



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RODRIGO DE CARVALHO PEREIRA

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE GLIFOSATO E
ADENINA COM MONTMORILLONITA-KSF EM DIFERENTES
CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS**

Londrina
2020

RODRIGO DE CARVALHO PEREIRA

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE GLIFOSATO E
ADENINA COM MONTMORILLONITA-KSF EM DIFERENTES
CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Doutorado Associado em Química UEL/UEPG/UNICENTRO – Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dimas A. M. Zaia

Londrina
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Pereira, Rodrigo de Carvalho.

Estudo das interações entre glifosato e adenina com montmorillonita-KSF em diferentes condições experimentais / Rodrigo de Carvalho Pereira. - Londrina, 2020.
81 f. : il.

Orientador: Dimas Augusto Morozin Zaia.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.
Inclui bibliografia.

1. Isotermas de adsorção - Tese. 2. herbicida - Tese. 3. base nitrogenada - Tese. 4. mineral - Tese. I. Augusto Morozin Zaia, Dimas. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

RODRIGO DE CARVALHO PEREIRA

**ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE GLIFOSATO E
ADENINA COM MONTMORILLONITA-KSF EM DIFERENTES
CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Doutorado Associado em Química UEL/UEPG/UNICENTRO – Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Dimas A. M. Zaia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Dionisio Borsato
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Londrina, 23 de novembro de 2020.

Aos meus pais, meu irmão e minha noiva que, com muito carinho e apoio, me ajudaram para que eu chegasse até essa etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia pelo apoio, motivação, paciência em ensinar e pela orientação tanto no laboratório quanto na elaboração deste trabalho, mas sobretudo pela amizade construída durante mais de oito anos de orientação.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Saraiva da Costa (Departamento de Agronomia – UEM) pelos experimentos e análises de raios-X.

Ao professor Andrea Paesano Jr. (Departamento de Física – UEM) pelos experimentos e análises de Mössbauer.

Aos amigos e companheiros de Laboratório de Química Prebiótica: Me. Rafael Block Samulewiski, Dr. João Paulo Trevizan Baú e Dr. Thiago Orcelli que em diversas vezes participaram das discussões sobre o trabalho, ajudando a esclarecer várias dúvidas.

A todos os professores e professoras e funcionários/as do Departamento de Química da UEL.

A todos os meus colegas do Laboratório 340 pela amizade durante todos esses anos.

A minha noiva Maria Eduarda Correa Ferrajam pelo companheirismo e suporte durante a realização deste trabalho.

Agradeço aos meus pais, José da Silva Pereira e Odete de Carvalho Pereira, ao meu irmão, Renan Carvalho Pereira, pelo grande apoio na realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

E a todos que, de alguma maneira, contribuíram na construção e realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

PEREIRA, Rodrigo de Carvalho. **Estudo das interações entre glifosato e adenina com montmorillonita-KSF em diferentes condições experimentais**. 2020. 81 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

RESUMO

Glifosato é um dos herbicidas mais utilizados no mundo e atinge facilmente o solo e águas subterrâneas. Há diversos trabalhos na literatura que descrevem a interação entre glifosato e minerais, porém poucos investigam esta interação em ambientes marinhos. A interação entre o glifosato e a montmorillonita foi investigada na presença de água do mar atual e dos seus principais cátions. Os minerais podem ter desempenhado um papel importante na evolução química e origem da vida, interagindo com biomoléculas, atuando na sua pré-concentração, polimerização e protegendo-as da radiação. A interação entre biomoléculas e minerais é bastante estudada e a modificação desses minerais pode promover mudanças na sua superfície e, conseqüentemente, em suas propriedades físico-químicas. Investigou-se também a interação entre adenina e montmorillonita lavada e modificada com íons Cu^{2+} , sendo utilizada uma água do mar que representa a composição salina dos oceanos na Terra há 4,0 bilhões de anos (4,0 Ga). As caracterizações e análises químicas foram feitas utilizando diversos modelos de isotermas de adsorção e as técnicas espectroscópicas de infravermelho e Mössbauer, a difratometria de raios-X e fotometria de chama. Verificou-se que a adsorção do glifosato ocorre apenas na superfície do mineral e não nas suas entrecamadas. Na presença de íons Ca^{2+} a adsorção do glifosato é maior devido à formação de complexo. O modelo de isoterma de adsorção que resultou no melhor ajuste foi o de Sips, que abrange os modelos de Langmuir e Freundlich simultaneamente. Os resultados de Mössbauer indicam que a presença de glifosato dificulta a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} da montmorillonita, o que pode ser devido à interação do ferro com o grupo fosfato do glifosato. Com isso, a montmorillonita poderia desempenhar um papel importante na diminuição da disponibilidade de glifosato em água do mar, principalmente em ambientes com alta concentração de Ca^{2+} . Quanto à adsorção de adenina nas diferentes montmorillonitas, foi possível observar uma maior adsorção na montmorillonita modificada, o que indica que pode estar ocorrendo a formação de um complexo entre a adenina e o Cu^{2+} . Na presença da água do mar 4,0 Ga a adsorção na montmorillonita modificada foi muito maior. Os parâmetros termodinâmicos demonstraram que a adsorção da adenina em montmorillonita é um processo espontâneo e favorável, pois possui valores negativos de energia livre de Gibbs, além de ser um processo exotérmico, ou seja, a adsorção diminui com o aumento da temperatura. Os resultados de infravermelho e difratometria de raios-X indicam que a interação ocorre através do grupo NH_2 da adenina e que a adenina entra nas entrecamadas do mineral. A maior adsorção de adenina em montmorillonita modificada com Cu^{2+} é um resultado interessante, visto que o Cu^{2+} tem uma grande afinidade para formar complexos com biomoléculas e pode ter desempenhado um papel importante na Química Prebiótica.

Palavras-chave: Isotermas de adsorção; herbicida; base nitrogenada; mineral; água do mar; química prebiótica.

PEREIRA, Rodrigo de Carvalho. **Study of the interactions between glyphosate and adenine with montmorillonite-KSF at different experimental conditions.** 2020. 81 p. Thesis (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

ABSTRACT

Glyphosate is one of the most widely used herbicides in the world and easily reaches soil and groundwater. There are several studies in the literature that describe the interaction between glyphosate and minerals, but few investigate this interaction in marine environments. The interaction between glyphosate and montmorillonite was investigated in the presence of seawater and its main cations. Minerals may have played an important role in the chemical evolution and origin of life, interacting with biomolecules, acting in their pre-concentration, polymerization and protecting them from radiation. We also investigated the interaction between adenine and montmorillonite washed and modified with Cu^{2+} ions, using seawater representing the saline composition of the oceans on Earth 4.0 billion years ago (4.0 Ga). Characterization and chemical analysis were performed using several models of adsorption isotherms, infrared and Mössbauer spectroscopic techniques, X-ray diffraction and flame photometry. It has been found that the adsorption of glyphosate occurs only on the surface of the mineral and not on its interlayers. In the presence of Ca^{2+} ions the adsorption of glyphosate is higher due to complex formation. The adsorption isotherm model that resulted in the best fit was the Sips model, which covers the Langmuir and Freundlich models simultaneously. The results of Mössbauer indicate that the presence of glyphosate hinders the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} of montmorillonite, which may be due to the interaction of iron with the glyphosate phosphonate group. Thus montmorillonite could have played an important role in decreasing the availability of glyphosate in seawater, especially in environments with high content of Ca^{2+} . For adsorption of adenine in the different montmorillonites, a greater adsorption in the modified montmorillonite can be observed, which indicates the formation of a complex between adenine and Cu^{2+} may be occurring. In the presence of sea water 4,0 Ga the adsorption on the modified montmorillonite was much higher. The thermodynamic parameters showed that adsorption of adenine in montmorillonite is a spontaneous and favorable process, since it has negative values of Gibbs free energy, besides being an exothermic process, that is, the adsorption decreases with increasing temperature. Infrared results indicate that the interaction occurs through the NH_2 group of adenine and probably in the interlayers of the mineral. The greater adsorption of adenine in montmorillonite modified with Cu^{2+} is an interesting result, since Cu^{2+} has a great affinity to form complexes with biomolecules and may have played an important role in prebiotic chemistry.

Keywords: Adsorption isotherms; herbicide; nucleic acid basis; mineral; seawater; prebiotic chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura da montmorillonita.	14
Figura 2 -	Estrutura molecular do glifosato em diferentes pHs. $pK_1=2.0$; $pK_2=2.6$; $pK_3=5.6$; $pK_4=10.6$	22
Figura 3 -	Mecanismo de ação do glifosato. O mecanismo da parte superior mostra a formação da enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato. Na parte inferior é mostrado como esta reação pode ser inibida pelo glifosato.	23
Figura 4 -	Concentração dos íons K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (em $mg L^{-1}$) na água do mar.	30
Figura 5 -	Isotermas de Sips para a adsorção do glifosato em montmorillonita com: a) água destilada; b) $NaCl 0.10 mol L^{-1}$; c) $NaCl 0.50 mol L^{-1}$; d) $CaCl_2 0.01 mol L^{-1}$; e) $MgCl_2 0.034 mol L^{-1}$ e f) água do mar artificial.	34
Figura 6 -	Espectro FT-IR da solução aquosa de (a) glifosato e (b) glifosato e $CaCl_2$	37
Figura 7 -	Difratogramas de raios- X da montmorillonita tratada com água destilada (DW), etileno glicol (EG), água do mar (SW), glifosato (Gly) e solução de cloreto de sódio ($NaCl 0.1M$).	38
Figura 8 -	Espectro FT-IR do glifosato (parte superior) e da montmorillonita em água destilada antes e após adsorção do glifosato (parte inferior).	41
Figura 9 -	Espectro Mössbauer das amostras de montmorillonitas.	42
Figura 10 -	Aparelho utilizado por Miller para a síntese de aminoácidos: a) frasco com água aquecido a $80\text{ }^\circ C$; b) tubo em U para evitar a circulação dos gases na direção oposta; c) condensador; d) eletrodos; e) balão de 5 L onde foram adicionados os gases (metano, amônia e hidrogênio); f) torneira ligada ao sistema de vácuo para fazer os gases circularem; g) torneira para retirada de amostras.	52
Figura 11 -	Estrutura molecular da adenina.	54

Figura 12 - Isotherma de adsorção a 30°C da adenina em (a) montmorillonita em água destilada; (b) Cu ²⁺ -montmorillonita em água destilada; (c) montmorillonita em água do mar 4,0 Ga; (d) Cu ²⁺ -montmorillonita em água do mar 4,0 Ga.	61
Figura 13 - Isotherma de adsorção a 45°C da adenina em (a) montmorillonita em água destilada; (b) Cu ²⁺ -montmorillonita em água destilada; (c) montmorillonita em água do mar 4,0 Ga; (d) Cu ²⁺ -montmorillonita em água do mar 4,0 Ga.	61
Figura 14 - Isotherma de adsorção a 60°C da adenina em (a) montmorillonita em água destilada; (b) Cu ²⁺ -montmorillonita em água destilada; (c) montmorillonita em água do mar 4,0 Ga; (d) Cu ²⁺ -montmorillonita em água do mar 4,0 Ga.	62
Figura 15 - Difratogramas de raios- X da montmorillonita lavada e modificada com cobre antes e após a adsorção da adenina e após tratamento com etileno glicol.....	69
Figura 16 - Espectros FT-IR da montmorillonita lavada e da montmorillonita modificada com íons Cu ²⁺	72
Figura 17 - Espectros FT-IR da (a) adenina; (b) montmorillonita lavada; (c) montmorillonita lavada agitada com adenina em água destilada; (d) montmorillonita lavada agitada com adenina em água do mar 4,0 Ga; (e) montmorillonita modificada; (f) montmorillonita modificada agitada com adenina em água destilada e (g) montmorillonita modificada agitada com adenina em água do mar 4,0 Ga.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) das montmorillonitas em água destilada e em água do mar, antes e após adsorção do glifosato.	30
Tabela 2 - Parâmetros dos diferentes modelos de isoterma de adsorção do glifosato em montmorillonita nas diferentes soluções.	32
Tabela 3 - Intervalos de confiança dos parâmetros apresentados na Tabela 2 das isotermas de adsorção do glifosato em montmorillonita nas diferentes soluções.	35
Tabela 4 - Espaçamento do plano d(001) (Å) de montmorillonita saturadas com diferentes tipos de água na ausência e presença de glifosato.	39
Tabela 5 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer e área sub-espectral para as amostras de montmorillonita.	43
Tabela 6 - Parâmetros obtidos da isoterma de adsorção e dessorção de N_2	60
Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção da adenina nas diferentes montmorillonitas em água destilada.	63
Tabela 8 - Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção da adenina nas diferentes montmorillonitas em água do mar 4,0 Ga.	64
Tabela 9 - Intervalos de confiança dos parâmetros apresentados na Tabela 7 da adsorção da adenina nas diferentes montmorillonitas em água destilada.	66
Tabela 10 - Intervalos de confiança dos parâmetros apresentados na Tabela 8 da adsorção da adenina nas diferentes montmorillonitas em água do mar 4,0 Ga.	67
Tabela 11 - Espaçamento do plano d(001) (nm) de montmorillonita saturadas com diferentes tipos de água na ausência e presença de adenina.	70
Tabela 12 - Parâmetros termodinâmicos experimentais para a adsorção de adenina nas diferentes montmorillonitas.	71

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO GERAL	13
1.1.	Montmorillonita	13
1.2.	Glifosato e suas implicações no meio ambiente	15
1.3.	Química Prebiótica	15
1.4.	Processos de adsorção	16
1.5.	Isotermas de adsorção	16
1.6.	Referências	18
2.	INTERAÇÃO ENTRE GLIFOSATO E MONTMORILLONITA NA PRESENÇA DE ÍONS DA ÁGUA DO MAR	21
2.1.	Resumo	21
2.2.	Introdução.....	22
2.3.	Objetivos.....	26
2.4.	Materiais e Métodos	26
2.4.1.	Materiais.....	26
2.4.2.	Métodos.....	27
2.5.	Resultados e Discussões	29
2.6.	Conclusões.....	43
2.7.	Referências	44
3.	INTERAÇÃO ENTRE ADENINA E Cu^{2+}-MONTMORILLONITA: UM ESTUDO DE QUÍMICA PREBIÓTICA	50
3.1.	Resumo	50
3.2.	Introdução.....	51
3.3.	Objetivos.....	56
3.3.1.	Objetivo Geral.....	56
3.3.2.	Objetivos Específicos	56
3.4.	MATERIAIS E MÉTODOS	56
3.4.1.	Materiais.....	56
3.4.2.	Metodologia das modificações.....	57
3.4.3.	Métodos.....	57
3.5.	Resultados e Discussão	59

3.6.	Conclusões.....	74
3.7.	Referências	74
4.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	80

1. Introdução Geral

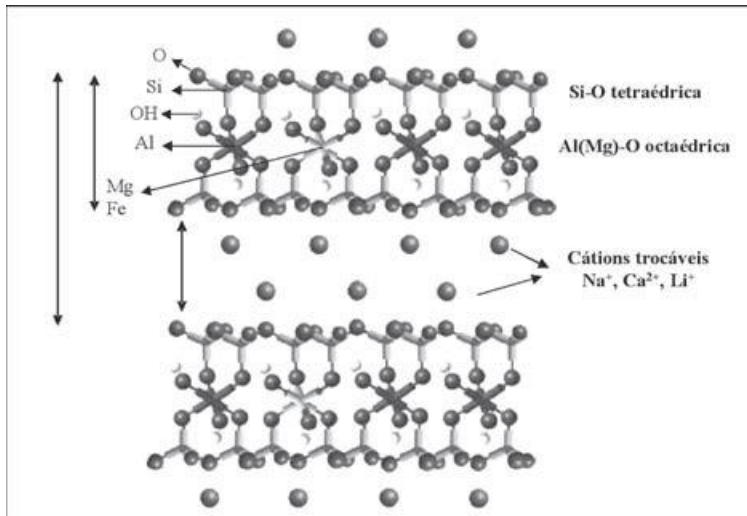
A presente tese está organizada como uma compilação de experimentos realizados no Laboratório de Química Prebiótica no período do curso de Doutorado, sendo esta dividida em quatro capítulos. No primeiro capítulo é apresentada uma introdução de alguns dos principais assuntos que serão abordados nos trabalhos descritos nos capítulos subsequentes. No segundo capítulo é apresentado o primeiro trabalho, intitulado **“Interação entre glifosato e montmorillonita na presença de íons da água do mar”**, que está relacionado à área ambiental. Neste trabalho têm-se um interesse no estudo do comportamento do herbicida glifosato ao alcançar ambientes marinhos e sua interação com a montmorillonita. No terceiro capítulo é apresentado o segundo trabalho, intitulado **“Interação entre adenina e Cu^{2+} -montmorillonita: um estudo de Química Prebiótica”**, que está inserido no contexto de Química Prebiótica e busca compreender o comportamento desta importante biomolécula para os seres vivos quando em contato com a montmorillonita e em condições que remetem a Terra Primitiva. Por fim é apresentado o quarto capítulo, em que é feita as considerações finais da situação de cada um dos trabalhos.

Apesar dos temas dos trabalhos serem de áreas diferentes entre si, ambos tratam de um processo de adsorção no mesmo argilo mineral, a montmorillonita. As diferenças dos meios reacionais e de possíveis modificações neste mineral são descritas nos capítulos atribuídos a cada um dos trabalhos.

1.1. Montmorillonita

Identificada em 1896, a montmorillonita é um argilo-mineral pertencente ao grupo dos filossilicatos. Sua estrutura é apresentada na Figura 1. Trata-se de um mineral 2:1, de fórmula estrutural $(\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4)$, constituído por duas lâminas tetraédricas de Si^{4+} com uma lâmina octaédrica de Al^{3+} entre elas que são ligadas através do compartilhamento de oxigênios (Damonte *et al.*, 2007; Uddin, 2018). Reservas naturais de montmorillonita estão presentes em diversas partes do mundo. Sendo que os maiores depósitos deste mineral são encontrados no Himalaia (China), Urais (Paquistão), Cáucaso (Geórgia, Rússia), Andes (Peru, Equador) e cordilheira Wasatch (UT, EUA) (Uddin, 2018).

Figura 1 - Estrutura da montmorillonita.



Fonte: (Paiva *et al.*, 2008).

Devido a substituições isomórficas do Al³⁺ por íons como Mg²⁺ ou Fe²⁺ e do Si⁴⁺ por íons Al³⁺ e Fe³⁺, sua superfície se encontra negativamente carregada em uma grande faixa de pH, o que enfraquece a interação entre as camadas, permitindo, assim, a entrada de cátions e/ou moléculas (Damonte *et al.*, 2007; Segad *et al.*, 2010). Esses cátions exercem a função de compensar as cargas negativas do mineral e cerca de 80% deles residem nas entrecamadas da montmorillonita, enquanto que o restante se encontra nas superfícies laterais (Paiva *et al.*, 2008).

A montmorillonita é o material principal usado na produção de nanoargilas, sendo que estas podem conter de mais de 98% de montmorillonita. As nanoargilas de montmorillonita possuem diversas utilizações, como um sistema transportador de drogas, como aditivo e na melhora das propriedades de diversos materiais. Muitas vezes a superfície da montmorillonita é modificada para se tornar organofílica e, assim, facilitar sua dispersão em polímeros. Para isso, deve-se fazer uma substituição catiônica utilizando cátions orgânicos. A adição de montmorillonita em materiais, polímeros e produtos pode resultar em grandes melhorias no desempenho necessário. Existe uma grande variedade de utilização de montmorillonita como aditivo alimentar para saúde e resistência, atividade bacteriana, adsorvente para corantes não iônicos, aniônicos e catiônicos e como catalisador na síntese orgânica (Uddin, 2018).

1.2. Glifosato e suas implicações no meio ambiente

Glifosato é um herbicida inibidor enzimático mundialmente utilizado na agricultura. No que diz respeito ao meio ambiente, o glifosato é a substância química mais pulverizada e distribuída da história humana (Torretta *et al.*, 2018). Com isso, ocorreu uma contaminação global com o seu uso ao longo dos anos, a qual afeta os solos, águas superficiais e subterrâneas, atmosfera e até mesmo comidas e objetos de uso comum (Torretta *et al.*, 2018).

No solo, o glifosato pode sofrer decomposição pela ação de microorganismos. Os principais produtos de decomposição são o ácido aminometilfosfônico (AMPA) e dióxido de carbono (Richmond, 2018). Em contato com a água, a decomposição do glifosato em AMPA ocorre rapidamente. O AMPA mantém todas as características tóxicas do glifosato e é ainda mais persistente (Vereecken, 2005).

Com quantidades significativas em plantas e no solo, o glifosato pode estar presente na cadeia alimentar de herbívoros e onívoros, expondo animais e humanos a sua contaminação por ingestão (Bai; Ogbourne, 2016). Diversos estudos realizados administrando altas doses de glifosato em ratos e camundongos mostraram que este herbicida pode causar atrasos no crescimento, danos nos rins, aumento e inflamação do fígado e doenças gástricas (Samsel; Seneff, 2013; Torretta *et al.*, 2018; Williams *et al.*, 2000). Além disso, para plantas aquáticas, o glifosato é considerado tóxico e atua alterando as funções vitais relacionadas a fotossíntese, respiração e síntese de aminoácidos aromáticos essenciais (Torretta *et al.*, 2018). A aplicação de grandes quantidades de glifosato também pode causar efeitos nocivos em insetos, como as abelhas, e em pássaros (Herbert *et al.*, 2014).

Estudos recentes vêm indicando que o glifosato também pode causar efeitos adversos na reprodução animal, incluindo interrupção das principais enzimas reguladoras na síntese de andrógenos, alteração dos níveis séricos de estrogênio e testosterona, danos aos tecidos reprodutivos e comprometimento da gametogênese (Jarrell *et al.*, 2020).

1.3. Química Prebiótica

Desde os primórdios da humanidade tem-se o interesse em descobrir e explicar como ocorreu a origem da vida na Terra. A Química Prebiótica tem como

objetivo estudar os processos e reações que poderiam ter contribuído para o surgimento da vida no nosso planeta. Estes processos são estudados simulando condições que poderiam ter ocorrido na Terra prebiótica (Zaia; Zaia, 2008).

A Química Prebiótica se baseia na hipótese de que moléculas simples, que estavam presentes na Terra prebiótica, reagiriam entre si formando moléculas mais complexas, estas moléculas mais complexas continuariam a se organizar até chegar a organização de uma estrutura celular, dando origem ao primeiro ser vivo (Miller, 1953; Zaia; Zaia, 2008).

Uma das principais hipóteses na Química Prebiótica é a hipótese mineral. Bernal (1951) sugeriu que os minerais poderiam ter participado na pré-concentração de biomoléculas na Terra prebiótica, assim como na sua proteção contra radiação ionizante proveniente do Sol e na sua posterior condensação para a formação de biopolímeros.

