



EDUCAÇÃO CIÊNCIA E SAÚDE
<http://dx.doi.org/10.20438/ecs.v6i2.208>

CARACTERIZAÇÃO TEÓRICA DA MOLÉCULA DE GLIFOSATO

José Diêgo Marques de Lima¹, Djardiel da Silva Gomes¹, Amanda Marques de Lima², Nilton Ferreira Frazão³, Ricardo Gondim Sarmento⁴

¹ Departamento de Física, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE.

² Unidade Acadêmica de Biologia e Química, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité-PB

³ Professor da Unidade Acadêmica de Física e Matemática, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité-PB.

⁴ Professor do Departamento de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Piauí, Floriano-PI.
E-mail para correspondência: diego.mlima@ufrpe.br

Resumo

O glifosato (N-(fosfonometil)glicina) é um herbicida amplamente utilizado, todavia, sua aplicação indiscriminada tem acarretado vários problemas ambientais. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo principal fornecer uma caracterização desta molécula, provendo um suporte teórico para a compreensão das propriedades deste composto. Assim, empregou-se simulações computacionais baseadas na Dinâmica Molecular (com o UFF) e na DFT (com LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP) para calcular as propriedades de interesse. Então, realizou-se a caracterização estrutural, eletrônica e optoeletrônica da molécula de glifosato isolada, obtendo a conformação de menor energia, o estudo dos orbitais moleculares de fronteira, da densidade de estados acrescidos de suas propriedades vibracionais e termodinâmicas.

Palavras-chave: Glifosato; Dinâmica Molecular; Teoria do Funcional da Densidade.

Abstract

Glyphosate (N-(phosphonomethyl)glycine) is a widely used herbicide, however, its indiscriminate application has led to several environmental problems. In this sense, this work has as main objective to provide a characterization of this molecule, providing a theoretical support for the understanding of the properties of this herbicide. Thus, we used computational simulations based on Molecular Dynamics (with the UFF) and DFT (with LDA-PWC, GGA-PBE and B3LYP) to calculate characteristics of the systems. Thus, the structural, electronic and optoelectronic characterization of the isolated glyphosate molecule was performed, obtaining the lower energy conformation, frontier molecular orbitals, density of states plus their vibrational and thermodynamic properties.

Keywords: Glyphosate; Molecular Dynamics; Density Functional Theory.

1 Introdução

A N-(fosfonometil)glicina, comumente chamada de “glifosato”, possui a fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$, sendo classificada como um composto organofosforado (ver

Figura 1). Quimicamente, esta molécula possui três grupos funcionais: um fosfonato, um amino e um carboxilato (AMARANTE JUNIOR; SANTOS, 2002). Já comercialmente, o glifosato é conhecido como um herbicida do tipo não-seletivo amplamente utilizado na agricultura, onde sua aplicação é geralmente feita através da pulverização, sendo absorvido principalmente pelas folhas, a partir das quais consegue se espalhar por toda a planta. Uma vez que o seu mecanismo de ação consiste em realizar a inibição da enzima EPSPs, ele provoca uma lenta morte de todas as partes do vegetal (KRUSE; TREZZI; VIDAL, 2000).

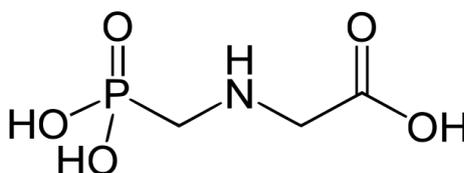


Figura 1: Estrutura de Lewis da molécula de glifosato.

Adaptado de Cox, 1998.

Todavia, ao ser utilizado em regiões que estão próximas a recursos hídricos superficiais, este herbicida acaba por tornar-se um poluente em potencial de reservatórios de água. E, apesar de ser considerado de baixa toxicidade, sua exposição constante e em elevadas doses pode provocar em seres humanos diversos problemas, como dermatite, hipertermia, conjuntivite, arritmia cardíaca, bem como possíveis relações com casos de câncer (COX, 1998).

Com o objetivo de estudar a forma estrutural e as propriedades eletrônicas, ópticas, vibracionais e termodinâmicas da molécula de glifosato, este trabalho empregou os métodos computacionais aproximativos da Dinâmica Molecular (do inglês *Molecular Dynamics* – MD) e da Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional Theory* – DFT) (FRAZÃO et. al., 2012). Nesse sentido, a compreensão de tais características moleculares é potencialmente útil no desenvolvimento de técnicas para despoluição de reservatórios de água contaminados com tal herbicida (PIMENTA; MELO, 2004).

2 Métodos Computacionais

Os cálculos de Dinâmica Molecular foram realizados com o código *Forcite* através do uso do Campo de Força Universal (do inglês *Universal Force Field* – UFF)

(MORGON; COUTINHO, 2007). Nesse caso, para interações não-ligadas (do tipo van der Waals e eletrostáticas), considerou-se um raio de corte médio de 18,5 Å, sendo este baseado nos átomos (VERLET, 1967).

As propriedades quânticas para o estado fundamental da molécula foram estimadas com a Teoria do Funcional da Densidade, sendo essencialmente organizados a partir dos códigos DMol³ e Gaussian 03 (Frisch et. al., 2004), através do algoritmo autoconsistente de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965). Para os resultados desta pesquisa, utilizou-se a base de função numérica DNP, com um raio de corte orbital global. Além disso, o funcional de troca-correlação foi tratado com as aproximações LDA-PWC e GGA-PBE, ambos com acurácia fina (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). O funcional híbrido B3LYP foi considerado, aqui, apenas para detalhar os modos normais de vibração e as propriedades termodinâmicas da molécula, devido ao custo computacional relativamente alto (BECKE, 1989).

