O canal de medida é mantido a uma temperatura de interesse por um banho de água termostaticado, com flutuações de curto intervalo de tempo, da ordem de 10^{-4} K.

A medida calorimétrica se apresenta como um registro de fluxo de energia (potência) entre o interior da cela de reação e o banho de água, através de termopilhas, em função do tempo. Uma vez que o registro do equipamento é de potência em função do tempo, a integral desta curva, no intervalo de tempo considerado, é igual à energia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA

A argila utilizada foi removida de uma mina natural rica em bentonita, na região de “Boa Vista”, em Campina Grande, no Estado de Paraíba, Brasil.

As bentonitas são argilas de granulação muito fina, constituídas de minerais do grupo das montmorilonitas, as quais ocorrem com frequência em depósitos cretáceos e terciários. Ambientes úmidos, com movimentação de água restrita e salinidade elevada, proporcionaram ocorrências únicas no mundo, para a formação de bentonitas predominantemente sódicas. A montmorilonita de Boa Vista, contém quantidades apreciáveis de sódio trocável. ^[24]

As bentonitas podem ou não, intumescer (expansão). As que se intumescem, quando imersas em água, podem ter seu volume aumentado em até vinte vezes. Sua coloração característica é a creme esverdeada. ^[20] A montmorilonita utilizada nesse trabalho, apresentou uma coloração creme pouco esverdeada, visto a olho nu, e as propriedades de intumescimento foram observadas ao longo da realização deste trabalho.

ANÁLISE QUÍMICA DA ARGILA NATURAL

A análise química da argila natural foi realizada pelo laboratório Puriquima – Análises Químicas e Ambientais, obtendo-se como resultado os valores apresentados na tabela 3.

Os resultados obtidos são característicos do argilomineral montmorilonita ^[21,28,45], e estão expressos em quantidades dos metais, calculados e apresentados como óxidos, o que é usual em análises de minerais.

Comumente, a análise química é executada segundo o método clássico, que permite a obtenção de resultados bastante exatos, tendo como inconveniente o fato de ser demorado. As determinações que são realizadas normalmente em argilas são: sílica (SiO_2), alumínio (Al_2O_3), ferro (Fe_2O_3), titânio (TiO_2), cálcio (CaO), magnésio (MgO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e perda ao fogo. ^[45,46]

A perda ao fogo (1000 °C) deve-se a água intercalada de coordenação zeolítica e, à decomposição de grupos hidroxilas dos argilominerais e também de alguns hidróxidos

como $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Resíduos de material orgânico em decomposição, sulfetos, carbonatos e sulfatos presentes no solo também se encontram incluídos nesta determinação. A perda ao fogo é fator importante para as argilas refratárias, a porcentagem dos óxidos refere-se ao material calcinado.^[21]

Tabela 3: Resultados da análise química da argila natural.

Espécie Química	% em massa
SiO_2	54,80
Al_2O_3	18,24
Fe_2O_3	7,11
TiO_2	1,25
CaO	0,23
MgO	0,60
Na_2O	0,37
K_2O	1,19
Perda ao fogo	16,00

DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA DA ARGILA

As argilas têm a capacidade de reagir reversivelmente com cátions, em virtude de se apresentarem com cargas negativas em sua superfície externa, causadas por substituições isomórficas dentro do argilomineral de Si^{4+} por Al^{3+} e de Al^{3+} por Mg^{2+} , também por outros fatores, como a quebra de ligação dos íons superficiais e pela troca dos hidrogênios das hidroxilas por cátions metálicos.

A precisão da técnica aplicada para determinação da capacidade de troca iônica não é considerada boa, em geral apresenta erros de 10 %. Alguns materiais, como ácidos silícicos coloidais, zeólitas, ácidos húmicos e seus derivados, podem interferir de maneira significativa na análise, por possuírem alta capacidade de troca iônica (100 a 500×10^{-3} mol de H^+ / 100 g de argila).^[45]

Neste trabalho, observou-se o valor para a capacidade de troca iônica da montimorilonita de 95×10^{-3} mol de H^+ / 100 g de argila. Este valor é condizente com os valores de capacidade de troca iônica encontrados na literatura que variam entre 80 e 150×10^{-3} mol de H^+ / 100 g de argila.^[1,45]

ANÁLISE TÉRMICA DAS ARGILAS

TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Na TG da montmorilonita são esperadas duas inflexões. A primeira devido à perda de água adsorvida e a segunda ocasionada pela eliminação de água por decomposição dos grupos hidroxilas.^[24] Nas figuras de 10 a 14, estão mostradas as curvas termogravimétricas (TG) para as argilas monoiônicas de sódio, cálcio, cobre, zinco e alumínio.

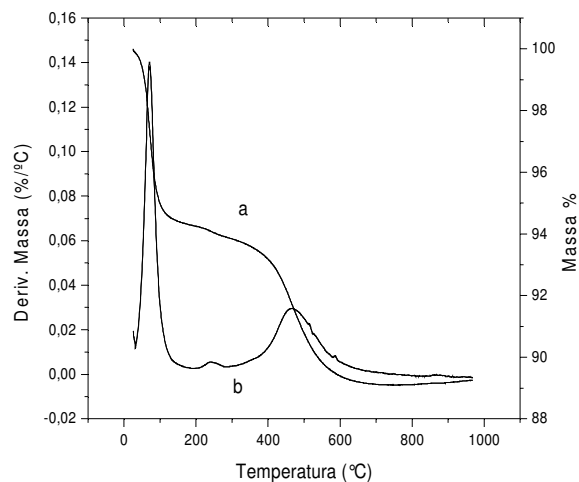


Figura 10: Curva termogravimétrica da argila monoiônica de sódio (Arg-Na):
(a) - massa x temperatura;(b) - derivada da massa x temperatura.

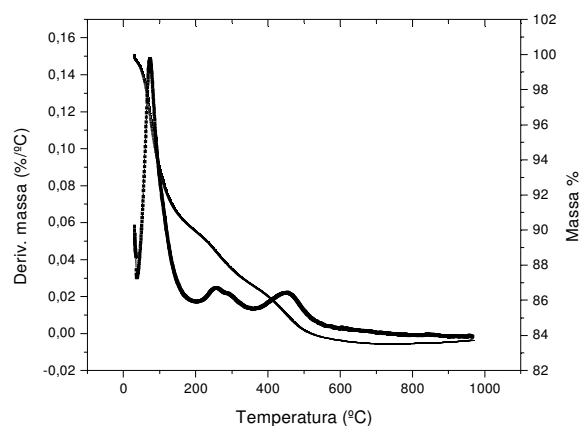


Figura 11: Curva termogravimétrica da argila monoiônica de cálcio (Arg-Ca):
(a) - massa x temperatura;(b) - derivada da massa x temperatura.

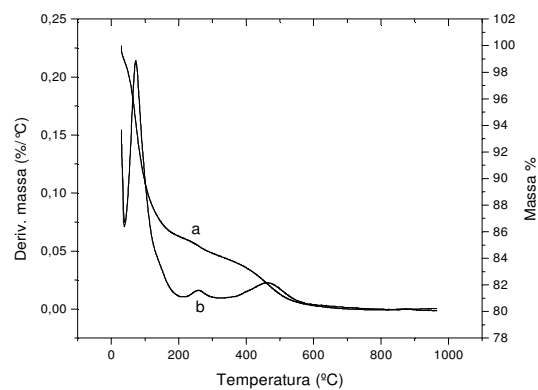


Figura 12: Curva termogravimétrica da argila monoiônica de zinco (Arg-Zn):
(a) - massa x temperatura; (b) - derivada da massa x temperatura.

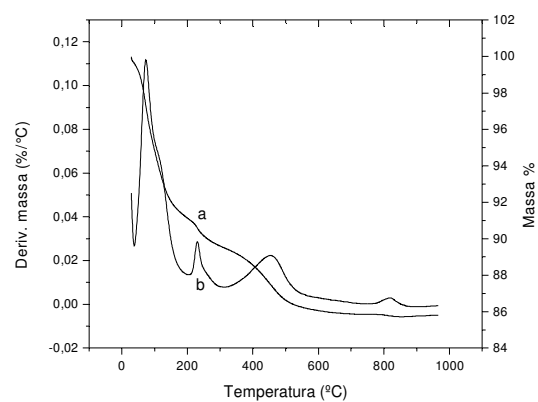


Figura 13: Curva termogravimétrica da argila monoiônica de cobre (Arg-Cu):
(a) - massa x temperatura; (b) - derivada da massa x temperatura.

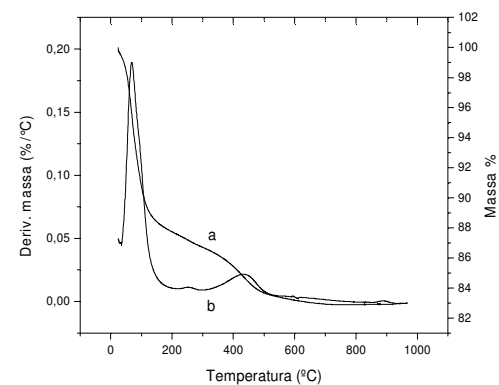


Figura 14: Curva termogravimétrica da argila monoiônica de alumínio (Arg-Al):
(a) - massa x temperatura; (b) - derivada da massa x temperatura.

A tabela 4 resume os resultados obtidos nas análises termogravimétricas (TG).

Tabela 4: Resultados das análises de TGA das argilas modificadas.

Amostras	Faixas de Temperatura / (°C)	Temperatura média / (°C)	Perda de massa / (%)
Arg-Na	56 – 91	71	5,7
	412 – 565	465	5,0
Arg-Ca	58- 106	73	10,0
	427 – 546	451	3,1
Arg-Zn	59-107	72	14,2
	422- 562	462	3,7
Arg-Cu	58- 117	73	8,8
	400- 521	454	3,6
Arg-Al	53 – 103	68	12,3
	382- 532	432	4,6

Como se observa nos registros de TG, foram observadas duas regiões de perda de massa. Uma perda de massa na faixa de 55 a 110 °C correspondente à água interlamelar e a decomposição de grupos hidroxilas numa faixa mais elevada de temperatura entre 400 e 550 °C. Observam-se resultados bem diferentes, principalmente para a argila de sódio. Nesse caso as duas perdas de água registram valores bem semelhantes. Para as outras amostras, a perda de água interlamelar foi bem mais pronunciada que a perda por decomposição das hidroxilas. A diferença mais significativa entre a argila de sódio e as outras reside na quantidade de água interlamelar, que pode ser um simples reflexo da preparação ou acondicionamento das amostras para as análises. É importante ressaltar que a decomposição das hidroxilas apresenta valores de perda de massa mais concordantes entre si, semelhantes ao comportamento dos respectivos hidróxidos, no entanto, deve-se levar em conta que as curvas têm formatos bem diferentes e isso leva a incertezas bem significativas nessas determinações.

A figura 15 permite fazer uma comparação do comportamento das argilas monoiônicas analisadas por TG.

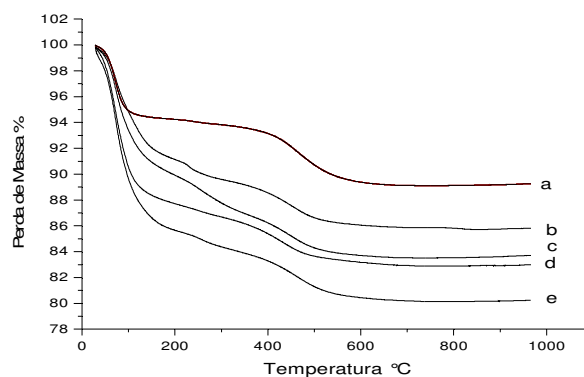


Figura 15: Curvas termogravimétricas das argilas mono iônicas:
Arg-Na (a), Arg-Cu (b), Arg-Ca (c), Arg-Al (d) e Arg-Zn (e)

Não seria prudente tecer muitos comentários sobre os diversos formatos das curvas termogravimétricas, já que as mesmas foram feitas para uma única amostra de cada argila e pequenas diferenças na colocação da amostra no forno de aquecimento, na granulação da amostra, no tempo de pesagem e preparação para a medida, além de outros aspectos, podem levar a modificações no aspecto da curva. Entretanto, como diferencial, a curva para a argila de sódio, além de mostrar uma menor porcentagem de água ocluída, também apresenta um patamar mais bem definido após a saída dessa primeira água.