1.4. Processos de adsorção

A adsorção é a adesão de moléculas dissolvidas em um meio gasoso ou líquido a superfície de um material sólido. O processo de adsorção é de grande interesse para diversas áreas da ciência, como geoquímica, ciência do solo e ambiental, medicina e em materiais. Os processos de adsorção geralmente envolvem o uso de um sólido poroso como adsorvente, sendo que os sólidos que apresentam uma grande área superficial e um grande volume de poro tendem a possuir uma maior capacidade de adsorção (Do, 1998). O estudo do processo de adsorção envolve aspectos termodinâmicos e cinéticos. Este processo é uma das técnicas mais aplicadas para remoção de poluentes de meios contaminados. Os adsorventes mais comuns incluem o carvão ativado, sílica gel, zeólitas, argilas, adsorventes poliméricos, dentre outros (Do, 1998; Qiu *et al.*, 2009).

1.5. Isotermas de adsorção

Para um melhor entendimento dos processos de adsorção, geralmente são utilizados isotermas de adsorção. Estas relacionam a quantidade de adsorvato que é adsorvida à fase sólida com a sua concentração na solução, a uma temperatura constante. Existem diversos modelos de equações para ajustar os dados

experimentais das isotermas de adsorção (Foo; Hameed, 2010; Wang; Qin, 2005). Dentre estes modelos, podemos citar o de Langmuir e o de Freundlich, que são os modelos de isotermas mais utilizados para a adsorção de compostos orgânicos. Outro modelo de isoterma, desenvolvido por Robert Sips, abrange os modelos de Langmuir e Freundlich simultaneamente. Este modelo também pode ser adaptado para situações em que a adsorção ocorre em diferentes sítios de adsorção. Se adicionarmos um termo na equação de Sips, por exemplo, podemos utilizá-lo como um modelo que considera dois sítios de adsorção diferentes, chamado de modelo de Sips 2-sítios (Do, 1998).

Os modelos de isotermas de adsorção podem ser utilizados na sua forma não linearizada ou linearizada. Porém diversos trabalhos demonstraram que não se devem utilizar os coeficientes de determinação dos modelos lineares para comparar os melhores ajustes aos dados experimentais, pois ao se fazer a linearização destes modelos pode-se alterar a distribuição dos erros obtendo, assim, resultados não tão confiáveis (Ho, 2006; Kumar, 2007). Por esta razão os modelos utilizados neste trabalho foram trabalhados em sua forma não linear e suas equações estão descritas abaixo.

Modelo de isoterma de Langmuir

$$\theta = \frac{k_{eq} bC}{(1+C)} \quad (1)$$

Onde temos que: C (mg L^{-1}) é a concentração do adsorvato em solução no equilíbrio, θ (mg g^{-1}) é a concentração do adsorvato adsorvido no mineral (diferença entre concentração inicial e no equilíbrio), b (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção do adsorvato no mineral, k_{eq} (L mg^{-1}) é relacionado a constante do equilíbrio (adsorvato-adsorvente).

Modelo de isoterma de Freundlich

$$\theta = K_f C^n \quad (2)$$

Em que C (mg L^{-1}) é a concentração do adsorvato em solução no equilíbrio, θ (mg g^{-1}) é a concentração do adsorvato adsorvido no mineral (diferença entre concentração inicial e no equilíbrio), K_f e n são constantes empíricas.

Modelo de isoterma de Sips

$$\theta = \frac{b(KC)^n}{1+(KC)^n} \quad (3)$$

Em que C (mg L^{-1}) é a concentração do adsorvato em solução no equilíbrio, θ (mg g^{-1}) é a concentração do adsorvato adsorvido no mineral (diferença entre concentração inicial e no equilíbrio), b (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção do adsorvato no mineral, K e n são constantes empíricas.

Modelo de isoterma de Sips 2-sítios

$$\theta = \frac{b_1(K_1C)^{n_1}}{1+(K_1C)^{n_1}} + \frac{b_2(K_2C)^{n_2}}{1+(K_2C)^{n_2}} \quad (4)$$

Em que C (mg L^{-1}) é a concentração do adsorvato em solução no equilíbrio, θ (mg g^{-1}) é a concentração do adsorvato adsorvido no mineral (diferença entre concentração inicial e no equilíbrio), b_1 e b_2 (mg g^{-1}) são as capacidades máximas de adsorção dos dois sítios do adsorvato no mineral, K_1 , K_2 , n_1 e n_2 são constantes empíricas.

1.6. Referências

BAI, S. H.; OGBOURNE, S. M. Glyphosate: environmental contamination, toxicity and potential risks to human health via food contamination. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 19, p. 18988–19001, 2016.

BERNAL, John Desmond. **The physical basis of life**. Routledge and Paul, 1951.

DAMONTE, M.; TORRES SÁNCHEZ, R. M.; DOS SANTOS AFONSO, M. Some aspects of the glyphosate adsorption on montmorillonite and its calcined form. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1–3, p. 86–94, 2007.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

HERBERT, L. T.; VÁZQUEZ, D. E.; ARENAS, A.; FARINA, W. M. Effects of field-realistic doses of glyphosate on honeybee appetitive behaviour. **Journal of Experimental Biology**, v. 217, n. 19, p. 3457–3464, 2014.

HO, Y. S. Isotherms for the Sorption of Lead Onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 1, p. 81–86, 2006.

JARRELL, Z. R.; AHAMMAD, M. U.; BENSON, A. P. Glyphosate-based herbicide formulations and reproductive toxicity in animals. **Veterinary and Animal Science**, v. 10, p. 100126, 2020.

KUMAR, K. V. Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 3, p. 595–597, 2007.

MILLER, S. L. A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions. **Science**, v. 117, n. 3046, p. 528–529, 1953.

PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; *et al.* Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RICHMOND, M. E. Glyphosate: A review of its global use, environmental impact, and potential health effects on humans and other species. **Journal of Environmental Studies and Sciences**, v. 8, n. 4, p. 416–434, 2018. *Journal of Environmental Studies and Sciences*.

SAMSEL, A.; SENEFF, S. Glyphosate, pathways to modern diseases II: Celiac sprue and gluten intolerance. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 6, n. 4, p. 159–184, 2013.

SEGAD, M.; JÖNSSON, B.; ÅKESSON, T.; CABANE, B. Ca/Na montmorillonite: Structure, forces and swelling properties. **Langmuir**, v. 26, n. 8, p. 5782–5790, 2010.

TORRETTA, V.; KATSOYIANNIS, I. A.; VIOTTI, P.; RADA, E. C. Critical review of the effects of glyphosate exposure to the environment and humans through the food supply chain. **Sustainability**, v. 10, n. 4, p. 1–20, 2018.

UDDIN, F. **Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization**. In: multiple authors. *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*. IntechOpen, 2018.

VERECKEN, H. Mobility and leaching of glyphosate: A review. **Pest Management Science**, v. 61, n. 12, p. 1139–1151, 2005.

WANG, X. S.; QIN, Y. Equilibrium sorption isotherms for of Cu²⁺ on rice bran. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 2, p. 677–680, 2005.

WILLIAMS, G. M.; KROES, R.; MUNRO, I. C. Safety evaluation and risk assessment

of the herbicide Roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans.
Regulatory Toxicology and Pharmacology, v. 31, n. 2 I, p. 117–165, 2000.

ZAIA, D. A. M.; ZAIA, C. T. B. V. Algumas controvérsias sobre a origem da vida.
Química Nova, v. 31, n. 6, p. 1599–1602, 2008.

2. Interação entre glifosato e montmorillonita na presença de íons da água do mar

2.1. Resumo

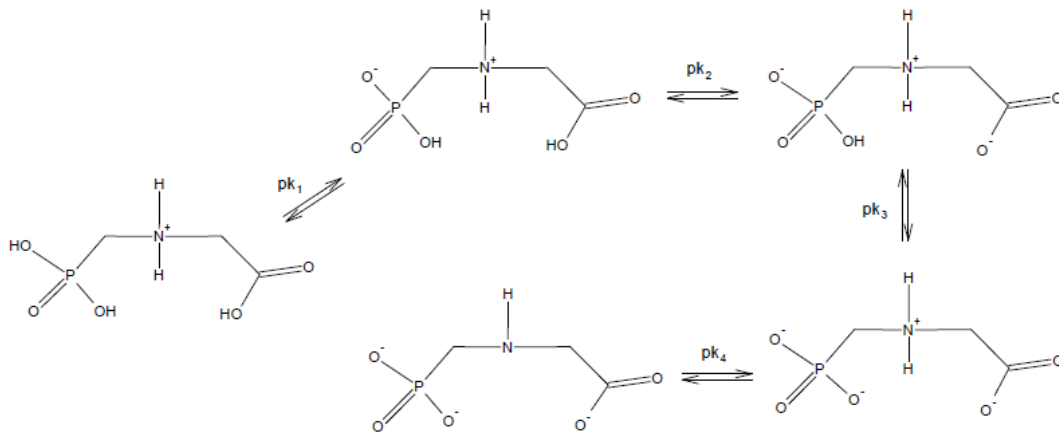
Glifosato é um dos herbicidas mais utilizados no mundo. Há diversos trabalhos na literatura que descrevem a interação entre glifosato e minerais, porém poucos investigam esta interação em ambientes marinhos. No presente trabalho foi estudada a interação entre o glifosato e a montmorillonita na presença de água do mar e dos seus principais cátions. As caracterizações e análises químicas foram feitas utilizando as técnicas espectroscópicas de infravermelho e Mössbauer, a difratometria de raios-X e fotometria de chama. Os difratogramas de raios-X mostraram que a adsorção do glifosato ocorre apenas na superfície do mineral e não nas suas entrecamadas. O modelo de isoterma de adsorção que resultou no melhor ajuste foi o de Sips, que abrange os modelos de Langmuir e Freundlich simultaneamente. Os dados de infravermelho de soluções aquosas dos sais da água do mar mostraram que os íons Ca^{2+} interagem com o grupo fosfato do glifosato, com isso, as maiores adsorções de glifosato ocorreram na presença de íons Ca^{2+} . Os outros íons da água do mar não mostraram um efeito significativo nos valores de capacidade máxima de adsorção do glifosato na montmorillonita. Os dados de infravermelho também indicam que a interação entre glifosato e a montmorillonita ocorre pelo grupamento amino. Os resultados de Mössbauer indicam que a presença de glifosato dificulta a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} da montmorillonita, o que pode ser devido a interação do ferro com o grupo fosfato do glifosato. O glifosato e os íons da água do mar aumentaram o pH_{pcz} da montmorillonita.

Palavras-chave: Isotermas de adsorção, herbicida, mineral, água do mar, argila.

2.2. Introdução

O glifosato, também conhecido como [n,(fosfometil)glicina], possui fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ (m.m = $169,1g\ mol^{-1}$) e faz parte da classe de compostos conhecidos como ácidos fosfônicos, que contém uma ligação direta de carbono-fósforo (C-P) (Kertesz *et al.*, 1994). De um modo geral, trata-se de um herbicida inibidor enzimático não seletivo, sistêmico e pós-emergente, classe toxicológica IV, isto é, pouco tóxico (Andrei, 1999). A sua estrutura é apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura molecular do glifosato em diferentes pHs. $pK_1=2.0$; $pK_2=2.6$; $pK_3=5.6$; $pK_4=10.6$.



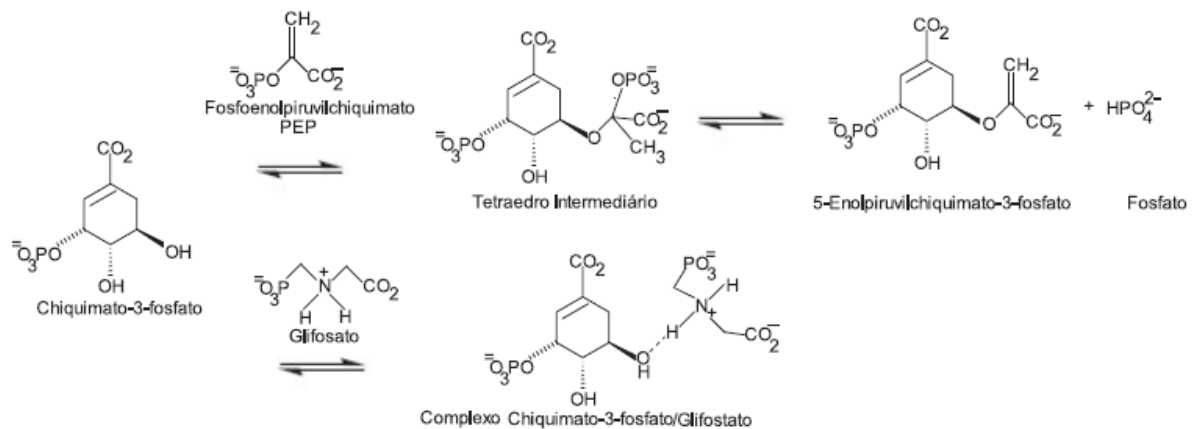
Fonte: (Sprankle *et al.*, 1975).

As composições comerciais do glifosato vêm sendo apresentadas na forma de sal solúvel em água desde 1971, onde foi relatada a primeira ação herbicida do glifosato (Franz, 1985). Behrens e Elakkad (1972) e Rioux *et al.* (1974) foram um dos primeiros a estudarem os efeitos do glifosato em ervas daninhas nocivas, comprovando a sua eficiência na inibição enzimática de plantas, impedindo, assim, o seu crescimento.

No Brasil, o glifosato tem sido amplamente utilizado, sendo comercializado normalmente na concentração de 48% (m/v). Quando aplicado, é absorvido pelas folhas das plantas, atuando como um inibidor da enzima 5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato sintetase (EPSPS) (Figura 3), e, com isso, interfere na biossíntese dos aminoácidos aromáticos fenilalanina, tirosina e triptofano e de compostos

secundários como alcalóides e flavonóides (Anderson; Johnson, 1990; Robert *et al.*, 1998; Alibhai; Stallings, 2001; Schönbrunn *et al.*, 2001).

Figura 3 – Mecanismo de ação do glifosato. O mecanismo da parte superior mostra a formação da enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato. Na parte inferior é mostrado como esta reação pode ser inibida pelo glifosato.



Fonte: (Toni *et al.*, 2006).

A aplicação do glifosato é geralmente feita em plantas anuais ou perenes, com sistema de aplicação pós-emergência, sendo que, o volume aplicado varia entre 1 e 3 L ha⁻¹ em culturas anuais e entre 4 e 6 L ha⁻¹ em culturas perenes (Tavares, 2005).

Quando uma molécula de um determinado herbicida ou pesticida é aplicada no ambiente, independente da forma de aplicação, o seu destino final, na maioria dos casos, será o solo. Com isso, a maior parte do glifosato aplicado chega ao solo na sua forma original. (Prata *et al.*, 2000). No solo, ele pode ser facilmente adsorvido por argilo-minerais (de Santana *et al.*, 2006; Damonte *et al.*, 2007; da Cruz *et al.*, 2007; Pessagno *et al.*, 2008; Khoury *et al.*, 2010), óxidos de ferro (Dideriksen and Stipp, 2003; Gimsing and Borggaard, 2007; Pessagno *et al.*, 2008; Orcelli *et al.*, 2018; Pereira *et al.*, 2019) ou matéria orgânica do solo (Day *et al.*, 1997; da Cruz *et al.*, 2007). O glifosato pode também ser decomposto por microorganismos do solo (Sprankle *et al.*, 1975; Zhan *et al.*, 2018).

Em um estudo de McConnell e Hossner (1985) sobre a influência do pH na adsorção do glifosato em argilas e óxidos de ferro, foi observado que, na maioria das vezes, o aumento de pH causa uma diminuição na adsorção do glifosato. Damonte

et al. (2007) observaram o mesmo resultado para a adsorção do glifosato em montmorillonita e em sua forma calcinada. Esta menor adsorção em valores maiores de pH pode ser atribuído a uma diminuição da interação entre o glifosato e a argila ou o óxido de ferro, pois ambos vão ficando mais carregados negativamente. Porém em argilas saturadas com íons Al^{3+} , pode ocorrer a formação de polímeros de hidróxido de alumínio nas entrecamadas da argila, diminuindo a carga negativa e provendo mais sítios para adsorção de ânions, o que faz com que a adsorção do glifosato nestas argilas não diminua com o aumento do pH (McConnell; Hossner, 1985).

McConnell e Hossner (1985) também observaram uma maior adsorção de glifosato em argilas saturadas com cátions de carga maior. Isto indica que o glifosato se ligou aos cátions trocáveis e que cátions com uma maior carga são capazes de complexar mais glifosato do que os cátions com menor carga. Este resultado foi o mesmo observado por Glass (1987), que estudou a adsorção do glifosato em solos e argilas. Contudo, no estudo da dependência do pH, Glass (1987) observou que a adsorção do glifosato na argila ilita é independente do pH. Cruz *et al.* (2007) demonstraram que para a argila bentonita e em um determinado tipo de solo, a adsorção do glifosato também era independente do pH.

No solo, o glifosato pode ser adsorvido por interações com o grupo fosfato, amino ou carboxílico. Benetoli *et al.* (2010) mostraram que dependendo do tipo de solo, a adsorção pode acontecer preferencialmente por algum grupamento do glifosato, sendo que os metais Fe^{3+} e Al^{3+} tendem a interagir mais com o grupo fosfato. De Santana *et al.* (2006) também já haviam observado uma grande interação do grupo fosfato do glifosato com os metais de alguns tipos de solos. Mas, segundo Benetoli *et al.* (2010), em solos com grande quantidade de fosfatos, o glifosato tende a não ser adsorvido por estes metais, pois os sítios de adsorção estão ocupados por fosfato, ou seja, o fosfato pré-adsorvido pelo solo suprime a adsorção do glifosato. Porém Gimsing e Borggaard (2002) demonstraram que para argilas não ocorre este mesmo efeito. Eles estudaram a competição entre fosfato e glifosato em goethita, gibbsita, ilita, montmorillonita e duas caulinitas. Foi observado que nas argilas do tipo 2:1 a competição é bem equilibrada, ou seja, tanto glifosato quanto fosfato são adsorvidos sem influenciarem significativamente um ao outro, sendo que, para a montmorillonita, a adsorção de glifosato não é afetada pela adição de fosfato, mas o glifosato diminui a adsorção do fosfato.

Usando uma simulação dinâmica molecular, Ahmed *et al.* (2018) demonstraram que o glifosato forma complexos mono e bidentados bem estáveis com goethita, sendo o complexo monodentado a espécie de maior predominância. Khoury *et al.* (2010) fizeram um estudo teórico e experimental sobre a adsorção de glifosato em montmorillonita e os resultados de energia de adsorção estimados sugerem que a adsorção do glifosato pode ser pelo grupo fosfato na forma de complexos monodentados ou bidentados na superfície interna da montmorillonita ou a adsorção também pode ser através do grupo amino, devido sua carga positiva que é atraída pela superfície negativa da argila.

Foi observado também por Benetoli *et al.* (2010) que o grupo carboxílico interage bastante com os metais do solo, facilitando a adsorção do glifosato. De Santana *et al.* (2006) também observaram que o glifosato não é adsorvido em solos que tenham passado por um processo de aquecimento (280 ou 650°C), sendo que as mudanças estruturais no solo causadas pelo aquecimento devem ter afetado a capacidade de adsorver o glifosato. A presença de metais no mineral também pode afetar a adsorção do glifosato. Morillo *et al.* (1997) estudaram o efeito do cobre II em solução e adsorvido no mineral na adsorção de glifosato pela montmorillonita. Foi observado que a adsorção do glifosato diminui na presença do metal, pois ocorre a formação de um complexo entre o glifosato e o Cu^{2+} que é facilmente dessorvido da argila.

Depois de adsorvido, o glifosato pode ser dessorvido para a solução do solo e assim ser captado pelas plantas ou mover-se para águas subterrâneas (Piccolo *et al.*, 1994), sendo que alguns estudos recentes mostraram que o glifosato vem sendo detectado em diversos ambientes marinhos (Mercurio *et al.*, 2014; Samain; McCombie, 2008). Com isso, o uso de grandes quantidades de glifosato pode levar a sua acumulação nos oceanos e ambientes costeiros, criando assim problemas ambientais. Há diversos processos que podem dessorver o glifosato do solo, como sais nas águas de irrigação, fertilizantes solúveis, intemperismo de rochas pela chuva (Dion *et al.*, 2001; Vereecken, 2005; Borggaard and Gimsing, 2008). Dependendo da composição do solo, a dessorção do glifosato pode ocorrer mais facilmente (Orcelli *et al.*, 2018; Pereira *et al.*, 2019). Porém têm-se poucos trabalhos que estudam a estabilidade deste herbicida em ambientes marinhos ou a adsorção de glifosato ou fosfato em minerais na presença de água do mar (Huang; Zhang, 2011). Mercurio *et al.* (2014) estudaram a persistência do glifosato em água do mar

utilizando concentrações de relevância ambiental. Foi determinado que o tempo de meia vida do glifosato a 25 °C variava de 47 a 267 dias, dependendo se ocorria incidência de luz ou não, o que demonstra que o glifosato é muito persistente na água do mar na ausência de luz. No ambiente marinho o glifosato pode causar diversos efeitos no metabolismo de peixes, como alterações hematológicas e histológicas do fígado, redução de várias enzimas e danos ao DNA (Langiano e Martinez, 2008; Moreno *et al.*, 2014).

Podemos encontrar diversos minerais suspensos na água do mar, como carbonatos, silicatos, feldspatos e argilas (Chave; Suess, 1967). Devido a sua grande área superficial e abundância, as argilas são um dos minerais mais importantes nos estudos de adsorção de herbicidas. Dentre as argilas podemos destacar a montmorillonita, um argilo-mineral pertencente ao grupo dos filossilicatos.

2.3. Objetivos

Estudar a interação e adsorção do glifosato em montmorillonita na presença e ausência dos sais da água do mar utilizando modelos de isotermas de adsorção, técnicas espectroscópicas e difratometria de raios-X.

2.4. Materiais e Métodos

2.4.1. Materiais

2.4.1.1. *Montmorillonita*

Montmorillonita KSF, (CAS 1318-93-0) foi adquirida de Acros Organics-NJ, USA e foi utilizada como recebida.

2.4.1.2. *Glifosato e sais da água do mar artificial*

O glifosato e todos reagentes necessários para a preparação da água do mar foram obtidos comercialmente e possuíam grau analítico.

2.4.1.3. *Água do mar artificial*

A solução de água do mar artificial, representando a composição salina dos oceanos atuais, foi preparada conforme descrito por Bearman (2004). Foram adicionadas as seguintes quantidades de sais para um litro de solução: NaCl (28,57 g), MgCl₂.6H₂O (3,88 g), KBr (0,103 g), CaSO₄ (1,308 g), K₂SO₄ (0,832 g), H₃BO₃ (0,028 g) e MgSO₄ (1,787 g).

