



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RODRIGO DE CARVALHO PEREIRA

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE GLIFOSATO SOBRE
FERRIHIDRITA**

Londrina
2016

RODRIGO DE CARVALHO PEREIRA

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE GLIFOSATO SOBRE
FERRIHIDRITA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química – Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin
Zaia

Londrina

2016

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

Pereira, Rodrigo de Carvalho.

Adsorção e dessorção de glifosato sobre ferrihidrita / Rodrigo de Carvalho Pereira. - Londrina, 2016.
45 f. : il.

Orientador: Dimas Augusto Morozin Zaia.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.
Inclui bibliografia.

1. Isotermas de adsorção - Teses. 2. Herbicida - Teses. 3. Mineral - Teses. 4. Solo - Teses. I. Zaia, Dimas Augusto Morozin. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

RODRIGO DE CARVALHO PEREIRA

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE GLIFOSATO SOBRE
FERRIHIDRITA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química – Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina - UEL

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

Londrina, 03 de março de 2016.

Dedico este trabalho a minha família,
José, Odete e Renan pelo grande
apoio em cada etapa deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia pelo apoio, motivação, paciência em ensinar e pela orientação tanto no laboratório quanto na elaboração deste trabalho, mas sobretudo pela amizade construída durante este curso de mestrado e no curso de graduação.

A Prof^ª. Dr^ª. Cristine Elizabeth Alvarenga Carneiro, que em diversas vezes participou das discussões sobre o trabalho, ajudando a esclarecer várias dúvidas.

Ao Prof. Dr. Alexandre Urbano (Departamento de Física –UEL) e ao Prof. Dr. Antônio Carlos Saraiva da Costa (Departamento de Agronomia – UEM) pelas análises de raios-X. Ao professor Eduardo Di Mauro (Departamento de Física –UEL) pelas análises de RPE. A todos meus professores do Departamento de Química da UEL pelos seus ensinamentos.

Agradeço também ao Me. João Paulo Trevizan Baú, pela ajuda na construção do trabalho e na realização de alguns experimentos.

A todos do Laboratório de Química Prebiótica, em especial ao Pedro, Thiago, Lilian, Clodoaldo e José Eduardo pelos vários comentários e críticas construtivas sobre o trabalho.

Aos meus amigos Leandro, Daniel, Alan, Bianca, Denise e Tamires por toda a alegria, descontração e apoio durante o curso.

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

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

PEREIRA, Rodrigo de Carvalho. **Adsorção e dessorção de glifosato sobre ferrihidrita**. 2016. 45 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

RESUMO

O glifosato é um herbicida inibidor enzimático muito utilizado na agricultura sendo este fortemente adsorvido por compostos inorgânicos, como os óxidos de alumínio e ferro. A ferrihidrita, um óxido de ferro hidratado, é um mineral de grande interesse em trabalhos que envolvem adsorção devido sua alta área superficial. Por esta razão, foi estudado a adsorção e dessorção do glifosato em ferrihidrita sintetizada. Apenas uma pequena quantidade do glifosato adsorvido foi removido nos experimentos de dessorção, mostrando que a interação entre o glifosato e a ferrihidrita é forte, com possível formação de ligações covalentes. Isto mostra que a ferrihidrita, apesar de não adsorver uma grande quantidade de glifosato, forma uma ligação forte com o glifosato. A partir dos dados obtidos, foi observado que as maiores adsorções ocorrem em menores valores de pH e em maiores valores de força iônica de NaCl. Em pH 5,0, o modelo de isoterma de Langmuir foi o que os dados melhor se ajustaram e para a força iônica de 0,10 mol L⁻¹ de NaCl, pode-se observar uma cinética de pseudo-segunda ordem para diferentes temperaturas. Dados de FT-IR confirmaram a presença do glifosato na ferrihidrita, mostrando uma interação com os grupos fosfato e carboxílico.

Palavras-chave: Isotermas de adsorção. Ferrihidrita. Herbicida. Mineral. Solo.

PEREIRA, Rodrigo de Carvalho. **Adsorption and desorption of glyphosate on ferrihydrite**. 2016. 45 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

ABSTRACT

Glyphosate is an enzyme inhibitor herbicide widely used in agriculture and is strongly adsorbed by inorganic compounds such as oxides of aluminum and iron. The hydrated iron oxide known as ferrihydrite is a mineral of great interest in studies involving adsorption, because of its high surface area. For this reason, in this work, we studied how the adsorption and desorption of glyphosate in ferrihydrite occurs. Only a small amount of the adsorbed glyphosate was removed in desorption experiments, showing that the interaction between glyphosate and ferrihydrite is strong, with possible formation of covalent bonds. This shows that ferrihydrite, although not absorb a large amount of glyphosate, forms a strong bond with the glyphosate. From the data obtained, it was observed that larger adsorptions occur at lower pH values and at higher values of ionic strength of NaCl. At pH 5,0, the Langmuir isotherm model was the best data set and, at the ionic strength of 0,1 mol L⁻¹ NaCl, can be observed kinetics pseudo-second order at different temperatures. FT-IR data confirmed the presence of glyphosate in ferrihydrite showing an interaction with the phosphate and carboxylic groups.

Keywords: Adsorption isotherms. Ferrihydrite. Herbicide. Mineral. Soil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do glifosato.	11
Figura 2 – Difratoograma de raios-X da ferrihidrita sintetizada.	22
Figura 3 – Massa de glifosato (mg) adsorvido por massa de ferrihidrita (mg) (θ) versus concentração de glifosato em equilíbrio (C) em pH 5,0 com força iônica de 0,01 e 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl.	25
Figura 4 – Isoterma de Langmuir do glifosato adsorvido em ferrihidrita na presença de 0,01 e 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl, em pH 5,0.	27
Figura 5 – Espectro FT-IR: (a) glifosato; (b) glifosato sobre ferrihidrita em 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl; (c) glifosato sobre ferrihidrita em 0,01 mol L ⁻¹ de NaCl; (d) ferrihidrita.	28
Figura 6 – Deconvolução dos espectros de glifosato adsorvido na ferrihidrita, em pH 5,0 e presença de NaCl (a) 0,1 mol L ⁻¹ e (b) 0,01 mol L ⁻¹	30
Figura 7 – Espectros RPE das amostras de ferrihidrita pura e com glifosato adsorvido na presença de 0,01 e 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl, sendo utilizado um padrão de DPPH.	32
Figura 8 – Curvas de adsorção e dessorção de N ₂ na ferrihidrita sintetizada.	33
Figura 9 – Efeito do tempo de contato na adsorção do glifosato sobre ferrihidrita em diferentes temperaturas (concentração inicial de 500 µg mL ⁻¹ de glifosato, 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl, e pH 5,0 da solução). Sendo q _t a massa de glifosato adsorvido pela massa de ferrihidrita no tempo t.	36
Figura 10 – Logaritmo da constante de velocidade de pseudo-segunda ordem versus o inverso da temperatura.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade em mg de glifosato adsorvido em 60 mg de ferrihidrita em três diferentes pHs, força iônica e concentrações iniciais de glifosato.	24
Tabela 2 – Parâmetros de Langmuir, Freundlich e Dubinin Radushkevich calculados a partir das curvas de adsorção do glifosato sobre ferrihidrita.	26
Tabela 3 – Principais frequências (cm^{-1}) FT-IR experimentais das amostras de glifosato, ferrihidrita e glifosato em ferrihidrita.	31
Tabela 4 – Resultados da adsorção/dessorção de N_2 a 77 K (análise textural BET).	34
Tabela 5 – Quantidade, em massa ou em porcentagem, de glifosato dessorvido.	34
Tabela 6 – Parâmetros dos três modelos cinéticos aplicados nas diferentes temperaturas.	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Considerações gerais	10
1.2	Glifosato	11
1.3	Ferrihidrita	12
1.4	Isotermas de adsorção	13
1.5	Adsorção de glifosato em solos e argilas	14
1.6	Adsorção de glifosato em óxidos de ferro	15
1.7	Adsorção em ferrihidrita	16
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivos gerais	17
2.2	Objetivos específicos	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1	Materiais	18
3.1.1	<i>Ferrihidrita</i>	18
3.2	Métodos	18
3.2.1	<i>Adsorção de glifosato em ferrihidrita</i>	18
3.2.2	<i>Efeito do pH e da força iônica</i>	18
3.2.3	<i>Espectrofotometria UV</i>	19
3.2.4	<i>Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)</i>	19
3.2.5	<i>Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})</i>	19
3.2.6	<i>Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)</i>	20
3.2.7	<i>Análise textural (BET)</i>	20
3.2.8	<i>Dessorção do glifosato em ferrihidrita</i>	20
3.2.9	<i>Estudo cinético da adsorção do glifosato sobre ferrihidrita</i>	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5	CONCLUSÕES	39
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

Uma importante característica dos minerais é a sua capacidade de adsorção. Esta capacidade adsorptiva é de grande interesse para diversas áreas, como geoquímica, ciência do solo e ambiental e em materiais. Por isso a importância de se estudar a adsorção dos minerais para diferentes substâncias (Liu et al., 2010).

O glifosato é um herbicida inibidor enzimático utilizado mundialmente na agricultura. Segundo Franz (1985), as composições comerciais do glifosato vêm sendo apresentadas na forma de sal solúvel em água desde 1971, onde foi relatada a primeira ação herbicida do glifosato. Behrens e Elakkad (1972) e Rioux et. al. (1974) foram um dos primeiros a estudar os efeitos do glifosato em ervas daninhas nocivas, onde comprovaram sua eficiência na inibição enzimática da planta, impedindo, assim, o seu crescimento.

É importante salientar que, quando uma molécula de um determinado herbicida ou pesticida é aplicada no ambiente, independente da forma de aplicação, o seu destino final, na maioria dos casos, será o solo. Com isso, a maior parte do glifosato aplicado chega ao solo na sua forma original. (Prata et. al., 2000). No solo, ele é facilmente adsorvido, sendo que muitos estudos mostraram que a troca de ligantes com os óxidos de ferro e alumínio é um importante fator na sua adsorção (de Santana et al., 2006; Toni et. al., 2006)

Óxidos de ferro são compostos simples, formados principalmente a partir do intemperismo de rochas magnéticas, em ambientes marinhos e terrestres. Dentre os óxidos de ferro, pode-se destacar a ferrihidrita, por ser um mineral de grande importância em diversas áreas da ciência (Cornell; Schwertmann, 1991).