Um segundo estágio de eliminação de água, não computado na tabela 4, refere-se à faixa de temperatura, aproximada, de 180 a 400 °C. Esse estágio se caracteriza por uma queda lenta e pequena de cerca de 3% em massa para todas as argilas, não se incluindo aí a argila de sódio, para a qual esse valor é praticamente zero e a argila de cálcio, onde esse valor é ligeiramente maior e com uma inclinação bem constante. Para uma discussão mais profunda desses aspectos, um controle experimental extremamente rigoroso deveria ser feito. Entretanto, esse não era o foco do trabalho.

CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL(DSC)

Para a análise de DSC, era esperado que entre 60 e 110 °C ocorresse um pico endotérmico devido à perda de água adsorvida. Entretanto, a comparação entre as curvas

de TG e de DSC levam a pensar que o DSC não registra as duas perdas de água observadas na TG ou, estranhamente, as registra juntas. É sabido que, sendo dois instrumentos separados, muitos fatores podem contribuir para a difícil missão de interpretar esses resultados conjuntamente. A forma e a posição dos picos dependem da natureza dos cátions trocados e do argilomineral montmorilonílico. O valor médio da posição do pico está por volta de 150 °C. ^[21,24,28], como mostram os resultados listados na tabela 5.

Tabela 5: Resultados das análises de DSC das argilas monoîônicas.

Amostras	Temperatura média do pico / °C	Temperatura de início do pico / °C	Energia J / g	Energia kJ / mol água
Sódio (Arg-Na)	175	155	3552	59,2
Cálcio (Arg-Ca)	136	107	6548	55,9
Zinco (Arg-Zn)	134	104	6532	42,6
Cobre (Arg-Cu)	131	99	4683	45,9
Alumínio(Arg-Al)	174	154	4314	33,1

As curvas de DSC mostram-se parecidas às obtidas na literatura.^[1,24,51] Os valores de energia da quarta coluna correspondem às energias por grama de argila e não são resultados que devem uma atenção especial. Os valores da quinta coluna, representam as energias de dessorção por mol de água. Esses valores foram calculados com base nas energias dos picos mais pronunciados para o DSC e com base nas massas das curvas termogravimétricas das correspondentes argilas, considerando-se a faixa de temperatura na integração das curvas de DSC e não os valores de perda de massa da tabela 4 da TG. Se essas energias fossem correspondentes somente à água adsorvida, seus valores deveriam se situar na faixa de 40 kJ mol⁻¹, aproximadamente a entalpia de vaporização da água a 100 °C.

Embora as incertezas nesses valores sejam relativamente grandes (incertezas de energia e de massas, além de se tratarem de dados de dois instrumentos diferentes), há algumas diferenças entre seus módulos. Valores maiores que 40 kJ mol⁻¹ podem significar uma eliminação parcial de água advinda de grupos OH⁻ da superfície. O valor de 33,1 kJ mol⁻¹ para a argila de alumínio não pode ser explicado, somente com essa consideração. O mais provável é que a massa perdida de água nessa faixa esteja super-dimensionada,

em vista da dificuldade de se obtê-la com boa margem de segurança pela curva termogravimétrica.

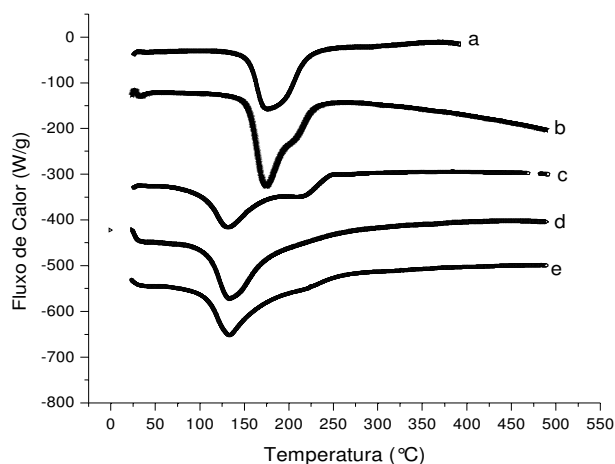


Figura 16: Curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das argilas monoîônicas: Arg-Na (a), Arg-Al(b), Arg-Cu(c), Arg-Ca(d) e Arg-Zn(e).

ÁREA SUPERFICIAL DA ARGILA

O valor relativamente alto da área superficial das argilas é uma de suas propriedades mais importantes e características. Essa propriedade se reflete, por exemplo, na cinética dos processos de interação heterogênea sólido-fluido, os quais dependem diretamente da área específica do reagente sólido. [27,28,44]

Os valores encontrados para as áreas superficiais da argila natural e das argilas monoîônicas estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Resultados das áreas superficiais das argilas

Amostra	Área superficial /m ² g ⁻¹
Arg Natural	97
Arg-Na	128
Arg-Ca	60
Arg-Zn	88
Arg-Cu	123
Arg-Al	134

Foram realizadas duas determinações de área superficial para cada amostra de argila e os resultados se repetiram na faixa de 2 %. Entretanto, determinações de área superficial, dessa magnitude, comumente podem ter incertezas da ordem de 15 %. O tratamento a que foram submetidas as amostras na sua preparação, do ponto de vista físico, não justifica os valores tão diferentes ou menores de área superficial para as argilas de Ca e Zn. O que pode levar a diferenças como essas, dizem respeito a possíveis formação de hidróxidos dos íons substituídos, o que faz ocorrer um abaixamento na área superficial. O grau de hidratação dessas amostras, como mostram os resultados de TGA, não justifica os dados de área obtidos.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Ao observar os difratogramas de raios-X da argila natural (Arg-Nat), Figura 17, pode-se notar que ele apresenta um pico acentuado de 2Θ em 26,5 o que caracteriza a presença do óxido de silício (SiO_2).^[52]

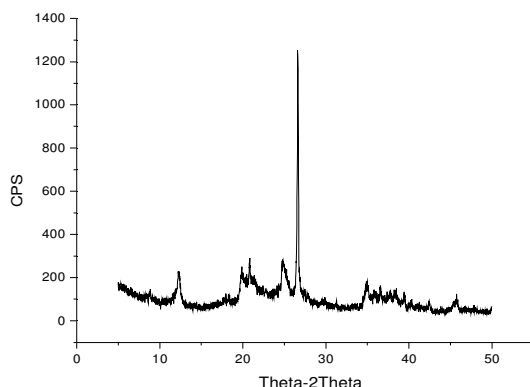


Figura 17: Difratograma de Raio-X da Argila Natural (Arg-Nat)

Esse pico não é mais observado após o tratamento e modificação da argila, o que indica a eficácia do método de purificação (Figuras 18 a 22). Além disso, pode-se notar, nas figuras 18 a 22, correspondentes às argilas monoiônicas (Arg-Al, Arg-Ca, Arg-Cu, Arg-Na e Arg-Zn) picos em 5,5, 20 e 35 característicos do argilomineral montmorilonita.

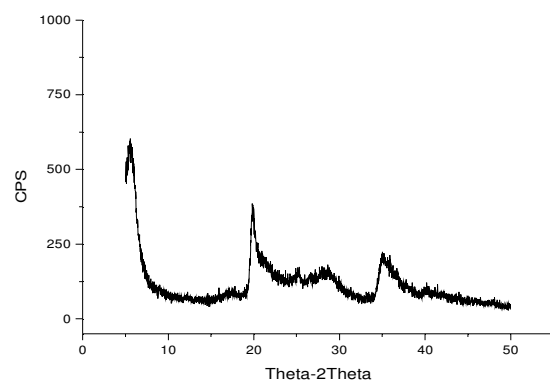


Figura 18: Difratoograma de Raio-X da Argila monoiônica de Alumínio (Arg-Al)

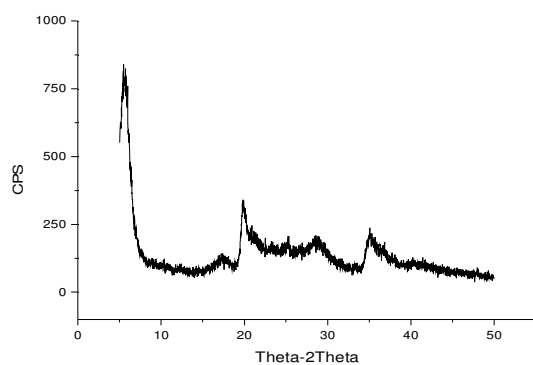


Figura 19: Difratoograma de Raio-X da Argila monoiônica de Cálcio (Arg-Ca)

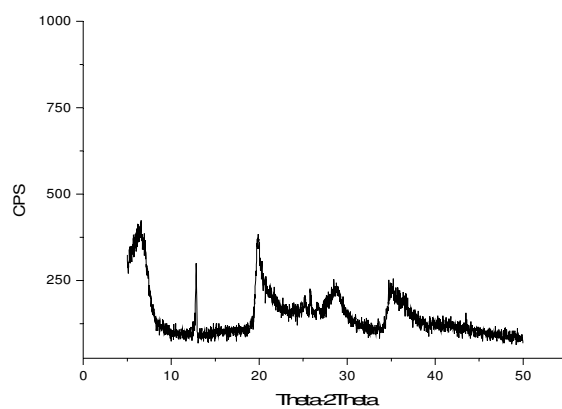


Figura 20: Difratoograma de Raio-X da Argila monoiônica de Cobre (Arg-Cu)

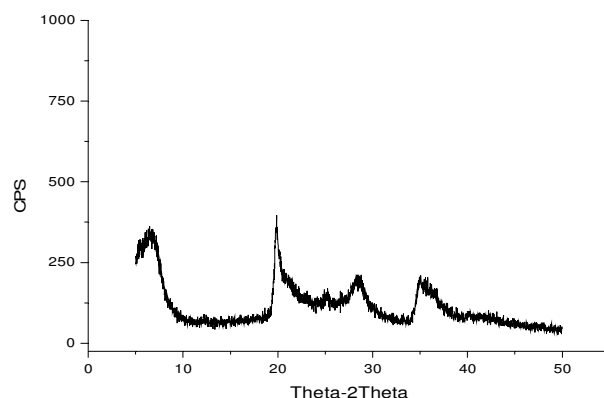


Figura 21: Difratoograma de Raio-X da Argila monoiônica de Sódio (Arg-Na)

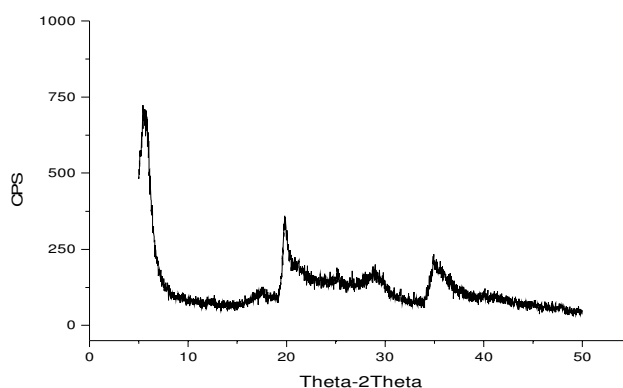


Figura 22: Difratoograma de Raio-X da Argila monoiônica de Zinco (Arg-Zn)

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia na região do infravermelho é utilizada na caracterização complementar de argilas e das interações com o glifosato. Undabeytia et al. usaram o infravermelho (IV) para fazer a caracterização do complexo cobre-glifosato^[18]. Estes autores verificaram que a desprotonação dos grupos carboxílicos diminuem a intensidade de absorbância no espectro^[15].

A aplicação da técnica de IV, com transformada de Fourier nesse caso, serviu, apenas, para se verificar uma possível influência dos cátions trocáveis na estrutura da argila. Também foi feita uma comparação entre as argilas modificadas, antes e após a adsorção. Na figura 23 estão apresentados os espectros de infravermelho das argilas

modificadas quimicamente com alumínio (Arg-Al), cálcio (Arg-Ca), cobre (Arg-Cu), sódio (Arg-Na) e zinco (Arg-Zn)

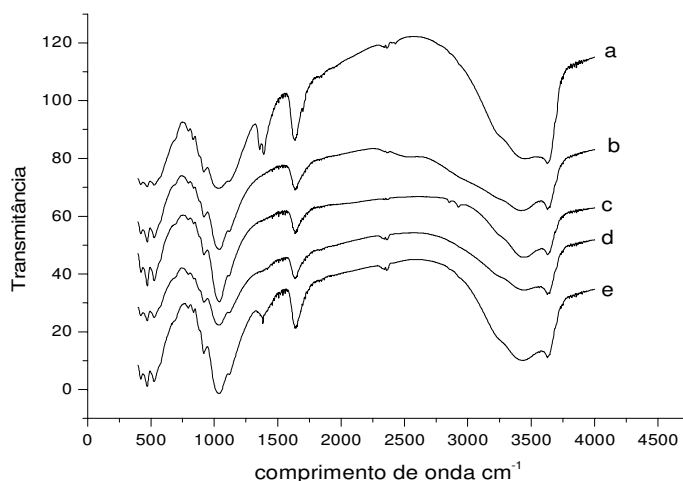


Figura 23: Espectros de infravermelho das argilas mono iônicas:
Arg-Ca(a), Arg-Al(b), Arg-Na(c), Arg-Cu (d) e Arg-Zn(e).