2.4.2. Métodos

2.4.2.1. *Adsorção do glifosato em montmorillonita*

Para obtenção das isotermas de adsorção, em tubos Falcon de 15 mL, 10 mL de soluções de glifosato (100 a 2000 mg L⁻¹) foram misturados a 60 mg de montmorillonita (triplicatas), na ausência de sais e na presença de NaCl 0,10 mol L⁻¹; NaCl 0,50 mol L⁻¹; CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹; MgCl₂ 0,034 mol L⁻¹; ou água do mar artificial. O pH foi ajustado para 7,0, utilizando NaOH e HCl, pois este valor é próximo ao pH da água do mar. Os tubos foram agitados por 24 h e depois centrifugados por 15 minutos a 6000 rpm. A fase aquosa foi usada para quantificação do glifosato e o sólido foi liofilizado para futuras análises. Este procedimento foi repetido na ausência de glifosato.

2.4.2.2. *Espectrofotometria UV*

Um espectrofotômetro UV-Vis Spectrum SP-2000UV foi utilizado na quantificação do glifosato. Esta quantificação foi realizada pelo método descrito por Bhaskara e Nagaraja (2006), o qual utiliza molibdato de sódio como catalisador da reação entre o glifosato e ninidrina, originando um composto violeta com absorvância máxima em 570 nm.

Em um tubo de ensaio foi adicionado 1,0 mL da amostra que se deseja quantificar glifosato. Adicionou-se neste tubo 1,0 mL de solução de molibdato de sódio 2,5% (m/v) e 1,0 mL de solução de ninidrina 2,5% (m/v). A solução foi agitada e aquecida em banho maria a 100°C por 5 minutos. Após resfriamento da solução, foi feita a leitura em 570 nm no espectrofotômetro UV-Vis. Os limites de detecção e

quantificação foram de 9,47 e 32,63 mg L⁻¹, respectivamente. A curva de calibração apresentou um coeficiente de determinação (R²) de 0,998.

2.4.2.3. *Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)*

Os espectros FT-IR foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FT-IR da Bruker, modelo Vertex 70, com acessório de refletância Platinum ATR. A resolução espectral de 4 cm⁻¹ sendo utilizadas 16 varreduras para obtenção dos espectros de 400 a 4000 cm⁻¹.

2.4.2.4. *Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})*

Pesou-se 50 mg de montmorillonita e foi misturado em um tubo Eppendorf a 125 µL de água ultrapura ou 1,0 mol L⁻¹ de KCl. As amostras foram agitadas por 30 minutos e depois de 24 horas o pH foi medido. O experimento foi feito em triplicata. O pH_{pcz} foi calculado usando a equação: pH_{pcz} = 2 pH (1,0 mol L⁻¹ KCl) – pH (água ultrapura) (Uehara, 1979).

2.4.2.5. *Quantificação dos cátions da água do mar*

Os íons sódio, potássio e cálcio em água do mar foram quantificados utilizando um Fotômetro de Chama AJMicronal – B462. As curvas padrões foram preparadas diluindo soluções estoques dos íons de 1000 mg L⁻¹ (Merck) para concentrações variando de 10,0 mg L⁻¹ a 100 mg L⁻¹ (APHA, 1999).

Para a quantificação dos íons magnésio foi utilizado o método de titulação por complexação. Primeiramente o cálcio e o magnésio foram quantificados juntos com EDTA. Ambos os cátions são titulados em meio tamponado a pH 10, na presença de preto de eriocromo T como indicador. A concentração do magnésio foi determinada subtraindo a concentração de cálcio obtida através do fotômetro de chama.

2.4.2.6. *Difratometria de raios-X*

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando-se radiação Co K α e monocromador de grafite,

operando a 30 mA e 40 kV, numa varredura escalonada de $0,02^\circ 2\theta$ por 0,6 segundos e amplitude de 5 a $65^\circ 2\theta$. As amostras também foram analisadas em lâminas orientadas, na forma de pó, e tratadas com etileno glicol de forma a observar a migração do etileno glicol nas entrecamadas do mineral, através do plano cristalino d(001). Este tratamento consistiu em expô-las ao etileno glicol na forma de vapor a 70°C por no mínimo 12 h. Depois foram realizadas as análises no difratômetro de raios-X.

2.4.2.7. Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi realizada em geometria de transmissão, usando um espectrômetro convencional, operando em modo de aceleração constante. Foi usada uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ para gerar os raios γ , com uma atividade inicial de 50 mCi. A faixa de velocidade foi de $\pm 11,4 \text{ mm s}^{-1}$. Os espectros Mössbauer foram ajustados por uma rotina numérica que aplica o critério dos mínimos quadrados, com formas de linha Lorentzianas. Todos os deslocamentos isoméricos foram medidos em relação ao $\alpha\text{-Fe}$.

2.5. Resultados e Discussões

Na Tabela 1 são apresentados os valores do pH_{pcz} das montmorillonitas em água destilada e em água do mar antes e depois da adsorção de glifosato. Podemos observar que a montmorillonita apresenta um valor de pH_{pcz} de 1,21, o que representa que este mineral estará carregado positivamente quando em pHs menores que este valor e estará carregado negativamente para valores maiores de pH (Parks e de Bruyn, 1962). Carneiro *et al.* (2011) encontrou um valor similar de pH_{pcz} para uma montmorillonita sem modificação, sendo 1,42, enquanto para uma montmorillonita natural, Flores *et al.* (2018) e Khoury *et al.* (2010) encontraram um valor de 2,7. Na presença dos íons da água do mar o valor do pH_{pcz} da montmorillonita não apresentou uma diferença significativa em relação ao mineral na ausência de água do mar (Tabela 1), o que indica que o mineral não adsorveu os cátions da água do mar, como é mostrado na Figura 4. Farias *et al.* (2014) também não observou uma adsorção de Ca^{2+} e K^+ na montmorillonita, mas foi observado adsorção de Mg^{2+} . No entanto a motmorillonita usada por Farias *et al.* (2014) foi

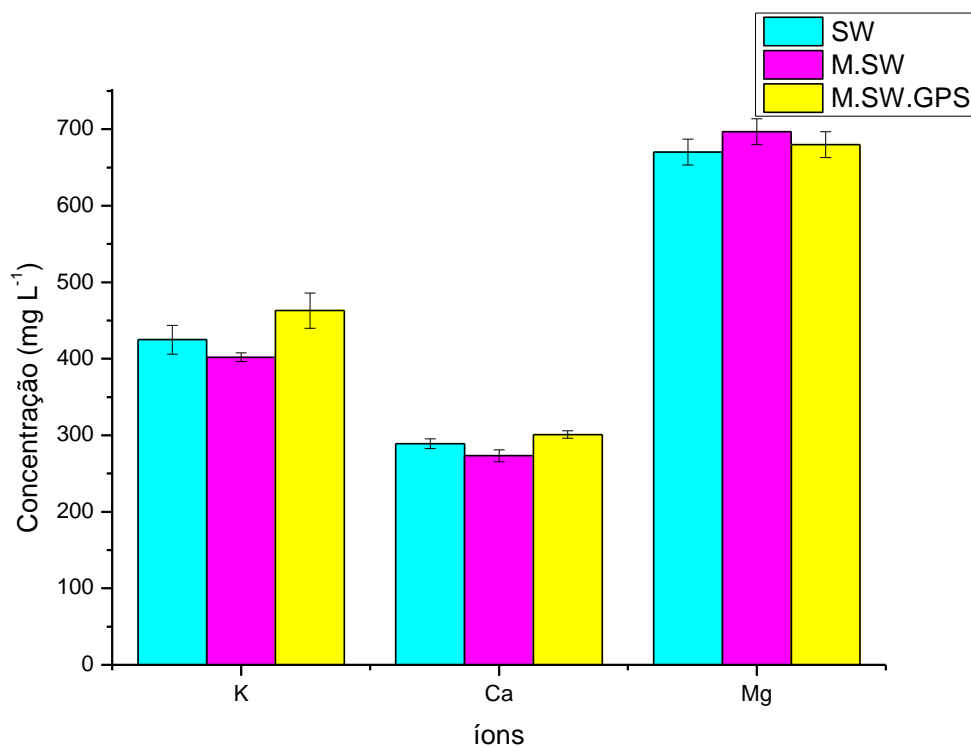
peneirada e saturada com cloreto de sódio, enquanto que neste trabalho, foi utilizada como recebida.

Tabela 1 - Valores de pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) das montmorillonitas em água destilada e em água do mar, antes e após adsorção do glifosato.

	Sem glifosato	Com glifosato
Mont em água destilada	$1,2 \pm 0,1^a$	$2,9 \pm 0,5^{a,b}$
Mont em água do mar	$2,0 \pm 0,1^a$	$4,4 \pm 0,1^b$

Os resultados são apresentados como média \pm desvio padrão. Cada resultado é uma média de três experimentos. Médias com diferentes letras são estatisticamente diferentes entre si pelo teste Tukey ($p < 0,05$). As amostras com glifosato foram obtidas após adsorção em pH 7,0 de uma solução de glifosato de 800 mg L^{-1} . Mont=montmorillonita.

Figura 4 - Concentração dos íons K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (em mg L^{-1}) na água do mar.



SW = água do mar, M.SW = água do mar na presença da montmorillonita, M.SW.GPS = água do mar na presença de montmorillonita após adsorção de glifosato.

De acordo com Charlet e Tournassat (2005), em soluções com alta concentração de íons cloreto, como é o caso deste trabalho, a montmorillonita adsorve cátions, como o Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , na forma de íon par metal-cloreto. Como a concentração de Na^+ na água do mar utilizada neste experimento é muito maior que a dos outros cátions, caso ocorra a adsorção de cátions pela montmorillonita, devido ao efeito de concentração, o íon Na^+ seria adsorvido preferencialmente. Porém, como o ajuste de pH foi feito utilizando solução de hidróxido de sódio, não foi possível quantificar se ocorreu adsorção deste cátion.

Após a adição do glifosato é observado um maior aumento do pH_{pcz} na presença da água do mar (Tabela 1). Apesar dos valores entre as concentrações dos cátions antes e após a água do mar ser misturada a montmorillonita e o glifosato não serem estatisticamente diferentes (Figura 4), é provável que o glifosato carregue uma pequena quantidade de cátions a superfície do mineral, aumentando seu pH_{pcz} .

A Tabela 2 apresenta os parâmetros obtidos dos modelos de isotermas de adsorção não-lineares de Langmuir, Freundlich, Sips e Sips 2-sítios. Dentre os modelos de isotermas estudados, pode-se observar que o modelo de Sips descreve bem os dados experimentais, levando em consideração o coeficiente de determinação (R^2). Porém pode-se observar que os valores de R^2 são similares em alguns modelos, o que torna necessário a utilização de outro parâmetro estatístico para determinar se o modelo de Sips é realmente o que melhor se ajusta aos dados experimentais. Por esta razão, o desvio padrão normalizado, Δg (%), foi calculado usando a equação 5 (Manohar *et al.*, 2006).

$$\Delta g(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum[(\theta^{\text{exp}} - \theta^{\text{cal}})/\theta^{\text{exp}}]^2}{N-1}} \quad (5)$$

Em que os sobrescritos *exp* e *cal* indicam os valores experimentais e calculados, respectivamente, e N é o número de experimentos.

Tabela 2 - Parâmetros dos diferentes modelos de isoterma de adsorção do glifosato em montmorillonita nas diferentes soluções.

Solução	Modelo	K	n	b	R ²	Δg(%)	
Água destilada	Lang	0,0784	-	30,97	0,6545	27,8	
	Freund	26,350	0,020	-	0,7615	63,3	
	Sips	0,0492	6,906	29,91	0,9405	7,2	
	2-Sips		1,9060	4,784	0,981	0,9405	7,2
			0,0486	6,999	28,93		
NaCl 0.1 M	Lang	0,0547	-	32,46	0,8152	19,0	
	Freund	14,860	0,117	-	0,5064	36,9	
	Sips	0,0443	2,246	30,82	0,9443	7,6	
	2-Sips		10380	0,448	0,937	0,9446	7,5
			0,0431	2,233	29,89		
NaCl 0.5 M	Lang	0,0009	-	38,28	0,9453	32,3	
	Freund	0,2674	0,609	-	0,9223	29,5	
	Sips	0,0017	1,390	28,14	0,9513	42,2	
	2-Sips		0,0033	1,460	6,624	0,3575	98,4
			6,7280	5,704	7,372		
CaCl ₂ 0.01 M	Lang	0,0024	-	80,44	0,9883	13,9	
	Freund	2,1870	0,471	-	0,9667	26,9	
	Sips	0,0021	0,928	85,64	0,9888	10,7	
	2-Sips		0,0019	5,886	18,20	0,9988	4,5
			0,0063	1,066	46,01		
MgCl ₂ 0.034 M	Lang	0,0110	-	26,14	0,9430	13,1	
	Freund	4,7650	0,237	-	0,9894	12,8	
	Sips	0,0048	0,538	34,69	0,9828	6,7	
	2-Sips		0,0059	0,581	32,04	0,9835	5,8
			0,0168	18,38	0,543		
Água do mar atual	Lang	0,0053	-	72,97	0,9799	20,8	
	Freund	3,9520	0,411	-	0,9268	50,7	
	Sips	0,0063	1,168	67,13	0,9822	15,0	
	2-Sips		0,0097	1,539	31,76	0,6273	68,8
			0,5657	2,596	13,88		

Cada resultado é uma média de três experimentos. As soluções foram agitadas por 24h a 30°C, em pH 7,0 com 60 mg de montmorillonita. Lang: Langmuir; Freund: Freundlich; Sips: Sips 1-sítio; 2-Sips:

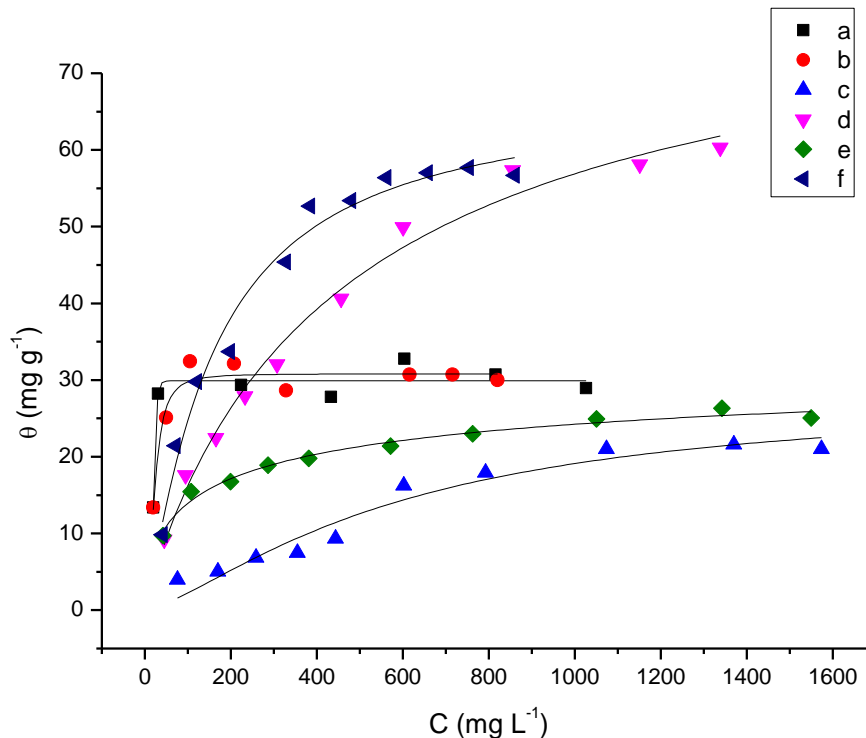
Sips 2-sítios. K (Langmuir) ($L\ mg^{-1}$) e K (Freundlich) ($mg\ g^{-1}$) ($L\ g^{-1}$): afinidade adsorvato-adsorvente; b : capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$); n : constante empírica de Freundlich.

Na Tabela 2, podemos notar pelos valores do desvio padrão normalizado que os modelos de Sips e Sips 2-sítios apresentaram os melhores ajustes aos dados experimentais, em que as isotermas de Sips são apresentadas na Figura 5. Isto pode indicar que a adsorção pode estar ocorrendo em dois tipos de sítios de adsorção diferentes (sítios de alta e baixa afinidades), porém deve-se destacar que o modelo de Sips 2-sítios, por apresentar muitos parâmetros (seis), apresenta intervalos de confiança muito grandes. Os valores dos intervalos de confiança destes parâmetros e os dos outros modelos são apresentados na Tabela 3. Pode-se observar pela Tabela 3 que mesmo na presença de íons Ca^{2+} , em que o intervalo de confiança dos parâmetros do modelo de Sips 2-sítios são menores, eles ainda apresentam valores maiores que os dos outros modelos. Então a utilização dos parâmetros obtidos por este modelo de isoterma não é aconselhável.

Os modelos de Langmuir e Freundlich também apresentaram bons ajustes na adsorção de glifosato em solução de $NaCl$ ($0,5\ mol\ L^{-1}$), $CaCl_2$, $MgCl_2$ e água do mar (Tabela 2). Além disso, os intervalos de confiança dos seus parâmetros foram baixos (Tabela 3). Ren *et al.* (2014) observaram que os seus dados experimentais foram melhor ajustados ao modelo de Freundlich do que ao de Langmuir. Eles atribuíram este resultado a heterogeneidade dos sítios de adsorção da montmorillonita. Khoury *et al.* (2010) não obtiveram um bom ajuste nos modelos de adsorções com um único tipo de sítio para a adsorção do glifosato na montmorillonita, mas obtiveram um bom ajuste para o modelo de Langmuir 2-sítios, sendo que o erro dos parâmetros obtidos não foram tão grandes como os erros obtidos neste trabalho para o modelo de Sips 2-sítios. Porém o modelo de Langmuir 2-sítios apresenta um número menor de parâmetros (quatro), o que pode explicar os menores valores dos erros, assim como os erros do modelo de Sips deste trabalho (Tabela 3) que apresenta três parâmetros. Devido a este ajuste no modelo de dois sítios, segundo Khoury *et al.* (2010), a adsorção do glifosato na montmorillonita ocorreria em sucessivas etapas, ou seja, quando uma primeira monocamada é completada, uma segunda é iniciada. Porém no trabalho de Khoury *et al.* (2010), não foi testada o modelo de isoterma de Sips, que considera uma combinação entre os modelos de Langmuir e Freundlich, ou seja, abrange adsorções homogêneas e heterogêneas em altas e baixas

concentrações que, conforme os resultados obtidos neste trabalho (Tabela 2), é suficiente para explicar os dados de adsorção.

Figura 5 - Isotermas de Sips para a adsorção do glifosato em montmorillonita com: a) água destilada; b) NaCl 0.10 mol L⁻¹; c) NaCl 0.50 mol L⁻¹; d) CaCl₂ 0.01 mol L⁻¹; e) MgCl₂0.034 mol L⁻¹ e f) água do mar artificial.



Cada resultado foi uma média de três experimentos. As soluções foram agitadas por 24h a 30°C, em pH 7,0 com 60 mg de montmorillonita. C (mg L⁻¹) é a concentração de glifosato em solução após o equilíbrio, θ (mg g⁻¹) é a quantidade de glifosato adsorvido na montmorillonita.

Morillo *et al.* (1997) sugere que a adsorção do glifosato na montmorillonita ocorre apenas em sua superfície externa e não nos espaços das entrecamadas, indicando que a adsorção deve ocorrer em apenas um tipo de sítio. De acordo com os dados da Tabela 2, em que o modelo de Sips de apenas um sítio descreveu melhor os resultados, a adsorção do glifosato na montmorillonita nas condições realizadas neste trabalho deve ocorrer em apenas um sítio de adsorção, podendo ser na superfície externa do mineral, assim como descrito por Morillo *et al.* (1997).

Tabela 3 - Intervalos de confiança dos parâmetros apresentados na Tabela 2 das isotermas de adsorção do glifosato em montmorillonita nas diferentes soluções.

Solução	Modelo	K	N	b
Água destilada	Lang	0,0981	-	5,29
	Freund	11,69	0,016	-
	Sips	0,0053	0,365	2,36
		*	*	*
	2-Sips	*	*	*
NaCl 0.1 M	Lang	0,0443	-	3,79
	Freund	11,007	0,128	-
	Sips	0,0112	1,454	2,05
		*	*	6923
	2-Sips	5,07	258,2	7486
NaCl 0.5 M	Lang	0,0007	-	14,73
	Freund	0,3363	0,183	-
	Sips	0,0010	0,972	5,26
		0,0541	40,62	119,7
	2-Sips	*	*	76,18
CaCl ₂ 0.01 M	Lang	0,0006	-	8,14
	Freund	1,2739	0,088	-
	Sips	0,0008	0,324	19,73
		0,0002	1,457	5,63
	2-Sips	0,0044	0,681	40,33
MgCl ₂ 0.034 M	Lang	0,0041	-	1,94
	Freund	0,6830	0,022	-
	Sips	0,0021	0,158	8,22
		0,0078	11,50	755,2
	2-Sips	231,20	*	625,6
Água do mar atual	Lang	0,0015	-	6,85
	Freund	2,7650	0,113	-
	Sips	0,0021	0,412	9,35
		2,1690	83,31	8499
	2-Sips	*	*	8398

Os resultados são apresentados como \pm margem de erro. *margem de erro maior que $1,0E+5$. Lang: Langmuir; Freund: Freundlich; Sips: Sips 1-sítio; 2-Sips: Sips 2-sítios. K (Langmuir) ($L\ mg^{-1}$) e K

(Freundlich) (mg g^{-1}) (L g^{-1}): afinidade adsorvato-adsorvente; b: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); n: constante empírica de Freundlich

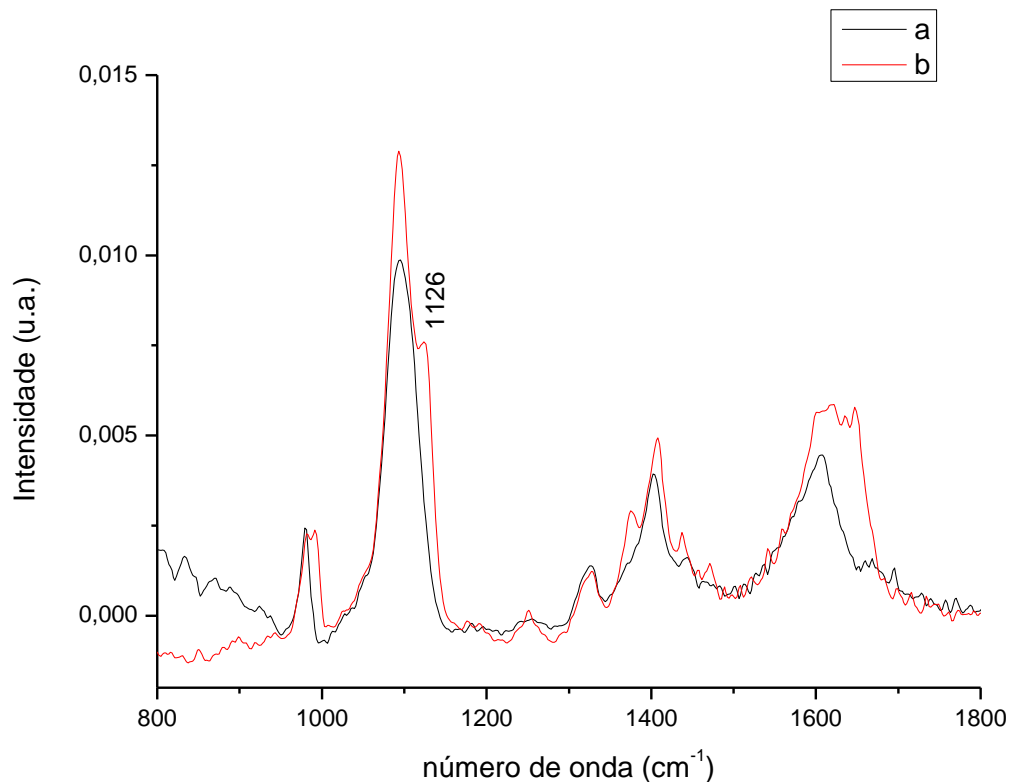
Damonte *et al.* (2007) estudaram adsorção de glifosato em montmorillonita e em sua forma calcinada e observaram um resultado semelhante a Khoury *et al.* (2010), cujas isotermas de adsorção parecem indicar adsorção em duas etapas, em que uma segunda monocamada inicia-se após a primeira monocamada. Damonte *et al.* (2007) sugeriram que o primeiro sítio de adsorção é a superfície externa, conforme descrito por Morillo *et al.* (1997) e o segundo poderia ser atribuído à adsorção na entrecamada. O primeiro sítio de adsorção apresenta uma barreira energética inferior à do segundo, portanto, em baixas concentrações de glifosato, a adsorção ocorre apenas no primeiro sítio de adsorção. Em altas concentrações, a adsorção começa a ocorrer no segundo sítio de adsorção e as moléculas de glifosato entram no espaço entrecamada.

