UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Físico-Química

"Determinação de parâmetros termodinâmicos da interação entre o herbicida Glifosato e os íons Ca²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ e Al³⁺ em solução aquosa"

Dissertação de Mestrado

Aluno: Flavio Adriano Bastos

Orientador: Prof.º Dr. José de Alencar Simoni

Campinas - 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

B297d	 Bastos, Flavio Adriano. Determinação de parâmetros termodinâmicos da interação entre o herbicida glifosato e os íons Ca²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ e Al³⁺em solução aquosa / Flavio Adriano Bastos Campinas, SP: [s.n], 2010.
	Orientador: José de Alencar Simoni.
	Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	 Interação íon-glifosato. 2. Termodinâmica de interação. 3. Titulação calorimétrica. 4. Constantes de estabilidade. I. Simoni, José de Alencar. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Determination of thermodynamic parameters of interaction between the herbicide glyphosate and the ions Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Al³⁺ in aqueous solution

Palavras-chaves em inglês: Ion-glyphosate interaction, Interaction thermodynamic, Calorimetric titration, Stability constant

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: José de Alencar Simoni (orientador), Aécio Pereira Chagas (IQ-UNICAMP), José Roberto Guimarães (FEC-UNICAMP)

Data de defesa: 26/02/2010

DEDICATÓRIA

Cada página deste trabalho é inteiramente dedicada:

A todos aqueles que acreditaram em mim, em especial meus pais, minha avó Maria (*in memorian*) e minha esposa;

A minha filha Luana. Que isto lhe seja um incentivo a nunca desistir de lutar por seus objetivos;

AGRADECIMENTOS

Aos três maiores professores que tive: minha mãe Elza, meu pai Emílio e minha avó Maria (in memorian). Com eles, aprendi as lições mais importantes desta vida...

A minha esposa, pelas inúmeras vezes em que abriu mão de várias coisas pra ficar ao meu lado.

A toda minha família, que torceu por mim durante todo esse tempo.

Aos técnicos Egle, Regina, Nelson e Henrique e à Dona Alice, pelas incontáveis vezes em que me socorreram.

Ao professor Cajá: pelo voto de confiança, paciência, compreensão, apoio e amizade.

Ao professor Volpe pelas valiosas dicas do trabalho e pelas conversas de cunho não técnico, ainda mais valiosas.

Aos colegas de laboratório, em especial: Nilton, pela inestimável ajuda com as planilhas, Gabriel, pelo companheirismo, Ricardo, pelo apoio e à Andréia, pelas dicas preciosas.

À Bel e aos demais funcionários da CPG, pelo profissionalismo e pela prestatividade.

A Deus, por ter me presenteado com todas essas pessoas.

CURRÍCULO

Dados pessoais

Flávio Adriano Bastos 33 anos casado E-mail: <u>flavioab@yahoo.com.br</u> Currículo Lattes: http://lattes.cnpq.br/9010231260865720 Endereço: R. Domício Pacheco e Silva, 88 – Apto B-31 – Jd. Campos Elíseos – Campinas-SP

Experiência profissional pedagógica

• Unicamp: Participação do programa de estágio docente (PED), nível C, nas disciplinas:

→ "Química Analítica" (QA-112), sob a supervisão do Prof. Dr. Jarbas J. R. Rowhedder – 2° semestre/2009;

 \rightarrow "Química Inorgânica Experimental II" (QI-542) sob a supervisão da Gerente de ensino, Sra. Cláudia Martelli – 1° semestre/2009;

→ "Química Aplicada" (QF-053) sob a supervisão dos Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran - 2° semestre/2008;

- Liceu Salesiano Nossa Senhora Auxiliadora: Monitor educacional (Química) março a dezembro/2006;
- Cursinho pré-vestibular Herbert de Souza: Professor de Química em 2006;
- ICE Anglo Cosmópolis: Professor de Química em 2004;
- COC colégio e cursinho: Plantonista em 2003;

Experiência anterior

- Engelhard do Brasil: Controle de qualidade abril/2001 a abril/2003;
- Tecnol: Controle de qualidade setembro/1999 a novembro/2000;
- Plastipak Packaging do Brasil LTDA: Controle de qualidade fevereiro/1998 a maio/1999;

Formação acadêmica

- Mestre em Físico-Química UNICAMP conclusão em fevereiro de 2010;
- Licenciado em Química pela UNICAMP concluído em 2006;
- Técnico em plásticos pelo COTUCA concluído em 1997.

Organização de eventos

- VIII Semana da Química 2009;
- III Fórum de Pós-Graduação em Química 2009;

Trabalhos apresentados em congressos

- VI Congresso de Meio Ambiente da AUGM apresentação oral de trabalho (outubro/2009);
- VIII SIMPEQ Simpósio de Profissionais de Ensino de Química apresentação de painel (2008);

Trabalhos completos publicados em anais de congresso

 Bastos, F. A.; Simoni, José de Alencar. "Determinação da variação de entalpia da interação entre o herbicida Glifosato e os íons cobre, cálcio, zinco e alumínio em solução aquosa por titulação calorimétrica". VI Congresso de Meio Ambiente da AUGM, São Carlos. Anais de Eventos da UFSCar 2009, Volume 5.

Atividades extracurriculares

• Representante discente do departamento de Físico-Química da Unicamp (2009);

Informações adicionais

- Domínio de microinformática (Windows, OFFICE, Internet);
- Inglês: nível avançado de leitura, escrita e conversação;
- Espanhol: bom nível de leitura.

RESUMO

"DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA INTERAÇÃO ENTRE O HERBICIDA GLIFOSATO E OS ÍONS Ca²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ e Al³⁺ EM SOLUÇÃO AQUOSA."

Autor: Flavio Adriano Bastos Orientador: Prof. Dr. José de Alencar Simoni

Palavras-chave: Interação íon-Glifosato; Termodinâmica de interação; Constantes de estabilidade; Titulação calorimétrica.

Neste trabalho foram determinados os seguintes parâmetros termodinâmicos resultantes da interação entre o herbicida Glifosato e os íons cálcio, cobre, zinco e alumínio em solução aquosa: $\Delta_r H^{\theta}$, $\Delta_r S^{\theta} \in \Delta_r G^{\theta}$ de formação do complexo Glifosato-metal. Para tanto, usou-se a potenciometria e a calorimetria por titulação isotérmica (ITC). O tratamento dos dados foi realizado pelo Método das tangentes, onde parte-se do princípio que K_{eq} apresenta valores altos, o que faz com que cada adição de um dado reagente em outro (em excesso) transforme-se totalmente em produto. O valor de $\Delta_r H^{\theta}$ é determinado pelo do cálculo da tangente da curva, com volume tendendo a zero.

Estudos preliminares foram realizados a fim de se descobrir a melhor condição experimental para a determinação dos parâmetros em questão. Os resultados encontrados de variação de entalpia (kJ mol⁻¹), energia livre de Gibbs (kJ mol⁻¹) e variação de entropia (J mol⁻¹ K⁻¹), são, respectivamente, + 0,07±0,01, - 18,8±0,5, + 63,0±2, para o Ca²⁺; + 6,24±0,06, - 67,9±0,5, + 249, para o Cu²⁺; + 0,25±0,01, - 49,7±0,5, + 167±2, para o íon Zn²⁺ e + 6,84±0,45, - 78,2±0,5, + 285±2, para o Al³⁺.

ABSTRACT

"DETERMINATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF INTERACTION BETWEEN THE HERBICIDE GLYPHOSATE AND THE IONS CALCIUM, COPPER, ZINC AND ALUMINIUM IN AQUEOUS SOLUTION."

Author: Flavio Adriano Bastos Supervisor: Prof. Dr. José de Alencar Simoni

Keywords: Ion-Glyphosate interaction; Interaction thermodynamic; Calorimetric titration; Stability constant.

In this work were determinate the following resultant thermodynamics parameters to the interaction between the herbicide Glyphosate and the ions Ca²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Al³⁺, in aqueous solution: $\Delta_r H^o$, $\Delta_r S^o$ and $\Delta_r G^o$ to the metal-Glyphosate complex formation. For that, it have been used the potentiometric and the isothermal titration calorimetry (ITC). The data treatment was done by the "Tangent method", where it supposed that stability constant is very high and, through the plotting the somatory of experimental values of heat versus the volume of titrant, it calculated the angular coefficient of the straight. Preliminary investigations were made to found out the optimum condition to determinate the parameters in question. The results for enthalpy change (kJ mol⁻¹), Gibbs free energy (kJ mol⁻¹) and entropy change (J mol⁻¹ K⁻¹), were, respectively, + 0,07±0,01, - 18,8±0,5, + 63,0±2, to Ca²⁺; + 6,24±0,06, - 67,9±0,5, + 249±2, to Cu²⁺; + 0,25±0,01, - 49,7±0,5, + 167±2, to the Zn²⁺ e + 6,84 ± 0,45, - 78,2±5, + 285±2, to Al³⁺.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS x	i
ÍNDICE DE TABELAS xii	i
OBJETIVO01	1
1. INTRODUÇÃO	2
2. PARTE EXPERIMENTAL	8
2.1. PURIFICAÇÃO DO GLIFOSATO08	3
2.2. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES1	1
2.3. POTENCIOMETRIA	1
2.4. CALORIMETRIA POR TITULAÇÃO ISOTÉRMICA (LKB 2277) 12	2
2.5. CALORIMETRIA POR TITULAÇÃO ISOTÉRMICA (ITC)14	ł
2.6. TRATAMENTO DOS DADOS 18	3
MÉTODO DAS TANGENTES13	8
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES 20	0
3.1. POTENCIOMETRIA	0
3.2. CALORIMETRIA POR TITULAÇÃO ISOTÉRMICA (ITC) 26	5
4. CONCLUSÕES	1
5. BIBLIOGRAFIA	3
6. APÊNDICE	7

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do Glifosato	5
Figura 2: Formas do Glifosato em função do pKa0	7
Figura 3: Espectro de FT-IR do Glifosato (literatura)0	8
Figura 4: Espectro de FT-IR do Glifosato purificado em laboratório 0	9
Figura 5: Espectros sobrepostos de FT-IR do Glifosato	9
Figura 6: Esquema de funcionamento calorímetro de condução de energia 1	3
Figura 7: Esquema de funcionamento calorímetro VP-ITC	5
Figura 8: Aplicação do Método das tangentes para a reação Cu ²⁺ /Glifosato 1	9
Figura 9: Curvas de titulação potenciométricas de Glifosato, Glifosato/Cu ²⁺ e Cu ²⁺ po)r
NaOH2	0
Figura 10: Curvas de titulação potenciométricas de Glifosato, Glifosato/Al ³⁺ e Al ³⁺ po)r
NaOH2	0
Figura 11: Curvas das titulações potenciométricas de Glifosato, Glifosato/Ca ²⁺ e Ca ²⁺ po)r
NaOH	1
Figura 12: Curvas das titulações potenciométricas de Glifosato, Glifosato/Zn ²⁺ e Zn ²⁺ po)r
NaOH	1
Figura 13: Curvas das titulações potenciométricas de Glifosato e Glifosato/M ⁿ⁺ para cad	la
um dos íons por NaOH 22	2
Figura 14: Curvas comparativas de ITC de diluição de Cu ²⁺ para soluções com valore	2S
diferentes de pH	6
Figura 15: Curvas comparativas de ITC de diluição de Cu ²⁺ para soluções com valore	2S
iguais de pH 2'	7
Figura 16: Curvas comparativas de ITC de diluição de Cu ²⁺ para força iônica 23	8
Figura 17: Curvas comparativas de ITC de Glifosato por Cu ²⁺ para temperatura 28	8

Figura 18: Curvas comparativas de ITC de Glifosato por Cu^{2+} para intervalo de				
injeções				
Figura 19: Curvas comparativas de ITC de Glifosato por Cu ²⁺ para intervalo de injeções				
em escala expandida				
Figura 20: Curvas de ITC de Cu ²⁺ /Glifosato para diferentes concentrações de ambos os				
reagentes				
Figura 21: Curva de ITC Cu ²⁺ /Glifosato de: reação, diluição e resultante				
Figura 22: Resultados dos efeitos térmicos da titulação de Glifosato pelos íons Cu ²⁺ , Zn ²⁺ ,				
$Ca^{2+}e Al^{3+}$ medidos por ITC a 298,15 K, em pH = 2,00				
Figura 23: Diagrama de distribuição do complexo Cu ²⁺ /Gli				

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Condições experimentais de titulação potenciométricas com NaOH 12 Tabela 2: Relação das variáveis estudadas pela técnica da calorimetria por titulação Tabela 3: Valores de entalpia, em kJ mol⁻¹, da interação entre o Glifosato e os íons metálicos e de entalpia de hidratação dos íons em pH \approx 3.30 e Tabela 4: Valores de entalpia, em kJ mol⁻¹, da interação entre o Glifosato e os íons Cu²⁺, Tabela 5: Valores de entalpia, em kJ mol⁻¹, da interação entre o Glifosato e os íons Cu²⁺, Tabela 7: Valores de $\Delta_r H^{\theta}$, $\Delta_r G^{\theta} \in \Delta_r S^{\theta}$ calculados em pH $\approx 3,30$ a partir dos valores de Tabela 8: Valores de $\Delta_r H^{\theta}$, $\Delta_r G^{\theta} \in \Delta_r S^{\theta}$ calculados em pH $\approx 2,00$ a partir dos valores de

OBJETIVO

O presente estudo trata da determinação dos parâmetros termodinâmicos $\Delta_r H^{\theta}$, $\Delta_r S^{\theta} e \Delta_r G^{\theta}$ da interação entre o Glifosato e os íons Ca²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, e Al³⁺ em solução aquosa em pH e força iônica conhecidos e constantes, utilizando-se a calorimetria por titulação isotérmica.

1 - INTRODUÇÃO

A população mundial cresce rapidamente e com isso a necessidade de produção de alimentos torna-se cada vez mais objeto de preocupação da humanidade. Neste cenário, a agricultura tem merecido um papel de destaque na ciência, uma vez que o tema é vital para nossa sobrevivência. A aplicação de herbicidas foi um dos fatores que proporcionou a expansão das áreas cultivadas e a produção de alimentos. Nos últimos 40 anos, seu uso tem aumentado de forma considerável, uma vez que mesmo os inúmeros avanços tecnológicos ocorridos neste período não impediram o desenvolvimento de ervas daninhas no campo^[1]. Neste cenário, o Glifosato[®] [N-(fosfonometil) glicina], indiscutivelmente, é o mais importante deles, sendo atualmente o herbicida mais usado no mundo, em especial no Brasil, onde a atividade agrícola é bastante presente.