Os espectros são muito parecidos em todos os aspectos. Não se observam modificações significativas, o que evidencia o fato de que a entrada dos cátions no interior das lamelas não leva a influências significativas da estrutura da argila. O que demonstra estiramento silicato-metal (siloxanos) são bandas na região entre 900 a 1100 cm^{-1} , (1000 cm^{-1}) além das bandas de baixo comprimento de onda. Por volta de 2300 cm^{-1} , pode-se observar, para as argilas mono iônicas de cálcio, cobre e zinco a presença de um pequeno pico, não observado nos outros casos, que se deve à presença de CO_2 , devido a sensibilidade da análise. Pode também se observar uma banda larga na região entre 3300 a 3600 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação O-H, pois entre as camadas da argila existe água, e isso fica evidente com este resultado^[18].

Além disso, foram comparados os espectros das argilas após adsorção do glifosato. Os espectros de infravermelho das argilas mono iônicas e das mesmas argilas adsorvidas com glifosato (na condição de maior concentração do experimento de adsorção), encontram-se nas figuras de 24 a 28.

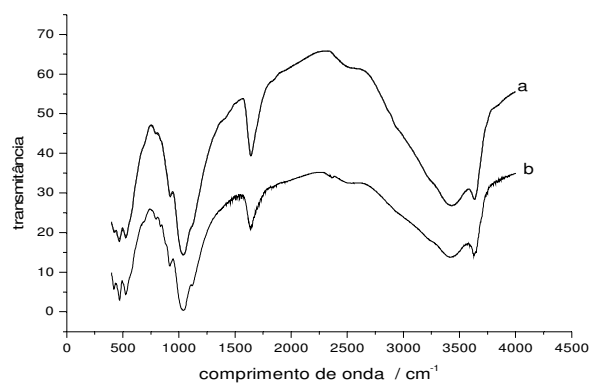


Figura 24: Espectro de infravermelho da Arg-Al (b); e Arg-Al + Glifosato (a)

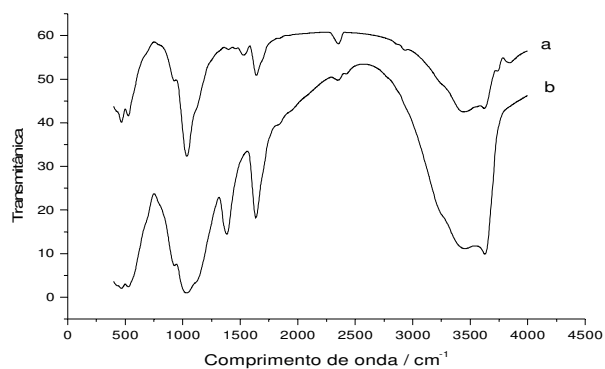


Figura 25: Espectro de infravermelho da Arg-Ca (b) e Arg-Ca + Glifosato (a)

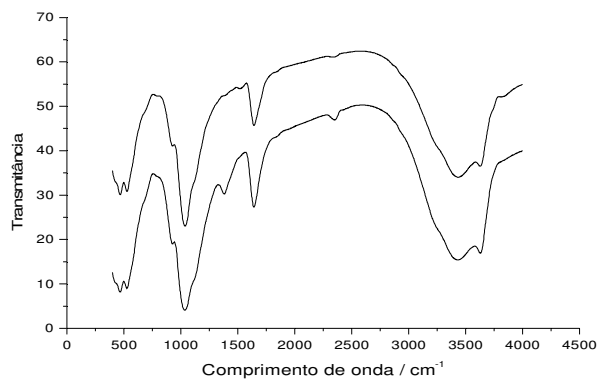


Figura 26: Espectro de infravermelho da Arg-Zn (b) e Arg-Zn + Glifosato(a)

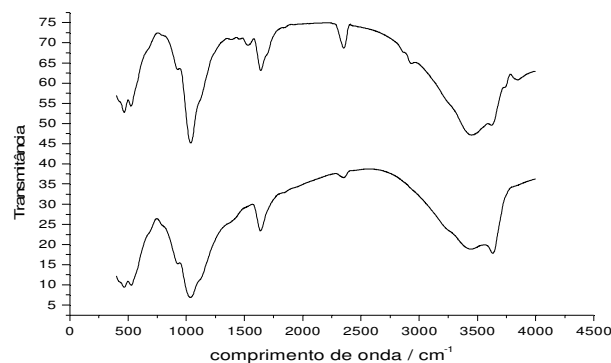


Figura 27: Espectro de infravermelho da Arg-Cu (b) e Arg-Cu+ Glifosato (a)

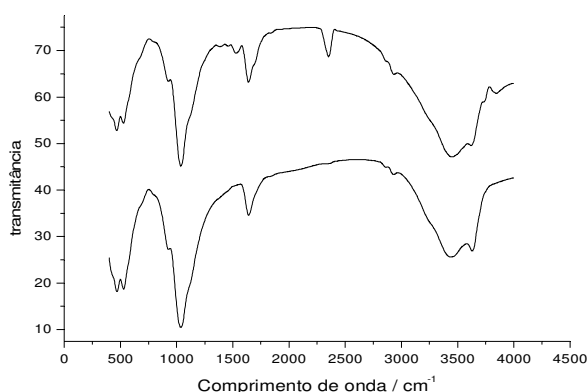


Figura 28: Espectro de infravermelho da Arg-Na (b) e Arg-Na + Glifosato (a)

Na literatura, o estudo por IV com glifosato em argilas se deu com a adsorção de glifosato em solução saturada, o que leva a uma saturação da superfície da argila com a molécula sob estudo^[38]. No caso deste trabalho, foram seguidas as condições de concentração de glifosato, e todas as condições de realização das isotermas de adsorção (quantidades expostas, tempo de exposição), por isso, não se observaram as bandas relativas ao glifosato. Porém pode-se ressaltar que a argila modificada após a adsorção do glifosato tem aumento da intensidade entre 3500 a 4000 cm^{-1} e 1400 a 1600 cm^{-1} , provavelmente interação do cobre com a hidroxila do grupo fosfato, para o primeiro caso e cobre com a carbonila para o segundo. ^[18,53] Deve-se ressaltar também, a presença de picos por volta de 2300 cm^{-1} em alguns espectros, alguns com muita intensidade, outros menores e outros sem tal pico. Nesse caso a possível explicação advém da presença CO_2 .

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As amostras de argilas monoiônicas (Arg-Na, Arg-Ca, Arg-Zn, Arg-Cu e Arg-Al) foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de se observar diferenças e/ou similaridades na morfologia das argilas monoiônicas. Os resultados obtidos podem ser observados nas figuras de 29 a 34:

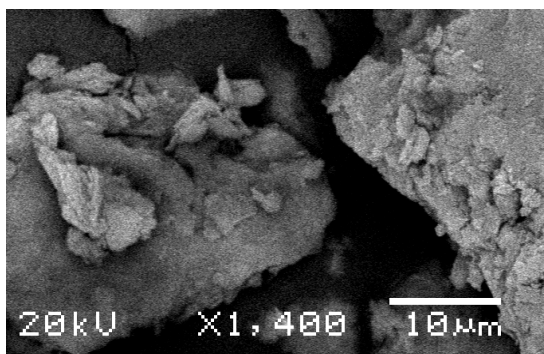


Figura 29: Micrografia da Arg-Al com aumento de 1400 vezes

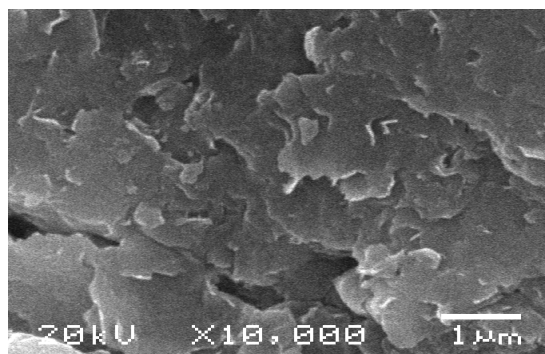


Figura 32: Micrografia da Arg-Al com aumento de 10000 vezes

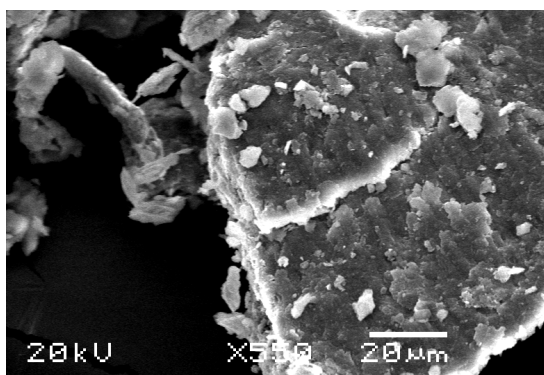


Figura 30: Micrografia da Arg-Na com aumento de 550 vezes

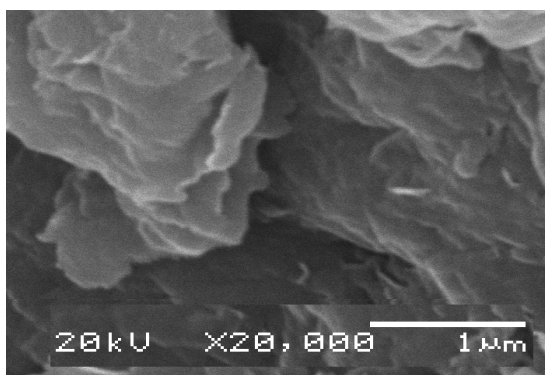


Figura 33: Micrografia da Arg-Ca com aumento de 20000 vezes

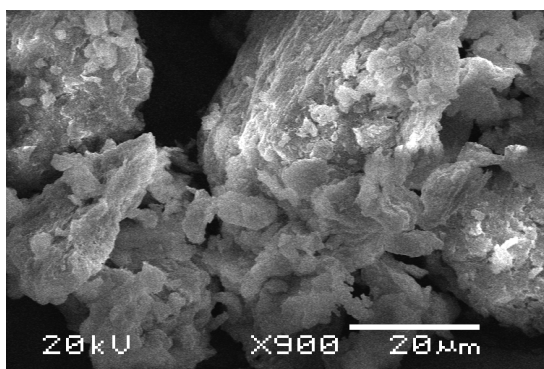


Figura 31: Micrografia da Arg-Zn com aumento de 900 vezes

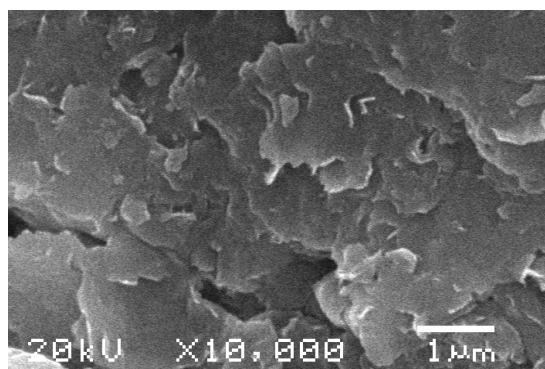


Figura 34: Micrografia da Arg-Zn com aumento de 10000 vezes

Ao observar as micrografias das figuras 29 a 31 (coluna da esquerda), nota-se que, apesar das trocas catiônicas, o aspecto da estrutura permanece similar ao de antes da troca. Além disso, nota-se a presença de pontos de coloração diferentes, evidenciando a presença de sítios metálicos nas argilas modificadas, pois a penetração dos elétrons é cerca de 10 vezes menor nos metais que nos semimetais (carbono e silício).^[49]

Com aumentos maiores, nas figuras 32 a 34 (coluna da direita), pode-se perceber mais pontos de coloração diferente, evidenciando a presença de metais^[49]. Além disso, ao observar as micrografias notam-se as camadas micro-estruturadas bem evidenciadas nas argilas com seu aspecto de folhas sobrepostas.^[24]

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE GLIFOSATO

A determinação quantitativa do glifosato pode ser feita por vários métodos, dentre eles destacam-se a CG (cromatografia gasosa)^[7], a eletroforese^[54], titulações oscilopolarográficas^[54], mas a técnica mais freqüente é HPLC, (Cromatografia Líquida de Alta Performance),^[15,17,54,55]. No caso aqui específico, as dificuldades de se obterem análises por essa técnica no IQ, no tempo adequado, associados ao laborioso método de análise, e considerando que estaríamos trabalhando com soluções contendo somente o glifosato, optamos por determiná-lo quantitativamente pela via espectrofotométrica^[8], com uso da solução de ninidrina.^[56] O método aplicado neste trabalho possui como vantagem o fato de ser direto e simples, e é semelhante ao processo desenvolvido por Bhaskara et al.^[54], com algumas modificações. O método aqui aplicado, foi desenvolvido por nós, antes de se ter conhecimento da referência citada. Trata-se de um método aplicado à determinação de aminoácidos e proteínas, que foi adaptado.^[53]

O método apresenta a dificuldade da dependência do tempo. A reação é lenta e o tempo de análise deve ser muito bem controlado para que se obtenham resultados confiáveis. A reação entre a ninidrina e compostos apresentando grupos NH_2 leva à formação de uma solução de coloração azul, a qual é analisada espectrofotometricamente em 570 nm.^[53,55]

Uma curva analítica obtida, após adequação das condições de reação apresentou os resultados da tabela 7, que se apresenta na página seguinte.