Pode-se observar pelo modelo de Sips (Tabela 2) que os maiores valores de capacidade máxima de adsorção foram obtidos nas amostras de glifosato na presença de água do mar e CaCl_2 , (67,13 e 85,64 mg g^{-1} , respectivamente), o que demonstra que, dos íons presentes na água do mar, apenas o íon Ca^{2+} está influenciando na adsorção do glifosato sobre a montmorillonita, de forma a aumentar a sua adsorção. Esse aumento da adsorção ocorre provavelmente devido à interação do íon Ca^{2+} com o glifosato. Segundo Gauvrit *et al.* (2001) ocorre a formação de um complexo 1:1 pouco solúvel entre o Ca^{2+} e o glifosato, o que faz com que aumente a sua adsorção no mineral estudado. E como o complexo Ca^{2+} -glifosato não apresenta uma constante de estabilidade elevada (Madsen *et al.*, 1978), o Ca^{2+} retorna para a solução após a adsorção do glifosato. Foram realizadas análises de infravermelho de soluções de glifosato com os diferentes cátions da água do mar e, para as amostras de glifosato com íons Ca^{2+} , foi observado um ombro na região de 1126 cm^{-1} , atribuído ao grupo fosfato (Figura 6). Nas amostras com os outros cátions não foi observado o mesmo resultado. Isto indica que o grupo fosfato do glifosato interage com os íons Ca^{2+} , o que leva ao aumento da adsorção do glifosato na montmorillonita.

Na ausência do íon Ca^{2+} , não houve uma grande influência da força iônica na adsorção do glifosato sobre a montmorillonita (Tabela 2). No geral, não houve uma diferença significativa nos valores de capacidade máxima de adsorção de Langmuir

e Sips para as amostras de glifosato em água destilada e solução de NaCl 0,10 mol L⁻¹. Porém, para as outras amostras, os valores de capacidade máxima de adsorção foram diferentes entre si.

Figura 6 - Espectro FT-IR da solução aquosa de (a) glifosato e (b) glifosato e CaCl₂.



Pode-se observar também na isoterma de Sips que o valor do parâmetro n diminuiu de 6,906 em água destilada para 1,168 em água do mar e foi menor que 1,0 nas outras soluções (Tabela 2). Este parâmetro é relacionado à heterogeneidade do sistema (Do, 1998), ou seja, demonstra se o processo de adsorção ocorre através de sítios de adsorção homogêneos ou heterogêneos (em termos energéticos). Geralmente valores de n são maiores que 1,0, sendo que quando maior o valor de n , mais heterogêneo é o sistema. Portanto, no geral, os íons da água do mar diminuiram a heterogeneidade do processo de adsorção do glifosato na montmorillonita. Como a montmorillonita não adsorveu muitos íons (Figura 4), a complexação do glifosato com Ca²⁺, ou até mesmo com os íons Mg²⁺ e Na⁺, torna o processo de adsorção mais homogêneo.

Os difratogramas de raios-X e os resultados obtidos a partir deles são apresentados na Figura 7 e na Tabela 4, respectivamente. A montmorillonita original

apresenta espaçamento basal original do plano cristalino d(001) de 13,41 Å e após saturação com etileno glicol expande para 17,06, indicando que o etileno glicol migra para as entrecamadas da montmorillonita.

Figura 7 - Difratomogramas de raios-X da montmorillonita tratada com água destilada (DW), etileno glicol (EG), água do mar (SW), glifosato (Gly) e solução de cloreto de sódio (NaCl 0.1M).

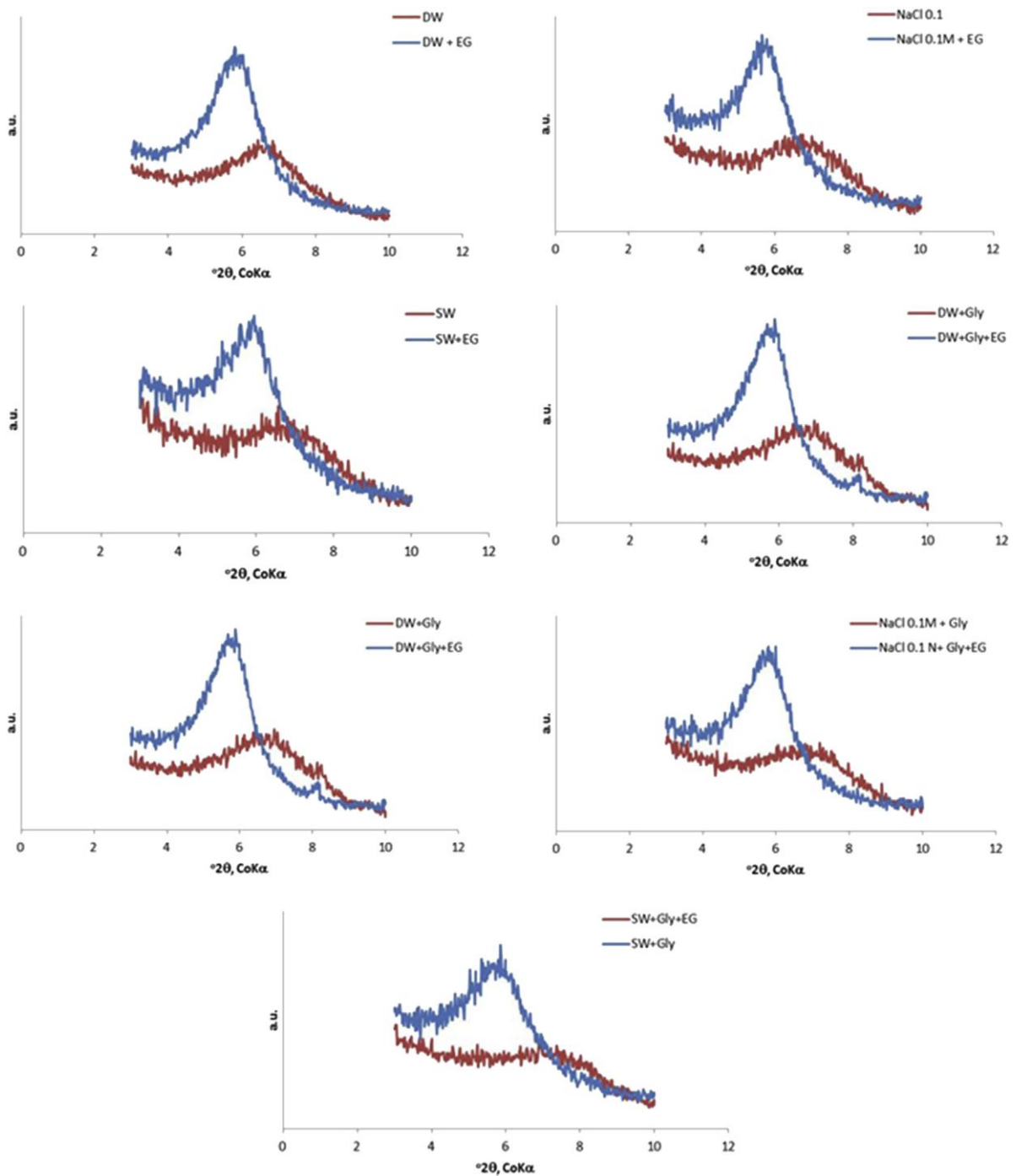


Tabela 4 - Espaçamento do plano d(001) (Å) de montmorillonita saturadas com diferentes tipos de água na ausência e presença de glifosato.

Tratamentos na montmorillonita	Amostras originais	Amostras saturadas com etileno glicol
água destilada	15,32	17,23
NaCl 0,1M	14,70	17,50
água do mar	14,64	17,13
água destilada + glifosato	14,13	17,52
NaCl 0,1M + glifosato	14,64	17,37
água do mar + glifosato	13,81	17,29

A adição de água destilada à montmorillonita promoveu a expansão do plano d_{001} da argila para 15,32 Å e quando saturada com etileno glicol para 17,23 Å (Tabela 4). A adição de água do mar e NaCl 0,1 M, embora tenha expandido a argila para valores maiores do que a original, foram inferiores a da água destilada. A elevada força iônica de ambas as soluções dificulta a expansão do mineral. Após saturação com etileno glicol nestas amostras foi observada a expansão do mineral, indicando a entrada do etileno glicol nas entrecamadas.

A adsorção de glifosato à montmorillonita promoveu contração do reflexo d_{001} da montmorillonita em todos os tratamentos. O glifosato possui grupos funcionais carregados negativamente (fosfato) e positivamente (amino) (Figura 2). A presença desta molécula dificulta a hidratação das entrecamadas da montmorillonita, resultando na sua contração em vez de expansão. O tratamento com etileno glicol destas amostras também resultou em expansão da argila, indicando que o glifosato não está adsorvido nas entrecamadas da montmorillonita. Shoval e Yariv (1979) demonstraram que, em meio aquoso, não ocorre adsorção de glifosato nas entrecamadas de montmorillonitas na presença de cátions mono ou divalantes, apenas na presença de excesso de íons Al^{3+} e Fe^{3+} , formando um composto de coordenação com o cátion trivalente. A adsorção do glifosato aconteceria nas bordas do mineral através de seus grupos hidroxila com o grupo fosfato do herbicida.

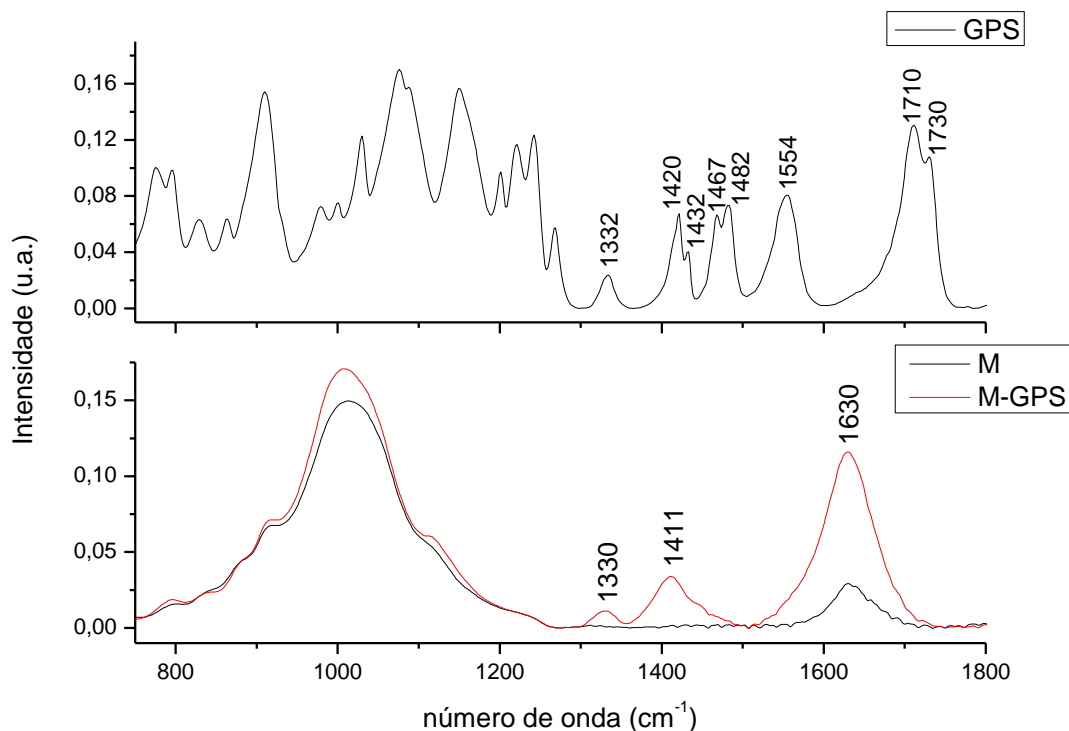
Contudo Khoury *et al.* (2010) e Flores *et al.* (2018) utilizando 30 mmol L⁻¹ e 8,7 mmol L⁻¹ de glifosato, respectivamente, demonstraram que o glifosato entra nas entrecamadas da montmorillonita em pH 2,0. Porém este resultado era dependente

da concentração do glifosato e de sua carga. Ren *et al.* (2014) utilizaram montmorillonita modificada com Fe^{3+} para remoção do glifosato da água. Foi observado que em meio ácido, tanto o Fe^{3+} quanto o glifosato entram nas entrecamadas do mineral. Damonte *et al.* (2007), após aquecerem a montmorillonita a 550°C , também observaram a entrada de glifosato nas entrecamadas do mineral em meio ácido. As condições experimentais de todas estas observações são muito diferentes deste trabalho, no qual se utilizou uma concentração máxima de $4,73 \text{ mmol L}^{-1}$ (2000 mg L^{-1}) de glifosato e pH 7,0, em que o glifosato apresenta um carga positiva no grupamento amino, uma carga negativa no grupamento carboxila e duas cargas negativas no grupamento fosfato (Figura 2). Devido a montmorillonita apresentar sua superfície negativamente carregada, a entrada do glifosato nas suas entrecamadas ocorrerá mais facilmente quando este se encontrar positivamente carregado e em altas concentrações. Com isso, neste trabalho a adsorção do glifosato ocorreu apenas na superfície do mineral, interagindo com os grupamentos hidroxilas da superfície da montmorillonita.

A Figura 8 apresenta o espectro FT-IR do glifosato e da montmorillonita antes e após adsorção de glifosato. O espectro de infravermelho do glifosato pode ser dividido em duas principais regiões: as bandas do grupamento fosfato entre $1300\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ e as bandas dos grupamentos amina e carboxila entre $1800\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$. Embora seja esperado que a principal interação deste herbicida com a montmorillonita ocorra através do grupamento fosfato (Barja; Afonso, 1998; Sheals *et al.* 2002; Orcelli *et al.*, 2018; Pereira *et al.*, 2019), como a montmorillonita apresenta uma banda larga na região entre $1300\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento da ligação Si-O e deformação angular da ligação Al-OH (Nakamoto, 1978; Tyagi *et al.*, 2006), não foi possível observar as bandas do glifosato atribuídas ao grupo fosfato após adsorção na montmorillonita. Segundo Damonte *et al.* (2007), quando a interação ocorre pelo grupo fosfato, as espécies predominantes são os complexos de fosfato mono e bidentados. Pode-se observar no espectro FT-IR do glifosato as bandas em 1332 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1432 cm^{-1} , $1467 \text{ cm}^{-1}/1482 \text{ cm}^{-1}/1554 \text{ cm}^{-1}$ e 1730 cm^{-1} (Figura 8), que podem ser atribuídas a deformação CH_2 , estiramento simétrico CO_2 , grupamento CH_2 , deformações NH_2^+ e estiramento $\text{C}=\text{O}$ (Miano *et al.*, 1992; Barja; Afonso, 1998). Porém após adsorção do glifosato na montmorillonita não foram observadas as bandas referentes às deformações NH_2^+ e o estiramento $\text{C}=\text{O}$ e as bandas em 1420 e 1432 cm^{-1} se deslocaram para uma banda em 1411 cm^{-1} . A

banda em 1630 cm^{-1} pode ser atribuída a interação do grupo amino com a montmorillonita (Sheals *et al.* 2002; Orcelli *et al.*, 2018; Pereira *et al.*, 2019). Contudo, Dideriksen e Stipp (2003) observaram que a interação entre o glifosato com o mineral ocorreria através do grupo carboxila e não do grupo amina.

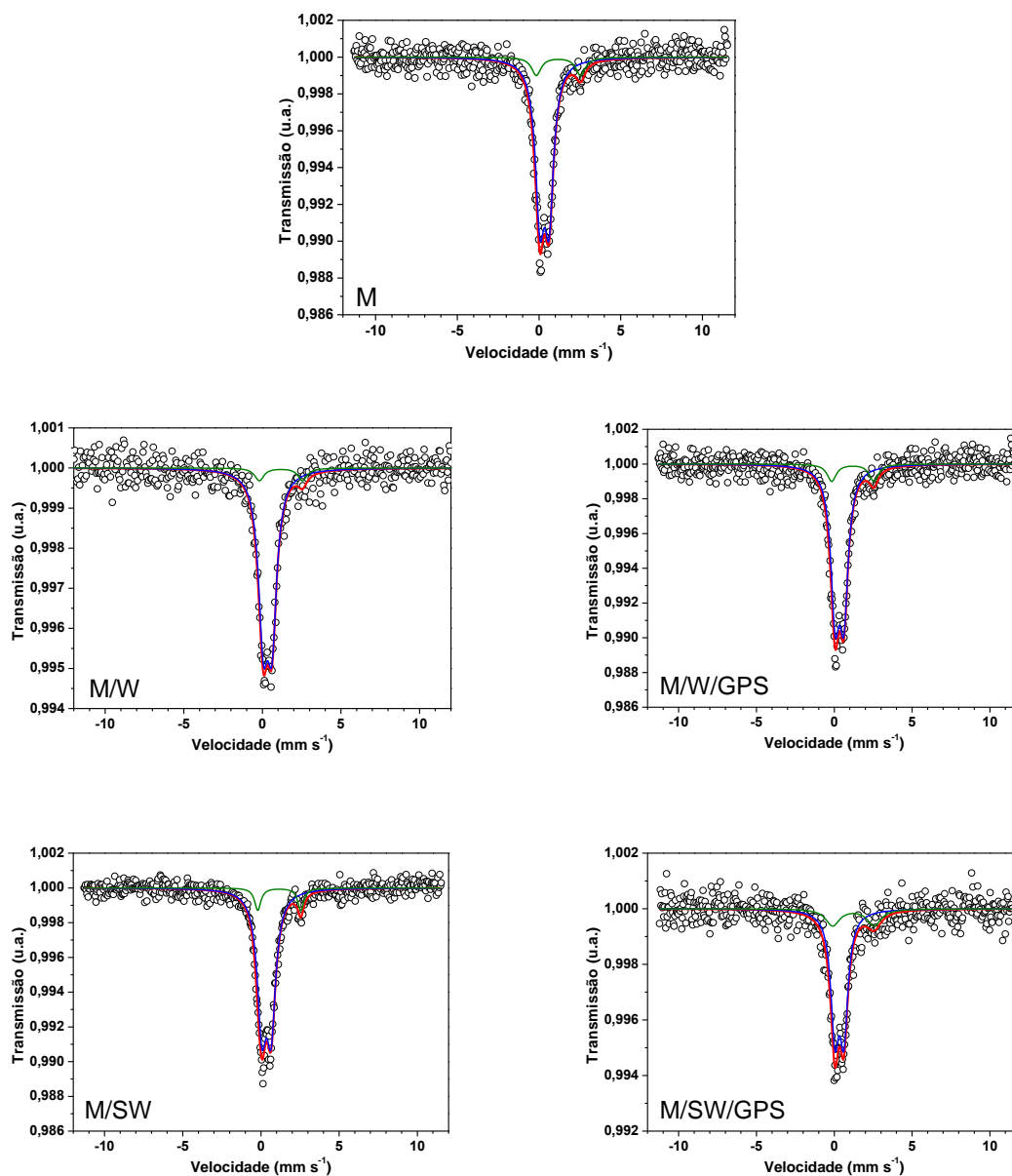
Figura 8 - Espectro FT-IR do glifosato (parte superior) e da montmorillonita em água destilada antes e após adsorção do glifosato (parte inferior).



Na Figura 9 são apresentados os espectros de Mössbauer das amostras de montmorillonita em água destilada e água do mar antes e após a adsorção do glifosato, assim como para a montmorillonita pura. Pode-se observar que, para todas as amostras, foram observados dois dubletos, sendo um correspondente ao Fe^{3+} e o outro ao Fe^{2+} . Os parâmetros hiperfinos Mössbauer e sub-espectral obtidos a partir da Figura 9 são apresentados na Tabela 5. Pode-se observar que na presença de água destilada e de água do mar ocorre um decréscimo na área do dubleto correspondente ao Fe^{2+} de aproximadamente 67% e 50%, respectivamente, em relação a montmorillonita pura. Este resultado pode ser atribuído a oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} devido ao oxigênio dissolvido na água. Na presença de glifosato o decréscimo na área do dubleto correspondente ao Fe^{2+} foi bem menor, sendo que

em água do mar, condição em que o glifosato teve a maior adsorção, ocorreu o menor decréscimo. Como o glifosato forma um complexo bastante estável com o ferro (de Santana *et al.*, 2006) e de grande importância no transporte de Fe^{2+} através da membrana celular (Motekaitis; Martell, 1985; Tilquin *et al.*, 2000), esta interação dificulta oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} , ou seja, o glifosato está protegendo o Fe^{2+} da oxidação pelo oxigênio.