Finalmente, utilizou-se o VEDA (do inglês *Vibrational Energy Distribution Analysis*), que é um *software* desenvolvido para apresentar os espectros de absorção infravermelha e atividade Raman através de uma otimização de geometria em termos das coordenadas internas do sistema. Uma de suas principais funções é, dessa maneira, determinar os modos normais de vibração das moléculas, associando-os a uma distribuição energética (JAMROZ, 2010).

3 Resultados e Discussões

Para encontrar o estado de menor energia do glifosato fez-se, inicialmente, uma otimização geométrica clássica mais grosseira no módulo *Forcite*. A partir disso, pôde-se, então, utilizar o cálculo quântico de convergência através da DFT, com os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE, de forma separada, no DMol³. Por conseguinte, a representação estrutural de cada otimização e a numeração escolhida para os átomos é mostrada na Figura 2, onde foi possível observar algumas diferenças entre os métodos aplicados.

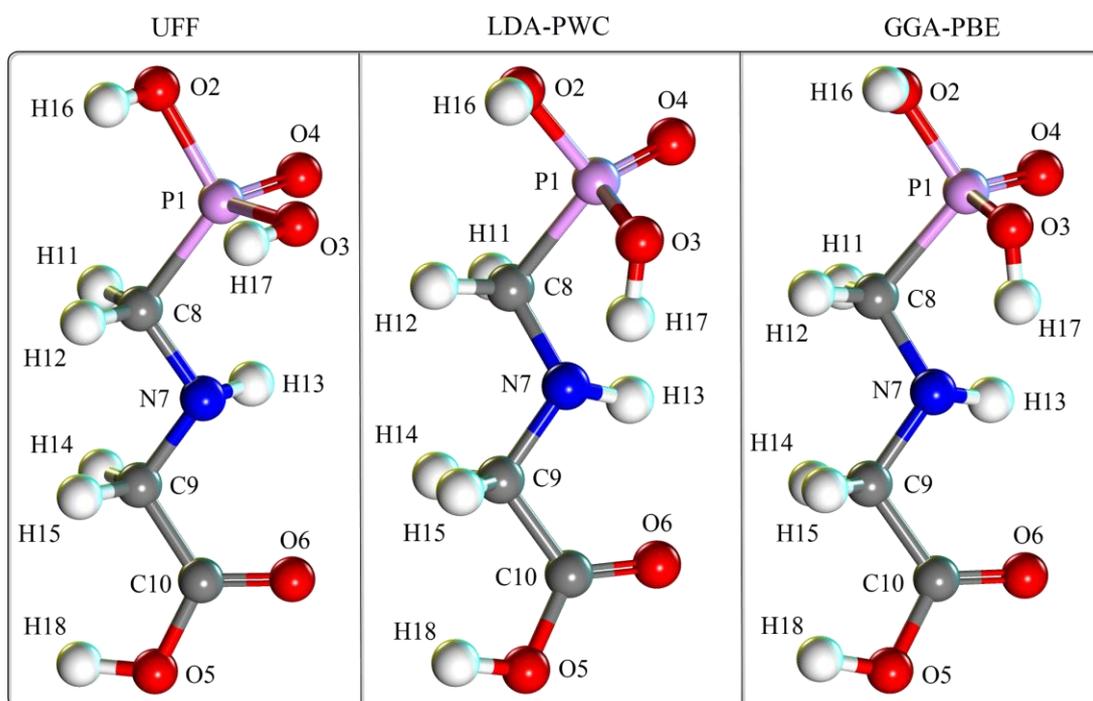


Figura 2: Otimização de geometria do glifosato para encontrar a conformação de menor energia utilizando as aproximações do UFF (2,844 eV) e dos funcionais LDA-PWC (-24.117,622 eV) e GGA-PBE (-24.244,522 eV).

Com o UFF, a energia total do sistema convergiu para aproximadamente 2,844 eV em um total de 140 iterações, enquanto que para o LDA-PWC e o GGA-PBE os resultados foram cerca de -24.117,622 eV e -24.244,522 eV após 21 e 17 passos, respectivamente. Apesar de o valor energético encontrado com o método clássico divergir tanto com respeito aos métodos quânticos (isso ocorre pois a MD não considera oscilações de altas frequências), realizar primeiramente o cálculo com o Campo de Força Universal reduziu consideravelmente o custo computacional.

A partir disso, a densidade de carga (em \AA^{-3}) no estado de menor energia da molécula de glifosato foi calculada com os funcionais de troca-correlação LDA-PWC e GGA-PBE, representada na Figura 3, ao ser plotada sobre uma superfície equipotencial. As regiões de coloração mais azulada contêm os maiores valores de cargas positivas no glifosato, enquanto as de cores avermelhadas representam uma maior presença de cargas negativas. É possível notar, então, que as áreas próximas aos núcleos dos átomos de oxigênio e de nitrogênio possuem maior eletronegatividade que as adjacentes aos núcleos de hidrogênio, como já era de fato esperado.