Tabela 7: Resultados de absorbância em função da concentração de glifosato.

Pontos	Concentração de glifosato/ $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	Absorbância $\pm$ desvio
1	0,30	0,103 $\pm$ 0,001
2	0,41	0,130 $\pm$ 0,01
3	0,59	0,210 $\pm$ 0,01
4	0,89	0,310 $\pm$ 0,02
5	1,18	0,447 $\pm$ 0,02
6	1,78	0,656 $\pm$ 0,02
7	2,37	0,930 $\pm$ 0,02
8	2,96	1,13 $\pm$ 0,07

A figura 35 apresenta o gráfico relativo aos dados da tabela 7.

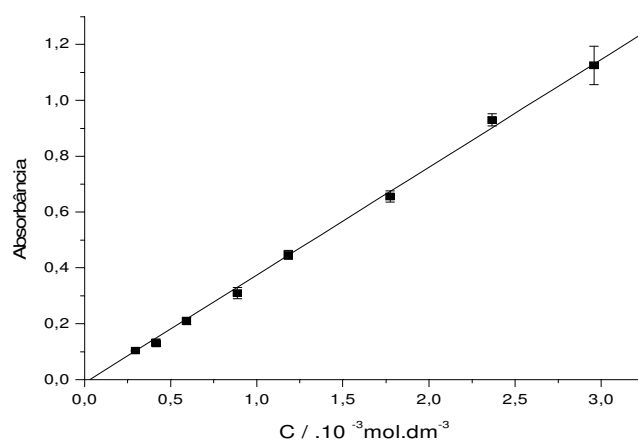


Figura 35: Resultados de absorbância em função da concentração de glifosato, obtida pelo método da ninidrina, determinados por análise espectrofotométrica em 570nm

A equação da reta obtida pela regressão linear esta abaixo como equação 5:

$$A = (0,386 \pm 0,006) C - (0,01 \pm 0,01) \quad (\text{equação 5})$$

onde C é a concentração em mmol L^{-1} e A é a absorbância. Os desvios padrões para os coeficientes angular e linear, que foram observados, estão entre parênteses na equação. O coeficiente de correlação é de 0,9993, o que evidencia a dificuldade de obtenção dessa curva analítica, pelo motivo exposto anteriormente.

CINÉTICA DA ADSORÇÃO

A cinética da reação foi estudada para se encontrar o tempo de equilíbrio da adsorção do glifosato na argila. Para isso, foram determinadas as quantidades de glifosato adsorvidas em função do tempo. A adsorção de herbicidas ocorre rapidamente no solo, principalmente nas duas horas iniciais, entretanto ela se estabiliza, dependendo do herbicida e do solo após 24 horas^[56].

A quantidade de glifosato adsorvido por massa de argila (N_{ads}) é calculada pelo uso da equação 6:

$$N_{ads} = \frac{V \cdot \Delta C}{m} \quad (\text{equação 6})$$

onde, N_{ads} é a quantidade de soluto adsorvido (em mol) por massa, m , de adsorvente (em gramas); ΔC é a variação da concentração em mol L^{-1} do soluto na adsorção e V é o volume da solução.

A tabela 8 mostra os resultados para o estudo cinético da adsorção de glifosato na argila de sódio.

Tabela 8: Resultados da cinética da adsorção do glifosato em argila modificada por sódio.

Tempo de adsorção / min	Absorbância Média	$N_{ads} / 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$
60	$0,547 \pm 0,001$	$0,0016 \pm 0,0001$
150	$0,517 \pm 0,002$	$0,0055 \pm 0,0002$
270	$0,482 \pm 0,002$	$0,0100 \pm 0,0001$
450	$0,470 \pm 0,003$	$0,0115 \pm 0,0001$
720	$0,444 \pm 0,003$	$0,0150 \pm 0,0002$
1440	$0,423 \pm 0,004$	$0,0176 \pm 0,0002$
2880	$0,425 \pm 0,004$	$0,0176 \pm 0,0002$
4320	$0,421 \pm 0,005$	$0,0179 \pm 0,0003$

A figura 36 mostra que o equilíbrio da adsorção do glifosato, nesse caso, se estabeleceu a partir de 1400 min (~24 horas). O resultado obtido da cinética da adsorção do glifosato com a montmorilonita é parecido aos que são observados na literatura.^[53,56]

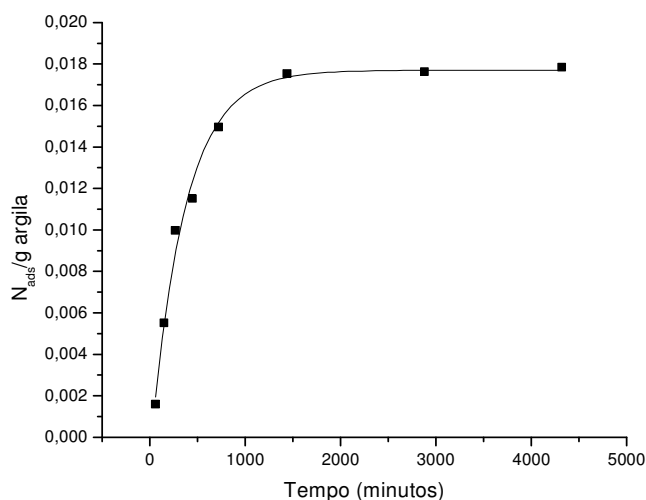


Figura 36: Resultados da adsorção do glifosato em argila mono iônica (Arg-Na) em função do tempo.

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção é a expressão do equilíbrio de adsorção, já que é uma representação da quantidade adsorvida (glifosato) por massa de argila, em função da concentração de equilíbrio da solução do adsorvato.

As isotermas de adsorção do glifosato em argilas mono iônicas (Arg-Na, Arg-Ca, Arg-Zn, Arg-Cu e Arg-Al), foram obtidas variando-se os tipos de cátions, alterando-se o pH e a temperatura (temperaturas de 25 e 40 °C, em pH 3,0 e em pH = 6,5 à temperatura de 25 °C). O interesse principal desse estudo foi verificar como a identidade do íon, a temperatura e o pH do meio influenciam a adsorção do glifosato na argila.

As tabelas 9 a 23 resultaram para as isotermas de adsorção de glifosato em várias argilas e sob diversas condições experimentais. Nessa tabela a quantidade de glifosato adsorvido (N_{ads}) é dada em mmol por grama de argila, a concentração de glifosato em equilíbrio (C_{eq}) é dada em 10^{-3} mol dm^{-3} de glifosato na solução em equilíbrio e C_{eq} / N_{ads} é dado em $dm^3 g^{-1}$.

Tabelas 9,10 e 11: Dados das isotermas de adsorção do glifosato em argilas mono iônica de alumínio em diferentes condições de pH e temperatura.

Tabela 9: Arg-Al pH= 3,0 e T= 25 °C			Tabela 10: Arg-Al pH= 3,0 e T= 40 °C			Tabela 11: Arg-Al pH= 6,5 e T= 25 °C		
N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}	N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}	N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}
0,009	0,05	5,9	0,010	0,13	11,5	0,020	0,021	1,03
0,015	0,11	7,0	0,019	0,24	12,2	0,031	0,053	1,72
0,022	0,18	8,4	0,024	0,30	12,6	0,045	0,086	1,90
0,028	0,26	9,3	0,034	0,47	13,6	0,062	0,145	2,34
0,039	0,42	10,8	0,046	0,63	13,8	0,083	0,203	2,46
0,054	0,67	12,5	0,062	1,10	17,6	0,111	0,441	3,96
0,071	1,12	15,7	0,069	1,54	22,2	0,136	0,0737	5,41
0,076	1,44	18,9	0,070	1,99	28,4	0,140	1,236	8,61

Tabelas 12,13 e 14: Dados das isotermas de adsorção do glifosato em argilas mono iônica de Cálcio em diferentes condições de pH e temperatura.

Tabela 12: Arg-Ca pH= 3,0 e T= 25 °C			Tabela 13: Arg-Ca pH= 3,0 e T= 40 °C			Tabela 14: Arg-Ca pH= 6,5 e T= 25 °C		
N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}	N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}	N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}
0,009	0,15	16,4	0,009	0,19	21,1	0,019	0,118	6,20
0,013	0,24	18,2	0,012	0,28	23,9	0,022	0,150	6,84
0,018	0,35	19,9	0,015	0,40	26,1	0,031	0,190	6,24
0,025	0,55	22,1	0,020	0,64	31,2	0,044	0,301	6,84
0,028	0,81	29,5	0,023	0,91	39,4	0,060	0,485	8,05
0,032	1,36	42,6	0,028	1,47	53,4	0,080	0,808	10,08
0,033	1,92	58,5	0,028	2,02	71,5	0,091	1,246	13,73
0,034	2,52	74,8	0,028	2,61	93,3	0,095	1,800	18,94

Tabelas 15,16 e 17 Dados das isotermas de adsorção do glifosato em argilas mono iônica de Cobre em diferentes condições de pH e temperatura

Tabela 15: Arg-Cu pH= 3,0 e T= 25 °C			Tabela 16: Arg-Cu pH= 3,0 e T= 40 °C			Tabela 17: Arg-Cu pH= 6,5 e T= 25 °C		
N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}	N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}	N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}
0,006	0,05	7,80	0,011	0,16	14,3	0,025	0,015	0,60
0,013	0,11	8,10	0,016	0,23	13,9	0,033	0,020	0,62
0,018	0,16	9,00	0,023	0,32	14,1	0,042	0,028	0,68
0,027	0,26	9,40	0,032	0,50	15,4	0,068	0,059	0,86
0,039	0,40	10,3	0,043	0,65	15,0	0,099	0,101	1,03
0,052	0,54	10,5	0,060	1,10	18,3	0,135	0,161	1,20
0,072	0,88	12,2	0,075	1,55	20,1	0,167	0,363	2,18
0,089	1,25	14,1	0,077	2,04	26,6	0,179	0,832	4,66

Tabelas 18,19 e 20: Dados das isotermas de adsorção do glifosato em argilas mono iônica de Sódio em diferentes condições de pH e temperatura.

Tabela 18: Arg-Na pH= 3,0 e T= 25°C			Tabela 19: Arg-Na pH= 3,0 e T= 40°C			Tabela 20: Arg-Na pH= 6,5 e T= 25°C		
N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}	N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}	N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}
0,005	0,24	50,5	0,003	0,24	76,6	0,009	0,14	14,6
0,006	0,32	54,6	0,005	0,36	79,4	0,016	0,26	16,2
0,009	0,49	55,7	0,006	0,52	88,7	0,020	0,39	19,2
0,012	0,72	59,7	0,009	0,78	85,4	0,026	0,52	19,9
0,015	1,00	64,6	0,011	1,05	97,4	0,032	0,79	24,9
0,020	1,52	75,4	0,014	1,61	118,6	0,038	1,31	34,7

Tabelas 21,22 e 23: Dados das isotermas de adsorção do glifosato em argilas mono iônica de Zinco em diferentes condições de pH e temperatura.