A ferrihidrita é um óxido-hidróxido de ferro hidratado, precipitado diretamente da hidrólise rápida de soluções salinas de Fe^{3+} ou pela oxidação de soluções salinas de Fe^{2+} . Normalmente é utilizada como precursor na síntese de goethita e hematita. Há muitos trabalhos que estudam a adsorção de diversas substâncias por este mineral, devido a sua alta área superficial e reatividade (Cornell; Schwertmann, 1991; Gimsing; Borggaard, 2007; Parfitt et. al., 1992).

Nos solos, a ferrihidrita está frequentemente associada à goethita. Pode ser encontrada em solos relativamente jovens, formados no período do Holoceno (época

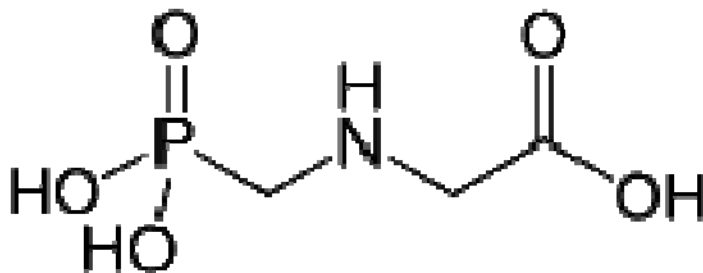
geológica da era Cenozoica iniciada há 11,5 mil anos até o presente), ou em solos onde sua transformação para óxidos mais estáveis é inibida ou retardada (Cornell; Schwertmann, 2003).

Após a adsorção no solo, o glifosato pode ser desorvido para a solução do solo e assim ser captado pelas plantas ou mover-se para águas subterrâneas. Como o glifosato pode ser adsorvido no solo por interações fortes, mas também por interações relativamente fracas, é importante estudar a desorção deste herbicida (Piccolo et. al., 1994).

1.2 Glifosato

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

Figura 1 - Estrutura molecular do glifosato.



No Brasil, o glifosato tem sido amplamente utilizado, sendo comercializado normalmente na concentração de 48% (m/v). Quando aplicado, é absorvido pelas folhas das plantas, atuando como um inibidor da enzima 5-enolpiruvishikimato-3-fosfato sintetase (EPSPS), e, com isso, interfere na biossíntese dos aminoácidos aromáticos fenilalanina, tirosina e triptofano e de compostos secundários como alcaloides e flavonoides (Anderson; Johnson, 1990; Robert et. al., 1998).

A aplicação do glifosato é geralmente feita em plantas anuais ou perenes, com sistema de aplicação pós-emergência, sendo que, o volume aplicado varia entre

1 e 3 L ha⁻¹ em culturas anuais e entre 4 e 6 L ha⁻¹ em culturas perenes (Tavares, 2005).

1.3 Ferrihidrita

A ferrihidrita possui pequenos tamanhos de cristais e baixa cristalinidade. O grau de cristalinidade é variável e uma faixa de padrões nos raios-X pode ser obtida. Os dois graus de cristalinidade extremos são a ferrihidrita 2-linhas e a ferrihidrita 6-linhas. Estes dois tipos de ferrihidrita se diferem em termos do tamanho médio das partículas e do grau de cristalinidade, sendo que a ferrihidrita 2-linhas possui menor tamanho médio dos cristais que a ferrihidrita 6-linhas e, conseqüentemente, menor cristalinidade (Majzlan et. al., 2004; Michel et al., 2007).

Sua estrutura não é tão bem entendida como a de outros óxidos de ferro e tem sido descrita por diversos modelos (Liu et al., 2010; Parfitt et. al., 1992). A principal dificuldade em elucidar a sua estrutura é o seu baixo grau de ordenação. Alguns modelos consideram uma estrutura hexagonal como o da hematita, com vacâncias de Fe³⁺ e uma considerável quantidade de água. Sendo que os íons Fe^{III} estão distribuídos aleatoriamente sobre os interstícios e há mais OH⁻ e H₂O e menos Fe^{III} na ferrihidrita que na hematita (Fe/O < 2/3) (Cornell; Schwertmann, 2003).

Uma fórmula molecular exata para a ferrihidrita ainda não foi definida, pois ainda não se teve sucesso em uma precisa separação de OH estrutural e H₂O de água adsorvida (Cornell; Schwertmann, 2003). Uma das primeiras fórmulas moleculares sugeridas foi de Towe e Bradley (1967), sendo Fe₅HO₈.4H₂O, que é preferida em lugar de Fe(OH)₃.

A área superficial da ferrihidrita vem sendo determinada por vários métodos e podem variar de 100 a 700 m² g⁻¹, porém com o método BET, que é o mais utilizado para determinação da área superficial, para amostras de ferrihidritas naturais, obtêm-se áreas entre 200-400 m² g⁻¹. Apesar de possuir uma grande área superficial, as partículas pequenas e esféricas formam agregados entre si > 0,1 um. Devido a esta agregação de partículas, a ferrihidrita é microporosa, apresentando poros de 2-5 nm de diâmetro (Cornell; Schwertmann, 2003).

1.4 Isotermas de adsorção

A adsorção do glifosato sobre a ferrihidrita pode ser representada, graficamente, por isotermas de adsorção, que relacionam a quantidade de glifosato adsorvido à fase sólida (θ) com sua concentração na solução (C), a uma temperatura constante. Há diversos modelos de isotermas de adsorção, como o de Langmuir, o modelo de Freundlich e o modelo de Dubinin Radushkevich. O modelo de Langmuir sugere uma adsorção em monocamadas, sem nenhuma interação lateral entre as moléculas sorvidas. O modelo de Freundlich assume uma adsorção heterogênea devido a diversidade dos sítios de sorção ou a natureza diversa dos íons adsorvidos, espécies livres ou hidrolisadas. O modelo de Dubinin Radushkevich expressa o mecanismo de adsorção com uma distribuição de energia Gaussiana em uma superfície heterogênea (Benetoli, 2007; Dada et. al., 2012).

O modelo de Langmuir é expresso pela seguinte equação linearizada:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde **K** pode ser relacionado a energia de ligação, **b** a capacidade máxima de adsorção do glifosato na ferrihidrita. Considerando C/θ como variável dependente e C como variável independente, obtêm-se os valores de **K** e **b**, onde $1/Kb$ é o coeficiente linear e $1/b$ é o coeficiente angular da reta.

A isoterma de Freundlich linearizada é expressa como:

$$\log \theta = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (\text{Eq. 2})$$

onde **n** indica, qualitativamente, a reatividade dos sítios energéticos na ferrihidrita e **K_f** pode sugerir a adsorção do glifosato na ferrihidrita. No gráfico de $\log \theta$ versus $\log C$, obtêm-se os valores de **K_f** e **n**, onde $\log K_f$ é o coeficiente linear e $1/n$ é o coeficiente angular da reta (Benetoli, 2007).

A isoterma de Dubinin Radushkevich é expressa pela seguinte equação linearizada:

$$\ln \theta = \ln q_s - Bs^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

onde q_s é a constante de Dubinin Radushkevich e indica a capacidade de saturação teórica da isoterma, B é função da energia livre média de adsorção por molécula de adsorvato, E quando este é transferido da fase líquida para a superfície do sólido, sendo $E = \left(\frac{1}{\sqrt{2B}}\right)$. E o valor de ε é definido por $\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C}\right)$, onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1}$) e T é a temperatura (K). Sendo que q_s e B são obtidos a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente, do gráfico $\ln q_e$ versus ε^2 (Dada et. al., 2012).

1.5 Adsorção de glifosato em solos e argilas

McConnell e Hossner (1985) estudaram a dependência do pH na adsorção do glifosato em argilas e óxidos de ferro. Eles observaram que, na maioria das vezes, o aumento de pH causa uma diminuição na adsorção do glifosato, devido a diminuição de interação entre o glifosato e a argila ou óxido de ferro, pois ambos vão ficando mais carregados negativamente. Mas para argilas saturadas com íons Al^{3+} , pode ocorrer a formação de polímeros de hidróxido de alumínio nas intercamadas da argila, diminuindo a carga negativa e provendo mais sítios para adsorção de ânions, o que faz com que a adsorção do glifosato nestas argilas não diminua com o aumento do pH.

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

No solo, o glifosato pode ser adsorvido por interações com o grupo fosfato, amino ou carboxílico. Benetoli et. al. (2010) mostraram que dependendo do tipo de solo, a adsorção pode acontecer preferencialmente por algum grupamento do glifosato, sendo que os metais Fe^{3+} e Al^{3+} tendem a interagir mais com o grupo fosfato. De Santana et. al. (2006) também já haviam observado uma grande

interação do grupo fosfato do glifosato com os metais de alguns tipos de solos. Mas, segundo Benetoli et. al. (2010), em solos com grande quantidade de fosfatos, o glifosato tende a não ser adsorvido por estes metais, pois os sítios de adsorção estão ocupados por fosfato, ou seja, o fosfato pré-adsorvido pelo solo suprime a adsorção do glifosato. Foi observado também que o grupo carboxílico interage bastante com os metais do solo, facilitando a adsorção do glifosato. De Santana et. al. (2006) também observaram que o glifosato não é adsorvido em solos que tenham passado por um processo de aquecimento (280 ou 650°C), sendo que as mudanças estruturais no solo causadas pelo aquecimento devem ter afetado a capacidade de adsorver o glifosato.

1.6 Adsorção de glifosato em óxidos de ferro

Sheals et. al. (2002) estudaram a adsorção do glifosato sobre goethita, um óxido hidróxido de ferro. Foi observado que a adsorção do glifosato sobre este óxido de ferro ocorre principalmente através da interação do grupo fosfato do glifosato com a superfície da goethita, sendo que o grupo carboxílico permanece relativamente livre, enquanto que o grupo amina, em valores de pH baixo, pode formar ligações de hidrogênio intramolecular com o grupo carboxílico ou fosfato. Barja e Afonso (2005) demonstraram um resultado parecido a este na adsorção de glifosato sobre goethita. Eles estudaram a adsorção do glifosato e do AMPA (ácido aminometilfosfônico), seu principal produto de degradação, em goethita. Para as duas substâncias estudadas, a adsorção ocorreu pela interação do grupo fosfato com a superfície do mineral.

Devido a estes diversos trabalhos mostrarem em determinados casos, uma preferência na adsorção do glifosato pela interação do grupo fosfato com metais, vários trabalhos estudaram a adsorção do glifosato juntamente com a de fosfato, para tentar observar se ocorre uma competição entre as espécies. Cruz et. al. (2007) e Gimsing e Borggaard (2007) estudaram esta competição em solos e óxidos de ferro, respectivamente. Estes trabalhos mostraram que o glifosato dificilmente consegue desorver o fosfato para ser adsorvido, enquanto que o fosfato pode forçar o glifosato ser desorvido para que ele seja adsorvido, mas isto depende do pH, capacidade de troca catiônica e da quantidade de argilas.