O Glifosato é o componente ativo organofosforado de muitos defensivos agrícolas ^[2, 3]. Sua ação herbicida foi descoberta em 1970 por um grupo de cientistas da empresa Monsanto e foi introduzido no mercado com este fim pela primeira vez em 1974. É um herbicida sistêmico, não-seletivo, pós-emergente, de fórmula empírica C₃H₈NO₅P e é usado tanto em áreas agrícolas quanto não agrícolas, como no caso do "Plano Colômbia", cujo objetivo era o de erradicar as inúmeras plantações de coca, matéria-prima utilizada na produção da cocaína, na Colômbia no ano de 2001^[4], borrifando-o sobre as inúmeras plantações de coca existentes naquele país.

Sua aplicação abrange numerosas culturas, como soja, cana-de-açúcar, cítricos, entre outras, sua formulação e forma de aplicação variam conforme o uso ^[5] e seu modo de ação consiste na inibição da atividade de enzimas, como a enolpiruvil shikimato-3-fosfato sintase, responsável pela síntese de alguns aminoácidos aromáticos da planta, como a fenilalanina, triptofano e tirosina. O Glifosato é absorvido através das folhas e se espalha por toda sua extensão, levando a planta à morte em poucos dias ou semanas ^[5, 6, 7]. Como esta enzima não é encontrada em mamíferos, aves, peixes, répteis e insetos, ela não tem

ação sobre esses animais. O herbicida é absorvido pelo tecido vivo e translocado, via floema, através da planta para raízes e rizomas. Por todas essas razões, somada a sua menor toxicidade em solo em relação a outros herbicidas ^[8], é hoje o produto mais utilizado no mundo, mesmo com descobrimento de espécies resistentes a ele ^[9-12]. Só no território brasileiro, seu consumo gira em torno de 100 mil toneladas por ano ^[13].

Quando aplicado no solo, a molécula de um herbicida pode passar pelos processos de sorção (retenção pelos colóides minerais e orgânicos) e dessorção (liberação para a solução do solo novamente). Também podem ser metabolizados a CO₂, H₂O e outros íons. Em solução, são absorvidas pelas plantas ou lixiviadas ou mesmo sofrem escorrimento superficial. Esses processos ocorrem ao mesmo tempo em intensidades diferentes, variando conforme propriedades do herbicida, do solo e de fatores climáticos. Quando ocorre a lixiviação, a molécula pode atingir camadas sub-superficiais do solo e até mesmo alcançar lençóis freáticos, causando sérios impactos ambientais. Em geral, quanto maior a capacidade de sorção, menos intenso é o processo de lixiviação, sendo a primeira diretamente proporcional à presença de íons como Fe^{2+} , $Fe^{3+} e Al^{3+[14]}$.

O destino do Glifosato é influenciado principalmente por fatores como pH, força iônica, concentração de fosfato no solo (devido à presença de fertilizantes) e cátions predominantes em solução ^[15, 16]. A fração orgânica do solo também pode influenciar, ainda que de forma secundária, a sorção em solos com baixos teores de óxidos de ferro e alumínio.

A combinação destes fatores é que vai definir tanto a produtividade quanto a fitotoxicidade deste herbicida (sabe-se, por exemplo, que sua fitotoxicidade aumenta em altos valores de pH). Não há, contudo, um consenso em relação aos mecanismos envolvidos nesses processos.

É indiscutível a importância de se desenvolver estudos mais detalhados dessa molécula, fato que se reflete na grande quantidade de publicações dando conta deste herbicida, sob os mais diversos aspectos, sendo o estudo de adsorção em argilas o assunto que apresenta maior oferta na literatura ^[14-16]. Estes trabalhos analisam o grau de adsorção do herbicida em diferentes solos e condições experimentais, como pH, concentração do Glifosato, quantidade de algum metal presente no solo, como o cobre, quantidade de fósforo presente, entre outros fatores. Nestes estudos, a molécula é estudada isoladamente ou na forma de complexos, normalmente com óxidos de metais.

São menos numerosos, porém não menos importantes, os trabalhos deste herbicida em soluções aquosas, até porque é desta forma que o mesmo é aplicado nas plantações. Nesse sentido, também se encontram artigos que tratam da formação de complexos do Glifosato com metais, especialmente os de transição, sendo o cobre e o ferro os mais contemplados entre eles ^[3, 7, 24-31]. Contrariamente, porém, não existe uma quantidade muito grande de artigos disponíveis na literatura cujo objeto de estudo seja a interação entre ele e os outros metais, como os estudados neste trabalho.

Os artigos, em geral, tratam de aspectos estruturais e dos diferentes tipos de ligação nos complexos metal:Glifosato, além da termodinâmica de equilíbrio em meio aquoso. Coutinho e Mazzo^[5] propõem que a complexação do Cu²⁺ por Glifosato, na proporção 1:1, se dá pela formação de dois anéis quelatos de cinco membros, orientados no plano equatorial, sendo que os sítios de coordenação ocupariam três das seis posições de um octaedro distorcido (distorção de Jahn-Teller), completando o octaedro, estariam três moléculas de água. De um lado, o Cu²⁺ se liga ao oxigênio do grupo fosfonato e, do outro pelo oxigênio do carboxilato, além de se ligar ao nitrogênio do grupo amina. Já Sheals *et al* ^[25] sugerem também a formação de dois anéis quelatos, porém, num plano equatorial, onde o Cu²⁺ estaria complexado através da amina e dos grupos carboxilatos e fosfonato, enquanto uma molécula de água ocuparia a quarta posição no plano equatorial. Por outro lado, Motekaitis e Martell ^[32] propõem que apenas os oxigênios do grupo fosfonato estão envolvidos na complexação do herbicida. McBride ^[33], por sua vez, discute uma coordenação alternativa, onde o cobre se coordenaria via amina e, pelo grupo fosfonato ou carboxilato, para formar apenas um anel quelato. O que se nota claramente, é que ainda

não existe consenso sobre as interações entre o Glifosato e os diversos metais com os quais ele pode interagir.

O Glifosato é um sólido branco, inodoro, de massa molar 169,7 g mol⁻¹, ponto de fusão 184,5 °C à pressão atmosférica e densidade 1,704 kg dm⁻³ à 20 °C. Nesta temperatura, sua solubilidade em água é de 20 g dm⁻³ e seu pH está em torno de 3,00, quando o mesmo se encontra na concentração de 1 10⁻³ mol L⁻¹. Seu nome se origina da junção das palavras "Gli" (de Glicina) e "fosato" (de fosfonato). Ele é um ácido orgânico fraco, consistindo de uma molécula de glicina com uma fosfonometila substituindo um átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio (Figura 1). No solo, essa substância é imobilizada e biodegradada, primeiramente ao ácido aminometil fosfônico (AMPA) e, finalmente, a CO_2 , PO_4^{-3-} e $NH_3^{[3, 38, 39]}$.



Figura 1: Fórmula estrutural do Glifosato

A existência dos grupos funcionais amina, ácido carboxílico e fosfato confere a essa molécula a capacidade de se coordenar a diferentes íons metálicos, formando complexos fortes, especialmente com metais de transição ^[6]. Isso é especialmente importante, dado o papel que esses metais desempenham no desenvolvimento das plantas, bem como dos animais, que delas se alimentam ou que, através da cadeia alimentar, dependem diretamente desse processo. Um exemplo é o caso do cobre, vital para as plantas. Se, por um lado, sua falta leva à clorose das folhas mais jovens, além de deixar a planta com baixa resistência ao ataque de bactérias, por outro, seu excesso pode trazer prejuízos como a necrose das folhas. Além desse uso como nutriente, o cobre, na forma de sulfato, é usado tanto como fungicida, onde, misturado à cal e à água, dá origem à calda bordalesa, como

também no controle de algas em ambiente aquático ^[34]. Na cidade de Valinhos, região de Campinas-SP, ele é bastante utilizado associado ao Glifosato (como fungicida) nas plantações de uva e figo, que movimentam a economia da cidade e da região. Todos estes exemplos corroboram o fato de que a presença deste íon na agricultura é de suma importância o que, de certa forma, justifica o maior número de estudos da interação desse íon com o Glifosato.

Uma das consequências da falta de zinco em seres humanos é o retardo no crescimento, às vezes acompanhada de um atraso na formação do esqueleto ^[35]. Também nas plantas é um micronutriente de fundamental importância ao seu crescimento. Tanto zinco como cálcio são capazes de formar complexos insolúveis com o Glifosato, o que implica diretamente na diminuição da eficácia da aplicação do mesmo, na presença do íon zinco, que tem como conseqüência direta a utilização de uma quantidade maior do produto na lavoura, levando a impactos ambientais mais pronunciados.

Uma das principais funções do cálcio é na estrutura da planta como integrante da parede celular e sua falta afeta particularmente os pontos de crescimento da raiz, sendo também indispensável para a germinação do grão de pólen e crescimento do tubo polínico, além de ser um regulador da hidratação do vegetal ^[36]. Assim, a presença concomitante de Glifosato e cálcio, em um mesmo ambiente, leva a um duplo efeito prejudicial á ação de ambas as espécies: cálcio e Glifosato.

Não menos importante é a presença do alumínio na agricultura. Tido como um dos grandes contaminantes do solo, o alumínio, em valores de pH abaixo de 5,5, é liberado e tende a se combinar com o cálcio, magnésio e fósforo, provocando o bloqueio destes minerais nas raízes, diminuindo assim suas respectivas absorções e causando, como conseqüência, sintomas de deficiência típicos de cada um desses íons ^[37]. Além disso, a alumínio também causa redução do sistema radicalar, diminuindo desta forma a absorção de água e de nutrientes, prejudicando seriamente seu crescimento.

A molécula de Glifosato, como qualquer derivado de aminoácido, possui caráter anfotérico e existe sob diferentes formas, conforme a faixa de pH em que se encontra (Figura 2):



Figura 2: Diferentes formas do Glifosato em função do pKa^[1]

O conhecimento dos valores das constantes de equilíbrio é importante em diversas áreas, entre elas, no desenvolvimento de novos processos de análise, estudo cinético de reação em solução, avaliação de interações entre íons metálicos e ligantes, que é um dos objetivos deste trabalho. Entender o comportamento deste herbicida no solo e nas plantas requer informações como as que se pretende obter neste estudo. O conhecimento de parâmetros termodinâmicos como $\Delta_r H^{\theta}$, $K_{eq} e \Delta_r G^{\theta}$ são importantes no estabelecimento da força e da afinidade para as possíveis interações do Glifosato com outras espécies químicas, constituindo-se, consequentemente, numa ferramenta fundamental na investigação da biodisponibilidade, estabilidade e lixiviação, que é a principal forma de transporte no solo de moléculas não-voláteis e solúveis e água ^[19], como esse herbicida, no meio ambiente.

Dentre as técnicas utilizadas para tais fins, destaca-se a calorimetria por titulação isotérmica, ITC (isothermal titration calorimetry). Ela permite a determinação simultânea

da variação de entalpia e da constante de equilíbrio em um único experimento de titulação ^[40]. Em essência, o que se faz, é adicionar pequenas alíquotas, de volumes conhecidos, de uma solução (titulante) em outra (titulado) dentro do vaso calorimétrico e medir a energia envolvida no processo. Esse resultado pode permite obter a entalpia e a constante de equilíbrio na interação entre titulante e titulado à pressão constante ^[41].

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Purificação do Glifosato®

O Glifosato[®], fornecido pela Monsanto, foi duplamente purificado por dissolução em solução aquosa de NaOH (1,0 mol dm⁻³) e posterior precipitação por abaixamento de pH, usando-se HCl. O sólido obtido na segunda precipitação foi lavado várias vezes com água deionizada e posteriormente seco a vácuo à temperatura ambiente por 6 horas, sendo então armazenado em atmosfera anidra. A amostra purificada foi analisada por infravermelho (FT-IR) num espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 1600, modelo Bomom Hartmann & Braun / MB-Series e seu espectro apresentou-se concordante com o da literatura ^[38]:



Figura 3: Espectro de FT-IR do sal de sódio do Glifosato



Figura 4: Espectro de FT-IR do Glifosato purificado em laboratório

Na Figura 5 são apresentados os espectros de infravermelho da literatura (a) e o espectro referente à amostra purificada em laboratório (b), sobrepostos:



Figura 5: Espectros de FT-IR do sal Glifosato: da literatura (a) e purificado em laboratório (b).

É possível identificar em ambos os espectros as principais bandas que caracterizam os grupos presentes na molécula do Glifosato. Bandas fortes com picos próximos a 910 cm⁻¹ caracterizam a presença do grupo P-OH, o que pode ser comprovado no pico de 913 cm⁻¹ da molécula purificada em laboratório. A banda relativa à deformação axial do grupo P=O se encontra próxima à posição 1090 cm⁻¹ e pode ser vista, na amostra purificada, no pico de 1087 cm⁻¹. Uma banda forte na região de 1000 cm⁻¹ pode indicar a presença do grupo O=P-OH.

Bandas típicas de aminas secundárias alifáticas são observadas em regiões próximas a 800 cm⁻¹, o que é visualizado no pico em 797 cm⁻¹. Da mesma forma, fortes indícios da existência deste grupamento são observados em 3400 cm⁻¹, indicados na banda de 3431 cm⁻¹ na Figura 4. As bandas de absorção, referentes às deformações axiais da ligação C-N não conjugada aparecem entre 1250 e 1020 cm⁻¹ e são bandas médias ou fracas. Como pode ser visto, nem todos esses picos apresentam intensidades muito baixas, porém, tal fato provavelmente também se deva à sobreposição de picos oriundos de outros grupos funcionais, como o do P=O em 1087 cm⁻¹ e O=P-OH, em 1151 cm⁻¹.

Característica de aminoácidos, a formação de uma banda larga e intensa, referente à deformação axial de NH_3^+ é observada entre 2600 e 3100 cm⁻¹, o que pode ser estendido até 2000 cm⁻¹, devido a bandas de combinação e harmônicas ^[42]. Adicionalmente, a combinação de vibrações de deformação angular assimétrica e de oscilação do grupo NH_3^+ podem dar origem a uma banda em 500 cm⁻¹, observado nas Figuras 3 e 4, respectivamente, em 496 e 494 cm⁻¹.

O ânion carboxilato é evidenciado no pico de 1557 cm⁻¹. Este íon gera picos entre 1650 e 1550 cm⁻¹, proveniente da deformação axial assimétrica C=O e também em torno de 1400 cm⁻¹, oriundo da deformação axial simétrica, provavelmente representada pelo pico existente em 1422 cm⁻¹.

2.2. Preparação das soluções

Todas as soluções de Zn(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Al(NO₃)₃ e Glifosato[®] foram preparadas em água deionizada (resistividade \geq 18,2 MΩ cm⁻¹ a 25° C), obtida pelo sistema de purificação Milli-Q (Millipore[®]), tendo sua força iônica ajustada para 0,1 mol dm⁻³ com KNO₃ e seu pH corrigido para 2,00 ou 3,30 com soluções de NaOH ou HNO₃.

As concentrações das soluções dos íons e de Glifosato[®] foram modificadas conforme o experimento e/ou a técnica utilizada (Tabelas 2 e 3). Na titulação potenciométrica utilizaram-se soluções de NaOH de concentração 0,050 mol dm⁻³, padronizadas com biftalato de potássio.

