



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

THIAGO ORCELLI

**SORÇÃO E DESSORÇÃO DE GLIFOSATO EM GOETHITA E
GOETHITA MODIFICADA COM CISTEÍNA**

Londrina
2018

THIAGO ORCELLI

**SORÇÃO E DESSORÇÃO DE GLIFOSATO EM GOETHITA E
GOETHITA MODIFICADA COM CISTEÍNA**

Tese apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin
Zaia

Londrina
2018

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

Orcelli, Thiago.

Sorção e Dessorção de Glifosato em Goethita e Goethita modificada com Cisteína /
Thiago Orcelli. -
Londrina, 2018.
104 f.

Orientador: Dimas Augusto Morozin Zaia.

Coorientador: Antonio Carlos Saraiva da Costa.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, , 2018.

Inclui bibliografia.

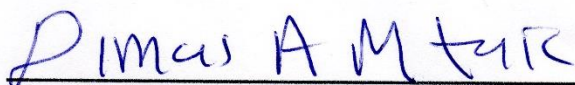
1. Glifosato - Tese. 2. Óxido de ferro - Tese. 3. Goethita - Tese. 4. Cisteína - Tese. I. Zaia, Dimas Augusto Morozin. II. da Costa, Antonio Carlos Saraiva. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. . IV. Título.

THIAGO ORCELLI

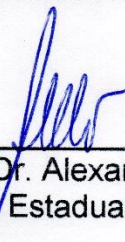
SORÇÃO E DESSORÇÃO DE GLIFOSATO EM GOETHITA E GOETHITA MODIFICADA COM CISTEÍNA

Tese apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

BANCA EXAMINADORA



Orientador: Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia
Universidade Estadual de Londrina - UEL



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



Prof. Dr. Eduardo Di Mauro
Universidade Estadual de Londrina - UEL



Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
Universidade Estadual de Londrina - UEL



Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 26 de junho de 2018.

Dedico este trabalho a minha amada
esposa e filhos.

AGRADECIMENTOS

Na realização da presente tese, contei com o apoio direto ou indireto de muitas pessoas e instituições das quais sou profundamente grato. Correndo o risco de injustamente não mencionar algum dos que contribuíram quero deixar expresso os meus agradecimentos:

Ao meu orientador, Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia, não só pela constante orientação neste trabalho, mas sobretudo pela sua amizade, pela orientação prestada, pelo seu incentivo, disponibilidade e apoio que sempre demonstrou. Aqui lhe exprimo a minha gratidão.

Ao co-orientador Dr. Antônio Carlos Saraiva da Costa, pela sua disponibilidade na revisão de dados, pela sua disponibilidade e igualmente pelo seu apoio na elaboração deste trabalho.

A agência de fomento CNPQ pelo aporte financeiro

Aos técnicos do departamento de química e bioquímica pela ajuda com os experimentos de adsorção e centrifugação das amostras.

A todos os amigos e colegas que de uma forma direta ou indireta, contribuíram, ou auxiliaram na elaboração do presente estudo, pela paciência, atenção e força que prestaram em momentos difíceis. Para não correr o risco de não enumerar algum não vou identificar ninguém, aqueles a quem este agradecimento se dirige saberão, desde já os meus agradecimentos.

Não poderia deixar de agradecer à minha família por todo o apoio, pela força e pelo carinho que sempre me prestaram ao longo de toda a minha vida acadêmica, bem como, à elaboração da presente tese da qual sem o seu apoio teria sido impossível.

E a minha esposa por ter caminhado ao meu lado, pela sua paciência, compreensão e ajuda prestada durante o doutorado, especialmente por apresentar sempre um sorriso, quando sacrificava os dias, as noites, os fins de semana e os feriados em prol da minha realização profissional e pessoal.

*“Our doubts are traitors, and make us lose the
good we oft might win, by fearing to attempt.”*

William Shakespeare

ORCELLI, Thiago. **Sorção e dessorção de glifosato em goethita e goethita modificada com cisteína**. 2018. 104 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

O glifosato (N- (fosfometil) glicina) é um dos herbicidas mais amplamente utilizados no mundo e lidera as vendas no Brasil. Por ser um herbicida de amplo espectro, pouca seletividade e aplicação foliar, a sua utilização deve ser realizada para controle de plantas daninhas em plantações de culturas resistentes ao glifosato. Devido a sua pouca seletividade, a contaminação do solo, águas subterrâneas, rios, etc., por glifosato pode gerar a morte de outras culturas não resistentes e afetar a saúde dos animais. Nos estudos sobre o glifosato grande parte investigou a interação do herbicida com minerais presentes no solo. Nosso trabalho buscou a descontaminação do solo utilizando a goethita e goethita modificada com cisteína para trazer uma nova perspectiva ambiental no uso de descontaminantes. Para esse estudo foi realizado diferentes métodos para avaliar a viabilidade do mineral como remediador de solos ou águas contaminadas com glifosato. Dentre eles, o método espectrofotométrico para quantificação de glifosato, adsorção, dessorção, isotermas de adsorção, espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-X, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Quando estudamos a adsorção e dessorção de glifosato em goethita a água destilada ou CaCl_2 extraíram até 60% de glifosato da goethita. Quando foi utilizado o extrator de Mehlich houve retirada de até 73% do glifosato adsorvido. Nos pHs 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0; um aumento no teor de sal diminuiu a adsorção de glifosato em goethita. Os resultados das isotermas de adsorção obedecem ao modelo isotérmico de Freundlich. A dessorção na goethita modificada também foi avaliada ambos CaCl_2 e água reagentes resultaram na mesma extração adsorvente de 17%. O reagente de extração Mehlich removeu cerca de 22,5% de glifosato adsorvido em goethita modificada. O comportamento da adsorção é baseado no modelo de isotermas não-lineares de Langmuir-Freundlich e Khan. Nos dois minerais sintetizados após a adsorção do glifosato em goethita e goethita modificada, foi observado diminuição do pH_{pzc}. O estudo dos espectros de FTIR revelaram que o glifosato interage com a goethita através do grupo fosfato e, em pH elevado, o grupo amina pode estar envolvido. Em pHs acima de 6,0 o EPR mostra uma distorção na simetria octaédrica do ferro. A alta dessorção de glifosato em goethita indica que em solos com alto teor de goethita, o glifosato contaminará facilmente as águas subterrâneas ou os rios. E que o composto sintetizado de goethita com cisteína interage fortemente com o glifosato devido a pequena dessorção, com potencial para a utilização como remediador de solos contaminados.

Palavras-chaves: Glifosato. Adsorção. Óxido de ferro. Goethita. Cisteína.

ORCELLI, Thiago. **Sorption and Desorption of glyphosate onto goethite and modified goethite with cysteine.** 2018. 104 p. Thesis (Doctoral Degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

Glyphosate (N- (phosphonomethyl) glycine) is one of the most widely used herbicides in the world and leads sales in Brazil. Because it is a broad-spectrum herbicide with low selectivity and foliar application, its use must be reported for weed control in glyphosate resistant crops. Due to its low selectivity, contamination of soil, groundwater, rivers, etc. by glyphosate can lead to the death of other non-resistant crops and to the health of the animals. In the studies on glyphosate large part investigated the interaction of the herbicide with minerals present in the soil. Our work sought soil decontamination using goethite and goethite modified with cysteine to bring a new environmental perspective in the use of decontaminants. For this study, different methods were used to evaluate the viability of the mineral as a remediator of soil or water contaminated with glyphosate. Among them, the spectrophotometric method for quantification of glyphosate, adsorption, desorption, adsorption isotherms, infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction, electronic paramagnetic resonance spectroscopy (EPR). When we studied the adsorption and desorption of glyphosate in goethite the distilled water or CaCl_2 extracted up to 60 % glyphosate from goethite. When the Mehlich extractor was used, up to 73 % of the adsorbed glyphosate was removed. At pH 2.0; 4.0; 6.0 and 8.0; an increase in the salt content decreased the adsorption of glyphosate in goethite. The results of the adsorption isotherms follow the Freundlich isothermal model. Desorption in the modified goethite was also evaluated both CaCl_2 and water reactants resulted in the same adsorbent extraction of 17 %. The Mehlich extraction reagent removed about 22.5 % glyphosate adsorbed on modified goethite. The adsorption behavior is based on Langmuir-Freundlich and Khan nonlinear isotherms model. In the two minerals synthesized after the adsorption of glyphosate in goethite and modified goethite, a decrease of pH_{pzc} was observed. The study of FTIR spectra revealed that glyphosate interacts with goethite through the phosphate group and at high pH the amine group may be involved. At pHs above 6.0 the EPR shows a distortion in the octahedral symmetry of iron. The high desorption of glyphosate in goethite indicates that in soils with high goethite content, glyphosate will easily contaminate groundwater or rivers. And that the synthesized compound of goethite with cysteine interacts strongly with glyphosate due to small desorption, with potential for use as a remediator of contaminated soils.

Keywords: Glyphosate. Adsorption. Iron oxide. Goethite. Cysteine.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** Três mecanismos de adsorção de íons e moléculas, ilustrada pela adsorção de cátions em uma montmorilonita..... 19
- Figura 2.** Proposta de método da reação entre Glifosato e Ninhidrina, utilizando o molibdato de sódio como catalisador25
- Figura 3.** Gráfico de absorvância do produto da reação entre molibdato, ninhidrina e glifosato com concentrações de 0,0 a $2,07 \cdot 10^{-5}$ $\mu\text{mol mL}^{-1}$ 26
- Figura 4.** Difratoograma de raios-X para a Goethita sintetizada34
- Figura 5.** Espectro no infravermelho da Goethita sintetizada34
- Figura 6.** Os dados foram retirados do identificador do CCDC 1232531 (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Compound=GLYPHOSATE>), Program Mercury 2.4 (Build RC5) Criado em dom out 31 05:32:12 2010 Copyright CCDC 2001-201035
- Figura 7.** Dissociação do glifosato de acordo com seu comportamento Zwitteriônico. (AMARANTE, 2002).....38
- Figura 8.** Grau de dissociação do glifosato construído a partir dos valores de K_a (α_0 , composto com uma protonação; α_1 , composto apresentando uma dissociação; α_2 , molécula com duas dissociações; α_3 , molécula com três dissociações; α_4 , composto totalmente dissociado) (AMARANTE, 2002)42
- Figura 9.** Adsorção de glifosato em goethita, $\theta / \text{mmol kg}^{-1}$ versus $C / \text{mmol L}^{-1}$, em suspensões com 60 mg de goetita, pH = 5, [NaCl] de (a) 0,01 e (b) 0,1 mol kg^{-1} NaCl agitadas durante 24 h a 25 °C, realizados em 4 repetições, cada uma em triplicata44
- Figura 10.** Aplicação de modelos de Isotermas de adsorção, Langmuir (a) 0,01 e (b) 0,1 mol kg^{-1} de NaCl, Freundlich (c) 0,01 e (d) 0,1 mol kg^{-1} de NaCl em suspensões com 60 mg de goethita, pH = 5, agitadas durante 24 h a 25 °C45
- Figura 11.** Mecanismo de complexo de esfera (a) externa e (b) interna48
- Figura 12.** Espectro no infravermelho de Glifosato em (a) pH 2,0 e sólido comercial e (b) pH= 2,0 e 10,0 liofilizados52
- Figura 13.** Espectros de infravermelho de glyphosate sólido, goethita pura e

amostras liofilizadas após glifosato ($59,1 \mu\text{mol mL}^{-1}$) dissolvido em NaCl ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) adsorvido em 60 mg de goethita em pH 2,0, 4,0, 5,0, 6,0 e 8,0	54
Figura 14. Representação da adsorção de glifosato com Goethita, (a) adsorção bidentada e (b) monodentada	56
Figura 15. Deconvolução dos espectros das amostras de glifosato adsorvidas em goethita a pH 8,0 (a), 6,0 (b), 5,0 (c), 4,0 (d) e 2,0 (e), em cloreto de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. A deconvolução das bandas de glifosato adsorvidas em goethita foi realizada na faixa de 950 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} . Os melhores ajustes foram obtidos com 6 bandas ($r^2=0,9994$) para (a), 6 bandas ($r^2=0,9988$) para (b), 5 bandas ($r^2=0,49848$) para (c), 5 bandas ($r^2=0,9977$) para (d) e 5 bandas ($r^2=0,9977$) para (e) no programa Origin 8.0	57
Figura 16. Deconvolução dos espectros das amostras de glifosato adsorvidas em goethita a pH 5,0 (a), dessorção com CaCl_2 (b) e Mehlich (c). A deconvolução das bandas de glifosato adsorvido / dessorvido em goethita foi realizada na faixa de 950 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} . Os melhores ajustes foram obtidos com 5 bandas ($r^2 = 0,99901$) para (a), 5 bandas ($r^2 = 0,99793$) para (b), 7 bandas ($r^2 = 0,99474$) para (c) na Origem Programa 8.0	60
Figura 17. Efeito do tempo contato sobre a adsorção de glifosato em goethita em diferentes temperaturas (concentração inicial de $1,000 \text{ mg L}^{-1}$ de glifosato, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, pH 5,0 e a solução). Como glifosato qt adsorvido em massa goethite peso no tempo t.	63
Figura 18. Espectroscopia EPR para amostras de Goethita em diferentes (a) pHs, (b) pHs adsorvidos com $[\text{Glifosato}] = 1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ e (c) concentrações de glifosato em pH=5,00	66
Figura 19. Difratoograma de raios-X para a goethita modificada sintetizada.....	69
Figura 20. Espectro em infravermelho da goethita modificada sintetizada	69
Figura 21. Dissociação do glifosato de acordo com seu comportamento Zwitteriônico. (AMARANTE, 2002).....	72
Figura 22. (a) Isotermas de Sips e Khan de NaCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (b) Isotermas de Sips e Khan de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	77

Figura 23. Espectro de infravermelho de amostras liofilizadas (a) cisteína; (b) após a adsorção do glifosato em Goethita-Cisteína; (c) goethita-cisteína; (d) Glifosato a pH 5,0.....	85
Figura 24. Deconvolução dos espectros de glifosato adsorvido em goethita-cisteína a pH 5,0 e presença de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ na faixa de (a) 800 a 1200 cm ⁻¹ , e (b) 1300 a 1700 cm ⁻¹ . A deconvolução das bandas de glifosato adsorvidas em goethita foi realizada na faixa de 950 cm ⁻¹ a 1200 cm ⁻¹ . Os melhores ajustes foram obtidos com 12 bandas (r ² = 0,9984) para (a) e 8 bandas (r ² = 0,9976) para (b) no programa Origin 8.0	87
Figura 25. Espectroscopia EPR para amostras de goethita modificada com concentração de 127 μmol mL ⁻¹ de glifosato em duas concentrações de NaCl no pH = 5,0	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados da adsorção/dessorção de N ₂ a 77K em goethita (análise de superfície BET)	36
Tabela 2. Efeitos das concentrações de cloreto de sódio e glifosato em pH no ponto de carga zero	38
Tabela 3. Efeito da concentração de cloreto de sódio na adsorção de glifosato em goethita	39
Tabela 4. Efeito do pH e concentração de cloreto de sódio na adsorção de glifosato em goethita.	43
Tabela 5. Dados referentes a aplicação dos modelos de Freundlich e Langmuir na adsorção de glifosato em Goethita, soluções com 60 mg de Goethita, concentração de cloreto de sódio 0,1 e 0,01 mol kg ⁻¹ , pH = 5, agitadas durante 24 h a 25 °C	47
Tabela 6. Quantidade de glifosato extraído após três dessorções em 60 mg Goethita com diferentes concentrações de glifosato.....	49
Tabela 7. Atribuição por tentativa dos espectros FT-IR	53
Tabela 8. Atribuições de frequências (cm ⁻¹) no espectro no infravermelho de glifosato adsorvido em goethita.....	58
Tabela 9. Atribuições de bandas FTIR por tentativa para goethita pós dessorção.....	59
Tabela 10. Parâmetros dos três modelos cinéticos aplicadas a diferentes temperaturas	62
Tabela 11. Resultados da adsorção / dessorção de N ₂ a 77K em goethita (análise de superfície BET).....	70
Tabela 12. Efeito das concentrações de cloreto de sódio e glifosato no pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	72
Tabela 13. Efeito das concentrações de cloreto de sódio na adsorção de glifosato em goethita modificada com cisteína.....	74
Tabela 14. Efeito do pH e da concentração de cloreto de sódio na adsorção de glifosato em goethita modificada com cisteína.....	75
Tabela 15. Parâmetros das isotermas de Sips (Langmuir- Freundlich) e Khan	79
Tabela 16. Efeito da concentração de glifosato e pH na extração de glifosato por diferentes extratores	80

Tabela 17. Frequências (cm^{-1}) FTIR amostras dos experimentos de cisteína, glifosato e glifosato-goethita-cis	86
--	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	16
2	MATERIAIS E MÉTODOS	23
2.1	MATERIAIS	23
2.2	MÉTODOS	25
2.2.1	Curva Analítica (Método Espectrofotométrico).....	25
2.2.2	Análise de Interferentes	26
2.2.3	Síntese da Goethita.....	27
2.2.3.1	Goethita Sintética	27
2.2.3.2	Goethita Modificada Com Cisteína.....	27
2.2.4	pH no Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	28
2.2.5	Efeito da Concentração de Cloreto de Sódio na Adsorção	28
2.2.6	Adsorção de Íons Cloreto e Sódio em Goethita	28
2.2.7	Efeito do pH na Adsorção de Glifosato	28
2.2.8	Isoterma de Adsorção de Glifosato em Goethita.....	29
2.2.9	Dessorção de Glifosato	29
2.2.9.1	Dessorção com Reagente Extrator Mehlich	29
2.2.9.2	Dessorção com Reagente Extrator Cloreto de Sódio (CaCl ₂)	30
2.2.10	Cinética de Adsorção de Glifosato em Goethita.....	30
2.2.11	Difração de Raios-X(DRX)	31
2.2.12	Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)	31
2.2.13	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	31
2.2.14	Análise de Superfície	32
2.2.15	Análise de Estatística	32
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.1	GOETHITA SINTÉTICA	33
3.1.1	Caracterização da Goethita Sintética	33
3.1.2	Análise de Superfície	35
3.1.3	pH no Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	37
3.1.4	Efeito da Concentração de Cloreto de Sódio na Adsorção de Glifosato em Goethita.....	39

3.1.5	Efeito do pH na Adsorção de Glifosato	41
3.1.6	Isotermas de Adsorção	44
3.1.7	Dessorção de Glifosato	48
3.1.8	Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)	51
3.1.8.1	Goethita pós-adsorção	54
3.1.8.2	Goethita pós-dessorção	59
3.1.9	Estudo Cinético	62
3.1.10	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica(EPR).....	65
3.2	GOETHITA MODIFICADA COM CISTEÍNA	68
3.2.1	Caracterização da Goethita Modificada com Cisteína.....	70
3.2.2	Análise de Superfície	71
3.2.3	pH no Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	74
3.2.4	Efeito da Concentração de Cloreto de Sódio na Adsorção de Glifosato em Goethita Modificada	75
3.2.5	Efeito do pH na Adsorção de Glifosato	77
3.2.6	Isotermas de Adsorção	80
3.2.7	Dessorção de Glifosato	83
3.2.8	Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)	89
3.2.9	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica(EPR).....	89
4	SIGNIFICADO AMBIENTAL	91
5	CONCLUSÃO	92
6	REFERÊNCIAS	93
7	APÊNDICE	104

1 INTRODUÇÃO

O uso de herbicidas na agricultura gera preocupações relacionadas a forma em que esses compostos interagem com o solo após ou durante o plantio de culturas. Do ponto de vista ambiental o restante desta aplicação é classificado como micro poluente, pois quando em contato com o solo pode sofrer processos de adsorção e/ou degradação. (BUHLER, BURNESIDE, 1983; DAY et. al., 1997). Alguns fatores podem influenciar na degradação e retenção dos herbicidas pelo solo, entre eles estão o pH, (SANCHEZ et al., 1999) a presença de óxidos ou oxihidróxidos de ferro, (GIMSING, BORGGGAARD, 2007) a capacidade de troca catiônica, (ZHANG et al, 2008) temperatura, (GLASS, 1987) matéria orgânica, (MIANO, T, 1992). Sendo que, o mecanismo de adsorção e degradação de cada herbicida varia de acordo com suas propriedades físico-químicas. (NOMURA, HILTON, 1977)

Dentre os herbicidas mais utilizados na agricultura está o glifosato, [n-(fosfometil) glicina], de fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$. Devido a sua grande eficiência e pequena seletividade este aparece entre os defensivos mais aplicados na cultura da soja. (AMARANTE et. al., 2002) Esse composto atua principalmente na inibição enzimática e nas peroxidases das plantas. Em sua aplicação, na maioria das vezes, não é metabolizado pelo vegetal, sendo que praticamente todo o ingrediente ativo chega ao solo. (HANCE, 1976). Alguns estudos realizados em culturas não seletivas mostraram que haviam maiores concentrações de glifosato no solo do que seu principal produto de decomposição, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), quando comparados com culturas seletivas. (HE et al., 1998; BOWMER et. al., 1986)

A presença de maiores concentrações de glifosato torna imprescindível o estudo dos mecanismos de adsorção e degradação do herbicida na presença de solo, avaliando propriedades físico-químicas como pH, umidade, dentre outros. Além dos fatores citados, é necessário o estudo da interação do glifosato com os componentes do solo, como a matéria orgânica e óxidos e oxihidróxidos de metais. (SHEALS et. al., 2001; AMOROS et. al., 2007). Os óxidos e oxihidróxidos de ferro são compostos comuns na natureza e são facilmente sintetizados em laboratório. Por sua vez, estão presentes em diferentes regiões do sistema global: atmosfera, pedosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera e participam das múltiplas inter-relações entre os sistemas. (CORNEL, SCHWERTMANN, 1996).

A definição sobre os óxidos de ferro consiste na composição de átomos de ferro ligados a oxigênio e/ou OH. Os óxidos de ferro são conhecidos por sua grande capacidade de adsorção dos componentes vestigiais introduzidos no solo. Entre os óxidos de ferro estudados, os que possuem maiores pesquisas sobre a adsorção de glifosato nos óxidos de ferro estão a goethita, lepidocrocita, ferrihidrita, hematita, magnetita e wustita. (de SANTANA et. al., 2006; MCCONNELL et. al. 1985). Dessa forma o oxihidróxido de ferro, goethita, foi utilizado para uma primeira avaliação.

A molécula de glifosato quando entra em contato com a goethita, sofre processo de adsorção, porém cada herbicida possui um mecanismo de adsorção, que varia de acordo com suas propriedades químicas. Na composição molecular do glifosato há presença de grupos fosfatos, amina e carboxílico. Esses três grupos podem interagir com outras moléculas e superfícies. Para Diderikesen e Stipp, 2003, a interação com a goethita ocorre com as hidroxilas dos grupos fosfato e carboxílico, a interação com o fosfato pode ser nas formas monodentada e bidentada, sendo a interação simultânea dos grupos fosfato e carboxílico impedida por efeito estérico. Pode-se considerar a adsorção quando há acúmulo de determinado elemento ou substância na interface entre superfície sólida e a solução adjacente (HIEMSTRA, VAN RIEMSDIK, 1996). Essa terminologia descrita deveria ser utilizada somente para descrever a formação de complexos do soluto com os sítios de superfície, porém esse termo é utilizado frequentemente para descrever a remoção do soluto da solução independente do mecanismo ocorrido (HO, MCKAY, 1999; LANGMUIR, 1918; FREUNDLICH, 1906). A alta capacidade de adsorção de glifosato pela goethita desperta o interesse de muitos pesquisadores para explicar quais são os mecanismos de dessa interação.

Para um melhor entendimento da adsorção do glifosato por oxihidróxidos de ferro é necessário o conhecimento das interações e ligações entre eles. Os ácidos fosfônicos dibásicos, presentes na molécula de glifosato, são principalmente ácidos mais fracos do que o ácido fosfórico. A ligação entre o fósforo e carbono geralmente possui muita estabilidade em relação a oxidação ou a hidrólise, de modo que muitas reações são realizadas na parte orgânica da molécula. Estes compostos não só possuem maior capacidade para formar complexos fortes com metais de transição em solução aquosa, mas também mostram grande afinidade com a superfície dos oxihidróxidos de ferro. Estas propriedades são importantes para a

adsorção e para a velocidade de transporte destes compostos no ambiente. (HO, MCKAY, 2000)

O termo sorção se refere a todos os mecanismos de reação entre o adsorvido e o adsorvente (SPOSITO, 2008). Esse processo pode ser considerado como o mais importante relacionado à disponibilidade de elementos tóxicos, pois controla a concentração de íons e complexos em solução. Outra forma de avaliação da disponibilidade de moléculas nos minerais se faz por meio do estudo da dessorção. O conhecimento desse processo mostra ser tão importante quanto o conhecimento dos mecanismos de adsorção (McBride, 1989). O entendimento dos mecanismos de adsorção de glifosato em minerais pode auxiliar na compreensão dos processos de dessorção, pois quanto mais fortemente uma molécula está adsorvida ao mineral, mais difícil será a sua dessorção para a solução (McBRIDE, 1994). A adsorção de moléculas ocorre na superfície das partículas do mineral por meio de três mecanismos como ilustrado na Figura 1, demonstrando a adsorção de cátions em uma montmorilonita (SPOSITO, 2008). A afinidade relativa de um adsorvido por um adsorbente do oxihidróxido depende da sua afinidade adsorvida que pode ser definida em complexo de esfera interna (CEI), complexo de esfera externa (CEE) e íons na nuvem difusa. A força de interação das moléculas com a superfície de adsorção se mostra maior em complexos de esfera interna, intermediária para o complexo de esfera externa e baixa para os íons na nuvem difusa (SPOSITO, 2008).

A ocorrência do complexo de esfera interna se deve a elevada afinidade existente entre a superfície adsorbente e moléculas livres em solução. Neste tipo de adsorção as moléculas compartilham ou doam elétrons com os átomos dos grupos O e OH da superfície do oxihidróxido e ligam-se por meio de ligações covalentes ou iônicas.

Os complexos de esfera externa ocorrem como resultado da ação de forças eletrostáticas entre moléculas presentes na solução e a superfície carregada do mineral. Estas interações eletrostáticas ocorrem quando uma molécula carregada entra no campo de influência de uma superfície sólida com carga líquida superficial de sinal contrário (NICHOLLS, 1991). Esse tipo de adsorção é de baixa energia, ou seja, as moléculas se encontram em equilíbrio com a superfície do mineral. O glifosato adsorvido como complexo de esfera externa mantém sua água de solvatação (SPOSITO, 2008).

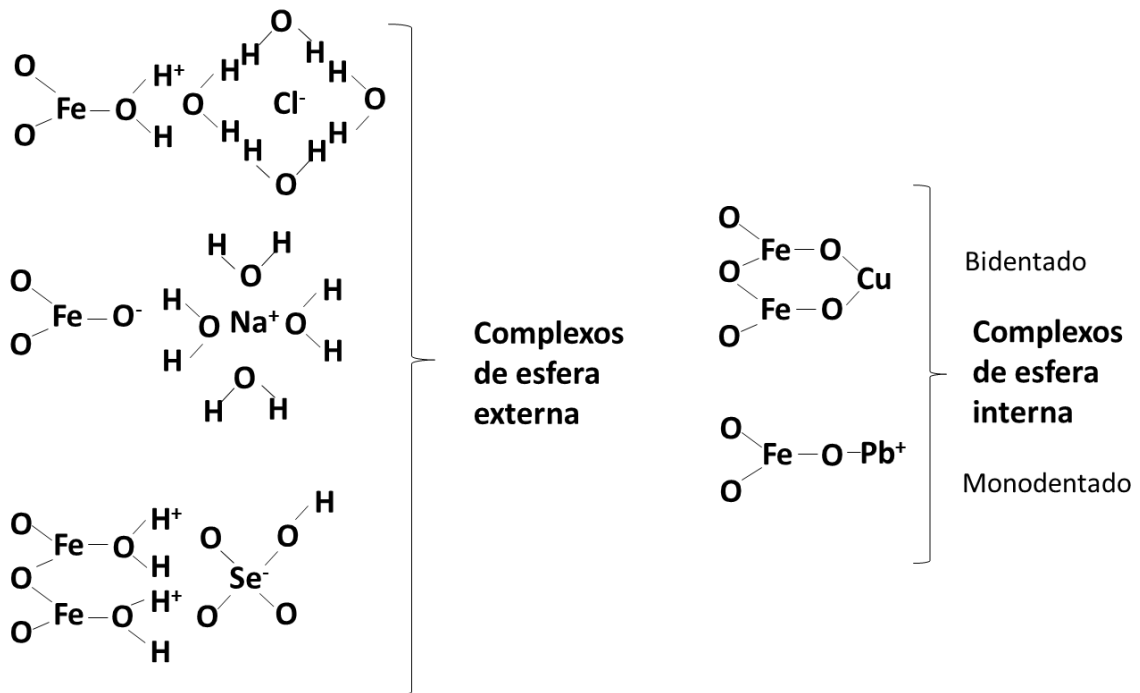


Figura 1. Mecanismos de adsorção de íons e moléculas, ilustrada pela adsorção de cátions em goethita.

McBride, 1997, estudou a adsorção de glifosato em goethita por medidas de transmissão em espectroscopia no infravermelho para filmes do óxido. O aparecimento de bandas na faixa de frequências em infravermelho do grupo fosfato, não foram suficientes para a atribuição de bandas. Mas Sheals et al., 2002, relataram estruturas do glifosato em goethita a partir de técnicas espectroscópicas as atribuições das bandas foram realizadas em soluções com diferentes pHs.

Barja e Afonso, 2000 relatam estruturas dos complexos de glifosato e AMPA com a superfície de goethita (R-FeOOH). Desse modo foram realizadas correlações diretas entre as bandas dos grupos fosfatos para sistemas AMPA e glifosato/goethita. Admitindo-se às semelhanças dos espectros dado pela presença do grupo -CH₂-PO(OH)₂.

