

Determinação da variação de entalpia da interação entre o herbicida glifosato e os íons cálcio, cobre, zinco e alumínio em solução aquosa por calorimetria por titulação isotérmica

Determination of enthalpy change of the interaction between the herbicide glyphosate and the ions calcium, copper, zinc and aluminium in aqueous solution by isothermal titration calorimetry

Flavio Adriano Bastos*; José de Alencar Simoni

Palavras chaves:
microcalorimetria,
íons metálicos,
termodinâmica,
equilíbrio, complexos

Keywords:
microcalorimetry,
metallic ions,
thermodynamic,
equilibrium, complexes

ABSTRACT

Glyphosate [N-(phosphonomethyl)glycine] is a non-selective molecule widely used in Brazil as a desiccant in no-till crops between rows of perennial crops for weed elimination in aquatic environments. It is the most used herbicide around the world. Due to the presence of amino, carboxylic, and phosphonic groups in its molecule, this herbicide is able to form strong complexes with metals.

The aim of this work was to determine thermodynamic parameters of interactions between the Glyphosate and metals such as calcium, copper, zinc and aluminium by isothermal titration calorimetry (ITC). The experiments were carried out at 298.15 K in an aqueous solution under controlled pH and about to 2.00. The data treatment was made by Tangent's Method. The results for enthalpy change, $\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol⁻¹), Gibbs free energy, $\Delta_r G^\circ$ (kJ.mol⁻¹) and entropy change, $\Delta_r S^\circ$ (J.mol⁻¹K⁻¹), were, respectively: Ca(II) = + 0.07 ± 0.01, - 18.8 ± 0.5, 63 ± 2; Cu(II) = + 6.24 ± 0.06, - 67.9 ± 0.5, 249 ± 2; Zn(II) = + 0.25 ± 0.01, - 49.7 ± 0.5, 167 ± 2 e Al(III) = + 6.8 ± 0.5, - 78.2 ± 0.5, 285 ± 2.

The formation of complexes is entropically driven since, from an energetic point of view, the interactions are very weak, which can be observed in the positive values of enthalpy change. This is mainly due to the elimination of water molecules to the bulk solution through metal hydration. From the current information, we can conclude that complexation of the herbicide with the aluminium ion is stronger than with other cations.

RESUMO

O glifosato (N-fosfonometilglicina), que é um herbicida não seletivo, largamente usado nas lavouras dos mais diversos produtos é hoje o herbicida mais utilizado no Brasil e no mundo. Devido à presença dos grupos amino, fosfonato e carboxilato, esta molécula forma complexos metálicos muito fortes.

Neste trabalho foram determinados os seguintes parâmetros termodinâmicos da interação entre o glifosato e os íons metálicos cálcio, cobre, zinco e alumínio em solução aquosa: variação de entalpia, $\Delta_r H^\circ$, energia livre de Gibbs, $\Delta_r G^\circ$ e variação de entropia, $\Delta_r S^\circ$ à temperatura de 298.15 K e em pH controlado e igual a 2.00. A técnica utilizada foi a calorimetria por titulação isotérmica (ITC). O tratamento dos dados foi realizado pelo *Método das tangentes*, onde o valor de variação de entalpia foi calculado. A partir destes resultados e dos valores de constante de formação encontrados na literatura, procedeu-se à determinação de $\Delta_r G^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$. Os resultados encontrados de $\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol⁻¹), $\Delta_r G^\circ$ (kJ.mol⁻¹) e $\Delta_r S^\circ$ (J.mol⁻¹.K⁻¹) foram, respectivamente: Ca(II) = + 0.07 ± 0.01, - 18.8 ± 0.5, 63 ± 2; Cu(II) = + 6.24 ± 0.06, - 67.9 ± 0.5, 249 ± 2; Zn(II) = + 0.25 ± 0.01, - 49.7 ± 0.5, 167 ± 2 e Al(III) = + 6.8 ± 0.5, - 78.2 ± 0.5, 285 ± 2.

Os complexos formados são entropicamente dirigidos, uma vez que, do ponto de vista energético, as interações se apresentam bastante desfavoráveis, o que pode ser observado pelos valores positivos de variação de entalpia. Parte deste favorecimento entrópico se deve à eliminação de moléculas de águas de hidratação dos íons metálicos para o seio da solução. Com as informações atuais, pode-se concluir que a complexação do herbicida com o íon alumínio é mais forte do que com os demais cátions.