2.3. Potenciometria

Foram titulados 50,0 mL de soluções de Glifosato[®] na concentração de 1 10⁻³ mol dm⁻³ e também da mistura de soluções de Glifosato[®]/íon metálico, ambos na concentração 1 10⁻³ mol dm⁻³ na proporção de 50,0 mL : 50,0 mL, com solução de hidróxido de sódio na concentração 0,050 mol dm⁻³. A ordem de grandeza destas concentrações visava assegurar que as variações de força iônica ao longo das titulações fossem desprezíveis. O pH das soluções em função da adição de hidróxido de sódio foi avaliado potenciometricamente utilizando-se um pHmetro Micronal modelo B-474, com eletrodo de vidro da marca Digimed. Na tabela 1 são apresentadas as concentrações das espécies para as titulações realizadas:

Tabela 1: Condições experimentais nas titulações potenciométricas utilizando-se solução de NaOH na concentração de 0,050 mol dm⁻³.

Experimente	Titulada(a)	[Glifosato] / mol	$[M^{n+}]/mol$
Experimento		dm ⁻³	dm ⁻³
1	Glifosato	1 10 ⁻³	-
2	Glifosato/Cobre	1 10 ⁻³	1 10 ⁻³
3	Glifosato/Zinco	1 10 ⁻³	1 10 ⁻³
4	Glifosato/Alumínio	1 10 ⁻³	1 10 ⁻³
5	Glifosato/Cálcio	1 10 ⁻³	1 10 ⁻³
6	Cobre	-	1 10 ⁻³
7	Zinco	-	1 10 ⁻³
8	Alumínio	-	1 10-3
9	Cálcio	-	1 10-3

2.4. Calorimetria por titulação isotérmica (LKB 2277)

A titulação calorimétrica isotérmica é uma técnica que consiste na determinação da variação de entalpia envolvida no processo de adição de um titulante sobre um titulado em solução ^[43, 44]. A adição do titulante pode ser incremental ou contínua. Atualmente a titulação incremental tem sido a mais utilizada ^[2, 44, 45]. Neste trabalho, optou-se pela adição incremental.

Primeiramente, realizou-se um estudo para verificar aspectos gerais da energia de interação entre o Glifosato[®] e os íons em solução aquosa. O objetivo maior era verificar aproximadamente o valor de entalpia e possíveis problemas cinéticos da interação. Para tal, utilizou-se o calorímetro TAM (Thermal Activity Monitor), modelo LKB 2277,

classificado como de condução de energia, cujo princípio de funcionamento é mostrado esquematicamente na figura 6.

Em essência o experimento se realiza da seguinte forma: em uma cela de Hastelloy[®], de 4,00 mL coloca-se um dos reagentes em solução ou em suspensão, denominado titulado. Essa cela é fechada e inserida dentro do sistema de medida, onde a temperatura é mantida constante com resolução de 1 10⁻⁴ K. O outro reagente, geralmente em solução, fica em uma microsseringa e é injetado sobre o titulado em quantidades conhecidas e predeterminadas. O ambiente de reação é mantido sob agitação controlada e constante em 1%. A cada injeção associa-se um efeito térmico devido à reação e diluição dos reagentes. O registro térmico aparece na forma de potência em função do tempo, então a área sob a curva é proporcional à energia do processo. Uma calibração elétrica permite estabelecer a proporcionalidade entre área e energia.



Figura 6 - Esquema de funcionamento calorímetro de condução de energia e diferencial.

As titulações foram realizadas utilizando-se 3,00 mL de solução de Glifosato[®], na concentração de 9,40 10^{-3} mol dm⁻³. Como titulante, utilizaram-se soluções dos íons metálicos na concentração aproximada de 0,100 mol dm⁻³, cujo pH foi ajustado para um valor igual ao da solução de Glifosato[®] (3,95). Em cada titulação fizeram-se 18 injeções de 20 µL do titulante. Também se realizou, para cada um dos íons, uma diluição da solução em 3,00 mL de água, no mesmo pH da solução de Glifosato[®].

Em todas as titulações calorimétricas, como de praxe, descartaram-se as primeiras injeções por conta da difusão do titulante, já que a cânula que conduz o mesmo está inserida no seio da solução do titulado.

Para se determinar a entalpia da reação entre titulante e titulado, devem ser realizadas as respectivas medidas de energia das diluições de ambos os reagentes: titulante e titulado. O valor "líquido" de energia é calculado subtraindo-se da energia da titulação, os respectivos valores de diluição.

2.5. Calorimetria por titulação isotérmica (VP-ITC, Microcal[®])

Após obtenção de alguns dados relativos ao sistema Glifosato-íons, no calorímetro LKB 2277, passou-se a utilizar o microcalorímetro Microcal, modelo VP-ITC, já que o mesmo apresenta maior sensibilidade e velocidade de resposta. Ruídos térmicos e mecânicos inviabilizam a determinação dos valores de entalpia desse sistema no calorímetro LKB 2277, na faixa de sensibilidade requerida. Alguns parâmetros experimentais foram objetos de investigação: pH, força iônica, intervalo entre as injeções, volume de injeção, temperatura e concentração do titulante e do titulado, conforme mostrado na tabela 2:

[Íon] / Mol L ⁻¹	[Glifosato] / mol L ⁻¹	pН	Força iônica / mol L ⁻¹	Volume de injeção/ µL	Temperatura / °C	Intervalo entre injeções / s
1 10 ⁻¹	1 10 ⁻²	3,30	Não ajustada	2,50	25	600
2 10 ⁻¹	1 10 ⁻³	2,00	0,10	5,00	35	550
1 10 ⁻²	2 10-6	4,00	-	10,0	-	500
1 10 ⁻³	4 10 ⁻¹⁰	6,15	-	-	-	300
4,5 10 ⁻⁹	-	-	-	-	-	200

Tabela 2: Relação das variáveis estudadas por ITC e suas respectivas condições testadas.

Fundamentalmente, o experimento é realizado titulando-se uma das soluções, chamada de titulante, em outra contida na célula calorimétrica, chamada titulado. Esta cela tem um volume de aproximadamente 1,44 mL e é construída em Hastelloy[®], que é uma ligada composta principalmente por níquel, cromo e molibdênio, que possui, entre outras características, uma alta resistência à corrosão em valores baixos de pH.

Após cada adição de uma pequena alíquota do titulante, o calor liberado ou absorvido, resultante da interação entre as soluções, é medido em relação à célula de referência. Este calor é expresso na forma de potência elétrica, necessária para manter constante a temperatura entre a célula de referência e a célula contendo a amostra a ser estudada, ambas inseridas dentro de uma camisa adiabática (Figura 7):



Figura 7: Microcalorímetro Microcal® (VP-ITC)

É possível, por exemplo, fazer a determinação simultânea dos os parâmetros termodinâmicos ΔH e K_{eq} , em um único experimento ^[46]. A condição para que isto seja feito, segundo o software do instrumento, é que a constante adimensional "c", que é o produto da constante equilíbrio de formação (do complexo) multiplicada pela concentração da solução na cela calorimétrica e pela razão estequiométrica entre os reagentes deve estar entre 1 e 1000. No caso aqui específico, esse procedimento levou a valores de concentração do Glifosato muito baixos, da ordem de 1 10⁻⁹ mol dm⁻³, devido aos altos valores de constantes encontrados na literatura ^[5, 26, 29, 49, 50], o que tornou inviável as análises utilizando-se o software do instrumento.

Os dados obtidos são apresentados na forma de picos, onde a integral correspondente à área de cada pico individualmente dá a quantidade de energia na reação.

Variáveis de processo como velocidade de agitação, tempo e volume de injeção, intervalo entre injeções, são todas automatizadas e previamente programadas pelo usuário. A escolha destes parâmetros está condicionada às características da reação em estudo. A velocidade de agitação, por exemplo, deve ser tal que promova a mistura eficiente dos reagentes sem, contudo, gerar uma energia térmica devido ao atrito mecânico, que comprometa o estabelecimento da linha base do registro. No caso das demais variáveis citadas, elas devem ser combinadas de forma a permitir que o sistema possa atingir seu estado de equilíbrio químico antes de uma nova injeção.

Quando se faz a adição do titulante, um efeito térmico Q_i é observado. Assim, após *n* adições de um dado volume, obtêm-se *n* efeitos térmicos ($Q_1, Q_2, Q_3,..., Q_n$). O tratamento matemático inicial consiste em efetuar o somatório desses efeitos térmicos individuais, obtendo-se, então, uma série de valores crescentes de energia: Q_1 , ($Q_1 + Q_2$), ($Q_1 + Q_2 + Q_3$), etc. Esses valores de somatório de energia foram obtidos para os processos de adição da solução do íon à solução de Glifosato (titulação), para a diluição do íon e para a diluição

de Glifosato no solvente da reação. Esses processos podem ser equacionados da seguinte forma:

$$Cu^{2+}_{(aq1)} + H_2O_{(l)} = Cu^{2+}_{(aq2)}; \quad \Delta H_1$$
 (Equação 1)

Gli _(aq3) + H₂O_(l) = Gli _(aq2);
$$\Delta H_2$$
 (Equação 2)

$$Cu^{2+}_{(aq1)} + Gli_{(aq3)} = [Cu-Gli]_{(aq2)}; \quad \Delta H_3$$
 (Equação 3)

A partir das equações 1, 2 e 3 e aplicando-se a Lei de Hess:

$$Cu^{2+}_{(aq2)} + Gli_{(aq2)} = [Cu-Gli]_{(aq2)}$$
(Equação 4)

O que leva a:

$$\Delta H_{\rm res} = \Delta H_3 - \Delta H_2 - \Delta H_1 \qquad (Equação 5)$$

Como cada injeção equivale a um único experimento de calorimetria, Q_{res} equivale a ΔH_{res} e, da mesma forma, tem-se:

$$Q_{\rm res} = Q_{\rm Gli-Me} - Q_{\rm dilGli} - Q_{\rm dilMe}$$
(Equação 6)

sendo Q_{res}, Q_{Gli-Me}, Q_{dilGli} e Q_{dilMe}, respectivamente, os valores do efeito térmico resultante, da titulação do Glifosato com o íon metálico, da diluição do Glifosato e da diluição do íon metálico no solvente da reação. Esse tratamento matemático permite separar o efeito térmico sob investigação dos efeitos térmicos devido às diluições. O que também permite comparar titulações de diferentes íons. Os resultados de somatório dos efeitos térmicos postos em função da quantidade de titulante permitem a determinação de alguns parâmetros termodinâmicos importantes.

Em cada experimento foram feitas entre 18 e 28 injeções, sendo a primeira injeção de 1 μ L (descartada, por conta de efeito de difusão) e as demais, de 10,0 μ L. O estudo foi primeiramente realizado em pH \approx 3,30 e, posteriormente, em pH \approx 2,00. Fez-se uma série de análises buscando atingir o maior número de combinações possíveis destes fatores, atingindo-se mais de 100 análises.

2.6. Tratamento dos dados

Método das tangentes:

Neste método, parte-se da premissa de que, sendo [A] >> [B], então praticamente todo B fica na forma de AB e a reação ocorre como se *K* apresentasse um valor muito alto, o que implica no consumo total do reagente em menor quantidade, ou seja, a quantidade de complexo formada é igual à quantidade de titulante adicionado ^[47]. Desta forma, considerase que, para uma reação geral do tipo:

$$A + B = AB$$
 (Equação 7)

onde A, B e AB representam, respectivamente, as concentrações das espécies A, B e do complexo AB formado. Sendo:

$$\Delta H = Q_{obs} / n_{AB}$$
 (Equação 8)

Supondo $K \rightarrow \infty$, tem-se $n_{AB} \approx n_{B}$, e:

$$\Delta H = Q_{obs} / n_{AB} \approx Q_{obs} / n_B \qquad (Equação 9)$$

em que Q_{obs} , n_{AB} e n_B são, respectivamente, o efeito térmico observado, o número de mols do complexo AB formado e número de mols de B.

Sendo que B é o titulante que, em menor quantidade, ao ser adicionado ao titulado (em excesso), transforma-se quase que totalmente no complexo. Para V = 0, a tangente da reta do gráfico de ΣQ_{obs} versus quantidade de titulante é:

$$dQ/dV = [AB] \Delta H = [B] \Delta H$$
 (Equação 10)

e

$$\Delta H = dQ / dV [B]$$
 (Equação 11)

A Figura 8 ilustra a aplicação do método para a reação entre o Glifosato e o íon Cu^{2+} :



Figura 8: Aplicação do Método das tangentes para interação do Cu²⁺ com o Glifosato

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Potenciometria

Os gráficos das titulações potenciométricas são apresentados nas figuras de 9 a 13:



Figura 9: Curvas das titulações potenciométricas de Cu²⁺ (a), Glifosato (b) e Cu²⁺/Glifosato (c) com NaOH.



Figura 10: Curvas das titulações potenciométricas de Glifosato (a), Al³⁺ (b) e Al³⁺/Glifosato (c) com NaOH.



Figura 11: Curvas das titulações potenciométricas de Ca²⁺ (a), Glifosato (b) e Ca²⁺/Glifosato (c) com NaOH.



Figura 12: Curvas das titulações potenciométricas de Zn²⁺ (a), Glifosato (b) e Zn²⁺/Glifosato (c) com NaOH.



Figura 13: Curvas das titulações potenciométricas de Glifosato (a), Ca²⁺/Glifosato (b), Cu²⁺/Glifosato (c), Zn²⁺/Glifosato (d) e Al³⁺/Glifosato (e) com NaOH.

A potenciometria foi utilizada inicialmente buscando-se conhecer os principais equilíbrios envolvidos no sistema e verificar possíveis influências do íon na ionização do Glifosato. Os pKa_s do Glifosato, conforme figura 2, são: < 2,00; 2,60; 5,60 e 10,6, o que pode sugerir uma solução tampão na região de pH \approx 5,00. Dessa forma, uma coordenação mais significativa de um íon poderia levar a uma mudança na curva de titulação ^[53]. A titulação de Glifosato em solução (Figura 9b) mostra um primeiro tamponamento na região de pH \approx 3,00, relativo as duas ionizações mais fortes. Para essa parte da titulação, a curva mostra que dois prótons foram titulados. O terceiro equilíbrio estabelece uma região de tamponamento em torno de pH próximo a 6,00 e uma terceira região de tamponamento ocorre em pH \approx 10,0, onde ocorre o desprotonamento da amina. A titulação é prosseguida até a região de pH \approx 11,0.

Com a adição dos íons, havia a possibilidade de se verificar, no caso de uma interação mais forte, modificações significativas na curva de titulação em relação ao Glifosato puro.