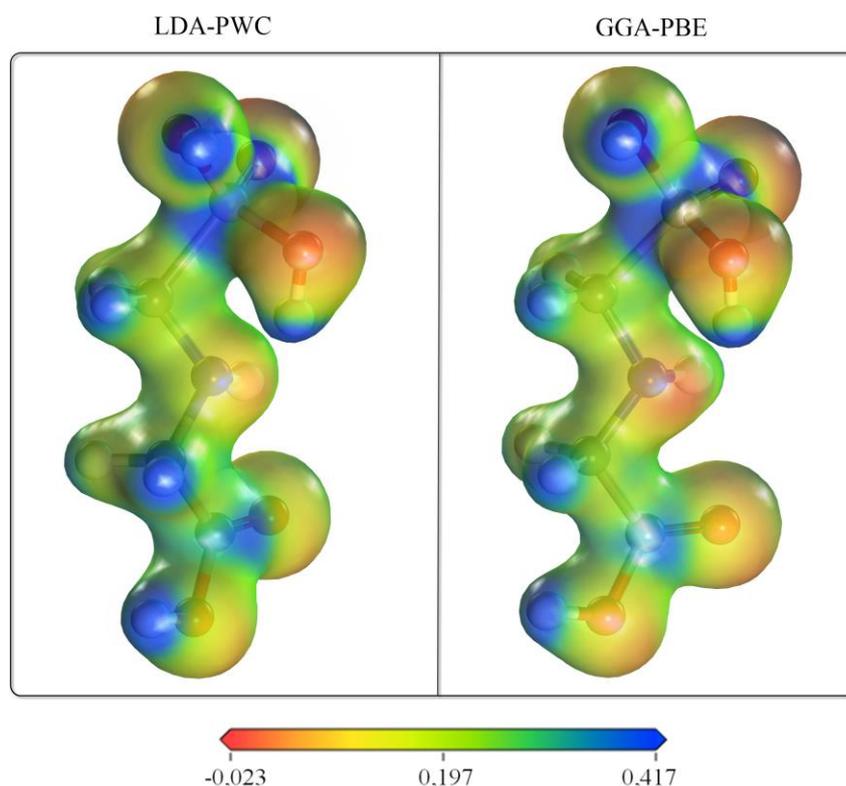


Figura 3: Densidade de carga na molécula de glifosato plotada em uma superfície equipotencial. A escala de cores está em \AA^{-3} , onde as cores avermelhadas mostram uma predominância de cargas negativas e as azuladas, de cargas positivas.

O Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital* – HOMO) e o Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – LUMO) compõem os orbitais moleculares de fronteira encontrados com o LDA-PWC e o GGA-PBE. Assim, da Figura 4, é notória a ocorrência de uma predominância dos orbitais HOMO nos grupos funcionais do fosfonato e do amino para as duas aproximações do funcional de troca-correlação utilizadas. Todavia, em ambos os casos, os orbitais LUMO estão quase que totalmente dispostos sobre os átomos que compõem o grupo do carboxilato.

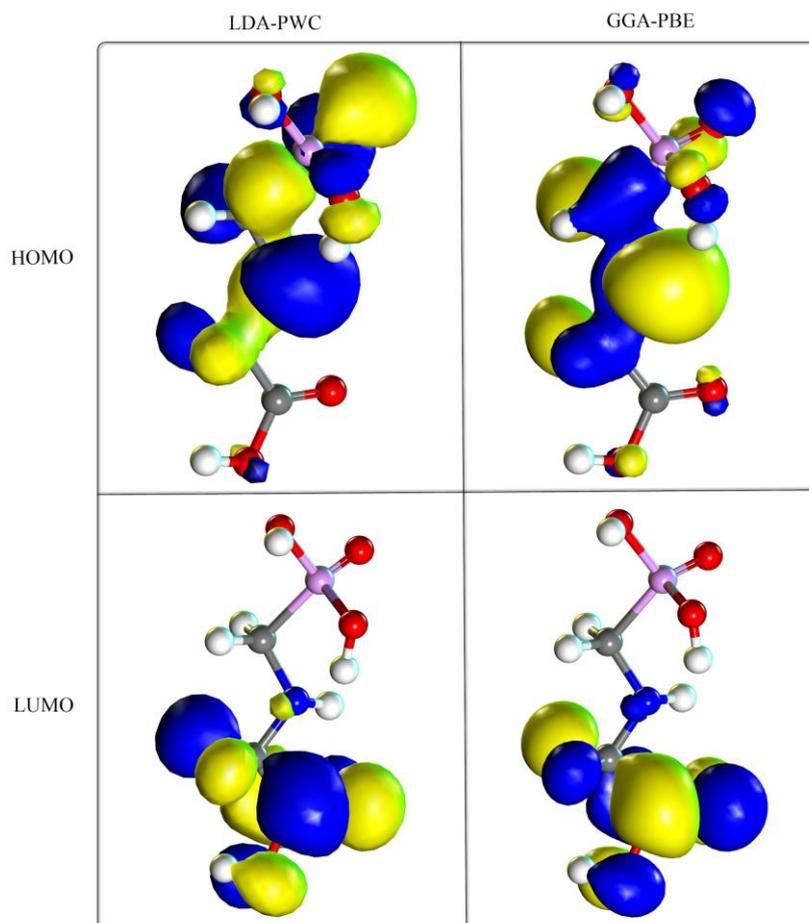


Figura 4: Orbitais moleculares de fronteira do glifosato, os quais foram determinados com os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE. Existe uma predominância dos orbitais HOMO no fosfonato e no amino, bem como dos orbitais LUMO no carboxilato.