Tabela 21: Arg-Zn pH= 3,0 e T= 25°C			Tabela 22: Arg-Zn pH= 3,0 e T= 40°C			Tabela 23: Arg-Zn pH= 6,5 e T= 25°C		
N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}	N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}	N_{ads}	C_{eq}	C_{eq}/N_{ads}
0,011	0,16	14,0	0,008	0,19	23,9	0,20	0,09	4,56
0,014	0,25	17,5	0,011	0,28	25,7	0,029	0,13	4,63
0,019	0,36	18,6	0,015	0,41	27,2	0,038	0,19	5,08
0,026	0,54	21,0	0,021	0,63	30,2	0,050	0,29	5,81
0,035	0,76	21,9	0,028	0,84	30,1	0,069	0,41	6,01
0,045	1,25	28,0	0,035	1,38	39,9	0,095	0,66	7,02
0,048	1,78	36,9	0,038	1,90	49,6	0,114	1,01	8,84
0,050	2,35	46,6	0,039	2,49	64,6	0,117	1,56	13,31

As figuras de 37 a 44 apresentam as isotermas de adsorção de glifosato nas argilas (Arg-Na, Arg-Ca, Arg-Zn, Arg-Cu e Arg-Al), variando-se o pH e a temperatura.

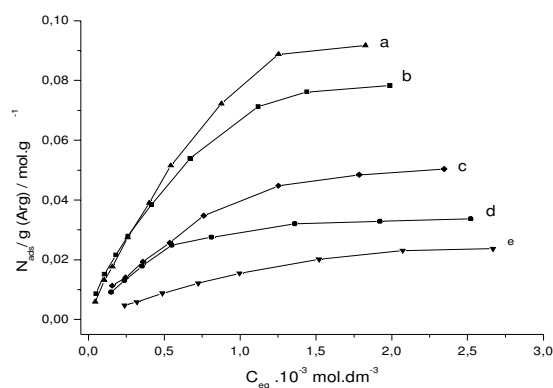


Figura 37: Isotermas de adsorção à 25°C, em pH 3,0 ; das argilas mono iônicas: Arg-Cu(a), Arg-Al(b), Arg-Zn(c), Arg-Ca(d) e Arg-Na(e).

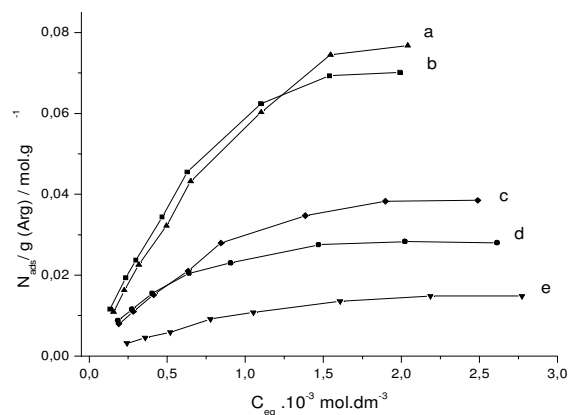


Figura 38: Isotermas de adsorção à 40 °C, em pH 3,0; das argilas monoîônicas: Arg-Cu(a), Arg-Al(b), Arg-Zn(c), Arg-Ca(d) e Arg-Na(e).

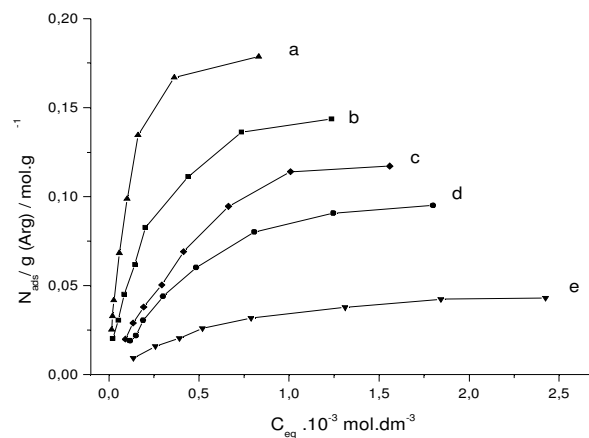


Figura 39: Isotermas de adsorção à 25 °C, em pH 6,5; das argilas monoîônicas: Arg-Cu(a), Arg-Al(b), Arg-Zn(c), Arg-Ca(d) e Arg-Na(e).

Observando-se os resultados das adsorções de glifosato nas diversas argilas, figuras 37 a 39, pode-se perceber que elas têm um formato que lembra o modelo de Langmuir.^[21,28] Também pode-se verificar que, como observou Mamy et al.^[56] para solos contendo cobre, há uma maior adsorção de glifosato pois ocorre forte complexação deste íons por glifosato. Entretanto é importante observar que no caso da argila de cobre, a interação entre esse íon e glifosato é tão pronunciada que o sobrenadante das adsorções revelam coloração azul, indicando que parte do cobre acabou por ser arrancado da argila pelo glifosato.

Para melhor interpretação dos resultados, nas figuras de 40 a 44, foram comparadas isotermas nas condições acima citadas, porém agora foi feito o comparativo por argila monoiônica.

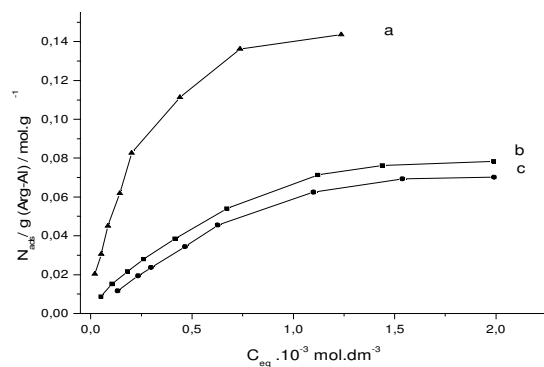


Figura 40: Argila monoiônica - Arg-Al; pH =6,5 e T=25 °C (a), pH=3,0 e T=25 °C (b) e pH=3,0 e T=40 °C (c)

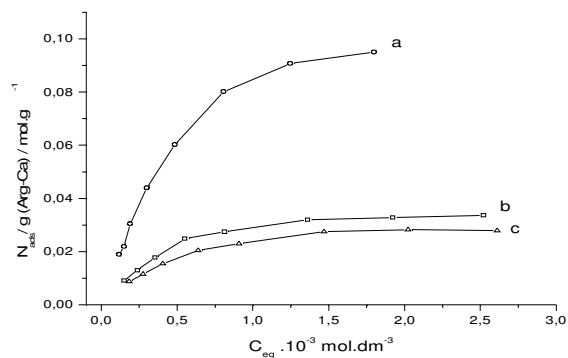


Figura 41: Argila monoiônica - Arg-Ca; pH =6,5 e T=25 °C (a), pH=3,0 e T=25 °C (b) e pH=3,0 e T=40 °C (c)

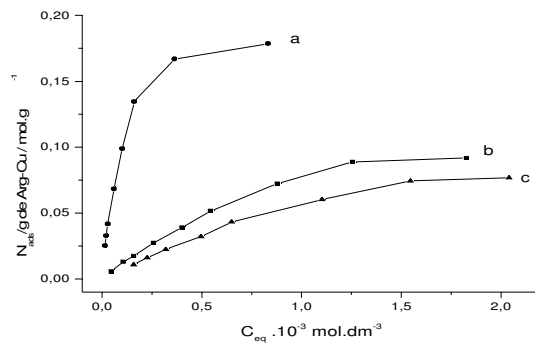


Figura 42: Argila monoiônica - Arg-Cu; pH =6,5 e T=25 °C (a), pH=3,0 e T=25 °C (b) e pH=3,0 e T=40 °C (c)

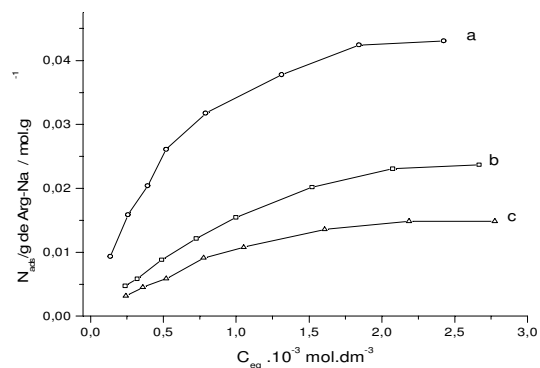


Figura 43: Argila monoiónica - Arg-Na; pH =6,5 e T=25 °C (a), pH=3,0 e T=25 °C (b) e pH=3,0 e T=40 °C (c)

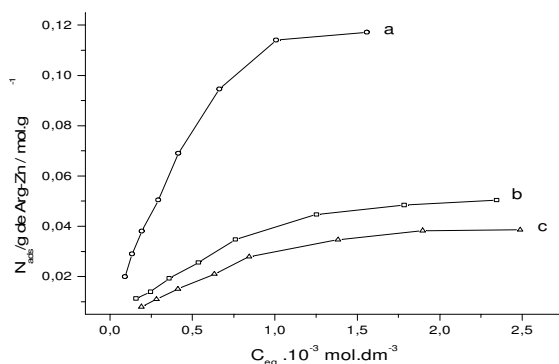


Figura 44: Argila monoiónica - Arg-Zn; pH =6,5 e T=25 °C (a), pH=3,0 e T=25 °C (b) e pH=3,0 e T=40 °C (c)

O modelo de Langmuir considera a formação de uma monocamada sobre a superfície pela a interação da superfície adsorvente, composta de sítios de adsorção, sendo que cada entidade do adsorvato interage com somente um sitio por vez. [33] Considera-se neste modelo que a concentração do adsorvato na solução, exceto na região próxima à superfície, tem sempre um único valor. [54]

Para soluções muito diluídas, como é o caso deste trabalho, os coeficientes de atividade e fração em mol do solvente estão muito próximos da unidade, portanto as equações que foram desenvolvidas para os sistemas de dois componentes reduzem-se à equação do tipo Langmuir:

$$\frac{C_{eq}}{N_{ads}} = [N_s (K - 1)]^{-1} + \frac{C_{eq}}{N_s} \quad (\text{equação 7})$$

onde: C_{eq} é concentração soluto na solução em equilíbrio; N_{ads} é a quantidade em mol de soluto adsorvido em cada ponto da isoterma de adsorção e N_s o número de sítios ativos na superfície, por massa de sólido, necessários para formar a monocamada e K é uma constante que leva em conta a constante de equilíbrio termodinâmica.

Das isotermas de adsorção linearizadas, obtêm-se os coeficientes angular e linear das retas, o número de sítios ativos (N_s) e a constante (K) para a adsorção.

Abaixo, nas figuras 45 a 49, estão apresentadas as linearizações das isotermas de adsorção das argilas monoiônicas (Arg-Al, Arg-Ca, Arg-Cu, Arg-Na e Arg-Zn) em pH 3,0 à temperatura de 25 °C.