Shoval e Yariv, 1979 investigaram a função da goethita, como responsável pela diminuição na mobilidade de contaminantes, glifosato e AMPA, confirmando essa característica pela sua elevada área superficial com capacidade de adsorver cátions e ânions.

As interações entre glifosato com óxidos de ferro são investigadas por meio de métodos espectroscópicos, como a espectroscopia no infravermelho e Raman. (BARJA et. al., 2001) Técnicas como a microscopia de força atômica (AFM) e análise textural (BET) também são utilizadas. (DIDERIKSEN, 2003; BARJA, 2005) As técnicas ajudam a interpretar as interações de glifosato com oxihidróxidos de ferro. Com um papel importante no desenvolvimento de novos métodos para a remediação de soluções contaminadas. (MCCONNELL, HOSSNER, 1989; MCBRIDE, 1991)

Os métodos mais utilizados para a quantificação de soluções contendo glifosato são cromatografia gasosa, CG, cromatografia líquida de alta desenvolvimento de eficiência, HPLC, (ANADONA et. al., 2009). Entretanto para o desenvolvimento desses métodos são necessários grandes investimentos em equipamentos, sendo também métodos que consomem horas para análise de uma única amostra, o que torna o projeto oneroso. Dessa forma, neste trabalho foi desenvolvido um estudo para a determinação quantitativa de glifosato, a espectrofotometria direta, sendo possível a quantificação de glifosato em solução em 10 min. (BESAGARAHALLY et. al., 2006)

Dentre os fatores apresentados, a adsorção de glifosato por oxihidróxidos de ferro para remediação de solo, águas residuais, apresentam grande importância para o desenvolvimento de novos métodos para o controle de concentrações de glifosato no ambiente. Dessa maneira a capacidade adsortiva do mineral a energia da ligação entre o glifosato e o mineral goethita são essenciais para o desenvolvimento científico.

A formação da goethita envolve a dissolução da ferrihidrita em meio alcalino, a precipitação transforma a ferrihidrita em goethita na solução. Ferrihidrita é um oxihidróxido férrico com sua estrutura instável (um sólido amorfo), e a presença de intempéries torna-os compostos cristalinos termodinamicamente mais estáveis, os principais produtos da transformação de ferrihidrita são a goethita e hematita. Estes óxidos são formados por diferentes mecanismos de reação. No caso da hematita, isso surge da transformação de estado sólido que ocorre dentro das partículas de ferrihidrita. Como esses mecanismos competem entre si, algumas condições de reação promovem a formação de hematita e são desfavoráveis à formação de goethita ou vice-versa. Na faixa de pH 7-8 a ferrihidrita tem uma pequena constante de solubilidade, K_{ps} , devido a isso, há baixa solubilidade da ferrihidrita nessa faixa de pH. Sendo a solubilidade o determinante na transformação de ferrihidrita em goethita.

Assim, a precipitação da goethita torna-se lenta, o que promove a transformação principal da ferrihidrita em hematita. Uma alternativa para controlar a reação e determinar o produto principal vem da adição de íons em solução, nos quais eles podem determinar qual caminho da reação será predominante. Este fato promove investigações sobre a inserção de íons na solução e seus efeitos contra ou a favor no mecanismo de transformação. Outro aspecto para o controle na síntese de compostos são adições de ligantes orgânicos, tais como ácidos carboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos. (CORNELL, 2003) e açúcares simples. As razões para o interesse em ligantes orgânicos, provêm da existência dos mesmos grupos funcionais encontrados na matriz orgânica, nos quais a goethita mineral precipita. Estudos relatam que os ligantes orgânicos causam a formação majoritária de hematita a partir da ferrita, na qual a solução de ferrita promoveria a formação de goethita. (KANDORI, 2006) Esses resultados sugerem que a biomineralização da goethita não envolve apenas o precursor da ferrihidrita. Como Cornell et al. (1989) investigaram outro ligante, L-cisteína orgânica. Este ligante possui alta ação redutora que promove a dissolução da ferrihidrita em pH fisiológico com favorecimento de reprecipitação da goethita.

Barja et al. (2005) relataram a grande capacidade de adsorção da goethita, mostrando que este mineral tem potencial para a remediação de solos e solos aquáticos. Apesar da grande capacidade de adsorção presente na goethita sintética, no aspecto de dessorção o óxido está abaixo do nível esperado. O glifosato adsorvido é facilmente dessorvido na presença de água e aumentado para 92% de remoção do glifosato adsorvido quando se utiliza o reagente Melich. A facilidade de dessorção vem da interação baixa goethita-glifosato, portanto o glifosato pode interagir com outras substâncias presentes no meio e conseqüentemente não ser removido por adsorção com goethita.

Como meio de remediação do solo são utilizadas algumas substâncias, entre elas, carbono ativo (NOUROUZI et al., 2010), biocarvão (KHORRAM et. al., 2016) e fitotecnologias (MENCH et al., 2010). O termo “fitotecnologias” refere-se à aplicação de ciência e engenharia para estudar problemas e fornecer soluções para estes que são baseados em plantas e seus micróbios associados (MENCH et al. 2009). Mas essas substâncias tem um custo excessivo, que se tornam inviáveis para o consumidor. Assim, há uma emergência na formulação de minerais de baixo custo que possam atender à adsorção e dessorção necessárias

para a remoção de contaminantes do solo e da água.

Este trabalho tem como objetivo investigar e caracterizar as interações do glifosato com a goethita sintética e goethita modificada com cisteína. Para a quantificação do glifosato adsorvido em goethita foi utilizado o método espectrofotométrico com reagente ninhidrina. Uma vez sabido a quantidade de glifosato adsorvido pode-se investigar os efeitos da concentração de cloreto de sódio, de glifosato e o pH da solução. Com avaliação do modelo de isoterma mais adequado para a adsorção. Após foi realizada a caracterização dos produtos das reações da goethita com glifosato utilizando técnicas como a espectroscopia no infravermelho e ressonância paramagnética eletrônica e difratometria de raios-X.

Esse estudo propõe uma alternativa para a remediação de solo e água a partir da transformação de ferrihidrita em goethita e goethita na presença de L-cisteína. Assim, os compostos obtidos foram utilizados na adsorção do glifosato e determinado sua capacidade adsortiva, a energia de ligação para diferentes soluções, incluindo pH e concentração de cloreto de sódio. Os dados obtidos foram comparados entre si, ou seja, a adsorção de glifosato pela goethita sintética e goethita modificada com cisteína para possível aplicação ambiental

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Solução de glifosato

A solução estoque de $8,90 \mu\text{mol mL}^{-1}$ de glifosato para curva analítica foi preparada pela dissolução de 50,0 mg de glifosato em água destilada e o volume foi completado para 100 mL em um balão volumétrico. A solução de concentração de $1,77 \mu\text{mol mL}^{-1}$ de glifosato foi preparada partir da diluição da solução estoque.

Solução de ninhidrina

Para a solução de ninhidrina pesou-se 5,000 g de ninhidrina em balão volumétrico de 100 mL e realizada a dissolução com etanol até completar o balão.

Solução de molibdato de sódio

Um procedimento semelhante foi adotado para o preparo da solução de molibdato-de sódio com 5,000 g de molibdato de sódio em balão volumétrico de 100 mL.

Solução de Nitrato de Ferro

A solução nitrato de ferro foi preparada por adição de 60,60 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em 1,0 L de água ultrapura.

Solução de Cisteína

A solução cisteína foi preparada por adição de 23,40 g de L-Cisteína em 1,0 L de água ultrapura.

Solução de hidróxido de potássio

Para a solução de hidróxido de potássio, pesou-se 140,0 g de KOH em balão de 1,0 L foi completado com água ultrapura.

Solução de Mehlich

A solução Mehlich foi preparada por adição de 4,0 mL de HCl (P.A 37,5 %) e 0,7 mL de H₂SO₄ (P.A.) em balão volumétrico de 1,0 L, completando o volume com água ultrapura.

Solução de CaCl₂

A solução de CaCl₂ foi preparada por adição de 1,47 g de CaCl₂.2H₂O (P.A) em balão volumétrico de 1,0 L, completando o volume com água ultra pura.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Curva Analítica (Método espectrofotométrico)

A quantidade de 500 μL de solução de concentração $0,60 \cdot 10^{-4}$ a $2,07 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol mL}^{-1}$ de glifosato foi transferida para tubos de ensaio de 10 mL, logo após foram adicionados 500 μL da solução de 5 % m/v de ninhidrina e 500 μL da solução de 5 % m/v de molibdato de sódio, completando 5 mL com água ultrapura. A mistura foi mantida em banho de água em ebulição por 5 min. A solução contendo o produto resultante da reação, o roxo de Ruhemann, (Figura 2) foi resfriada à temperatura ambiente, para posterior análise. Para construção da curva de calibração, as diferentes concentrações de glifosato foram medidas a partir da absorbância do corante púrpura no comprimento de onda de 570 nm. As curvas de absorção do produto roxo de Ruhemann contra o reagente correspondente ao branco são mostrados na Figura 3. Para a quantificação de glifosato em solução aquosa através do método espectrofotométrico, primeiramente foi realizado a determinação da curva de calibração em três repetições com triplicata, respeitando a lei de Beer. (BESAGARAHALLY, 2006)

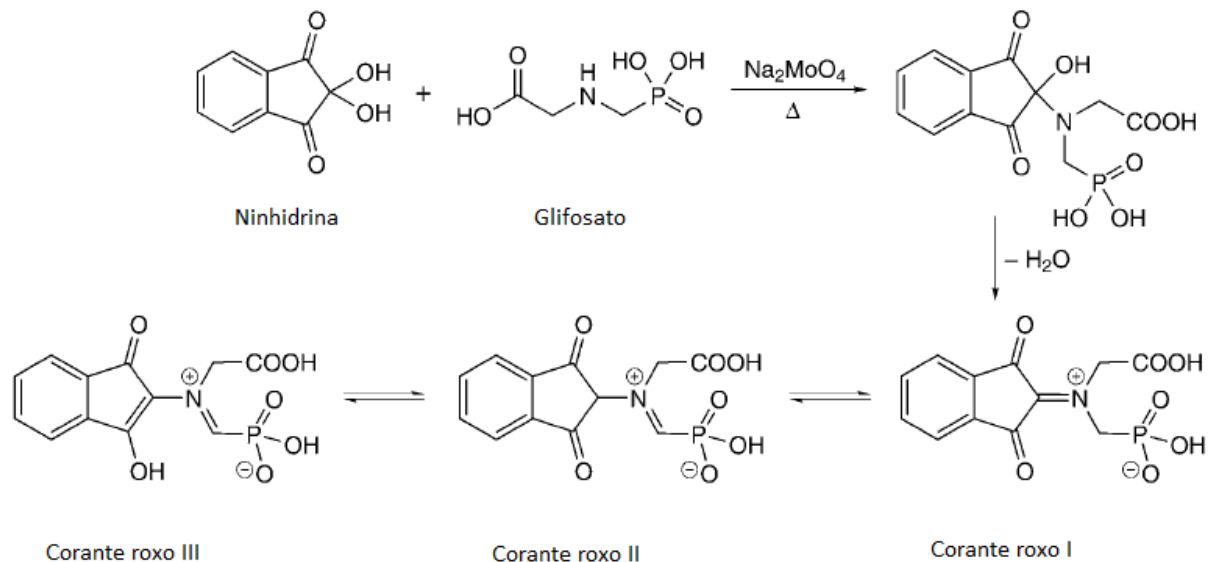


Figura 2. Proposta de método da reação entre Glifosato e Ninhidrina, utilizando o molibdato de sódio como catalisador.

A Figura 3 mostra a curva de calibração de glifosato, esses dados mostrados são leituras dos produtos da reação entre a solução ninhidrina, molibdato de sódio e concentrações de glifosato de 0 a $2,07 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol mL}^{-1}$.

Os valores de absorvância encontrados para concentrações de glifosato maiores que $2,07 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol mL}^{-1}$ apresentaram altos desvios padrão, dessa maneira houve a necessidade de descartados. Maiores concentrações de glifosato tendem a formação de mais produto, provocando o escurecimento da solução e aumento de absorção da luz. A análise torna-se suscetível a erros, lei de Lambert-Beer. Após a exclusão, nos pontos resultantes foram aplicados a regressão linear, com reta resultante $y = 11,83x - 0,0082, R^2 = 0,9966$.

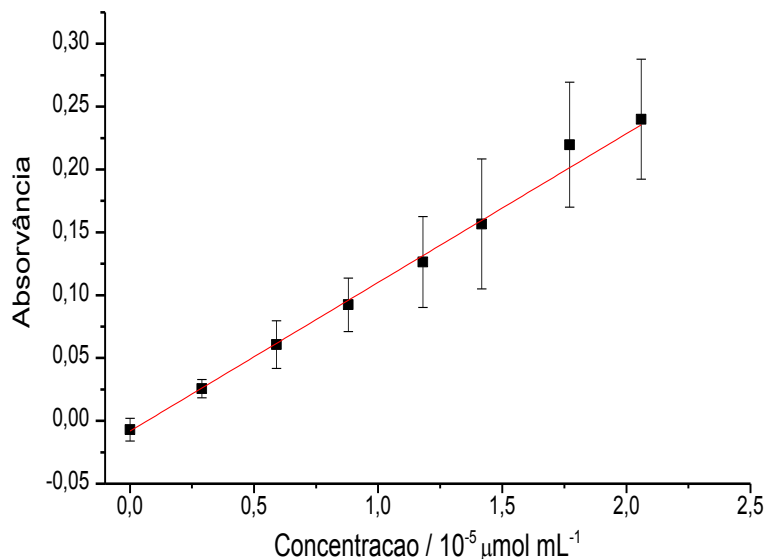


Figura 3. Gráfico de absorvância do produto da reação entre molibdato, ninhidrina e glifosato com concentrações de 0,0 a $2,07 \cdot 10^{-5} \mu\text{mol mL}^{-1}$.

2.2.2 Análise de Interferentes.

Íons metálicos como o ferro podem se complexar com a molécula de glifosato, dessa forma é essencial a análise da interferência dos cátions na quantificação por método espectrofotométrico.

A análise de interferentes foi realizada através da adição de soluções contendo cátions ferro (III) em concentrações de 5 a $120 \mu\text{g mL}^{-1}$, antes do

aquecimento da solução com ninhidrina, 5% m/v, molibdato de sódio, 5% m/v, e glifosato $11,8 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol mL}^{-1}$. As adições foram realizadas em triplicata.

2.2.3 Síntese da Goethita

2.2.3.1 Goethita mineral

A síntese da goethita foi realizada com a da adição lenta de 400 mL de KOH $2,5 \text{ mols L}^{-1}$ em 1650 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ em frasco plástico sob agitação. Após, foi reservado em estufa a 70°C por 60 horas (2,5 dias). Durante esse período houve a precipitação da goethita, o sobrenadante retirado e adicionado novamente água ultrapura, esse procedimento foi repetido 3 vezes. A emulsão resultante foi colocada na centrífuga durante 10 min a 9.000 rpm para retirada do sobrenadante, o precipitado obtido foi congelado e liofilizado. Após a liofilização a goethita foi homogeneizada em peneira com poros de $53 \mu\text{m}$.

2.2.3.2 Goethita modificada com cisteína

A síntese da goethita modificada foi realizada a partir da adição lenta de 400 mL de KOH $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ em 1250 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ em frasco plástico sob agitação. Após, foi adicionado 400 mL de L-Cisteína $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ e assim foi reservado em estufa a 70°C por 60 horas (2,5 dias). Durante esse período houve a precipitação do Goethita modificada, sendo o sobrenadante retirado com adição novamente de água ultrapura, esse processo foi repetido 15 vezes. A emulsão resultante foi colocada em centrífuga durante 10 min a 9.000 rpm para retirada do sobrenadante, o precipitado obtido foi congelado e liofilizado. Após a liofilização a goethita foi homogeneizada em peneira com poros de $53 \mu\text{m}$.

2.2.4 pH no Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero foi determinado de suspensões da goethita. Em dois tubos eppendorfs de 2 mL foram adicionados 50,0 mg de goethita. No primeiro tubo foi adicionado $125 \mu\text{L}$ de solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e no outro $125 \mu\text{L}$ de água ultrapura, os dois tubos foram deixados sob agitação por 24 h, cada amostra

foi realizado três repetições em duplicata. Decorrido as 24 h os pHs das amostras foram medidos e o pH_{PZC} foi calculado com a utilização da seguinte equação:(UEHARA, GILLMAN 1980)

$$pH_{pcz} = 2 \cdot pH_{KCl(1,0 \text{ mol L}^{-1})} - pH_{\text{água destilada}} \quad (1)$$

2.2.5 Efeito da Concentração de Cloreto de Sódio na Adsorção

No estudo do efeito da concentração de NaCl na adsorção foi utilizado 60 mg de goethita, 10 mL de solução de glifosato a $5,91 \mu\text{mol mL}^{-1}$. O estudo foi realizado com as concentrações de 0,01; 0,1; 0,2; 0,5 mol L^{-1} de NaCl. Após a adição de todas as soluções o pH foi ajustado para 5,0.

2.2.6 Adsorção de Íons Cloreto e Sódio em Goethita

Para a quantificação de íons sódio foi utilizado fotômetro de chama. Nesse experimento foi realizado a medida das amostras se baseando na curva analítica obtida da faixa de concentração de sódio 0,01 a 0,05 mol L^{-1} . Na quantificação de íons cloreto foi utilizado a volumetria de precipitação, o método de Mohr. (EMBRAPA, 2013) Que consiste na titulação de íons cloreto com solução padronizada de nitrato de prata (AgNO_3), na presença de cromato de potássio (K_2CrO_4) como indicador. (EATON et. al., 2005)

2.2.7 Efeito do pH na Adsorção de Glifosato

Procedimento semelhante ao item 2.2.4 foi utilizado para o efeito do pH na adsorção de glifosato. Assim, foi adicionado 60,0 mg de goethita em tubo Falcon de 15 mL, após foi adicionado 10 mL de solução com concentração de glifosato de $5,91 \mu\text{mol mL}^{-1}$, com concentração de 0,01 e 0,1 mol L^{-1} NaCl, o pH foi ajustado para 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0 com auxílio de hidróxido de sódio e ácido clorídrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

2.2.8 Isotherma de Adsorção de Glifosato em Goethita

O procedimento de adsorção do glifosato em goethita foi realizado com a adição 60,0 mg de goethita em tubo Falcon de 15 mL, em cada recipiente foi colocado 10 mL de soluções com 20 concentrações de glifosato na faixa de 1,77 à 14,79 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ e concentrações de 0,01 e 0,1 mol L^{-1} de NaCl, todos os tubos foram ajustados para o pH=5,0; o ajuste foi realizado com a adição de gotas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico 0,01 mol L^{-1} . As suspensões resultantes foram agitadas por 24 h, após foi medido o pH das amostras e para a retirada do sobrenadante as suspensões foram centrifugadas por 10 min a 9000 rpm. As adsorções foram feitas três repetições, todas em triplicata. A quantificação do glifosato presente no sobrenadante das amostras foi realizado por método espectrofotométrico. (BESAGARAHALLY, 2006).

2.2.9 Dessorção de Glifosato

O CaCl_2 0,01 mol L^{-1} foi utilizado visando avaliar a formação de complexos de esfera externa do solo, onde essa solução simula a solução do solo. Já o Mehlich por ser um extrator ácido (pH=1,5) foi escolhido com o objetivo de avaliar as formas de glifosato adsorvidas como complexo de esfera interna.

2.2.9.1 Dessorção com reagente extrator Mehlich

Ao sólido remanescente do experimento da adsorção, realizou-se 3 dessorções com solução de Mehlich. Em que, foram adicionadas 2,0 mL de solução de Mehlich ou mantendo a relação amostra:solução de 1:40 (m/m), para determinação do glifosato retido nas amostras goethita. Foram repetidos os mesmos procedimentos com relação ao período de agitação e repouso realizado durante a adsorção. O sobrenadante de cada dessorção separados e armazenados em frascos de polietileno até que fossem realizadas as análises de glifosato. As determinações de glifosato foram realizadas nos extratos por método espectrofotométrico com reagente ninhidrina. (EMBRAPA, 1997)

2.2.9.2 Dessorção com reagente extrator cloreto de sódio (CaCl₂)

Experimento semelhante a dessorção utilizando o reagente Mehlich-1 foi realizado, com mudança apenas do reagente extrator por CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. (EMBRAPA, 2013)

2.2.10 Cinética de Adsorção de Glifosato em Goethita

A cinética de adsorção de glifosato em goethita foi realizado com a adição de 60,0 mg de goethita em tubo Falcon juntamente com 10 mL de solução de de glifosato 5,91 mol mL⁻¹ dissolvido em 0,1 mol L⁻¹ NaCl, todas as amostras tiveram seu pH ajustado para 5,00 com o adição de frações de hidróxido de sódio e ácido clorídrico 0,01 mol L⁻¹. As suspensões foram agitadas durante 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 min, em temperaturas variando entre 302,1; 308,4; 314,4; 318,6 e 324,6 K. Antes de centrifugar para separação do sobrenadante foi medido o pH das amostras, assim foram centrifugadas a 9000 rpm por 5 min. O sobrenadante foi quantificado com o método espectrofotométrico. Todos experimentos foram realizados em triplicata. (BESAGARAHALLY, 2006).

Na cinética das adsorções existem modelos cinéticos descritos na literatura para ajudar na compreensão do mecanismo de adsorção. Neste trabalho foram analisados os modelos descritos abaixo.

O modelo de pseudo-primeira ordem é descrito pela equação (Ho et al., 2000):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

em que k_1 (min⁻¹) é a pseudo-constante de primeira ordem, q_e é a quantidade adsorvida de glifosato (mg g⁻¹), na concentração de equilíbrio e q_t é a quantidade adsorvida (mg g⁻¹) no tempo t .

O modelo de pseudo-segunda-ordem é dado pela seguinte equação (Ho et al., 2000):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

em que k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a pseudo-segunda-ordem constante, q_e é a quantidade de adsorvido glifosato (mg g^{-1}), na concentração de equilíbrio e q_t é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) a tempo t .

O modelo de difusão intra-partícula é dada pela seguinte equação (Ho et al., 2000):

$$q_t = k_d t^{1/2} + C$$

em que q_t é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t , k_d é a pressão intra-partícula constante de velocidade de difusão ($\text{mg}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) e C é a intercepção que está relacionada com a magnitude da resistência à difusão camada.

2.2.11 Difração de Raios-X

A estrutura cristalina foi caracterizada por difração de raios-X usando o difratômetro Panalytical X'Pert PRO MPD, utilizando-se fonte monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com intervalo angular compreendido entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Com passo de contagem de 1° min^{-1} . A fase cristalina foi definida por comparação com as fichas cristalográficas JCPDS.

2.2.12 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

O estudo da espectroscopia no infravermelho foi realizado em diferentes amostras liofilizadas, primeiramente o glifosato em solução (ausente de goethita) foi analisado. As outras amostras foram obtidas do sobrenadante e precipitado provenientes do processo de adsorção de glifosato em goethita. Todas amostras foram maceradas para análise em ATR-FT-IR. Os espectros ATR-FT-IR foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} em espectrômetro Bruker- Vertex 70 equipado com acessório ATR com um cristal de Ge 45° (intervalo de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$). Os resultados foram analisados utilizando o programa Origin (8.5).

2.2.13 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

As amostras de goethita adsorvidas com glifosato foram submetidas a espectroscopia de EPR em banda X (cerca de 9 GHz) com 320 G de amplitude de modulação e do campo magnético de 100 kHz de modulação utilizando um

espectrômetro JEOL (JES-PE-3X) à temperatura ambiente. Na análise foi utilizado o g-marcador DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazilo), e como nível de intensidade da linha, usando a sua linha espectral ($g \approx 2,0036$).

2.2.14 Análise de Superfície

A análise de superfície foi realizada em equipamento de gás de alta velocidade de sorção Analyzer Versão 11:02. Para a determinação do tamanho do poro, volume e área de superfície foram usados os métodos Dollimore e Heal (DH) Barret-Joyner Halenda (BJH) Brunauer, Emmett e Teller (BET), respectivamente. As amostras foram pré-tratadas a 120 °C sob vácuo durante 3 h. As medições foram realizadas na temperatura do N₂ líquido (77,3 K). Os resultados foram analisados pelo software NovaWin 11,0.

2.2.15 Análise Estatística

O teste de Tukey permite testar qualquer contraste, sempre, entre duas médias de tratamentos, ou seja, não permite comparar grupos entre si. O teste baseia-se na diferença mínima significativa (DMS) Δ . A estatística do teste é dada da seguinte forma:

$$\Delta = q \sqrt{\frac{QMR_{es}}{r}}$$

em que, q é a amplitude total studentizada, tabelada, QMR_{es} é o quadrado médio do resíduo, e r é o número de repetições. O valor de q depende do número de tratamentos e do número de graus de liberdade do resíduo. Também, em um teste de comparações de médias, deve-se determinar um nível de significância α para o teste. Normalmente, utiliza-se o nível de 5 % ou 1 % de significância. Como o teste de Tukey é, de certa forma, independente do teste F, é possível que, mesmo sendo significativo o valor de $F_{calculado}$, não se encontrem diferenças significativas entre contrastes de médias. O teste Tukey foi utilizado para comparar as médias ao nível de significância de $p < 0.05$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 GOETHITA SINTÉTICA

3.1.1 Caracterização da Goethita Sintética.

Uma amostra da goethita sintetizada foi caracterizada com difração de raios-X, Figura 4, e espectroscopia no infravermelho, Figura 5. Na Figura 4 os planos obtidos foram comparados com o código de referência PDF-2 - 00-002-0272 com confirmação de que o material sintetizado possui características e planos cristalográficos da goethita.

O difratograma de raios-X do material mostrou os planos da goethita, e esses planos foram comparados com os da literatura. O espectro infravermelho da goethita na região entre 500 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} apresentou três bandas a 890 cm^{-1} , 792 cm^{-1} e 630 cm^{-1} . Estes podem ser atribuídos a deformação angular no plano do grupo OH, e deformação angular para fora do plano do grupo OH e estiramento da ligação Fe-O, respectivamente. Essas bandas podem ser usadas para a determinação da cristalinidade da goethita. A diferença entre a banda a 892 cm^{-1} e 792 cm^{-1} é de 98 cm^{-1} , o que significa que este material tem alta cristalinidade. Além disso, a cristalinidade tem efeito sobre a banda em 630 cm^{-1} (estiramento Fe-O), uma vez que a diminuição da cristalinidade favorece o aumento da célula unitária em comprimento, diminuindo a frequência dessa banda. Assim, a goethita usada neste trabalho tem alta cristalinidade. (SCHWERTMANN, 2003).

O valor do ponto de carga zero, pH_{PCZ} , da goethita sintetizada foi de $8,45 \pm 0,11$. Ao comparar com o valor da literatura, $8,5 \pm 0,3$; o resultado obtido apresenta valor próximo à referência. (HSI, 1985)

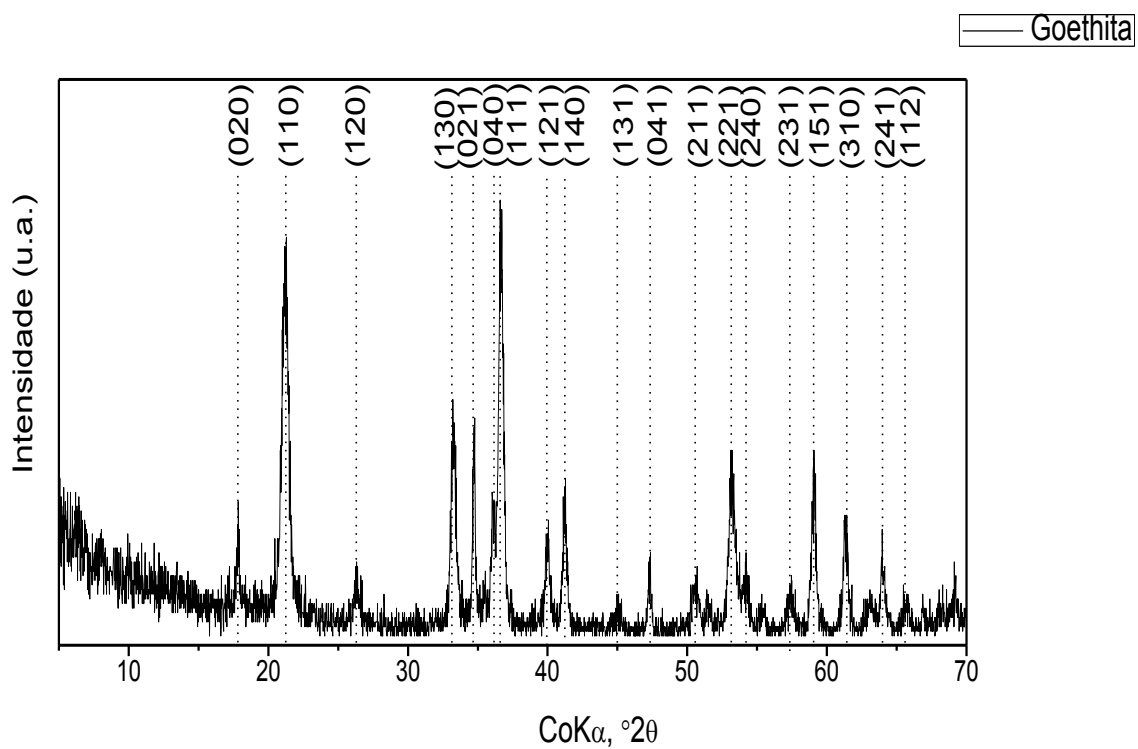


Figura 4. Difratoograma de raios-X de goethita sintetizada.