Recibido 22 de junio de 2010; Aceptado 17 de diciembre de 2010

INTRODUÇÃO

A população mundial cresce rapidamente e com isso a necessidade de produção de alimentos torna-se cada vez mais objeto de preocupação da humanidade. Neste cenário, a agricultura tem merecido um papel de destaque na ciência, uma vez que o tema é vital para a nossa sobrevivência. A aplicação de herbicida foi um dos fatores que proporcionou a expansão das áreas cultivadas e produção de alimentos. Nos últimos 40 anos, seu uso tem aumentado de forma considerável, uma vez que mesmo os inúmeros avanços tecnológicos ocorridos neste período não impediram o desenvolvimento de ervas daninhas no campo (Junior *et al.*, 2002). Neste cenário, o glifosato [N-(fosfonometil) glicina], indiscutivelmente, é o mais importante deles, sendo atualmente o herbicida mais usado no mundo, em especial no Brasil, onde a atividade agrícola está bastante presente.

O glifosato (Gli) é o componente ativo organofosforado de muitos defensivos agrícolas (Duke & Powles, 2008; Matos, 2008). Sua ação herbicida foi descoberta em 1970 por um grupo de pesquisadores da empresa Monsanto e foi introduzido no mercado com este fim em 1974. É um herbicida sistêmico, não-seletivo, pós-emergente, de fórmula empírica $C_3H_8NO_5P$ usado tanto em áreas agrícolas quanto não agrícolas, como no caso do Plano Colômbia, cujo objetivo era o de erradicar as inúmeras plantações de coca, matéria-prima utilizada na produção da cocaína, neste país no ano de 2001 (Tenenbaum, 2002), borrifando-o sobre as plantações lá existentes.

Sua aplicação abrange muitas culturas, como soja, cana-de-açúcar, cítricos, entre outras, sua formulação e forma de aplicação variam conforme o uso (Coutinho & Mazo, 2005) e seu modo de ação consiste na inibição da atividade de enzimas, como a enolpiruvil shikimato-3-fosfato sintase, responsável pela síntese de alguns aminoácidos da planta, como a fenilalanina, triptofano e tirosina. O glifosato é absorvido através das folhas e se espalha

por toda sua extensão, levando a planta à morte em poucos dias ou semanas (Glass, 1984; Carlisle & Trevors, 1988; Coutinho & Mazo, 2005). Como esta enzima não é encontrada em mamíferos, aves, peixes, répteis e insetos, ele não tem ação sobre estes animais. O herbicida é absorvido e translocado, via floema, através da planta para raízes e rizomas. Por estas razões, somadas a sua menor toxicidade em solo em relação a outros herbicidas (Tejada, 2009), é hoje o produto mais utilizado no mundo, mesmo com o descobrimento de espécies resistentes a ele (Owen & Zelaya, 2005; Cerdeira & Duke, 2006; Powles, 2008), daí a grande importância em se desenvolver estudos mais detalhados dessa substância. Só no território brasileiro, seu consumo em 2009 foi estimado em 100 mil toneladas (Cruz, 2009).

Quando aplicado no solo, a molécula de um herbicida pode passar pelos processos de sorção (retenção pelos colóides minerais e orgânicos) e dessorção (liberação para a solução do solo novamente). Também podem ser metabolizados a CO_2 , H_2O e outros íons. Em solução, são absorvidas pelas plantas ou lixiviadas ou mesmo sofrem escoamento superficial. Esses processos ocorrem ao mesmo tempo em intensidades diferentes, variando conforme propriedades do herbicida, do solo e de fatores climáticos. Quando ocorre a lixiviação, a molécula pode atingir camadas sub-superficiais do solo e até mesmo alcançar lençóis freáticos, causando sérios impactos ambientais (Junior *et al.*, 2002). Em geral, quanto maior a capacidade de sorção, menos intenso é o processo de lixiviação, sendo a primeira diretamente proporcional à presença de íons como Fe^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} (Prata *et al.*, 2003). O destino do glifosato é influenciado principalmente por fatores como pH, força iônica, concentração de fosfato no solo (devido à presença de fertilizantes) e cátions predominantes em solução (Jonge & Jonge, 1999; Mamy & Barriuso, 2005). A fração orgânica do solo também pode influenciar, ainda que de

forma secundária, a sorção em solos com baixos teores de óxidos de ferro e alumínio. A combinação destes fatores é que vai definir tanto a produtividade quanto a fitotoxicidade deste herbicida (sabe-se, por exemplo, que sua fitotoxicidade aumenta em altos valores de pH). Não há, contudo, um consenso em relação aos mecanismos envolvidos nesses

processos.