Na sequência, a densidade de estados (do inglês *Density of States* – DOS) foi calculada com os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE para a molécula de glifosato, considerando uma adição de doze bandas vazias além das ocupadas. Assim, a Figura 5 apresenta as DOS estimadas, bem como os valores encontrados para a energia de Fermi e dos orbitais HOMO e LUMO. As considerações com funcional o LDA-PWC previram que o glifosato, no estado fundamental, possui uma energia de Fermi de aproximadamente -6,783 eV, o que coincidiu com a energia do orbital HOMO. Por sua vez, para o orbital LUMO obteve-se cerca de -2,087 eV, caracterizando um *gap* de 4,696 eV. Já o GGA-PBE previu para o glifosato uma energia de Fermi no estado fundamental, mais uma vez, igual a encontrada para o orbital HOMO e estimada em -6,469 eV. A energia para o orbital LUMO foi de -1,715 eV, o que gera um *gap* de cerca de 4,754 eV. Em ambos os casos, a presença da linha da energia de Fermi próxima à banda de valência (região à esquerda do *gap*)

na figura 5 indica que a molécula possui características semelhantes a um semiconductor do tipo *p*.

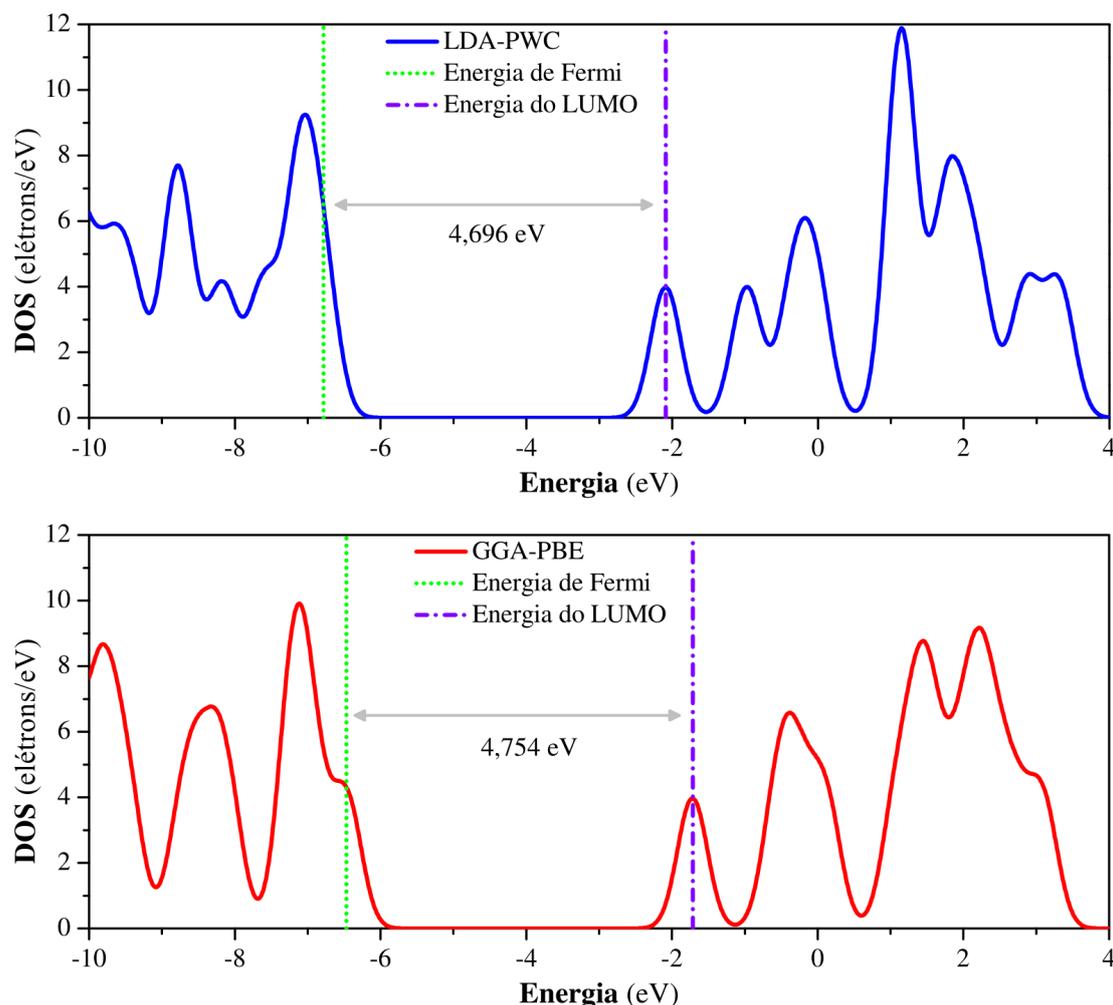


Figura 5: Estimativas da densidade de estados para o glifosato com os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE para valores próximos à energia de Fermi.

Já as informações sobre o espectro de absorção infravermelha de uma molécula permitem, por conseguinte, estimar os seus modos normais de vibração. Para o glifosato isso foi calculado através da DFT com os funcionais de troca-correlação LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP, sendo apresentadas na Figura 6, onde a intensidade é, por conveniência, dada em unidades arbitrárias (u.a.) e o número de onda em cm^{-1} . Para comparações com a simulação, utilizou-se um gráfico de resultados experimentais obtidos por Undabeytia et. al. (2002) para 0,5 mM de glifosato em um estado de protonação com pH 7,0, após uma liofilização.