Comparando-se as curvas de titulação do Glifosato (Figura 9b) e a de Cu²⁺/Gli (Figura 9c), observa-se que, na faixa de pH que vai de 3,00 a 6,00, iguais adições de base causam um aumento maior do pH da solução de Glifosato puro do que no da mistura Cu²⁺/Gli. Por exemplo, de 0,10 mL até cerca de 0,60 mL, cada adição de 0,10 mL de NaOH eleva o pH da solução de Cu²⁺/Glifosato em aproximadamente 0,050 unidades de pH, ao passo que, para a solução de Glisfosato pura, essa variação gira em torno de 0,20 unidades. É possível que esta maior quantidade de íons OH se deva à maior oferta de íons H⁺ a ser neutralizada no segundo caso, causada por uma provável desprotonação do complexo CuLH, cujo pKa é de 3,8.

Na faixa de pH em torno de 7,00, a curva se apresenta de forma semelhante à da titulação do Glifosato puro. As curvas apresentadas na Figura 9 revelam, por outro lado, que acima de pH \approx 9,00, na titulação de Cu²⁺/Gli (Figura 9c), a quantidade de base consumida é aproximadamente igual à soma dos volumes gastos nas titulações contendo apenas o íon Cu²⁺ (Figura 9a) e daquela contendo apenas o Glifosato (Figura 9b): para se elevar o pH de 9,90 para 10,2, o volume de base consumido é de aproximadamente 0,40 mL para a solução de Cu²⁺/Gli, 0,10 mL para a solução de Cu²⁺ e 0,30 mL para a de Glifosato.

Na titulação do Cu^{2+} por NaOH nota-se a formação de uma coloração azulada da solução a partir de valores de pH em torno de 6,50, provavelmente devido à pobre solubilização deste íon em pH fisiológico ^[54, 55]. Na titulação Cu^{2+}/Gli , isso ocorre em torno de pH = 3,50, o que pode indicar uma possível complexação entre eles, uma vez que o surgimento antecipado desta coloração pode ter ocorrido devido a uma relação OH⁻/Cu²⁺ muito grande no segundo caso, possivelmente em função de uma menor oferta de íons Cu²⁺ em solução, uma vez que os demais íons estariam complexados com o Glifosato. Por outro lado, relata-se na literatura ^[24] que essa complexação se daria na faixa de pH entre 5,00 e 9,00.

Na titulação do Al³⁺/Gli por NaOH (Figura 10c), observa-se o início de uma turvação em torno de pH = 5,00, embora Motekaitis tenha observado a precipitação do hidróxido de alumínio em presença de Glifosato, já em pH 4,00. Essa turvação começa a diminuir em torno de 6,40, até desaparecer por completo em pH \approx 7,00. Nenhum destes fenômenos, porém, é visto quando se titula apenas o referido íon com NaOH. Se por um lado, essas diferenças de comportamento do íon na presença ou ausência do Glifosato podem servir de indícios para uma eventual interação, por outro, são também obstáculos para que se possa desvendar os fenômenos que verdadeiramente ocorrem no meio reacional. Relatos da literatura ^[54, 57, 58], por exemplo, dão conta da polimerização do alumínio em meio alcalino ou até mesmo neutro, em soluções aquosas, formando-se espécies como $Al_2(OH)_2^{4+}{}_{(aq)}$ e $Al[Al_3(OH)_8]_n^{n+3}{}_{(aq)}$. Tal fato pode explicar o comportamento da curva Al³⁺/Gli na região de pH compreendida entre aproximadamente 9,00 e 10,0, o que pode explicar o aumento no consumo de OH⁻, que estaria sendo utilizado na formação do polímero em questão. Esses fatos limitam de certa forma a determinação dos valores das constantes de formação do complexo íon/Glifosato, apesar de contribuírem para um melhor entendimento do sistema, no aspecto qualitativo. Além disso, há que se levar em consideração a questão da cinética das reações. Geralmente, processos de associação apresentam velocidades de reação bem lentas ^[57], o que é especialmente verdadeiro para o caso do alumínio, onde o tempo necessário para se atingir o equilíbrio e cessarem as variações nos valores de pH é bem maior que nos demais cátions.

A forma da curva de titulação de Glifosato puro (Figura 11b) não se mostrou muito diferente do que a da mistura Ca²⁺/Gli (Figura 11c). Como a reação do cálcio com OH⁻ adicionado só ocorre em uma concentração mais elevada desse último, a adição do cálcio não evidenciou, pela titulação potenciométrica, uma possível complexação. Na verdade, a complexação do cálcio ocorre principalmente pelo fosfato, o menor valor de pKa, e a região da curva relativa à titulação desses prótons não é muito fácil de distinguir, mesmo para o Glifosato puro. A região de tamponamento em torno de pH \approx 6,00 torna-se mais
alongada, porém a estequiometria Glifosato:OH⁻ se mantém. Em torno de pH \approx 7,00 e 8,00, a curva de titulação sofre uma pequena mudança, possivelmente pela formação do complexo entre cálcio e Glifosato.

Quando se faz a titulação com Zn^{2+} (Figura 12), observa-se a presença de minúsculas partículas dispersas no meio reacional em valores de pH próximos a 7,60, evoluindo visualmente para uma turvação, em torno de pH = 7,90 e assim permanecendo até o final da titulação. Este comportamento também é notado na titulação de Zn^{2+} /Gli por OH⁻ mas, nesse caso, primeiramente visualiza-se a turvação, que ocorre em torno de pH = 8,20 e, por volta de 9,80, a formação de partículas sólidas dispersas.

Na curva referente à titulação da mistura Zn²⁺/Gli (Figura 12c), pode-se usar um raciocínio semelhante ao caso do cobre. Comparando-se as curvas potenciométricas do Glifosato puro (Figura 12b) com a da mistura Zn²⁺/Gli (Figura 12c) percebe-se que o volume de base necessário para elevar o pH de 5,00 para cerca de 7,00 para a mistura é de cerca de 1,7 mL, maior que a soma dos volumes para cada uma das espécies puras (Figura 12), que de 1,1 mL. Nessa região, como mostra a literatura ^[26], é onde o Glifosato começa a complexação do íon zinco. Dessa forma, a complexação leva a uma liberação de íons H⁺ o que faz aumentar a quantidade de OH⁻ adicionada, em relação ao Glifosato puro.

A segunda região de pH tamponado ocorre também numa região de pH mais baixo, embora o consumo de OH⁻ seja igual ao do caso do cobre. Nessa região, estão sendo titulados os prótons da terceira ionização do Glifosato e também há a formação de hidróxido de zinco.

É interessante observar que após essa segunda região tamponada, a curva mostra uma terceira faixa de tamponamento, que não aparece nos outros casos. Esse comportamento, provavelmente se deve à complexação do zinco para formar alguma espécie aniônica do tipo $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$.

3.2. Calorimetria por titulação isotérmica (VP-ITC)

Nas figuras de 14 a 18 a seguir são mostrados os resultados de algumas das análises realizadas com fins de otimização das condições experimentais. Primeiramente, são apresentadas duas curvas de diluição do cobre, sendo que na primeira (Figura 14a) pH da solução do metal é de cerca de 3,30 e o da água, de aproximadamente 6,70 e, na segunda (Figura 14b), ambos se encontram em pH de aproximadamente 3,30.



Figura 14: Curvas de ITC de diluição do Cu²⁺, a 25 °C e força iônica 0,10 mol L⁻¹, sendo (a): pH de ambas as soluções \approx 3,30 e (b): pH (Cu²⁺) \approx 3,30 e pH (H₂O) \approx 6,70.

Os íons estudados, exceto o Ca^{2+} , sofrem hidrólise e reação com OH⁻ em condições bem variadas, especialmente em pHs mais elevados, por isso o controle de pH se torna importante, haja visto que se observam efeitos térmicos diferentes. Em seguida, têm-se duas diluições, também do íon Cu^{2+} , onde o pH é controlado, sendo que em um dos experimentos (Figura 15a) se encontra em 3,30 e, em outro (Figura 15b) igual a 2,00:



Figura 15: Curvas de ITC de diluição do Cu²⁺, a 25 °C e força iônica 0,10 mol L⁻¹, sendo (a): pH de ambas as soluções \approx 3,30 e (b): pH de ambas as soluções \approx 2,00.

Outra vez, observam-se diferentes efeitos térmicos, embora os registros tenham formatos parecidos. Ambos são exotérmicos e de baixo valor, aproximadamente -1,30 kJ mol⁻¹.

Na sequência, observa-se influência da força iônica do meio, sendo que no primeiro o experimento da Figura 16a é realizado sem o controle desta variável e o outro, figura 16b, a força iônica é ajustada para 0,10 mol dm⁻³ com KNO₃. Nota-se que os efeitos térmicos apresentam-se mais constantes com o controle da força iônica:



Figura 16: Curvas de ITC de diluição do Cu²⁺, a 25 °C e pH \approx 2,00, sendo (a): Força iônica não ajustada e (b): Força iônica ajustada para 0,10 mol L⁻¹ com KNO₃.

Nas figuras 17a e 17b, a variável estudada é a temperatura da titulação de solução de Glifosato com o íon cobre, realizadas a 25° C e 35° C, respectivamente:



Figura 17: Curvas de ITC de Glifosato por Cu²⁺, força iônica 0,10 mol L⁻¹ e pH \approx 2,00, sendo (a): Temperatura \approx 25°C e (b): Temperatura \approx 35°C.

Como a reação é endotérmica, observam-se valores maiores de efeitos térmicos na temperatura de 35 °C em relação à de 25 °C.

O intervalo entre as injeções foi estudado em 600, 400, 300 e 200 segundos, conforme pode ser visualizado nas figuras 18a, 18b, 18c e 18d, respectivamente:



Figura 18: Curvas de ITC de Glifosato por Cu²⁺, a 25 °C e força iônica 0,10 mol L⁻¹ e pH \approx 2,00, com diferentes intervalos entre injeções, sendo (a): 600 s; (b): 400 s; (c): 300 s e (d): 200 s.

No estudo das reações entre metal e herbicida, com exceção do alumínio, todos os quatro intervalos de tempo apresentaram uma boa linha base, como pode ser melhor observado abaixo nas figuras 19a, 19b e 19c, para os intervalos de injeção de 400, 300 e 200 s, respectivamente, com a escala expandida:



Figura 19: Trecho de curvas de ITC de Glifosato por Cu²⁺ comparando-se as linhas bases para diferentes intervalos entre injeções, sendo (a): 400 s; (b): 300 s e (c): 200 s.

Como dito anteriormente, com exceção do alumínio que, por questões cinéticas, requer um intervalo de pelo menos 550 s entre duas injeções, para os demais cátions não há prejuízos em se utilizar tempos de 200 segundos. Contudo, no caso de algumas análises de diluição, percebeu-se que, devido aos menores efeitos térmicos produzidos, 300 segundos era o tempo mínimo para se ter uma linha base consistente, onde fosse possível realizar as integrações selecionando a área dos picos sem incorrer em erros.

Adicionalmente, são apresentadas nas curvas 20a, 20b e 20c, três diferentes titulações com diferentes concentrações de Glifosato e de metal, nesse caso o cobre:



Figura 20: Curvas de ITC de Glifosato por Cu²⁺ à 25 °C, sendo (a): $[Cu^{2+}] \approx 0,20 \text{ mol } L^{-1}$, $[Gli] \approx 10^{-2} \text{ mol } L^{-1}$; (b): $[Cu^{2+}] \approx 0,20 \text{ mol } L^{-1}$, $[Gli] \approx 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$ e (c): $[Cu^{2+}] \approx 0,10 \text{ mol } L^{-1}$, $[Gli] \approx 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}$.

As tabelas B1, B2 e B3 (Apêndice B) mostram os resultados de Q_{dilMe} e Q_{Gli-Me} , respectivamente, obtidos experimentalmente por calorimetria por titulação isotérmica, em pH $\approx 3,30$ e $\mu \approx 0,10$ mol L⁻¹ em KNO₃, para cada um dos sistemas.

Na figura 21 é mostrado o gráfico para as interações entre o Glifosato e os íons Cu²⁺, bem como as titulações de diluição de ambos, além da curva que representa a variação de entalpia resultante, que é a soma algébrica das três primeiras:



Figura 21: Curvas de titulação de Glifosato por Cu²⁺, medidos por calorimetria por titulação isotérmica a 298,15 K: Resultante (a), interação Cu²⁺/Glifosato (b), diluição do Glifosato (c) e diluição Cu²⁺ (d).

Tem-se uma idéia da grandeza relativa dos valores de $\Delta_r H$ da interação de dos íons com o herbicida pela figura 22 a seguir, que confronta os 4 valores de Q_{obs} resultantes:



Figura 22: Resultados dos efeitos térmicos da titulação de Glifosato pelos íons $Cu^{2+}(a)$, $Zn^{2+}(b)$, $Ca^{2+}(c)$ e $Al^{3+}(d)$, medidos por calorimetria por titulação isotérmica a 298,15 K, pH \approx 2,00.

Na formação de um complexo entre um metal M^{n+} e um ligante HL^{n-} (neste caso, o Glifosato), os seguintes equilíbrios podem ocorrer ^[51]:

Protonação/desprotonação do ligante:

$$xH^{+} + L^{n-} = H_x L^{(n-x)-}$$
 (Equação 13)

Formação de complexos metal-ligante:

$$M^{m+} + L^{n-} = ML^{(xn-m)-}$$
 (Equação 14)

Formação de complexos metal-ligante com hidrogênio:

$$ML^{(m-n)-} + H^{+} = MHL^{n-m+1}$$
 (Equação 15)

Formação de bases com o íon metálico:

$$ML^{(n-m)-} + OH^{-} = MOHL^{(n-m+1)-}$$
 (Equação 16)

Hidrólise do íon metálico:

$$M^{n+} + H_2O = M(OH)^{(n-1)+} + H^+$$
 (Equação 17)

Equilíbrio iônico da água:

$$H_2O = H^+ + OH^-$$
 (Equação 18)

De um modo geral, todas essas reações devem ser levadas em conta quando se faz uma titulação calorimétrica. Conforme mostrado na figura 2 da introdução, pode-se considerar o Glifosato protonado em meio aquoso, sendo representado por H_4L^+ , porém seu quarto hidrogênio, do grupo NH_2^+ , que tem um alto valor de pKa (10,2), somente é liberado em alto valor de pH. Para o caso aqui estudado, os complexos metal-ligante mais prováveis de se formarem, levando-se em conta os dois valores de pH estudados (2,00 e 3,30), são o ML⁻ e o MHL, já que o pKa da primeira ionização da espécie H_4L^+ é menor que 1,0, de acordo com a literatura ^[25].

Para efeito de discussão, de um modo particularizado, nos valores de pH estudados, pode-se considerar os seguintes equilíbrios na titulação calorimétrica:

$$H_{3}L(aq) + M^{2+}(aq) = MHL(aq) + 2H^{+}(aq)$$
 (Equação 19)

$$H_{3}L(aq) + Al^{3+}(aq) = AlHL^{+}(aq) + 2H^{+}(aq)$$
 (Equação 20)

$$H_{3}L(aq) + M^{2+}(aq) = ML^{-}(aq) + 3H^{+}(aq)$$
 (Equação 21)

$$H_{3}L(aq) + Al^{3+}(aq) = AlL(aq) + 3H^{+}(aq)$$
 (Equação 22)

sendo que M^{2+} representa os íons, Ca^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} .