Do ponto de vista químico, trata-se de um ácido orgânico fraco, consistindo na junção de uma molécula de glicina com uma fosfonometila. A estrutura do glifosato e seu principal produto de degradação, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), são apresentados na Figura 1:

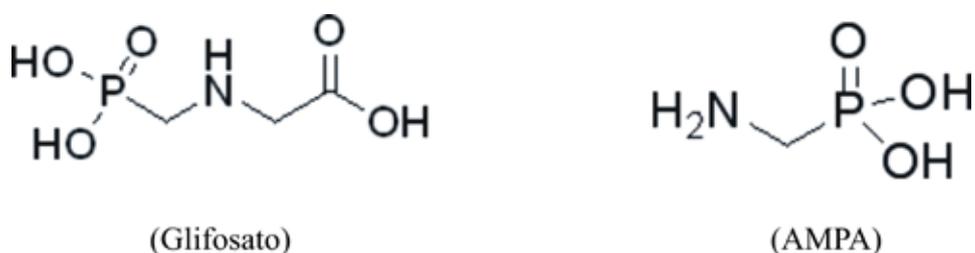


Figura 1: Fórmula estrutural do glifosato e do AMPA.

Figure 1. Structural formula of Glyphosate and AMPA.

A existência dos grupos funcionais amina, ácido carboxílico e fosfato confere a essa molécula a capacidade de se coordenar a diferentes íons metálicos, formando complexos fortes, especialmente com metais de transição (Carlisle & Trevors, 1988). Isso é especialmente importante, dado o papel que esses metais desempenham no desenvolvimento das plantas, bem como dos animais, que delas se alimentam ou que, através da cadeia alimentar, dependem diretamente desse processo. Um exemplo é o caso do cobre, vital para as plantas. Se, por um lado, sua falta leva à clorose das folhas mais jovens, além de deixar a planta com baixa resistência ao ataque de bactérias, por outro, seu excesso pode trazer prejuízos como a necrose das folhas. Além desse uso como nutriente, o cobre, na forma de sulfato, é usado tanto como fungicida, onde, misturado à cal e à água, dá origem à calda bordalesa, como também no controle de algas em ambiente aquático (Peruch & Bruna, 2008). Na cidade de Valinhos, no estado de São Paulo, ele é bastante utilizado associado ao glifosato (como fungicida) nas plantações de uva e figo, que movimentam a economia da cidade e da região. Todos estes exemplos corroboram o fato de que a presença deste

íon na agricultura é de suma importância o que, de certa forma, justifica o maior número de estudos da interação desse íon com o glifosato.

O zinco é um micronutriente de fundamental no crescimento das plantas. Tanto ele como o cálcio são capazes de formar complexos insolúveis com o glifosato, o que implica diretamente na diminuição da eficácia da aplicação do mesmo, na presença do íon zinco, que tem como consequência direta a utilização de uma quantidade maior do produto na lavoura, levando a impactos ambientais mais pronunciados. Uma das principais funções do cálcio é na estrutura da planta como integrante da parede celular e sua falta afeta particularmente os pontos de crescimento da raiz, sendo também indispensável para a germinação do grão de pólen e crescimento do tubo polínico, além de ser um regulador da hidratação do vegetal (Zeiger & Lincoln, 2006). Assim, a presença concomitante de glifosato e cálcio em um mesmo ambiente leva a um duplo efeito prejudicial à ação de ambas as espécies: cálcio e glifosato. Não menos importante é a presença do alumínio na agricultura. Tido como um dos grandes contaminantes do solo, o

alumínio, em valores de pH abaixo de 5.5, é liberado e tende a se combinar com o cálcio, magnésio e fósforo, provocando o bloqueio destes minerais nas raízes, diminuindo assim suas respectivas absorções e causando, como consequência, sintomas de deficiência típicos de cada um desses íons (Fráguas, 1992). Além disso, a alumínio também causa redução do sistema radicalar, diminuindo desta forma a absorção de água e de nutrientes, prejudicando seriamente seu crescimento.