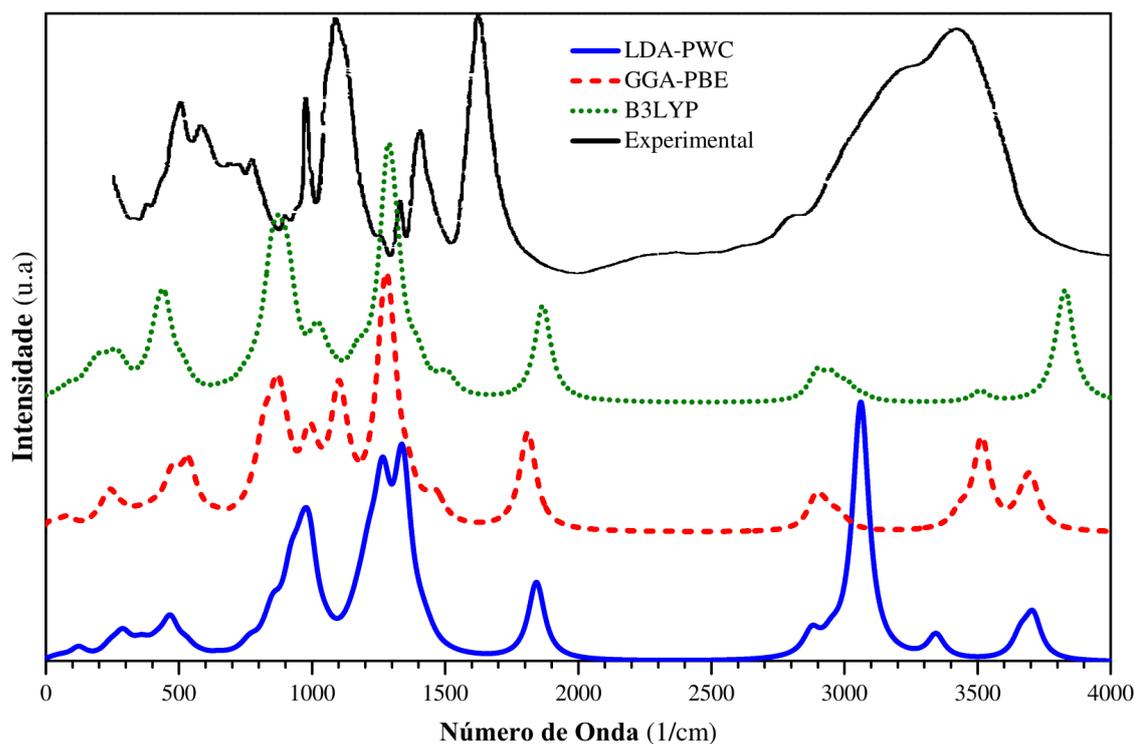


Figura 6: Espectro de absorção infravermelha (em u.a.) do glifosato calculado com as aproximações LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP, bem como a curva experimental encontrada por Undabeytia et. al. para os respectivos números de onda (em cm^{-1}).

O glifosato possui quatro constantes de dissociação ácida: $\text{pK}_{a1} < 2,0$, $\text{pK}_{a2} = 2,6$, $\text{pK}_{a3} = 5,6$ e $\text{pK}_{a4} = 10,6$ (COUTINHO; MAZO, 2005). Assim, quando o pH é 7,0, a maior parte das moléculas do glifosato no experimento perdem três prótons. Segundo Undabeytia et. al. (2002), os estiramentos P–O para a curva experimental da absorção infravermelha do glifosato correspondem aos picos em 979 cm^{-1} e 1091 cm^{-1} . Foi possível notar que a simulação no vácuo realizada neste trabalho encontrou esse modo vibracional para valores entre $844,9 \text{ cm}^{-1}$ e $1291,2 \text{ cm}^{-1}$, coincidindo a região dos dados empíricos, apesar de estes estarem considerando um estado com pH 7,0.

Na Figura 6 são notórias algumas divergências locais quanto às estimativas das intensidades de absorção dadas pelos funcionais utilizados para os cálculos computacionais empregados. Todavia, todos eles preveem no glifosato um total de 48 modos normais de vibração. É possível, ainda, observar que, de modo geral, as simulações no vácuo feitas através da DFT geraram resultados plausíveis quando comparados com os dados experimentais de Undabeytia et. al.

Da mesma forma do que foi feito para a absorção infravermelha, a atividade Raman (em unidades arbitrárias, u.a.) é mostrada na Figura 7 e foi calculada para o glifosato através da DFT com os funcionais LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP, onde considerou-se uma temperatura na simulação de 300 K, bem como um comprimento de onda da luz incidente de 488,00 nm. Tal método previu, mais uma vez, um valor total de 48 modos normais de vibração.