Na tabela 3 são apresentados os valores de ΔH para os processos de diluição, reação com Glifosato e hidratação de cada um dos íons metálicos, além da entalpia de hidratação do íon H⁺:

Íon	$\Delta_{hid}H$	<i>∆_{dil}H</i> (pH=2,00)	<i>∆_{reac}H</i> (pH=2,00)	<i>∆_{dil}H</i> (pH=3,30)	<i>∆_{reac}H</i> (pH=3,30)
Ca ²⁺	- 1650	+ 0,02	+ 0,074	- 0,320	+ 0,348
Cu ²⁺	- 2158	- 1,20	+ 6,24	- 1,38	+ 17,4
Zn ²⁺	- 2102	- 0,34	+ 0,210	- 0,88	+ 0,678
Al ³⁺	- 4750	- 0,64	+ 6,84	+ 0,124	- 0,240
H^+	- 1117				

Tabela 3: Valores de entalpias (em kJ mol⁻¹) de diluição ($\Delta_{dil}H$) e de reação ($\Delta_{reac}H$) dos íons com Glifosato determinados experimentalmente, a 298 K; e de entalpia de hidratação ($\Delta_{hid}H$) dos íons ^[56].

Como se observa na tabela 3, os valores de entalpias de diluição são muito baixos, não sendo significativos nas entalpias de reação. Em alguns casos essa entalpia de diluição representa, praticamente, o valor da entalpia da reação e de sinal contrário. Nesses casos, no entanto, os valores de entalpias de reação são muito próximos de zero.

As equações de 13 a 18 resumem os principais equilíbrios envolvidos na interação entre os íons metálicos e o Glifosato em meio aquoso. Entretanto, é importante notar que também há os equilíbrios de hidratação dos íons envolvidos. Na realidade, o resultado líquido de entalpia de reação que se observa nos processos estudados corresponde à soma de outro processo de energia bastante elevada: a hidratação. Os dados da tabela 3 mostram a grande liberação de energia envolvida na hidratação dos íons, exceto para os complexos formados, apresentando ou não cargas. Para efeito de discussão, considerou-se esses valores desconhecidos, não significativos, uma vez que envolvem espécies neutras ou com uma pequena relação carga/volume.

Com exceção do íon Cu^{2+} nos dois pHs e Al^{3+} em pH = 2,00, todos os valores de entalpias de reação são muito próximos de zero. Isso pode ter dois significados: ou os valores de entalpias de hidratação se cancelam no processo, ou a complexação não ocorre em extensão significativa.

O método de cálculo da entalpia de reação utilizada nesse trabalho, método das tangentes, considera que todo o reagente limitante foi consumido. Dessa forma, para ter coerência interna com a metodologia de cálculo, seria preciso considerar que há um cancelamento entre a hidratação do próton que vai para a solução e a desidratação do íon metálico que interage com o Glifosato. De fato, se forem observados os resultados de potenciometria, (Figura 13), percebe-se que no caso do Ca²⁺ e do Zn²⁺, a complexação é praticamente desprezível em pH abaixo de 3,30, já que as curvas de titulação do Glifosato sozinho ou na presença desses íons, são praticamente coincidentes até pH igual a 3,30. Na literatura ^[26, 32] também há relatos que a complexação desses íons nos pHs utilizados em nosso trabalho também é desprezível.

Nos outros casos, há uma variação de entalpia a considerar. Também observando a figura 13 da titulação potenciométrica, vê-se que para o cobre e o alumínio há uma região tamponada até pH 4,50, oriunda da dissociação das respectivas espécies ácidas: CuLH e AlLH⁺. Esses dados corroboram com a literatura que mostra que os valores de pKa_s desses dois ácidos ficam em torno de 3,8.

De fato, em pH 2,00, Sheals ^[25] mostra que a espécie que predomina, no caso do cobre é a CuHL, enquanto que em pH \approx 3,30, embora essa espécie predomine, há a formação de 20% de CuL⁻, quando se tem uma estequiometria 1:1 entre o íon metálico e o Glifosato (Figura 23):



Figura 23: Diagrama de distribuição do complexo Cu-Gli (Sheals^[25]).

Por outro lado, Kilyén ^[52] mostra que em pH 2,00 somente 20% do Al³⁺ está complexado e na forma de AlLH⁺ e em pH 3,30, ~55% do Al³⁺ encontra-se complexado na forma de AlLH⁺ e ~ 30% na forma de AlL, quando se tem uma estequiometria 1:1, metal:ligante. Isso significa que, embora as titulações para todos os íons tenham sido feitas em condições semelhantes, as espécies formadas têm diferentes proporções.

Além disso, Motekaitis ^[32] afirma que acima de pH 3,50 observa-se a formação de um precipitado de hidróxido, no caso do alumínio. Nos dados presentes na literatura ^[55] observa-se que o processo de precipitação é exotérmico. Dessa forma, independentemente de outros fatores, uma possível interação entre AI^{3+} e OH^- para uma pequena formação de precipitado, levaria o valor de entalpia da reação para valores mais negativos. Como a entalpia de complexação do alumínio em pH = 2,00 é de + 6,83 kJ mol⁻¹ e em pH 3,30 é de - 0,240 kJ mol⁻¹, a formação do hidróxido de alumínio, mesmo em pequena extensão, não observável, poderia levar a essa mudança.

No caso do cobre, com o aumento do pH há um aumento na entalpia da reação no sentido endotérmico. Essa mudança poderia ser explicada pela energia de desprotonação do complexo MLH que, de acordo com Daniele ^[27] apresenta um valor de + 27,5 kJ mol⁻¹. No entanto, esse mesmo argumento não seria válido como única explicação para o caso do alumínio, já que nesse caso a entalpia da complexação foi para um valor menos endotérmico.

Por outro lado, o único dado calorimétrico da literatura para esses sistemas é o de Daniele ^[27]. Determinado para o sistema Cu²⁺-Glifosato, os resultados de Daniele apontam em outra direção. Daniele apresenta o valor de - 4,50 kJ mol⁻¹ para formação do CuLH e - 10,9 kJ mol⁻¹ para a formação do CuL. Entretanto, Daniele informa que estudou em um calorímetro Tronac de titulação, fazendo as medidas de ΔH por adição de Cu(NO₃).3H₂O a uma solução de Glifosato 60 e 90% neutralizado, não especificando o valor de pH e tampouco comentando sobre a separação ou controle dos possíveis equilíbrios envolvidos. Esse é o único dado calorimétrico de entalpia para o sistema metal-Glifosato, muito provavelmente, devido à complexidade inerente ao sistema, particularmente devida ao Glifosato.

Nas tabelas 4 e 5 são apresentados os valores de variação de entalpia, em kJ mol⁻¹, da interação entre o Glifosato e os íons Cu²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ e Al³⁺ obtidos graficamente pelo método das tangentes em pH \approx 3,30 e 2,00, respectivamente:

Tabela 4: Valores de $\Delta_r H$, em kJ mol⁻¹, da interação entre o Glifosato e os íons

 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} em pH \approx 3,30.

	Cobre	Cálcio	Zinco	Alumínio
$\Delta_r H$	$+ 17,4 \pm 0,5$	$+0,35 \pm 0,01$	$+0,68 \pm 0,03$	$-0,27 \pm 0,01$

Tabela 5: Valores de $\Delta_r H$, em kJ mol⁻¹, da interação entre o Glifosato e os íons

 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} e Al³⁺ em pH \approx 2,00.

	Cobre	Cálcio	Zinco	Alumínio
$\Delta_r H$	$+ 6,24 \pm 0,06$	$+0,07 \pm 0,01$	$+0,25 \pm 0,01$	$+ 6,84 \pm 0,45$

A partir dos valores de $\Delta_r H$ procedeu-se o cálculo $\Delta_r G \ e \ \Delta_r S$, por meio das equações 23 e 24, respectivamente, utilizando-se os valores de *K* encontrados na literatura ^[5, 26, 29, 49, 50], conforme mostrado na tabela 6:

$$\Delta_{\rm r}G = - R T \ln K$$
 (Equação 23)

e

$$\Delta_{\rm r}G = \Delta_{\rm r}H - T\,\Delta_{\rm r}S \tag{Equação 24}$$

Tabela 6: Valores de log K da interação do Glifosato com os íons Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Al³⁺ da literatura ^[49].

	Ca	Cu	Zn	Al
Log K	3,30	11,9	8,70	13,7

Tabela 7: Valores de $\Delta_r H^{\theta}$, $\Delta_r G^{\theta} e \Delta_r S^{\theta}$ calculados em pH \approx 3,30, a partir dos valores de $\Delta_r H^{\theta}$

	$\Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Ca ²⁺	$+0,350 \pm 0,01$	$-18,8 \pm 0,5$	$+ 64,0 \pm 2$
Cu ²⁺	$+ 17,4 \pm 0,5$	$-67,9 \pm 0,5$	$+286 \pm 4$
Zn^{2+}	$+0,680 \pm 0,03$	$-49,7 \pm 0,5$	$+ 169 \pm 2$
Al^{3+}	$-0,270 \pm 0,01$	$-78,2 \pm 0,5$	$+261 \pm 2$

determinados pelo método das tangentes e de K da literatura^[49]

	$\Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S / J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Ca ²⁺	$+0,07 \pm 0,01$	- 18,8 ± 0,5	$+ 63,0 \pm 2$
Cu ²⁺	$+ 6,24 \pm 0,06$	$-67,9 \pm 0,5$	$+249 \pm 2$
Zn ²⁺	$+0,25 \pm 0,01$	$-49,7 \pm 0,5$	$+167 \pm 2$
A1 ³⁺	$+ 6,84 \pm 0,45$	$-78,2 \pm 0,5$	$+285 \pm 2$

Tabela 8: Valores $de \Delta_r H^{\theta}$, $\Delta_r G^{\theta} e \Delta_r S^{\theta}$ calculados em pH $\approx 2,00$ a partir dos valores de $\Delta_r H^{\theta}$ determinados pelo método das tangentes e de *K* da literatura

Nos dados apresentados nas tabelas 7 e 8 são apresentados valores bem favoráveis à complexação em todos os casos. O menor grau de complexação ocorre com o íon cálcio. As características do Glifosato permitem que ele interaja com os íons por meio de três pontos: pelo fosfato, pelo carboxilato e pelo nitrogênio. No caso dos íons cálcio e alumínio, por serem de caráter duro, a coordenação pelo nitrogênio não é favorecida ^[52]. No entanto, podem se coordenar aos grupos -COO⁻ ou -PO₃²⁻ individualmente ou então formar quelatos com 8 membros.

Os íons zinco e cobre além dessas possibilidades, também apresentam afinidade pelo nitrogênio e, verdadeiramente formam quelatos se coordenando a um -PO₃H⁻, a um -COO⁻ e ao -NH. As outras três posições do complexo são ocupadas por água ^[5].

Todas essas possibilidades de pontos de coordenação e quelação levam a uma estruturação maior de uma parte do sistema, qual seja, o complexo formado. Por outro lado, nesse processo, muita água de hidratação dos íons metálicos é dispensada para o meio reacional. Como se vê pelos valores de constantes, os processos de formação dos complexos são bastante favoráveis (altos valores de constantes), porém esse favorecimento é muito mais entrópico do que entálpico. Todos os valores de entalpia são positivos (desfavoráveis) ou então muito pequenos. Apenas a complexação do alumínio em pH 3,30 tem um sinal negativo, porém de magnitude pequena.

Dessa forma, pode-se generalizar que todos os processos de complexação dos íons por Glifosato em meio aquoso são dirigidos entropicamente. A complexação do cobre, que apresenta, inclusive, valores altos e positivos de $\Delta_r H$, é altamente dirigida entropicamente.

4 – CONCLUSÕES

- A potenciometria mostrou que a complexação de Ca²⁺ e de Zn²⁺ pelo Glifosato não ocorre em extensão razoável em pH abaixo de 5,00, enquanto que Al³⁺ e Cu²⁺ apresentam uma elevada coordenação;
- A elevação do pH de soluções contendo Glifosato e os íons metálicos sob estudo (Ca²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ e Al³⁺), em algum valor, leva, exceto para o cálcio, à formação de um sólido, mais provavelmente um hidróxido metálico ou um hidroxocomplexo contendo o Glifosato e o íon metálico;
- Mesmo para os íons onde a complexação por Glifosato é significativa em pHs 2,00 e 3,30, como é o caso de Cu²⁺ e Al³⁺, foi impossível separar os efeitos térmicos relativos à formação dos complexos ML e MLH;
- De acordo com os valores de constante de equilíbrio de formação dos complexos entre Glifosato e os íons metálicos encontrados na literatura, os processos de formação dos complexos em meio aquoso são favoráveis termodinamicamente, entretanto os resultados de calorimetria desse trabalho mostram que eles são desfavoráveis do ponto de vista energético. Dos oito resultados obtidos, apenas um apresenta-se favorável do ponto de vista energético, sendo esse favorecimento muito pouco significativo já que o valor de entalpia observado, 0,27 kJ mol⁻¹ (sistema Al-Glifosato, em pH 3,30) é muito pequeno;

- Todos os processos de complexação são favorecidos entropicamente. Esse favorecimento tem como grande contribuição a eliminação das moléculas de água de hidratação dos íons para o seio da solução com a complexação pelo Glifosato;
- O método das tangentes utilizado nesse estudo para se determinar as entalpias de complexação íon-Glifosato pode ser considerado válido, dentro de certas limitações, já que o sistema estudado é muito complexo. Para o caso dos íons Ca²⁺ e Zn²⁺, encontraram-se valores extremamente pequenos de entalpia de complexação. No entanto, resultados da literatura enfatizam que nos valores de pHs estudados, essa complexação não ocorre efetivamente. Por outro lado, para os íons Cu²⁺ e Al³⁺, a complexação é efetiva, no entanto, não se podem separar as duas complexações concorrentes, ou seja, a formação de ML e MLH.