O conhecimento dos valores das constantes de equilíbrio é importante em diversas áreas, entre elas, no desenvolvimento de novos processos de análise, estudo cinético de reação em solução, avaliação de interações entre íons metálicos e ligantes, que é um dos objetivos deste trabalho. Entender o comportamento deste herbicida no solo e nas plantas requer informações como as pretendidas neste estudo. O conhecimento de parâmetros termodinâmicos como $\Delta_r H$, K_{eq} e $\Delta_r G$ são importantes no estabelecimento da força e da afinidade para as possíveis interações do glifosato com outras espécies químicas, constituindo-se, consequentemente, numa ferramenta fundamental na investigação da biodisponibilidade, estabilidade e lixiviação, que é a principal forma de transporte no solo de moléculas não-voláteis e solúveis e água (Prata et al., 2005), como esse herbicida, no meio ambiente. Dentre as técnicas utilizadas para tais fins, destaca-se a calorimetria por titulação isotérmica, ITC (isothermal titration calorimetry). Em essência, o que se faz é adicionar pequenas alíquotas, de volumes conhecidos, de uma solução (titulante) em outra (titulado) dentro do vaso calorimétrico e medir a energia envolvida no processo. Esse resultado pode permite obter a entalpia e a constante de equilíbrio na interação entre titulante e titulado à pressão constante (Okhrimenko & Jelesarov, 2008).

METODOLOGIA

Os reagentes $Zn(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ utilizados foram todos de grau P.A., da marca Ecibra. As soluções dos sais, além da solução de glifosato, foram preparadas em água deionizada (resistividade ≥ 18.2 $M\Omega \cdot cm^{-1}$ a $25^\circ C$), obtida pelo sistema de purificação Milli-Q (Millipore®), tendo sua força iônica ajustada para 0.1 $mol \cdot dm^{-3}$ com KNO_3 e seu pH corrigido para 2.0 ou 3.3 com soluções de NaOH ou HNO_3 .

Todas as soluções foram degaseificadas sob vácuo antes de ser utilizadas. O glifosato foi duplamente purificado por dissolução em solução aquosa de NaOH (1 $mol \cdot dm^{-3}$) e posterior recristalização pela adição de HCl. O sólido obtido foi lavado várias vezes com água deionizada, até teste negativo para cloreto com íon Ag^+ , depois seco a vácuo (133 Pa) à temperatura ambiente por 6 horas, sendo então armazenado em dessecador (Mattos, 2008). As soluções de glifosato, de concentração conhecida ($\approx 1 \times 10^{-2}$ $mol \cdot dm^{-3}$), foram preparadas logo antes de serem usadas na calorimetria. As soluções de nitrato de cobre, zinco, cálcio e alumínio foram preparadas na concentração de aproximadamente 1×10^{-1} $mol \cdot dm^{-3}$. A amostra purificada foi analisada por infravermelho (FT-IR) num espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 1600, modelo Bomom Hartmann & Braun / MB-Series e seu espectro apresentou-se concordante com o da literatura (EPA, 2009), conforme ilustrado na figura 2.

As titulações foram realizadas em um microcalorímetro da MicroCal, modelo VP-ITC. Fundamentalmente, o experimento é realizado titulando-se uma das soluções, chamada de titulante, em outra contida na célula calorimétrica, chamada titulado. Esta cela tem um volume de aproximadamente 1.44 mL e é construída em Hastelloy®, que é uma liga composta principalmente por níquel, cromo e molibdênio, que possui, entre outras características, uma alta resistência à corrosão em valores baixos de pH.