Figura 9 - Espectro Mössbauer das amostras de montmorillonitas.



M=montmorillonita, W=água destilada; SW=água do mar; GPS= Glifosato. As amostras com glifosato foram obtidas após experimento de adsorção com concentração inicial de glifosato de 800 mg L⁻¹.

Tabela 5 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer e área sub-espectral para as amostras de montmorillonita.

Amostras	Sítio sub-espectro	($\Gamma^a \pm 0.02$) (mm/s)	($IS^b \pm 0.01$) (mm/s)	($QS^c \pm 0.02$) (mm/s)	($A^d \pm 1$) (%)
M	Dubleto 1 (Fe^{3+})	0,59	0,36	0,57	78
	Dubleto 2 (Fe^{2+})	0,90	1,29	2,51	22
M/água destilada	Dubleto 1 (Fe^{3+})	0,73	0,33	0,55	93
	Dubleto 2 (Fe^{2+})	0,70*	1,18	2,75*	7
M/água destilada/GPS	Dubleto 1 (Fe^{3+})	0,67	0,34	0,56	88
	Dubleto 2 (Fe^{2+})	0,71	1,19	2,71	12
M/água do mar	Dubleto 1 (Fe^{3+})	0,71	0,35	0,59	89
	Dubleto 2 (Fe^{2+})	0,48	1,17	2,75	11
M/água do mar/GPS	Dubleto 1 (Fe^{3+})	0,64	0,33	0,58	80
	Dubleto 2 (Fe^{2+})	1,09	1,23	2,67	20

M=montmorillonita, GPS= Glifosato. ^aLargura de linha; ^bDeslocamento Isomérico, relativo ao α -Fe a temperatura ambiente; ^cDeslocamento Quadropolar; ^dÁrea. *parâmetros fixados no ajuste

2.6. Conclusões

Na presença da água do mar ocorreu um aumento do pH_{pcz} da montmorillonita após adsorção do glifosato, pois o glifosato pode estar carregando uma pequena quantidade de cátions para a superfície da montmorillonita. Porém as concentrações dos cátions antes e depois da água do mar ser adicionada a montmorillonita não foram estatisticamente diferentes entre si.

Os experimentos revelaram que o glifosato não entra nas entrecamadas da montmorillonita, pois em pH 7,0, ele apresenta três cargas negativas e a montmorillonita também está negativamente carregada. Portanto, o glifosato interage com a montmorillonita através dos grupos fosfato e amino. Estes grupos interagem com os metais (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) da superfície da montmorillonita e com os grupamentos hidroxila.

O melhor ajuste ocorreu na isoterma de Sips. Os valores do parâmetro n da isoterma de Sips e Freundlich diminuíram com o aumento da força iônica, o que indica que os íons da água do mar tornam o processo de adsorção mais

homogêneo. Um aumento na concentração de NaCl, de 0,1 mol L⁻¹ a 0,5 mol L⁻¹, diminuiu a adsorção de glifosato na montmorillonita.

A interação entre glifosato e Ca²⁺ em solução aquosa ocorre pelo grupo fosfato e, devido a esta interação, ocorre um aumento na adsorção de glifosato em montmorillonita na presença de solução 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂ ou água do mar. Quando o glifosato foi dissolvido em solução 0,50 mol L⁻¹ de NaCl ou 0,034 mol L⁻¹ de MgCl₂ as menores adsorções ocorreram.

Os espectros de infravermelho mostraram que o grupo amino do glifosato pode estar interagindo com a montmorillonita. Os resultados de Mössbauer mostraram que a presença de glifosato protege o Fe²⁺ de ser oxidado a Fe³⁺.

2.7. Referências

AHMED, A. A.; LEINWEBER, P.; KÜHN, O. Unravelling the nature of glyphosate binding to goethite surfaces by: Ab initio molecular dynamics simulations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 3, p. 1531–1539, 2018.

ALIBHAI, M. F.; STALLINGS, W. C. Closing down on glyphosate inhibition - With a new structure for drug discovery. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 98, n. 6, p. 2944–2946, 2001.

ANDERSON, K. S.; JOHNSON, K. A. Kinetic and Structural Analysis of Enzyme Intermediates: Lessons from EPSP Synthase. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 7, p. 1131–1149, 1990.

ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas: Guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola**. 6 ed. São Paulo: Andrei Editora, 1999.

APHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 1999.

BARJA, B. C.; AFONSO, M. S. An ATR-FTIR study of glyphosate and its Fe(III) complex in aqueous solution. **Environment and Science and Technology**, v. 32, n. 21, p. 3331–3335, 1998.

BEARMAN, G. Editor, Authors: Brown, E., Colling, A., Park, D., Phillips, J., Rothery, D., Wright, J. **Seawater: its composition, properties and behavior**. Oxford: The Open University, 2004.

BEHRENS, R.; ELAKKAD, M. Quackgrass control with glyphosate. **Proceedings of the North Central Weed Control Conference**. v. 27: 54, 1972.

BENETOLI, L.O.B.; DE SANTANA, H.; CARNEIRO, C.E.A.; ZAIA, D.A.M.; PAESANO Jr, A.; ZAIA, C.T.B.V. Adsorption of glyphosate in a forest soil: a study using mössbauer en FT-IR spectroscopy. **Química Nova**. v. 33, p. 855-859, 2010.

- BHASKARA, B.L.; NAGARAJA, P. Direct sensitive spectrophotometric determination of glyphosate by using ninhydrin as a chromogenic reagent in formulations and environmental water samples. **Helvetica Chimica Acta**. v.89, p. 2686-2693, 2006.
- BORGGAARD, O. K.; GIMSING, A. L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: A review. **Pest Management Science**, v. 64, p. 441–456, 2008.
- CARNEIRO, C. E. A.; BERNDT, G.; DE JUNIOR, I. G. S.; *et al.* Adsorption of Adenine, Cytosine, Thymine, and Uracil on Sulfide-Modified Montmorillonite: FT-IR, Mössbauer and EPR Spectroscopy and X-Ray Diffractometry Studies. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 41, n. 5, p. 453–468, 2011.
- CHARLET, L.; TOURNASSAT, C. Fe(II)-Na(I)-Ca(II) cation exchange on montmorillonite in chloride medium: Evidence for preferential clay adsorption of chloride - Metal ion pairs in seawater. **Aquatic Geochemistry**, v. 11, n. 2, p. 115–137, 2005.
- CHAVE, K.E.; SUESS, E. Suspended Minerals in Seawater. **Transactions of the New York Academy of Sciences**. v. 29, p. 991-1000, 1967.
- DA CRUZ, L.H.; DE SANTANA, H.; ZAIA, C.T.B.V.; ZAIA, D.A.M. Adsorption of glyphosate on clays and soils from Paraná State: effect of pH and competitive adsorption of phosphate. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v. 50, p. 385-394, 2007.
- DAMONTE, M.; SANCHEZ, R.M.T.; AFONSO, M.S. Some aspects of the glyphosate adsorption on montmorillonite and its calcined form. **Applied Clay Science**. v. 36, p. 86-94, 2007.
- DAY, G. M.; HART, B. T.; MCKELVIE, I. D.; BECKETT, R. Influence of natural organic matter on the sorption of biocides onto goethite, ii. glyphosate. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 18, n. 8, p. 781–784, 1997.
- DE SANTANA, H.; TONI, L.R.M.; BENETOLI, L.O.B.; ZAIA, C.T.B.V.; ROSA Jr, M.; ZAIA, D.A.M. Effect in glyphosate adsorption on clays and soils heated and characterization by FT-IR spectroscopy. **Geoderma**. v. 136, p. 738-750, 2006.
- DIDERIKSEN, K.; STIPP, S. L. S. The adsorption of glyphosate and phosphate to goethite: A molecular-scale atomic force microscopy study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 18, p. 3313–3327, 2003.
- DION, H. M.; HARSH, J. B.; HILL JR., H. H. Competitive sorption between glyphosate and inorganic phosphate on clay minerals and low organic matter soils. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 249, n. 2, p. 385–390, 2001.
- DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.
- FARIAS, A.P.S.F.; TADAYOZZI, Y.S.; CARNEIRO, C.E.A.; ZAIA, D.A.M. Salinity and pH affect Na⁺-montmorillonite dissolution and amino acid adsorption: a prebiotic chemistry study. **International Journal of Astrobiology**. v. 13, p. 259-270, 2014.

FLORES, F. M.; TORRES SÁNCHEZ, R. M.; DOS SANTOS AFONSO, M. Some aspects of the adsorption of glyphosate and its degradation products on montmorillonite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 18, p. 18138–18146, 2018. Environmental Science and Pollution Research.

FRANZ, J.E. Discovery, development and chemistry of glyphosate. In: GROSSBARD, E.; ATKINSON, D. (Ed.) **The Herbicide Glyphosate**. London: Butterworths, 1985. p. 1-17.

GAUVRIT, C.; GAUDRY, J.C.; LUCOTTE, T.; CABANNE, F. Biological evidence for a 1:1 Ca²⁺:glyphosate association in deposit residuals on the leaf surface of barley. **Weed Research**. v. 41, p. 433-445, 2001.

GIMSING, A. L.; BORGGGAARD, O. K. Competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on clay silicates and oxides. **Clay Minerals**, v. 37, n. 03, p. 509–515, 2002.

GIMSING, A. L.; BORGGGAARD, O. K. Phosphate and glyphosate adsorption by hematite and ferrihydrite and comparison with other variable-charge minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, n. 1, p. 108–114, 2007.

GLASS, R. L. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 35, p. 497-500, 1987.

HUANG, X. L.; ZHANG, J. Z. Phosphorus sorption on marine carbonate sediment: Phosphonate as Model Organic Compounds. **Chemosphere**, v. 85, n. 8, p. 1227–1232, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.016>>. .

KERTESZ, M.A.; COOK, A.M.; LEISINGER, T. Microbial metabolism of sulfur and phosphorus-containing xenobiotics. **FEMS Microbiology Reviews**. v. 15, p. 195-215, 1995.

KHOURY, G.A.; GEHRIS, T.C.; TRIBE, L.; SANCHEZ, R.M.T.; AFONSO, M.S. Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes. **Applied Clay Science**. v. 50, p. 167-175, 2010.

LANGIANO, V. DO C.; MARTINEZ, C. B. R. Toxicity and effects of a glyphosate-based herbicide on the Neotropical fish *Prochilodus lineatus*. **Comparative Biochemistry and Physiology - C Toxicology and Pharmacology**, v. 147, n. 2, p. 222–231, 2008.

MADSEN, H. E. L.; CHRISTENSEN, H. H.; GOTTLIEB-PETERSEN, C.; *et al.* Stability Constants of Copper(II), Zinc, Manganese(II), Calcium, and Magnesium Complexes of N-(Phosphonomethyl)glycine (Glyphosate). **Acta Chemica Scandinavica**, 1978.

MANOHAR, D. M.; NOELINE, B. F.; ANIRUDHAN, T. S. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. **Applied Clay Science**, v. 31, n. 3–4, p. 194–206, 2006.

McCONNELL, J.S.; HOSSNER, L.R. pH-Dependent adsorption isotherms of glyphosate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 33, p. 1075-1078, 1985.

MERCURIO, P; FLORES, F.; MUELLER, J.F.; CARTER, S.; NEGRI, A.P. Glyphosate persistence in seawater. **Marine Pollution Bulletin**. v. 85, p. 385-390, 2014.

MIANO, T. M.; PICCOLO, A.; CELANO, G.; SENESI, N. Infrared and fluorescence spectroscopy of glyphosate-humic acid complexes. **The Science of the Total Environment**, v. 123–124, p. 83–92, 1992.

MORENO, N. C.; SOFIA, S. H.; MARTINEZ, C. B. R. Genotoxic effects of the herbicide Roundup Transorb® and its active ingredient glyphosate on the fish *Prochilodus lineatus*. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 37, n. 1, p. 448–454, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2013.12.012>>. .

MORILLO, E.; UNDABEYTIA, T.; MAQUEDA, C. Adsorption of glyphosate on the Clay mineral montmorillonite: Effect of Cu(II) in solution and adsorbed on the mineral. **Environmental Science & Technology**. v. 31, p. 3588-3592, 1997.

MORILLO, E.; UNDABEYTIA, T.; MAQUEDA, C.; RAMOS, A. Glyphosate adsorption on soils of different characteristics. Influence of copper addition. **Chemosphere**. v. 40, p. 103-107, 2000.

MOTEKAITIS, R. J.; MARTELL, A. E. Metal chelate formation by n-phosphonomethylglycine and related ligands. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 14, n. 2, p. 139–149, 1985.

NAKAMOTO K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: John Wiley & Sons, 1978.

ORCELLI, T.; DI MAURO, E.; URBANO, A.; *et al.* Study of Interaction Between Glyphosate and Goethite Using Several Methodologies: an Environmental Perspective. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, p. 1–18, 2018. *Water, Air, & Soil Pollution*.

PARKS, G. A.; DE BRUYN, P. L. The Zero Point of Charge of Oxides. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 6, p. 967–973, 1962.

PEREIRA, R. C.; ANIZELLI, P. R.; DI MAURO, E.; *et al.* The effect of pH and ionic strength on the adsorption of glyphosate onto ferrihydrite. **Geochemical Transactions**, v. 20, n. 1, p. 3, 2019. Springer International Publishing. Disponível em: <<https://geochemicaltransactions.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12932-019-0063-1>>. .

PESSAGNO, R. C.; TORRES SÁNCHEZ, R. M.; DOS SANTOS AFONSO, M. Glyphosate behavior at soil and mineral-water interfaces. **Environmental Pollution**, v. 153, n. 1, p. 53–59, 2008.

PICCOLO, A.; CELANO, G.; ARIENZO, M.; MIRABELLA, A. Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**. v. 29, p. 1105-1115, 1994.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, n. 4, p. 947–951, 2000.

REN, Z.; DONG, Y.; LIU, Y. Enhanced glyphosate removal by montmorillonite in the presence of Fe(III). **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 37, p. 14485–14492, 2014.

RIOUX, R.; BANDEEN, J. D.; ANDERSON, G. W. Effects of growth stage on translocation of glyphosate in quack grass. **Canadian Journal of Plant Science**. v. 54, p. 397-401, 1974.

ROBERTS, T.R.; HUTSON, D.H.; LEE, P.W.; NICHOLLS, P.H.; PLIMMER, J.R. **Metabolic pathways of agrochemicals**. Part I: Herbicides and plant growth regulators. London: The Royal Society of Chemistry, p. 386-400, 1998.

SAMAIN, J.F.; McCOMBIE, H., 2008. **Summer Mortality of Pacific Oyster Crassostrea gigas**: the Moresst Project. Ed. Ifremer/Quae, Versailles, 379 pp. 2008.

SCHONBRUNN, E.; ESCHENBURG, S.; SHUTTLEWORTH, W. A.; *et al.* Interaction of the herbicide glyphosate with its target enzyme 5-enolpyruvylshikimate 3-phosphate synthase in atomic detail. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 98, n. 4, p. 1376–1380, 2001.

SHEALS, J.; SJÖBERG, S.; PERSSON, P. Adsorption of glyphosate on goethite: molecular characterization of surface complexes. **Environmental Science & Technology**. v. 36, p. 3090-3095, 2002.

SHOVAL, S. and YARIV, S. The interaction between roundup (glyphosate) and montmorillonite. Part I. Infrared study of the sorption of glyphosate by montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**. v. 27, p. 19-28, 1979.

SPRANKLE, P; MEGGITT, W.F.; PENNER, D. Adsorption, Mobility, and Microbial Degradation of Glyphosate in the Soil. **Weed Science**. v. 23, p. 229-234, 1975.

TAVARES, C. R. D. O. **Síntese do glifosato marcado com nitrogênio-15**, 2005. Universidade de São Paulo.

TILQUIN, M.; PELTIER, J. P.; MARIGO, G. Mechanisms for the coupling of iron and glyphosate uptake in *Catharanthus roseus* cells. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 67, n. 3, p. 145–154, 2000.

TONI, L.R.M.; DE SANTANA, H.; ZAIA, D.A.M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**. v. 29, p. 829-833, 2006.

TYAGI, B.; CHUDASAMA, C. D.; JASRA, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy.

Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 64, n. 2, p. 273–278, 2006.

UEHARA, G. Mineral-Chemical Properties of Oxisols. In: _____. **Second International Soil Classification Workshop**. Bangkok: Soil Survey Division – Land Development Department, 1979. p. 45-46.

VERECKEN, H. Mobility and leaching of glyphosate: A review. **Pest Management Science**, v. 61, n. 12, p. 1139–1151, 2005.

ZAIA, D. A. M. Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: A few suggestions for prebiotic chemistry experiments. **International Journal of Astrobiology**, v. 11, n. 4, p. 229–234, 2012.

ZHAN, H.; FENG, Y.; FAN, X.; CHEN, S. Recent advances in glyphosate biodegradation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 102, n. 12, p. 5033–5043, 2018. Applied Microbiology and Biotechnology.

3. Interação entre adenina e Cu^{2+} -montmorillonita: um estudo de Química Prebiótica

3.1. Resumo

A modificação de minerais pode promover mudanças na sua superfície e, conseqüentemente, em suas propriedades físico-químicas. Os minerais podem ter desempenhado um papel importante na evolução química e origem da vida, interagindo com biomoléculas, atuando na sua pré-concentração, polimerização e protegendo-as da radiação. Neste trabalho investigou-se a interação entre adenina e montmorillonita lavada e modificada com íons Cu^{2+} , sendo utilizada uma água do mar que representa a composição salina dos oceanos na Terra há 4,0 bilhões de anos (Ga). As isotermas de adsorção da adenina na montmorillonita lavada e montmorillonita modificada com Cu^{2+} foram realizadas nas temperaturas de 30, 45 e 60°C, na presença de água destilada ou água do mar 4,0 Ga. De acordo com o modelo de Sips, foi observada uma maior adsorção na montmorillonita modificada, o que indica que pode estar ocorrendo a formação de complexo da adenina com o metal na montmorillonita. Na presença da água do mar 4,0 Ga a adsorção na montmorillonita modificada foi muito maior. Os parâmetros termodinâmicos demonstraram que a adsorção da adenina em montmorillonita é um processo espontâneo e favorável, pois possui valores negativos de energia livre de Gibbs, além de ser um processo exotérmico, ou seja, a adsorção diminui com o aumento da temperatura. Os valores de entalpia indicaram que ocorre um processo de fisissorção, ou seja, com interação entre adenina e o mineral por forças de van der Waals. Os resultados de infravermelho indicam que a interação ocorre através do grupo NH_2 da adenina e os resultados de difratometria de raios-X mostraram que a adenina entra nas entrecamadas do mineral.

Palavras-chave: Isotermas de adsorção, base nitrogenada, mineral, água do mar, química prebiótica.

3.2. Introdução

A química prebiótica estuda as reações ou processos que poderiam ter contribuído para o surgimento da vida na Terra (Rampelotto, 2012). Oparin e Haldane propuseram que a origem da vida poderia ter ocorrido através da evolução química, em que moléculas simples reagiriam entre si para formarem moléculas mais complexas. Com o decorrer do tempo, estas moléculas formariam biopolímeros que poderiam formar estruturas similares a uma célula (Penny, 2005; Fry, 2006).

Em 1953, Miller conseguiu sintetizar aminoácidos (como glicina, α -alanina e ácido aspártico) a partir de moléculas simples como a amônia (NH_3), metano (CH_4), hidrogênio (H_2) e vapor de água (H_2O) que, segundo ele, estariam na Terra primitiva. Na Figura 10 é mostrado um modelo do equipamento utilizado por Miller para simular as condições da Terra primitiva. Este experimento mostrou que a hipótese de Oparin e Haldane é uma possibilidade e pode ser considerado como o experimento que deu origem aos experimentos de química prebiótica (MILLER, 1953).

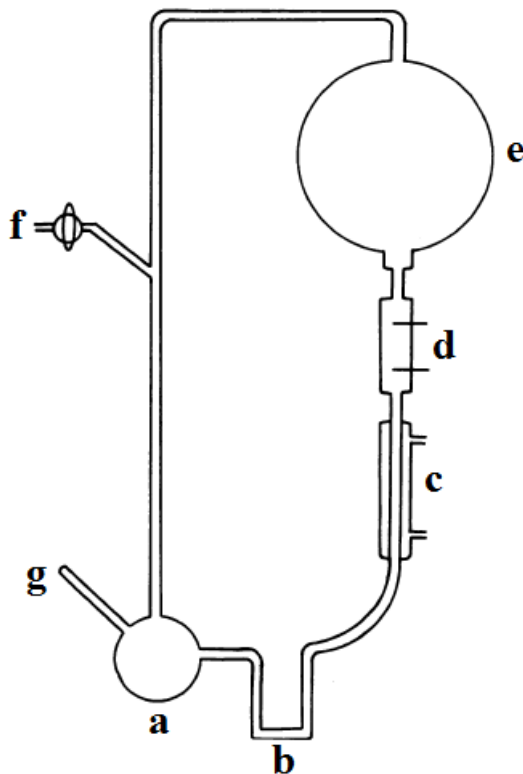
Bernal (1951) foi uns dos primeiros a sugerir que os minerais desempenharam um papel importante na concentração, polimerização e proteção de biomoléculas, e atualmente temos muitos trabalhos que mostram como isto poderia ter ocorrido (Dalai; Sahai, 2019; Gillams; Jia, 2018; Lahav; Chang, 1976; Lambert, 2008; Zaia, 2004).

Atualmente existe uma grande diversidade de minerais na Terra, porém os minerais de interesse para a química prebiótica são aqueles que estavam presentes na Terra no período em que surgiu a vida, ou seja, que existiam há mais de 3,5 bilhões de anos (Ga). Isso nos restringe a aproximadamente 500 tipos de minerais (Hazen *et al.*, 2008).

Experimentos de química prebiótica geralmente são realizados em soluções salinas para melhor representar os resultados que ocorreriam em água do mar. De acordo com Wilde *et al.* (2001) os primeiros oceanos permanentes foram criados entre 4,2 e 3,7 bilhões de anos atrás, durante o último estágio de bombardeamento de meteoritos. Segundo Knauth (1998), os oceanos primitivos eram aproximadamente duas vezes mais salinos que os da atualidade, sendo que os íons Na^+ e Cl^- não eram os de maior quantidade. Tendo isto em vista, Zaia (2012) sugeriu uma composição de água do mar, utilizando as informações do trabalho de Izawa *et*

al. (2010), em que os principais íons são o Mg^{2+} , Ca^{2+} e o SO_4^{2-} . Esta água do mar representa melhor a composição salina da Terra prebiótica do que a água do mar atual, e é denominada água do mar 4,0 Ga, ou seja, pode representar a composição salina dos oceanos a 4,0 bilhões de anos atrás.