5 - BIBLIOGRAFIA

- [1] Junior, O. P. de A.; Santos, T. C. R.; Brito, N. M; Ribeiro, M. L.; *Química Nova*, **2002**, 25(4), 589-593;
- [2] Matos, R. A.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **2008**;
- [3] Duke, S. O.; Powles, S. B.; Pest Management Science, 2008, 64(4), 319-325;
- [4] Tenenbaum, D.; Environmental Health Perspectives, 2002, 110(5), 1-5;
- [5] Coutinho, C.F.B.; Mazo, L. H.; *Química Nova*, **2005**, 28, 1038-1045;
- [6] Carlisle, S.M.; Trevors, J.T.; *Water, Air, and Soil Pollution*, **1988**, 39, 409–420;
- [7] Glass, R. L.; Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1984, 32(6), 1249-1253;
- [8] Tejada, M.; Chemosphere, 2009, 76(3), 365-373;
- [9] Powles, S. B.; Pest Management Science, 2008, 64(4), 360-365;
- [10] Owen, M. D. K.; Zelaya, I. A.; Pest Management Science, 2005, 61, 301-311;
- [11] Cerdeira, A.; Duke, S. O.; J. Environ. Qual., 2006, 35, 1633-1658;
- [12] Sandermann H.; Trends Plant Sci, 2006, 11, 324-328;

[13] - <u>http://www.paginarural.com.br/noticia/116401/importacao-de-glifosato-quottravaquot-no-pais;</u> Acessado em 04/02/2010;

[14] - Prata, F.; Cardinali, V. C. B.; Lavorenti, A.; Regitano, J. B.; Vereecken, H.; Tornisielo, V. L; *Scientia Agricola*, **2003**, 60(1), 175-180;

- [15] Jonge, H. de; Jonge, L. W. de; Influence; *Chemosphere*, **1999**, 39(5), 753-763;
- [16] Mamy, L.; Barriuso; *Chemosphere*, **2005**, 61, 844-855;

[17] - Santana, H.; Toni, L. R. M.; Benetoli, L. O. B.; Zaia, C. T. B. V.; Jr., M. R.; Zaia, D. A. M.; *Geoderma*, **2006**, 136, 738-750;

[18] - Dideriksen, K.; Stipp, S. L. S.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67(18), 3313-3327;

[19] - Prata, F.; Lavorenti, A.; Regitano, J. B.; Vereecken, H.; Tornisielo, V. L; Pelissari, A.; *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, **2005**, 29, 61-69;

[20] - Shoval, S.; Yariv, S.; Clays and Clay Minerals, 1979, 27(1), 29-38;

[21] - Sheals, J.; Sjöberg, S.; Person, P.; *Environmental Science Technol.*, **2002**, 36, 3090-3095;

[22] - Dousset, S.; Jacobson, A. R.; Environmental Science Technol., 2007, 41, 8056-8061;

[23] - Li, F.; Zhang, L.; Evans, D. G.; Forano, C.; Duan, X.; *Thermochimica Acta*, **2004**, 424, 15-23;

[24] - Undabeytia, T.; Morillo, E.; Maqueda, C.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2002**, 50(7); 1918-1921;

[25] - Sheals, Julia; Persson, Per; Hedman, Britt; *Inorganic Chemistry*, **2001**, 40, 4302-4309;

[26] - Madsen, H. E. L.; Christensen, H. H.; Petersen, C. G.; *Acta Chemica Scandinavica A*, **1978**, 32, 79-83;

[27] - Daniele, P.G.; De Stefano, C.; Prenesti, E.; Sammartano, S.; *Talanta*, **1997**, 45, 425-431;

[28] - Kodama, S.; Ito, Y.; Taga, A.; Nomura, Y.; Yamamoto, A.; Chinaka, S.; Suzuki, K.; Yamashita, T.; Kemmei, T.; Hayakawa, K.; *Journal of Health Science*, **2008**, 54(5); 602-606;

[29] - Paschevskaya, N. V.; Bolotin, S. N.; Sklyar, A. A.; Trudnikova, N. M.; Bukov, N. N.; Panyushkin, V. T; *Journal of Molecular Liquids*, **2006**, 126, 89-94;

[30] - Nilsson, G.; Weeds and Weed Control, **1979**, 20, 150-151;

[31] - McBride, M.; Kung, K. H.; Soil Science Society of America Journal, **1989**, 53(6), 1668-73;

[32] - Montekaitis, R. J.; Martell; A. E.; J. Coord. Chem., 1985, 14, 979-985;

[33] - McBride, M. B.; Soil Science Soc. Am. Journal, 1991, 55, 979-985;

[34] - http://www.jardinagem.org/2009/02/calda-bordalesa/; Acessado em 04/02/2010;

[35] - Li, H. Y.; Zhu, H. G.; Smith, F. E.; Smith, S. A.; *Journal of Plant Nutrition*, **2003**, 26(5), 1085–1099;

[36] - Zeiger, E.; Lincoln, T.; Fisiologia Vegetal, 3a edição, Ed. Artmed, 2006;

[37] - Fráguas, J. C.; Comunicado Técnico Embrapa, 1992, 10, 1-3;

[38] - IR – Sadtler Pesticides and Agricultural Chemicals, **2009**, U. S. EPA Repository, Research Triangle Park, North Carolina;

[39] - Lavorenti, A.; Prata, F.; Regitano, J. B.; *Comportamento de pesticidas em solos – fundamentos*, **2003**; 335-400;

[40] - Ababou, A.; Ladbury, J.E.; Journal of Molecular Recognition, 2007, 20, 4-14;

[41] - Okhrimenko, O.; Jelesarov, I.; Journal of Molecular Recognition, 2008, 21; 1-19;

[42] - Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, **2000**, 6^a edição, John Wiley & Sons, Inc.;

[43] - Salim NN & Feig AL.; *Methods*, **2009**, 47, 198-205;

[44] - Baranauskienė, L.; Petrikaitė, V.; Matulienė, J. and Matulis, D.; *International Journal of Molecular Sciences*, **2009**, 10, 2752-2762;

[45] - Bjelic, S.; Jelesarov, I.; Journal of Molecular Recognition, 2008, 21; 289-311;

[46] - Okhrimenko, Oksana; Jelesarov, Ilian.; *Journal of Molecular Recognition*, **2008**, 21, 1-19;

[47] - Volpe, P. L. O.; *Tese de Doutorado*, **1978**, Universidade Estadual de Campinas, Brasil;

[48] - Bolles, Theodore F.; Drago, Russell S.; *Journal of the American Chemical Society*, **1965**, 87(22), 5015-5019;

[49] - Popov, K. R.H.; Lajunen, L. H. J.; Pure and Applied Chemistry, 2001, 73, 1641-1677;

[50] - Rao, G. M.; Pangunoori, R.; Ram, K.; *Journal of Indian Chemical Society*, **1997**, 74, 94-96;

[51] - Burgess, John; Metal Ions Solutions; 1978, Ellis Horwood Limited: New York;

[52] - Kilyen, M.; Lakatos, A.; Latajka, R.; Labadi, I.; Salifoglou, A.; Raptopoulou, C. P.; Kozlowski, H.; Kiss, T.; *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2002**, 18, 3578-3586;

[53] - Hong, L.; Bush, W. D.; Hatcher, L. Q.; Simon, J.; *Journal of Physical Chemistry B*; **2008**, 112, 604-611

[54] - Purgel, M.; Takács, Z.; Jonsson, C. M.; Nagy, L.; Andersson, I.; Bányai, I.; Pápai, I.; Persson, P.; Sjöberg, S.; Tóth, I.; *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2009**, 103, 1426–1438;

[55] - Heineke, D.; Franklin, S. J.; Raymond, K. N.; *Inorganic Chemistry*, **1994**, 33, 2413-2421;

[56] - CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1992, 72nd ed.; CRC Press;

[57] - Cotton, F. A.; Advanced Inorganic Chemistry – A comprehensive text, **1971**, 3th edition; Massachusetts;

[58]- Aveston, J.; Journal of Chemical Society, 1965, 4438-4443.

6 – APÊNDICE Apêndice A: Resultados de calorimetria por titulação isotérmica, microcalorímetro LKB-2277.

Tabela A1: Resultados dos somatórios dos efeitos térmicos das reações do Glifosato com o íon Al³⁺, da diluição do metal e do efeito térmico resultante, em mJ, por calorimetria por titulação isotérmica.

Alumínio				
$\sum Q_{obs}$ (reação)	$\sum Q_{obs}$ (Diluição)	$\sum Q_{obs}$ (resultante)		
+ 3,41	- 3,61	+ 7,01		
+ 1,63	- 6,38	+ 8,01		
+ 0,26	- 8,80	+ 9,06		
- 6,26	- 10,6	+ 4,37		
- 11,1	- 12,4	+ 1,30		
- 17,5	- 13,6	- 3,96		
- 22,8	- 14,6	- 8,18		
- 27,7	- 15,7	- 12,1		
- 32,2	- 16,9	- 15,3		
- 36,9	- 17,6	- 19,4		
- 41,7	- 18,4	- 23,3		
- 46,4	- 18,9	- 27,5		
- 53,0	- 19,5	- 33,5		
- 59,4	- 20,2	- 39,2		
- 66,8	- 20,5	- 46,3		
- 74,1	- 20,8	- 53,3		
- 81,6	- 21,3	- 60,3		
- 89,8	- 21,6	- 68,1		

Tabela A2: Resultados dos somatórios dos efeitos térmicos das reações do Glifosato com o íon Zn^{2+} , da diluição do metal e do efeito térmico resultante, em mJ, por calorimetria por titulação isotérmica.

Zinco					
$\sum Q_{obs}$ (reação)	∑Q _{obs} (Diluição)	$\sum Q_{obs}$ (resultante)			
- 2,37	- 86,3	- 83,9			
- 4,48	- 166	- 161			
- 6,31	- 252	- 246			
- 8,78	- 336	- 327			
- 10,5	- 421	- 410			
- 11,9	- 509	- 497			
- 13,2	- 598	- 585			
- 14,5	- 688	- 674			
- 16,0	- 774	- 758			
- 17,1	- 857	- 840			
- 18,7	- 942	- 923			
- 19,7	- 1032	- 1013			
- 20,7	- 1117	- 1097			
- 21,7	- 1205	- 1183			
- 22,6	- 1293	- 1270			
- 23,5	- 1379	- 1355			
- 24,7	- 1469	- 1444			
- 25,9	- 1554	- 1528			

Tabela A3: Resultados dos somatórios dos efeitos térmicos das reações do Glifosato com o íon Cu²⁺, da diluição do metal e do efeito térmico resultante, em mJ, por calorimetria por titulação isotérmica.

Cobre					
$\sum Q_{obs}$ (reação)	$\sum Q_{obs}$ (Diluição)	$\sum Q_{obs}$ (resultante)			
- 2,57	+ 37,4	+ 34,8			
- 4,99	+ 76,9	+ 71,9			
- 7,09	+ 113	+ 106			
- 9,23	+ 145	+ 136			
- 11,1	+ 170	+ 158			
- 13,2	+ 191	+ 178			
- 14,6	+ 220	+ 206			
- 16,1	+ 231	+ 215			
- 17,8	+ 241	+ 223			
- 19,4	+ 249	+ 230			
- 21,0	+ 257	+ 236			
- 22,2	+ 262	+ 240			
- 23,8	+ 266	+ 242			
- 25,3	+ 270	+ 245			
- 26,3	+ 273	+ 247			
- 27,4	+ 276	+ 249			
- 28,5	+ 279	+ 250			
- 29,6	+ 281	+ 252			

Apêndice B: Resultados de calorimetria por titulação isotérmica, microcalorímetro VP-ITC, em pH \approx 3,30.

Tabela B1: Resultados dos somatórios dos efeitos térmicos de diluição dos íons, Q_{dilMe} , e da diluição da solução de Glifosato, Q_{dilGli} , em mJ, por calorimetria de titulação isotérmica (ITC), em pH \approx 3,30, [Mⁿ⁺] \approx 0,10 mol L⁻¹ e [Gli] \approx 0,0094 mol L⁻¹

Zinco	Cobre	Cálcio	Alumínio	Glifosato
- 1,30	- 2,44	- 0,62	+ 0,25	+ 0,08
- 2,52	- 4,61	- 1,18	+ 0,44	+ 0,16
- 3,69	- 6,58	- 1,67	+ 0,61	+ 0,22
- 4,79	- 8,38	- 2,11	+ 0,77	+ 0,29
- 5,83	- 10,0	- 2,51	+ 0,92	+ 0,35
- 6,81	- 11,6	- 2,87	+ 1,05	+ 0,41
- 7,74	- 13,0	- 3,20	+ 1,18	+ 0,47
- 8,62	- 14,3	- 3,51	+ 1,30	+ 0,52
- 9,46	- 15,5	- 3,80	+ 1,41	+ 0,57
- 10,3	- 16,7	- 4,06	+ 1,52	+ 0,62
- 11,0	- 17,9	- 4,30	+ 1,62	+ 0,67
- 11,7	- 18,9	- 4,55	+ 1,71	+ 0,72
- 12,4	- 19,9	- 4,76	+ 1,80	+ 0,76
- 13,1	- 20,9	- 4,96	+ 1,88	+ 0,80
- 13,7	- 21,9	- 5,16	+ 1,96	+ 0,84
- 14,4	- 22,8	- 5,35	+ 2,04	+ 0,88
- 14,9	- 23,6	- 5,53	+ 2,11	+ 0,92

Tabela B2: Resultados dos somatórios dos efeitos térmicos, Q_{Gli-Me} , em mJ, da titulação da solução de Glifosato com os íons Zn²⁺, Cu²⁺, Ca²⁺ e Al³⁺ por calorimetria de titulação isotérmica (ITC), em pH \approx 3,30, [Mⁿ⁺] \approx 0,10 mol L⁻¹ e [Gli] \approx 0,0094 mol L⁻¹

Zinco	Cobre	Cálcio	Alumínio
- 0,44	+ 16,2	- 0,17	+ 0,01
- 0,92	+ 31,7	- 0,30	+ 0,01
- 1,43	+ 45,5	- 0,41	+ 0,02
- 1,91	+ 57,7	- 0,50	+ 0,03
- 2,37	+ 68,4	- 0,57	+ 0,04
- 2,82	+ 78,1	- 0,63	+ 0,05
- 3,24	+ 86,7	- 0,67	+ 0,06
- 3,65	+ 94,4	- 0,70	+ 0,07
- 4,03	+ 101	- 0,72	+ 0,08
- 4,40	+ 108	- 0,74	+ 0,08
- 4,75	+ 114	- 0,74	+ 0,09
- 5,09	+ 119	- 0,73	+ 0,10
- 5,42	+ 125	- 0,72	+ 0,11
- 5,73	+ 130	- 0,70	+ 0,12
- 6,03	+ 134	- 0,68	+ 0,12
- 6,31	+ 138	- 0,65	+ 0,13
- 6,58	+ 142	- 0,61	+ 0,13

Zinco	Cobre	Cálcio	Alumínio
+ 0,78	+ 18,6	+ 0,37	- 0,32
+ 1,44	+ 36,1	+ 0,73	- 0,58
+ 2,04	+ 51,8	+ 1,04	- 0,81
+ 2,59	+ 65,8	+ 1,32	- 1,03
+ 3,11	+ 78,1	+ 1,58	- 1,23
+ 3,58	+ 89,2	+ 1,83	- 1,41
+ 4,03	+ 99,2	+ 2,06	- 1,59
+ 4,45	+ 108	+ 2,28	- 1,76
+ 4,86	+ 117	+ 2,49	- 1,91
+ 5,28	+ 124	+ 2,69	- 2,06
+ 5,58	+ 131	+ 2,89	- 2,20
+ 5,89	+ 138	+ 3,09	- 2,32
+ 6,22	+ 144	+ 3,28	- 2,45
+ 6,57	+ 150	+ 3,45	- 2,57
+ 6,83	+ 155	+ 3,64	- 2,68
+ 7,21	+ 160	+ 3,82	- 2,79
+ 7,40	+ 165	+ 3,99	- 2,90

Tabela B3: Resultados dos somatórios dos efeitos térmicos, Q_{res}, em mJ, resultantes da reação de Glifosato com os íons Zn²⁺, Cu²⁺, Ca²⁺ e Al³⁺, por calorimetria de titulação isotérmica (ITC), em pH \approx 3,30, [Mⁿ⁺] \approx 0,10 mol L⁻¹ e [Gli] \approx 0,0094 mol L⁻¹

Apêndice C: Resultados de calorimetria por titulação isotérmica, microcalorímetro VP-ITC, em pH \approx 2,00.