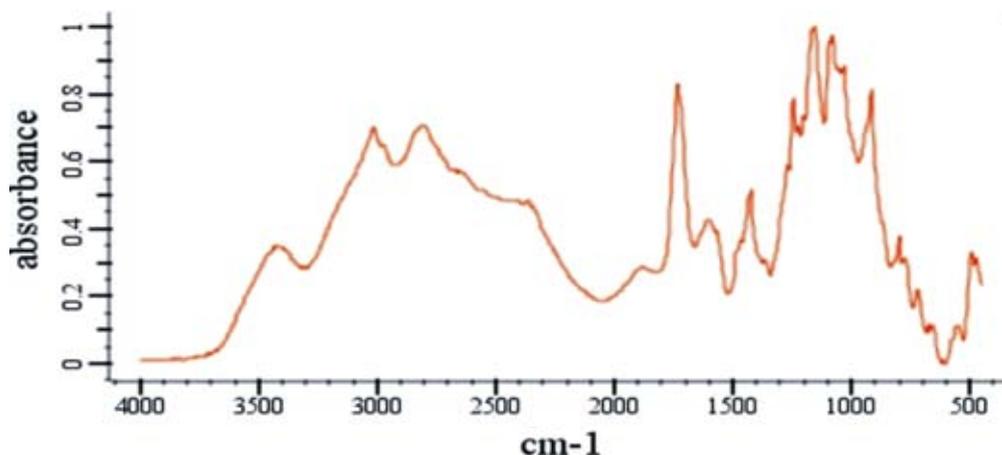


Figura 2: Espectros de FT-IR do sal Glifosato: da literatura (a) e purificado em laboratório (b).

Figure 2: FT-IR Spectrum of glyphosate salt: from literature (a) and purified at laboratory (b).

Após cada adição de uma pequena alíquota do titulante, o calor liberado ou absorvido, resultante da interação entre as soluções, é medido em relação à célula de referência. Este calor é expresso na forma de potência elétrica, necessária para manter constante a temperatura entre a célula de referência, contendo água destilada e a célula contendo a amostra a ser estudada, ambas inseridas dentro de uma camisa adiabática. A cada variação da temperatura, decorrente da liberação ou absorção de calor da reação química entre a amostra e o titulante, é gerada uma diferença na temperatura entre a amostra e a referência. A potência gerada pelo calorímetro para compensar esta diferença é traduzida na forma de picos. A área deste pico equivale à entalpia da reação, que é proporcional à quantidade de titulante e titulado. Periodicamente, o equipamento é calibrado eletricamente. A sensibilidade do equipamento é de 0.1 μ cal.

Variáveis como pH, força iônica, intervalo entre as injeções, volume de injeção, temperatura e concentração do titulante e do titulado foram objeto de investigação, a fim de se atingir a condição ótima para as determinações de interesse. No caso do pH, optou-se por trabalhar na faixa de 2,0. Apesar da complexação ocorrer em menor quantidade em meio alcalino (Freuze et

al., 2007), nesta faixa de pH ácido tem-se a garantia de só haver um hidrogênio desprotonado (Coutinho & Mazo, 2005). Além das titulações entre herbicida e íon metálico, realizou-se também experimentos para a determinação da entalpia de diluição de todas as espécies. Cada experimento envolveu cerca de 18 injeções de 10×10^{-6} dm^3 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O cálculo das entalpias de interação entre metal e herbicida foi realizado através da soma algébrica, baseado na equação: ΔH (resultante) = ΔH (Metal-Gli) - [ΔH (Metal-água) + ΔH (Gli-água)]. Cada conjunto de valores de variação de entalpia é determinado num dado experimento. Na Tabela 1 são apresentados os valores de variação de entalpia, em mJ, para quatro diferentes experimentos envolvendo o Glifosato e cada um dos respectivos metais.

A partir dos dados da Tabela 1, plotou-se um gráfico do somatório da variação de entalpia pelo número de mol de titulante injetado. Para o tratamento dos dados utilizou-se o

Método das tangentes (Volpe, 1978), válido em situações onde o valor da constante de formação é muito alto, como nos

casos estudados neste trabalho, conforme visualizado na Tabela 2 (IUPAC, 2001).

glifosato-Zinco	glifosato-Cobre	glifosato-Cálcio	glifosato-Alumínio
+ 0.778	+ 15.9	+ 0.375	- 0.322
+ 1.44	+ 31.1	+ 0.728	- 0.586
+ 2.04	+ 44.7	+ 1.04	- 0.815
+ 2.59	+ 56.6	+ 1.32	- 1.03
+ 3.10	+ 67.2	+ 1.58	- 1.23
+ 3.58	+ 76.6	+ 1.83	- 1.42
+ 4.03	+ 85.0	+ 2.06	- 1.59
+ 4.46	+ 92.6	+ 2.28	- 1.76
+ 4.85	+ 99.5	+ 2.50	- 1.91
+ 5.23	+ 106	+ 2.70	- 2.06
+ 5.59	+ 112	+ 2.90	- 2.19
+ 5.93	+ 117	+ 3.10	- 2.32
+ 6.26	+ 122	+ 3.28	- 2.45
+ 6.57	+ 127	+ 3.45	- 2.57
+ 6.88	+ 131	+ 3.64	- 2.68
+ 7.88	+ 136	+ 3.82	- 2.79
+ 7.46	+ 139	+ 3.99	- 2.90