Em um estudo da adsorção do glifosato em óxidos de ferro, Gimsing e Borggaard (2007) observaram que a goethita possui uma grande capacidade de

adsorção do glifosato, enquanto que a ferrihidrita e a hematita possuem uma capacidade de adsorção bem menor. A hematita adsorve o glifosato e o fosfato rapidamente, enquanto que a adsorção pela ferrihidrita é mais lenta, principalmente do glifosato, o que pode ser atribuído à baixa velocidade de difusão das moléculas de glifosato no interior dos sítios das partículas da ferrihidrita.

1.7 Adsorção em ferrihidrita

Kinniburgh et. al. (1983), Schwandt et. al. (1992) e Yao et. al. (2014) estudaram a adsorção de metais e/ou herbicidas pela ferrihidrita. A capacidade de adsorção da ferrihidrita mostrou-se ser bastante dependente do pH e de íons presentes em solução. Muitos ânions, como cloretos, sulfatos e nitratos, diminuíram a capacidade adsorptiva da ferrihidrita na adsorção de metais divalentes, enquanto o íon carbonato melhorou a adsorção de Cd^{2+} . No caso de adsorção de herbicidas, nos menores valores de pH se obteve as maiores adsorções. Os resultados alcançados sugeriram que a superfície da ferrihidrita é composta por um número relativamente alto de sítios de baixa afinidade e um pequeno número de sítios de alta afinidade.

Os resultados obtidos por Yao et. al. (2014) foram semelhantes aos de Schultz et. al. (1987) para a adsorção do Cd^{2+} em ferrihidrita. Um comportamento parecido foi encontrado por Sajih et. al. (2014) na adsorção do Ba^{2+} em ferrihidrita. Para outros metais, como cobre, chumbo, níquel, zinco, cromo e rádio, Schultz et. al. (1987) e Sajih et. al. (2014) observaram que a adsorção destes metais em ferrihidrita aumenta em valores maiores de pH, ou seja, ocorre um comportamento oposto na adsorção de herbicidas e metais, quando variam-se os valores de pH.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

- Sintetizar o mineral ferrihidrita
- Estudar a adsorção do herbicida glifosato sobre ferrihidrita, em diversas faixas de pH, força iônica e tempo de contato.
- Estudar a dessorção do glifosato adsorvido na ferrihidrita.

2.2 Objetivos específicos

- Quantificar a magnitude da adsorção e dessorção do glifosato sobre a ferrihidrita.
- Utilizar isotermas de adsorção, estimando os parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin Radushkevich.
- Correlacionar os dados obtidos na adsorção nos diferentes valores de pH e força iônica.
- Utilizar modelos cinéticos para melhor entendimento dos dados de adsorção nos diferentes tempos de contato.
- Caracterizar a interação de grupamentos presentes no glifosato com os sítios de adsorção da superfície da ferrihidrita por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difratometria de Raios-X, análise textural (BET), ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e espectrofotometria UV/Vis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 *Ferrihidrita*

A ferrihidrita foi sintetizada conforme o método descrito por Cornell e Schwertmann (1991). A ferrihidrita foi preparada através da adição de uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH a uma solução de nitrato de ferro hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), com agitação constante e temperatura de 75°C , em um recipiente plástico. A adição do hidróxido de potássio foi realizada lentamente, a uma vazão constante, durante o período de uma hora até que se atingisse um valor de pH de 7,5. O material foi filtrado em um sistema a vácuo e lavado 6 vezes com água ultrapura, visando remoção de nitrato. O material foi liofilizado e guardado em um recipiente hermeticamente fechado ao abrigo de luz. A ferrihidrita foi caracterizada por difratometria de raios-X.

3.2 Métodos

3.2.1 *Adsorção do glifosato em ferrihidrita*

Para obtenção das isotermas de adsorção, em tubos Falcon de 15 mL, 10 mL de soluções de glifosato (100 a $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) foram misturados a 60 mg de ferrihidrita (quadruplicatas), na presença de NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O pH foi ajustado para 5,0, utilizando NaOH e HCl. Os tubos foram agitados por 24 h e depois centrifugados por 15 minutos a 6000 rpm. A fase aquosa foi usada para quantificação do glifosato e o sólido foi liofilizado para futuras análises. Este procedimento foi repetido na ausência de glifosato.

3.2.2 *Efeito do pH e da força iônica*

Para verificar o efeito do pH e da força iônica, foram preparadas soluções de glifosato nas concentrações de 250, 500 e $750 \mu\text{g mL}^{-1}$. Volumes de 10 mL de cada uma das soluções foi adicionada a três séries diferentes de tubos de 15 mL (quadruplicatas), contendo 60 mg de ferrihidrita e com as seguintes concentrações

de NaCl: 0,0; 0,01 e 0,1 mol L⁻¹. O pH foi ajustado para 2,0, 4,0 ou 6,0 pela adição de HCl ou NaOH. Os tubos foram agitados por 24 h e depois centrifugados por 15 minutos a 6000 rpm. A fase aquosa foi usada para quantificação do glifosato e o sólido foi liofilizado e armazenado para posterior caracterização.

3.2.3 Espectrofotometria UV

Um espectrofotômetro UV-Vis Thermo Spectronic Genesys 2 foi utilizado na quantificação do glifosato. Esta quantificação foi realizada pelo método descrito por Bhaskara e Nagaraja (2006), o qual utiliza molibdato de sódio como catalisador da reação entre o glifosato e ninidrina, originando um composto violeta com absorvância máxima em 570 nm.

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

3.2.4 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

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

3.2.5 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})

Foi pesado 50 mg de ferrihidrita e adicionado a 125 µL de água ultrapura ou 1,0 mol L⁻¹ de KCl. As amostras foram agitadas por 30 minutos e depois de 24 horas o pH foi medido. O pH_{pcz} foi calculado usando a equação: pH_{pcz} = 2 pH (1 mol L⁻¹ KCl) – pH (água ultrapura) (Uehara, 1979).

3.2.6 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

As amostras foram analisadas utilizando RPE na banda X (ca. 9 GHz) com 20 G modulação de amplitude e modulação de campo magnético 100 kHz usando um espectrômetro JEOL (JES-PE-3X) em temperatura ambiente. DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazila) foi utilizado como um marcador g e padrão de intensidade da linha, usando a sua quarta linha espectral ($g = 2,0036$).

3.2.7 *Análise textural (BET)*

A determinação da área superficial, volume e tamanho do poro foi realizada em um equipamento *High Speed Gas Sorption Analyzer Version 11.02*. As amostras foram previamente tratadas a 120°C em vácuo por 3h. As medidas foram realizadas na temperatura do N₂ líquido (77,3 K). Os dados foram analisados pelo software NovaWin 11.0. Foram utilizados os métodos BET para o cálculo da área superficial e BJH e DH para tamanho e volume do poro.

3.2.8 *Dessorção do glifosato em ferrihidrita*

Para os experimentos de dessorção, foram preparados uma solução 0,1 mol L⁻¹ de CaCl₂ e uma solução 0,05 mol L⁻¹ de HCl + 0,025 mol L⁻¹ de H₂SO₄, denominada solução de Mehlich. Em dois tubos Falcon de 15 mL, 10 mL de soluções de glifosato (800 µg mL⁻¹) foram misturados a 60 mg de ferrihidrita (quadruplicatas), na presença de NaCl 0,1 mol L⁻¹. O pH foi ajustado para 5,0, utilizando NaOH e HCl. Os tubos foram agitados por 24 h e depois centrifugados por 15 minutos a 6000 rpm. A fase aquosa foi usada para quantificação do glifosato. A fase sólida foi utilizada para a dessorção. Em cada sólido foi adicionado 2 mL de uma solução extratora (solução de CaCl₂ 0,1 mol L⁻¹ ou solução de Mehlich). Os tubos foram agitados por 24 h e depois centrifugados por 15 minutos a 6000 rpm. A fase aquosa foi usada para quantificação do glifosato dessorvido. A fase sólida foi utilizada para uma nova dessorção. O procedimento de dessorção foi repetido até um total de 3 dessorções.

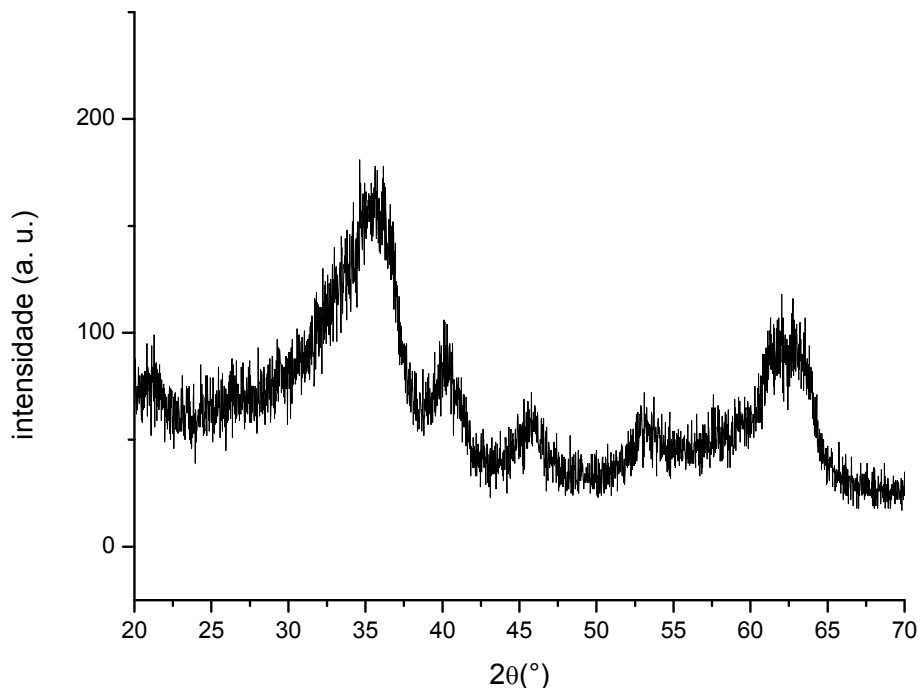
3.2.9 *Estudo cinético da adsorção do glifosato sobre ferrihidrita*

Para o estudo cinético da adsorção do glifosato sobre ferrihidrita foram adicionados em tubos Falcon de 15 mL, 10 mL de uma solução de glifosato $500 \mu\text{g mL}^{-1}$, na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, em pH 5,0. Os tubos foram deixados em banho Maria e em diferentes tempos de contato e temperaturas do banho o glifosato foi quantificado. Após a adsorção, os tubos foram centrifugados e o sobrenadante foi utilizado para a quantificação do glifosato.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com os resultados de raios-X (Figura 2) a ferrihidrita obtida é a ferrihidrita 6-linhas (Cornell; Schwertmann, 1991). Os dados de raios-X da ferrihidrita após os experimentos de adsorção não mostraram diferenças significativas da ferrihidrita pura, demonstrando que a adsorção do glifosato não modificou a ferrihidrita e também que a adsorção de glifosato é baixa na superfície da ferrihidrita e não são detectadas por DRX.