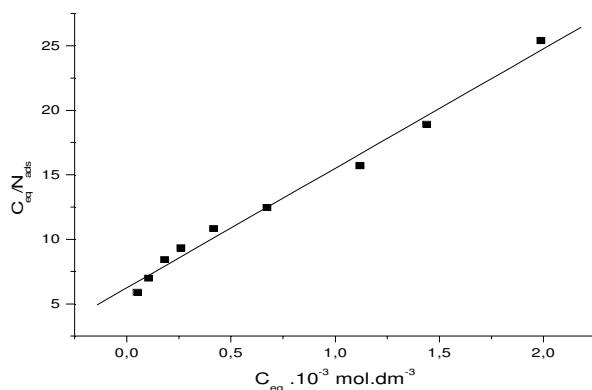


Figura 45: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 3,0 na Arg-Al

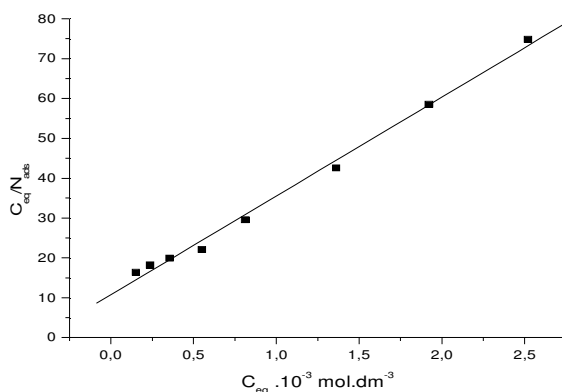


Figura 46: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 3,0 na Arg-Ca

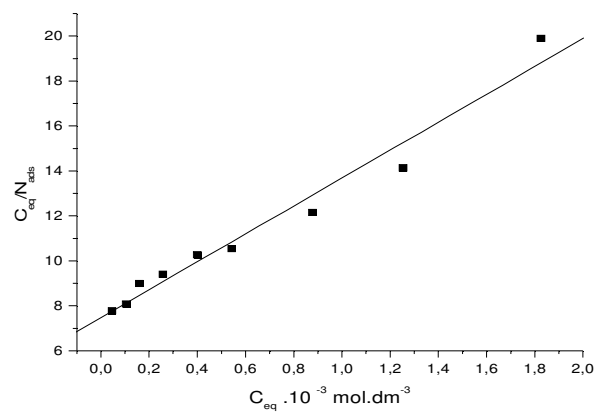


Figura 47: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 3,0 na Arg-Cu

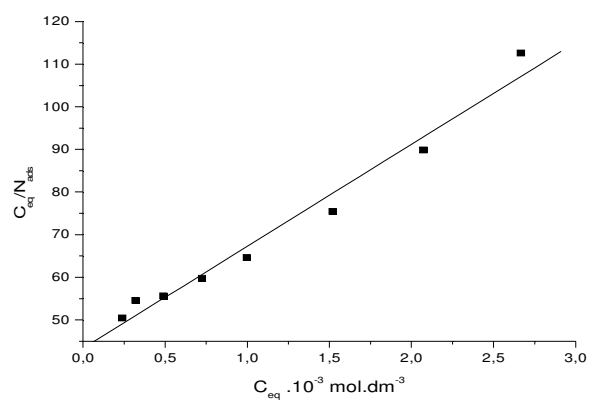


Figura 48: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 3,0 na Arg-Na

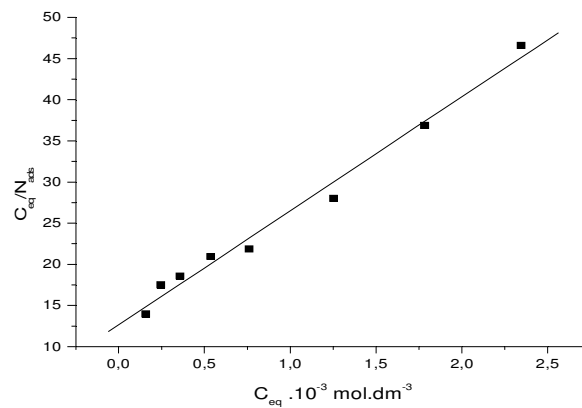


Figura 49: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 3,0 na Arg-Zn

Abaixo, nas figuras 50 a 54, são apresentadas as linearizações das isotermas de adsorção das argilas monoiônicas (Arg-Al, Arg-Ca, Arg-Cu, Arg-Na e Arg-Zn) em pH 3,0 à temperatura de 40 °C

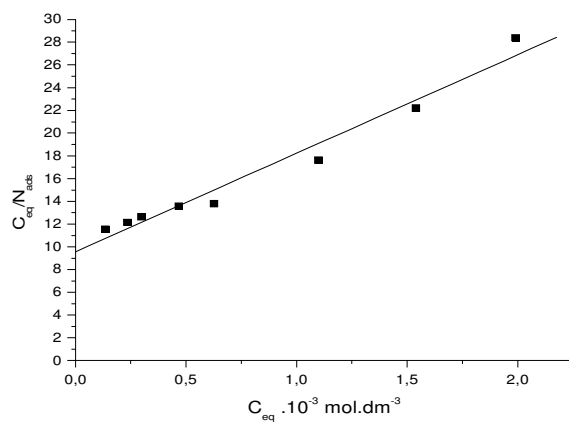


Figura 50: Linearização da isoterma a 40 °C, e pH 3,0 na Arg-Al

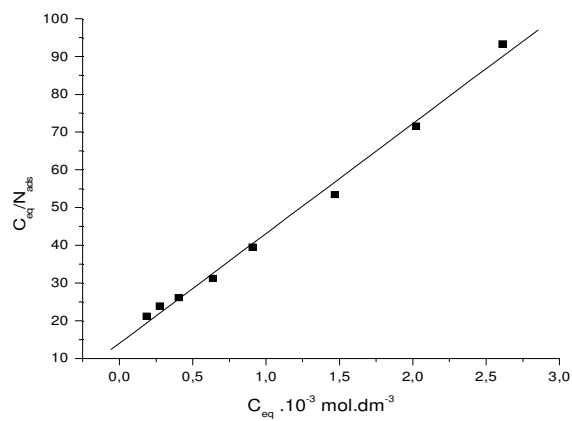


Figura 51: Linearização da isoterma a 40 °C, e pH 3,0 na Arg-Ca

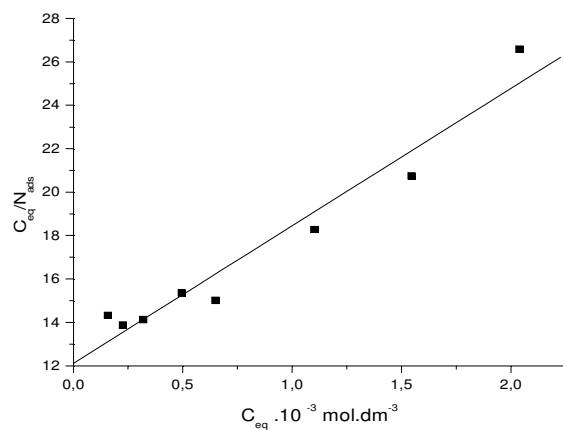


Figura 52: Linearização da isoterma a 40 °C, e pH 3,0 na Arg-Cu

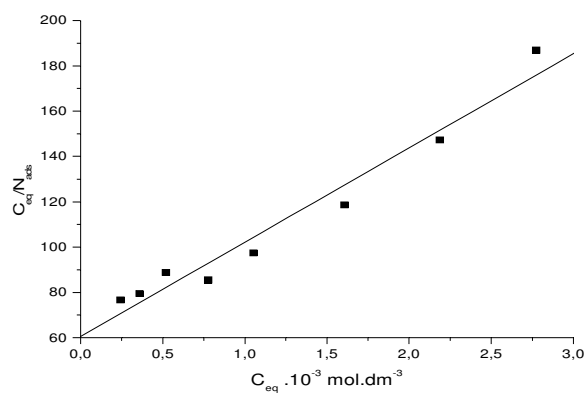


Figura 53: Linearização da isoterma a 40 °C, e pH 3,0 na Arg-Na

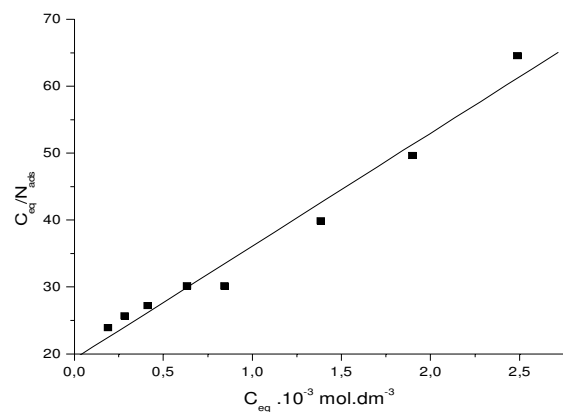


Figura 54: Linearização da isoterma a 40 °C, e pH 3,0 na Arg-Zn

Abaixo, nas figuras 55 a 59, são apresentadas as linearizações das isotermas de adsorção das argilas monoiônicas (Arg-Al, Arg-Ca, Arg-Cu, Arg-Na e Arg-Zn) em pH 6,5 à temperatura de 25 °C

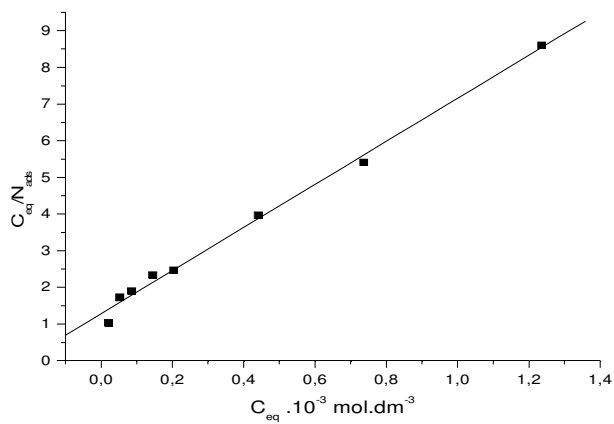


Figura 55: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 6,5 na Arg-Al

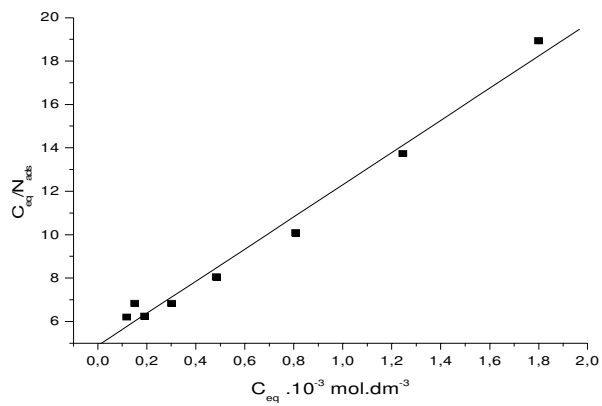


Figura 56: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 6,5 na Arg-Ca

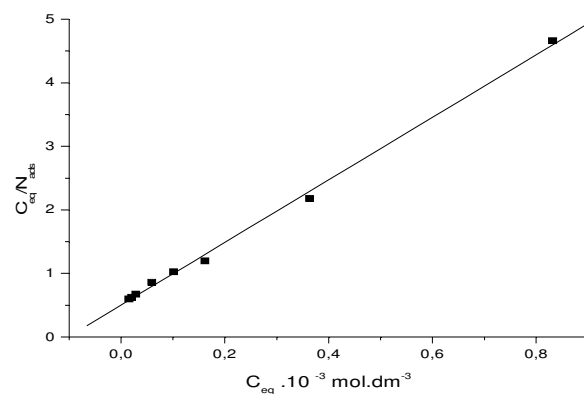


Figura 57: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 6,5 na Arg-Cu

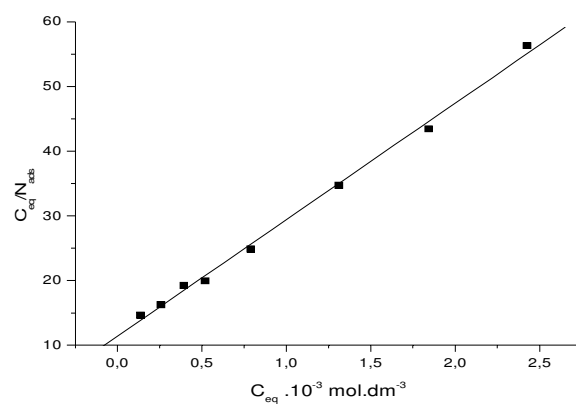


Figura 58: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 6,5 na Arg-Na

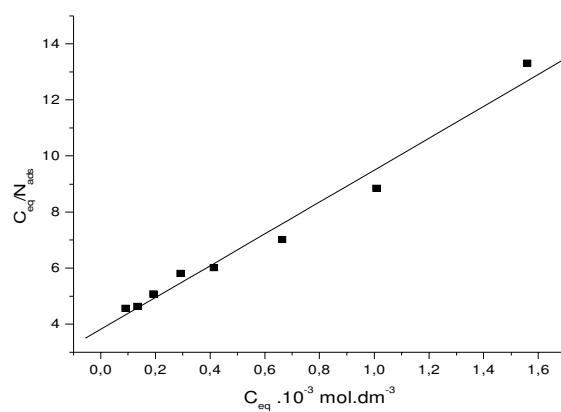


Figura 59: Linearização da isoterma a 25 °C, e pH 6,5 na Arg-Zn

Fazendo-se um ajuste linear, os valores encontrados para N_s e para K , para cada isoterma estão apresentados nas tabelas 24, 25 e 26 que resumem os vários resultados obtidos:

Tabela 24: Resultados obtidos para as diferentes argilas estudadas em pH=3,0 e a 25 °C.

Grandeza	Arg-Na	Arg-Ca	Arg-Zn	Arg-Cu	Arg-Al
N_s	0,042±0,002	0,040±0,004	0,07±0,01	0,16±0,02	0,11±0,01
K	1,55±0,005	3,32±0,03	2,10±0,01	1,83±0,01	2,48±0,02

Tabela 25: Resultados obtidos para as diferentes argilas estudadas em pH=3,0 e a 40 °C.

Grandeza	Arg-Na	Arg-Ca	Arg-Zn	Arg-Cu	Arg-Al
N_s	0,024±0,001	0,034±0,003	0,06±0,01	0,16±0,01	0,165±0,01
K	1,69±0,005	3,10±0,02	1,88±0,01	1,52±0,03	1,91±0,01

Tabela 26: Resultados obtidos para as diferentes argilas estudadas em pH=6,5 e a 25 °C.