Figura 10 – Aparelho utilizado por Miller para a síntese de aminoácidos: a) frasco com água aquecido a 80 °C; b) tubo em U para evitar a circulação dos gases na direção oposta; c) condensador; d) eletrodos; e) balão de 5 L onde foram adicionados os gases (metano, amônia e hidrogênio); f) torneira ligada ao sistema de vácuo para fazer os gases circularem; g) torneira para retirada de amostras.



Fonte: (Zaia; Zaia, 2008).

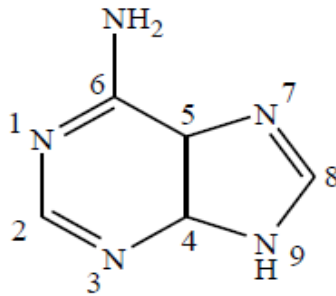
No entanto este ainda é um assunto bastante controverso na literatura, visto que alguns trabalhos indicam que a água do mar prebiótica poderia ter diferentes composições (Claire *et al.*, 2014; Farquhar *et al.*, 2000; Halevy; Bachan, 2017; Jones *et al.*, 2015; Kasting; Howard, 2006; Krissansen-Totton *et al.*, 2018). Alguns autores sugerem que havia uma menor concentração de magnésio, pois o intenso intemperismo que ocorria no fundo do mar e as reações de serpentinização em hidrotermais tenderiam a remover o Mg^{2+} da água do mar e liberar Ca^{2+} (Halevy;

Bachan, 2017; Jones *et al.*, 2015; Krissansen-Totton *et al.*, 2018). A concentração de sulfato também é contestada por alguns trabalhos (Claire *et al.*, 2014; Farquhar *et al.*, 2000; Kasting; Howard, 2006). Segundo estes autores, a atmosfera e a água do mar da Terra primitiva é totalmente redutora com níveis moderados de $H_{2,g}$, o que dificultaria a formação de SO_4^{2-} . Porém se considerarmos que a Terra primitiva possuía diferentes ambientes marinhos, incluindo hidrotermais, cada um destes ambientes pode conter uma composição diferente que poderia ter contribuído para o surgimento da vida na Terra.

As bases nitrogenadas são moléculas de fundamental importância para a vida. Elas se ligam a uma pentose e um grupo fosfato na composição dos ácidos nucleicos (DNA e RNA). Na forma de ácidos nucleicos são facilmente adsorvidas por argilas via troca de ligantes, pois seu grupamento fosfato interage com as hidroxilas da superfície lateral de partículas de filossilicatos (Pedreira-Segade *et al.*, 2018). No total são cinco bases nitrogenadas que compõem os ácidos nucleicos, sendo estas divididas em purinas e pirimidinas. As purinas são formadas por um anel pirimidínico ligado a um anel imidazólico. Dentre as bases que compõem os ácidos nucleicos, duas são purinas, sendo uma delas a adenina (Figura 11).

Uma característica importante da adenina é o seu equilíbrio entre as formas protonada, neutra e desprotonada, as quais dependem do pH do meio. Se o pH estiver abaixo do pK_{a1} (4,20), a adenina estará protonada no nitrogênio 1 (Figura 11), apresentando uma carga positiva. Se o pH for maior que o pK_{a2} (9,87) a adenina apresenta carga negativa na sua forma desprotonada, sendo que a retirada do próton ocorre a partir do nitrogênio 9 (Figura 11) (Christensen *et al.*, 1970). Há diversos trabalhos que descrevem a síntese de adenina em condições de química prebiótica (Basile *et al.*, 1984; Borquez *et al.*, 2005; Larowe *et al.*, 2008; Saladino *et al.*, 2005). Esta síntese consiste na polimerização de solução de cianeto de amônio (NH_4CN) a altas temperaturas (80 a 90°C) ou de uma solução de ácido cianídrico (HCN). Esta base nitrogenada também já foi detectada em meteoritos (Hua *et al.*, 1986; Callahan *et al.*, 2011). Portanto a adenina muito provavelmente estava presente na Terra prebiótica.

Figura 11 - Estrutura molecular da adenina.



A interação de biomoléculas com superfícies minerais é de grande interesse para a química prebiótica, sendo o processo de adsorção um dos mais importantes nesta área, pois os minerais poderiam ter selecionado biomoléculas (como as bases nitrogenadas) e catalisado suas reações para formação dos nucleotídeos presentes no RNA e DNA. Dependendo do ambiente em que um determinado mineral é encontrado, sua superfície e suas propriedades físico-químicas podem ser diferentes, devido a modificações por elementos ou moléculas que podem ter interagido com o mineral. Ao colocar cátions orgânicos ou metálicos com ligantes orgânicos fortemente ligados nos sítios catiônicos de uma argila, por exemplo, a natureza da superfície do mineral pode mudar de hidrofílica para hidrofóbica. Para os argilominerais, as principais propriedades que podem ser modificadas são o aumento do espaço interlamelar e a capacidade de troca iônica. Com isso, uma biomolécula que seria pouco adsorvida em um mineral em determinadas condições, pode ter a sua adsorção aumentada caso este mineral esteja com alguma modificação (Mortland *et al.*, 1986).

Dentre os argilominerais, a montmorillonita é um mineral que existia na Terra prebiótica (Hazen *et al.*, 2008). Este mineral poderia estar na presença de diversos metais na Terra prebiótica, que poderiam modificar as suas propriedades. Dentre estes, deve-se destacar o íon Cu^{2+} , que possui grande afinidade para formar complexos com biomoléculas, inclusive para implicações na química prebiótica (Kim; Switzer, 2014; Remko; Rode, 2001; Rimola *et al.*, 2007).

Na literatura há diversos trabalhos que investigaram a participação dos minerais na adsorção de bases nitrogenadas na área de química prebiótica. Carneiro *et al.* (2011) estudaram a adsorção de adenina, timina, citosina e uracila em montmorillonita. Foi observada uma maior adsorção de adenina e citosina tanto

em meio ácido quanto em meio neutro, sendo as maiores adsorção em meio ácido. Esta maior adsorção em meio ácido é atribuída a interações eletrostáticas entre as bases (carregadas positivamente) e a montmorillonita (carregada negativamente). Sobre TiO_2 também foi observada uma maior adsorção de adenina e citosina abaixo de pH 5,0 (Cleaves *et al.*, 2010). Baú *et al.* (2012) observaram uma maior adsorção de adenina em relação à timina em meio ácido sobre uma zeólita sintética ZSM-5, sendo que a adsorção não seria apenas por interação eletrostática, mas que outras interações deveriam ser consideradas, como força de van der Waals. Hashizume *et al.* (2010) também observou uma grande adsorção de adenina em montmorillonita modificada com Mg^{2+} , porém não ocorreu uma grande afinidade entre o mineral e a citosina e uracila.

Uma diferente ordem de adsorção (adenina>uracila>citosina) foi observada por Fornaro *et al.* (2013) para adsorção em MgO em pH 10. Estas adsorções também foram atribuídas a interações eletrostáticas, sendo desta vez com as bases carregadas negativamente e o material carregado positivamente. Outra diferente ordem de adsorção (guanina>adenina>timina>citosina>uracila) foi observada por Sowerby *et al.* (2001) para adsorção em grafite. Como este mineral não possui carga, as diferenças nas adsorções foram atribuídas a diferenças na solubilidade das bases em água, sendo as maiores adsorções encontradas para as bases menos solúveis.

Os íons em solução também podem influenciar na adsorção de bases nitrogenadas em minerais. De acordo com Anizelli *et al.* (2014) a adenina pode formar complexos com íons (como o Mg^{2+}). Gururani *et al.* (2012) mostraram que o aumento da força iônica causa um aumento na adsorção de adenina em montmorillonita. Porém Villafañe-Barajas *et al.* (2018) observaram uma menor adsorção de adenina em montmorillonita na presença de íons da água do mar, pois ocorreria uma competição entre os íons e a adenina pelos sítios do mineral.

As bases nitrogenadas, como a adenina, também podem ser pré-adsorvidas em minerais formando estruturas bidimensionais ordenadas em superfícies idealmente planas (001) de grafite (Sowerby *et al.*, 2002; Uchihashi *et al.*, 1999). Estas estruturas podem selecionar alguns tipos de aminoácidos específicos. Sowerby *et al.* (2002) observaram uma preferência na adsorção de aminoácidos com o grupo R carregados negativamente.

3.3. Objetivos

3.3.1. Objetivo Geral

Determinar a capacidade de adsorção de adenina sobre Cu^{2+} -montmorillonita em condições de química prebiótica.

3.3.2. Objetivos Específicos

Modificar o mineral montmorillonita com íons Cu^{2+} . Determinar a capacidade de adsorção de adenina em condições de química prebiótica sobre o material com e sem a modificação. Utilizar modelos de isotermas de adsorção, técnicas espectroscópicas e difratometria de raios-X para um melhor entendimento da interação entre adenina e o mineral.

3.4. MATERIAIS E MÉTODOS

3.4.1. Materiais

3.4.1.1. *Montmorillonita*

Montmorillonita KSF, (CAS 1318-93-0) foi adquirida de AcrosOrganics-NJ, USA e foi utilizada como recebida.

3.4.1.2. *Adenina e reagentes da água do mar 4,0 Ga*

A adenina, os reagentes necessários para a preparação da água do mar e o cloreto de cobre (II) utilizado na modificação da montmorillonita foram obtidos comercialmente e possuíam grau analítico.

3.4.1.3. *Água do mar 4,0 Ga*

A solução de água do mar 4,0 Ga, representando a composição salina da água do mar na Terra de 4,0 bilhões de anos atrás, foi preparada conforme descrito

por Zaia (2012). Foram adicionadas as seguintes quantidades de sais para um litro de solução: Na_2SO_4 (0.271 g), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.500 g), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.50 g), KBr (0.050 g), K_2SO_4 (0.400 g) e MgSO_4 (15.00 g).

3.4.2. Metodologia das modificações

3.4.2.1. *Montmorilonita lavada*

Foram adicionados em um erlenmeyer 5 g de montmorilonita sem tratamento prévio e 500 mL de água destilada. A suspensão foi agitada e deixada descansando por 24 h. Após decantar, a suspensão foi filtrada à vácuo e o sólido foi congelado e liofilizado.

3.4.2.2. *Modificação com Cu (II)*

Foram adicionados em um erlenmeyer 5 g de montmorilonita sem tratamento prévio e 500 mL de água destilada. A suspensão foi agitada e deixada descansando por 24 h. Após decantar, a suspensão foi filtrada à vácuo e o sólido foi retornado ao erlenmeyer. Após a lavagem foi adicionado uma solução de cloreto de cobre (II) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a mistura foi agitada e deixada em repouso por mais 24h. Finalmente a suspensão foi filtrada e lavada com 3,0 L de água destilada. Posteriormente o material de argila foi congelado e liofilizado.

3.4.3. Métodos

3.4.3.1. *Área superficial específica (BET)*

As determinações da área superficial, volume e tamanho do poro foram realizadas em um equipamento *High Speed Gas Sorption Analyzer Version 11.02*. As amostras foram previamente tratadas a 300°C em vácuo por 3h. As medidas foram realizadas na temperatura do N_2 líquido ($77,3 \text{ K}$). Os dados foram analisados pelo software NovaWin 11.0. Foram utilizados os métodos BET para o cálculo da área superficial através do gráfico de $P/v(P_0-P)$ versus P/P_0 (equação 6).

$$\frac{P}{v(P_0-P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C-1)P}{C v_m P_0} \quad (6)$$

Em que P_0 é a pressão de equilíbrio, P é a pressão de saturação, v é o volume de gás adsorvido, v_m é o volume da monocamada do gás adsorvido, e C é a constante BET. Os métodos BJH e DH foram utilizados para o cálculo do tamanho e volume do poro.

3.4.3.2. *Adsorção de adenina em montmorillonita*

Para obtenção das isotermas de adsorção, em tubos Falcon de 15 mL, 10 mL de soluções de adenina (100 a 800 mg L⁻¹) foram misturados a 50 mg de montmorillonita lavada ou Cu²⁺-montmorillonita (triplicatas), em água destilada e em água do mar 4,0 Ga. Os tubos foram agitados por 1 h e depois centrifugados por 15 minutos a 6000 rpm. A fase aquosa foi usada para quantificação da adenina e o sólido foi liofilizado para futuras análises. Este procedimento foi realizado nas temperaturas de 30 °C, 45 °C e 60 °C.

3.4.3.3. *Espectrofotometria UV*

Um espectrofotômetro UV-Vis Spectrum SP-2000UV foi utilizado na quantificação da adenina. A quantidade de adenina foi determinada por leituras em 260 nm.

3.4.3.4. *Difratometria de raios-X*

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando-se radiação Co K α e monocromador de grafite, operando a 30 mA e 40 kV, numa varredura escalonada de 0,02° 2 θ por 0,6 segundos e amplitude de 5 a 65° 2 θ . As amostras também foram analisadas em lâminas orientadas, na forma de pó, e tratadas com etileno glicol de forma a observar a migração do etileno glicol nas entrecamadas do mineral, através do plano cristalino d(001). Este tratamento consistiu em expô-las ao etileno glicol na forma de

vapor a 70°C por no mínimo 12 h. Depois foram realizadas as análises no difratômetro de raios-X.

3.4.3.5. Parâmetros termodinâmicos

Para melhor avaliar o processo de adsorção, os parâmetros termodinâmicos, sendo eles a energia livre de Gibbs (ΔG), a entalpia (ΔH) e a entropia (ΔS), foram determinados a partir das seguintes equações:

$$\Delta G = -RT \ln(k_d) \quad (7)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

em que R é a constante termodinâmica dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T é a temperatura (K) e K_d é o coeficiente de distribuição (L g⁻¹) que pode ser obtido plotando-se q_e/C versus q_e e extrapolando q_e para zero.

3.4.3.6. Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

Os espectros FT-IR foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FT-IR da Bruker, modelo Vertex 70, com acessório de refletância Platinum ATR. A resolução espectral de 4 cm⁻¹ sendo utilizadas 16 varreduras para obtenção dos espectros de 400 a 4000 cm⁻¹.

3.5. Resultados e Discussão

Os parâmetros obtidos pela isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio são apresentados na Tabela 6. A área superficial foi de 200,6 e 170,0 m² g⁻¹ para a montmorillonita lavada e montmorillonita modificada com Cu²⁺, respectivamente. O valor da área superficial encontrado para a montmorillonita lavada está de acordo com a literatura (Aylmore *et al.*, 1970; Mahmoodi *et al.*, 2019). A diminuição na área superficial ocorre devido à interação do metal com o mineral em sua superfície. Também pode ser observada uma diminuição do volume do poro do mineral após a

modificação. De acordo com Huang *et al.* (2004), os cátions presentes na montmorillonita podem obstruir alguns poros menores do mineral, impedindo a entrada do nitrogênio e, com isso, a área superficial e o volume do poro encontrado é menor. Já o tamanho do poro não foi alterado após a modificação com íons Cu^{2+} .

Tabela 6 - Parâmetros obtidos da isoterma de adsorção e dessorção de N_2 .

Parâmetros	Método	M	Cu^{2+} -M
Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	BET	200,6	170,0
Volume do poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	BJH	0,19	0,11
	DH	0,19	0,11
Tamanho do poro (Å)*	BJH	19,1	19,1
	DH	19,1	19,1

M = Montmorillonita lavada. Cu^{2+} -M = montmorillonita modificada com cobre II. *É apresentado o raio do poro.

Nas Figuras 12, 13 e 14 são apresentadas as isotermas de adsorção de adenina nas montmorillonitas nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C. No geral pode-se observar que as curvas de adsorção de adenina na montmorillonita lavada foram bastante similares em água destilada e em água do mar 4,0 Ga, com exceção da temperatura de 30 °C, em que a adenina apresentou uma maior adsorção em água destilada. Na presença de água destilada a montmorillonita modificada apresentou um pequeno aumento na adsorção de adenina e, quando em água do mar 4,0 Ga, a adsorção de adenina foi muito maior neste mineral. De acordo com diversos autores (Lailach *et al.*, 1968; Lailach; Brindley, 1969; Carneiro *et al.*, 2011; Villafañe-Barajas *et al.*, 2018), a adenina é adsorvida pela montmorillonita em meio ácido por atração eletrostática, pois está carregada positivamente em soluções com pH abaixo do valor de seu pKa (4,6) e a montmorillonita apresenta sua superfície carregada negativamente em valores de pH acima de seu pH_{pcz} (aproximadamente 1,5). Porém neste estudo, o pH das soluções apresentaram valores entre 5,0 e 6,0. Nestes valores de pH, a adenina seria adsorvida como uma espécie não carregada.

Figura 12 - Isotherma de adsorção a 30°C da adenina em (a) montmorillonita em água destilada; (b) Cu²⁺-montmorillonita em água destilada; (c) montmorillonita em água do mar 4,0 Ga; (d) Cu²⁺-montmorillonita em água do mar 4,0 Ga.

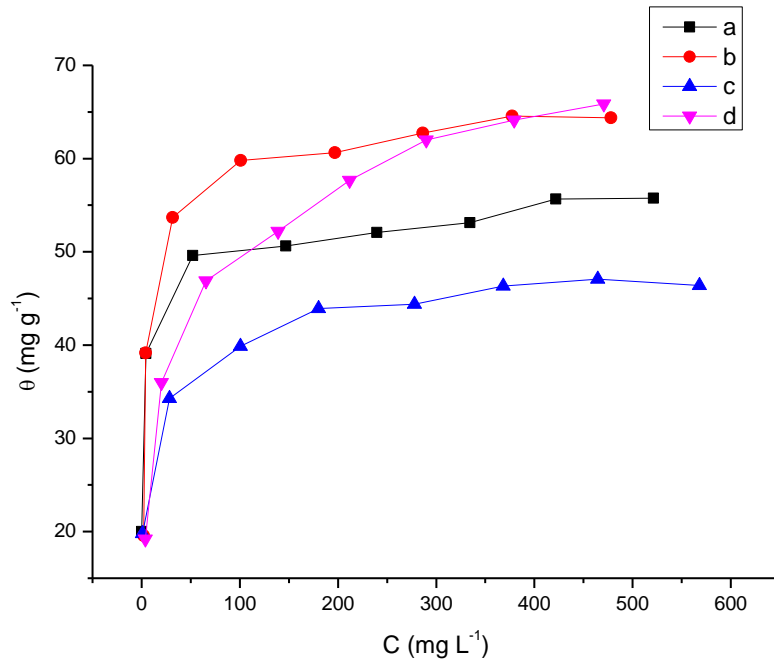


Figura 13 - Isotherma de adsorção a 45°C da adenina em (a) montmorillonita em água destilada; (b) Cu²⁺-montmorillonita em água destilada; (c) montmorillonita em água do mar 4,0 Ga; (d) Cu²⁺-montmorillonita em água do mar 4,0 Ga.

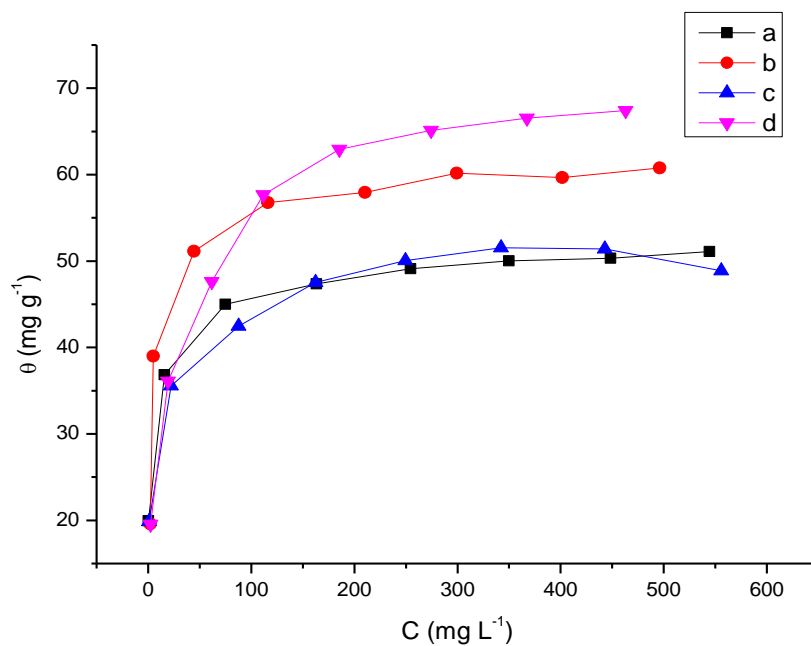
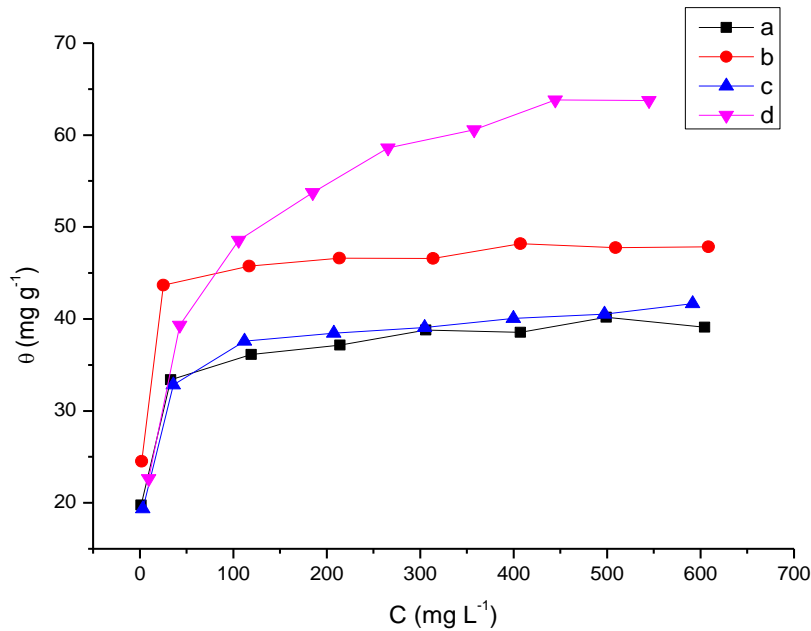


Figura 14 - Isoterma de adsorção a 60°C da adenina em (a) montmorillonita em água destilada; (b) Cu²⁺-montmorillonita em água destilada; (c) montmorillonita em água do mar 4,0 Ga; (d) Cu²⁺-montmorillonita em água do mar 4,0 Ga.