Tabela 1. Resultados do calor observado resultante (mJ), considerando-se a diluição.

Table 1. Results of resultant observed heat (mJ), considering the dilution effects.

	Cálcio	Cobre	Zinco	Alumínio
$\log K_{eq}$	3.30	11.9	8.70	13.7

Tabela 2. Valores de constante de formação para interação Gli-Metal a 250C.

Table 2. Values of constant of formation for Gli-Metal interaction to 250C.

Nele, parte-se da premissa que, numa reação genérica do tipo $A + B = AB$, a cada adição de B a um excesso de A, tem-se o consumo total da espécie B, em menor quantidade e posterior formação de AB.

Sendo $\Delta H = Q_{obs} / n_{AB}$, onde ΔH é a variação de entalpia da interação, Q_{obs} é o efeito térmico observado experimentalmente e n_{AB} a quantidade de complexo formada. Supondo-

se K_{eq} muito alta, pode-se considerar que $n_{AB} \approx n_B$ e, conseqüentemente, $\Delta H = Q_{obs} / n_B$.

Assim, para volume $V = 0$, tem-se que a tangente da reta do gráfico de ΣQ_{obs} por quantidade de titulante fica $\Delta H = dQ_{obs} / dV [B]$, conforme ilustrado pela Figura 3 a seguir, para o caso da titulação do glifosato com o cobre.

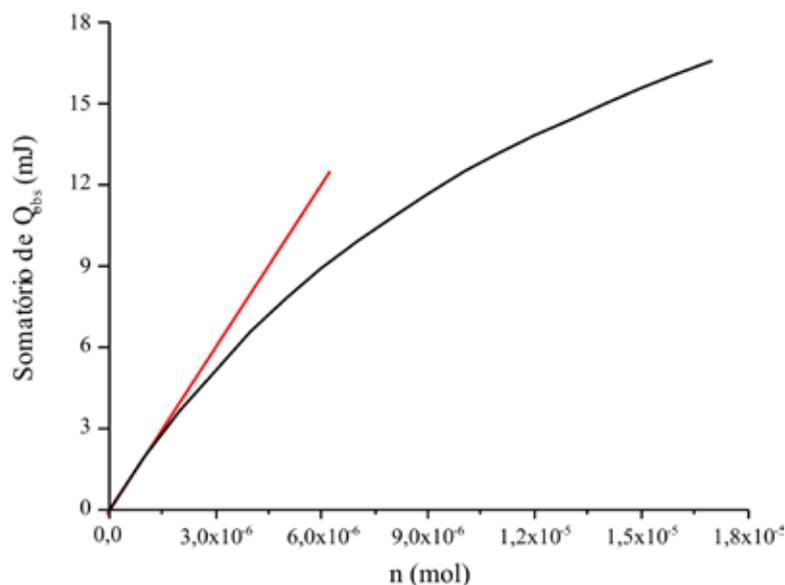


Figura 3. Aplicação do Método das tangentes para glifosato e Cu²⁺.

Figure 3. Application of Tangent's Method to Glyphosate and Cu²⁺.

Os resultados de variação de entalpia, em kJ.mol⁻¹, são apresentados na Tabela 3.

Metal	$\Delta_r H$ (kJ.mol ⁻¹)
Zinco	+ 0.25 ± 0.01
Cobre	+ 6.24 ± 0.06
Cálcio	+ 0.07 ± 0.01
Alumínio	+ 6.84 ± 0.45

Tabela 3. Resultados de variação de entalpia de interação, em kJ.mol⁻¹.

Table 3. Results of enthalpy changes of interactions, in kJ.mol⁻¹.