Tabela C1: Resultados dos somatórios dos efeitos térmicos, Q_{res}, em mJ, das diluições do Glifosato e dos íons Zn²⁺, Cu²⁺, Ca²⁺ e Al³⁺ por calorimetria de titulação isotérmica (ITC), em pH \approx 2,00, [Mⁿ⁺] \approx 0,10 mol L⁻¹ e [Gli] \approx 10⁻² mol L⁻¹

Zinco	Cobre	Cálcio	Alumínio	Glifosato
- 0,38	- 1,35	+ 0,02	+ 0,08	+ 0,01
- 0,76	- 2,75	+ 0,01	- 0,31	+ 0,02
- 1,13	- 4,18	+ 0,04	- 0,89	+ 0,03
- 1,50	- 5,59	+ 0,04	- 1,54	+ 0,04
- 1,87	- 6,97	+ 0,06	- 2,24	+ 0,05
- 2,25	- 8,33	+ 0,09	- 2,97	+ 0,06
- 2,65	- 9,67	+ 0,09	- 3,73	+ 0,07
- 3,05	- 11,0	+ 0,13	- 4,50	+ 0,08
- 3,45	- 12,3	+ 0,16	- 5,26	+ 0,09
- 3,84	- 13,5	+ 0,19	- 6,01	+ 0,10
- 4,20	- 14,8	+ 0,21	- 6,77	+ 0,11
- 4,54	- 16,0	+ 0,26	- 7,50	+ 0,12
- 4,89	- 17,2	+ 0,28	- 8,24	+ 0,13
- 5,22	- 18,3	+ 0,29	- 8,94	+ 0,14
- 5,54	- 19,5	+ 0,31	- 9,67	+ 0,15
- 5,88	- 20,6	+ 0,34	- 10,4	+ 0,16
- 6,18	- 21,7	+ 0,40	- 11,1	+ 0,17
- 6,50	- 22,8	+ 0,41	- 11,7	+ 0,18
- 6,80	- 23,9	+ 0,46	- 12,4	+ 0,19
- 7,08	- 24,9	+ 0,51	- 13,0	+ 0,20
- 7,36	- 25,9	+ 0,53	- 13,6	+ 0,21
- 7,61	- 26,9	+ 0,57	- 14,2	+ 0,22
- 7,87	- 27,9	+ 0,59	- 14,8	+ 0,23
- 8,13	- 28,9	+0,58	- 15,4	+ 0,24

Tabela C2: Resultados dos somatórios dos efeitos térmicos, Q_{Gli-Me} , da titulação da solução de Glifosato com os íons Zn²⁺, Cu²⁺, Ca²⁺ e Al³⁺, em mJ por calorimetria de titulação isotérmica (ITC), em pH \approx 2,00, [Mⁿ⁺] \approx 0,10 mol L⁻¹ e [Gli] \approx 10⁻² mol L⁻¹

Zinco	Cobre	Cálcio	Alumínio
- 0,12	+ 5,04	+ 0,09	+ 5,29
- 0,24	+ 9,97	+ 0,20	+ 12,1
- 0,35	+ 14,6	+ 0,28	+ 19,5
- 0,51	+ 19,0	+ 0,37	+ 27,0
- 0,63	+ 23,1	+ 0,48	+ 34,0
- 0,80	+ 26,9	+ 0,58	+ 40,6
- 0,91	+ 30,4	+ 0,68	+ 46,7
- 1,08	+ 33,7	+ 0,79	+ 52,4
- 1,22	+ 36,7	+ 0,91	+ 57,6
- 1,36	+ 39,6	+ 1,01	+ 62,4
- 1,53	+ 42,4	+ 1,10	+ 66,8
- 1,58	+ 45,0	+ 1,20	+ 70,9
- 1,66	+ 47,4	+ 1,30	+ 74,7
- 1,79	+ 49,8	+ 1,41	+ 78,2
- 1,92	+ 52,0	+ 1,48	+ 81,4
- 2,11	+ 54,1	+ 1,60	+ 84,4
- 2,17	+ 56,0	+ 1,69	+ 87,2
- 2,27	+ 57,8	+ 1,80	+ 89,7
- 2,38	+ 59,6	+ 1,90	+ 92,1
- 2,52	+ 61,3	+ 1,99	+ 94,4
- 2,62	+ 62,9	+ 2,08	+ 96,5
- 2,76	+ 64,5	+ 2,19	+ 98,4
- 2,81	+ 65,9	+ 2,28	+ 100
- 2,91	+ 67,3	+ 2,38	+ 102

Tabela C3: Resultados dos somatórios dos efeitos térmicos resultantes, Q_{res}, em mJ, da reação de Glifosato com os íons Zn²⁺, Cu²⁺, Ca²⁺ e Al³⁺, por calorimetria de titulação isotérmica (ITC), em pH \approx 2,00, [Mⁿ⁺] \approx 0,10 mol L⁻¹ e [Gli] \approx 10⁻² mol L⁻¹.

Zinco	Cobre	Cálcio	Alumínio
+ 0,25	+ 6,38	+ 0,07	+ 5,21
+ 0,50	+ 12,7	+ 0,18	+ 12,4
+ 0,75	+ 18,7	+ 0,21	+ 20,4
+ 0,95	+ 24,6	+ 0,30	+ 28,5
+ 1,19	+ 30,0	+ 0,37	+ 36,2
+ 1,39	+ 35,2	+ 0,43	+ 43,5
+ 1,67	+ 40,0	+ 0,52	+ 50,4
+ 1,89	+ 44,6	+ 0,59	+ 56,8
+ 2,14	+ 48,9	+ 0,66	+ 62,8
+ 2,37	+ 53,1	+ 0,72	+ 68,3
+ 2,56	+ 57,1	+0,78	+ 73,5
+ 2,85	+ 60,8	+ 0,82	+ 78,3
+ 3,10	+ 64,5	+ 0,88	+ 82,8
+ 3,29	+ 68,0	+ 0,98	+ 87,0
+ 3,48	+ 71,3	+ 1,02	+ 90,9
+ 3,61	+ 74,5	+ 1,10	+ 94,6
+ 3,85	+ 77,5	+ 1,13	+ 98,1
+ 4,06	+ 80,5	+ 1,21	+ 101
+ 4,24	+ 83,3	+ 1,26	+ 104
+ 4,36	+ 86,0	+ 1,28	+ 107
+ 4,53	+ 88,7	+ 1,34	+ 110
+ 4,64	+ 91,2	+ 1,40	+ 112
+ 4,83	+ 93,6	+ 1,46	+ 114
+ 4,98	+ 95,9	+ 1,56	+ 117

Tabela C4: Resultados dos somatórios dos efeitos térmicos resultantes, Q_{res}, em mJ, da reação de Glifosato com os íons Zn^{2+} por calorimetria de titulação isotérmica (ITC), em pH $\approx 2,00$, utilizados no método de Bolles e Drago.

0,1 / 10 ⁻²	0,1 /10-3	$0,2 / 10^{-2}$	0,2 / 10 ⁻³
+ 0,25	+ 0,08	+ 0,15	- 0,02
+ 0,50	+ 0,16	+ 0,31	+ 0,01
+ 0,75	+ 0,25	+ 0,45	- 0,01
+ 0,95	+ 0,32	+ 0,57	- 0,09
+ 1,19	+ 0,40	+ 0,72	- 0,11
+ 1,39	+ 0,57	+ 0,84	- 0,13
+ 1,67	+ 0,73	+ 0,99	- 0,10
+ 1,89	+ 0,88	+ 1,11	- 0,06
+ 2,14	+ 1,03	+ 1,24	- 0,03
+ 2,37	+ 1,22	+ 1,35	- 0,05
+ 2,56	+ 1,36	+ 1,44	- 0,04
+ 2,85	+ 1,55	+ 1,53	- 0,03
+ 3,10	+ 1,74	+ 1,63	+ 0,00
+ 3,29	+ 1,95	+ 1,73	+ 0,01
+ 3,48	+ 2,12	+ 1,81	+ 0,02
+ 3,61	+ 2,30	+ 1,90	+ 0,07
+ 3,85	+ 2,45	+ 1,99	+ 0,11
+ 4,06	+ 2,62	+ 2,07	+ 0,16
+ 4,24	+ 2,78	+ 2,15	+ 0,16
+ 4,36	+ 2,93	+ 2,19	+ 0,14
+ 4,53	+ 3,03	+ 2,26	+ 0,16
+ 4,64	+ 3,06	+ 2,32	+ 0,13
+ 4,83	+ 3,19	+ 2,38	+ 0,15
+ 4,98	+ 3,33	+ 2,45	+ 0,14

Legenda: $[M^{n+}] / [Gli]$ (em mol.L⁻¹)

Tabela C5: Resultados dos somatórios dos efeitos térmicos resultantes, Q_{res}, em mJ, da reação de Glifosato com os íons Cu²⁺ por calorimetria de titulação isotérmica (ITC), em pH $\approx 2,00$, utilizados no método de Bolles e Drago

	Legenda: [WI] /		
$0,1 / 10^{-2}$	0,1 /10-3	$0,2 / 10^{-2}$	$0,2 / 10^{-3}$
+ 6,38	+ 3,24	+ 7,57	+ 9,31
+ 12,7	+ 6,24	+ 14,7	+ 13,7
+ 18,7	+ 8,91	+ 21,2	+ 16,2
+ 24,6	+ 11,3	+ 27,1	+ 17,8
+ 39,0	+ 13,4	+ 32,6	+ 18,9
+ 35,2	+ 15,4	+ 37,7	+ 19,7
+ 40,0	+ 17,2	+ 42,4	+ 20,4
+ 44,6	+ 18,9	+ 46,8	+ 21,0
+ 48,9	+ 20,5	+ 51,0	+ 21,5
+ 53,1	+ 22,0	+ 54,9	+ 21,9
+ 57,1	+ 23,4	+ 58,5	+ 22,3
+ 60,8	+ 24,7	+ 62,0	+ 22,7
+ 64,5	+ 26,0	+ 65,3	+ 23,1
+ 68,0	+ 27,2	+ 68,4	+ 23,4
+ 71,3	+ 28,4	+ 71,4	+ 23,8
+ 74,5	+ 29,5	+ 74,3	+ 24,1
+ 77,5	+ 30,6	+ 77,0	+ 24,5
+ 80,5	+ 31,7	+ 79,6	+ 24,8
+ 83,3	+ 32,7	+ 82,1	+ 25,1
+ 86,0	+ 33,6	+ 84,5	+ 25,5
+ 88,7	+ 34,6	+ 86,8	+ 25,8
+ 91,2	+ 35,5	+ 89,0	+ 26,1
+ 93,6	+ 36,4	+ 91,1	+ 26,6
+ 95,9	+ 37,2	+ 93,1	+ 26,8

Legenda: $[M^{n+}] / [Gli]$ (em mol.L⁻¹)

Tabela C6: Resultados dos somatórios dos efeitos térmicos resultantes, Q_{res}, em mJ, da reação de Glifosato com os íons Ca²⁺ por calorimetria de titulação isotérmica (ITC), em pH $\approx 2,00$, utilizados no método de Bolles e Drago

0,1 / 10 ⁻²	0,1 /10-3	$0,2 / 10^{-2}$	0,2 / 10 ⁻³
+ 0,07	- 0,03	+ 5,71	+ 5,71
+ 0,18	- 0,03	+ 10,8	+ 10,8
+ 0,21	- 0,06	+ 15,3	+ 15,3
+ 0,30	- 0,08	+ 19,3	+ 19,3
+ 0,37	- 0,08	+ 22,8	+ 22,8
+ 0,43	- 0,10	+ 25,9	+ 26,0
+ 0,52	- 0,07	+ 28,8	+ 28,8
+ 0,59	- 0,08	+ 31,3	+ 31,4
+ 0,66	- 0,11	+ 33,6	+ 33,7
+ 0,72	- 0,13	+ 35,7	+ 35,8
+ 0,78	- 0,15	+ 37,6	+ 37,7
+ 0,82	- 0,18	+ 39,3	+ 39,4
+ 0,88	- 0,19	+ 40,8	+ 41,0
+ 0,98	- 0,14	+ 42,3	+ 42,5
+ 1,02	- 0,10	+ 43,6	+ 43,8
+ 1,10	- 0,10	+ 44,8	+ 44,9
+ 1,13	- 0,13	+ 45,9	+ 46,1
+ 1,21	- 0,15	+ 46,9	+ 47,2
+ 1,26	- 0,18	+ 47,9	+ 48,1
+ 1,28	- 0,26	+ 48,7	+ 48,9
+ 1,34	- 0,20	+ 49,5	+ 49,7
+ 1,40	- 0,24	+ 50,2	+ 50,4
+ 1,46	- 0,26	+ 50,8	+ 51,1
+1,56	- 0,22	+51,4	+51.7

Legenda: $[M^{n+}] / [Gli] (em mol.L^{-1})$

Tabela C7: Resultados dos somatórios dos efeitos térmicos resultantes, Q_{res}, em mJ, da reação de Glifosato com os íons Al³⁺ por calorimetria de titulação isotérmica (ITC), em pH $\approx 2,00$, utilizados no método de Bolles e Drago

Legenda. [M] / [OII] (elli III01.L)			
$0,1 / 10^{-2}$	$0,1/10^{-3}$	$0,2 / 10^{-2}$	0,2 / 10 ⁻³
+ 5,21	- 0,68	+ 14,63	+ 1,07
+ 12,4	- 0,90	+ 30,86	+ 2,07
+ 20,4	- 0,96	+ 45,96	+ 2,92
+ 28,5	- 0,86	+ 59,46	+ 3,85
+ 36,2	- 0,68	+ 71,2	+ 4,77
+ 43,5	- 0,54	+ 81,4	+ 5,54
+ 50,4	- 0,33	+ 90,2	+ 6,27
+ 56,8	- 0,09	+ 98,1	+ 7,03
+ 62,8	+ 0,10	+ 105	+ 7,72
+ 68,3	+ 0,34	+ 111	+ 8,32
+ 73,5	+ 0,49	+ 117	+ 9,01
+ 78,3	+ 0,67	+ 122	+ 9,52
+ 82,8	+ 0,89	+ 126	+ 10,1
+ 87,0	+ 1,06	+ 131	+ 10,7
+ 90,9	+ 1,25	+ 134	+ 11,2
+ 94,6	+ 1,44	+ 138	+ 11,7
+ 98,1	+ 1,55	+ 142	+ 12,1
+ 101	+ 1,68	+ 145	+ 12,6
+ 104	+ 1,75	+ 148	+ 13,1

Legenda: $[M^{n+}] / [Gli] (em mol.L^{-1})$

Apêndice D: Diagramas de calorimetria por titulação isotérmica, microcalorímetro VP-ITC

Figura D1: Curva de titulação do Glifosato com os íons Zn^{2+} em pH $\approx 2,00$, $[Zn^{2+}] \approx 0,10$ mol L⁻¹ e [Gli] $\approx 10^{-3}$ mol L⁻¹.