Segundo Lailach *et al.* (1968) a adenina não carregada é adsorvida nas entrecamadas da montmorillonita por atração de van der Waals, sendo que para a montmorillonita modificada, o metal ligado ao mineral também pode contribuir com essa adsorção formando um complexo com a base nitrogenada, o que pode explicar o aumento na adsorção de adenina no mineral modificado (Figuras 12, 13 e 14). Quando carregada positivamente, a adenina é adsorvida por uma troca catiônica, deslocando prótons do mineral ou metais, no caso da montmorillonita modificada.

As Tabelas 7 e 8 apresentam os parâmetros obtidos dos modelos de isotermas de adsorção não-lineares de Langmuir, Freundlich, Sips e Sips 2-sítios para a montmorillonita lavada e modificada com Cu²⁺, nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C, em água destilada e em água do mar 4,0 Ga. Dentre os modelos de isotermas estudados, pode-se observar que o modelo de Sips descreve bem os dados experimentais, levando em consideração o coeficiente de determinação (R²).

Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção da adenina nas diferentes montmorillonitas em água destilada.

Temperatura (°C)	Modelo	K	n	b	R ²
M 30	Lang	0,5797	-	53,42	0,9205
	Freund	31,50	0,0946	-	0,9606
	Sips	0,9835	0,2699	65,24	0,9942
	2-site Sips	0,0738	0,1643	70,20	0,9952
		0,2590	6,1710	9,76	
M 45	Lang	0,1613	-	50,43	0,9363
	Freund	26,45	0,1097	-	0,9759
	Sips	0,1432	0,2556	68,27	0,9977
	2-site Sips	0,0769	0,5817	37,99	0,9996
		9,5230	10,46	16,81	
M 60	Lang	0,1572	-	39,30	0,9619
	Freund	21,64	0,0996	-	0,9377
	Sips	0,5285	0,4122	43,15	0,9935
	2-site Sips	0,0278	0,2386	38,19	0,9948
		0,8094	6,8340	14,43	
Cu²⁺-M 30	Lang	0,1996	-	63,69	0,9825
	Freund	33,42	0,1113	-	0,9513
	Sips	0,1906	0,8965	64,47	0,9822
	2-site Sips	0,0038	6,338	4,787	0,9990
		0,3325	1,959	59,92	
Cu²⁺-M 45	Lang	0,2939	-	59,38	0,9717
	Freund	35,28	0,0914	-	0,9437
	Sips	0,164	0,7225	63,3	0,9850
	2-site Sips	7,067	12,17	3,8x10 ⁻¹⁴	0,9717
		0,2927	0,9855	59,46	
Cu²⁺-M 60	Lang	0,5417	-	47,38	0,9927
	Freund	39,84	0,0287	-	0,9381
	Sips	0,5463	0,8602	47,81	0,9948
	2-site Sips	0,1019	0,2911	21,58	0,9979
		0,5174	7,841	31,34	

Cada resultado foi uma média de três experimentos. As soluções foram agitadas por 1 h nas temperaturas de 30, 45 ou 60 °C. com 50 mg de montmorillonita. M: montmorillonita lavada. Cu²⁺-M: montmorillonita modificada com íons cobre. Lang: Langmuir; Freund: Freundlich; Sips: Sips 1-sítio; 2-

Sips: Sips 2-sítios. K (Langmuir) ($L \text{ mg}^{-1}$) e K (Freundlich) (mg g^{-1}) ($L \text{ g}^{-1}$): afinidade adsorvato-adsorvente; b: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); n: constante empírica de Freundlich.

Tabela 8 - Parâmetros dos modelos de isoterma de adsorção da adenina nas diferentes montmorillonitas em água do mar 4,0 Ga.

Temperatura (°C)	Modelo	K	n	b	R ²
M 30	Lang	0,0873	-	47,05	0,9321
	Freund	21,64	0,1277	-	0,9759
	Sips	0,0585	0,2925	64,43	0,9950
	2-site Sips	4,525	4,451	6,854	0,9954
		0,0539	0,383	51,28	
M 45	Lang	0,0929	-	51,32	0,9134
	Freund	23,02	0,1333	-	0,9532
	Sips	0,0732	0,320	67,65	0,9793
	2-site Sips	0,0104	2,851	14,90	0,9860
		1,492	1,193	35,90	
M 60	Lang	0,1068	-	41,01	0,9756
	Freund	19,56	0,1223	-	0,9239
	Sips	0,1993	0,5474	43,90	0,9962
	2-site Sips	$8,5 \times 10^{-8}$	0,1055	114,4	0,9980
		0,0417	3,55	11,24	
Cu²⁺-M 30	Lang	0,0663	-	63,48	0,9345
	Freund	17,60	0,2195	-	0,9786
	Sips	0,0163	0,457	91,43	0,9949
	2-site Sips	0,0282	0,5263	81,35	0,9935
		2,579	5,675	$2,2 \times 10^{-14}$	
Cu²⁺-M 45	Lang	0,0386	-	71,28	0,9721
	Freund	19,86	0,209	-	0,9651
	Sips	0,0231	0,4669	91,75	0,9916
	2-site Sips	0,0232	0,868	59,22	0,9962
		0,935	5,137	15,54	
Cu²⁺-M 60	Lang	0,0408	-	64,23	0,9571
	Freund	16,26	0,2243	-	0,9721
	Sips	0,0186	0,5478	82,45	0,9977
	2-site Sips	0,0253	0,6206	75,87	0,9964
		0,3865	0,6625	0,1811	

Cada resultado foi uma média de três experimentos. As soluções foram agitadas por 1h nas temperaturas de 30, 45 ou 60 °C. com 50 mg de montmorillonita. M: montmorillonita lavada. Cu²⁺-M:

montmorillonita modificada com íons cobre. Lang: Langmuir; Freund: Freundlich; Sips: Sips 1-sítio; 2-Sips: Sips 2-sítios. K (Langmuir) ($L\ mg^{-1}$) e K (Freundlich) ($mg\ g^{-1}$) ($L\ g^{-1}$): afinidade adsorvato-adsorvente; b : capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$); n : constante empírica de Freundlich.

O modelo de Sips 2-sítios também apresentou um valor próximo a um do coeficiente de determinação (R^2) em quase todos os casos (Tabelas 7 e 8), porém a faixa de erro dos parâmetros do modelo foi muito maior que dos outros modelos testados, como pode ser observado nas Tabelas 9 e 10. Quanto maior o número de variáveis em uma modelagem matemática, maior tende a ser o erro, com isso o modelo de isoterma de adsorção de Sips 2-sítios, por apresentar um grande número de parâmetros, acaba apresentando valores muito altos de erros. Diante disto evitou-se o uso dos parâmetros obtidos neste modelo para a discussão dos resultados, mesmo nas situações em que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais.

Considerando os valores de capacidade máxima de adsorção (b) da isoterma de Sips (Tabelas 7 e 8), pode-se observar que a capacidade máxima de adsorção das diferentes montmorillonitas não apresentaram uma grande diferença nas temperaturas de 30 e 45 °C, porém houve uma considerável diminuição na temperatura de 60 °C. Esta diminuição da adsorção com o aumento da temperatura pode indicar que a adsorção da adenina na montmorillonita é um processo exotérmico. Com relação a montmorillonita lavada, não foi observado uma grande mudança na adsorção de adenina nas soluções de água destilada e de água do mar 4,0 Ga, para uma mesma temperatura, o que indica que os íons da água do mar não influenciam na adsorção de adenina pela montmorillonita lavada. A montmorillonita modificada na presença de água destilada também apresentou valores similares de capacidade máxima de adsorção, indicando que o metal não influenciou na adsorção de adenina pela montmorillonita. Porém, na presença de água do mar 4,0 Ga, a capacidade máxima de adsorção da montmorillonita modificada aumentou consideravelmente, isto mostra que o metal, juntamente com os íons da água do mar, está aumentando a adsorção de adenina pela montmorillonita. Ou seja, o modelo de Sips indica que apenas na presença da água do mar e na montmorillonita modificada a adsorção de adenina será maior.

Tabela 9 - Intervalos de confiança dos parâmetros apresentados na Tabela 7 da adsorção da adenina nas diferentes montmorillonitas em água destilada.

Temperatura (°C)	Modelo	K	n	b
M 30	Lang	0,5226	-	3,89
	Freund	4,11	0,0248	-
	Sips	0,1805	0,0747	10,34
	2-site Sips	42,07	9,412	2019,8
		*	*	771,4
M 45	Lang	0,124	-	3,46
	Freund	3,17	0,0142	-
	Sips	0,0594	0,0571	9,24
	2-site Sips	2,752	5,133	497,6
		*	*	451,4
M 60	Lang	0,078	-	1,58
	Freund	3,68	0,0308	-
	Sips	0,138	0,1324	4,15
	2-site Sips	13,69	41,78	6931
		*	*	4583
Cu²⁺-M 30	Lang	0,0561	-	2,59
	Freund	6,42	0,0376	-
	Sips	0,062	0,2854	5,16
	2-site Sips	0,0026	24,771	6,17
		0,042	0,603	3,11
Cu²⁺-M 45	Lang	0,106	-	2,60
	Freund	6,68	0,0343	-
	Sips	0,048	0,2268	6,51
	2-site Sips	*	*	*
		*	1,924	*
Cu²⁺-M 60	Lang	0,084	-	1,01
	Freund	4,97	0,0236	-
	Sips	0,096	0,2168	1,11
	2-site Sips	72,78	38,99	3637
		*	*	2956

Os resultados são apresentados como \pm margem de erro. *margem de erro maior que $1,0E+5$. M: montmorillonita lavada. Cu²⁺-M: montmorillonita modificada com íons cobre. Lang: Langmuir; Freund: Freundlich; Sips: Sips 1-sítio; 2-Sips: Sips 2-sítios. K (Langmuir) ($L\ mg^{-1}$) e K (Freundlich) ($mg\ g^{-1}$) ($L\ g^{-1}$): afinidade adsorvato-adsorvente; b: capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$); n: constante empírica de Freundlich.

Tabela 10 - Intervalos de confiança dos parâmetros apresentados na Tabela 8 da adsorção da adenina nas diferentes montmorillonitas em água do mar 4,0 Ga.

Temperatura (°C)	Modelo	K	n	b
M 30	Lang	0,052	-	3,43
	Freund	2,98	0,0251	-
	Sips	0,017	0,0921	6,36
		*	*	*
	2-site Sips	*	15,55	*
M 45	Lang	0,075	-	4,52
	Freund	4,70	0,0376	-
	Sips	0,021	0,114	21,18
		0,743	244,1	2579
	2-site Sips	88,14	1318	2665
M 60	Lang	0,035	-	1,44
	Freund	4,52	0,0418	-
	Sips	0,057	0,098	2,59
		0,0005	11,76	*
	2-site Sips	1,609	368,5	235,7
Cu²⁺-M 30	Lang	0,0423	-	6,14
	Freund	3,88	0,041	-
	Sips	0,0058	0,142	18,82
		*	*	*
	2-site Sips	*	*	*
Cu²⁺-M 45	Lang	0,016	-	5,41
	Freund	0,051	5,39	-
	Sips	0,008	0,179	18,13
		1,369	18,49	1926
	2-site Sips	*	*	1742
Cu²⁺-M 60	Lang	0,019	-	4,82
	Freund	0,046	4,20	-
	Sips	0,007	0,103	11,63
		74,92	158,6	*
	2-site Sips	*	*	*

Os resultados são apresentados como \pm margem de erro. *margem de erro maior que $1,0E+5$. M: montmorillonita lavada. Cu²⁺-M: montmorillonita modificada com íons cobre. Lang: Langmuir; Freund: Freundlich; Sips: Sips 1-sítio; 2-Sips: Sips 2-sítios. K (Langmuir) ($L\ mg^{-1}$) e K (Freundlich) ($mg\ g^{-1}$) ($L\ g^{-1}$): afinidade adsorvato-adsorvente; b: capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$); n: constante empírica de Freundlich.

Diferentemente do modelo de Sips, ao analisarmos o modelo de Langmuir, podemos observar que em água destilada também há uma maior adsorção de adenina na montmorillonita modificada, indicando que apenas a presença do metal é suficiente para aumentar a adsorção de adenina na argila (Tabela 7). Hao *et al.* (2019) observaram que a presença dos metais de transição Zn^{2+} e Ni^{2+} aumentaram a adsorção de nucleotídeos e da adenosina em nontronita e montmorillonita. Outros cátions divalentes, como o Ca^{2+} e Mg^{2+} , os quais estão em maiores concentrações na água do mar 4,0 Ga, não apresentaram este mesmo aumento. De acordo com Hao *et al.* (2019), este aumento na adsorção é atribuído principalmente a função mediadora que os metais de transição exercem entre as argilas e os nucleotídeos e adenosina.

O parâmetro n da isoterma de Sips pode ser relacionado à heterogeneidade do sistema (Do, 1998). A heterogeneidade do sistema mostra se o processo de adsorção ocorre através de sítios heterogêneos ou homogêneos, sendo que, quanto maior o valor de n , mais homogêneo é o sistema (Do, 1998). Pode-se observar nas Tabelas 7 e 8 que todos os valores de n do modelo de Sips foram menores que 1, o que indica que o processo de adsorção da adenina na montmorillonita é bastante homogêneo em termos energéticos.

A montmorillonita lavada apresenta um espaçamento basal original do plano cristalino d(001) de 1,512 nm e após tratamento com etileno glicol expande para 1,673 nm (Figura 15 e Tabela 11), este aumento indica que o etileno glicol entra nas entrecamadas da montmorillonita. A modificação da montmorillonita diminuiu o espaçamento de 1,512 para 1,339 nm. E após adsorção de adenina, em todas as condições as montmorillonitas apresentaram valores de espaçamento entre 1,261 e 1,283 nm. A presença de adenina, do Cu^{2+} ou dos íons da água do mar ajudam a neutralizar as cargas negativas das entrecamadas da montmorillonita, causando a contração do espaçamento das entrecamadas. O tratamento das amostras com etileno glicol causou um aumento significativo do espaçamento basal original do plano d(001) para as montmorillonitas lavada e modificada, porém somente na ausência de adenina (Tabela 11), indicando que o etileno glicol entra nas entrecamadas do mineral. Nas amostras com adenina o tratamento com etileno glicol não resultou no aumento do espaçamento das entrecamadas, ou seja, após adsorção de adenina o etileno glicol não consegue entrar nas entrecamadas do mineral. Isto indica que a adenina entrou nas entrecamadas da montmorillonita e,

desta forma, bloqueou a entrada do etileno glicol, evitando a expansão das entrecamadas. Baú *et al.* (2020) estudaram a adsorção de adenina em montmorillonita e sua exposição a radiação ionizante e observaram que a adenina, na presença ou ausência de água do mar, entra nas entrecamadas da montmorillonita. A entrada da adenina nas entrecamadas da montmorillonita também foi relatada em diversos trabalhos (Carneiro *et al.*, 2011; Hashizume; Fujii, 2016; Perezgasga *et al.*, 2005).

Figura 15 - Difractogramas de raios- X da montmorillonita lavada e modificada com cobre antes e após a adsorção da adenina e após tratamento com etileno glicol.

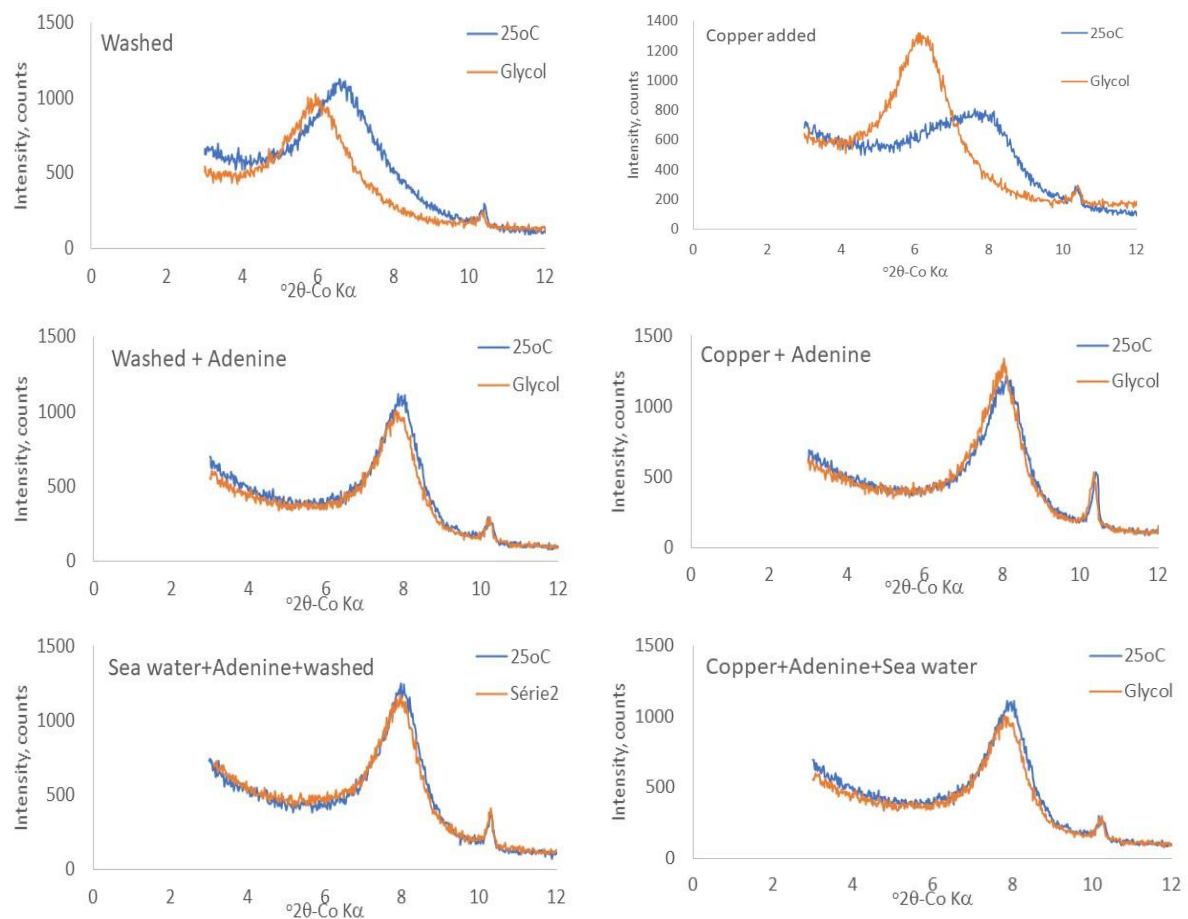


Tabela 11 - Espaçamento do plano d(001) (nm) de montmorillonita saturada com diferentes tipos de água na ausência e presença de adenina.

Mineral	Amostras originais	Amostras saturadas com etileno glicol
M	1,512	1,673
M/ADN-W	1,283	1,299
M/ADN-SW	1,272	1,304
Cu ²⁺ -M	1,339	1,619
Cu ²⁺ -M/ADN-W	1,261	1,272
Cu ²⁺ -M/ADN-SW	1,278	1,284

Na Tabela 12 são apresentados os parâmetros termodinâmicos obtidos experimentalmente. Podem-se observar valores negativos de ΔG , indicando que a adsorção de adenina nas diferentes montmorillonitas é um processo espontâneo e favorável. Também se pode observar um menor valor de ΔG nas montmorillonitas modificadas com cobre, o que indica que a adsorção ocorre mais facilmente na montmorillonita após a modificação com o metal, principalmente na presença de água do mar, o que está de acordo com os resultados descritos nas Tabelas 7 e 8.

Os valores negativos de ΔH indicam que esta adsorção é um processo exotérmico (Tabela 12). Segundo Crini e Badot (2011) os processos de adsorção física (fisissorção) geralmente apresentam valores de entalpia variando de -4 a -40 kJ mol⁻¹, enquanto os processos de adsorção química (quimissorção) variam de -40 a -800 kJ mol⁻¹. Como mostrado na Tabela 12, os valores de ΔH indicam um processo de fisissorção, ou seja, com interação de força de van der Waals entre a adenina e o mineral.

Tabela 12 - Parâmetros termodinâmicos experimentais para a adsorção de adenina nas diferentes montmorillonitas.

Mineral	Temperatura (°C)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)
M	30	-10,09	-6,92	10,58
	45	-10,36		
	60	-10,41		
Cu-M	30	-10,50	-7,85	8,88
	45	-10,75		
	60	-10,77		
M/SW	30	-9,81	-5,34	14,92
	45	-10,20		
	60	-10,26		
Cu-M/SW	30	-10,85	-1,98	29,30
	45	-11,33		
	60	-11,73		

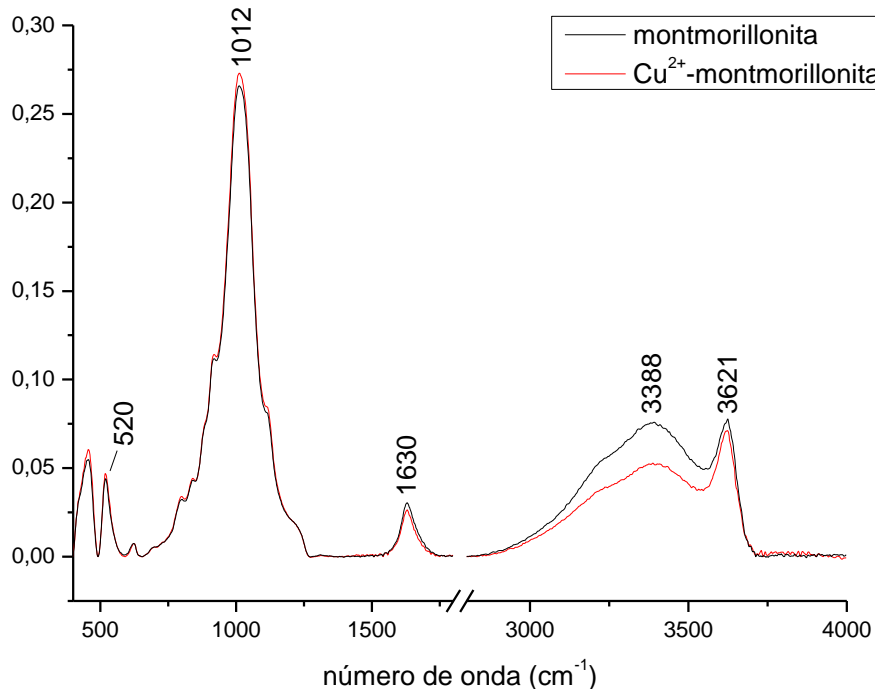
M: montmorillonita com adenina em água destilada; Cu-M: montmorillonita modificada com Cu²⁺ com adenina em água destilada; M/SW: montmorillonita com adenina em água do mar; Cu-M/SW: montmorillonita modificada com Cu²⁺ com adenina em água do mar.