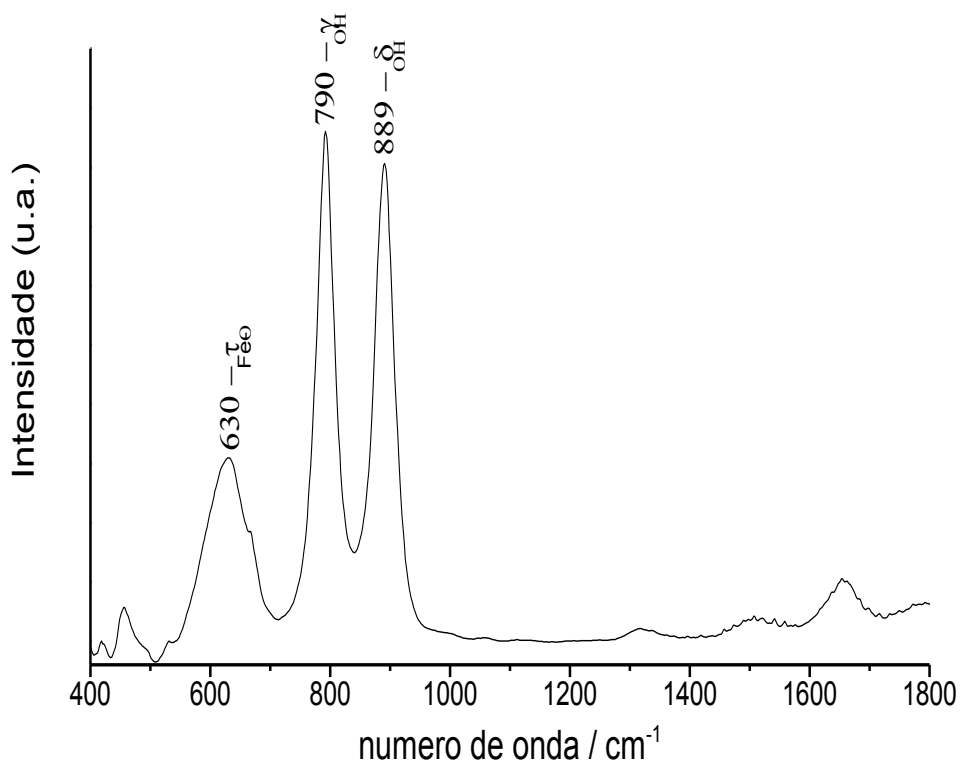


Figura 5. Espectro no infravermelho de goethita sintetizada.

3.1.2 Análise da Superfície

De acordo com Cornell e Schwertmann, a área da superfície de goethitas sintéticas varia de 8 a 200 m² g⁻¹ e a goethita encontrada no solo varia de 20 a 200 m² g⁻¹. A área superficial das goethitas sintéticas depende do método utilizado para sintetizá-las. A área de superfície desta goethita sem preparação adicional foi de 44,9 m² de g⁻¹ e esta área de superfície está na mesma faixa (40 m² de g⁻¹ a 60 m² g⁻¹) medida por outros autores. (MCCONNELL E HOSSNER, 1985; GIMSING e BORGGGAARD, 2007; BARJA e dos SANTOS, 2005) A alta cristalinidade do material como mostrado pelo difratograma de raios-X (Figura 4) e o espectro no infravermelho (Figura 5), promoveu menor área de superfície. A adsorção de glifosato em goethita não alterou sua área superficial, volume de poro ou tamanho de poro (Tabela 1). No entanto, Anderson e colaboradores, 1985 observaram que a área superficial de goethita reduziu de 33 a 25 m² de g⁻¹ após adsorção de fosfato. Eles atribuíram esse efeito à formação de grandes agregados de goethita devido à ponte de “needles” goethita após adsorção de fosfato. Deve-se ressaltar que os resultados mostram que o glifosato está interagindo com a goethita através de grupos fosfato e amina, portanto, provavelmente não foram formados grandes agregados. Além disso, o glifosato é maior do que o diâmetro dos poros da goethita, desse modo esse diâmetro não foi alterado após adsorção de glifosato em goethita (Tabela 1, Figura 6). (KHOURY et al., 2010)

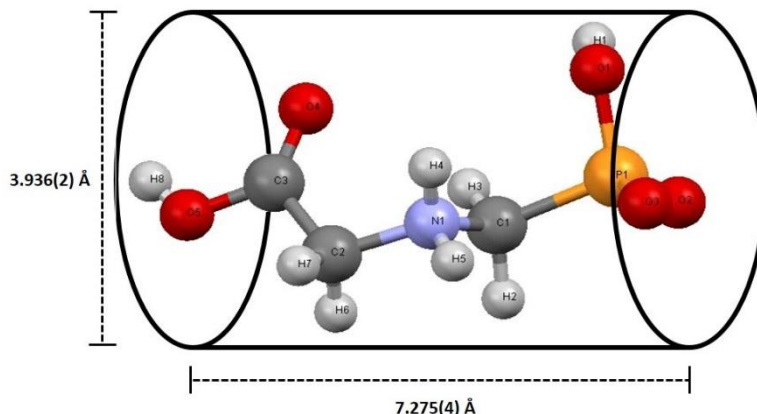


Figura 6 Os dados foram retirados do identificador do CCDC 1232531 (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Compound=GLYPHOSATE>), Program Mercury 2.4 (Build RC5) Criado em dom out 31 05:32:12 2010 Copyright CCDC 2001-2010.

Tabela 1. Resultados da adsorção/dessorção de N₂ a 77K em goethita (análise de superfície BET)

Método aplicado	Δ goethita	Δ goethita + glifosato
BET área da superfície (m ² g ⁻¹)	44,9	46,9
BJH volume do poro (cm ³ g ⁻¹)	0,405	0,411
DH volume do poro (cm ³ g ⁻¹)	0,394	0,401
BJH tamanho do poro (nm)*	14,2	13,9
DH tamanho do poro (nm)*	14,2	14,1

*Raio do poro, Δ goethita sintética utilizada, $\Delta\Delta$ goethita mais 591 μ mol de glifosato dissolvido em 10 mL de 0.10 mol L⁻¹ of NaCl em pH = 5.0. Os resultados são a média de dois experimentos. BET = Brunauer-Emmett-Teller, BJH = Barrett-Joyner-Halenda, DH = Dollimore-Heal.

3.1.3 pH no Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O valor de pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é um parâmetro importante dos materiais, porque quando o pH está acima de pH_{PZC}, o material é carregado negativamente e quando está abaixo desse valor, o material é carregado positivamente. O pH_{PCZ} foi medido usando a equação 1, apropriada para as regiões úmidas tropicais e sub-tropicais. (UEHARA, 1979) O pH_{PCZ} da goethita sintética, sem tratamento adicional, foi de 8,45 (Tabela 2), valor satisfatório de acordo com a média de $8,32 \pm 0,89$ relatada por Kosmulski et al em 2003

Neste estudo, após a administração de goethita com solução de cloreto de sódio ($0,010 \text{ mol L}^{-1}$), ocorreu uma diminuição no pH_{PCZ} e esse valor foi estatisticamente diferente do valor pH_{PCZ} da goethita sem tratamento adicional (Tabela 2, $p < 0,05$). Esta diferença nos valores pH_{PCZ} sugere que os íons Cl^- adsorvidos em locais carregados positivamente da goethita diminuí seu pH_{PCZ}. No entanto, uma diminuição adicional de pH_{PCZ} não ocorreu depois que a goethita foi misturada com cloreto de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (Tabela 2, $p > 0,05$), que é 10 vezes mais concentrada do que a solução anterior de cloreto de sódio (Tabela 2). Uma explicação para essa falta de diminuição adicional no pH_{PCZ} poderia ser a formação de pares de íons. Os pares de íons entre dois íons polivalentes ou entre um íon monovalente e outro íon polivalente são comuns; (BEARMAN, 2004) no entanto, a formação de pares de íons entre dois íons monovalentes também pode ocorrer. (JOHNSON e PYTKOWICZ, 1979; DEGRÈVE e da SILVA, 2000) De acordo com Johnson e Pytkowicz (1979) e Degrève e da Silva (2000) em soluções de cloreto de sódio em concentrações elevadas, cerca de 10% está presente como pares de íons de cloreto de sódio. Assim, a alta concentração de cloreto de sódio, Na^+ e Cl^- foram adsorvidos em goethita como um par iônico e, portanto, o pH_{PCZ} não mudou (Tabela 2).

Após a administração de goethita com glifosato ($17,7 \text{ } \mu\text{mol}$), ocorreu uma diminuição no pH_{PCZ} (Tabela 2, $p < 0,05$). Em alta concentração de glifosato ($124,2 \text{ } \mu\text{mol}$), uma diminuição no pH_{PCZ} também ocorreu quando comparada às amostras sem glifosato ou glifosato a uma concentração de $17,7 \text{ } \mu\text{mol}$ (Tabela 2, $p < 0,05$). Os experimentos foram realizados a $\text{pH} = 5,0$, de modo que o glifosato tem uma carga negativa no grupo fosfato, outro na carboxila e uma carga positiva no grupo amina (Figura 7). Além disso, como o pH das soluções era aproximadamente 5,0,

espera-se que uma grande porção do glifosato tenha duas cargas negativas no grupo fosfato (Figura 7). Deve-se ressaltar que o grupo fosfato de glifosato tem alta afinidade para a carga variável presente nos grupos funcionais de superfície de alumínio (AlOH^+) e ferrol (FeOH^+) formando complexos de esfera interna. Assim, como esperado, a interação entre glifosato e goethita ocorre através do grupo fosfato.

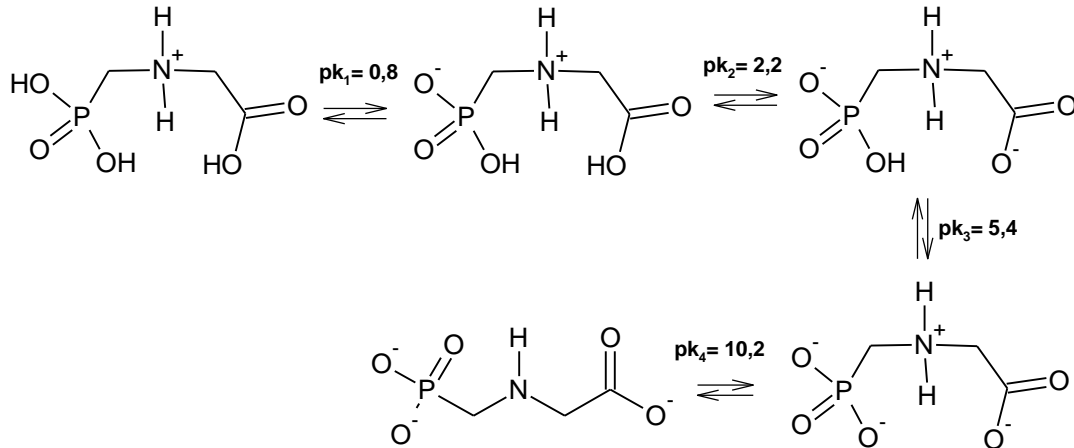


Figura 7. Dissociação do glifosato de acordo com seu comportamento Zwitteriônico. (AMARANTE, 2002)

Grupos amina estão envolvidos nessa interação (Figura 7, Tabela 7), então espera-se uma diminuição do pH_{PCZ} , uma vez que a adsorção de glifosato aumenta o número de cargas negativas na goethita (Tabela 2). Interações semelhantes de glifosato com metais contidos em minerais foram observadas por outros autores. BARJA e dos SANTOS, 2005; de SANTANA, et al., 2006; da CRUZ et al., 2007)

Tabela 2. Efeitos das concentrações de cloreto de sódio e glifosato em pH no ponto de carga zero.

[NaCl]/ mol L ⁻¹	pH_{PCZ}			
	Glifosato / μmol			
	0	17,7	59,1	124,2
0	8,45 ± 0,11 ^{aA}	7,45 ± 0,31 ^{aB}	6,63 ± 0,38 ^{aB}	5,71 ± 0,21 ^{aC}
0,01	7,14 ± 0,86 ^{bA}	6,01 ± 0,66 ^{bB}	4,64 ± 0,12 ^{bC}	4,52 ± 0,18 ^{bC}
0,1	6,77 ± 0,35 ^{bA}	5,54 ± 0,65 ^{bB}	5,13 ± 0,25 ^{bBC}	4,44 ± 0,19 ^{bC}

Os resultados são mostrados como média ± desvio padrão. Para as colunas, as médias com letras minúsculas distintas são estatisticamente diferentes entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Para as linhas, as médias com letras maiúsculas distintas são estatisticamente diferentes entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Para os experimentos foi utilizado um pH inicial de 5,0. Para todos os experimentos utilizou-se 60 mg de goethita. Foram dois experimentos, com três amostras, cada experimento.

3.1.4 Efeito da Concentração de Cloreto de Sódio na Adsorção de Glifosato em Goethita

Os resultados da Tabela 3 mostram a adsorção de glifosato, 17,7; 59,1 e 124,2 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ em goethita com soluções de concentrações de NaCl, 0,01; 0,1; 0,2; 0,5 mol L^{-1} . Na amostra com solução de glifosato 17,7 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ a quantidade adsorvida, μmol , nas quatro concentrações de NaCl, são estatisticamente iguais (Tabela 3, $p > 0,05$). Para as amostras com concentrações acima de 17,7 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ há diferença estatística entre os valores obtidos ($p < 0,05$), sendo que, o aumento da concentração de cloreto de sódio causa diminuição da adsorção de glifosato em todas as concentrações. Essa tendência se deve a maior disponibilidade de íons em solução, essa maior disponibilidade provoca a ocupação de sítios da goethita por íons Cl^- , resultando em menor adsorção de glifosato. (BARJA, 2005).

A adsorção de glifosato em goethita diminuiu quando a concentração de cloreto de sódio aumentou (Tabela 3, $p < 0,05$). A interação entre os íons cloreto e goethita provavelmente causa mudanças na capacidade de adsorção da goethita devido à ocupação de sítios ativos de goethita pelos ânions.

Tabela 3. Efeito da concentração de cloreto de sódio na adsorção de glifosato em goethita.

Glifosato / μmol	[NaCl] / mol L^{-1}			
	0,01	0,1	0,2	0,5
17,7	14,2 \pm 0,33 a (5,3 – 5,8)	13,9 \pm 0,25 a (5,2 – 5,4)	13,8 \pm 0,24 a (5,0 – 5,4)	13,5 \pm 0,32 a (5,0 – 5,2)
59,1	43,8 \pm 0,32 b, A (5,2 – 5,5)	41,3 \pm 0,22 b, B (5,2 – 5,6)	39,8 \pm 0,23 b, C (4,9 – 5,3)	38,3 \pm 0,71 b, D (4,6 – 5,0)
124,2	89,8 \pm 0,21 c, A (4,9 – 5,4)	79,7 \pm 0,36 c, B (4,8 – 5,1)	77,7 \pm 0,22 c, C (4,5 – 5,1)	71,5 \pm 0,32 c, D (4,6 – 5,2)

Os resultados da adsorção em $\mu\text{mol L}^{-1}$ são mostrados como média \pm desvio padrão. O número de experimentos foi quatro com três amostras cada experimento. Para as colunas, as médias com letras minúsculas distintas são estatisticamente diferentes entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Para as linhas, as médias com letras maiúsculas distintas são estatisticamente diferentes entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Nos parênteses são mostrados intervalos de pH após a adsorção. Os testes de adsorção foram feitos com 60 mg de goetita em pH 5,0.

Experimentos de adsorção de íons cloreto e sódio em goethita foram realizados nas concentrações de cloreto de sódio 0,010 a 0,50 mol L⁻¹. Os valores obtidos mostraram que a goethita adsorve até 94% de íons cloreto e não adsorve o íon sódio. Isso reforça de que há competição entre íons glifosato e cloreto pelos sítios de adsorção da goethita. Os íons Cl⁻ apresentam alta mobilidade iônica devido aos seus pequenos raios atômicos, com isso há possibilidade de ocupação dos sítios do goethita. Essa interação entre os íons e goethita provoca alteração ou diminuição na capacidade adsortiva da goethita, ocasionados pela ocupação dos sítios por íons Cl⁻. (BARJA et al, 2000). Assim, em solos com altas concentrações de sal - como os que são irrigados - o glifosato não será adsorvido pela goethita e, portanto, causará a contaminação das águas subterrâneas.

Entretanto, Gimsing e Borggaard (2000) não observaram que as concentrações de cloreto de potássio de 0,10 mol L⁻¹ e 0,010 mol L⁻¹ diminuíram a adsorção de glifosato na goethita. De fato, em pH 7,0 eles observaram um pequeno aumento na adsorção de glifosato em goethita com um aumento na concentração de sal. Além do fato de o sódio e o potássio terem comportamento diferente em solução, isso explica o motivo pelo qual nossos resultados são diferentes daqueles obtidos por Gimsing e Borggaard.

3.1.5 Efeito do pH na Adsorção de Glifosato

A Figura 7 mostra a ionização do glifosato de acordo com seu comportamento Zwitteriônico. Esse comportamento se traduz na distribuição de cargas positivas e negativas na mesma molécula, onde o sal pode se comportar como uma base (COO^-) ou um ácido (NH^+). No entanto a posição e quantidade de cargas na molécula de glifosato são dependentes do pH da solução, pois a desprotonação da molécula de glifosato obedece suas constantes de acidez, K_a , Figura 7. A distribuição de cargas na molécula de glifosato pode alterar a adsorção em goethita, visto que o pH causa alterações na distribuição de cargas foram realizados experimentos de adsorção em diferentes pHs para estudo complementar. Na Tabela 4 são mostradas as quantidades de glifosato, em μg , adsorvidas na goethita em diferentes pHs.

As soluções de glifosato adsorvido em diferentes pHs possuem duas concentrações de cloreto de sódio, 0,010 e 0,10 mol L^{-1} , as duas concentrações foram comparadas e foi verificado que estatisticamente os valores adsorvidos nas duas concentrações de NaCl são diferentes ($p < 0,05$).

Na concentração de cloreto de sódio de 0,010 mol L^{-1} , quando o pH aumentou de 4,0 para 6,0, ocorreu diminuição da adsorção de glifosato na goethita (Tabela 4, $p < 0,05$). No entanto, um aumento no pH de 2,0 para 4,0 e de 6,0 para 8,0 não alterou a adsorção de glifosato em goethita (Tabela 4, $p > 0,05$). Na concentração de cloreto de sódio de 0,10 mol L^{-1} , quando o pH foi aumentado de 2,0 ou 4,0 para 8,0, ocorreu diminuição da adsorção de glifosato na goethita (Tabela 4, $p < 0,05$). Estes resultados podem ser explicados pela variação da carga de glifosato e goethita com o pH. De pH 2,0 a 4,0, o glifosato possui um oxigênio desprotonado no grupo fosfato e em pH 6,0 tem dois oxigênios desprotonados no grupo fosfato (Figura 7). À medida que o pH aumentava, tanto o glifosato (Figura 7) quanto a goethita ($\text{pH}_{\text{pzc}} 8,45$, Tabela 2) ficaram mais carregados negativamente. Assim, é provável que a repulsão eletrostática entre o glifosato e a goethita diminua a adsorção. McConnell e Hossner (1989) e Barja e dos Santos Afonso (2005) obtiveram resultados semelhantes ao estudar a adsorção de glifosato em argilas/hematita/goethita e goethita. Schultz et al. (1987) e Sajih et al. (2014) observaram uma tendência inversa ao estudar a adsorção de metais em ferrita e goethita. De fato, os autores observaram que quando o pH da solução estava abaixo do pH_{pzc} de ferrihidrita/goethita, a adsorção de metais não ocorria. Isso ocorre porque ambos ferrihidrita/goethita e metal estão carregados

positivamente. Quando o pH da solução estava acima do pH_{pzc} da ferrihidrita/goethita, ocorre a adsorção. A adsorção ocorre porque ferrihidrita/goethita estão carregados negativamente e os metais estão carregados positivamente. Todos esses resultados demonstram a ocorrência de uma interação eletrostática entre óxidos de ferro e vários adsorvatos. Nas soluções com cloreto de sódio a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ os valores obtidos em $pH = 2,0; 4,0$ são estatisticamente iguais ($p > 0,05$). A solução com $pH = 6,0$ também se assemelha ao $pH = 8,0$. Essa igualdade da solução em $pH = 6,0$ frente ao $pH = 4,0$ e $8,0$ explica-se pelo grau de dissociação do glifosato. Em $pH = 6,0$ há formação de duas espécies com cargas a partir da dissociação da molécula de glifosato, Figura 8, uma espécie anterior ao $pK_a = 5,4$, e outra posterior (α_2 , molécula com duas dissociações; α_3 , molécula com três dissociações). A espécie α_2 presente em $pH=6$ apresenta alta concentração na solução de $pH= 4,0$, já a espécie α_3 possui alta concentração em $pH=8,0$. Conforme a Figura 8 a solução com $pH= 6,0$ apresenta quantidade suficiente de α_2 e α_3 para ser estatisticamente igual as soluções com $pH= 4,0$ e $8,0$.

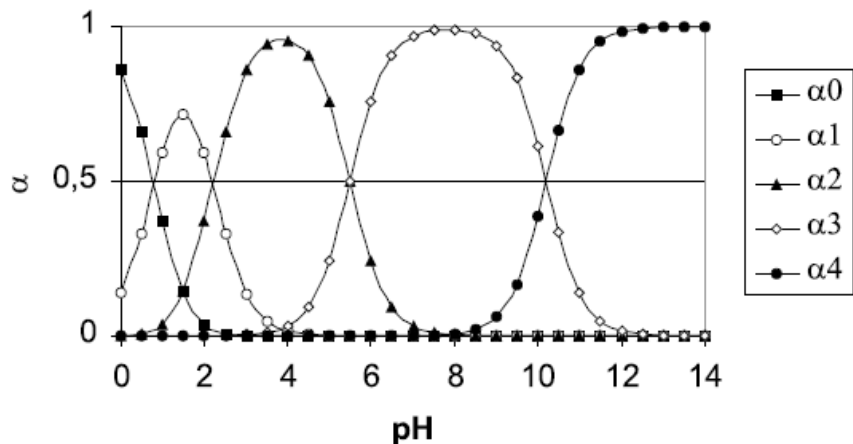


Figura 8. Grau de dissociação do glifosato construído a partir dos valores de K_a (α_0 , composto com uma protonação; α_1 , composto apresentando uma dissociação; α_2 , molécula com duas dissociações; α_3 , molécula com três dissociações; α_4 , composto totalmente dissociado) (AMARANTE, 2002)

Tabela 4. Efeito do pH e concentração de cloreto de sódio na adsorção de glifosato em goethita.

pH	[NaCl]/ mol L ⁻¹			
	0.01		0.1	
	Quantidade adsorvida / μmol	pH	Quantidade adsorvida / μmol	pH
2.0	45.3 \pm 0.62 a, A	(2.0-2.3)	42.6 \pm 0.60 a, B	(2.0-2.1)
4.0	45.1 \pm 0.51 a, A	(4.1-4.3)	41.8 \pm 0.61 a, b B	(4.0-4.2)
6.0	43.9 \pm 0.43 b, A	(6.1-6.6)	40.9 \pm 0.52 b, c B	(6.0-6.3)
8.0	43.7 \pm 0.22 b, A	(8.1-8.5)	40.7 \pm 0.42 c, B	(8.1-8.2)

Os resultados da adsorção em μmol são mostrados como média \pm desvio padrão. O número de conjuntos foi quatro com três amostras de cada conjunto. Para as colunas, as médias com letras minúsculas distintas são estatisticamente diferentes umas das outras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Para as linhas, as médias com letras maiúsculas distintas são estatisticamente diferentes umas das outras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Entre parênteses são mostrados os intervalos de pH após a adsorção. A concentração inicial de glifosato foi de 59,1 μmol em goethita de 60 mg.

3.1.6 Isotermas de Adsorção

Os resultados obtidos das adsorções de glifosato em goethita em $[\text{NaCl}] = 0,1$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ são mostrados na Figura 9a e 9b, respectivamente. Embora a faixa de pH dos solos seja tipicamente entre 5,5 e 7,0, para esses experimentos foi escolhido o pH 5,0, pois é encontrado normalmente em solos brasileiros. (AMADO et. al, 2007).

Os modelos de adsorção, Langmuir e Freundlich foram utilizados para modelagem dos dados, plotados e apresentados nas figuras 10 a e b, e 10 c e d respectivamente. O modelo de Langmuir sugere uma adsorção em monocamadas, sem interação entre as moléculas adsorvidas. (JOHNSON e PYTKOWICZ, 1979; EMBRAPA, 1997; NAMASINAVAM, 2004). Ao realizar a regressão linear nos gráficos, figura 10 a e b os valores de coeficiente de correlação, r^2 , obtidos estão distantes do valor 1,00, desse modo os dados de adsorção não se ajustam ao modelo de Langmuir.

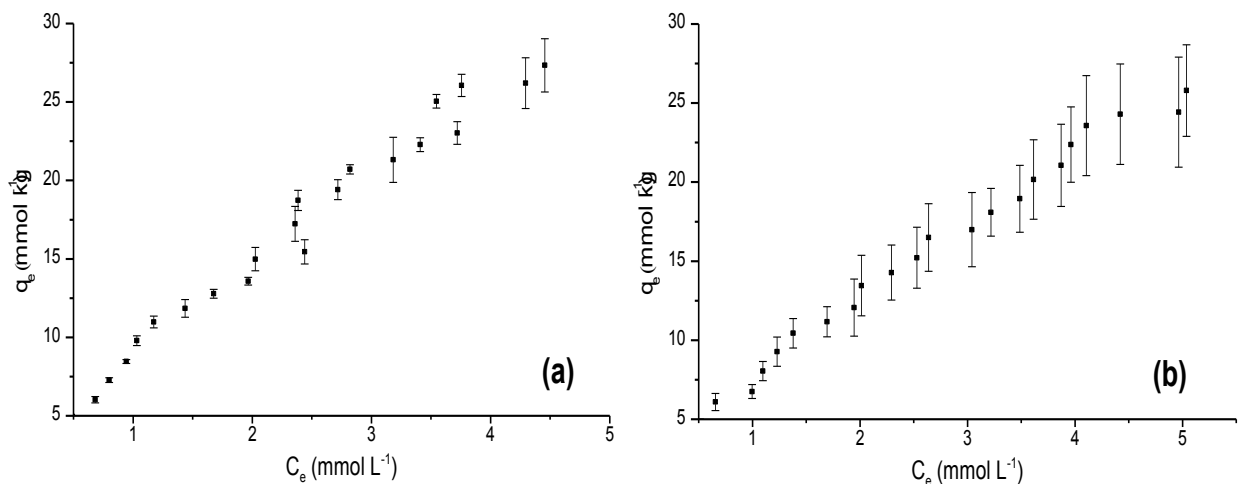


Figura 9. Adsorção de glifosato em goethita, $q_e / \text{mmol kg}^{-1}$ versus $C_e / \text{mmol L}^{-1}$, em suspensões com 60 mg de goethita, pH = 5, $[\text{NaCl}]$ de (a) 0,01 e (b) 0,1 mol kg^{-1} NaCl agitadas durante 24 h a 25 °C, realizados em 4 repetições, cada uma em triplicata.

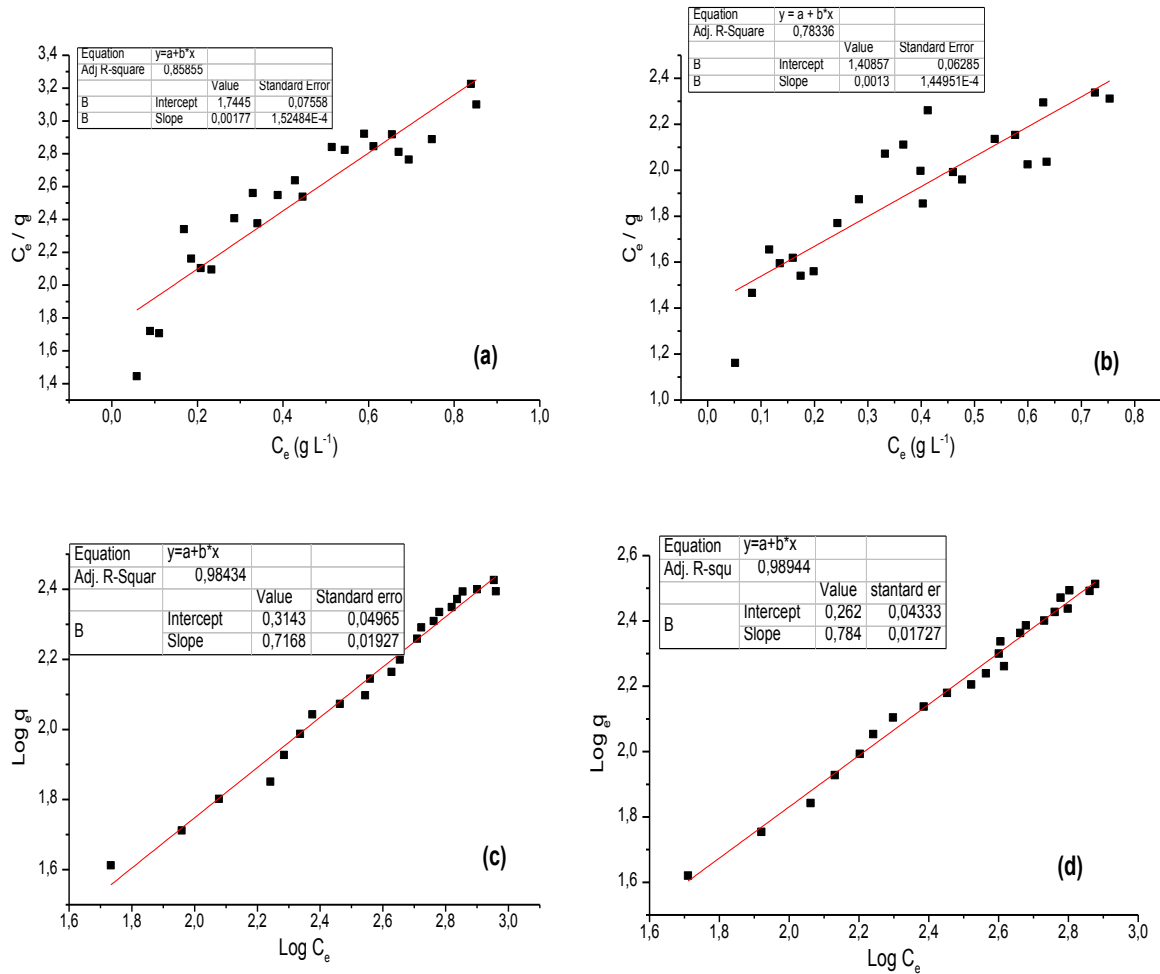


Figura 10. Aplicação de modelos de Isotermas de adsorção, Langmuir (a) 0,01 e (b) 0,1 mol kg⁻¹ de NaCl, Freundlich (c) 0,01 e (d) 0,1 mol kg⁻¹ de NaCl em suspensões com 60 mg de goethita, pH = 5, agitadas durante 24 h a 25 °C.