Figura 2 - Difratoograma de raios-X da ferrihidrita sintetizada.



A quantidade de glifosato adsorvido em ferrihidrita em função do pH e da força iônica, com quantidades iniciais de glifosato de 2,5, 5,0 e 7,5 mg, é apresentada na Tabela 1. Como esperado, a adsorção de glifosato é maior quando se tem uma quantidade inicial de glifosato maior, pois quando se tem uma maior quantidade inicial de glifosato, temos mais moléculas de glifosato disponíveis para adsorção. Pode-se observar uma menor adsorção em valores de pH mais altos ($p < 0,05$). As diferentes forças iônicas não apresentaram diferenças significativas na adsorção do glifosato quando em pH 2,0 ($p > 0,05$). Porém, quando em pH 4,0 e 6,0,

temos uma maior adsorção de glifosato nas soluções com maior quantidade de NaCl ($p < 0,05$). O pH_{pcz} da ferrihidrita utilizada foi determinado como sendo de 8,47, ou seja, a superfície da ferrihidrita se encontra carregada positivamente em todas as faixas de pH trabalhadas (Tabela 1). Com o aumento do pH, tanto a superfície da ferrihidrita quanto a molécula de glifosato vão ficando mais carregadas negativamente (ou menos positivas), diminuindo a interação entre eles e a adsorção do glifosato. Isto sugere que uma das interações que ocorre entre o glifosato e a ferrihidrita é a eletrostática. Este aumento na adsorção do glifosato em valores de pH menores também foi observado por McConnell e Hossner (1985) para outros óxidos de ferro e argilas, exceto em argilas saturadas com íons Al^{3+} . Um comportamento inverso a este é encontrado na adsorção de cátions na ferrihidrita, em que Schultz et. al. (1987) e Sajih et. al. (2014) observaram que a adsorção de vários metais em ferrihidrita aumenta em valores maiores de pH, o que evidencia a ocorrência de uma interação eletrostática da ferrihidrita e outros óxidos de ferro com diversos adsorvatos.

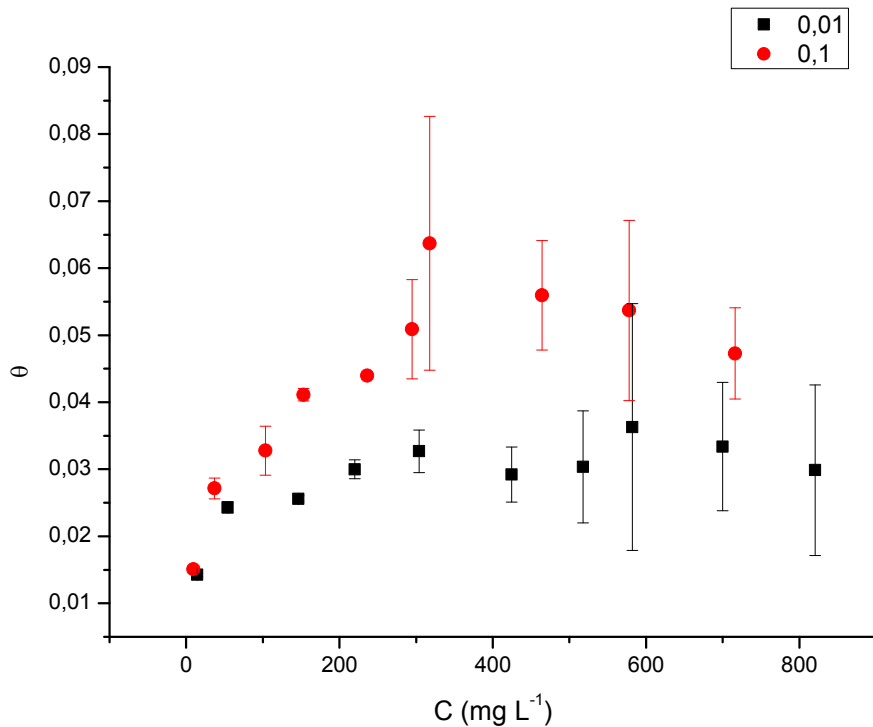
A Figura 3 mostra as curvas de adsorção do glifosato em ferrihidrita em duas concentrações salinas, 0,01 e 0,1 mol L⁻¹ de NaCl, em pH 5,0. Ambas as curvas de adsorção apresentaram uma inclinação inicial e atingiram um patamar em concentrações de glifosato elevadas, indicando uma boa afinidade do glifosato com a ferrihidrita. Pode-se observar que a quantidade de glifosato adsorvido é maior quando se tem uma maior força iônica, ou seja, em pH 5,0, os íons presentes na solução (Na^+ e Cl^-) auxiliam na adsorção do glifosato em ferrihidrita. Como se pode observar na Tabela 1 e na Figura 3, a adsorção de glifosato é maior quando se tem uma maior quantidade de NaCl em solução. Na literatura não é encontrado um estudo do efeito de eletrólitos na adsorção de glifosato em ferrihidrita, porém, Gimsing e Borggaard (2001) estudaram o efeito do KCl na adsorção do glifosato e fosfato em goethita. Foi observado que ocorre uma maior adsorção de fosfato na maior concentração de KCl, em pH 7,0. Segundo os autores, em valores de pH acima de 4,5 é esperado este comportamento. Na adsorção do glifosato foi observado o mesmo comportamento, mas o efeito da força iônica foi pequeno comparado ao efeito na adsorção de fosfato.

Tabela 1 - Quantidade em mg de glifosato adsorvido em 60 mg de ferrihidrita em três diferentes pHs, força iônica e concentrações iniciais de glifosato.

Quantidade de glifosato (mg)	pH	Força iônica (mol/L NaCl)		
		0,00	0,01	0,10
2,50	2	2,416a	2,430a	2,426a
		± 0,019	± 0,025	± 0,022
	4	1,732bC	1,874bB	2,121bA
		± 0,032	± 0,035	± 0,041
	6	1,215cC	1,365cB	1,776cA
		± 0,087	± 0,084	± 0,020
5,00	2	4,831a	4,823a	4,787a
		± 0,040	± 0,017	± 0,041
	4	2,290bB	2,508bB	2,924bA
		± 0,166	± 0,171	± 0,123
	6	1,892cB	2,094cB	2,566cA
		± 0,054	± 0,180	± 0,187
7,50	2	6,548a	6,540a	6,363a
		± 0,153	± 0,160	± 0,129
	4	2,640bB	2,686bB	3,167bA
		± 0,311	± 0,384	± 0,316
	6	2,172cB	2,351bAB	2,755bA
		± 0,171	± 0,351	± 0,111

Os resultados são apresentados como média ± desvio padrão da média. Cada resultado é uma média de quatro amostras. Para as linhas, as medias com diferentes letras maiúsculas são estatisticamente diferentes pelo teste Tukey ($p < 0,05$). Para as colunas, médias com diferentes letras minúsculas são estatisticamente diferentes pelo teste Tukey ($p < 0,05$).

Figura 3 - Massa de glifosato (mg) adsorvido por massa de ferrihidrita (mg) (θ) versus concentração de glifosato em equilíbrio (C) em pH 5,0 com força iônica de 0,01 e 0,1 mol L⁻¹ de NaCl.



A Tabela 2 apresenta os parâmetros de Langmuir, Freundlich e Dubinin Radushkevich calculados a partir das curvas de adsorção do glifosato sobre ferrihidrita em duas forças iônicas (0,01 e 0,1 mol L⁻¹ de NaCl) e pH 5,0 (Figura 3). A faixa de pH 5,0 foi escolhida visto que este é um valor normalmente encontrado no pH dos solos, embora, para a agricultura, a faixa de pH ideal é entre 5,5 e 7,0 (Amado et. al., 2007). As capacidades máximas de adsorção (b) obtidas utilizando a equação de Langmuir mostram um maior valor para a força iônica maior, o que confirma os dados da Tabela 1 e da Figura 3, onde é observada uma maior adsorção de glifosato na presença de uma maior força iônica, para valores de pH maiores que 4,0. Porém, pode-se observar também que, no modelo de Langmuir, o maior valor da energia de ligação (k) foi para a força iônica menor, sugerindo que a interação glifosato/ferrihidrita é maior na força iônica de 0,01 mol L⁻¹ de NaCl. Gimsing e Borggaard (2007) estudaram a adsorção de glifosato em ferrihidrita utilizando 0,1 mol L⁻¹ de KCl como eletrólito, em pH 7,0. Através do modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção de glifosato foi de 107 mg g⁻¹ de

ferrihidrita. Este valor é o dobro do encontrado neste trabalho para a força iônica de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, e o triplo para a menor força iônica (Tabela 2). A faixa de pH usada, o eletrólito e o tempo de adsorção diferentes podem ser alguns dos fatores que alteram a capacidade máxima de adsorção. Porém o que pode explicar melhor esta diferença nos resultados encontrados é o grau de cristalinidade da ferrihidrita. Ginsim e Borggaard (2007) utilizaram uma ferrihidrita 2-linhas na adsorção, com uma área superficial de $343 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto que a ferrihidrita utilizada neste trabalho é claramente a de 6-linhas (Figura 2), que possui uma área superficial de $226,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 4). Segundo Michel et. al. (2007) a ferrihidrita 6-linhas possui um tamanho de partícula e um grau de cristalinidade maior que a ferrihidrita 2-linhas, o que pode ser evidenciado pela maior área superficial da ferrihidrita 2-linhas, isto faz com que a ferrihidrita 2-linhas tenda a ser mais reativa que a 6-linhas. Isto explicaria a maior capacidade de adsorção de glifosato pela ferrihidrita 2-linhas.

Tabela 2 - Parâmetros de Langmuir, Freundlich e Dubinin Radushkevich calculados a partir das curvas de adsorção do glifosato sobre ferrihidrita.