Os valores de ΔS obtidos foram positivos (Tabela 12), o que indica que o processo de adsorção da adenina nas montmorillonitas aumentou a desordem do sistema. De acordo com a teoria de adsorção de troca (Chen *et al.*, 2016), no processo de adsorção em interfaces sólido-líquido, quando o soluto é adsorvido pelo sólido, trocando o líquido pela interface sólido-líquido, ocorre uma diminuição da desordem do sistema, pois o soluto perde algum grau de liberdade (incluindo translação e rotação), então a entropia do processo é reduzida. Porém o processo de adsorção tende a fazer a contração do adsorvente ocorrer (no caso da montmorillonita, ocorre a diminuição do espaçamento das entrecamadas), com isso, parte da água de hidratação do mineral adsorvente é liberada para a fase líquida, o que faz com que a desordem ou entropia do sistema aumente. O valor final da entropia depende da soma desses fenômenos (Chen *et al.*, 2016). Os maiores valores de entropia foram observados nas amostras com água do mar (Tabela 12). Isto indica que no processo de adsorção da adenina, alguns cátions podem ter sido

carregados e adsorvidos pelo mineral, perdendo sua esfera de hidratação para a fase líquida e, desta forma, causando o aumento da entropia.

Na Figura 16 são apresentados os espectros de infravermelho da montmorillonita lavada e modificada com íons cobre. Podem-se observar as bandas características do mineral em 520, 1012, 1630, 3388 e 3621 cm^{-1} e a modificação da montmorillonita não alterou nenhuma de suas bandas características. A banda em 520 cm^{-1} é atribuída a deformação angular da ligação Si-O da argila. Em 1012 cm^{-1} é atribuído ao estiramento Si-O (Tyagi *et al.*, 2006). A banda em 1630 cm^{-1} pode ser atribuída a água de hidratação da argila ou H-O-H bending. Já as bandas em 3388 e 3621 cm^{-1} do estiramento da água são atribuídas a água de hidratação da argila e grupos hidroxilas coordenados com cátions do mineral, por exemplo, Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} (Bukka *et al.*, 1992; Tyagi *et al.*, 2006).

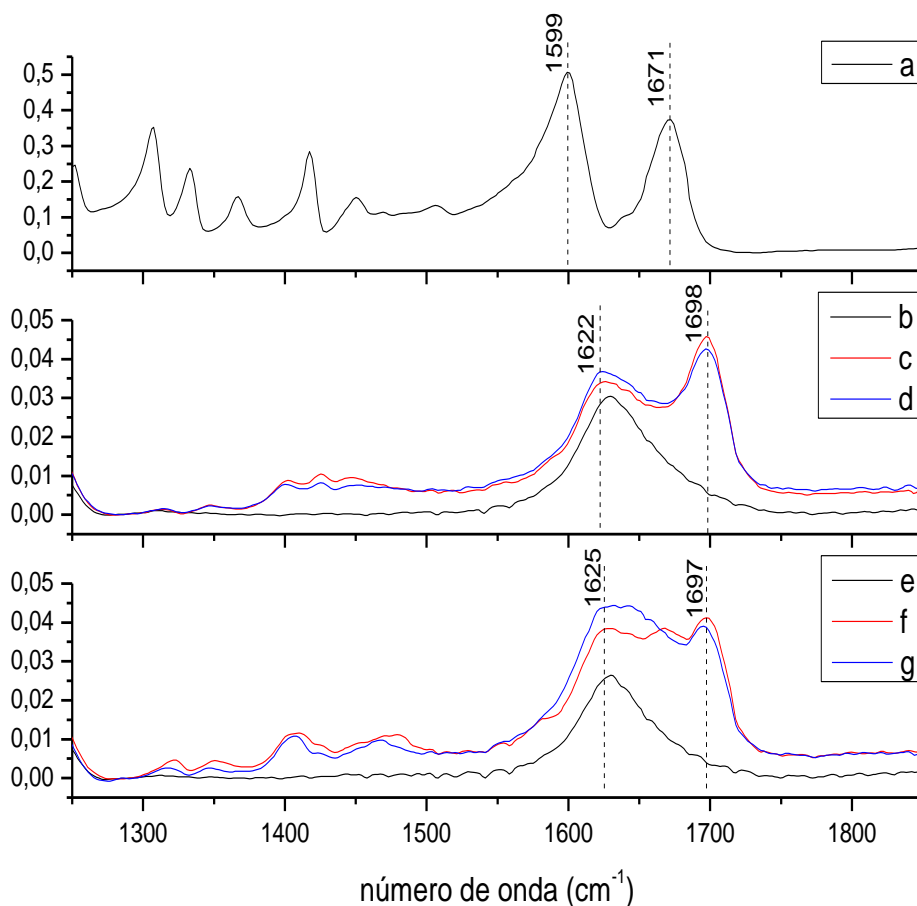
Figura 16 - Espectros FT-IR da montmorillonita lavada e da montmorillonita modificada com íons Cu^{2+} .



Na Figura 17 são apresentados os espectros FT-IR da adenina e das montmorillonitas puras e após a adsorção de adenina em água destilada e em água do mar 4,0 Ga. A adenina apresenta duas bandas características em 1599 e 1671

cm^{-1} que podem ser atribuídas ao estiramento C=C e a deformação NH_2 no plano, respectivamente (Mohamed *et al.*, 2009; Anizelli *et al.*, 2014).

Figura 17 - Espectros FT-IR da (a) adenina; (b) montmorillonita lavada; (c) montmorillonita lavada agitada com adenina em água destilada; (d) montmorillonita lavada agitada com adenina em água do mar 4,0 Ga; (e) montmorillonita modificada; (f) montmorillonita modificada agitada com adenina em água destilada e (g) montmorillonita modificada agitada com adenina em água do mar 4,0 Ga.



Após a adsorção da adenina na montmorillonita lavada e na modificada, tanto em água destilada quanto em água do mar 4,0 Ga, a banda em 1599 cm^{-1} se deslocou para a região de $1622\text{-}1625 \text{ cm}^{-1}$ e a banda de 1671 cm^{-1} foi deslocada para a região de 1698 cm^{-1} (Figura 17). O deslocamento da banda referente à deformação NH_2 indica que a interação da adenina com o mineral ocorre por meio deste grupo funcional, como já observado por diversos autores (Benetoli *et al.*, 2008;

Carneiro *et al*, 2011; Villafañe-Barajas *et al.*, 2018). Com relação ao deslocamento da banda referente ao estiramento C=C para a região de 1622-1625 cm^{-1} , deve-se observar que a montmorillonita apresenta uma banda em 1630 cm^{-1} atribuída a água de hidratação da argila (Figura 16).

3.6. Conclusões

A modificação da montmorillonita com Cu^{2+} diminuiu a sua área superficial e o volume do poro do mineral devido à entrada desse metal.

A presença do metal Cu^{2+} aumentou a capacidade de adsorção da montmorillonita, principalmente na presença dos íons de água do mar 4,0 Ga, o que pode indicar que não ocorre só um processo de fisissorção, mas reações de formação de complexos também podem ocorrer.

O parâmetro n de Sips indicou que o processo de adsorção é bastante homogêneo. E os resultados de difratometria de raios-X mostraram que a adenina entra nas entrecamadas da montmorillonita.

A adsorção de adenina nas diferentes montmorillonitas é um processo espontâneo e exotérmico, em que a adsorção diminui com o aumento da temperatura. Resultados de infravermelho indicam que a interação entre a adenina e o mineral ocorre através do grupo NH_2 da base nitrogenada.

O nível de interação entre a adenina e a montmorillonita nas diversas condições experimentais mostrou algumas diferenças. Isto indica que, existindo ambientes diferentes na Terra prebiótica, a adsorção de biomoléculas seria favorecida em minerais com determinados tipos de características que poderiam ser diferentes das naturais, porém de grande importância para a origem da vida na Terra.

3.7. Referências

ANIZELLI, P. R.; BAÚ, J. P. T.; NABESHIMA, H. S.; *et al.* An experimental and theoretical vibrational study of interaction of adenine and thymine with artificial seawaters: A prebiotic chemistry experiment. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 126, p. 184–196, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.011>>. .

AYLMORE, L. A. G.; SILLS, I. D.; QUIRK, J. . Surface area of homoionic Illite and montmorillonite clay minerals as measured by the sorption of nitrogen and carbon dioxide. **Clays and Clay Minerals**, v. 18, p. 91–96, 1970.

BASILE, B.; LAZCANO, A.; ORÓ, J. Prebiotic syntheses of purines and pyrimidines. **Advances in Space Research**, v. 4, n. 12, p. 125–131, 1984.

BAÚ, J. P. T.; CARNEIRO, C. E. A.; DE SOUZA JUNIOR, I. G.; *et al.* Adsorption of Adenine and Thymine on Zeolites: FT-IR and EPR Spectroscopy and X-Ray Diffractometry and SEM Studies. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 42, n. 1, p. 19–29, 2012.

BENETOLI, L. O. D. B.; DE SANTANA, H.; ZAIA, C. T. B. V; ZAIA, D. A. M. Adsorption of nucleic acid bases on clays: An investigation using Langmuir and Freundlich isotherms and FT-IR spectroscopy. **Monatshefte fur Chemie**, v. 139, n. 7, p. 753–761, 2008.

BERNAL, John Desmond. **The physical basis of life**. Routledge and Paul, 1951.

BORQUEZ, E.; CLEAVES, H. J.; LAZCANO, A.; MILLER, S. L. An investigation of prebiotic purine synthesis from the hydrolysis of HCN polymers. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 35, n. 2, p. 79–90, 2005.

BUKKA, K.; MILLER, J. D.; SHABTAI, J. FTIR study of deuterated montmorillonites: Structural features relevant to pillared clay stability. **Clays and Clay Minerals**, v. 40, n. 1, p. 92–102, 1992.

CALLAHAN, M. P.; SMITH, K. E.; CLEAVES, H. J.; *et al.* Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 108, n. 34, p. 13995–13998, 2011.

CARNEIRO, C. E. A.; BERNDT, G.; DE JUNIOR, I. G. S.; *et al.* Adsorption of Adenine, Cytosine, Thymine, and Uracil on Sulfide-Modified Montmorillonite: FT-IR, Mössbauer and EPR Spectroscopy and X-Ray Diffractometry Studies. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 41, n. 5, p. 453–468, 2011.

CHEN, F. XIONG; ZHOU, C. RONG; LI, G. PENG; PENG, F. FEI. Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1665–S1669, 2016.

CHRISTENSEN, J. J.; RYTTING, J. H.; IZATT, R. M. Thermodynamic pK , ΔH° , ΔS° , and ΔCp° Values for Proton Dissociation from Several Purines and Their Nucleosides in Aqueous Solution. **Biochemistry**, v. 9, n. 25, p. 4907–4913, 1970.

CLAIRE, M. W.; KASTING, J. F.; DOMAGAL-GOLDMAN, S. D.; *et al.* Modeling the signature of sulfur mass-independent fractionation produced in the Archean atmosphere. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 141, p. 365–380, 2014.

CLEAVES, H. J.; JONSSON, C. M.; JONSSON, C. L.; SVERJENSKY, D. A.; HAZEN, R. M. Adsorption of nucleic acid components on Rutile (TiO₂) surfaces. **Astrobiology**, v. 10, n. 3, p. 311–323, 2010.

- CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.
- DALAI, P.; SAHAI, N. Mineral–Lipid Interactions in the Origins of Life. **Trends in Biochemical Sciences**, v. 44, n. 4, p. 331–341, 2019.
- DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.
- FARQUHAR, J.; BAO, H.; THIEMENS, M. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. **Science**, v. 289, n. 5480, p. 756–758, 2000.
- FORNARO, T.; BRUCATO, J. R.; BRANCIAMORE, S.; PUCCI, A. Adsorption of nucleic acid bases on magnesium oxide (MgO). **International Journal of Astrobiology**, v. 12, n. 1, p. 78–86, 2013.
- FRY, I. The origins of research into the origins of life. **Endeavour**, v. 30, n. 1, p. 24–28, 2006.
- GILLAMS, R. J.; JIA, T. Z. Mineral surface-templated self-assembling systems: Case studies from nanoscience and surface science towards origins of life research. **Life**, v. 8, n. 2, 2018.
- GURURANI, K.; PANT, C. K.; PATHAK, H. D. Surface Interaction of Adenine on Montmorillonite Clay In Presence And Absence of Divalent Cations In Relevance To Chemical Evolution. **International Journal of Scientific & Technology Research**, v. 1, n. 9, p. 106–109, 2012.
- HALEVY, I.; BACHAN, A. The geologic history of seawater pH. **Science**, v. 355, n. 6329, p. 1069–1071, 2017.
- HAO, J.; MOKHTARI, M.; PEDREIRA-SEGADE, U.; MICHOT, L. J.; DANIEL, I. Transition Metals Enhance the Adsorption of Nucleotides onto Clays : Implications for the Origin of Life. **ACS Earth and Space Chemistry**, v. 3, p. 109–119, 2019.
- HASHIZUME, H.; VAN DER GAAST, S.; THENG, B. K. G. Adsorption of adenine, cytosine, uracil, ribose, and phosphate by Mg-exchanged montmorillonite. **Clay Minerals**, v. 45, n. 4, p. 469–475, 2010.
- HAZEN, R. M.; PAPINEAU, D.; BLEEKER, W.; *et al.* Mineral evolution. **American Mineralogist**, v. 93, n. 11–12, p. 1693–1720, 2008.
- HUA, L. L.; KOBAYASHI, K.; OCHIAI, E. I.; *et al.* Identification and quantification of nucleic acid bases in carbonaceous chondrites. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 16, n. 3, p. 226–227, 1986.
- HUANG, F. C.; LEE, J. F.; LEE, C. K.; CHAO, H. P. Effects of cation exchange on the pore and surface structure and adsorption characteristics of montmorillonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 239, n. 1–3, p. 41–47, 2004.

IZAWA, M. R. M.; NESBITT, H. W.; MACRAE, N. D.; HOFFMAN, E. L. Composition and evolution of the early oceans: Evidence from the Tagish Lake meteorite. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 298, n. 3–4, p. 443–449, 2010.

JONES, C.; NOMOSATRYO, S.; CROWE, S. A.; BJERRUM, C. J.; CANFIELD, D. E. Iron oxides, divalent cations, silica, and the early earth phosphorus crisis. **Geology**, v. 43, n. 2, p. 135–138, 2015.

KASTING, J. F.; HOWARD, M. T. Atmospheric composition and climate on the early Earth. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 361, n. 1474, p. 1733–1741, 2006.

KIM, E. K.; SWITZER, C. Bis(6-carboxypurine)-Cu²⁺: A possibly primitive metal-mediated nucleobase pair. **Organic Letters**, v. 16, n. 16, p. 4059–4061, 2014.

KNAUTH, L. P. Salinity history of the Earth's early ocean. **Nature**, v. 395, n. 6702, p. 554–555, 1998.

KRISSANSEN-TOTTON, J.; ARNEY, G. N.; CATLING, D. C. Constraining the climate and ocean pH of the early Earth with a geological carbon cycle model. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 115, n. 16, p. 4105–4110, 2018.

LAILACH, G. E.; BRINDLEY, G. W. Specific co-absorption of purines and pyrimidines by montmorillonite (clay-organic studies XV). **Clays and Clay Minerals**, v. 17, n. 2, p. 95–100, 1969.

LAILACH, G. E.; THOMPSON, T. D.; BRINDLEY, G. W. Absorption of pyrimidines, purines, and nucleosides by Co-, Ni-, Cu-, and Fe(III)-montmorillonite (clay-organic studies XIII). **Clays and Clay Minerals**, v. 16, n. 4, p. 295–301, 1968.

LAHAV, N.; CHANG, S. The possible role of solid surface area in condensation reactions during chemical evolution: Reevaluation. **Journal of Molecular Evolution**, v. 8, n. 4, p. 357–380, 1976.

LAMBERT, J. F. Adsorption and polymerization of amino acids on mineral surfaces: A review. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 38, n. 3, p. 211–242, 2008.

LAROWE, D. E.; REGNIER, P. Thermodynamic potential for the abiotic synthesis of adenine, cytosine, guanine, thymine, uracil, ribose, and deoxyribose in hydrothermal systems. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 38, n. 5, p. 383–397, 2008.

MAHMOODI, N. M.; TAGHIZADEH, A.; TAGHIZADEH, M.; AZIMI, M. Surface modified montmorillonite with cationic surfactants: Preparation, characterization, and dye adsorption from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 4, p. 103243, 2019.

MARSHALL-BOWMAN, K.; OHARA, S.; SVERJENSKY, D. A.; HAZEN, R. M.; CLEAVES, H. J. Catalytic peptide hydrolysis by mineral surface: Implications for prebiotic chemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 20, p. 5852–

5861, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.07.009>>. .

MILLER, S. L. A Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions. **Science**, v. 117, n. 3046, p. 528–529, 1953.

MOHAMED, T. A.; SHABAAN, I. A.; ZOGHAIB, W. M.; *et al.* Tautomerism, normal coordinate analysis, vibrational assignments, calculated IR, Raman and NMR spectra of adenine. **Journal of Molecular Structure**, v. 938, n. 1–3, p. 263–276, 2009.

MORTLAND, M. M.; SHAOBAI, S.; BOYD, S. A. Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. **Clays and Clay Minerals**, v. 34, n. 5, p. 581–585, 1986.

PEDREIRA-SEGADE, U.; HAO, J.; RAZAFITIANAMAHARAVO, A.; *et al.* How do Nucleotides Adsorb Onto Clays? **Life**, v. 8, n. 4, p. 59, 2018.

PENNY, D. **An interpretive review of the origin of life research**. 2005.

RAMPELOTTO, P. H. A química da vida como nós não conhecemos. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1619–1627, 2012.

REMKO, M.; RODE, B. M. Catalyzed peptide bond formation in the gas phase. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, p. 4667–4673, 2001.

RIMOLA, A.; RODRÍGUEZ-SANTIAGO, L.; UGLIENGO, P.; SODUPE, M. Is the peptide bond formation activated by Cu²⁺ interactions? Insights from density functional calculations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 20, p. 5740–5747, 2007.

SALADINO, R.; CRESTINI, C.; COSTANZO, G.; DIMAURO, E. Advances in the Prebiotic Synthesis of Nucleic Acids Bases: Implications for the Origin of Life. **Current Organic Chemistry**, v. 8, n. 15, p. 1425–1443, 2005.

SOWERBY, S. J.; COHN, C. A.; HECKL, W. M.; HOLM, N. G. Differential adsorption of nucleic acid bases: Relevance to origin of life. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 98, n. 3, p. 820–822, 2001.

SOWERBY, S. J.; PETERSEN, G. B.; HOLM, N. G. Primordial coding of amino acids by adsorbed purine bases. **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, v. 32, p. 35–46, 2002.

TYAGI, B.; CHUDASAMA, C. D.; JASRA, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 64, n. 2, p. 273–278, 2006.

UCHIHASHI, T.; OKADA, T.; SUGAWARA, Y.; YOKOYAMA, K.; MORITA, S. Self-assembled monolayer of adenine base on graphite studied by noncontact atomic force microscopy. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 60, n. 11, p. 8309–8313, 1999.

VILLAFANE-BARAJAS, S. A.; BAÚ, J. P. T.; COLÍN-GARCÍA, M.; *et al.* Salinity Effects on the Adsorption of Nucleic Acid Compounds on Na-Montmorillonite: a Prebiotic Chemistry Experiment. **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 48, n. 2, p. 181–200, 2018. Origins of Life and Evolution of Biospheres.

WILDE, S. A.; VALLEY, J. W.; PECK, W. H.; GRAHAM, C. M. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. **Nature**, v. 409, n. 6817, p. 175–178, 2001.

ZAIA, D. A. M. A origem da vida e a química prebiótica. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 25, n. 1, p. 3–8, 2004.

ZAIA, D. A. M. Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: A few suggestions for prebiotic chemistry experiments. **International Journal of Astrobiology**, v. 11, n. 4, p. 229–234, 2012.

ZAIA, D. A. M.; ZAIA, C. T. B. V. Algumas controvérsias sobre a origem da vida. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1599–1602, 2008.

4. Considerações finais

O trabalho descrito no capítulo 2 (Interação entre glifosato em montmorillonita na presença de íons da água do mar) foi finalizado e publicado na forma de artigo científico. Os resultados obtidos são de grande importância para a área ambiental, pois apresentam um conjunto de dados abrangente sobre a adsorção do herbicida glifosato em montmorillonita na presença de água do mar artificial e de seus cátions individualmente. Visto que há uma escassez de trabalhos de adsorção de glifosato em minerais considerando ambientes marinhos, este conjunto de dados pode ajudar a entender o comportamento deste herbicida ao alcançar estes ambientes. A montmorillonita, devido à sua alta capacidade adsorptiva, poderia desempenhar um papel importante na diminuição da disponibilidade de glifosato em água do mar, o que poderia evitar a contaminação de plantas aquáticas ou peixes. Em ambientes aquáticos em que há uma grande concentração de íons Ca^{2+} , o glifosato interage mais facilmente com a montmorillonita, o que também diminuiria a sua disponibilidade. Porém, devido ao grande uso deste herbicida, mais trabalhos são necessários utilizando diferentes minerais presentes na água do mar para estudar as possíveis interações com o glifosato.

Já o trabalho descrito no capítulo 3 está no seu estágio final aguardando aceite para publicação na forma de artigo científico, onde foi feita a comparação de seus resultados com a adsorção da adenina em montmorillonitas modificadas com Fe^{3+} , que foi desenvolvida no Laboratório de Química Prebiótica. Os resultados obtidos mostram que a montmorillonita pode ter desempenhado um papel importante na origem da vida na Terra. Este mineral apresenta uma grande capacidade de adsorção de biomoléculas, podendo concentrá-las para futuras reações de polimerização. Deve-se destacar o fato da montmorillonita apresentar uma grande adsorção na presença de uma água do mar que simula a composição da água do mar prebiótica. Estes resultados mostram que a hipótese mineral de Bernal é plausível e deve ser considerada para estudos de Química Prebiótica.

A presença de cátions pode alterar as propriedades da montmorillonita, sendo que o Cu^{2+} aumentou a capacidade de adsorção da adenina sobre o mineral. Os minerais contendo cátions, principalmente metais de transição, são de grande interesse para a Química Prebiótica, pois estes cátions podem formar complexos com biomoléculas que podem facilitar reações de condensação. A maior adsorção

de adenina em montmorillonita modificada com Cu^{2+} é um resultado interessante, visto que o Cu^{2+} tem uma grande afinidade para formar complexos com biomoléculas e pode ter tido um papel importante na Química Prebiótica. Futuramente também podem ser estudadas possíveis interações de moléculas orgânicas com a montmorillonita modificada com Cu^{2+} , tendo ou não uma adsorção prévia de adenina, para investigar possíveis reações de polimerização ou complexação devido às características deste metal.