Os dados da regressão são mostrados na Tabela 5, são apresentados também os valores de k , relacionado à energia de ligação da adsorção e b , a capacidade máxima de adsorção molécula na goethita. Esses parâmetros são importantes para o entendimento da interação do glifosato com a goethita quando obedecem ao modelo de adsorção de Langmuir.

A adsorção de glifosato em goethita obedece ao modelo de Freundlich, figura 10 c e d, sendo que o modelo de Freundlich assume uma adsorção heterogênea pois apresenta diversidade de sítios de adsorção e a natureza dos íons, espécies livres ou hidrolisadas. Os valores obtidos para k_f diminuem com um aumento na concentração de cloreto de sódio (Tabela 5). Vale ressaltar que o k_f está relacionado com a capacidade de adsorção do mineral. Estes resultados mostraram

boa concordância com os estudos da influência da concentração de cloreto de sódio na adsorção do glifosato em goethita (Tabela 3).

Na Tabela 5 são mostrados os valores dos parâmetros com a aplicação do modelo de Freundlich. Quando aplicada a regressão linear para esse modelo, o coeficiente de correlação apresentou valores mais próximos de 1,00. Vale ressaltar que o n , parâmetro adimensional, está relacionado, de forma qualitativa, com a reatividade dos sítios energéticos do goethita, e k_f , coeficiente de adsorção. Os maiores valores de n nas adsorções em $[\text{NaCl}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ confirma que há maior interação do mineral com a molécula de glifosato quando a solução possui menor disponibilidade de íons Cl^- . A diminuição de sítios disponíveis para adsorção de glifosato foi provocada pelo aumento no número de interações dos íons cloreto com os sítios ativos da goethita. Os íons cloreto interagem com a goethita através da formação de um complexo de esfera externa. Como os experimentos foram realizados em pH 5,0, a goethita estava carregada positivamente ($\text{pH}_{\text{pzc}} 8,45$) Os íons cloretos provavelmente competem com o glifosato pelos sítios de adsorção na goethita, diminuindo assim sua adsorção. Sendo assim, os valores obtidos para k_f obedeceram ao mesmo comportamento de n , são maiores quando há menor concentração de NaCl nas soluções. Esses valores evidenciam que nas diferentes concentrações de NaCl há modificação na reatividade dos sítios e na adsorção do glifosato pela goethita ($p < 0,5$). Entretanto, Gimsing e Borggaard (2001) não observaram efeito da concentração de cloreto de potássio ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,010 \text{ mol L}^{-1}$) na adsorção de glifosato para goethita.

Estes resultados estão de acordo com o nosso estudo de dessorção que indicou a presença de pelo menos dois locais de adsorção: um de complexos de esfera externa e outro de complexos de esfera interna (Tabela 6). Deve-se notar que há até 61% de locais de adsorção com complexos de esfera externa e até 30% de locais de adsorção com complexos de esfera interna (Tabela 6). Para adsorção de glifosato em goethita e hematita, McConnell e Hossner (1989) também obtiveram um melhor ajuste a um modelo de isoterma de Freundlich. No entanto, em outros estudos, os resultados experimentais da adsorção de glifosato em goethita, hematita e ferrihidrita foram melhores adaptados a um modelo de isoterma de Langmuir. (GIMSING e BORGGGAARD, 2001; BARJA e dos SANTOS 2005; GIMSING e BORGGGAARD, 2007) Essas discrepâncias podem ser atribuídas a diferentes condições experimentais, como pH, força iônica e eletrólito.

Tabela 5. Dados referentes a aplicação dos modelos de Freundlich e Langmuir na adsorção de glifosato em Goethita, soluções com 60,0 mg de Goethita, concentração de cloreto de sódio 0,1 e 0,01 mol kg⁻¹, pH = 5, agitadas durante 24 h a 25 °C.

[NaCl] / mol kg ⁻¹	Freundlich			Langmuir		
	log $\theta = \log k_f + 1/n \log C$			$C/\theta = 1/kb + C/b$		
	k_f	N	r^2	k	B	r^2
0,01	2,06 ± 0,074 a	1,39 ± 0,034 a	0,984	8,736E ⁻⁵	6561,7	0,8585
0,1	1,82 ± 0,107 b	1,27 ± 0,035 b	0,989	9,230E ⁻⁴	769,2	0,7833

Os resultados dos coeficientes dos são mostrados como média ± desvio padrão. O número de repetições para cada média foi de n=4. Médias com letras minúsculas, nas colunas, são diferentes estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de erro.

3.1.7 Dessorção de Glifosato

A Figura 11 mostra dois tipos de interações possíveis para a complexação do glifosato com o mineral Goethita. O complexo de esfera externa (Figura 11a) com ligações intermoleculares de pequena energia, e complexo de esfera interna (Figura 11b) com ligações tipo iônica ou covalente de grande energia.

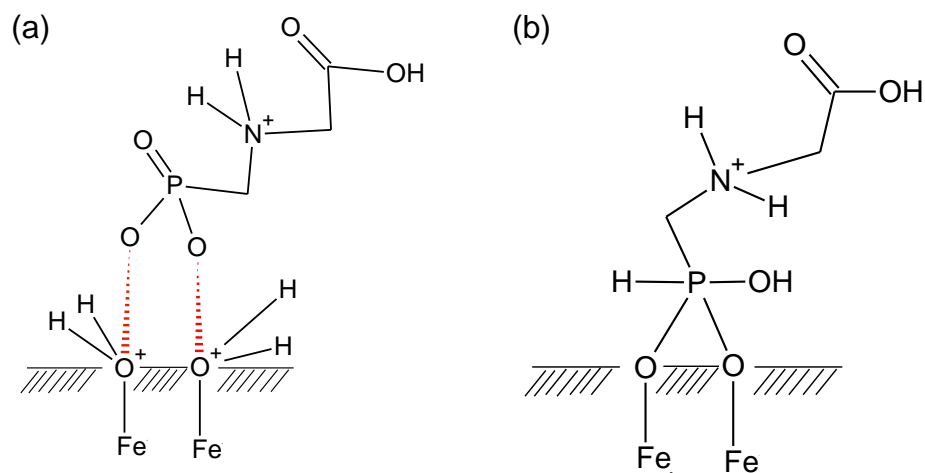


Figura 11. Mecanismo de complexo de esfera (a) externa e (b) interna

Os experimentos de dessorção foram realizados em pH 5,0, pois esse pH é comum em solos brasileiros. (AMADO, 2007). Os valores obtidos nas dessorções com extratores de água e CaCl_2 são estatisticamente semelhantes (Tabela 6, $p > 0,05$). As dessorções com esses dois extratores tiveram extrações de 66,2 a 68,9 % de glifosato adsorvido em goethita (Tabela 6). Isso significa que o glifosato é fracamente ligado à goethita por um complexo de esfera externa.

Para o extrator Mehlich, a dessorção de glifosato foi de 84,2 a 92,0 %: estes valores foram estatisticamente diferentes daqueles obtidos com água e extratores de CaCl_2 (Tabela 6, $p < 0,05$). Isto significa que até 30% do glifosato está ligado à goethita através de um complexo de esfera interna. Mehlich é uma mistura de HCl mais H_2SO_4 , a presença dos ácidos nessa mistura desloca o complexo da esfera interna.

Ao dessorver as amostras adsorvidas nos pH 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0. Para todas as quantidades de glifosato adsorvido em goethita, a dessorção com água ou com extratores de CaCl_2 é estatisticamente similar (Tabela 6, $p > 0,05$). No entanto, o

extrator de Mehlich desorveu de 60,6 a 85,3 % de glifosato e estes valores foram estatisticamente diferentes daqueles obtidos com água e extratores de CaCl_2 (Tabela 6, $p < 0,05$). Isto significa que até 25 % do glifosato está ligado à goethita através de um complexo de esfera interna em pH 5,00. O pH da adsorção tem um efeito sobre a desorção, uma vez que, quando o pH da adsorção aumenta, a quantidade de glifosato desorvido diminui (Tabela 6, $p < 0,05$). O glifosato interage com goethita como um complexo monodentado (Figura 14, Tabela 8). Além disso, existe a possibilidade de interação de um grupo amina com goethita em pH elevado. Assim, além do fato de que o pH alto diminui a quantidade de glifosato adsorvido na goethita (Tabela 4), a interação é aumentada.

Tabela 6. Quantidade de glifosato extraído após três desorções em 60 mg Goethita com diferentes concentrações de glifosato.

Reagente extrator	*Quantidade inicial de glifosato / μmol			
	13,9	41,3	84,9	
Quantidade de glifosato extraída / μmol				
Água	9,60 \pm 0,56	26,1 \pm 0,45	56,8 \pm 0,21	
% desorvida	68,9 a	63,3 a	66,9 a	
CaCl_2	9,19 \pm 0,33	27,0 \pm 0,52	55,0 \pm 0,62	
% desorvida	66,0 a	65,4 a	64,8 a	
Mehlich	12,8 \pm 0,72	35,0 \pm 0,38	71,7 \pm 0,73	
% desorvida	92,0 b	84,9 b	84,5 b	
Reagente extrator	pH das amostras			
	2,0	4,0	6,0	8,0
Quantidade inicial de glifosato / μmol				
	42,6	41,8	41,0	40,7
Quantidade de glifosato extraída / μmol				
Água	29,7 \pm 0,52	27,3 \pm 0,43	23,2 \pm 0,61	19,8 \pm 0,31
% desorvida	69,7 a A	65,3 a B	56,7 a C	48,7 a D
CaCl_2	28,7 \pm 0,71	28,6 \pm 0,88	29,4 \pm 0,52	19,9 \pm 0,51
% desorvida	67,3 a A	68,4 a A	57,1 a B	48,8 a C
Mehlich	36,4 \pm 0,63	34,5 \pm 0,51	31,8 \pm 0,43	24,7 \pm 0,43
% desorvida	85,3 b A	82,5 b B	77,5 b C	60,6 b D

Os resultados de desorção em μmol são mostrados como média \pm desvio padrão. O número de conjuntos para cada média foi 3. * pH inicial 5,0. Letras minúsculas em colunas e letras maiúsculas em linhas significa que os resultados foram estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey a 5% de erro.

Estes resultados explicam porque uma alta concentração de fosfato facilmente desorve glifosato de goethita (GIMSING e BORGGAARD 2001 e 2007;

GIMSING et al. 2004; WAIMAN et al. 2013). Mesmo assim, Piccolo et al. (1994) relataram alta dessorção de glifosato apenas em solos com baixo teor de ferro amorfo e argilas; deve-se notar que nossos resultados indicam que um alto teor de ferro não poderia ser a causa da baixa dessorção de glifosato. Assim, mesmo em solos com alto teor de goethita, o glifosato pode ser facilmente dessorvido pela água da chuva e depois contaminar as águas subterrâneas, rios e lagos (BORGGAARD e GIMSING, 2008).

3.1.8 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

A figura 12a apresenta os espectros no infravermelho para glifosato comercial, e com sólido obtido da liofilização da solução de glifosato em pH=2,0. Na figura 12b os espectros obtidos do sólido obtido da liofilização de solução de glifosato em pH=2,0 e 10,0. Os espectros mostrados na Figura 12a não são observadas alterações nos picos atribuídos por tentativa conforme a Tabela 7. Na Figura 12b pode ser observado o aparecimento de dois picos no espectro de solução com pH=10,0. Os picos em 1630 e 727 cm^{-1} , referentes aos estiramentos ν_a $-\text{COO}^-$ e δ $-\text{COO}^-$ respectivamente. Essas duas atribuições confirmam a dissociação representada no Esquema 1, em que para valores acima de pH 2,0 ocorre o aparecimento de carga negativa no grupo carboxila com alteração da vibração da ligação. Os espectros mostrados na Figura 12 apresentam diferenças das espécies de glifosato presentes nas soluções. Isso demonstra que pode haver modificações nas interações entre as moléculas com o oxihidróxido, devido à localização da carga negativa. (TEJEDOR-TEJEDOR e ANDERSON,1990)

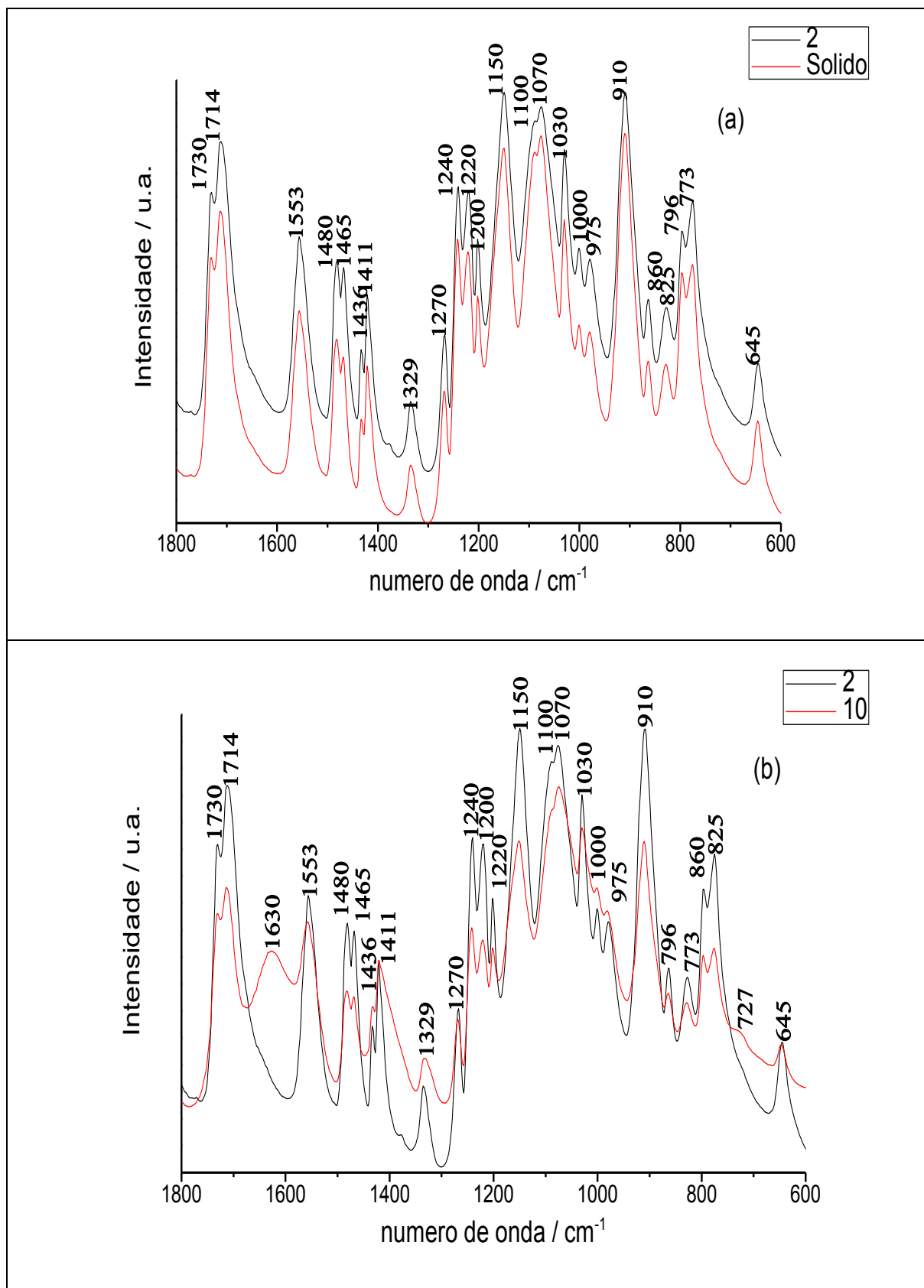


Figura 12. Espectro no infravermelho de Glifosato em (a) pH 2,0 e sólido comercial e (b) pH= 2,0 e 10,0 liofilizados.

Tabela 7. Atribuição por tentativa dos espectros FT-IR.

Observado	Miano, 1992	Undabeytia 2002	Barja, 2001	Santana, 2006	Atribuições
1714	1716	--	--	--	COOH H-ligado
1553, 1480	1557,1483	--	--	--	$\delta(-\text{NH}_2^+)$
1436	1435	--	--	--	CH ₂ grupo
1411	--	1405	1422	1421	$\nu(\text{C-OH})$
, 1329	1336	--	1323	--	$\delta(-\text{CH}_2-)$
1270	1268	--	--	1271	$\nu(\text{P=O})$
1240	1245	--	--	--	CH ₂ grupo
1220	1222	--	--	1222	$\nu(\text{P-OH})$
1200	1203	--	--	1203	$\nu(\text{C-OH})$
1150	1168	--	1150	1160	$\nu(\text{P-OH})$
1100	1094	1091	--	1093	$\nu_{\text{ass}}(\text{P-O}^-)$; group PO ₂ (OH) ⁻
1070	1081	1078	--	--	CCNC _{vibração esquelética}
1030	1031	--	--	--	CCNC _{vibração esquelética}
1003	1000	--	1013	999	$\nu(\text{P-OH})$
975	980	979	--	--	CH ₂ grupo
910	916	911	--	--	$\delta(-\text{CH}_2-)$
860	863	--	--	--	$\delta(\text{COH})$
825	830	--	--	--	$\delta(\text{P-OH})$
800	798	--	800	--	$\rho(\text{PO}_3\text{H}^-)$
796	798	--	--	--	$\rho(-\text{NH}_2^+)$
773	776	--	768	--	C-C _{vibração esquelética}
645	647	--	--	--	$\delta(\text{COO}^-)$

ν = estiramento, ν_a = estiramento assimétrico, ν_s = estiramento simétrico, ρ = "rocking",
 τ = "twisting" e δ = deformação angular.

3.1.8.1 Goethita pós-adsorção

Existem duas principais regiões do espectro de glifosato sólido e espectros de glifosato adsorvido goethita: bandas abaixo de 1300 cm^{-1} pertencem ao grupo fosfato de glifosato e bandas de 1800 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} pertencem à amina e grupos carboxílico de glifosato (Figura 13).

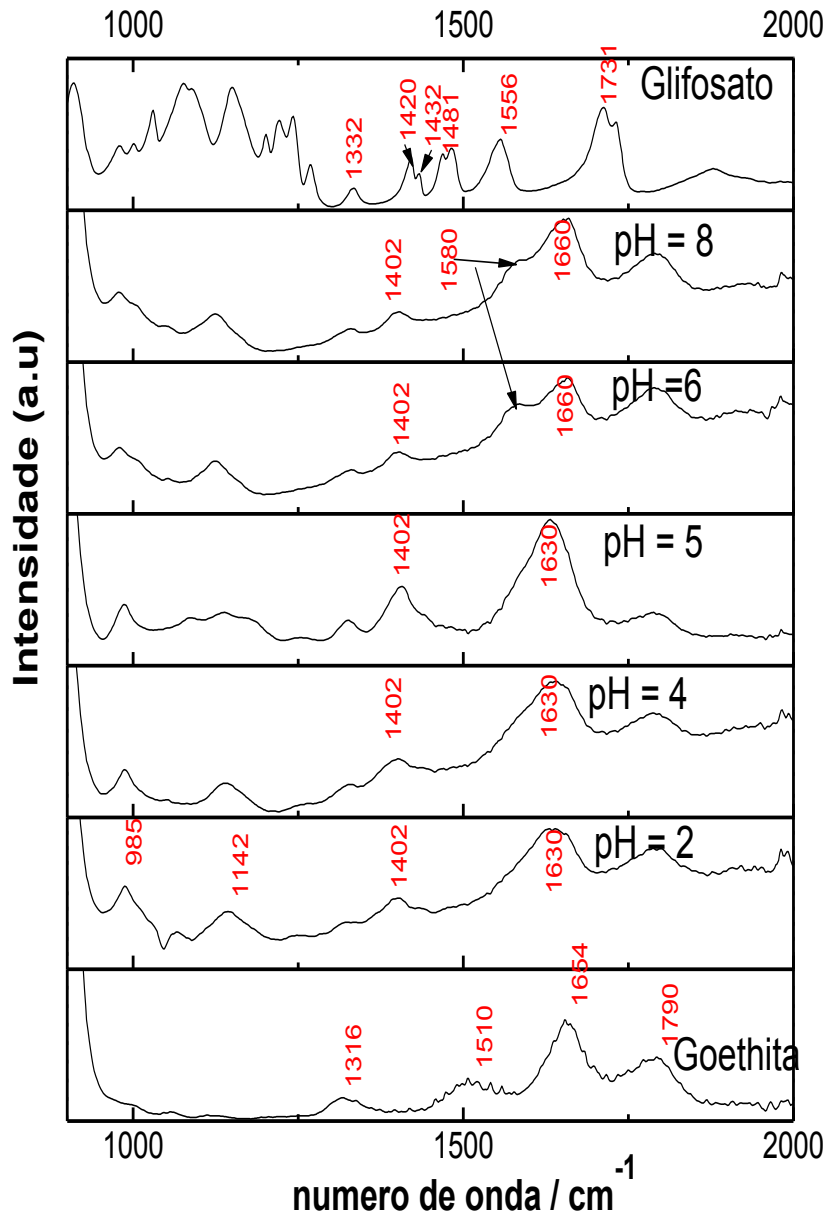


Figura 13. Espectros de infravermelho de glyphosate sólido, goethita pura e amostras liofilizadas após glifosato ($59,1\ \mu\text{mol mL}^{-1}$) dissolvido em NaCl ($0,10\ \text{mol L}^{-1}$) adsorvido em 60 mg de goethita em pH 2,0, 4,0, 5,0, 6,0 e 8,0.

As bandas características da goethita são abaixo de 900 cm^{-1} (Figura 3) e há quatro bandas na região de 1300 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} (Figura 13). Essas bandas estão em 1316 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} , 1654 cm^{-1} e 1790 cm^{-1} (Figura 13). A faixa a 1654 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular de O-H da água (RUAN et al. 2002). As outras bandas poderiam ser atribuídas à deformação angular O-H ou sobreposição da deformação O-H (RUAN et al. 2002; RAMAN et al. 1991).

Acima de 1300 cm^{-1} , o espectro de glifosato sólido (Figura 13) mostrou, na região de $1800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, as seguintes bandas: 1332 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1432 cm^{-1} , 1481 cm^{-1} , 1556 cm^{-1} e 1731 cm^{-1} . Estes podem ser atribuídos à deformação CH_2 , estiramento simétrico de CO_2 , grupo CH_2 , deformação simétrica NH_2^+ , deformação assimétrica NH_2^+ e alongamento $\text{C}=\text{O}$ (Miano 1992; Barja e dos Santos Afonso 1998). Para todos os pHs, bandas de glifosato a 1420 cm^{-1} e 1432 cm^{-1} mudaram para uma banda a 1402 cm^{-1} quando o glifosato foi adsorvido em goethita (Figura 13). Barja e dos Santos Afonso (1998) observaram que, para amostras de glifosato, o pH (de 2,0 a 11,0) não afetou a banda a 1402 cm^{-1} . Eles atribuíram essa banda ao estiramento simétrico de CO_2 . Vale ressaltar que Barja e dos Santos Afonso (1998) obtiveram o espectro de FT-IR do glifosato a partir de soluções aquosas salinas. Por outro lado, os espectros de FT-IR de glifosato e glifosato adsorvidos em goethita (Figura 13) foram obtidos a partir de sólidos liofilizados. Assim, com base nos resultados de Barja e dos Santos Afonso (1998), não é possível afirmar que o grupo carboxílico esteja interagindo com a goethita.

Para todas as amostras de glifosato adsorvidas em goethita, a banda a 1481 cm^{-1} desapareceu (Figura 13). A banda a 1556 cm^{-1} deslocou-se para 1580 cm^{-1} para amostras de glifosato adsorvidas em goethita a pH 6,0 e 8,0 e desapareceu para as outras amostras (Figura 13). No entanto, Sheals et al. (2002) observaram que, devido à desprotonação do grupo NH_3^+ (região 1569 cm^{-1}) a pH 8,5, a interação com o grupo fosfato desapareceu e conseqüentemente a banda também desapareceu. Os resultados mostram que, em pH alto, o grupo amina é desprotonado e pode estar interagindo com goethita. Essa interação é fraca, porque até 61,2% do glifosato é desorvido da goethita pela solução de CaCl_2 (Tabela 6). Outros autores também observaram que outros grupos que não o grupo fosfato do glifosato poderiam interagir fracamente com óxidos de ferro (Sheals et al. 2002; Dideriksen e Stipp 2003; Waiman et al. 2013).

Segundo Sheals et al. (2002) as ligações de fosfato do glifosato podem ser interpretadas usando espectros no infravermelho em três tipos: P-O não complexado, ligação intramoleculares de hidrogênio P-O e P-O complexado na superfície Figura 14, I, II e III respectivamente.

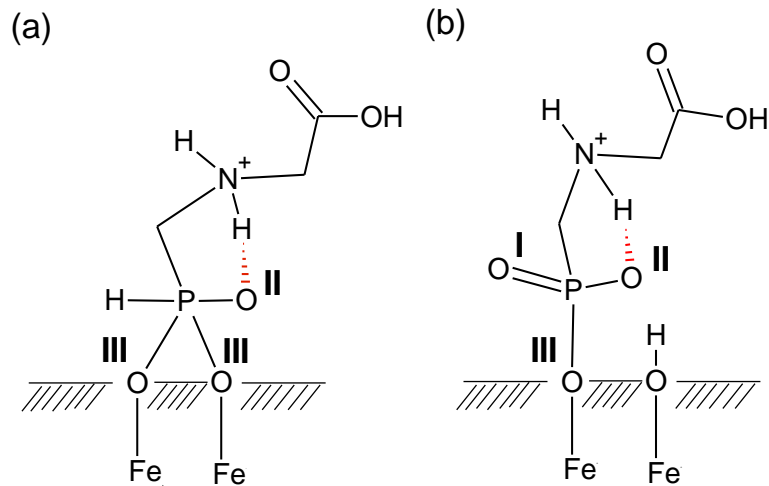


Figura 14. Representação da adsorção de glifosato com Goethitita, (a) adsorção bidentada e (b) monodentada.

Os espectros de FT-IR deconvoluidos das amostras de glifosato adsorvido em goethita mostraram que, quando o pH aumentou, o número de onda do estiramento P-O diminuiu (Tabela 8, Figura 15). Além disso, a pH 6,0 e 8,0, surgem novas bandas a 1095 cm^{-1} e 1098 cm^{-1} (Tabela 8, Figura 15). Essas bandas estão relacionadas à desprotonação do grupo fosfato (Figura 8) (Sheals et al. 2002; Barja e dos Santos Afonso 2005). Sheals et al. (2002) também observaram que quando o grupo fosfato estava totalmente desprotonado a banda a 1095 cm^{-1} deslocou-se para 1067 cm^{-1} . No entanto, Barja e dos Santos Afonso (2005) atribuíram a banda em 1095 cm^{-1} ao estiramento do grupo P=O.

As bandas de 1095 cm^{-1} e 1098 cm^{-1} são pequenas quando comparadas às bandas de 1124 cm^{-1} e 1125 cm^{-1} (Figura 14). Eles também são uma indicação de predominância do grupo P-O não complexado, o que significa que o grupo fosfato está ligado ao ferro de goethita como um complexo monodentado (Sheals et al. 2002).