Modelo aplicado	Parâmetros	$\text{mol L}^{-1} \text{ NaCl}$	
		0,01	0,1
Langmuir	$k \text{ (mL mg}^{-1}\text{)}$	52,23	36,07
	$b \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	32,67	53,81
	R^2	0,9818	0,9678
Freundlich	k_f $\text{(mg g}^{-1}\text{)(mL mg}^{-1}\text{)}^{1/n}$	9,99	8,52
	n	5,34	3,32
	R^2	0,8303	0,8895
Dubinin Radushkevich	$q_s \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	30,27	45,59
	$E \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$	133,45	162,44
	R^2	0,8361	0,6979

Cada resultado é uma média de quatro análises.

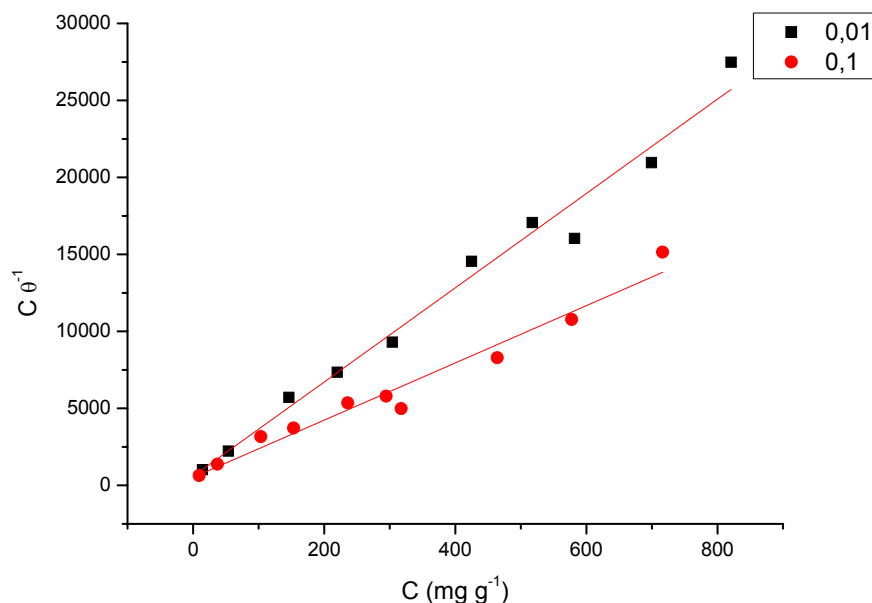
A afinidade dos sítios de adsorção (n) e a capacidade de adsorção (K_f) obtidos utilizando a equação de Freundlich apresentaram um maior valor na menor força iônica, o que contradiz os dados da Tabela 1. Porém não houve um bom ajuste

para este modelo para nenhuma das forças iônicas, com isso este modelo não pode ser usado para explicar os resultados da adsorção de glifosato em ferrihidrita.

Apesar do modelo de Dubinin Radushkevich também não ter apresentado um bom ajuste, temos que a capacidade de saturação teórica da isoterma (q_s) e a energia livre média de adsorção por molécula de adsorvato (E) apresentaram um maior valor para a maior força iônica, o que confirma os dados da Tabela 1 e Figura 3. Porém, como não houve um bom ajuste, este modelo não pode ser utilizado para descrever os resultados obtidos.

Para as duas forças iônicas utilizadas, o valor de correlação da reta (R^2) obtido foi sempre melhor no modelo de Langmuir do que nos outros modelos, o que sugere que ocorreu uma adsorção em monocamadas, sem nenhuma interação lateral entre as moléculas sorvidas. A isoterma de adsorção de Langmuir é apresentada na Figura 4.

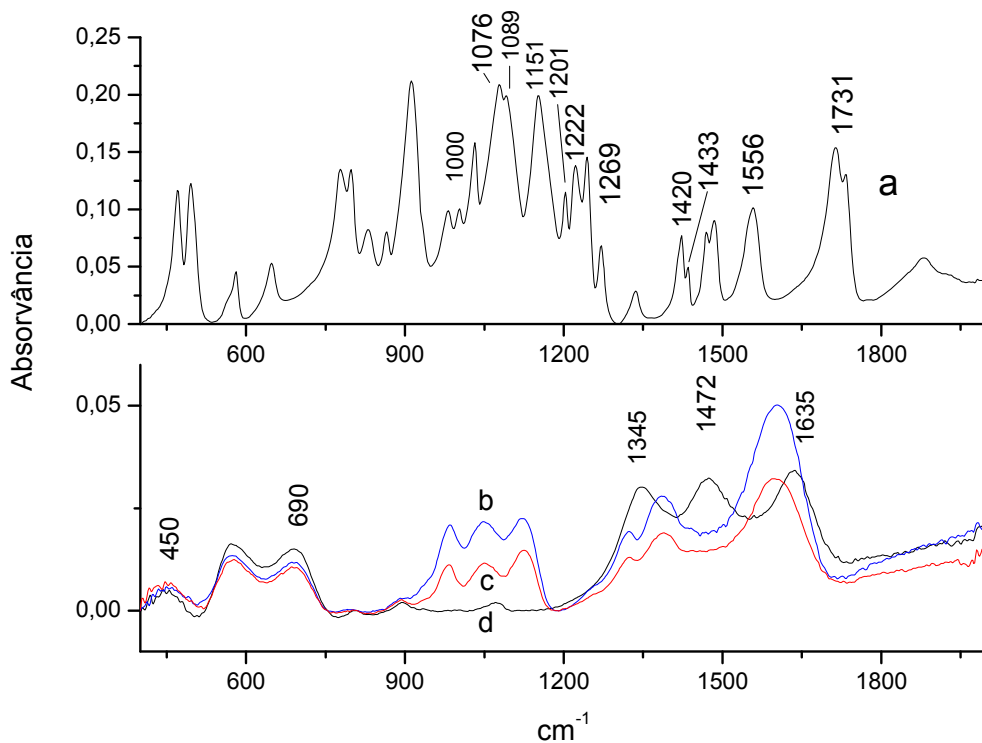
Figura 4 - Isoterma de Langmuir do glifosato adsorvido em ferrihidrita na presença de 0,01 e 0,1 mol L⁻¹ de NaCl, em pH 5,0.



Análises por espectroscopia FT-IR foram realizadas para melhor entender a interação entre o glifosato e a ferrihidrita. A Figura 5 apresenta os espectros FT-IR do glifosato, da ferrihidrita e de duas amostras de glifosato adsorvido em ferrihidrita.

O espectro FT-IR do glifosato (Figura 5-a) apresenta diversas bandas. Algumas delas podem ser atribuídas a: 1731 cm^{-1} / estiramento COOH; 1556 cm^{-1} / deformação angular N-H; 1433 , 1420 e 1201 cm^{-1} / estiramento C-OH; 1269 cm^{-1} / estiramento P=O; 1222 , 1151 e 1000 cm^{-1} / estiramento P-OH e 1089 e 1076 cm^{-1} / estiramento assimétrico (P-O⁻) do grupo PO₂(OH)⁻. Já o espectro FT-IR da ferrihidrita (Figura 5-d) apresenta bandas características da ferrihidrita, com as seguintes atribuições: 1635 cm^{-1} /água adsorvida ou de hidratação; 1472 cm^{-1} / estiramento CO₃²⁻; 1345 cm^{-1} /estiramento NO₃⁻(?) e 690 e 450 cm^{-1} /deformação angular O-H. O aparecimento da banda em 1472 cm^{-1} é comum em ferrihidrita sintetizada utilizando KOH para aumentar o pH (Mazzetti; Thistlethwaite, 2002).

Figura 5 - Espectro FT-IR: (a) glifosato; (b) glifosato sobre ferrihidrita em $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de NaCl; (c) glifosato sobre ferrihidrita em $0,01\text{ mol L}^{-1}$ de NaCl; (d) ferrihidrita.



As amostras utilizadas para obtenção dos espectros b e c, continham $800\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ de glifosato antes da adsorção, em pH 5,0.

Pode-se observar que os espectros das amostras de ferrihidrita com glifosato (Figura 5-b e 5-c) apresentam três bandas na região de $950\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$, que são características do grupo fosfato. Isto indica que a adsorção do glifosato em

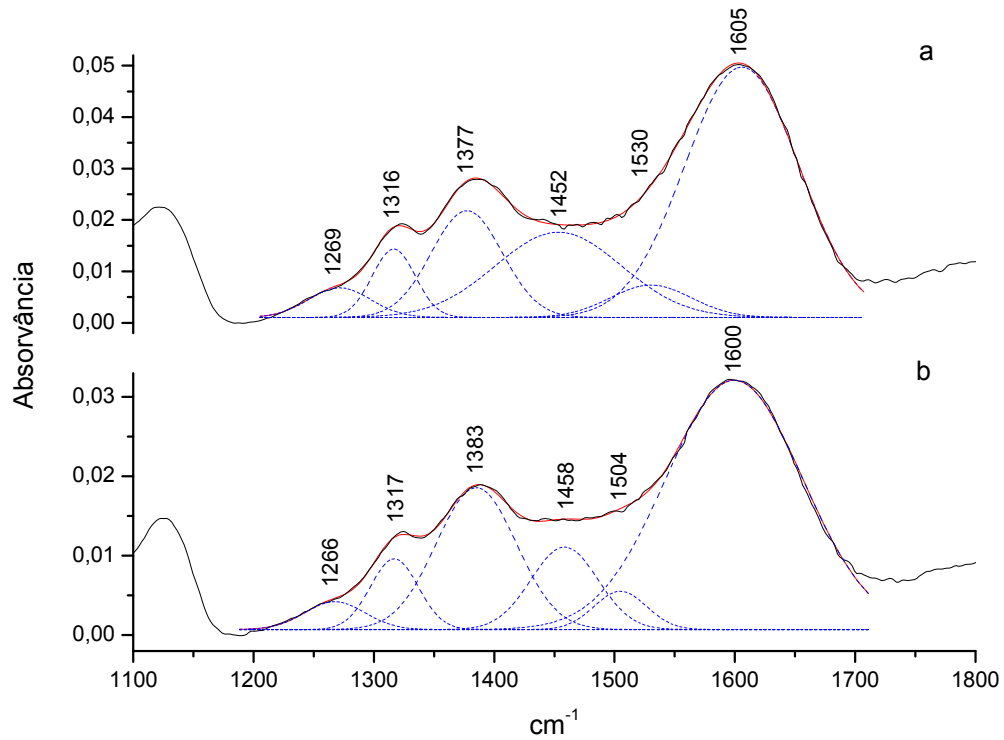
ferrihidrita pode estar ocorrendo pela interação deste grupamento. Também ocorreram deslocamentos nas bandas de 1345, 1472 e 1635 cm^{-1} , presentes no espectro da ferrihidrita. Para melhor entendimento do espectro nesta região, foi realizada uma deconvolução dessas bandas, como pode ser observado na Figura 6. Através desta deconvolução pode se observar a presença de seis bandas na região de 1200 a 1650 cm^{-1} . As atribuições destas e de outras bandas são apresentadas na Tabela 3. Nota-se que há a presença de bandas referentes aos grupamentos fosfato, carboxílico e, com uma menor intensidade, do grupo amina. Isto sugere que estes grupos, principalmente o carboxílico, também podem estar interagindo com a ferrihidrita. Ou seja, a molécula de glifosato pode estar se ligando a ferrihidrita através do fosfato e do grupo carboxílico.