A partir dos valores encontrados nas Tabelas 2 e 3 procedeu-se o cálculo de $\Delta_r G$ e $\Delta_r S$, por meio das equações 1 e 2, mostradas a seguir:

$$\Delta_r G = - R T \ln K_{eq} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (\text{Equação 2})$$

Com isso, chega-se aos resultados apresentados na Tabela 4.

Metal	$\Delta_r G$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S$ (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
Zinco	- 49.7 ± 0.5	+ 167 ± 2
Cobre	- 67.9 ± 0.5	+ 249 ± 2
Cálcio	- 18.8 ± 0.5	+ 63.0 ± 0.5
Alumínio	- 78.2 ± 0.5	+ 285 ± 2

Tabela 4. Resultados de $\Delta_r G$ (kJ.mol⁻¹) e $\Delta_r S$ (J.mol⁻¹K⁻¹)

Table 4. Results of $\Delta_r G$ (kJ.mol⁻¹) and $\Delta_r S$ (J.mol⁻¹K⁻¹)

Observam-se, nos dados apresentados nas Tabelas 3 e 4, valores bem favoráveis à complexação em todos os casos, demonstrados tanto pelos valores negativos de $\Delta_r G$ quanto pelos altos e positivos de $\Delta_r H$. O menor grau de complexação ocorre com o íon cálcio. As características do glifosato permitem que ele interaja com os metais por meio de três sítios: fosfato, carboxilato e nitrogênio. No caso dos íons cálcio e alumínio, por serem de caráter duro, ou seja, espécies de raios pequenos, de elevada carga e dificilmente polarizáveis, segundo a teoria de Pearson, a coordenação pelo nitrogênio não é favorecida (Kylien *et al.*, 2002). No entanto, podem se coordenar aos grupos -COO- ou -PO₃²⁻ individualmente ou então formar quelatos com 8 membros. Os íons zinco e cobre, além dessas possibilidades, também apresentam afinidade pelo nitrogênio e, verdadeiramente formam quelatos se coordenando a um -PO₃H-, a um -COO- e ao -NH. As outras três posições do complexo são ocupadas por água (Coutinho & Mazo, 2005). Todas essas possibilidades de pontos de coordenação e quelação levam a uma estruturação maior de uma parte do sistema, qual seja, o complexo formado. Por outro lado, nesse processo, muita água de hidratação dos íons metálicos é dispensada para o meio reacional. Como se vê pelos valores de constantes, visualizados na Tabela 2, os processos de formação dos complexos são bastante favoráveis (dado seus altos valores), porém esse favorecimento é muito mais entrópico do que entálpico. Dessa forma, pode-se generalizar que todos os processos de complexação dos íons por glifosato em

meio aquoso são dirigidos entropicamente. A complexação do cobre, que apresenta, inclusive, valores altos e positivos de $\Delta_r H$, é altamente dirigida entropicamente.

CONCLUSÃO

Todos os processos de complexação são favorecidos entropicamente. Esse favorecimento tem como grande contribuição a eliminação das moléculas de água de hidratação dos íons para o seio da solução com a complexação pelo glifosato.

O método das tangentes utilizado nesse estudo para se determinar as entalpias de complexação íon-glifosato pode ser considerado válido, ou seja, é possível se considerar que praticamente toda espécie titulante adicionada forma o complexo, permitindo assim que os primeiros pontos da curva em questão sejam linearizados, dentro de certas limitações, já que o sistema estudado é muito complexo. Para o caso dos íons Ca²⁺ e Zn²⁺, encontraram-se valores extremamente pequenos de entalpia de complexação. No entanto, resultados da literatura justificam também dão conta de que nos valores de pHs estudados, essa complexação não ocorre efetivamente. Por outro lado, para os íons Cu²⁺ e Al³⁺,

a complexação é efetiva, no entanto, não se podem separar as duas complexações concorrentes, ou seja, a formação de ML e MLH.

Com isso, espera-se dar uma contribuição no estudo de sistemas envolvendo alguns íons de grande importância na agricultura e o herbicida que, atualmente, ocupa uma posição de destaque no mercado mundial.