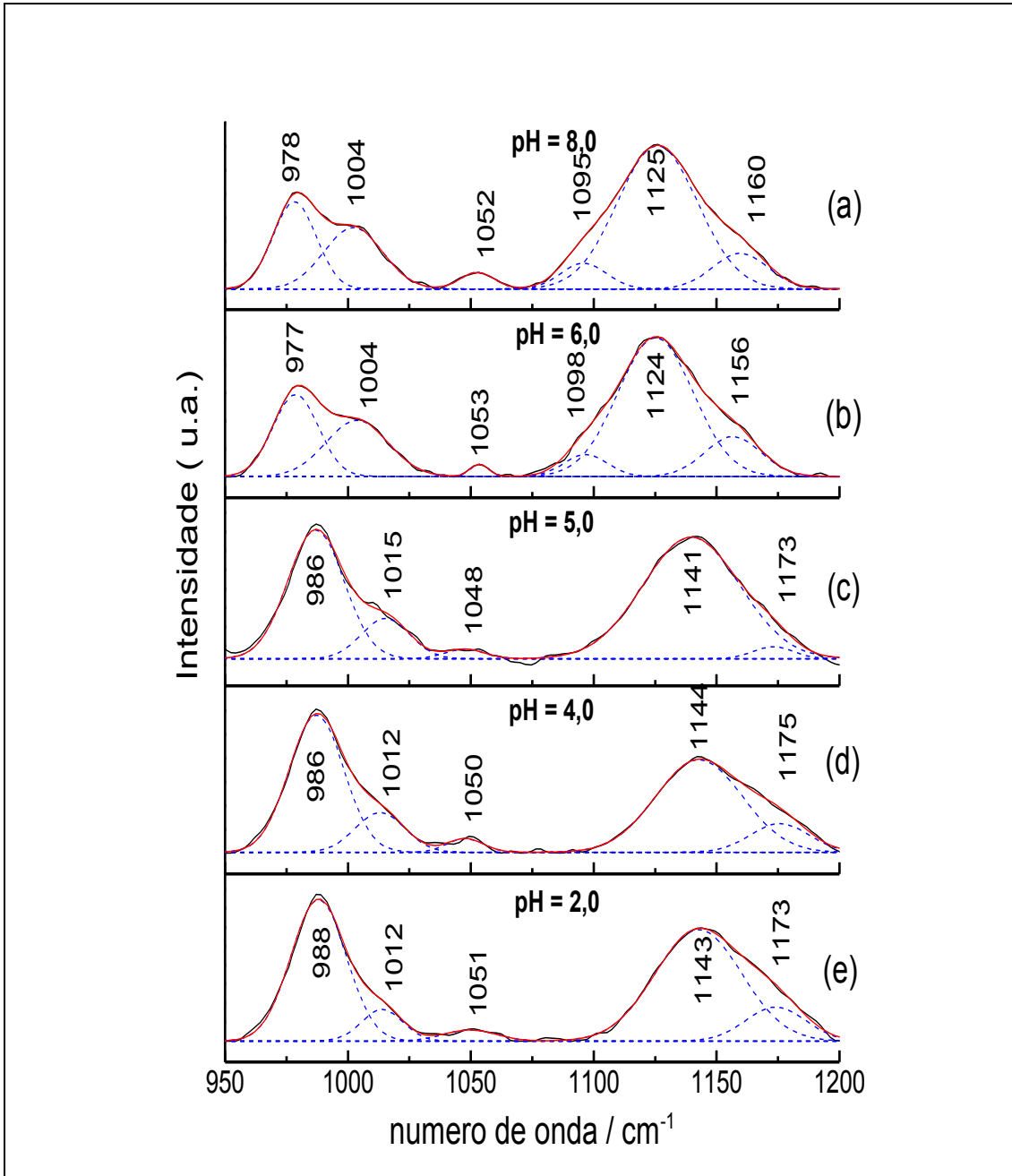


Figura 15. Deconvolução dos espectros das amostras de glifosato adsorvidas em goethita a pH 8,0 (a), 6,0 (b), 5,0 (c), 4,0 (d) e 2,0 (e), em cloreto de sódio 0,10 mol L⁻¹. A deconvolução das bandas de glifosato adsorvidas em goethita foi realizada na faixa de 950 cm⁻¹ a 1200 cm⁻¹. Os melhores ajustes foram obtidos com 6 bandas ($r^2=0,9994$) para (a), 6 bandas ($r^2=0,9988$) para (b), 5 bandas ($r^2=0,49848$) para (c), 5 bandas ($r^2=0,9977$) para (d) e 5 bandas ($r^2=0,9977$) para (e) no programa OriginLab 8.0.

O pH tem efeito sobre os picos de duas bandas devido a estiramentos de P-OFe (Tabela 8, Figura 15) e também um efeito na intensidade relativa deles

(Figura 15). Nos pHs 2,0, 4,0 e 5,0 as bandas de 1012 cm^{-1} e 1015 cm^{-1} foram pequenas quando comparadas às bandas de 988 cm^{-1} e 986 cm^{-1} (Figura 15). No entanto, em pH 6,0 e 8,0, essas bandas mudam para 1004 cm^{-1} e são quase do mesmo tamanho que a banda em 977 cm^{-1} e 978 cm^{-1} (Figura 15). Como o pH aumentou de 2,0 para 8,0, o número de ondas do estiramento P-OH passou de 1143 cm^{-1} para 1125 cm^{-1} (Tabela 8, Figura 15). (MIANO et al., 1992) De acordo com Sheals et al. (2002) essa mudança para baixo poderia ser interpretada como o grupo fosfato de glifosato ligado à goethita como um complexo monodentado. Como esperado, a banda devido às ligações esqueléticas do CCNC não se alterou com um aumento do pH (Tabela 8, Figura 15).

Assim, em pH abaixo de 6,0, o glifosato provavelmente se liga à goethita através do grupo fosfato como um complexo monodentado. Entretanto, em pH acima de 6,0, o grupo amina provavelmente também está interagindo com o ferro de goethita.

Tabela 8. Atribuições de frequências (cm^{-1}) no espectro no infravermelho de glifosato adsorvido em goethita.

Observado / cm^{-1}					cm^{-1}			Atribuições
pH					1	2	3	
2.0	4.0	5.0	6.0	8.0				
1173	1175	1173	1156	1160	--	--	1168	$\nu(\text{P-OH})$
1143	1144	1141	1124	1125	1140	1126/1135		$\nu(\text{P-O}^-)$
--	--	--	1098	1095	1095	--	1094	$\nu(\text{P-O}^-)$
1051	1050	1048	1053	1052	--	1031/1060	1081/1031	CCNC vibração esquelética
1012	1012	1015	1004	1004	--	1015		$\nu_{\text{ass}}(\text{P-OFe})$
988	986	986	977	978	975	982		$\nu_{\text{s}}(\text{P-OFe})$

ν = estiramento, ν_a = estiramento assimétrico, ν_s = estiramento simétrico, ¹Sheals et al (2002); ²Barja and dos Santos Afonso (2005); ³Miano et al. (1992).

3.1.8.2 Goethita pós-dessorção

Como os solos brasileiros normalmente têm um pH de 5,0, esse valor foi escolhido para o estudo, usando espectrometria no infravermelho, de dessorção de glifosato de goethita (Amado et al. 2007). Deve-se ressaltar que em pH 5,0 a maior parte do glifosato está ligado à goethita através do grupo fosfato como um complexo monodentado (Figura 14, Tabela 9). Além disso, a este pH, até 59,9% de glifosato foi dessorvido com extrator de CaCl_2 e até 68,9% com extrator de Mehlich-1 (Tabela 6). Isto significa que, em pH 5,0, aproximadamente 70% do glifosato está ligado à goethita como um complexo de esfera externa e cerca de 20% como um complexo de esfera interna.

Tabela 9. Atribuições de bandas FTIR por tentativa para Goethita pós dessorção.

Observado / cm^{-1}			Sheals 2002	Barja 2005	Atribuições
Adsorvida	CaCl_2	Mehlich			
1174	1178	1163	--	1060	$\nu(\text{P-OH})$
1143	1142	1140	1140	1126	$\nu_{\text{ass}}(\text{P-OH})$
--	--	1119	--	1128	$\nu(\text{P=O})$
--	--	1078	--	1080	$\nu(\text{PO}_3^{-2})$
1048	--	1040	--	1031	CCNCvibração esquelética
1012	1018	--	--	1015	$\nu(\text{P=O})$
988	989	988	975	982	$\nu(\text{P-OFe})$
--	--	978	--	970	$\nu(\text{P-OH})$

Após a utilização do extrator CaCl_2 , o espectro de FT-IR (Figura 16b) não apresentou diferença nas bandas de P-OFe quando comparado ao espectro de FT-IR do glifosato adsorvido (Figura 16a). Isso deve ser esperado, uma vez que essas bandas são devidas a um complexo de esfera interna no qual o extrator de CaCl_2 não tem efeito. Em contraste, quando o extrator Mehlich-1 foi usado, uma grande

diminuição foi observada nessas bandas (Figura 16c). Isso deve ser esperado, uma vez que essas bandas são devidas a um complexo de esfera interna no qual o extrator Mehlich tem um efeito.

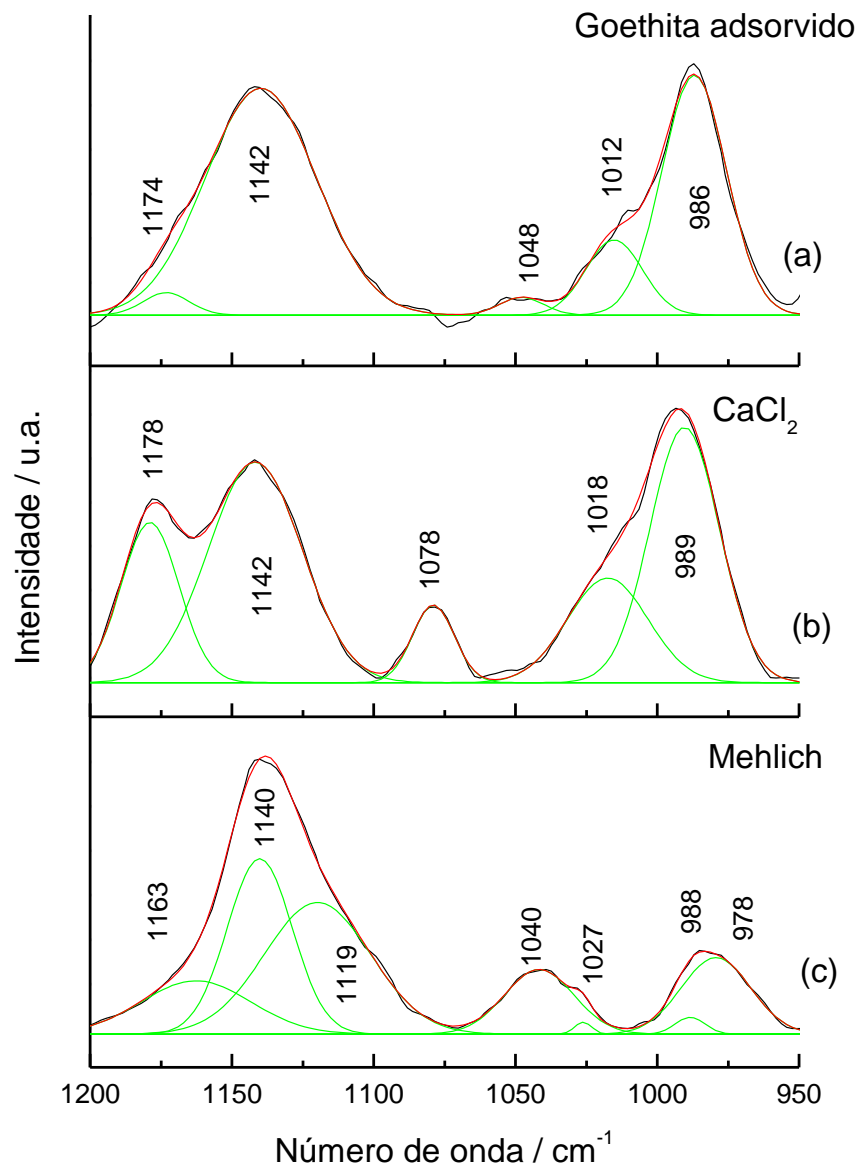


Figura 16. Deconvolução dos espectros das amostras de glifosato adsorvidas em goethita a pH 5,0 (a), dessorção com CaCl₂ (b) e Mehlich (c). A deconvolução das bandas de glifosato adsorvido / dessorvido em goethita foi realizada na faixa de 950 cm⁻¹ a 1200 cm⁻¹. Os melhores ajustes foram obtidos com 5 bandas ($r^2 = 0,99901$) para (a), 5 bandas ($r^2 = 0,99793$) para (b), 7 bandas ($r^2 = 0,99474$) para (c) na OriginLab software 8.0.

Para o extrator de CaCl_2 , ocorreu um aumento na banda a 1178 cm^{-1} (Figura 16b) quando comparado com a faixa de 1174 cm^{-1} (Figura 16 a). Essas bandas são devidas ao estiramento de P-OH (Miano et al., 1992), assim, o Ca^{2+} provavelmente está formando um complexo com P-O^- . Além disso, para o extrator Mehlich, uma nova banda a 1119 cm^{-1} (Figura 16c) foi observada e é devido ao estiramento S-O (Nakamoto 1978) do ácido sulfúrico usado no extrator Mehlich-1.

O espectro de dessorção com extrator de CaCl_2 (Figura 16b) tem uma banda de 1078 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico do grupo PO_3^{2-} (Sheals et al. 2002; Miano et al. 1992)

3.1.9 Estudo Cinético

As curvas da quantidade de adsorção de glifosato na goethita versus tempo mostraram que, após 180 minutos, a maior parte do glifosato foi adsorvida pelo mineral (Figura 17). Gimsing e Borggaard (2001; 2007) obtiveram resultados semelhantes estudando a adsorção de glifosato em goethita e hematita. Em geral, o tempo de contato de uma solução de glifosato com goethita ou hematita foi de até 24 h (McConnell e Hossner 1985; Sheals et al. 2002; Barja e dos Santos Afonso 2005). No entanto, a adsorção de glifosato na ferrihidrita mostrou que a adsorção não alcançou o equilíbrio mesmo após seis dias (GIMSING e BORGGAARD 2007). Goethita e hematita têm alta cristalinidade e a ferrihidrita tem baixa cristalinidade, portanto é provável que a cristalinidade dos materiais esteja desempenhando um papel importante na adsorção do glifosato. Deve-se notar, como mostrado pela espectroscopia de infravermelho, que a goethita utilizada neste trabalho tem alta cristalinidade (Figura 5, seção 3.1).

Tabela 10: Parâmetros dos três modelos cinéticos aplicadas a diferentes temperaturas.

Modelo Aplicado	Parametros	Temperatura / K				
		302.1	308.4	314.4	318.6	324.6
pseudo-primeira-ordem	k_1	0,00004	0,0143	0,0028	0,0017	0,0016
	q_e	9,87	22,9	8,89	6,75	6,685
	R^2	0,971	0,918	0,833	0,925	0,9834
pseudo-segunda-ordem	k_2	0,0579	0,0159	0,01497	0,0143	0,0134
	q_e	128,2	138,9	144,9	149,3	153,8
	R^2	0,997	0,997	0,997	0,999	0,999
Difusão intra-particula	k_p	0,7048	1,76	0,380	0,1424	0,108
	C	118,86	112,36	139,5	147,7	152,9
	R^2	0,9367	0,973	0,973	0,968	0,968

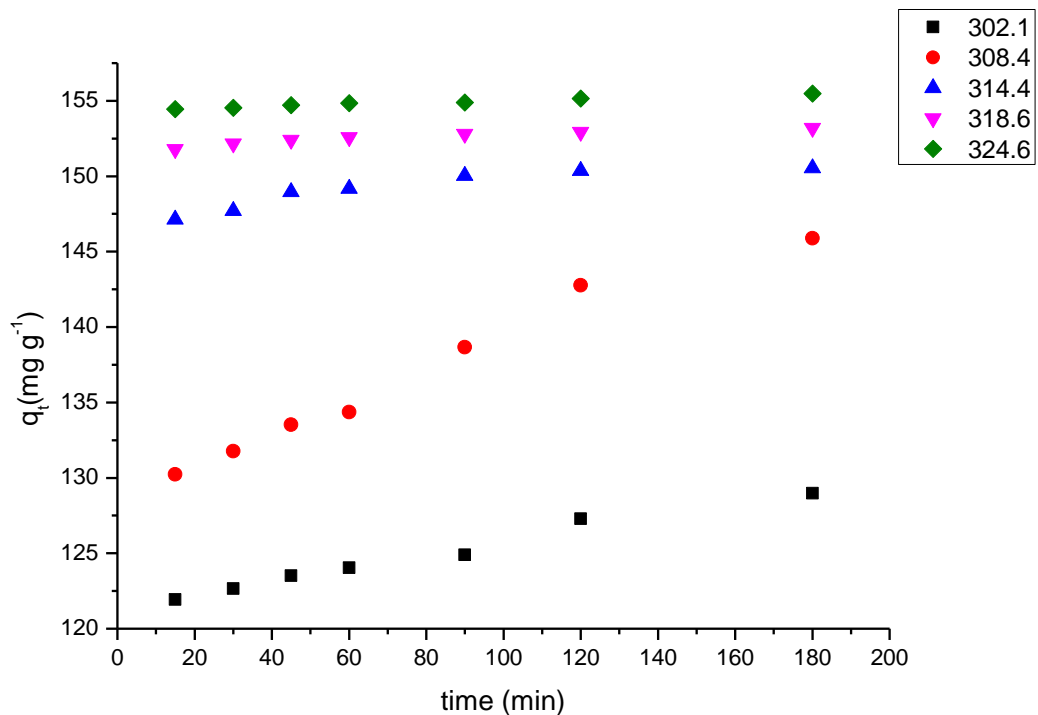


Figura 17: Efeito do tempo contato sobre a adsorção de glifosato em goethita em diferentes temperaturas (concentração inicial de $1,000 \text{ mg L}^{-1}$ de glifosato, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, pH 5,0 e a solução). Como glifosato q_t adsorvido em massa goethite peso no tempo t .

Nos dados obtidos foram aplicados três modelos cinéticos, dentre eles, o de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula. Os parâmetros cinéticos de modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula foram obtidos a partir dos gráficos de $\ln(q_e - q_t)$ vs. t , t/q_t vs. q_t e q_t vs. $t^{0.5}$, respectivamente, mostrados na tabela 10. Nota-se valores de coeficiente de regressão abaixo do esperado para o modelo de pseudo-primeira ordem quando comparados aos valores de pseudo-segunda ordem, no entanto, os valores de Q calculado são diferentes do valor experimental (130 mg g^{-1} para a condição utilizada na experiência cinética) nas temperaturas utilizadas. Isto indica que o modelo de cinética de pseudo-primeira ordem não descreve adequadamente a adsorção de glifosato em goethita. Quando os dados experimentais são relacionados ao modelo de pseudo-segunda ordem o R^2 está próximo a 1, sendo que os valores de q calculados são próximos aos valores experimentais. Isto indica que a adsorção de glifosato em goethita obedece ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. O valor

de k_2 para a adsorção de glifosato em goethita diminuiu de $5,7 \times 10^{-2}$ a $1,3 \text{ mg } 10^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ com um aumento da temperatura de 302,1 a 324,6 K.

Os resultados experimentais se encaixam bem com modelos de pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula (Tabela 8). Cerca de 30% do glifosato (Tabela 6) foi ligado à goethita através de um complexo de esfera interna. No entanto, os resultados experimentais também se encaixam bem em um modelo por difusão intra-partícula. No entanto, o valor de C foi diferente de zero, o que significa que o processo de adsorção não foi controlado apenas por difusão. Assim, a adsorção do glifosato na goethita é um processo complexo e a difusão intra-partícula pode estar envolvida (YAMAGUCHI et al. 2016). Finalmente, deve-se notar que as isotermas da adsorção de glifosato na goethita se encaixam bem ao modelo de isoterma de Freundlich (Tabela 5), o que significa que a goethita possui diferentes locais de adsorção para o glifosato.

3.1.10 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

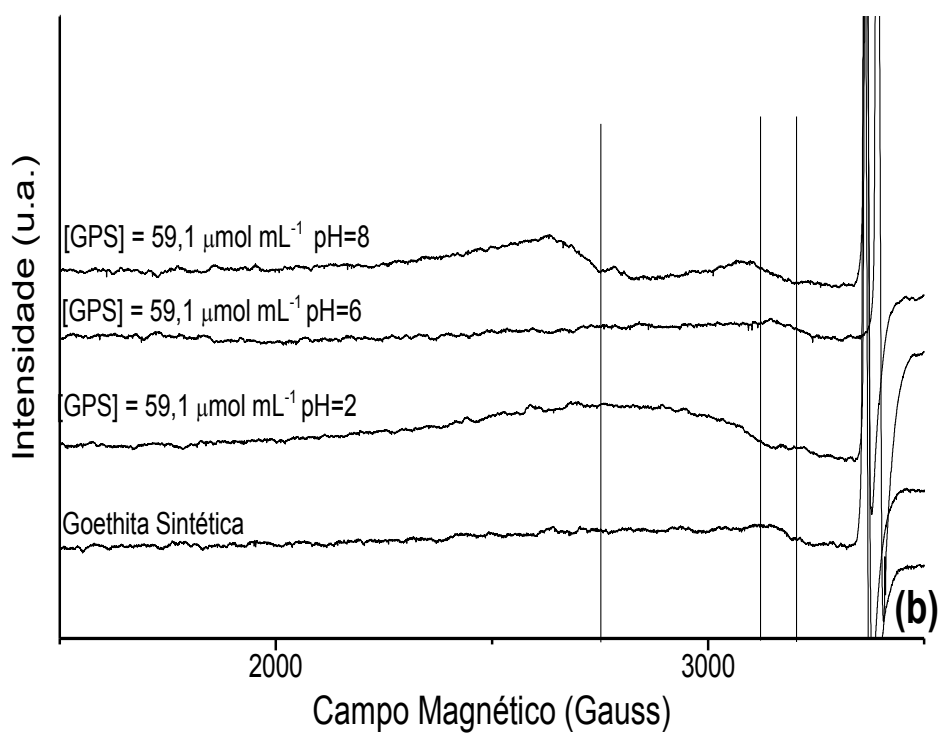
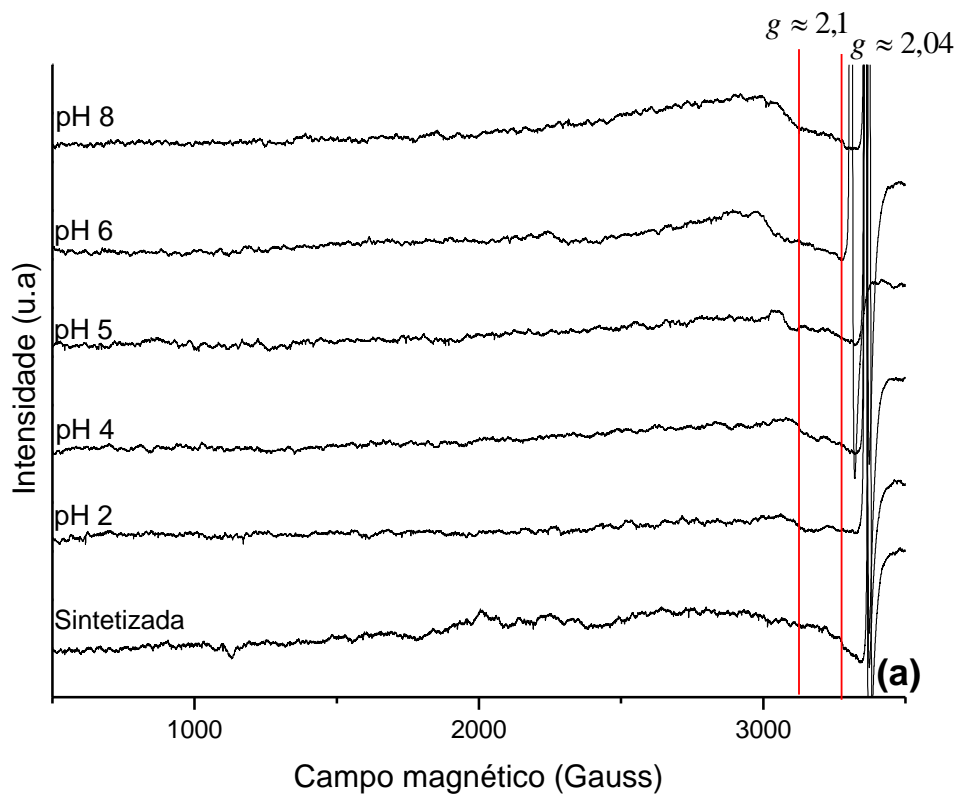
A Figura 18 mostra os espectros de EPR de goethita sintetizados, e adsorvidas com glifosato em diferentes valores de pH. Para goethita sintetizado com água destilada, o espectro EPR mostrou uma pequena linha de ressonância a $g \approx 2,02$ (Fig. 10a). Este resultado de g para a goethita sintetizado foram encontrados na maioria dos espectros do mineral e foram atribuídos a defeitos nos centros dos octaedros de ferro-oxigênio em goethita e se assemelha ao obtido por Siqueira et al 2011. Os resultados apresentados na Figura 18, compartilhados com a análise dos resultados de FTIR, (Figura 5) de difração de raios X (Figura 4) confirmam que há síntese do composto goethita.

Na Figura 18 foi observado que o aumento do pH do mineral intensifica e se faz mais presente a linha de ressonância $g=2,1$. A partir desse resultado foi possível inferir que o aumento do pH causou a ordenação dos cristais de goethita com possível eliminação dos defeitos, além de provocar o aumento da ressonância ferromagnética dos íons Fe^{3+} no oxihidróxido. (CARBONE, 2005).

A Figura 18b mostra os espectros das amostras de goethita na qual foi adsorvido glifosato em diferentes pHs. Os espectros EPR do mineral adsorvido com glifosato não apresentam diferença significativa quando os valores de pH estão abaixo de 6,0. Apesar de que no pH 8,0 ocorre o aparecimento de linha de ressonância, $g=2,4$, essa linha foi atribuída a concentrações de Fe^{3+} que sofreram alterações na nuvem eletrônica, causando modificações na estrutura cristalina. Esses desvios da linha de ressonância foram relatados por Jung e colaboradores em 1998 em que ele observou o deslocamento de linhas quando ocorria a adsorção de Cobre em Kaolinita.

A goethita adsorvida com diferentes concentrações de glifosato em $pH=5,00$ apresentaram linha de ressonância deslocada quando a concentração de glifosato foi de $124,2 \mu\text{mol mL}^{-1}$, $g \approx 2,4$ (Fig. 11.c). Esta linha de ressonância foi atribuída as interações entre Fe^{3+} e seus vizinhos (O^{2-} , HO^-) presentes na estrutura cristalina. Os íons glifosato presentes em solução são adsorvidos e ocluídos pela estrutura da goethita com capacidade para distorcer a nuvem eletrônica do ferro. (SIQUEIRA, 2011) A adsorção causa alterações na estrutura do oxihidróxido provocando a distorção da estrutura octaédrica de Fe^{3+} transformando as

características paramagnéticas ou ferromagnéticas. Assim, o deslocamento de $g \approx 2,1$ para 2,4 foi atribuído às interações entre Fe^{3+} e a molécula de glifosato.



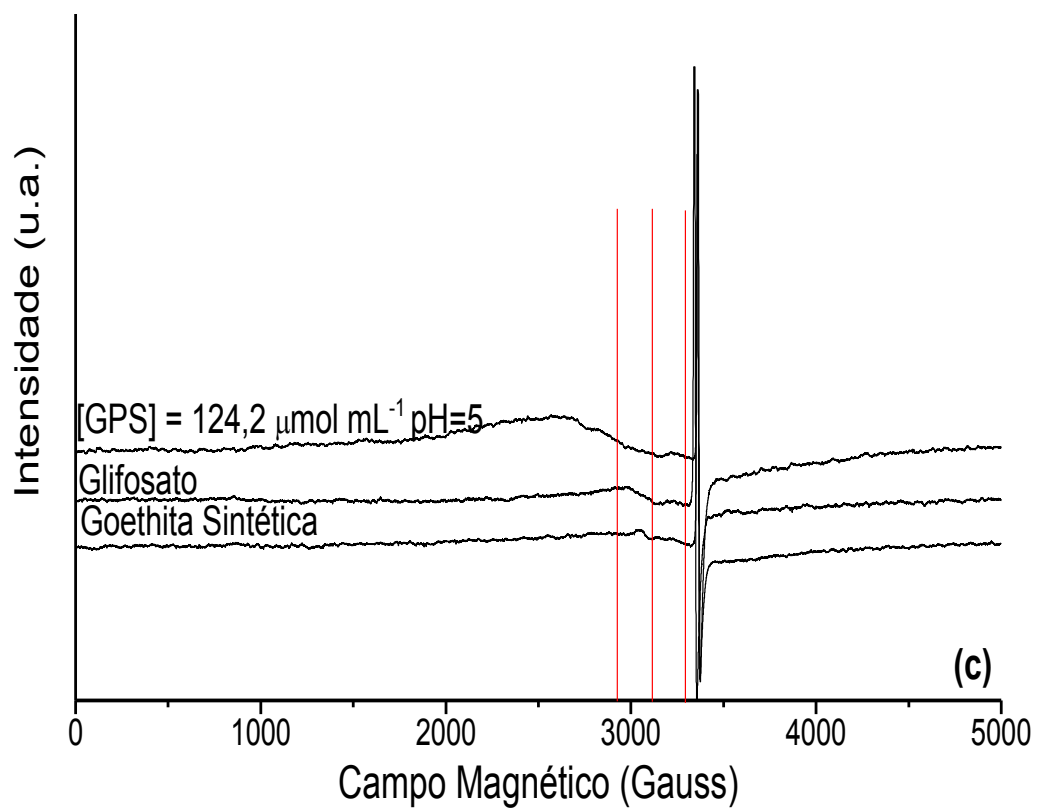


Figura 18. Espectroscopia EPR para amostras de Goethita em diferentes (a) pHs, (b) pHs adsorvidos com [Glifosato]= 59,1 μmol mL⁻¹ e (c) concentrações de glifosato em pH=5,00.

3.2 GOETHITA MODIFICADA COM CISTEÍNA

3.2.1 Caracterização da Goethita Modificada com Cisteína.

O difratograma (Figura 19) do material sintetizado foi comparado com a referência goethita, código 00-002-0272. (Cornell e Schwertmann, 2006) Além dos planos basais da goethita, o difratograma tem novos planos mostrando que há modificação na formação de goethita e possivelmente a presença de um novo material devido à presença de cisteína na síntese mineral. O espectro infravermelho confirma a presença de goethita e cisteína (Figura 20) , esta evidência só foi confirmada após o tratamento dos dados das deconvoluções do espectro de 650 a 950 cm^{-1} . Na Figura 20, o espectro mostra as bandas características do mineral goethita, torção de 634 cm^{-1} da ligação Fe-O, características da banda de 794 cm^{-1} da deformação angular fora do plano da ligação do grupo hidroxila, OH, em 896 cm^{-1} a deformação angular no plano do grupo OH. (SCHWERTMANN, 2003). A deconvolução mostra bandas referentes a presença de cisteína no composto, a banda em 664 cm^{-1} foi atribuída a deformação angular da ligação C-S. Na banda em 726 cm^{-1} foi atribuído o estiramento assimétrico da ligação C-S. (PAWLUKOJĆ et al., 2005)

O valor do ponto de carga zero, pH_{PCZ} , da goethita sintetizada foi determinado $5,37 \pm 0,35$. Comparando-se com a literatura 5,07, o resultado apresenta valor satisfatório para goethita. (CARNEIRO, 2013) No outro capítulo mostramos que a goethita sintetizada tem o $\text{pH}_{\text{PCZ}}=8,45$, o valor difere muito da goethita modificada. A cisteína possivelmente modificou as cargas superficiais da goethita e promoveu o aumento de cargas negativas e conseqüentemente deslocou o equilíbrio.