Nas Figuras 5 e 6 pode-se observar pelos espectros que a interação do glifosato com a ferrihidrita pode estar acontecendo através do grupo fosfato. Sheals et. al. (2002) estudaram a adsorção do glifosato sobre goethita, utilizando espectroscopia de fotoelétrons de raios-X e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada. Foi observado que o glifosato pode formar complexos monodentados com a goethita pelo grupo fosfato, podendo ser bidentados em pH neutro. O grupo carboxílico não se liga a goethita, mas pode interagir com o grupo amina através de ligações de hidrogênio em valores de pH baixos. Benetoli et. al. (2010) estudaram a adsorção de glifosato em solos usando espectroscopia Mössbauer e FT-IR. Foi observado que a adsorção de glifosato ocorreria, principalmente, pela interação do grupo carboxílico do glifosato com os metais no solo, sendo que em um tipo de solo não é observada interação do grupo fosfato e os metais. Segundo Benetoli et. al. (2010), o glifosato não é adsorvido pelos metais (Fe^{3+} , Al^{3+}) através do grupo fosfato porque os sítios de adsorção já estão ocupados pelo fosfato que está presente no solo.

Na Figura 7 são apresentados os espectros de RPE da ferrihidrita pura e de duas ferrihidritas após adição de glifosato nas forças iônicas de 0,01 e 0,1 mol L^{-1} de NaCl. Pode-se observar que as três amostras apresentam espectros similares com um único sinal intenso, revelando uma ressonância em $g = 2,16$. O valor de g é um parâmetro usado para localizar as posições espectrais, definido pela equação $h\nu = g\beta H$, onde h é a constante de Planck, ν é a frequência, β é o magnéton de Bohr e H é a magnitude do campo magnético aplicado em ressonância. (Siqueira et. al., 2011). Também foram realizados os espectros RPE do sobrenadante das soluções

de glifosato em ferrihidrita, porém não foi observado nenhum sinal no espectro. Isto revela que o ferro presente na ferrihidrita não se dissolveu, ou seja, não foi para a solução.

Figura 6 - Deconvolução dos espectros de glifosato adsorvido na ferrihidrita, em pH 5,0 e presença de NaCl (a) 0,1 mol L⁻¹ e (b) 0,01 mol L⁻¹.



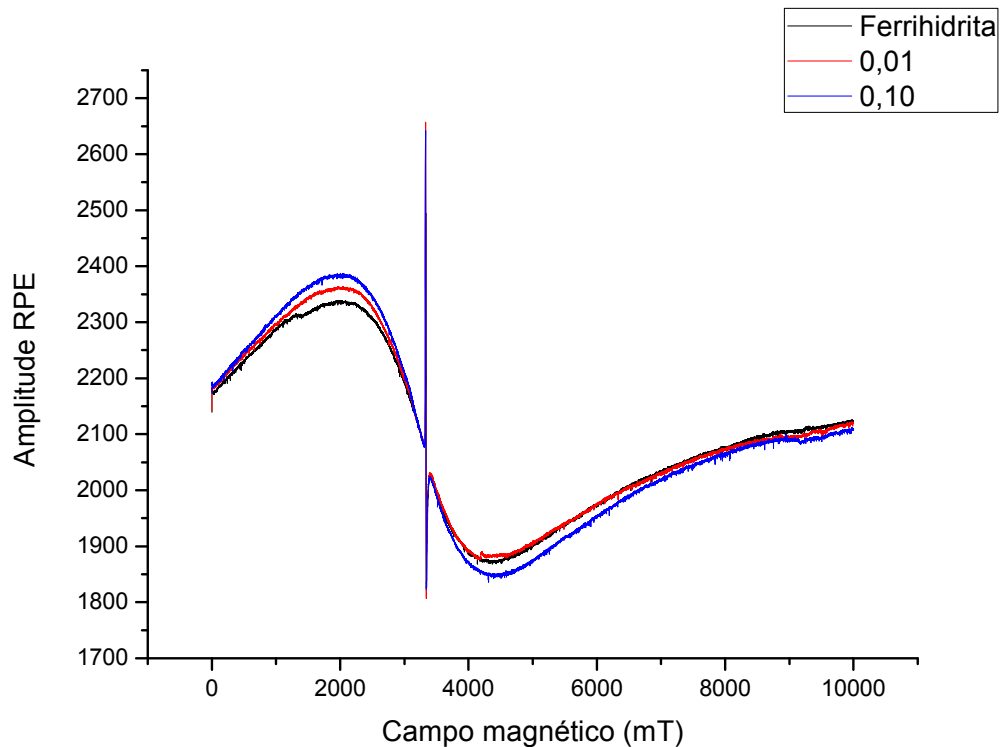
Ajuste para curvas Gaussianas com R² de 0,99903 para o espectro a e 0,99816 para o espectro b.

Tabela 3 - Principais frequências (cm^{-1}) FT-IR experimentais das amostras de glifosato, ferrihidrita e glifosato em ferrihidrita.

GPS	Fh	GPS-Fh	Atribuição
1731	-	-	v COOH
-	1635	-	H ₂ O adsorvido
-	-	1605	v _{asym} CO
1556	-	1530	δ N-H
-	1472	-	vCO ₃ ²⁻
1433; 1420	-	1452	v C-OH ω CH ₂ + vC-C
-	-	1377	v COO ⁻
-	1345	-	vNO ₃ ?
-	-	1316	β CH ₂
1269	-	1269	v P=O
1222	-	-	v P-OH
1201	-	-	v C-OH
1151	-	1122	v P-OH
1089; 1076	-	-	v _{asym} P-O ⁻
		1048	v _{asym} P-O ⁻
1030	-	-	v ₃ PO ₂ + δ OH
1000	-	985	v P-OH
863	-	-	ρ CH ₂ + δ NH + vC-C
776	-	-	δ NH + ρ CH ₂ + vP-OH
-	690	691	δ OH
494	-	-	δ OH + ρ CH ₂ + PO ₂
-	450	454	δ OH

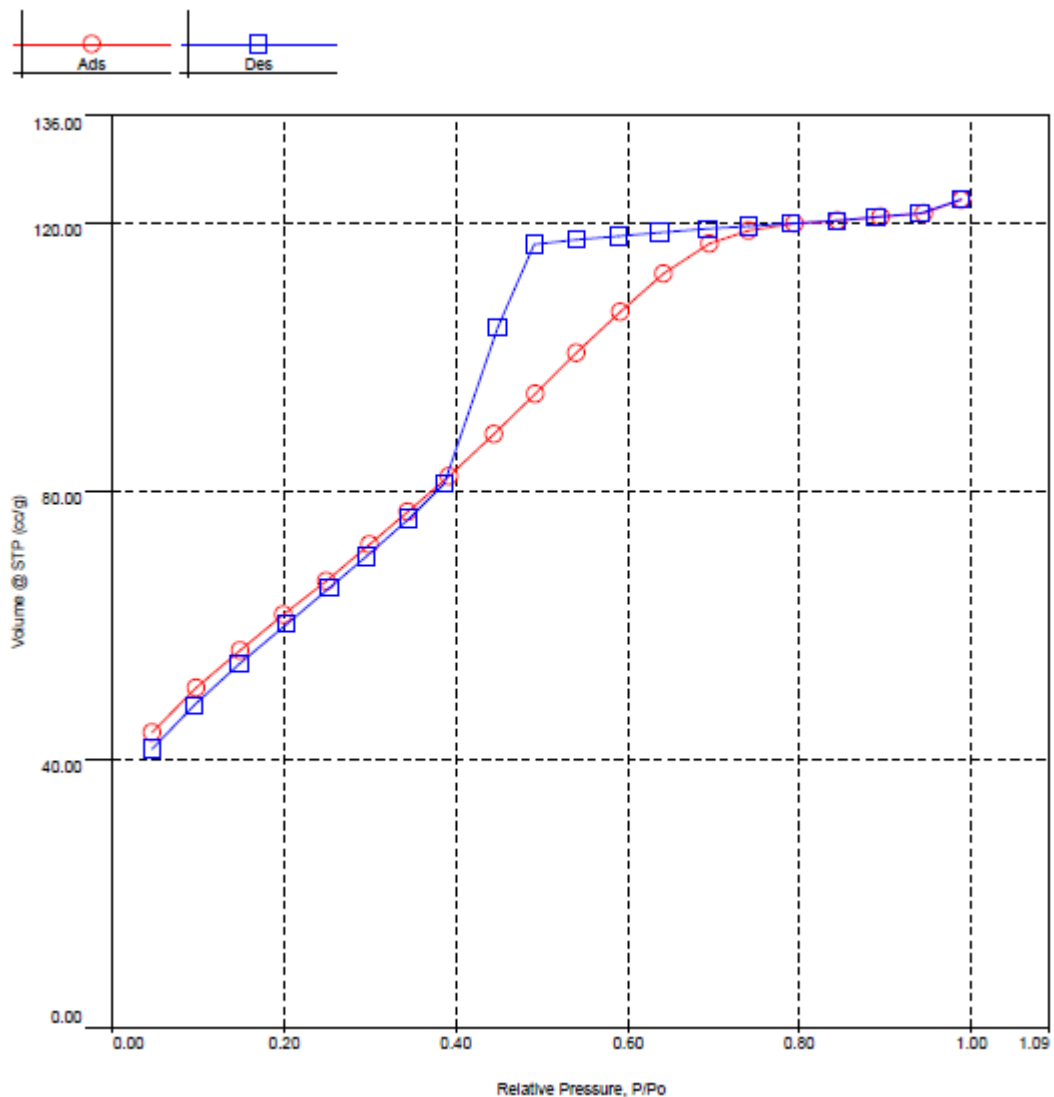
Glifosato sólido-GPS; Ferrihidrita pura-Fh; Amostra de glifosato adsorvido em ferrihidrita com 0,1 mol L⁻¹ NaCl e pH 5,0-GPS-Fh.