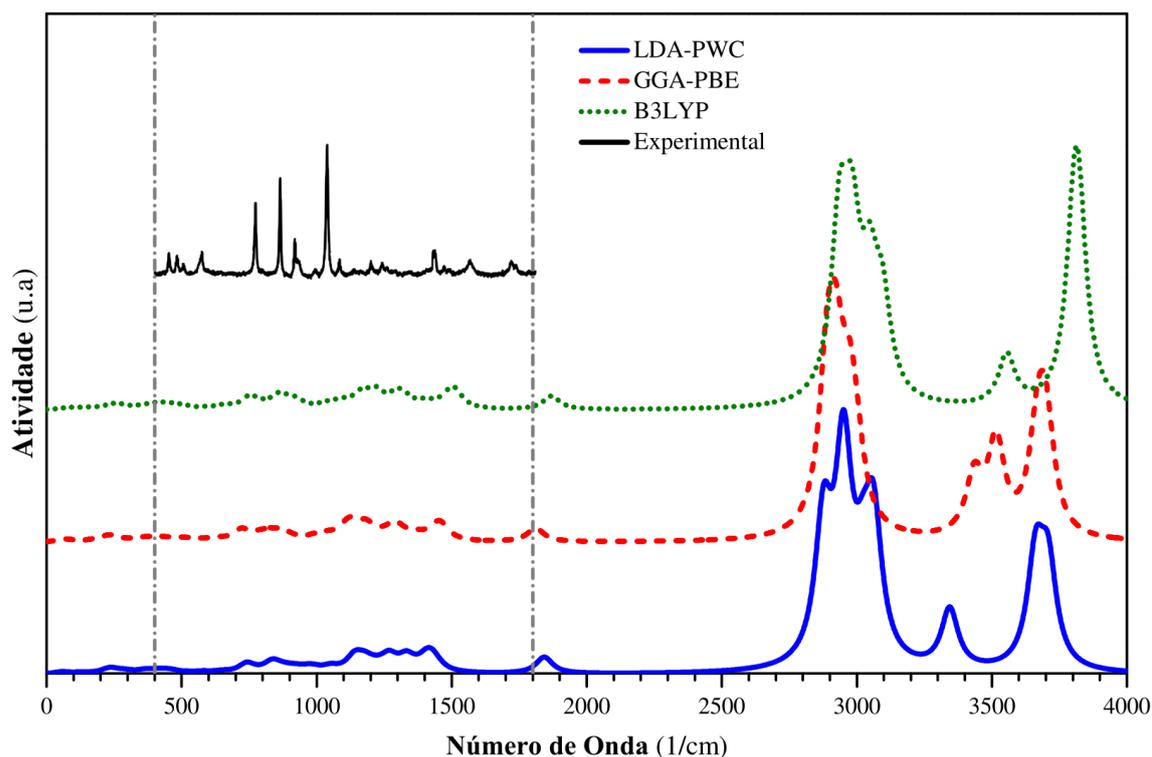


Figura 7: Atividade Raman (em u.a.) do glifosato determinada com os funcionais descritos para os números de onda (em cm^{-1}) correspondentes. A curva experimental foi encontrada por Costa et. al. para uma radiação incidente com comprimento de onda dado por $\lambda = 632,8$ nm.

O trabalho de Costa et. al. (2012) apresenta, em condições ambientes, o espectro Raman para o glifosato no estado sólido incidindo uma radiação com comprimento de onda de 632,8 nm. A atividade encontrada experimentalmente por eles corresponde à faixa de 400 a 1800 cm^{-1} e apresenta picos aproximadamente semelhantes aos encontrados teoricamente neste presente trabalho.

Com os cálculos feitos com o B3LYP, observaram-se os que estiramentos da ligação C=O ocorrem no glifosato para 1867,0 cm^{-1} . Já de acordo com a literatura, o grupo funcional do carboxilato apresenta uma considerável absorção na região de 1660-1820 cm^{-1} graças a essa ligação. Além disso, os estiramentos das ligações do

tipo O–H ocorrem para essa molécula entre os números de onda de $3804,3\text{ cm}^{-1}$ até $3834,0\text{ cm}^{-1}$. Entretanto, esse modo vibracional é recorrente entre 3700 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} , o que o indica que a simulação previu um deslocamento no espectro de absorção nessas localidades (PAIVA et. al., 2012).

Ainda de acordo com a simulação, os estiramentos N–H, C–O e C–C estão localizados em $3510,1\text{ cm}^{-1}$, $1867,0\text{ cm}^{-1}$ e $904,7\text{ cm}^{-1}$, na respectiva ordem, para o glifosato. Por sua vez, as ligações C–H têm absorção entre $2896,7\text{ cm}^{-1}$ e $3070,4\text{ cm}^{-1}$, enquanto que as do tipo C–N apresentam vibrações para $1083,4\text{ cm}^{-1}$ e $1174,1\text{ cm}^{-1}$. Todos esses modos estão em plena concordância com o previsto pela literatura (PAIVA et. al., 2012).

A intensidade (em u.a.) das radiações eletromagnéticas absorvidas na região do ultravioleta e visível foi calculada com os funcionais LDA-PWC e GGA-PBE e é apresentada na Figura 8 para os respectivos comprimentos de onda (em nanômetros, nm), considerando os doze estados singleto de menor energia. É possível observar, então, que a DFT prevê uma absorção de fótons apenas na região correspondente ao ultravioleta e, conseqüentemente, estima que existirá a reflexão de toda a radiação que está na faixa do visível. Tal informação fornece uma explicação consideravelmente plausível para o fato de os cristais dessa molécula serem, em condições ambientes, de cor branca.