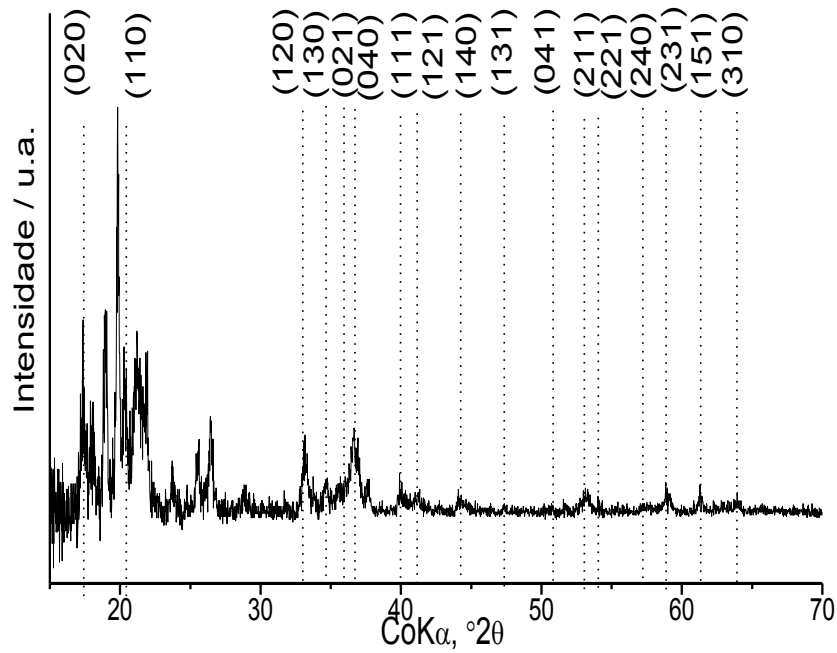


Figura 19. Difratoograma de raios-X para a goethita modificada sintetizada.

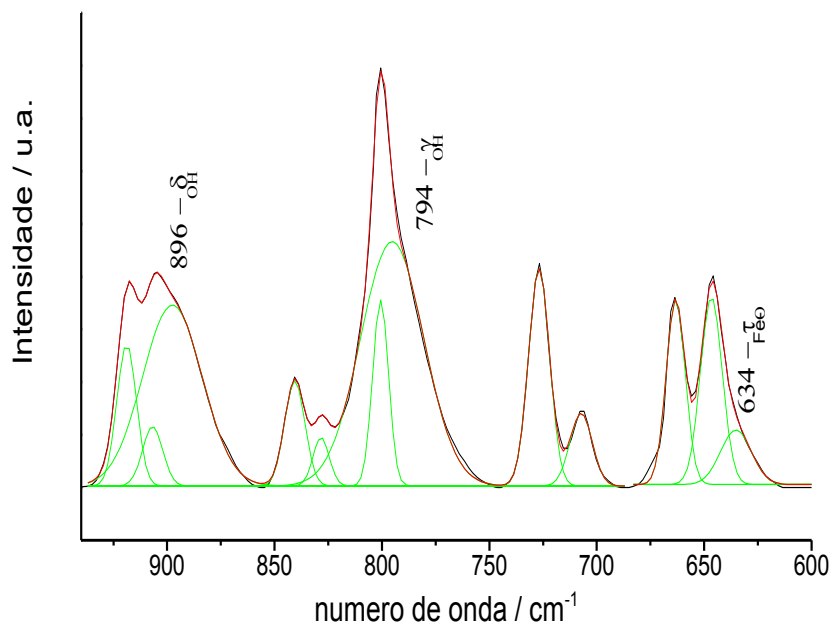


Figura 20. Deconvolução do espectro em infravermelho da goethita modificada sintetizada. A deconvolução das bandas goethita modificada com cisteína foi realizada de 600 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} . Os melhores ajustes foram obtidos com 12 bandas ($r^2 = 0,9984$) no programa Origin 8.0.

3.2.2 Área da Superfície

Segundo Cornell e Schwertmann 2006, a área de superfície das goethitas sintéticas variam de 8 a 200 m² g⁻¹ e a goethita do solo varia de 20 a 200 m² g⁻¹. A área superficial das goethitas sintéticas depende do método usado para sintetizá-los. (BARJA et al., 2005) A área superficial desta goethita modificada sem preparação adicional foi de 49,96 m² g⁻¹, e essa área está na mesma faixa (40 m² g⁻¹ a 60 m² g⁻¹) medida por outros autores (DAY et al., 1997; WAIMAM et al., 2013; SHEALS et al., 2002). Ao ser comparada com a goethita sintetizada no capítulo 1, pode-se verificar que houve mudança na área superficial, 44,9 para 49,6 m² g⁻¹, e volume do poro, 0,405 para 0,444 cm³ g⁻¹, mas o tamanho do poro não sofreu modificação significativa.

A adsorção do glifosato na goethita alterou apenas a área de superfície do material. O tamanho e o volume do poro sofreram pequenas alterações (Tabela 11), esses resultados são provavelmente devido a alta cristalinidade do material sintetizado, como mostrado pelo difratograma de raios-X (Figura 19) e espectro infravermelho (Figura 20), que dificulta a adsorção de glifosato nos poros.

Tabela 11. Resultados da adsorção / dessorção de N₂ a 77K em goethita (análise de superfície BET)

Método aplicado	^Δ goethita modificada	^{ΔΔ} goethita modificada + glifosato
BET área superficial (m ² g ⁻¹)	49,6	52,3
BJH volume do poro (cm ³ g ⁻¹)	0,444	0,457
DH volume do poro (cm ³ g ⁻¹)	0,433	0,471
BJH tamanho do poro (nm)*	14,2	13,9
DH tamanho do poro (nm)*	14,2	14,1

*Raio de poro, ^Δgoethita modificada usada como sintetizada, ^{ΔΔ}goethita modificada mais 591 μmol de glifosato dissolvido em 10 mL de NaCl 0,10 mol L⁻¹ a pH = 5,0. Os resultados foram uma média de dois experimentos. BET = Brunauer-Emmett-Teller, BJH = Barrett-Joyner-Halenda, DH = Dollimore-Heal.

3.2.3 pH no Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} da goethite sintética modificada sem tratamento adicional foi de $5,37 \pm 0,16$ (Tabela 12). Esse valor difere da goethita sintetizada do capítulo 1, pH_{PCZ} = 8,45. Comparado com a literatura 5,07, o resultado apresenta um valor satisfatório para goethita modificada com cisteína. (CARNEIRO et. Al., 2013).

Neste estudo, após a agitação de goethita com solução de cloreto de sódio ($0,010 \text{ mol L}^{-1}$), uma diminuição no pH_{PCZ} foi estatisticamente diferente do valor de pH_{PCZ} da goethita modificada sem tratamento adicional (Tabela 12, $p < 0,05$). Essa diferença nos valores de pH_{PCZ} sugere que os Cl⁻ ions são adsorvidos nos locais de carga positiva da goethita, fazendo com que seu pH_{PCZ} diminua. No entanto, uma redução adicional no pH_{PCZ} não ocorreu após mistura de goethita com $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de sódio (Tabela 12, $p > 0,05$), sendo 10 vezes mais concentrada que a solução anterior (Tabela 12). Esses dados, nos quais o pH_{PCZ} não diminui consideravelmente após a adição de íons cloreto, são explicados pela possível formação de pares iônicos. Ou seja, dois íons polivalentes combinados ou a interação de um íon monovalente com outro íon polivalente é comum nesse tipo de adsorção (Bearman, 2004); entretanto, a formação de pares iônicos entre dois íons monovalentes também pode ocorrer (Johnson e Pytkowicz, 1979; Degreève, 2000). Segundo Johnson e Pytkowicz (1979) e Degreève e da Silva (2000), soluções com altas concentrações de cloreto de sódio contêm cerca de 10% dos íons presentes como pares iônicos de cloreto de sódio. As soluções utilizadas neste trabalho são muito concentradas e possivelmente íons Na⁺ e Cl⁻ foram adsorvidos em goethita na forma de pares iônicos e portanto sem modificação em pH_{PCZ} (Tabela 12).

Após a adsorção do glifosato ($17,7 \text{ } \mu\text{mol}$) em goethita, houve diminuição do pH_{PCZ} (Tabela 12, $p < 0,05$) na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de sódio. Na alta concentração de glifosato ($124,2 \text{ } \mu\text{mol}$) a diminuição do pH_{PCZ} também ocorreu quando comparada às amostras sem glifosato ou glifosato na concentração de $17,7 \text{ } \mu\text{mol}$ (Tabela 12, $p < 0,05$).

Tabela 12. Efeito das concentrações de cloreto de sódio e glifosato no pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

[NaCl]/ mol L ⁻¹	pH_{PCZ}			
	Glifosato / μmol			
	0	17,7	59,1	124,2
0	5,37 ± 0,16aA	4,98 ± 0,13aB	4,83 ± 0,18 aB	4,71 ± 0,21aB
0,01	5,01 ± 0,15 bA	4,71 ± 0,22 bA	4,34 ± 0,12 bB	4,32 ± 0,17bB
0,1	4,77 ± 0,25 bA	4,54 ± 0,29 bAB	4,13 ± 0,25 bBC	4,02 ± 0,24bC

Os resultados do pH_{PCZ} são apresentados como média ± desvio padrão. Para as colunas, as médias com letras minúsculas distintas são estatisticamente diferentes umas das outras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Para as linhas, as médias com letras maiúsculas distintas são estatisticamente diferentes entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). O número de conjuntos eram dois com três amostras de cada conjunto.

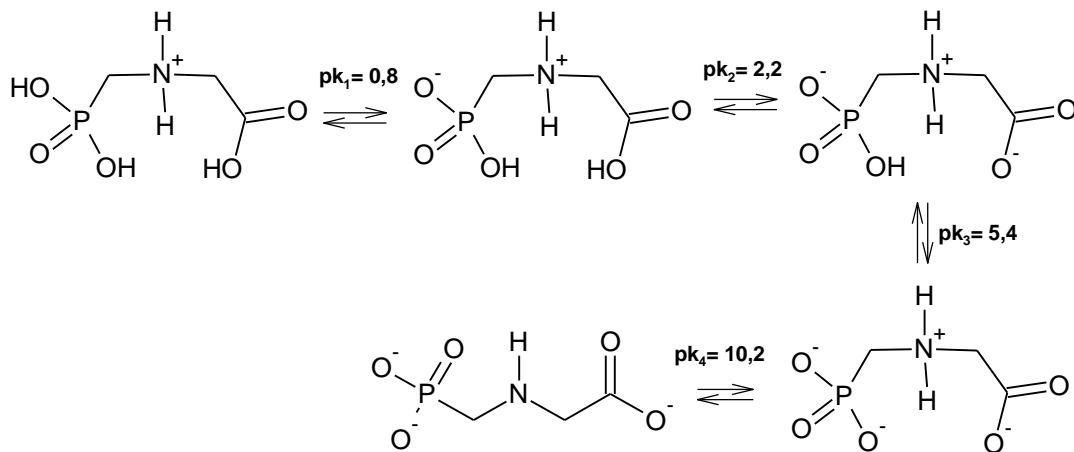


Figura 21. Dissociação do glifosato de acordo com seu comportamento Zwitteriônico. (AMARANTE, 2002)

Os experimentos foram realizados em $\text{pH} = 5,0$, no qual nesse pH há desprotonação da molécula de glifosato, onde o glifosato terá uma carga negativa no grupo fosfato, na carboxila, e uma carga positiva no grupo amina (Figura 21). Como o pH das soluções são aproximadamente iguais a 5,0, espera-se que a maioria das moléculas de glifosato tenham duas cargas negativas no grupo fosfato (Figura 21). Deve notar-se que o grupo fosfato do glifosato tem elevada afinidade para cargas variáveis, por exemplo, as presentes no aluminol (AlOH^+) e no ferrol (FeOH^+), estes grupos funcionais superficiais formam complexos de esfera interna. Espera-se que a interação entre o glifosato e a goethita ocorra através do grupo fosfato. Mas também os grupos amina estão envolvidos nessa interação (Tabela 17). Assim, a diminuição

do pH_{pzc} é esperada, uma vez que a adsorção do glifosato aumenta o número de cargas negativas na superfície da goethita (Tabela 12). Interações similares de glifosato com metais contidos nos minerais foram observadas por outros autores (BARJA e dos SANTOS 2005; de SANTANA et al. 2006; da CRUZ et al 2007).

3.2.4 Efeito da Concentração de Cloreto de Sódio na Adsorção de Glifosato em Goethita Modificada

O estudo da adsorção de diferentes concentrações de glifosato, 17,7; 59,1; e 124,2 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ em goethita com soluções de concentrações de cloreto de sódio a 0,01; 0,1; 0,2; 0,5 mol L^{-1} são mostrados na Tabela 13. Quando são comparados os valores adsorvidos na concentração de 17,7 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ de glifosato as soluções com 0,2 mol L^{-1} de cloreto de sódio são estatisticamente iguais as concentrações 0,1 e 0,5 mol L^{-1} (Tabela 13, $p > 0,05$).

Para valores acima de concentrações 17,7 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ existe diferença estatística entre os valores obtidos ($p < 0,05$), sendo que, com o aumento da concentração de NaCl ocorre diminuição da adsorção de glifosato nas duas concentrações. A diminuição da adsorção decorre do aumento na concentração de íons em solução, o aumento na quantidade de íons cloreto provoca a competição entre as moléculas de glifosato e o cloreto na ocupação de sítios da goethita, que resulta na menor adsorção de glifosato pela goethita. (BARJA, 2005). Desse modo, solos menos salinos promovem maior retenção das moléculas de glifosato pelos minerais. Sendo necessário aumentar a quantidade de herbicida aplicado na cultura para surtir o mesmo efeito na vegetação. (HANCE, 1976)

Tabela 13 Efeito das concentrações de cloreto de sódio na adsorção de glifosato em goethita modificada com cisteína

glifosato / μmol	[NaCl] / mol L^{-1}			
	0,01	0,1	0,2	0,5
17,7	8,510 \pm 0,248 A (5,41 – 5,72)	7,478 \pm 0,184 B (5,27 – 5,54)	6,739 \pm 0,142 BC (5,01 – 5,31)	6,408 \pm 0,118 C (5,05 – 5,30)
	59,1	36,83 \pm 0,087 A (5,15 – 5,20)	35,74 \pm 0,375 B (5,25 – 5,42)	35,49 \pm 0,166 C (4,78 – 5,25)
124,2		73,02 \pm 0,146 A (4,91 – 5,27)	72,53 \pm 0,152 B (4,90 – 5,20)	70,00 \pm 0,248 C (4,60 – 5,07)

Para as colunas, as médias com letras minúsculas distintas são estatisticamente diferentes umas das outras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Para as linhas, as médias com letras maiúsculas distintas são estatisticamente diferentes entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Entre parênteses são mostrados os intervalos de pH após a adsorção. Os testes de adsorção foram feitos com 60 mg de goethita em pH 5,0.

3.2.5 Efeito do pH na Adsorção de Glifosato em Goethita Modificada

O comportamento zwitteriônico da molécula de glifosato provoca diferentes distribuições de carga na molécula, uma vez que é alterado o pH da solução, tornando importante o estudo da adsorção do glifosato em goethita nas soluções com diferentes pHs. As quantidades de glifosato, em μmol , adsorvido na goethita modificada por cisteína em diferentes pHs é mostrada na Tabela 14. Em todos os pHs estudados, tanto para a concentração de 0,01 quanto para 0,1 mol L^{-1} de NaCl, os resultados mostram que as adsorções são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$).

À medida que a solução se torna mais alcalina, a adsorção do glifosato diminui, sugerindo que essa relação pode ser influenciada pelo valor do pH_{PCZ} na goethita modificada, 5,37. Este efeito se estendeu ao adsorbente e adsorbato, sendo que as adsorções são realizadas com ligações ou interações eletrostáticas. Assim, para interações eletrostáticas, em soluções de $\text{pH} > 2,2$ a molécula de glifosato está carregada negativamente, a maior concentração de íons hidroxila em solução promove a remoção do hidrogênio ligado ao oxigênio do grupo carboxílico, modificando a carga de oxigênio.

Tabela 14. Efeito do pH e da concentração de cloreto de sódio na adsorção de glifosato em goethita modificada com cisteína.

pH	[NaCl]/ mol L^{-1}			
	0,01		0,1	
	Quantidade adsorvida / μmol	pH	Quantidade adsorvida / μmol	pH
2.0	55,12 \pm 0,421 a, A	(2,10-2,21)	52,56 \pm 0,340 a, B	(2,11-2,24)
4.0	45,30 \pm 0,771 b, A	(4,20-4,37)	40,49 \pm 0,578 b, B	(4,25-4,32)
6.0	37,74 \pm 1,01 c, A	(6,01-6,41)	35,19 \pm 0,738 c, B	(6,02-6,20)
8.0	34,09 \pm 0,596 d, A	(8,13-8,48)	28,44 \pm 0,572 d, B	(8,05-8,35)

Os resultados da adsorção em μmol são mostrados como média \pm desvio padrão. O número de conjuntos foi quatro com três amostras de cada conjunto. Para as colunas, as médias com letras minúsculas são distintas estatisticamente diferentes umas das outras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Para as linhas, as médias com letras maiúsculas distintas são estatisticamente diferentes umas das outras pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Entre parênteses são mostrados os intervalos de pH após a adsorção. A concentração inicial de GLIFOSATO foi de 59,1 μmol em goethita de 60 mg.

Outro participante da adsorção, a goethita modificada, quando com $\text{pH} < 5,37$ está com sua superfície positivamente carregada, e acima de carga negativa. Assim, nos pHs 2,00 e 4,00 existem cargas opostas no adsorvato glifosato e adsorvente goethita modificada de forma a facilitar a interação entre a molécula de glifosato e a goethita modificada, promovendo maior adsorção.

3.2.6 Isotermas de Adsorção

Os procedimentos descritos na seção 2.2.1 foram utilizados para avaliar o tipo de adsorção entre glifosato e goethita modificada com cisteína, e foram realizadas adsorções com concentração de cloreto de sódio 0,1 e 0,01 mol L⁻¹. Neste estudo, usamos diferentes isotermas para analisar o comportamento da adsorção do glifosato em goethita modificada, usando equações não lineares de Langmuir (Langmuir, 1916), Freundlich (Freundlich 1906), Dubinin-Radushkevich (Dubinin e Radushkevich, 1947), Tempkin (Tempkin e Pyzhev, 1940), Toth (Toth, 1971), Koble-Corrigan (Koble e Corrigan, 1952), Flory-Huggins (Horsfall e Spiff 2005), Hill (Hill, 1910), Redlich-Peterson (Redlich e Peterson, 1959), Khan (Khan, Atallah e Al-Haddad, 1997), Sips (Sips, 1948). No qual apenas os modelos Sips e Khan apresentaram valores de regressão não linear satisfatórios, mostrados na Figura 22 e Tabela 15.

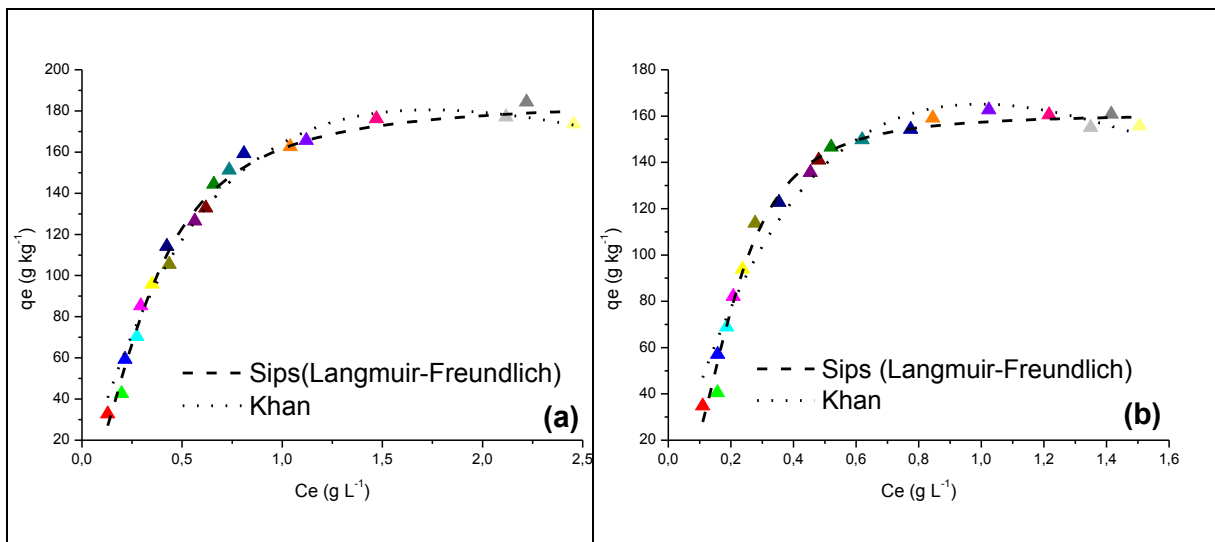


Figura 22. (a) Isotermas de Sips e Khan de NaCl 0,01 mol L⁻¹ (b) Isotermas de Sips e Khan de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

As isotermas analíticas mais utilizadas para modelagem da adsorção de compostos orgânicos bioabsorventes em sistemas aquosos são: isoterma de Langmuir (Gong et al., 2008; Oei et al., 2009; Hamzeh et al., 2012; Somasekhara et al. al., 2012) e isoterma de Freundlich (Lakshmi et al., 2009; Sajab et al., 2013; Gautam et al., 2013; Pua et al., 2013). Outro modelo isotérmico engloba as isotermas de Langmuir e Freundlich simultaneamente, desenvolvido por Robert Sips. Este modelo isotérmico híbrido ficou conhecido como a equação de Sips, sendo adequada para modelar efeitos de adsorção dependentes do pH. (Nahm et al., 1977; Sips, 1948; Sips,

1950) Em particular para este estudo, onde existem diferentes espécies iônicas de glifosato quando em pH = 5,0. Uma das formas gerais do modelo isotérmico Sips (Langmuir-Freundlich) para adsorção (Ho, 2002) está representada na equação 2:

$$q_e = \frac{q_{sat}(K_a C_e)^n}{(K_a C_e)^n + 1} \quad (2)$$

onde q_{sat} é a capacidade máxima de adsorção (g kg^{-1}), K_a ; constante de equilíbrio Sips (L mg^{-1}) e n expoente da isoterma Sips.

O modelo de Khan sugere uma isoterma generalizada para a adsorção de bi-soluto a partir de solução aquosa diluída. A adequação da correlação representada na equação 3 tem uma característica única, cobrindo ambas as extremidades da isoterma de Langmuir e Freundlich. A presença de glifosato, cloreto de sódio e cisteína em solução torna a equação adequada para o estudo de adsorção de glifosato em goethita modificada. A equação generalizada para a isoterma de adsorção no modelo Khan (Khan et al., 1997):

$$q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{n_K}} \quad (3)$$

onde q_s é a capacidade de saturação da isoterma teórica (g kg^{-1}), b_K é a constante do modelo isotérmico de Khan, n_K é o expoente do modelo de Khan. Quando n_K é igual a unidade, a equação 3 reduz a isoterma de Langmuir. Esta equação de valor elevado de C_e reduz à isoterma de Freundlich. A Tabela 16 mostra a correlação entre os resultados de adsorção com o modelo de Sips e Khan nas concentrações de cloreto de sódio 0,01 e 0,1 mol L^{-1} em pH = 5,0. O valor de pH = 5,0 foi escolhido, pois é um valor normalmente encontrado no pH do solo, embora para a agricultura o pH ideal esteja entre 5,5 e 7,0 (Amado et al., 2007).

Os resultados obtidos nos modelos Sips e Khan mostram regressão não linear satisfatória, 0,9893 a 0,9884 e 0,9788 a 0,9605. A adsorção de glifosato em goethita modificada na presença de íons tem comportamento simultâneo de adsorção em monocamadas (Langmuir) e em diferentes locais de adsorção com a mesma energia (Freundlich). Hall e colaboradores (1966) relataram que os valores de K_a são usados no parâmetro de equilíbrio, $R = 1 / (1 + K_a)$, quando $R = 0$ o equilíbrio é irreversível, quando $0 < R < 1$ é favorável. Nas duas concentrações de NaCl, 0,01 e 0,01 mol L^{-1} , R está entre 0 e 1, com equilíbrio favorável. No entanto, quanto maior o K_a , maior o R tende para zero, aumentando o comportamento de irreversibilidade. Este comportamento concorda com a pequena dessorção do glifosato adsorvido na goethita modificada (Hall, 1966). O q_{sat} apresenta um maior valor na concentração de

NaCl 0,01 mol L⁻¹, além de evidências de que os íons cloreto promovem a diferença na adsorção do glifosato. Os valores de n nas duas concentrações de NaCl são significativos e confirmam a alta energia envolvida na adsorção do glifosato com goethita.

Tabela 15. Parâmetros das isotermas de Sips (Langmuir- Freundlich) e Khan.

Modelos de Isotermas	Parametros	[NaCl] / mol L ⁻¹	
		0,01	0,1
Sips (Langmuir- Freundlich) $q_e = \frac{q_s(K_a C_e)^n}{(K_a C_e)^n + 1}$	$K_a (L\ mg^{-1})$	6,918	45,344
	$q_s (g\ kg^{-1})$	185,095	164,192
	$n (u. a)$	1,8010	2,431
	r^2	0,9893	0,9884
Khan $q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{n_K}}$	$q_s (g\ kg^{-1})$	121,81	320,84
	$n_K (u. a)$	2,998	7,652
	$b_K (u. a)$	0,2887	0,1512
	r^2	0,9788	0,9605

Os resultados dos coeficientes são apresentados como média. O número de conjuntos foi de 4 para cada média. As soluções foram agitadas durante 24 h à temperatura ambiente, a pH 5,0 com 60 mg de goethita.

A correlação satisfatória do modelo de Khan, usado para a adsorção bi-soluto, vem da presença de outras espécies: íons cloreto e sódio, cisteína e a maneira pela qual o glifosato é adsorvido em goethita por diferentes grupos funcionais (Varank et al., 2011; Ayawei et al., 2017), esses fatores contribuem ou dificultam a adsorção. Os valores de q_s em solução 0,01 mol L⁻¹ NaCl são teóricos esses valores são próximos ao valor de q_{sat} . Em 0,1 mol L⁻¹ NaCl, o parâmetro q_s tem o dobro do valor de q_{sat} , este dado se deve à soma de todos os adsorventes, previstos no modelo de Khan, assim, afirma-se que há a presença de outras espécies adsorventes, provavelmente os íons cloreto. O n_K é maior em 0,1 mol L⁻¹, segundo o modelo deve-se a maior energia na adsorção de glifosato. Energia capaz de impedir a dessorção do glifosato adsorvido na goethita modificada e concorda com os dados obtidos na dessorção do glifosato.

3.2.7 Dessorção de Glifosato em Goethita Modificada

O estudo de dessorção do glifosato adsorvido em goethita modificada com cisteína foi realizado com três reagentes extratores, água ultrapura, CaCl₂ e Mehlich-1. Na Tabela 16 são mostrados os valores de quantidade de glifosato, em µmol e porcentagem dessorvida (quantidade dessorvida / quantidade adsorvida). O número de conjuntos de dessorção foi três com três amostras de cada conjunto, com quantidades iniciais de glifosato 17,7; 59,1; e 124,2 µmol L⁻¹. Os resultados obtidos na dessorção dos reagentes extratores água e CaCl₂ são estatisticamente semelhantes (p > 0,05). Portanto, é considerado o mesmo tipo de extração para ambos os casos, ou seja, uma extração de complexos de esferas externas. A dessorção com estes dois reagentes teve extrações de 13,2 a 15,2% para glifosato adsorvido em goethita modificada por cisteína.

Tabela 16. Efeito da concentração de glifosato e pH na extração de glifosato por diferentes extratores.

Reagente extrator	*Massa inicial de glifosato / µmol			
	8.51	36.8	73.0	
Massa de glifosato extraída / µmol				
Água	1.29 ± 0.22	5.12 ± 0.15	9.81 ± 0.21	
% dessorvida	15.2 a	13.9 a	13.5 a	
CaCl ₂	1.12 ± 0.13	5.47 ± 0.32	10.6 ± 0.44	
% dessorvida	13.2 a	14.8 a	14.6 a	
Mehlich	1.91 ± 0.31	8.43 ± 0.38	15.7 ± 0.64	
% dessorvida	22.4 b	22.9 b	21.6 b	
Reagente extrator	Amostra de Ph			
	2.0	4.0	6.0	8.0
Massa inicial de glifosato / µmol				
55.1 45.3 37.7 34.1				
Massa de glifosato extraída / µmol				
Água	9.71 ± 0.53	7.31 ± 0.63	5.32 ± 0.51	4.52 ± 0.41
% dessorvida	17.6 a A	16.1 a B	14.1 a C	13.12 a D
CaCl ₂	8.67 ± 0.62	7.56 ± 0.90	5.49 ± 0.47	4.73 ± 0.48
% dessorvida	15.7 a A	16.6 a A	14.5 a B	13.9 a C
Mehlich	12.4 ± 0.63	10.5 ± 0.61	7.34 ± 0.39	6.31 ± 0.45
% dessorvida	22.5 b A	23.2 b B	19.5 b C	18.5 b D

Os resultados de dessorção em µmol são mostrados como média ± desvio padrão. O número de conjuntos para cada média foi 3. * pH inicial 5,0. Letras minúsculas em colunas e letras maiúsculas em linhas significa que os resultados foram estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey a 5% de erro.