Figura 7 - Espectros RPE das amostras de ferrihidrita pura e com glifosato adsorvido na presença de 0,01 e 0,1 mol L⁻¹ de NaCl, sendo utilizado um padrão de DPPH.



As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da ferrihidrita antes e depois da adsorção de glifosato são muito similares. A isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da ferrihidrita sintetizada é apresentada na Figura 8. Os valores da área superficial, tamanho e volume de poro da ferrihidrita antes e depois da adsorção de glifosato são apresentados na Tabela 4. Pode-se observar uma pequena diminuição da área superficial da ferrihidrita após a adsorção do glifosato, porém os dois valores de área superficial, tamanho e volume de poro estão próximos dos dados da literatura (Stanjek; Weidler, 1992; Cornejo et. al., 1984). A diminuição do volume do poro na amostra após a adsorção de glifosato pode ser atribuída a entrada de algumas moléculas de glifosato nos poros, diminuindo o seu volume. Mas deve-se destacar que, devido ao pequeno tamanho de poro da ferrihidrita, poucas moléculas de glifosato seriam adsorvidos entrando nos poros do mineral.

Figura 8 - Curvas de adsorção e dessorção de N₂ na ferrihidrita sintetizada.



A Tabela 5 apresenta as massas de glifosato dessorvido da ferrihidrita utilizando uma solução de CaCl₂ e uma solução de Mehlich em três processos de dessorção. Pode-se observar que, para os dois solventes extratores utilizados, a quantidade de glifosato retirado é a mesma nas três dessorções, pois os resultados não apresentam diferenças significativas ($p > 0,05$). Porém, quando utilizamos a solução de Mehlich, a quantidade de glifosato dessorvido é maior do que em solução de CaCl₂. Segundo os dados da Tabela 5, a dessorção de glifosato utilizando a solução de CaCl₂ é pequena (em torno de 1%). Prata et. al. (2003) realizaram estudos de dessorção de glifosato adsorvido em solos utilizando solução de CaCl₂, onde observaram que a dessorção de glifosato é maior com o aumento do nível de

fosfato no solo. Porém, mesmo em solos com alto nível de fosfato, a dessorção de glifosato é de no máximo 10%. Cheah et. al. (1997) também realizaram o mesmo estudo em dois tipos de solos, obtendo dessorções de 5,51% e 0,73%. Porém, Piccolo et. al. (1994) demonstraram uma dessorção muito maior (15-80%) em seus estudos, dependendo do tipo de solo. Ou seja, dependendo do tipo do adsorvente, a interação com o glifosato será maior ou menor, com isso, a quantidade a ser dessorvida será diferente.

Tabela 4 - Resultados da adsorção/dessorção de N₂ a 77 K (análise textural BET).

Método aplicado	Fh	Fh-GPS
Área superficial BET (m ² g ⁻¹)	226,2	188,5
Volume do poro BJH (cm ³ g ⁻¹)	0,1321	8,8x10 ⁻²
Volume do poro DH (cm ³ g ⁻¹)	0,1315	8,8x10 ⁻²
Tamanho do poro BJH (nm)*	1,679	1,682
Tamanho do poro DH (nm)*	1,679	1,682

Sendo Fh: Ferrihidrita pura; Fh-GPS: Ferrihidrita após adsorção do glifosato. BET: método de Brunauer, Emmett e Teller utilizado para o cálculo da área superficial; BJH: Método de Barret-Joyner-Halenda usado para determinação do volume e tamanho do poro; DH: Método de Dollimore e Heal usado para cálculo do volume e tamanho do poro. *É apresentado o do raio do poro.

Tabela 5 - Quantidade, em massa ou em porcentagem, de glifosato dessorvido.

Solução extratora	Massa de glifosato dessorvido (µg)		
	1 ^a	2 ^a	3 ^a
CaCl ₂	38,6 ± 4,2b	40,2 ± 9,2b	20,1 ± 4,9b
	1,16%	1,24%	0,63%
Mehlich	170,2 ± 24,7a	168,5 ± 8,1a	211,7 ± 5,7a
	4,93%	5,14%	6,81%

Massa de glifosato adsorvida: 3378,0 ug. *CaCl₂ a 0,1 mol L⁻¹ **Mehlich (0,05 mol L⁻¹ de HCl + 0,025 mol L⁻¹ de H₂SO₄). Para as colunas, médias com diferentes letras minúsculas são estatisticamente diferentes pelo teste Tukey (p<0,05).

Utilizando a solução de Mehlich, a quantidade de glifosato dessorvido é maior do que em solução de CaCl₂, porém ainda é pequena (aproximadamente 5%). Segundo Gomes (2015), a dessorção com solução de CaCl₂ visa avaliar as moléculas que estão adsorvidas como camada de esfera externa, e podem se tornar

disponíveis na solução do solo. As moléculas que permanecem adsorvidas após a dessorção com sais podem estar ligadas como camada de esfera interna, em que dificilmente retornam para a solução do solo, sendo que, a solução de Mehlich, pode ser utilizada para tentar retirar essas moléculas de solos. Neste tipo de interação ocorre a formação de ligação covalente entre o adsorvente e o adsorvato.

Meng et. al. (2012) tentaram realizar a dessorção de chumbo em três tipos de ferrihidrita utilizando solução de NaNO_3 . Também foi observado uma dessorção muito baixa, revelando que a adsorção de chumbo em ferrihidrita é, em sua maioria, irreversível. Na dessorção de glifosato em ferrihidrita, Gimsing e Borggaard (2007) obtiveram uma dessorção relativamente alta adicionando fosfato na solução, após a adsorção do glifosato.

As cinéticas de adsorção do glifosato sobre ferrihidrita em diferentes temperaturas são mostradas na Figura 9. As curvas na Figura 9 mostraram que a velocidade de adsorção do glifosato em ferrihidrita é bem rápida inicialmente e rapidamente alcançam um equilíbrio, sendo que, em alguns casos, o equilíbrio é atingido logo nos primeiros tempos medidos, com exceção da temperatura de 40°C , onde houve uma velocidade de adsorção menor. Esta rápida adsorção inicial se deve ao fato de que há vários sítios de adsorção disponíveis inicialmente, e com o passar do tempo, os sítios restantes se tornam de difícil acesso devido a repulsão entre as moléculas de glifosato na solução e as moléculas na superfície do mineral. (Uslu, 2009).

Para a melhor compreensão da cinética de adsorção do glifosato sobre ferrihidrita, três modelos cinéticos, sendo eles os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula foram escolhidos para o tratamento dos dados. As equações linearizadas dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula são dadas abaixo nas equações 4, 5 e 6, respectivamente:

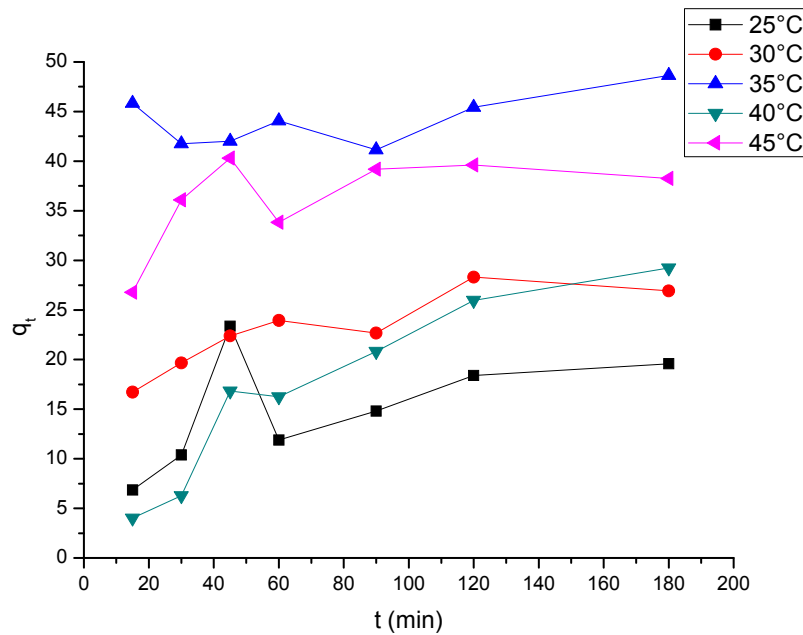
$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (\text{Eq. 6})$$

onde q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por adsorvente (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente; C é o intercepto, que é relacionado com a magnitude da camada de resistência a difusão; k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e k_p ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) são as constantes de velocidade para cada modelo. (Lin; Zhan, 2012).

Figura 9 - Efeito do tempo de contato na adsorção do glifosato sobre ferrihidrita em diferentes temperaturas (concentração inicial de $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ de glifosato, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, e pH 5,0 da solução). Sendo q_t a massa de glifosato adsorvido pela massa de ferrihidrita no tempo t .



Os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula foram obtidos através dos gráficos de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , t/q_t versus t e q_t versus $t^{0,5}$, respectivamente (figuras não apresentadas). Os parâmetros e os coeficientes de correlação das retas (R^2) são apresentados na Tabela 6.

Pode-se observar pelos dados da Tabela 6 que os valores do coeficiente de correlação para o modelo de pseudo-primeira ordem, com exceção da temperatura de 40°C , são muito baixos, porém os valores de q_e calculados são bem diferentes do valor experimental (de 44 mg g^{-1} para a condição utilizada no experimento de cinética) para todas as temperaturas. Isso indica que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem não pode descrever adequadamente a adsorção de glifosato em ferrihidrita.

Tabela 6 - Parâmetros dos três modelos cinéticos aplicados nas diferentes temperaturas.