AGRADECIMENTOS

CNPq; CAPES.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adessamad A & Ladbury JE. 2007. Review: Survey of the year 2005: literature on applications of isothermal titration calorimetry. *Journal of Molecular Recognition*, 20: 4-14
- Carlisle SM & Trevors JT. 1988. Glyphosate in the environment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 39: 409-420
- Cerdeira A & Duke SO. 2006. The current status and environmental impacts of Glyphosate-resistant crops : A review. *Journal of Environmental Quality*, 35: 1633-1658
- Coutinho CFB & Mazo LH. 2005. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. *Química Nova*, 28: 1038-1045
- Cruz P. 2009. DF: importação de glifosato 'trava' no país. <http://www.paginarural.com.br/noticia/116401/importacao-de-glifosato-quottravaquot-no-pais>
- Fráguas JC. 1992. Manejo da cobertura do solo do vinhedo. En: Simpósio Mineiro de Viticultura e Enologia. *Viticultura e Enologia – Analisando Conceitos*, Andradas, Minas Gerais: 257-261
- Glass RL. 1984. Metal-complex formation by Glyphosate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32(6): 1249-1253
- Ingrid F, Alain JH, Alain R & Communal PY. 2007. Influence of complexation phenomena with multivalent cations on the analysis of glyphosate and aminomethyl phosphonic acid in water. *Journal of Chromatography A*, 1175: 197-206
- IR – Sadtler Pesticides and Agricultural Chemicals. 2009. U. S. EPA Repository, Research Triangle Park, North Carolina
- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). 2001. *Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids*, 73: 1641-1677
- Jonge H de & Jonge LW de. 1999. Influence of pH and solution composition on the sorption of Glyphosate and prochloraz to a sand loam soil; *Chemosphere*, 39(5): 753-763
- Junior OPA, Santos TCR, Brito NM & Ribeiro ML. 2002. glifosato: Propriedades, Toxicidade, Usos e Legislação. *Química Nova*, 25(4): 589-593

- Kilyen M, Lakatos A, Latajka R, Labadi I, Salifoglou A, Raptopoulou CP, Kozlowski H & Kiss T. 2002. Al(III)-binding properties of iminodiacetic acid, nitriloacetic acid and their mixed carboxylic-phosphonic derivatives. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 18: 3578-3586
- Mamy L & Barriuso E. 2005. Glyphosate adsorption in soils compared to herbicides replaced with the introduction of Glyphosate resistant crops. *Chemosphere*, 61: 844-855
- Okhrimenko O & Jelesarov I. 2008. A survey of the year 2006: literature of applications of isothermal titration calorimetry. *Journal of Molecular Recognition*, 21: 1-19
- Owen MDK & Zelaya IA. 2005. Herbicide-resistant crops and weed resistance herbicides. *Pest Management Science*, 61: 301-311
- Peruch LAM & Bruna ED. 2008. Relação entre doses da calda bordalesa e de fosfito potássico na intensidade do míldio e na produtividade da videira cv. 'Goethe'. *Ciência Rural*, 38(9): 2413-2418
- Powles SB. 2008. Evolved Glyphosate-resistant weeds around the world : lessons to be learnt. *Pest Management Science*, 64(4): 360-365
- Prata F, Cardinali VCB, Lavorenti A, Regitano JB, Vereecken H & Tornisielo VL. 2003. Glyphosate sorption and desorption in soils with distinct phosphorus levels. *Scientia Agricola*, 60(1): 175-180
- Matos RA. 2008. Estudo das interações do herbicida glifosato com argila natural brasileira monoiónica. Dissertação de mestrado de Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas: 96 p
- Saboury AA. 2003. Application of a new method for data analysis of isothermal titration calorimetry in the interaction between human serum and albumin and Ni²⁺. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 35: 1975-1981
- Salim NN & Feig AL. 2009. Isothermal titration calorimetry of RNA. *Methods*, 47: 198-205
- Tejada M. 2009. Evolution of soil biological properties after addition of Glyphosate, Diflufenican and Glyphosate plus diflufenican herbicides. *Chemosphere*, 76(3): 365-373

- Undabeytia T, Morillo E & Maqueda C. 2002. FTIR Study o Glyphosate-Copper Complexes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,50: 1918-1921
- Volpe PLO. 1978. Estudo termodinâmico da interação de íons lantanídeo (III) e ânion cloreto em N,N-dimetilacetamida. Tese de Doutorado em Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas: 155 p
- Zeiger E & Lincoln T. 2006. *Fisiologia Vegetal*, 3 ed, Ed. Artmed, Florianópolis, Brasil, 820 p