Entre os três extratores, o reagente Mehlich foi o mais efetivo na remoção de moléculas de glifosato adsorvido, com maior porcentagem extraída, de 21,6 a 22,4%. Esta pequena porcentagem de glifosato desorvido mostra que o extrator de Melich-1 não foi suficientemente forte para quebrar as ligações entre o glifosato e o composto de goethita modificado por cisteína embora seja conhecido por promover a extração de moléculas complexadas em esfera externa e interna. Enquanto o reagente de CaCl_2 remove moléculas nos complexos de esferas externas, o Mehlich extrai moléculas de esferas internas e externas. (Sposito, 2008). A diferença entre os extratores foi de aproximadamente 8% de glifosato, então este deve ser o número de moléculas no complexo de esfera interna que foram desorvidas.

Na mesma Tabela 16, os valores de glifosato, μmol , são desorvidos em diferentes pHs. Neste experimento foram realizadas três desorções, cada uma com três conjuntos de três amostras cada, com quantidades iniciais de glifosato de $59,1 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 2,0, 4,0, 6,0 e 8,0. Os valores obtidos na desorção para água dos reagentes extratores e CaCl_2 são estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$). A desorção com estes dois reagentes teve extrações de 13,1 a 22,5% de glifosato adsorvido em goethita modificada. Estas diferenças entre a porcentagem máxima de desorção mostrada na Tabela 16 são o resultado da diferença no pH da solução. Os valores extraídos para os pHs estudados são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$), exceto para amostras em pH 2,0 e 4,0 utilizando o extrator CaCl_2 . Os valores da Tabela 16 indicam que o aumento do pH diminui a desorção de glifosato da goethita. Esse comportamento está relacionado a maior interação da molécula no composto quando em pHs mais alcalinos, mas ao consultar a Tabela 14 é possível verificar que em soluções mais alcalinas há menor adsorção de glifosato na goethita modificada. Dessa maneira, um comportamento que não condiz com os resultados obtidos. A Tabela 16 mostra que a diferença entre o extrator de reagente CaCl_2 e Mehlich diminuiu de aproximadamente 5,0 para 4,6% em pH 6,0 e 8,0. Isso ocorre porque existe uma interação maior da esfera interna em pHs mais ácidos, promovendo mudanças significativas nos valores de desorção.

Artigos anteriores relatam altas porcentagens de desorção de glifosato quando adsorvidos em goethita sem a presença de cisteína (Waimam et al., 2013). Assim, a molécula de cisteína desempenha um papel fundamental na desorção do glifosato adsorvido, uma vez que impede a saída da molécula de glifosato. Esta característica tem importância ambiental a ser utilizada na remediação

de solos contaminados com glifosato. Ao aplicar o composto sintetizado no solo, a interação glifosato / goethita modificada será de difícil remoção, dificultando a mobilidade do glifosato no solo, impedindo contaminações de rios, lagos e lençóis freáticos.

3.2.8 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR) em Goethita Modificada

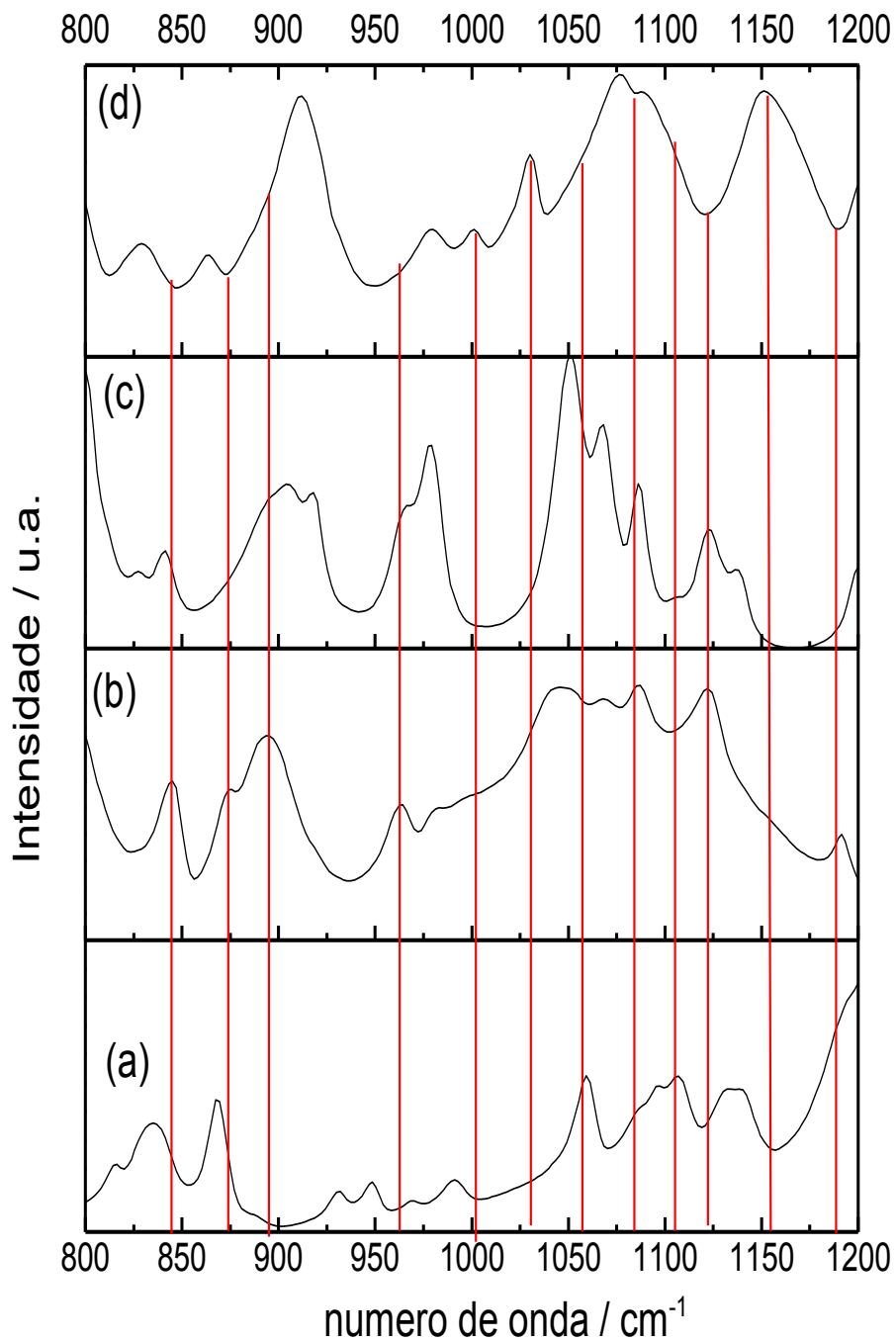
Duas regiões, 800 a 1200 e 1300 a 1650 cm^{-1} , glifosato adsorvido em goethita-cisteína (Figura 23b), goethita-cisteína (Figura 23c), glifosato (Figura 23a) e cisteína (Figura 23d) foram analisados. Na Figura 24, foram desenhadas linhas em que foram feitas comparações entre as bandas dos quatro espectros das substâncias, essas bandas têm papel importante na adsorção de glifosato em goethita modificada. Para uma melhor análise do mecanismo de adsorção do glifosato em goethita-cisteína foi realizada a deconvolução das bandas da Figura 23b, sendo as atribuições das bandas deconvolidas apresentadas na Tabela 17.

Ao analisarmos as bandas deconvoluídas na região de 800 a 1200 cm^{-1} , quando comparado os espectros da Figura 23, a banda a 844 cm^{-1} (Figura 24a) aparece em glifosato (830 cm^{-1}), cisteína (835 cm^{-1}) e cisteína goethita (840 cm^{-1}). Picollo (1994) atribui esta banda a δ (P-OH), já para Shindo (1965) há uma banda do ν_s (C-C). O deslocamento dessa banda e o aumento de intensidade foi verificado quando se comparou as duas bandas com as bandas sem adsorção do glifosato, então é possível que a interação do glifosato com a goethita modificada possa ter ocorrido pelo grupo fosfato e pela ligação de carbono presente na cisteína. A banda a 876 cm^{-1} está deslocada em cisteína (862 cm^{-1}) e glifosato (865 cm^{-1}), essa banda é resultado da soma da interação dos grupos ν_s (CC) presentes na cisteína e δ (COH) presente no glifosato. Shindo 1965 relata que o deslocamento da banda δ (CH_2) ocorreu por causa da complexação da cisteína com elemento metálico. Esse deslocamento também ocorreu quando foi analisado a goethita modificada com cisteína, o que pode ser atribuído a forte interação de goethita com cisteína.

Para Barja 1998, o deslocamento da banda ρ (NH_2) mostra a interação do glifosato com o ferro. Para Barja (1998), Kobylecka (2000), Barja (2005) as bandas de 962 e 994 cm^{-1} mostram a adsorção de glifosato pelo grupo fosfato sendo ν (P-OFe). As bandas 1042 e 1087 cm^{-1} são características da vibração esquelética CCNC.

A existência de duas moléculas participando do processo de adsorção promove o surgimento de diferentes atribuições para a mesma banda, assim como os casos das faixas 1067 e 1101 cm^{-1} atribuídos a ν_s (P = O) + ν_{CC} / ρ (NH_3^+) e ν_{ass} (P-OH) + δ (NH_2), respectivamente. A banda a 1121 cm^{-1} foi atribuída a um deslocamento da banda (NH_3^+) presente na molécula de cisteína, esse deslocamento indica a interação cisteína-goethita na síntese do material. Essa interação pode ser interpretada como

uma complexação do enxofre da cisteína com o ferro da goethita, pois há deslocamentos nas bandas 664 e 726 cm^{-1} , sendo deformação angular e estiramento assimétrico da ligação C-S, respectivamente. Foi realizado a tentativa de quantificação da cisteína após a dessorção com CaCl_2 e Mehlich e não foi encontrado cisteína. Esses resultados mostram que os reagentes extratores não foram suficientes para remoção da cisteína da goethita e que há formação de complexo Goethita-Cisteína.



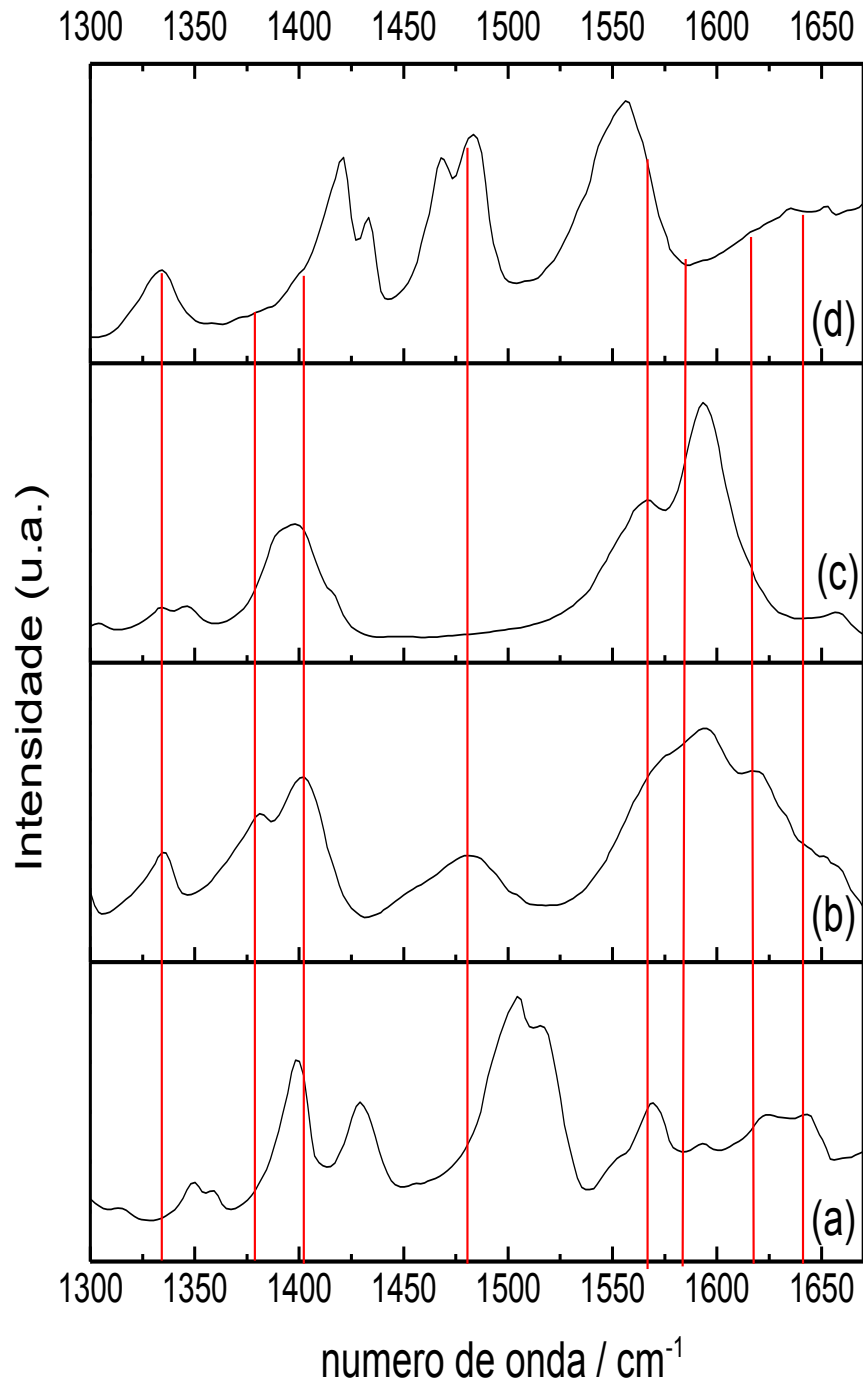


Figura 23. Espectro de infravermelho de amostras liofilizadas (a) cisteína; (b) após a adsorção do glifosato em Goethita-Cisteína; (c) goethita-cisteína; (d) Glifosato a pH 5,0.

Tabela 17. Frequências (cm⁻¹) FTIR amostras dos experimentos de cisteína, glifosato e glifosato-goethita-cis.

Observed/ cm ⁻¹	Koleva, 2010	Pinto, 2010	Shindo, 1965	Piccolo, 1994	Kobylecka, 2000	Barja, 2005	Barja, 1998	Assignments
1652	1654	--	--	--	--	--	--	$\delta_{as}(\text{NH}_3^+)$
1621	1610	1616	--	1610	--	1642	1616	$\delta(^+\text{NH}_2) + \nu_{as}(\text{C}=\text{O})$
1596	1589	1586	1589	--	--	--	1597	$\nu_{as}(\text{P-OH}) + \nu_{as}(\text{COO}^-)$
1577	1575	1543	1575	1557	~1565	--	--	$\delta(^+\text{NH}_2)$
1477	--	--	--	1483	--	1510	--	$\delta(^+\text{NH}_2)$
1404	1397	1393	1404	--	--	--	1403	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1381	1411	--	--	--	--	--	--	$\delta(\text{OH-O})$
1333	1349	--	--	1336	1420-1300	1340	--	$\delta(\text{CH}_2) + \nu_s(\text{C-N})$
1187	1193	--	1180	1170	--	--	1188	$\nu_s(\text{P-OH}) + \rho(\text{NH}_3^+)$
1121	1139	--	1137	--	--	--	--	$\nu_{ass}(\text{NH}_3^+)$
1101	--	--	1095	--	--	1095	1082	$\nu_{as}(\text{P-OH}) + \tau(\text{NH}_2)$
1087	--	--	--	1081	--	1079	--	CNCvibração esqueletica
1067	1064	--	1069	1100-1040	1100-960	1060	--	$\nu_s(\text{P}=\text{O}) + \nu_{cc}/\rho(\text{NH}_3^+)$
1042	--	--	1043	1031	1100-960	1031	--	CCNCvibração esqueletica
994	--	--	--	1000	--	991	--	$\nu(\text{POFe})$
962	--	--	--	--	975	982	979	$\nu(\text{P-OFe})$
895	--	--	902	916	--	--	917	$\delta(\text{CH}_2) + \rho(\text{NH}_2)$
876	871	--	865	863	--	--	--	$\delta(\text{COH}) + \nu_s(\text{CC})$
844	821	--	815	830	--	--	--	$\delta(\text{P-OH}) + \nu_s(\text{CC})$

ν = estiramento, ν_a = estiramento assimétrico, ν_s = estiramento simétrico, ρ = “rocking”, τ = “twisting” e δ = deformação angular.

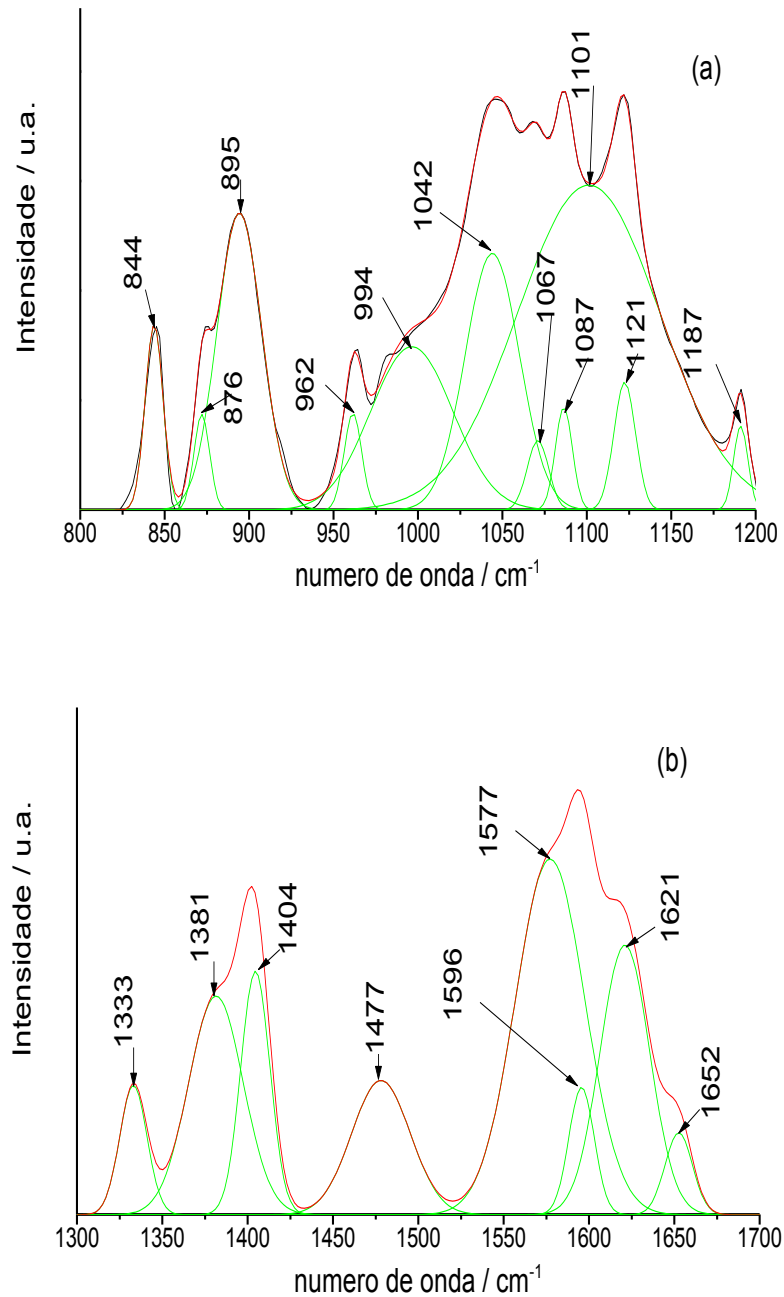


Figura 24. Deconvolução dos espectros de glifosato adsorvido em goethita-cisteína a pH 5,0 e presença de NaCl 0,1 mol L⁻¹ na faixa de (a) 800 a 1200 cm⁻¹, e (b) 1300 a 1700 cm⁻¹. A deconvolução das bandas de glifosato adsorvidas em goethita foi realizada na faixa de 950 cm⁻¹ a 1200 cm⁻¹. Os melhores ajustes foram obtidos com 12 bandas ($r^2 = 0,9984$) para (a) e 8 bandas ($r^2 = 0,9976$) para (b) no programa Origin 8.0.

As bandas obtidas na região de 1300 a 1650 cm^{-1} foram comparadas e atribuídas seguindo a literatura. Koleva et. al. (2010) analisaram a faixa 1333 cm^{-1} e atribuíram os $\nu_s(\text{C-N})$, para essa mesma faixa, Picollo (1994), Kobylecka (2000) e Barja (2005), atribuídos como $\delta(\text{CH}_2)$. Os autores afirmam que os deslocamentos nessas bandas indicam a interação das moléculas com outro composto, seja ferro ou outra molécula presente no adsorbato.

A banda em 1404 cm^{-1} foi atribuída em $\nu_s(\text{COO}^-)$, um grupo existente tanto no glifosato quanto na cisteína. A deformação angular do grupo amina, $\delta(+\text{NH}_2)$, foi atribuída às bandas 1477 e 1577 cm^{-1} , comparando com os valores da literatura é possível observar que a banda a 1477 cm^{-1} aparece apenas para a molécula de glifosato e banda a 1577 cm^{-1} para as duas moléculas. Os deslocamentos da banda mostram que há interação do glifosato com a superfície do material contendo cisteína e goethita, isso é evidenciado ao se comparar os espectros da goetita modificada Figura 23c. com o espectro de material pós-adsorção, Figura 23b.

Outra faixa que comprova a interação do glifosato com a cisteína a 1621 cm^{-1} , nesta banda foi atribuída a $\delta(+\text{NH}_2) + \nu_{\text{ass}}(\text{C}=\text{O})$, isso mostra a importância do grupo amino e carboxílico na interação do glifosato com a goethita modificada. Em 1596 cm^{-1} foram atribuídas duas bandas, $\nu_{\text{ass}}(\text{P-OH})$ para glifosato e $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ para cisteína. A banda 1652 cm^{-1} foi atribuída como $\delta(\text{NH}_3^+)$ presente na cisteína.

3.2.9 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica-EPR

O espectro EPR de goethita modificada com cisteína mostrou uma linha de ressonância fraca em $g \approx 2$ (Figura 25). Quando comparado com goethita sintética, outros autores também obtiveram esse resultado, uma vez que goethita sintética em temperatura ambiente possui características antiferromagnéticas (GUSKOS et. al., 2002; VALEZI et al., 2016). Para materiais antiferromagnéticos, como goethita, as rotações são orientadas ao longo do eixo b, com rotação para cima e para baixo em cadeias de octaedros alternadas - portanto são esperadas pequenas linhas de ressonância. Os espectros de EPR de solução de cloreto de sódio a 0,01 e 0,1 mol L⁻¹ pH 2,0, 4,0, 6,0 ou 8,0 durante 24 horas não apresentaram diferenças entre os espectros de EPR um do outro (Figura não mostrada). Estes espectros foram também semelhantes ao espectro da goethita sintética com uma linha de ressonância em $g \approx 2$.

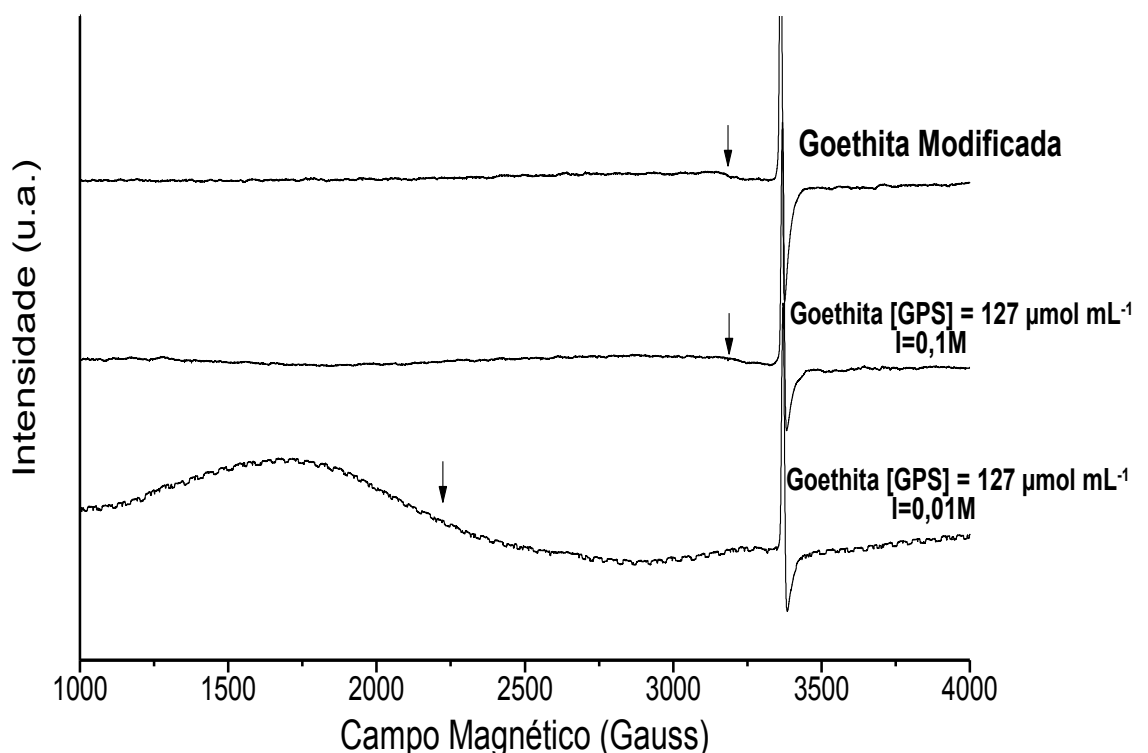


Figura 25. Espectroscopia EPR para amostras de goethita modificada com concentração de 127 $\mu\text{mol mL}^{-1}$ de glifosato em duas concentrações de NaCl no pH=5,00.

Ao analisar os espectros de EPR do sólido após a adsorção do glifosato, verifica-se que além da linha de ressonância em $g \approx 2$, o espectro EPR apresentou outro sinal mais intenso com uma linha de ressonância em $g = 2,5$ (Figura 25) somente na concentração de NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Esta pequena concentração de íons no meio aumenta a possibilidade de adsorção de glifosato, causando a modificação dos sítios de Fe^{3+} . Esses sítios têm simetrias mais baixas que a octaédrica com uma linha de ressonância acima de 2,48. Assim, a distorção na simetria octaédrica foi causada pela interação do glifosato com o goetitha (Fe^{3+}), especificamente a ligação do grupo fosfato ou amina como um complexo monodentado.

4 SIGNIFICADO AMBIENTAL

O principal resultado deste trabalho foi que a água destilada ou o extrator de CaCl_2 desorve até 60% de glifosato de goethita e, utilizando o extrator Mehlich, a desorção pode atingir até 73%. Assim, em solos com alto teor de goethita, o glifosato contaminará facilmente águas subterrâneas ou rios, pois não interage fortemente com esse mineral. Outro problema com a goethita como adsorvente de glifosato é que, nos pHs 2,00; 4,00; 6,00 e 8,00 (Tabela 14), um aumento no teor de sal diminuiu a adsorção de glifosato em goethita. Assim, o glifosato será liberado mais facilmente em solos afetados pelo sal. Deve-se notar que atualmente um aumento no número de áreas com solos afetados pelo sal foi observado. Este aumento deve-se à água de irrigação salina, fertilizantes solúveis, intemperismo das rochas pela chuva e a subida capilar das águas subterrâneas salinas e da água do mar. Assim, os solos com alto teor de goethita serão essencialmente inúteis para adsorção de glifosato, uma vez que serão lavados em rios, lagos e águas subterrâneas.

Ao compararmos os dois compostos sintetizados a água destilada ou CaCl_2 extraiu até 17% do glifosato da goethita modificada utilizando o extrator Mehlich, a desorção alcançou até 22,5%. Assim, o composto modificado pode ser usado para remover o glifosato presente no solo ou conter a contaminação de águas subterrâneas ou rios, devido a forte interação do glifosato com a goethita modificada. Porém, há problemas com adsorção de glifosato em pH 2,0, 4,0, 6,0 e 8,0 (Tabela 13), o aumento do pH e o aumento da concentração de sal diminuiu a adsorção de glifosato em goethita modificada com cisteína. Esse fator contribui para a liberação de glifosato em solos afetados pelo aumento de sal. (AMINI et al., 2016).

5. CONCLUSÃO

Na goethita sintética a água destilada ou CaCl_2 e Mehlich desorveram acima de 60% e 73% de glifosato de goethita, respectivamente. Para a goethita modificada com cisteína a água destilada ou CaCl_2 e Mehlich extraíram 17% e 22,5% de glifosato da goethita modificada, respectivamente.

Em todos os pHs estudados, os dois compostos sintetizados, um aumento no teor de sal diminuiu a adsorção de glifosato. Deve-se notar que um aumento no número de áreas com solos afetados por sal foi observado (AMINI et al. 2016).

Os espectros de FT-IR mostraram que em pH alto, o glifosato interage com goethita e goethita modificada com cisteína formando um complexo monodentado.

Os espectros de EPR mostraram que, em pH alto, uma distorção na simetria octaédrica do ferro pode ser uma evidência da interação do grupo fosfato do glifosato com a goethita e goethita modificada com cisteína.

Os resultados de adsorção na goethita se encaixam melhor em um modelo de isoterma de Freundlich, indicando a presença de pelo menos dois locais de adsorção - um com complexos de esfera externa e outro com complexos de esfera interna. A adsorção de glifosato em goethita modificada obedece a dois modelos isotérmicos. Langmuir-Freundlich, indica a presença de pelo menos dois sítios de adsorção com diferentes energias. E o modelo de Khan usado quando a adsorção envolve dois solutos.

Os resultados dos experimentos cinéticos para goethita indicam os modelos pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. No entanto, o valor de C foi diferente de zero, o que significa que o processo de adsorção não foi controlado apenas por difusão.