Modelo aplicado	Parâmetros	Temperatura (°C)				
		25	30	35	40	45
Pseudo-primeira ordem	k_1	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-3}$
	q_e	1,25	1,18	0,61	1,31	0,82
	R^2	0,259	0,738	0,083	0,940	0,245
Pseudo-segunda ordem	k_2	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-5}$	$6,1 \times 10^{-3}$
	q_e	22,68	29,15	48,78	71,43	39,68
	R^2	0,913	0,987	0,991	0,552	0,995
Difusão intra-partícula	k_p	1,073	1,100	0,390	2,760	0,923
	C	6,197	13,889	40,899	5,674	28,684
	R^2	0,375	0,823	0,227	0,936	0,407

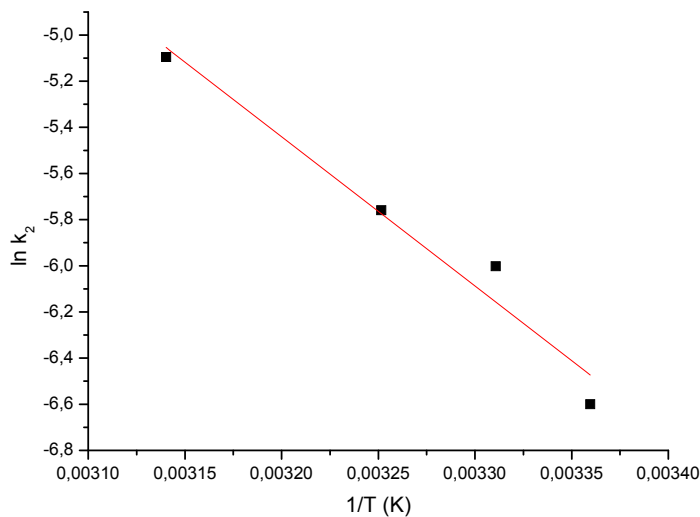
O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um bom ajuste para os dados experimentais dando valores de R^2 próximos a 1, principalmente nas temperatura de 35 e 45°C, como pode ser observado na Tabela 6. Os valores de q_e , nestas temperaturas, também foram próximos ao dado experimental. Isto indica que a adsorção de glifosato sobre ferrihidrita obedece ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Na temperatura de 40°C obteve-se um comportamento bem diferente das outras temperaturas. Este fato inesperado ainda não é muito bem entendido.

O valor de k_2 para a adsorção do glifosato em ferrihidrita aumentou de $1,4 \times 10^{-3}$ para $6,1 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ com um aumento de temperatura de 25 a 45°C. Construindo um gráfico de $\ln(k_2)$ versus $1/T$ (sendo T a temperatura em Kelvin) (Figura 10), podemos notar que há uma relação linear com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,964 (sendo que a temperatura de 40°C não foi utilizada para a construção deste gráfico devido ao seu comportamento diferente das outras temperaturas). A constante de velocidade de pseudo-segunda ordem pode ser expressada como função da temperatura através da relação de Arrhenius, mostrada na Equação 7.

$$\ln(k_2) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. 7})$$

onde A é a constante pré-exponencial ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$); E_a é a energia de ativação da adsorção (kJ mol^{-1}); R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). A equação da reta da Figura 9 foi usada para calcular a energia de ativação da adsorção e foi obtido um valor de $53,77 \text{ kJ mol}^{-1}$. O valor positivo de E_a sugere que um aumento na temperatura favorece o processo de adsorção do glifosato em ferrihidrita, sendo este um processo de adsorção endotérmico.

Figura 10 - Logaritmo da constante de velocidade de pseudo-segunda ordem versus o inverso da temperatura.



Também podemos observar na Tabela 6, que os coeficientes de correlação (R^2) para o modelo de difusão intra-partícula foram muito distantes de 1. Isto indica que o processo de difusão intra-partícula não é o fator principal que afeta a adsorção do glifosato na ferrihidrita. Isso já era esperado, pois, apesar da ferrihidrita apresentar uma grande área superficial, ela possui tamanhos de poros muito pequenos (Tabela 4), dificultando a entrada da molécula de glifosato.

5 CONCLUSÕES

A faixa de pH em que ocorreu a maior adsorção de glifosato sobre ferrihidrita foi em pH 2,0. Porém a maioria dos experimentos foram realizados em pH 5,0, por ser um valor mais próximo ao dos solos. Pode-se observar que uma maior quantidade de íons sódio e cloreto em solução favoreceram a adsorção do glifosato. Através do modelo de Langmuir foram obtidas as capacidades máximas de adsorção de 32,67 e 53,81 mg g⁻¹, para as forças iônicas de 0,01 e 0,10 mol L⁻¹ de NaCl, respectivamente, sendo este o modelo em que os dados melhor se ajustaram.

Dados de FT-IR mostraram que a interação do glifosato com a ferrihidrita acontece principalmente pelo grupo fosfato, sendo que o grupo carboxílico também pode estar interagindo com o mineral. Essa interação não alterou a estrutura da ferrihidrita.

Os dados de dessorção mostraram que a adsorção do glifosato sobre a ferrihidrita é praticamente irreversível. O que indica que está ocorrendo uma forte interação entre eles, com formação de ligações covalentes.

A adsorção de glifosato em ferrihidrita sob diferentes tempos de contato mostrou que esta adsorção ocorre em uma cinética de pseudo-segunda ordem. E o modelo de difusão intra-partícula juntamente com os dados de tamanho e volume do poro da ferrihidrita sugerem que a molécula de glifosato dificilmente irá entrar nos poros do mineral, com isso, o glifosato estará adsorvido principalmente na superfície da ferrihidrita, através de uma forte ligação química.

REFERÊNCIAS

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, p. 109-121, 2007.

ANDERSON, K.S.; JOHNSON, K.A. Kinetic and structural analysis of enzyme intermediates: Lessons from EPSP synthase. **Chemical Reviews**. v. 90, p. 1131-1149, 1990.

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

BARJA, B.C.; AFONSO, M.S. Aminomethylphosphonic acid and glyphosate adsorption onto goethite: a comparative study. **Environmental Science & Technology**. v.39, p. 585-592, 2005.

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

BENETOLI, L.O.B. **Estudo da adsorção de biomoléculas sobre argilas: implicações para a origem da vida**. 2007. Dissertação (Mestrado) – UEL. Londrina. 2007.

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

BHASKARA, B.L.; NAGARAJA, P. Direct sensitive spectrophotometric determination of glyphosate by using ninhydrin as a chromogenic reagent in formulations and environmental water samples. **Helvetica Chimica Acta**. v.89, p. 2686-2693, 2006.

CHEAH, U.B.; KIRKWOOD, R.C.; LUM, K.Y. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. **Journal of Pesticide Science**. v. 50, p. 53-63, 1997.

CORNEJO, J.; SERNA, C.J.; HERMOSIN, M.C. Nitrogen adsorption on synthetic ferrihydrite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 102, p. 101-106, 1984.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization**. Nova York: Wiley-VCH, 1991.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

CRUZ, L.H.; DE SANTANA, H.; ZAIA, C.T.B.V.; ZAIA, D.A.M. Adsorption of glyphosate on clays and soils from Paraná State: effect of pH and competitive adsorption of phosphate. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v. 50, p. 385-394, 2007.

DE SANTANA, H.; TONI, L.R.M.; BENETOLI, L.O.B.; ZAIA, C.T.B.V.; ROSA Jr, M.; ZAIA, D.A.M. Effect in glyphosate adsorption on clays and soils heated and characterization by FT-IR spectroscopy. **Geoderma**. v. 136, p. 738-750, 2006.

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

GIMSING, A.L.; BORGGAARD, 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, p. 270-275, 2001.

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

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

GOMES, F.P. **Sorção e dessorção de chumbo em Latossolos paranaenses**. 2015. Dissertação (Mestrado) – UEM, Maringá, 2015.

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

KINNIBURGH, D.G.; BARKER, J.A.; WHITFIELD, M. A comparison of some simple adsorption isotherms for describing divalent cation adsorption by ferrihydrite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 95, p. 370-384, 1983.

LIU, H.; WANG, Y.; MA, Y.; WEI, Y.; PAN, G. The microstructure of ferrihydrite and its catalytic reactivity. **Chemosphere**. v. 79, p. 802-806, 2010.

MAJZLAN, J.; NAVROTSKY, A.; SCHWERTMANN, U. Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ($\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$), and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 68, p. 1049-1059, 2004.

MAZZETTI, L.; THISTLETHWAITE, P.J. Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite. **Journal of Raman Spectroscopy**. v. 33, p. 104-111, 2002.

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

MENG, S.; LIU, H.; YANG, C.; WEI, Y.; HOU, D. Sorption/desorption differences among three ferrihydrites prepared by different synthesis methods. **Applied Surface Science**. v. 258, p. 4449-4454, 2012.

MICHEL, F.M.; EHM, L.; LIU, G.; HAN, W.Q.; ANTAO, S.M.; CHUPAS, P.J.; LEE, P.L.; KNORR, K.; EULERT, H.; KIM, J.; GREY, C.P.; CELESTIOAN, A.J.; GILLOW, J.; SCHOONEN, M.A.A.; STRONGIN, D.R.; PARISE, J.B. Similarities in 2- and 6-line ferrihydrite based on pair distribution function analysis of X-ray total scattering.

Chemistry of Materials. v. 19, p. 1489-1496, 2007.

PARFITT, R.L.; VAN DER GAAST, S.J.; Childs, C.W. A Structural Model For Natural Siliceous Ferrihydrite. **Clays and Clay Minerals**. v. 40, p. 675-681, 1992.

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

PRATA, F.; CARDINALI, V.C.B.; LAVORENTI, A.; TORNISIELO, V.L.; REGITANO, J.B. Glyphosate sorption and desorption in soils with distinct phosphorus levels. **Scientia Agricola**. v. 60, p. 175-180, 2003.

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

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

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

SAJIH, M.; BRYAN, N.D.; LIVENS, F.R.; VAUGHAN, D.J.; DESCOSTES, M.; PHROMMAVANH, V.; NOS, J.; MORRIS, K. 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.

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.

SCHWANDT, H.; KÖGEL-KNABNER, I.; STANJEK, H.; TOTSCHE, K. Sorption of an acidic herbicide on synthetic iron oxides and soils: sorption isotherms. **The Science of the Total Environment**. v. 123/124, p. 121-131, 1992.

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

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

STANJEK, H.; WEIDLER, P.G. The effect of dry heating on the chemistry, surface area, and oxalate solubility of synthetic 2-line and 6-line ferrihydrites. **Clay Minerals**. v. 27, p. 397-412, 1992.

TAVARES, C.R.O. **Síntese do glifosato marcado com nitrogênio-15**. 2005. Tese de doutorado – USP, São Paulo. 2005.

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

TOWE, K.M.; BRADLEY, W.F. Mineralogical constitution of colloidal “hydrous ferric oxides”. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 24, p. 384-392, 1967.

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

YAO, S.; LIU, Z.; SHI, Z. Adsorption behavior of cadmium ion onto synthetic ferrihydrite: effects of pH and natural seawater ligands. **Journal of the Iranian Chemical Society**. v. 11, p. 1545-1551, 2014.