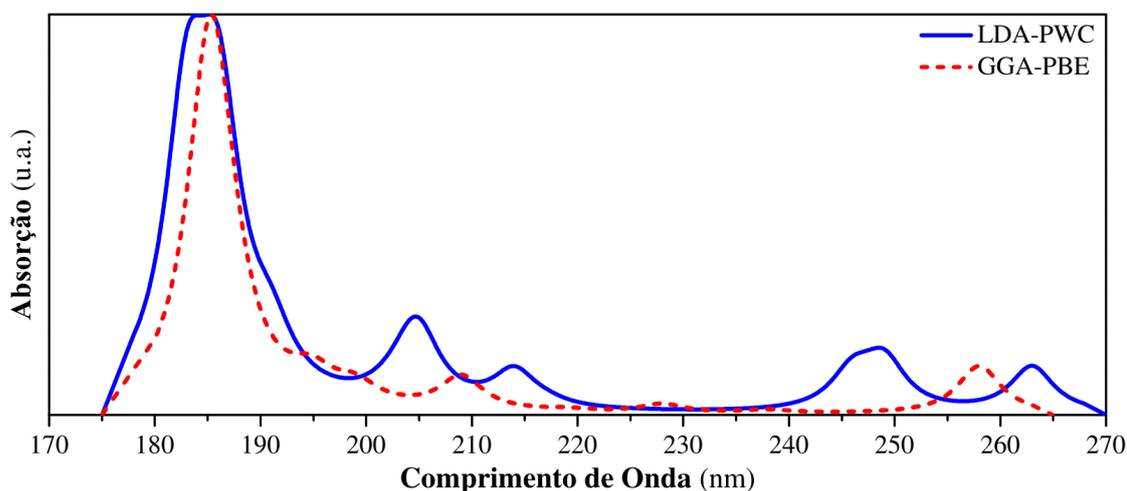


Figura 8: Espectro de absorção ultravioleta (dado em u.a.) do glifosato, calculado com o LDA-PWC e GGA-PBE, em função dos comprimentos de onda em nm.

Sabe-se que este herbicida é encontrado, em condições normais, no estado de sólido cristalino. Nesse caso, sua capacidade térmica molar a volume constante C_V pode ser calculada tratando apenas as contribuições das vibrações moleculares,

aproximando-as por sólidos de Einstein. Por conseguinte, a Figura 9 apresenta a quantidade vibracional de C_v/R (onde R é a constante dos gases ideais) que foi estimada com o funcional B3LYP para as temperaturas de $T \rightarrow 0$ até 10.000 K, considerando um mol de moléculas.

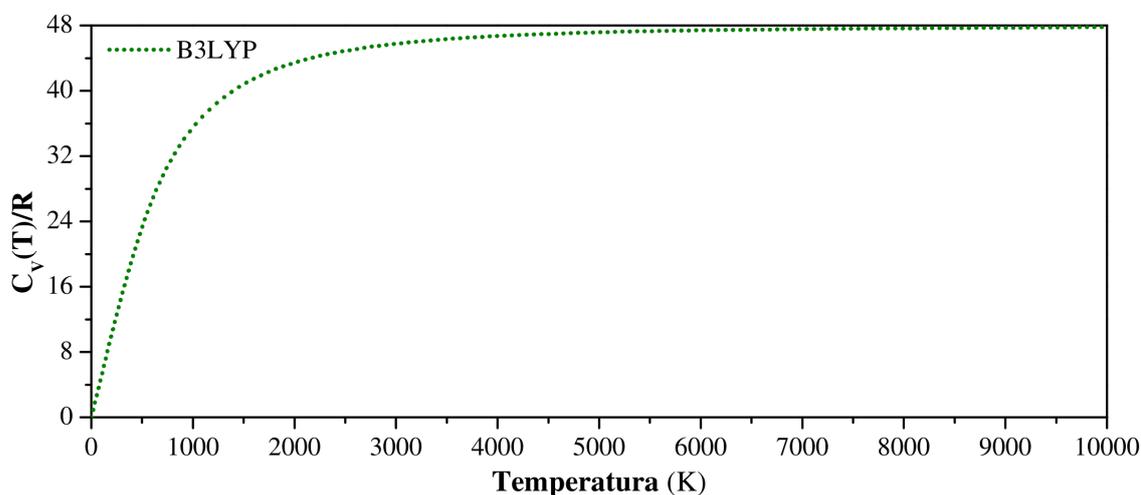


Figura 9: Contribuição vibracional para C_v/R em função da temperatura (em K), considerando 1 mol de moléculas de glifosato e estimada pelo funcional B3LYP.

É, também, notório que quando $T \rightarrow 0$, $C_v/R \rightarrow 0$, como esperado pela terceira Lei da Termodinâmica. Por outro lado, observa-se que quando $T \rightarrow \infty$, então $C_v/R \rightarrow 48$, que é justamente o número de modos normais de vibração do glifosato. Uma vez que o teorema da equipartição da energia afirma que cada modo vibracional contribui com $R/2$ devido à energia cinética e mais $R/2$ devido à energia potencial (aproximada por um potencial harmônico) para a capacidade térmica total a volume constante do sistema, o resultado encontrado condiz com o dito teorema para temperaturas muito maiores que a ambiente (ROY, 2001).

4 Considerações Finais

De fato, a crescente utilização de agrotóxicos tem causado diversos problemas ambientais que são cada vez mais agravantes. Em especial, o herbicida não-seletivo glifosato, que é um dos mais comercializados, apresenta-se como um poluidor de águas superficiais e alimentos, podendo ocasionar grandes problemas de saúde para os seres humanos e demais animais.