Adsorção de glifosato nas goethitas diminuiu o pH_{pzc} . A área superficial e o volume de poros da goethita não se alteraram com a adsorção do glifosato.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- AMADO, T.J.C., CONCEIÇÃO, P.C., BAYER, C., ELTZ, F.L.F. Qualidade do solo avaliada pelo “soil quality kit test” em dois experimentos de longa duração no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 1, p.109-121, 2007.
- AMARANTE, J.R.; O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L.; Desenvolvimento e validação de método de análise de glifosato em grãos de soja. **Quim. Nova**, v. 25, p. 589-594, 2002.
- AMINI, S., GHADIRI, H., CHEN, C. ET AL. Salt-affected soils, reclamation, carbon dynamics, and biochar: a review. **Journal of Soils and Sediments**. v.16, p. 939-953, 2016.
- AMORÓS, L.; ALONSO J. L.; ROMAGUERA S.; CARRASCO, J. M. Assessment of Toxicity of a Glyphosate-Based Formulation Using Bacterial Systems in Lake Water. **Chemosphere**, v. 67, p. 2221, 2007.
- ANADONA, A.; MARTINEZ-LARRANAGA M.R.; MARTINEZ, M.A. CASTELLANO, V.J.; MARTINEZ, M.; MARTIN, M.T.; NOZAL, M.J.; BERNAL, J.L. Toxicokinetics of glyphosate and its metabolite aminomethyl phosphonic acid in rats. **Toxicology Letters**, v. 190, p. 91, 2009.
- ANDERSON, A., TEDEJEDOR-TEDEJEDOR, M.I., STANFORTH, R.R. Influence of aggregation on the uptake kinetics of phosphate by goethite. **Environmental Science and Technology**. v. 19, n. 7, p 632-637, 1985.
- ANTELO, J., AVENA, M., FIOL, S., LÓPEZ, R., & ARCE, F. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite. **Water interface**. v. 285, p. 476-486. 2005.
- ARONSSON, H., ET AL. Leaching of N, P and glyphosate from two soils after herbicide treatment and incorporation of a ryegrass catch crop. **Soil Use Manag.** v. 27, p 54-68. 2011.
- ATKINS, P., & DE PAULA, J. **Physical Chemistry**, 7th edition, Oxford University Press, Oxford. 2002
- AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**. v. 2017, p. 303, 2017.
- BARJA, B.C., & AFONSO, M. S. Aminomethylphosphonic acid and glyphosate adsorption onto goethite: a comparative study. **Environmental Science and Technology**. v. 39, p. 585-592, 2005

- BARJA, B.C., & DOS SANTOS AFONSO, M. An ATR-FTIR study of glyphosate and its Fe (III) complex in aqueous solution. **Environmental Science and Technology**. v. 32, p. 3331-3335, 1998.
- BARJA, B.C., AFONSO, M. S. Aminomethylphosphonic acid and glyphosate adsorption onto goethite: a comparative study. **Environ. Sci. Technol.** V. 39, p. 585, 2005.
- BARJA, B.C., AFONSO, M. S. Surface complexes of glyphosate and AMPA onto goethite. **Div. Environ. Chem.** p. 652, 2000.
- BARJA, B.C., HERSZAGE, J., AFONSO, M. S. Iron (III)-phosphonate complexes. **Polyhedron**. v. 20, p. 1821, 2001.
- BEARMAN, G. **Seawater: its composition, properties and behavior**. Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford. 2004.
- BESAGARAHALLY L., NAGARAJA B., 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, 2686-2693, 2006.
- BOLT, G. H.; DE BOODT, M. F.; HAYES, M. H. B.; MCBRIDE, M.B. Interactions at the Soil Colloid – Soil Solution interface. **Ghent**. v. 1986, p. 278-292. 1986.
- BONNY, S. Genetically modified glyphosate-tolerant soybean in the USA: adoption factors, impacts and prospects. A review. **Agron. Sustain. Dev.** v. 28, p. 21–32, 2008.
- BORGGAARD, O. K., GIMSING, A. L. (2008) 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.
- BOWMER, K.H., BOULTON, P.M.D., SHORT, D.L., HIGGINS, M.L. Glyphosate–sediment interactions and phytotoxicity in turbid water. **Pestic. Sci.** v. 17, p. 79, 1986.
- BUHLER, D., & BURNSIDE, O. Effect of Water Quality, Carrier Volume, and Acid on Glyphosate Phytotoxicity. **Weed Science**. v. 31, p. 163-169, 1983.
- CARBONE, C., DI BENEDETTO, F., MARESCOTTI, P., SANGREGORIO, C., SORACE, L., LIMA, N., CIPRIANI, C. Natural Fe-oxide and -oxyhydroxide nanoparticles: An EPR and SQUID investigation. **Mineralogy and Petrology**, v. 85, n. 1-2, p. 19-32, 2005.
- CARNEIRO, C. E. A., IVASHITA, F. F., DE SOUZA, I. G., DE SOUZA, C. M. D., PAESANO, A., DA COSTA, A. C. S. ZAIA, D. A. M. Synthesis of goethite in solutions of artificial seawater and amino acids: a prebiotic chemistry study. **International Journal of Astrobiology**, v. 12, n. 2, p. 149-160, 2013.
- CATTANI, D., et al. Mechanisms underlying the neurotoxicity induced by glyphosatebased herbicide in immature rat hippocampus: involvement of glutamate excitotoxicity. **Toxicology**. v. 320, p. 34-45, 2014.

CAUBLE, K., WAGNER, R.S. Sublethal effects of the herbicide glyphosate on amphibian metamorphosis and development. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* v. 75, p. 429-435, 2005.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.** In Wiley-Vch. 2003.

COSTA, M.J., MONTEIRO, D.A., OLIVEIRA-NETO, A.L., RANTIN, F.T., KALININ, A.L. Oxidative stress biomarkers and heart function in bullfrog tadpoles exposed to Roundup Original®. *Ecotoxicology.* v. 17, p. 153–163, 2008.

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. 85, p. 19-32, 2007.

DAY, G.M., HART, B.T., MCKELVIE, I.D., BECHETT, R. Influence of natural organic matter on the adsorption of biocides onto goethite II Glyphosate. *Environmental Technology.* v. 18, p. 781-794, 1997.

DE SANTANA, H., TONI, L. R. M., BENETOLI, L. O. D. B., ZAIA, C. T. B. V, ROSA, 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.

DEGRÈVE L., & DA SILVA, F.L. Detailed microscopic study of 1 M aqueous NaCl solution by computer simulations. *Journal of Molecular Liquids.* v. 87, n. 2, p. 217-232, 2000.

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.

DOMINGO, J.L., BORDONABA, J.G. A literature review on the safety assessment of genetically modified plants. *Environ. Int.* v. 37, p. 734-742, 2011.

DUBININ, M.M. RADUSHKEVICH, L.V. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, *Proc. Acad. Sci. USSR Physical Chemistry Section.* v. 55, p. 331-337, 1947.

EATON, A. D.; CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A.E. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.** Washington D.C. 21th Edition. 2005.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análises de solo,** 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA – CNPS. 1997.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 306p. 2013.

FREUNDLICH, H. Adsorption in Solution. *Phys. Chem. Soc.,* v. 40, p. 1361, 1906.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution, *Journal Physical Chemistry.* v. 57, p. 385-471, 1906.

GAUTAM, R.K. MUDHOO, A. CHATTOPADHYAYA, M.C. Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and spectroscopic analysis of Alizarin Red S removal by mustard husk. **J. Environ. Chem. Eng.** v.1, p. 1283-1291, 2013.

GIMSING, A. L., BORGGGAARD, O. K. Effect of KCl and CaCl₂ as background electrolytes on the competitive adsorption of glyphosate and phosphate on goethite. **Clays and Clay Minerals.** v. 49, n. 3, p. 270-275, 2001.

GIMSING, A. L.; BORGGGAARD, O. K. Phosphate and Glyphosate Adsorption by Hematite and Ferrihydrite and Comparison with Other Variable-Charge Minerals. **Clays. Clay Minerals.** v. 55, n. 1, p. 108-114, 2007.

GIMSING, A.L., BORGGGAARD, O.K., SESTOFT, P., Modeling the Kinetics of the Competitive Adsorption and Desorption of Glyphosate and Phosphate on Goethite and Gibbsite and in Soils. **Environmental Science & Technology.** v. 38, p. 1718-1722, 2004.

GLASS, R.L.; Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. **J. Agriculture Food Chemistry.** v. 35, p. 497, 1987.

GONG, R. ZHU, S. ZHANGA, D. CHEN, J. NI, S. GUAN, R. Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile, **Desalination.** v. 230, p. 220-228, 2008.

GUSKOS, N., PAPADOPOULOS, G., LIKODIMOS, V., PATAPIS, S., YARMIS, D., et al. Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite. **Materials Research Bulletin.** v. 37, p. 1051-1061, 2002.

GUYTON KZ, EL GHISSASSI F, BENBRAHIM-TALAA L, GROSSE Y, LOOMIS D, STRAIF K Recent progress in mechanistic data evaluation: the iarc monographs perspective. **Environ Mol Mutagen.** v. 56, p. S84–S84, 2015a

GUYTON K.Z.; LOOMIS, D.; GROSSE, Y.; EL GHISSASSI, F.; BENBRAHIM-TALLAA L., GUHA N.; et al. Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate. **Lancet Oncol.** v. 16, p. 490-491, 2015b.

HAMZEH, Y. ASHORI, A. AZADEH, E. ABDULKHANI, A. Removal of Acid Orange 7 and Remazol Black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent, **Mater. Sci. Eng. C.** v. 32, p. 1394-1400, 2012.

HANCE, R. J. Adsorption of glyphosate by soils. **Pesticide Science,** 7, 363–366, 1976.

HAYES, M. H. B.; LECKIE, J.O. Mechanism of lead ion adsorption at the goethite-water interface. **ACS Symp. Ser.** v. 323, p. 114, 1986.

HAYES, M. H. B.; LECKIE, J.O. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. **J Colloid Interface Sci.** v. 115, p. 564-572, 1987.

HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W. H. A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. **J. Colloid Interf. Sci.** v. 179, p. 488, 1996.

HILL, A.V. The possible effects of the aggregation of the molecules of haemoglobin on its dissociation curves, **The Journal of Physiology (London)**. v. 40, p. iv–vii, 1910.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions Onto Sphagnum Moss Peat. **Water Res.** v. 34, p. 735, 2000.

HO, Y.S., NG, J.C.Y., MCKAY, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. **Separation and Purification Methods**. v. 29, n. 2, p. 189–232, 2000.

HORSFALL, M. SPIFF, A.I. Equilibrium sorption study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^{2+} in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK) waste biomass, **Acta Chimica Slovenica**. v. 52, p. 174-181, 2005.

HOWE, C.M., BERRILL, M., PAULI, B.D., HELBING, C.C., WERRY, K., VELDHOEN, N., Toxicity of glyphosate-based pesticides to four North American frog species. **Environ. Toxicol. Chem.** v. 23, p. 1928-1938, 2004.

HSI, C. D., LANGMUIR, D. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 49(9), 1931–1941. 1985.

JMPR (2006) **Pesticide residues in food –Joint fao/who meeting on pesticide residues evaluations 2004 part ii**—toxicological. Who/pcs/06.1. Who, malta. 2004.

JMPR (2016) **Pesticide residues in food. Special Session of the Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues**. FAO Plant Protection Paper 227. Rome. 2016

JOHNSON, K. S., PYTKOWICZ, R.M. Ion association of chloride and sulphate with sodium, potassium, magnesium and calcium in seawater at 25°C. **Marine Chemistry**. v. 8, p. 87-93, 1979.

JUNG, J.; CHO, Y-H.; HAHN, P. Comparative Study of Cu^{2+} Adsorption on Goethite, Hematite and Kaolinite: Mechanism Modeling Approach. **Bull Korean Chem Soc.** v. 19, n. 3, p. 324-327, 1998.

KATZENBERGER, M., HAMMOND, J., DUARTE, H., TEJEDO, M., CALABUIG, C., RELYEA, R.A., Swimming with predators and pesticides: how environmental stressors affect the thermal physiology of tadpoles. **PloS One**. v. 9, p. e98265, 2014.

KHAN, A.R. ATAULLAH, R. AL-HADDAD, A. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures, **Journal of Colloid Interface Science**. v. 194, p. 154-165, 1997.

KHORRAM, M.S.; ZHANG, Q.; LIN, D.; ZHENG, Y.; FAN, H.; YU, Y.; Biochar: A review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications, *Journal of Environmental Sciences*, v. 44, p. 269-279, 2016

KHOURY, G.A., GEHRIS, T.C., TRIBE, L., TORRES SÁNCHEZ, R.M., DOS SANTOS AFONSO, M. Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes. **Applied Clay Science**, 2010.

KOBLE, R.A. CORRIGAN, T.E. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons, **Journal of Industrial & Engineering Chemistry**. v. 44, p. 383-387, 1952.

KOBYLECKA, J.; PTASZYNSKI, B.; ZWOLINSKA, A. Synthesis and Properties of Complexes of Lead(II), Cadmium(II), and Zinc(II) with N-Phosphonomethylglycine. **Monatshefte für Chemie**. v. 131, p. 1-11, 2000

KOLEVA, B. MICHAEL SPITELLER, M.; KOLEV, T. Polarized spectroscopic elucidation of N-acetyl-L-cysteine, L-cysteine, L-cystine, L-ascorbic acid and a tool for their determination in solid mixtures. **Amino Acids**. v. 38, p. 295-304, 2010.

KOSMULSKI, M., MACZKA, E., JARTYCH E., ROSENHOLM, J.B. Synthesis and characterization of goethite and goethite–hematite composite: experimental study and literature survey. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 103, p. 57-76, 2003.

LAITINEN, P., et. al., Glyphosate and phosphorus leaching and residues in boreal sandy soil. **Plant Soil**. v. 323, p. 267-283, 2009.

LAJMANOVICH, R.C., SANDOVAL, M.T., PELTZER, P.M., Induction of mortality and malformation in *Scinax nasicus* tadpoles exposed to glyphosate formulations. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** v. 70, p. 612-618, 2003.

LAKSHMI, U.R. SRIVASTVA, V.C. MALL, I.D. LATAYE, D.H. Rice husk ash as an effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for indigo Carmine dye, **Journal of Environmental Management**. v. 90, p. 710-720, 2009.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, **Journal of the American Chemical Society**. v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica, and Platinum. **J. Am. Chem. Soc.** v. 40, p. 1361, 1918.

MANCINELLI, R., BOTTI, A., BRUNI, F., RICCI M.A., SOPPER, A.K. Hydration of Sodium, Potassium, and Chloride Ions in Solution and the Concept of Structure Maker/Breaker. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 111, p. 13570-13577, 2007.

MCBRIDE M. ; KUNG K.-H. Complexation of glyphosate and related ligands with iron(III). **Journal of the Soil Science Society of America**. v. 53, p. 1668, 1989.

McBRIDE, M. **Environmental Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press. 1994

MCBRIDE, M. B. A Critique of Diffuse Double Layer Models Applied to Colloid and Surface Chemistry. **Clays Clay Miner.** v. 45, p. 598, 1997.

MCBRIDE, M. B. Electron spin resonance study of copper ion complexation by glyphosate and related ligands. **J. Soil Sci. Soc. Am.** v. 55, p. 979, 1991.

MCCONNELL, J.S.; HOSSNER, L.R. X-ray diffraction and infrared spectroscopic studies of adsorbed glyphosate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 37, p. 555, 1989.

MCCONNELL, J. S., & HOSSNER, L. R. J. pH-Dependent Adsorption Isotherms of Glyphosate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 33, p. 1075-1078, 1985.

MCCONNELL, J.S. HOSSNER, L.R. X-ray diffraction and infrared spectroscopic studies of adsorbed glyphosate **J. Agric. Food Chem.** v. 37, p. 555, 1989.

MENCH, M., LEPP, N., BERT, V., SCHWITZGUÉBEL, J.-P., GAWRONSKI, S.W., SCHÖDER, P., et al., Successes and limitations of phytotechnologies at field scale: outcomes, assessment and outlook from COST action 859. **J. Soils Sediments**. v. 10, n. 6, p. 1039-1070, 2010.

MENCH, M.; SCHWITZGUÉBEL, J. P.; SCHRÖDER, P.; BERT, V.; GAWRONSKI, S.; GUPTA, S.; Assessment of successful experiments and limitations of phytotechnologies: contaminant uptake, detoxification and sequestration, and consequences for food safety. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 16, p. 876–900, 2009.

MESNAGE, R., et al. Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits. **Food Chem. Toxicol.** v. 84, p. 133–153, 2015.

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

MIKÓ, Z., UJSZEGI, J., GÁL, Z., IMREI, Z., HETTYEY, A. Choice of experimental venue matters in ecotoxicology studies: comparison of a laboratory-based and an outdoor mesocosm experiment. **Aquat. Toxicol.** v. 167, p. 20-30, 2015.

MOORE, H., CHIVERS, D.P., FERRARI, M.C.O. Sub-lethal effects of Roundup™ on tadpole anti-predator responses. **Ecotoxicol. Environ. Saf.** v. 111, p. 281-285, 2015.

MYERS, J.P., et al., Concerns over use of glyphosate-based herbicides and risks associated with exposures: a consensus statement. **Environ. Health**. v. 15, p. 19, 2016.

NAHM, M. H.; HERZENBERG, L. A.; LITTLE, K.; LITTLE, J. R. A New Method of Applying the Sips **Equation Journal of Immunology**. v. 119, n. 1, p. 301-305, 1977.

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

NAMASIVAYAM, C., SANGEETHA, D. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 280, n. 2, p. 359-365, 2004.

NICHOLLS, P.H.; EVANS, A.A. Sorption of ionisable organic compounds by field soils. Part 2: cations, bases and zwitterions. **Pesticide Science**. v. 33, p. 331, 1991.

NOMURA, H. S.; HILTON, H. W.; The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaiian sugarcane soils. **Weed Res.** v.17, p. 113, 1977.

NOUROUZI, M. M.; CHUAH, T.G.; CHOONG, T.S.Y. Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper. **Desalination and Water Treatment**, v. 24, p. 321-326, 2010.

OEI, B.C.; IBRAHIM, S.; WANG, S.; ANG, H.A. Surfactant modified barley straw for removal of acid and reactive dyes from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4292-4295, 2009.

PARFITT, R. L.; ATKINSON, R. J.; SMART, R. S. The Mechanism of Phosphate Fixation by Iron Oxides. **Soil Sci Soc. Am. Proc.** v. 39, p. 837, 1975.

PARKS, G.A.; DE BRUYN, P.L. The zero point of charge of oxides. **Journal of Physical Chemistry**. v. 66, p. 967-973, 1962.

PASZKO, T., MUSZYŃSKI, P., MATERSKA, M., BOJANOWSKA, M., KOSTECKA, M., et al. Adsorption and degradation of phenoxyalkanoic acid herbicides in soils: A review. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 35, n. 2, pp. 271-286, 2016.

PATEIRO-MOURE, M., ARIAS-ESTÉVEZ, M., SIMAL-GÁNDARA, J. Critical Review on the Environmental Fate of Quaternary Ammonium Herbicides in Soils Devoted to Vineyards. **Environmental Science Technology**. v. 47, p. 4984-4998, 2013.

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, n. 6, p. 1105-1115, 1994.

PINTO, L. D.; PUPPIN, P. A. L.; BEHRING, V. M.; et. al. Solution and solid state study of copper(II) ternary complexes containing amino acids of interest for brain biochemistry – 1: Aspartic or glutamic acids with methionine or cysteine. **Inorganica Chimica Acta**. v. 363, p. 2624-2630, 2010.

PUA, F.L. SAJAB, M.S. CHIA, C.H. ZAKARIA, S. RAHMAN, I.A. SALIT, M.S. Alkaline-treated cocoa pod husk as adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions, **J. Environ. Chem. Eng.** v. 1, p. 460-465, 2013.

RABOCKAI, T. **Físico Química de superfícies. Secretaria Geral da Organização dos Estados Americanos**, Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Washington-DC. 1979.

RAMAN, A., KUBAN, B., RAZVAN, A. The application of infrared spectroscopy to the study of atmospheric rust systems—I. Standard spectra and illustrative applications to identify rust phases in natural atmospheric corrosion products. **Corrosion Science**. v. 32, n. 12, p. 1295-1306, 1991.

REDLICH, O. PETERSON, D.L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**. v. 63, p. 1024-1026, 1959.

RELYEA, R.A. New effects of Roundup on amphibians: predators reduce herbicide mortality; herbicides induce antipredator morphology. **Ecol. Appl.** v. 22, p. 634-647, 2012.

RELYEA, R.A., JONES, D.K. The toxicity of Roundup Original max® to 13 species of larval amphibians. **Environ. Toxicol. Chem.** v. 28, p. 2004-2008, 2009.

ROY, N.M., et al. Glyphosate induces neurotoxicity in zebrafish. **Environ. Toxicol. Pharmacol.** v. 42, p. 45-54, 2016.

RUAN, H.D., FROST, R.L., KLOPROGGE, J.T., DUONG, L. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. **Spectrochimica Acta Part A.** v. 58, p. 967-981, 2002.

SAJAB, M.S.; CHIA, C.H.; ZAKARIA, S.; KHIEW, P.S. Cationic and anionic modifications of oil palm empty fruit bunch fibers for the removal of dyes from aqueous solutions, **Bioresource Technology.** v. 128, p. 571-577, 2013.

SAJIH, M., BRYAN, N.D., LIVENS, F.R., VAUGHAN, D.J., DESCOSTES, M., et al. Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: a kinetic and surface complexation modeling study. **Geochimica et Cosmochimica Acta.** v. 146, p. 150-163, 2014.

SANCHEZ-MARTIN, M. J.; VILLA, M. V.; SANCHEZ-CAMAZANO, M. Glyphosate Hydrotalcite Interaction as Influenced by pH. **Clays Clay Miner.** v. 6, p. 777, 1999.

SCHÖNBRUNN, E., ESCHENBURG, S., SHUTTLEWORTH, W.A., SCHLOSS, J.V., AMRHEINI, N., 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 of the United States of America.** v. 98, n. 4, p. 1376-1380, 2001.

SCHULTZ, M. F., BENJAMIN, M. M., FERGUSON, J. F. Adsorption and desorption of metals on ferrihydrite: reversibility of the reaction and sorption properties of the regenerated solid. **Environmental Science & Technology.** v. 21, p. 863-869, 1987.

SHEALS, J; SJOBERG, S.; PERSSON, P. Adsorption of Glyphosate on Goethite: Molecular Characterization of Surface Complexes. **Environmental Science & Technology.** v. 36, p. 3090-3095, 2002.

SHINDO, H.; AND BROWN, T. L. Infrared Spectra of Complexes of L-Cysteine and Related Compounds with Zinc (11), Cadmium(11) , Mercury(11) , and Lead (11). **Journal of the American Chemical Society.** v. 87, p. 91, 1965.

SHOVAL, S.; YARIV, S. The interaction between roundup (glyphosate).and montmorillonite. **Clays Clay Miner.** v. 27, p. 19, 1979.

SI, Y.; XIANG, Y.; TIAN, C. Complex interaction and adsorption of glyphosate and lead in soil. **Soil and Sediment Contamination.** v. 22, p.72-84, 2013.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **Journal of Physical Chemistry.** v. 16, p. 490, 1948.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface: II. **Journal of Physical Chemistry** 18, 1024. 1950.

SIQUEIRA, R. E., ANDRADE, M. M., VALEZI, D. F., CARNEIRO, C. E. A., PINESE, J. P. P., COSTA, A. C. S., MAURO, E. DI. EPR, FT-IR and XRD investigation of soils from Paraná, Brazil. **Applied Clay Science**. v. 53, p. 42-47, 2011.

SOMASEKHARA REDDY, M.C. SIVARAMAKRISHNA, L. VARADA REDDY, A. The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium, **Journal Hazardous Materials**. p. 118–127, 2012

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2. ed. New York: University Oxford Press, 2008.

SPRANKLE, P., MEGGITT, W., PENNER, D. Adsorption, Mobility, and Microbial Degradation of Glyphosate in the Soil. **Weed Science**. v. 23, n. 3, p. 229-234, 1975.

TEJEDOR-TEJEDOR, M., ANDERSON, M. The protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility. **Langmuir**, v. 6, n. 1, p. 602-611, 1990.

TEMPKIN, M.I. PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, **Acta physicochimica U.R.S.S.** v. 12, p. 327-356, 1940.

TONI, L. R. M., SANTANA, H., ZAIA, D. A. M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova [online]**. v. 29, n. 4, p. 829-833, 2006.

TOTH, J. State equations of the solid gas interface layer, **Acta chimica Academiae Scientiarum Hungaricae**. v. 69, p. 311-317, 1971.

UEHARA G. **Mineral-Chemical properties of oxisols**. International Soil Classification Workshop, vol 2, Soil Survey Division – Land Development Department, Bangkok, Thailand, p. 45-46, 1979.

UEHARA, G.; GILLMAN, G.P. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory. **Soil Science Society America Journal**. v. 44, p. 250-255, 1980.

VALEZI, D.F., PICCINATO, M.T., SARVEZUK, P.W.C, IVASHITA, F.F., PAESANO JUNIOR, A., et al. Goethite (α -FeOOH) magnetic transition by ESR, Magnetometry and Mössbauer **Materials Chemistry and Physics**. v. 173, p. 179-185, 2016.

VARANK, G.; DEMIR, A.; YETIIMEZSOY, K.; TOP, S.; SEKMAN, E.; BILGILI, M.S. Removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by natural low cost adsorbents, **Indian Journal of Chemical Technology**. v. 19, p. 7-25, 2011.

WAIMAN, C. V., AVENA, M. J., REGAZZONI, A. E., ZANINI, G. P. A real time in situ ATR-FTIR spectroscopic study of glyphosate desorption from goethite as induced by phosphate adsorption: Effect of surface coverage. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 394, p. 485-489, 2013.

WAIMAN, C.V., ARROYAVE, J.M., CHEN, H., TAN, W., AVENA, M.J., ZANINI. G.P. The simultaneous presence of glyphosate and phosphate at the goethite surface as seen by XPS, ATR-FTIR and competitive adsorption isotherms. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**. v. 498, p. 121-127, 2016.

WILLIAMS, G. M.; KROES R.; MUNRO I. C.; Safety evaluation and risk assessment of the herbicide roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans. **Regul Toxicol Pharmacol.** v. 31, p. 117-165, 2000.

WILLIAMS, B.K., SEMLITSCH, R.D. Larval responses of three midwestern anurans to chronic, low-dose exposures of four herbicides. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** v. 58, p. 819-827, 2010.

YAMAGUCHI, N.U., BERGAMASCO R., HAMOUDI, S. Magnetic MnFe₂O₄–Graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. **Chemical Engineering Journal.** v. 295, p. 391-402, 2016.

ZELTNER, W., ANDERSON, M. Surface charge development at the goethite/aqueous solution interface: effects of CO₂ adsorption. **Langmuir.** v. 14, p. 469-474, 1988.


ZHANG, Q. R.; PAN, B. C; PAN, B.; ZHANG, W. M.; AN, K. J.; ZHANG, Q. X. Selective Sorption of Lead, Cadmium and Zinc Ions by a Polymeric Cation Exchanger Containing Nano-Zr(HPO₃S)₂. **Environ. Sci Technol.** v. 42, p. 4140, 2008.

7 APÊNDICE

Water Air Soil Pollut (2018) 229:150
<https://doi.org/10.1007/s11270-018-3806-1>



Study of Interaction Between Glyphosate and Goethite Using Several Methodologies: an Environmental Perspective


Thiago Orcelli · Eduardo di Mauro · Alexandre Urbano · Daniel F. Valezi · Antonio C. S. da Costa · Cássia Thaís B. V. Zaia · Dimas A. M. Zaia 

Received: 2 November 2017 / Accepted: 18 April 2018
 © Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2018

Abstract Glyphosate (*N*-(phosphonomethyl) glycine) is one of the most widely used herbicides in the world. Experiments using distilled water or CaCl_2 extractor resulted in as much as 60% of glyphosate being desorbed from goethite. When Mehlich 1 extractor was used, desorption could reach up to 73%. At pHs 2.0, 4.0, 6.0, and 8.0, an increase in salt content decreased the adsorption of glyphosate onto goethite. This indicates that most of the glyphosate is bound weakly to goethite through an outer-sphere complex. Thus, in soils with a high goethite content, glyphosate will contami-

nate groundwaters or rivers easily. FT-IR spectra showed that glyphosate interacts with goethite through the phosphate group and, at high pH, the amine group could be involved. Evidences of the interaction of the amine group of glyphosate with goethite were also obtained from the EPR spectra that showed, at high pH, a distortion in the octahedral symmetry of iron. In addition to the adsorption decrease with an increase in pH, a decrease of desorption at high pH occurs. This probably occurs because, at high pH, glyphosate interacts with goethite as a monodentate complex and through the amine group. The adsorption results fit best to a Freundlich isotherm model. This is in good agreement with the desorption results, indicating the presence of at least two adsorption sites—one for outer-sphere complexes and the other of inner-sphere complexes. The experimental results fit well with both pseudo-second-order and diffusion-limited models. The experimental results also fit well with a diffusion-limited model; however, the *C* value was different from zero. Therefore, the adsorption process was not controlled by diffusion only. Adsorption of glyphosate onto goethite is a complex process that could involve intra-particle diffusion. After adsorption of glyphosate onto goethite, a large decrease of pH_{pzc} was observed. The surface area and pore volume of goethite did not change with the adsorption of glyphosate.

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11270-018-3806-1>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

T. Orcelli · D. A. M. Zaia 
 Laboratório de Química Prebiótica, Departamento de Química-CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil
 e-mail: danzaia@uel.br
 e-mail: dimaszaia.lqp58@gmail.com

E. di Mauro · A. Urbano · D. F. Valezi
 Departamento de Física-CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil

A. C. S. da Costa
 Departamento de Agronomia-CCA, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR 87020-900, Brazil

C. T. B. V. Zaia
 Departamento de Ciências Fisiológicas-CCB, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil

Keywords Glyphosate · Adsorption · Desorption · Iron oxide · Goethite