Grandeza	Arg-Na	Arg-Ca	Arg-Zn	Arg-Cu	Arg-Al
N_s	0,056±0,005	0,14±0,01	0,18±0,01	0,20±0,01	0,17±0,02
K	2,57±0,02	2,52±0,02	2,49±0,02	10,8±0,2	6,60±0,03

O pH influencia a adsorção do glifosato ^[37,52,53,56]. McConnell et al. propuseram que a adsorção do glifosato em argila geralmente diminui ao se aumentar o pH devido ao aparecimento de cargas negativas em sua molécula ^[6]. Ao se comparar o N_{ads} das diferentes argilas modificadas, em função do pH, observa-se um aumento da adsorção, quando se eleva o valor do pH.

A provável causa deste fato é que os cátions na argila têm sua carga parcialmente neutralizada pelas cargas negativas originais da argila e por moléculas de água de solvatação. O glifosato pode interagir com esses íons e deslocar moléculas de água que fazem a solvatação. Para valores mais altos de pH o glifosato encontra-se mais desprotonado e sua interação com o sítio ácido fica facilitada. Poder-se-ia pensar numa acentuação dessa tendência com a subida do pH, entretanto, não se pode esquecer que

o OH^- também tem interação com esses íons trocáveis e, dessa forma, um aumento de pH acima de 7,0 faz com que a concorrência desses OH^- pela superfície ácida da argila dificulte a interação do glifosato com a superfície.

Um outro aspecto interessante, anteriormente citado, é alta capacidade complexante do glifosato pelos íons usados nesse trabalho, exceto o Na^+ . Nenhum estudo específico sobre a lixiviação dos íons trocados no meio contendo glifosato foi realizado nesse trabalho, entretanto, devido à cor do íon cobre complexado por glifosato, esse fato, especificamente para o caso do cobre, pode ser observado. Assim poder-se-ia, até, falar em mecanismo duplo de adsorção e troca iônica para o que estamos denominando de adsorção de glifosato.

Morillo e colaboradores ^[15], citaram a formação do complexo cobre-glifosato e estudaram a interação em função da razão molar entre estas duas substâncias, mostrando que na concentração de $2,0 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$, a concentração da espécie protonada do glifosato representa 37,6%, evidenciando que a presença de cobre aumenta a adsorção. Neste mesmo trabalho^[14], ao realizar a adsorção/desorção do glifosato, em montimorilonita contendo diferentes metais (Ca e Mg), verificaram que, em presença de cobre ocorre menor adsorção do glifosato devido à formação do complexo. Entretanto, como verificado por Glass^[14], o glifosato forma complexos com outros metais, por exemplo o ferro (III) e cádmio (II), e que a formação do complexo reduz a degradação do glifosato.

Uma outra influência que se pode notar com os dados obtidos por este trabalho, é a mudança da adsorção em função da temperatura, apesar deste assunto ter pouca ênfase na literatura. Comparando-se as isotermas a diferentes temperaturas, podemos perceber claramente que a parte inicial da isoterma é pouco inclinada, mostrando pouca superfície adsorvente livre. Nas figuras 40 a 44, quando se compara os valores de N_{ads} em função da temperatura, conforme se observa na literatura^[40], nota-se a diminuição da adsorção com o aumento da temperatura, o que caracteriza a possível natureza endotérmica da adsorção.

$$N_{ads} \text{ à } 25^\circ\text{C} > N_{ads} \text{ à } 40^\circ\text{C}$$

TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS

O estudo da interação entre glifosato argilas e solos é bastante vasto na literatura. O interesse principal nesses trabalhos, do ponto de vista prático, geralmente se concentra na verificação da biodisponibilidade desse defensivo relativamente ao meio em que se encontra. O fato da molécula do glifosato apresentar vários pontos de possíveis coordenações, centros básicos de natureza diversa, aguça a imaginação dos pesquisadores sobre esse fato, levando-os a acreditar que a resolução de aspectos fundamentais dessa coordenação poderia explicar, por exemplo, porque a presença do íon cobre II no solo faz com que a adsorção do glifosato pelo solo seja modificada^[18].

De maneira geral, os dados da literatura são bem confusos ao tratar do equilíbrio envolvendo a molécula do glifosato. Todos os estudos, sem exceção, tratam desses equilíbrios em solução aquosa, já que é em meio aquoso que a aplicação do glifosato faz sentido. **Por que fica mais retido no solo? Por que se decompõe mais dificilmente no solo? Por que é menos absorvido pelas plantas em determinadas condições? O que o leva a ser arrastado em maior escala pela água pluvial?** São as perguntas freqüentes que se deseja responder, tentativamente por argumentos na formação de complexos com alguns íons presentes nos solos.

Da mesma forma, chama à atenção a possibilidade de se investigar essas, na tentativa de agregar dados novos à discussão ambiental e assim contribuir na elucidação dos fatos observáveis. Afinal, o glifosato é um dos herbicidas mais consumidos no mundo todo. Seu potencial de ação contra ervas daninhas e também os problemas ambientais oriundos desse uso elevado, devem ser objetos de apreensão e investigação.

A observação da literatura mostra que poucas informações sobre energia da interação entre o glifosato e íons metálicos estão disponíveis.^[8] Dessa forma esse trabalho se propunha a contribuir de forma singela para esse debate, por isso resolveu-se investigar a interação entre glifosato e uma argila brasileira, contendo alguns íons específicos como cátions trocáveis. Dessa forma, como visto anteriormente, uma montmorilonita monoîônica em íons Na^+ , Cu^{2+} , Al^{3+} e Zn^{2+} foi estudada em relação à adsorção de glifosato em meio aquoso.

Os estudos de adsorção por métodos calorimétricos visam à obtenção das Isotermas calorimétricas diferenciais, além da obtenção das Isotermas quantitativas. Nas isotermas calorimétricas, a quantidade adsorvida para cada dose introduzida na cela de

reação é medida ao mesmo tempo da evolução da energia de adsorção, possibilitando acompanhar a variação de energia de adsorção por mol de moléculas adsorvidas em função da concentração do titulante.

O estudo da energética dos processos de adsorção pela calorimetria pode revelar muito mais detalhes do processo de adsorção, além de não precisar de modelos matemáticos para a interpretação dos resultados experimentais, já que se trata de uma medida direta da energia.

Para se estudar calorimetricamente qualquer sistema químico, físico ou biológico, a calorimetria de adsorção pode ser realizada de diversas formas ou conduzida nos mais diversos tipos de calorímetros. Para isto, podem ser utilizados procedimentos em batelada ou em fluxo, processos que simulam situações em que se podem verificar adsorções reversíveis ou irreversíveis.

Os experimentos em batelada costumam ser realizados como processos convencionais de titulação. Para o caso de adsorções sólido/solução, o adsorvente está em suspensão em uma solução titulante em um solvente adequado, geralmente é mesmo solvente contido dentro da cela calorimétrica onde se encontra o sólido. A solução do adsorvato, de concentração conhecida e contida em uma bureta, é adicionada em doses de volume ou massa conhecida. O efeito térmico de cada dose do experimento é registrado. Geralmente, esses processos não permitem a determinação direta da quantidade de soluto adsorvida, ou devido ao pequeno volume do sistema reacional (microcalorímetros) ou devido a perturbações que podem comprometer a qualidade dos dados experimentais e nesses casos, um experimento à parte deve ser realizado para se conhecer as quantidades envolvidas na titulação calorimétrica.

No caso aqui específico, a técnica da titulação ponto a ponto foi utilizada, porém a quantidade de glifosato adsorvido em cada ponto da titulação, seria obtida pelas isotermas de adsorção quantitativas, já discutidas.

Um aspecto fundamental nas titulações calorimétricas é encontrar as melhores condições de medida. O procedimento experimental da titulação permite variar condições como: volume do líquido no vaso de reação, massa do adsorvente, concentração do adsorvato, volume e velocidade de adição do titulante, tempo de estabilização após a adição, sensibilidade de medida do sinal do calorímetro, velocidade de agitação da suspensão do adsorvente, tipo de cela de reação utilizada (material e tamanho) etc. Assim, quando um sistema novo está sob investigação, todas essas variáveis

experimentais devem ser exploradas, já que o que se deseja é que a adsorção ocorra em doses, o menor possível, que o efeito térmico seja mensurável e que a determinação quantitativa da adsorção seja acessível experimentalmente.

No caso das argilas, um outro “complicador” é a água. Como solvente naturalmente associado ao uso do glifosato, a água é o meio preferido para se estudar interações de argilas e solos com os mais diversos materiais. No entanto, a alta capacidade de interação entre a água e esses materiais, promove uma competição “desleal” com a substância que será adsorvida. Ao efetuar a adsorção, essa molécula de adsorvato tem que se “desvencilhar” das moléculas de água que a rodeiam (a substância é solúvel em água), deve afastar as moléculas de água que solvatam o adsorvente (no caso a argila) para, só então, interagir com a superfície do adsorvente.

Os dois processos competitivos de afastamento da água são endotérmicos, enquanto que a adsorção é exotérmica. Dessa forma o resultado líquido de energia que se observa, é uma resultante desses três processos. Geralmente, em água, a resultante é muito pequena, o que dificulta largamente a obtenção de resultados de boa qualidade.

No caso do presente estudo, procuramos levantar as condições de análise calorimétrica mais favorável. Após muitas tentativas o que se conseguiu foi a utilização de cerca de 100 mg de argila, suspensos em 2 mL de água e adições de 20 uL de uma solução saturada de glifosato em água (12 g dm^{-3}). Nessas condições, os dados obtidos estão representados na figura 60.

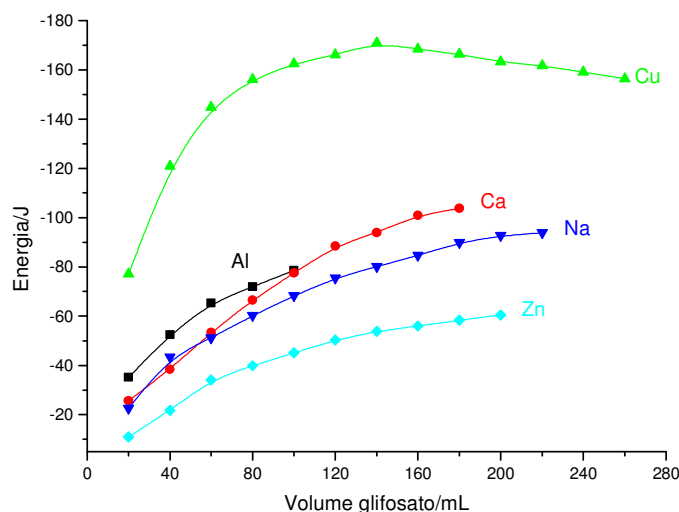


Figura 60- Curvas de titulação calorimétrica de montmorilonitas monoînicas por glifosato em solução aquosa.

É importante observar que os dados não estão tratados na sua forma final, qual seja, valores de entalpia por mol de glifosato adsorvido (ordenadas) em função da concentração de equilíbrio de glifosato (abscissas). Isso ocorreu devido a vários fatores experimentais, entretanto o principal deles se refere às condições de obtenção de uma isoterma quantitativa que pudesse permitir o tratamento de dados de uma forma mais completa. Assim, como na calorimetria foram necessários cerca de 100 mg de material para 2 mL de suspensão, na construção da isoterma, dever-se-ia manter essa proporção.

No entanto, a análise dos sobrenadantes das isotermas requer a centrifugação do material particulado e também um volume maior que 2 mL. Por outro lado, as isotermas têm cerca de 10 pontos, todos em triplicata, e essa sistemática implicaria no uso de cerca de 6 gramas de cada argila monoiônica, quantidade muito maior do que foi utilizada na realização de todo o trabalho. A preparação de novas amostras é possível, entretanto, em estudos de adsorção o recomendável é ter uma única amostra preparada, para que os resultados possam ser comparados.

Pelo fato de que a molécula do glifosato apresenta vários pontos de interação, as variáveis de estudo têm que ser bem controladas. Conforme mostra a literatura, a simples mudança de concentração de um íon em solução, onde se está estudando a interação, pode levar a resultados bem diferentes, já que outros fatores podem sair de controle.