Em geral, a partir das propriedades estruturais, eletrônicas, optoeletrônicas e vibracionais de um certo composto, pode-se ter uma melhor compreensão do

comportamento do mesmo em um certo meio, bem como das possíveis interações com outras moléculas. Uma vez que o glifosato é um conhecido poluidor, tais informações formam uma importante base teórica para futuros estudos acerca de técnicas de sua remoção. Visto isso, este trabalho tratou de apresentar as características físicas mais fundamentais do glifosato com o uso da Dinâmica Molecular e a Teoria do Funcional da Densidade.

A otimização de geometria desta molécula resultou em estruturas com energia total de 2,844 eV, -24.117,622 eV e -24.244,522 eV de acordo com o UFF, LDA-PWC e GGA-PBE, respectivamente. Por conseguinte, a Teoria do Funcional da Densidade previu para o glifosato, em seu estado fundamental, a predominância do orbital molecular de fronteira LUMO no grupo funcional do carboxilato, com uma autoenergia de -2,087 eV de acordo com o LDA-PWC e de -1,715 eV de acordo com o GGA-PBE. Para ambas as aproximações a energia do orbital HOMO coincidiu com a energia de Fermi com os valores de -6,783 eV para o LDA-PWC e de -6,469 eV para o GGA-PBE, possibilitando a respectivas estimativas de que o *gap* de energia é de 4,696 eV e 4,754 eV. Ademais, a presença do orbital HOMO ocorre majoritariamente nos grupos funcionais do fosfonato e da amina. Finalmente, a presença da energia de Fermi próxima à banda de valência na DOS indica que a molécula possui, dessa forma, características semelhantes a um semicondutor do tipo *p*.

O estudo da absorção IR e da atividade Raman com a DFT encontrou um total de 48 modos normais de vibração para a molécula de glifosato. As curvas foram obtidas com os funcionais LDA-PWC, GGA-PBE e B3LYP, apresentando resultados relativamente próximos aos ditos na literatura. A partir disso, calculou-se a capacidade térmica molar a volume constante para um sólido composto por um mol de moléculas glifosato, sendo possível notar que esta se anula no zero absoluto e tende para 48R em altas temperaturas, concordando com o teorema da equipartição de energia.

Como perspectivas para trabalhos futuros, pretende-se estudar as propriedades dos cristais de glifosato e suas interações com estruturas de carbono, em especial o fulereno C₆₀. Os cálculos realizados neste trabalho podem, ainda, ser replicados para outros tipos de herbicidas bem conhecidos como, por exemplo, o picloram, a atrazina, o 2,4-D, o glufosinato, o DCMU e a dicamba.

5 Referências

AMARANTE JUNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R. **Glifosato: Propriedades, Toxicidade, Usos e Legislação**. Química Nova, v. 25, n. 4, p. 589–593, 2002.

KRUSE, N. D.; TREZZI, M. M.; VIDAL, R. A. **Herbicidas Inibidores da EPSPs: Revisão de Literatura**. Revista Brasileira de Herbicidas, Londrina-PR, v. 1, n. 2, p. 139 – 146, 2000.

COX, C. **Glyphosate (Roundup)**. Journal of Pesticide Reform, Eugene (OR), v. 18, n. 3, p. 3–16, 1998.

FRAZÃO, N. F.; ALBUQUERQUE, E. L.; FULCO, U. L.; AZEVEDO, D. L.; MENDONÇA, G. L.; LIMA-NETO, P.; CAETANO, E. W.; SANTANA, J. V.; FREIRE, V. N. **Four-level levodopa adsorption on C₆₀ fullerene for transdermal and oral administration: A computational study**. RSC Advances, v. 2, n. 22, p. 8306–8322, 2012.

PIMENTA, M.; MELO, C. D. P. **Nanociências e nanotecnologia**. Parcerias Estratégicas, Brasília-DF, v. 18, p. 9 – 21, 2004.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Eds.). **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.

VERLET, L. **Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules**. Physical Review, New York, v. 159, n. 5, p. 98–103, 1967.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, JR., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; AYALA, P. Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; ZAKRZEWSKI, V. G.;

DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; STRAIN, M. C.; FARKAS, O.; MALICK, D. K.; RABUCK, A. D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CUI, Q.; BABOUL, A. G.; CLIFFORD, S.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; and POPLER, J. A.; **Gaussian 03**, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004.

KOHN, W.; SHAM, L. J. **Self-consistent equations including exchange and correlation effects**. Physical Review, New York, v. 140, n. 4A, 1965.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. **Generalized gradient approximation made simple**. Physical Review Letters, Woodbury, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.

BECKE, A. D. **Basis-Set-Free Density-Functional Quantum Chemistry**. International Journal of Quantum Chemistry, v. 36, p. 599–609, 1989.

JAMROZ, M. H. **Vibrational Energy Distribution Analysis: VEDA 4**. Warsaw, 2004-2010.

UNDABEYTIA, T.; MORILLO, E.; MAQUEDA, C. **FTIR study of glyphosate-copper complexes**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 50, n. 7, p. 1918–1921, 2002.

COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.. **Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão**. Química Nova, v. 28, n. 6, p. 1038, 2005.

COSTA, J. C.; ANDO, R. A.; SANT'ANA, A. C.; CORIO, P. **Surface-enhanced Raman spectroscopy studies of organophosphorous model molecules and pesticides**. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 14, n. 45, p. 15645–15651, 2012.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

ROY, S. K. **Thermal Physics and Statistical Mechanics**. New Age International, 2001.