Figura D2: Curva de titulação do Glifosato com os íons Cu^{2+} em pH \approx 2,00, $[Cu^{2+}] \approx$ 0,10 mol L⁻¹ e [Gli] \approx 10⁻³ mol L⁻¹.


Figura D3: Curva de titulação do Glifosato com os íons Ca^{2+} em pH \approx 2,00, $[Ca^{2+}] \approx$ 0,10 mol L⁻¹ e [Gli] \approx 10⁻³ mol L⁻¹.



Figura D4: Curva de titulação do Glifosato com os íons Al^{3+} em pH \approx 2,00, $[Al^{3+}] \approx$ 0,10 mol L^{-1} e [Gli] $\approx 10^{-3}$ mol L^{-1} .



APÊNDICE E: Dados de potenciometria

V _{NaOH} (mL)	pН	V _{NaOH} (mL)	pН	V _{NaOH} (mL)	pН
0,00	3,10	1,70	5,72	3,40	10,62
0,10	3,12	1,80	5,92	3,50	10,67
0,20	3,17	1,90	6,16	3,60	10,73
0,30	3,23	2,00	6,30	3,70	10,77
0,40	3,29	2,10	7,05	3,80	10,82
0,50	3,37	2,20	8,85	3,90	10,86
0,60	3,46	2,30	9,37	4,00	10,90
0,70	3,58	2,40	9,62	4,10	10,93
0,80	3,73	2,50	9,81	4,20	10,97
0,90	3,95	2,60	9,89	4,30	10,99
1,00	4,14	2,70	10,02	4,40	11,02
1,10	4,48	2,80	10,14	4,50	11,04
1,20	4,79	2,90	10,24	4,60	11,06
1,30	5,05	3,00	10,33	4,70	11,09
1,40	5,22	3,10	10,41	4,80	11,10
1,50	5,38	3,20	10,47		
1,60	5,57	3,30	10,56		

Tabela E1: Titulação potenciométrica de Glifosato por NaOH.

Tabela E3: Titulação potenciométrica de Cu²⁺ por NaOH:

V _{NaOH} (mL)	pН	V _{NaOH} (mL)	pН	V _{NaOH} (mL)	pН
0,00	5,12	1,30	6,69	2,60	10,65
0,10	5,72	1,40	6,73	2,70	10,73
0,20	6,19	1,50	6,79	2,80	10,8
0,30	6,30	1,60	6,86	2,90	10,85
0,40	6,37	1,70	6,95	3,00	10,9
0,50	6,42	1,80	7,10	3,10	10,95
0,60	6,49	1,90	7,52	3,20	10,99
0,70	6,52	2,00	9,30	3,30	11,03
0,80	6,55	2,10	9,92	3,40	11,06
0,90	6,57	2,20	10,20	3,50	11,09
1,00	6,58	2,30	10,39	3,60	11,11
1,10	6,61	2,40	10,51		
1,20	6,65	2,50	10,61		

V _{NaOH} (mL)	pН	V _{NaOH} (mL)	pН	V _{NaOH} (mL)	pН
0,00	3,14	2,70	4,55	5,40	10,61
0,10	3,16	2,80	4,72	5,50	10,64
0,20	3,19	2,90	4,99	5,60	10,67
0,30	3,21	3,00	5,49	5,70	10,70
0,40	3,23	3,10	6,24	5,80	10,73
0,50	3,26	3,20	6,42	5,90	10,76
0,60	3,29	3,30	6,93	6,00	10,79
0,70	3,32	3,40	7,15	6,10	10,81
0,80	3,36	3,50	7,59	6,20	10,83
0,90	3,39	3,60	8,74	6,30	10,85
1,00	3,43	3,70	9,19	6,40	10,87
1,10	3,47	3,80	9,43	6,50	10,90
1,20	3,51	3,90	9,61	6,60	10,91
1,30	3,56	4,00	9,74	6,70	10,93
1,40	3,60	4,10	9,80	6,80	10,95
1,50	3,63	4,20	9,91	6,90	10,96
1,60	3,68	4,30	10,01	7,00	10,98
1,70	3,75	4,40	10,09	7,10	11,00
1,80	3,81	4,50	10,16	7,20	11,01
1,90	3,87	4,60	10,23	7,30	11,02
2,00	3,90	4,70	10,29	7,40	11,02
2,10	3,97	4,80	10,35	7,50	11,04
2,20	4,04	4,90	10,40	7,60	11,06
2,30	4,12	5,00	10,44	7,70	11,07
2,40	4,20	5,10	10,49	7,80	11,09
2,50	4,30	5,20	10,53	7,90	11,10
2,60	4,41	5,30	10,57		

Tabela E2: Titulação potenciométrica de Cu²⁺/Glifosato por NaOH:

V _{NaOH} (mL)	pН	V _{NaOH} (mL)	pН	V _{NaOH} (mL)	pН
0,00	3,22	4,30	6,13	8,60	10,32
0,10	3,24	4,40	6,31	8,70	10,37
0,20	3,26	4,50	6,40	8,80	10,41
0,30	3,28	4,60	6,59	8,90	10,45
0,40	3,29	4,70	6,78	9,00	10,49
0,50	3,32	4,80	6,99	9,10	10,52
0,60	3,35	4,90	7,20	9,20	10,55
0,70	3,38	5,00	7,42	9,30	10,57
0,80	3,41	5,10	7,60	9,40	10,60
0,90	3,44	5,20	7,74	9,50	10,62
1,00	3,46	5,30	7,89	9,60	10,65
1,10	3,50	5,40	8,00	9,70	10,67
1,20	3,53	5,50	8,07	9,80	10,69
1,30	3,57	5,60	8,20	9,90	10,72
1,40	3,61	5,70	8,27	10,00	10,74
1,50	3,65	5,80	8,32	10,10	10,76
1,60	3,69	5,90	8,44	10,20	10,77
1,70	3,74	6,00	8,50	10,30	10,79
1,80	3,78	6,10	8,53	10,40	10,80
1,90	3,81	6,20	8,60	10,50	10,82
2,00	3,87	6,30	8,63	10,60	10,84
2,10	3,93	6,40	8,68	10,70	10,86
2,20	3,99	6,50	8,73	10,80	10,87
2,30	4,06	6,60	8,77	10,90	10,89
2,40	4,13	6,70	8,81	11,00	10,90
2,50	4,21	6,80	8,85	11,10	10,91
2,60	4,30	6,90	8,96	11,20	10,93
2,70	4,37	7,00	9,06	11,30	10,94
2,80	4,47	7,10	9,15	11,40	10,95
2,90	4,54	7,20	9,18	11,50	10,97
3,00	4,63	7,30	9,33	11,60	10,98
3,10	4,70	7,40	9,46	11,70	10,99
3,20	4,79	7,50	9,58	11,80	11,01
3,30	4,87	7,60	9,69	11,90	11,02
3,40	4,96	7,70	9,72	12,00	11,02
3,50	4,99	7,80	9,86	12,10	11,04

Tabela E4: Titulação potenciométrica de Al³⁺/Glifosato por NaOH

3,60	5,08	7,90	9,94	12,20	11,04
3,70	5,21	8,00	10,02	12,30	11,05
3,80	5,34	8,10	10,05	12,40	11,06
3,90	5,48	8,20	10,12	12,50	11,07
4,00	5,63	8,30	10,17	12,60	11,08
4,10	5,80	8,40	10,23	12,70	11,09
4,20	5,95	8,50	10,28	12,80	11,10

Tabela E5: Titulação potenciométrica de Al³⁺ por NaOH

$V_{\text{NaOH}}(\text{mL})$	pН	$V_{NaOH}(mL)$	pН	V_{NaOH} (mL)	pН
0,00	4,30	2,70	4,96	5,40	10,27
0,10	4,37	2,80	5,00	5,50	10,35
0,20	4,52	2,90	5,05	5,60	10,43
0,30	4,58	3,00	5,12	5,70	10,49
0,40	4,62	3,10	5,22	5,80	10,56
0,50	4,64	3,20	5,37	5,90	10,61
0,60	4,64	3,30	5,65	6,00	10,63
0,70	4,66	3,40	6,09	6,10	10,70
0,80	4,68	3,50	6,26	6,20	10,71
0,90	4,69	3,60	6,88	6,30	10,76
1,00	4,70	3,70	7,71	6,40	10,79
1,10	4,71	3,80	8,21	6,50	10,83
1,20	4,72	3,90	8,46	6,60	10,86
1,30	4,72	4,00	8,67	6,70	10,88
1,40	4,72	4,10	8,78	6,80	10,90
1,50	4,73	4,20	8,86	6,90	10,93
1,60	4,75	4,30	8,98	7,00	10,95
1,70	4,76	4,40	9,05	7,10	10,97
1,80	4,77	4,50	9,10	7,20	11,00
1,90	4,78	4,60	9,23	7,30	11,01
2,00	4,80	4,70	9,38	7,40	11,03
2,10	4,82	4,80	9,53	7,50	11,05
2,20	4,84	4,90	9,67	7,60	11,07
2,30	4,86	5,00	9,80	7,70	11,09
2,40	4,88	5,10	9,94	7,80	11,10
2,50	4,91	5,20	10,07		
2,60	4,92	5,30	10,15		

V _{NaOH} (mL)	pН	V _{NaOH} (mL)	pН	V _{NaOH} (mL)	pН
0,00	3,32	3,20	7,72	6,40	10,40
0,10	3,37	3,30	7,81	6,50	10,45
0,20	3,43	3,40	7,88	6,60	10,49
0,30	3,48	3,50	7,94	6,70	10,53
0,40	3,55	3,60	7,99	6,80	10,57
0,50	3,64	3,70	8,04	6,90	10,60
0,60	3,74	3,80	8,09	7,00	10,63
0,70	3,87	3,90	8,14	7,10	10,66
0,80	4,03	4,00	8,19	7,20	10,69
0,90	4,22	4,10	8,25	7,30	10,72
1,00	4,43	4,20	8,31	7,40	10,75
1,10	4,61	4,30	8,39	7,50	10,77
1,20	4,77	4,40	8,48	7,60	10,80
1,30	4,91	4,50	8,60	7,70	10,82
1,40	5,01	4,60	8,76	7,80	10,85
1,50	5,10	4,70	8,94	7,90	10,87
1,60	5,19	4,80	9,14	8,00	10,89
1,70	5,28	4,90	9,25	8,10	10,91
1,80	5,36	5,00	9,40	8,20	10,93
1,90	5,44	5,10	9,52	8,30	10,95
2,00	5,51	5,20	9,63	8,40	10,97
2,10	5,57	5,30	9,73	8,50	10,98
2,20	5,65	5,40	9,81	8,60	11,00
2,30	5,71	5,50	9,88	8,70	11,01
2,40	5,79	5,60	9,96	8,80	11,03
2,50	5,87	5,70	10,02	8,90	11,04
2,60	5,97	5,80	10,08	9,00	11,06
2,70	6,10	5,90	10,15	9,10	11,08
2,80	6,24	6,00	10,21	9,20	11,09
2,90	6,44	6,10	10,26	9,30	11,10
3,00	6,76	6,20	10,31		
3,10	7,44	6,30	10,36		

Tabela E6: Titulação potenciométrica de Zn²⁺/Glifosato por NaOH

V _{NaOH} (mL)	pH	V _{NaOH} (mL)	pH	V _{NaOH} (mL)	pН
0,00	5,25	1,70	7,86	3,40	10,69
0,10	6,47	1,80	7,90	3,50	10,74
0,20	7,34	1,90	7,95	3,60	10,76
0,30	7,40	2,00	8,02	3,70	10,80
0,40	7,44	2,10	8,09	3,80	10,81
0,50	7,48	2,20	8,20	3,90	10,86
0,60	7,51	2,30	8,37	4,00	10,89
0,70	7,55	2,40	8,77	4,10	10,92
0,80	7,58	2,50	9,40	4,20	10,95
0,90	7,63	2,60	9,81	4,30	10,97
1,00	7,64	2,70	10,05	4,40	11,00
1,10	7,67	2,80	10,21	4,50	11,02
1,20	7,70	2,90	10,33	4,60	11,04
1,30	7,73	3,00	10,43	4,70	11,06
1,40	7,76	3,10	10,51	4,80	11,08
1,50	7,78	3,20	10,58	4,90	11,10
1,60	7,82	3,30	10,64		

Tabela E7: Titulação potenciométrica de Zn²⁺ por NaOH

Tabela E8: Titulação potenciométrica de Ca²⁺ por NaOH

V _{NaOH} (mL)	pН	V _{NaOH} (mL)	pН	V _{NaOH} (mL)	pН
0,00	5,63	0,50	10,62	1,00	10,97
0,10	9,61	0,60	10,72	1,10	11,02
0,20	10,12	0,70	10,80	1,20	11,06
0,30	10,34	0,80	10,87	1,30	11,10
0,40	10,50	0,90	10,92		

V _{NaOH} (mL)	pН	V _{NaOH} (mL)	pН	V _{NaOH} (mL)	pН
0,00	3,36	1,90	7,11	3,80	10,67
0,10	3,38	2,00	8,60	3,90	10,71
0,20	3,44	2,10	9,14	4,00	10,75
0,30	3,50	2,20	9,41	4,10	10,78
0,40	3,58	2,30	9,59	4,20	10,80
0,50	3,68	2,40	9,73	4,30	10,83
0,60	3,80	2,50	9,84	4,40	10,86
0,70	3,95	2,60	9,94	4,50	10,89
0,80	4,17	2,70	10,04	4,60	10,91
0,90	4,45	2,80	10,13	4,70	10,94
1,00	4,75	2,90	10,21	4,80	10,96
1,10	4,88	3,00	10,28	4,90	10,98
1,20	5,12	3,10	10,35	5,00	11,00
1,30	5,33	3,20	10,40	5,10	11,02
1,40	5,53	3,30	10,45	5,20	11,04
1,50	5,71	3,40	10,50	5,30	11,06
1,60	5,92	3,50	10,55	5,40	11,08
1,70	6,17	3,60	10,60	5,50	11,10
1,80	6,47	3,70	10,64		

Tabela E9: Titulação potenciométrica de Ca²⁺/Glifosato por NaOH