Em relação aos dados obtidos na titulação calorimétrica, a melhor discussão que pode ser feita, diz respeito à natureza do efeito térmico. Em todos os casos se observam efeitos exotérmicos e, se a análise anterior for a única possível, a coordenação do glifosato à superfície das argilas, processo exotérmico, superam os efeitos endotérmicos da dessolvatação da superfície da argila e da molécula do glifosato na solução. De posse desses dados, a pergunta que surgiu foi: **qual é a real contribuição do íon trocado e do resto da superfície na energética dessa interação?**

É importante ressaltar que a presente discussão baseia-se simplesmente nos valores de energia observados na titulação e não em valores de entalpia de adsorção por mol de glifosato, o que seria desejável. Como os valores para as diversas argilas são muito próximos entre si (curvas são quase coincidentes) com exceção do cobre, ficou a dúvida sobre cada contribuição nesse efeito energético.

Para complicar um pouco mais o estudo, observamos que o sobrenadante da argila de cobre, após a titulação, apresentava-se ligeiramente azulado, indicando que parte do

íon cobre trocado na argila havia sido substituído. **Isso teria acontecido com os outros íons?**

Como muitas questões se abriam em torno dessas informações, houvesmos por bem investigar a interação entre o glifosato e os íons em meio homogêneo, como forma de iniciar por algo mais simples do ponto de vista químico. Nessa altura, todo o trabalho anteriormente descrito já estava realizado e não se dispunha, mais, de amostras de argila. Isso contribui para optarmos por esse estudo preliminar da energética da interação glifosato- íons em meio homogêneo.

Dessa forma procederam-se algumas titulações em meio homogêneo entre glifosato e os íons de Na, Al, Ca e Cu. Escolhemos manter o meio ácido, com pH em torno de 3,0, um valor próximo ao pH do glifosato em água. Novamente foi utilizada uma solução saturada em glifosato (12 g dm^{-3}) para titular 2 mL de solução de cada um dos íons na concentração de $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Em todas as titulações o volume de titulante em cada ponto da titulação foi idêntico ao usado para as argilas, 20 uL, obtendo-se os resultados abaixo:

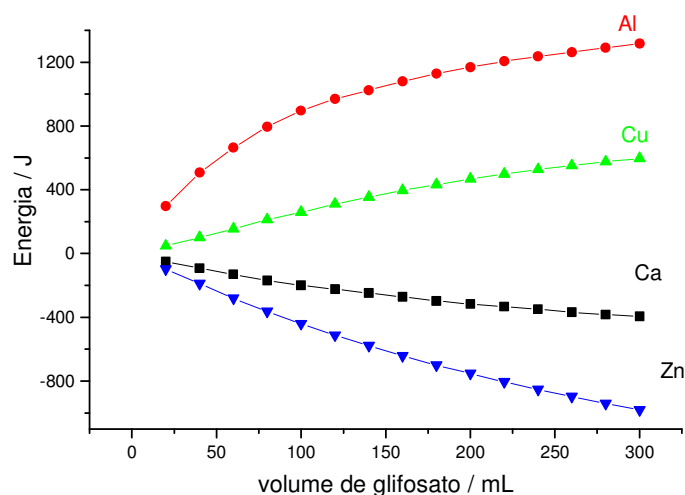


Figura 61- Curvas de titulação calorimétrica de alguns íons metálicos por glifosato em solução aquosa.

Observa-se que os processos com alumínio e cobre são endotérmicos e com cálcio e zinco exotérmicos. A literatura somente reporta resultados para as interações do glifosato com o íon Cu (II)^[8]. Nesse caso, embora não se tenham outras informações, contrariamente ao aqui observado, os autores relatam que o processo é endotérmico.

Como dito anteriormente, o fato do glifosato apresentar muitos pontos de coordenação: amino, carboxila e fosfato, leva a situações muito distintas, dependendo do pH, concentração das espécies etc. dessa forma, uma discussão mais aprofundada dos resultados até agora obtidos seria, no mínimo, imprudente.

Assim, pensamos que a investigação da energética da interação entre glifosato e argilas deva ser objeto de futuros trabalhos, concomitantemente ao mesmo estudo em meio homogêneo.

Em nossa opinião, o estudo aprofundado da energética da interação entre a argila e o glifosato, do ponto de vista energético é interessante, mas deverá consumir uma boa dose de trabalho. Pelo fato de ser uma molécula bem complexa, do ponto e vista de possíveis interações, o glifosato continua despertando atenção e “quebrando” intenções.

CONCLUSÕES

-Foi feita a modificação química da argila, inserindo-se os cátions Na^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , como cátions trocáveis, e o estudo da interação entre diferentes argilas e o glifosato.

-Por meio das isotermas foi possível verificar a diferença de comportamento das superfícies das argilas modificadas quimicamente, em relação à quantidade adsorvida de glifosato, a qual segue a ordem: $\text{Arg-Na} < \text{Arg-Ca} < \text{Arg-Zn} < \text{Arg-Al} < \text{Arg-Cu}$.

-Verificou-se que um aumento de temperatura desfavorece a adsorção de glifosato.

-Verificou-se que, com o aumento do pH de 3,0 para 6,5 há um aumento da adsorção de glifosato para todas as argilas.

-O glifosato em solução aquosa é adsorvido e troca ionicamente o íon cobre da argila, entretanto esse fato não foi investigado quantitativamente para esse caso e também de nenhuma forma para as outras argilas.

BIBLIOGRAFIA

- [1]- Li, F., Zhang, L., Evans, D.G., Forano, C., Duan, X.; *Thermochimica Acta*, 15, p.424 (2004)
- [2]- Maqueda, C.; Morillo, E. Undabeytia, T.; Martín, F.; *Chemosphere*, 37, p.1063 (1998)
- [3]- Gimsing, A.L.; Borggaars, O.L.; Sestoft, P.; *Environment Science Technology*, 38, p.1718 (2004)
- [4]- Ramstedt, M.; Norgren, C.; Sheals, J.; Shchukarev, A.; Sjöberg, S.; *Surface Interface Analytic*, 36, p.1074. (2004)
- [5]- McConnell, J. S.; Hossner, L. R.; *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 33, p.1075 (1985)
- [6]- McConnell, J.S.; Hossener, R.L.; *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 37, p.555 (1989)
- [7]- Roy, D. N.; Ronar, S. K.; Banerjee S.; Charles, D. A.; Thompson, D. G.; Prasad, Raj.; *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 37, p. 437 (1998)
- [8]-Daniele, P. G.; Stefano, C.; Prenesti, E.; Sammarto, S.; *Talanta*, 45, p.425 (1997)
- [9]- Dores, E.F.G.C.; Delamonica-Freire, E.M.; *Química Nova*, 24-1, p.27, (2001).
- [10]- Zhou, D.; Wang Y.; Cang, L.; Huo, X.; Luo, X.; *Chemosphere*, 58, p. 811 (2005)
- [11]- Barja, B.C.; Herszage, J.; Afonso, M.S.; *Polihedron*, 20, p.1821 (2001)
- [12]- Subramaniam, v.; Hoggard, P.E.; *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 36, p.1326 (1988)
- [13]- Coutinho, C.F.B.; E Mazo, L.H.; *Química Nova*, 28-6, p.1038 (2005)
- [14]- Glass, R.L.; *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 32, p.1249 (1984)
- [15]-Morillo, E.; Undabeytia, T.; e Maqueda, C.; *Environment Science Technology*, 31, p.3588 (1997)
- [16]- Paschevskaya, N.V.; Bolotin, S.N.; Sklyar, A.A.; Trudnikova, N.M.; Bukov, N.N.; Panyushkin, V.T.; *Journal. Molecular Liquids*, 126, p.89 (2006)
- [17]-Morillo, E.; T. Undabeytia, T.; Maqueda, C.; Ramos, A.; *Chemosphere*, 57, p.265 (2004).
- [18]- Undabeytia, T.; Morillo, E.; Maqueda, C.; *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 50, p.1918 (2002)
- [19]- Araújo, A.S.F. "*Biodegradação, extração e análise de glifosato em dois tipos de solos*", Dissertação de Mestrado, ESALQ, Piracicaba, 2002.
- [20]- Alexander, M.; "*Introduction to soil microbiology*", 2.ed., Ed. John Wiley, New York (1977)
- [21]- Reis Jr. A.S.; "*Termoquímica da interação de algumas bases de Lewis com argilas modificadas química e termicamente*", Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas (1992)
- [22]- Perrin-Ganier, C.; Schiavon, M.; Portal, J.M.; *Weed Research*, 35-2, p.257, (1995)
- [23]- Oliveira, L.A.C.; Rios, R.V.A.; Fabris, J.D.; Lago R.M.; *Journal of Chemical Education*, 81, p. 248 (2004)
- [24]- Souza, S.P.; "*Tecnologia de Argilas*" Ed. Blucher Ltda. Vol. I São Paulo (1975)
- [25]- Chagas, A.P.; "*Argilas as essências da Terra*" Ed. Moderna, São Paulo (1996)
- [26]- Grim, R.E.; "*Clay Mineralogy*", Ed. McGraw Hill. , New York (1968)
- [27]- Van Ophen, H; "*An introduction to clay colloid chemistry*" Ed. John Wiley, New York (1997)

- [28]-Souza Filho, A.; “*Termoquímica da interação de piridina com argila modificada quimicamente*”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas (1998)
- [29]- Amorim, L.V.; Viana, J.D.; Farias, K.V.; Barbosa, M.I.R. e Ferreria, H.C.; *Matéria*, 11-1, p.30 (2006)
- [30]- Costa Filho, A.P.; Gomes, A.S. e Lucas, E.F.; *Polimeros*, 15, p.3 (2005)
- [31]- Dixon, J.R.; *Applied Clay Science*, 5, p.489 (1991)
- [32]- Lázio, P.; *Science*, 235, p.1473 (1987)
- [33]- Helsen, J. A.; *Journal of Chemical Education*, 59, p.1063 (1982)
- [34]- Ciola, R.; “*Fundamentos da Catálise*”, 1ª Ed., EDUSP. São Paulo (1981)
- [35]- Rouquerol, J.; *ThermochimicaActa*, 96, p.377, (1986)
- [36]- GLASS, R.L.; *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 35, p. 497, (1987)
- [37]- Giles, C.H; Smith, D.; *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, p.755 (1974)
- [38]- Santos, M.R.M.C.; “*Imobilização de uréia, metil uréia e 1,3-dimetil uréia sobre sílica gel*”. Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas. (1992)
- [39]- Everett, D.H.; *Trans. Faraday. Society*, 60, p.1803 (1964)
- [40]- Alcântara, E.F.C.; “*Acetilacetona, diacetamida e n-(2-piridil)-acetamida imobilizadas na superfície de sílica gel – preparação, caracterização, adsorção, termoquímica e espectroscopia de complexos suportados*”, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas (1993)
- [41]- Helsen, J. A.; *Journal of Chemical Education*, 59, p.1063 (1982)
- [42]- Shoval, S., Yariv, S., *Clays and Clays Minerals*, 27, p.29 (1979)
- [43]- Moniz, A.C.; Camargo, O.A.; Jorge, J.A.; Valadares, J.M.A.S.; “*Métodos de análise química mineralógica e física dos solos*”, Instituto Agronomico de Campinas (1986).
- [44]- Skoog, D.A., Holler, J.F., Timothy, H. A. “*Princípios de Análise Instrumental*”, 5ª Ed. (2002)
- [45]- Santana, H.; Toni, L.R.M.; Benetoli, L.O.B.; Zaia, C.T.B.V.; Rosa Jr. M.; Zaia, D.A.M.; , 136 p.738 (2006)
- [46]- Tiller, K.G.; Hodgson, J.F.; *Clays and Clay Minerals*, 9, p.393 (1962)
- [47]- Assumpção, R.M.V. e Morita T.; “*Manual de Soluções, Reagentes e Solventes. Padronização – Preparação – Purificação*” Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo (1968).
- [48]- Leyden, D.E.; *Spectroscopy*, 2, p.6 (1986)
- [49]- Maliska, A.M.; “*Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*” UFSC, LABMAT www.ufsc.br/labmat/mev.pdf
- [50]- Wadso, I., *Chemical Society Reviews*, 26, p.79 (1997).
- [51]- Mackenzie, R.C.; “*Differential Thermal Analysis*”, vol. 1, Academic Press, New York (1973).
- [52]- Banco de dados PCPDF WIN, Compilado por ICDP (International center for diffraction date).
- [53]- Jonge, H., Jonge, L.W., *Chemosphere*, 39, p.753 (1999)
- [54]- Bhaskara, L.B.; Nagaraja, P.; *Helvetica Chimica Acta*, 89, p.2686 (2006)
- [55]- Yu, Y.; Zhou, Q.X.; *Chemosphere*, 39, 753 (1999)
- [56]- Mamy, L., Barriuso, E.; *Chemosphere*, 61, p.844 (2005)
- [57]- Sheals, J., Sjoberg, S., Persson, P.; *Enironment Science Technology*, 36, p.3090 (2002)