

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**EDUARDA GHELLERE SCHERER**

**ADSORÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO UTILIZANDO ÁCIDO HÚMICO  
EXTRAÍDO DE TRÊS DIFERENTES MANEJOS DE SOLO.**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**

**EDUARDA GHELLERE SCHERER**

**ADSORÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO UTILIZANDO ÁCIDO HÚMICO  
EXTRAÍDO DE TRÊS DIFERENTES MANEJOS DE SOLO.**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito para  
obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Química pela Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná.

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Thalita Grando  
Rauen**

**Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Michele Di  
Domenico**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

**EDUARDA GHELLERE SCHERER**

### **ADSORÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO UTILIZANDO ÁCIDO HÚMICO EXTRAÍDO DE TRÊS DIFERENTES MANEJOS DE SOLO.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química pela  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Data da aprovação: Vinte e oito de julho de 2022

---

Thalita Grando Rauen

Doutorado

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Michele Di Domenico

Doutorado

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Loreni Teresinha Espaniol

Mestrado

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2022**

## AGRADECIMENTOS

E mais uma etapa está terminando. Foram anos de muita aprendizagem, muitos momentos difíceis, mas também de momentos de alegria, onde distantes e com saudade de casa, formamos uma família de amigos, onde sempre tivemos com quem contar e compartilhar desafios e conquistas.

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus por direcionar meu caminho para chegar aonde estou. Quero agradecer aos meus pais, Silvana Ghellere Scherer e Eloir Evandro Scherer, por compartilhar desde sempre todo o conhecimento sobre a agricultura, me explicar sobre o manuseio com os agrotóxicos, além de todo o apoio emocional e incentivo e por me disponibilizarem os agroquímicos do estudo.

Agradeço a professora Thalita Grando Rauen, pela paciência e calma quando tudo estava dando errado, pela ajuda, não importando o dia e nem o horário, por todos os ensinamentos e pela orientação. Quero agradecer também a professora Michele Di Domenico, pela orientação, pela ajuda principalmente na parte escrita e por sempre estar à disposição.

Agradeço ao meu namorado Paulo, por todos os dias estar presente e me ajudar inúmeras vezes e de diversas formas, seja em encontrar palavras para explicar algo, ou me fazer um lanche, ou cuidar da casa para que eu pudesse focar nesse trabalho.

Agradeço ao meu grande amigo Gabriel Buratto, pela companhia cavando terra, manuseando agroquímicos, indo buscar litros de água no outro laboratório, enfim, fez essa jornada ser muito mais alegre e cheia de risadas.

Agradeço a Loreni, que foi minha colega de laboratório na parte de extração das substâncias húmicas e a Aline, que sempre se dispôs a ajudar em todas as etapas desse caminho.

Agradeço aos meus amigos que a universidade me deu, principalmente ao Guilherme, Isac, João e Jonas por me escutarem e sempre me apoiarem.

Agradeço aos técnicos de laboratório da UTFPR – Francisco Beltrão por toda ajuda na realização da extração e ao técnico João por toda paciência em explicar como funciona o HPLC. Agradeço ao laboratório Oceanus pela realização das análises deste trabalho.

E por fim, agradeço a todos aqueles que me ajudaram de alguma forma, para a elaboração desse trabalho e para a minha formação pessoal e profissional.

## RESUMO

O uso de agroquímicos é um problema ambiental e, para diminuí-lo, existem inúmeros estudos sobre a capacidade de adsorção das substâncias húmicas com os agroquímicos. Neste trabalho, foi realizado um ensaio em colunas de leito fixo, calculando a quantidade de pesticida a partir da utilizada na realidade. Avaliou-se o impacto com o meio ambiente, onde foi borrifado a solução de glifosato, e, em cada coluna, escoou-se uma solução de água com ácidos húmicos extraídos de três solos diferentes (com controle de erosão, sem controle e de mata nativa), para determinar a capacidade de adsorção do herbicida. Para o AH de mata nativa foram variadas as concentrações, de 10, 30 e 50 mg L<sup>-1</sup> para analisar o efeito em relação a adsorção. Os resultados apresentaram dados já esperados, onde a adsorção do agroquímico apresentou-se superior quando utilizado uma alta concentração de AH, mostrando um comportamento linear. Quando comparado o AH de mata nativa na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup> com o AH extraído de solo com terraceamento na mesma concentração, o AH de mata nativa adsorveu 1,5 mg kg<sup>-1</sup> a mais que o AH com terraceamento, e, comparando o AH de mata nativa e AH sem terraceamento na mesma concentração, o AH de mata adsorveu 1,7 mg kg<sup>-1</sup> a mais, prevalecendo o AH da mata nativa o mais adequado para a adsorção do glifosato.

**Palavras-chave:** Ácido húmico; Adsorção; Coluna de leito fixo; Glifosato.

## ABSTRACT

The use of agrochemicals is an environmental problem, and to reduce this, there are numerous studies on the adsorption capacity of humic substances with agrochemicals. In this work, a test was carried out in fixed-bed columns, calculating the amount of pesticide from that used in reality. It was assessed the impact on the environment, where the glyphosate solution was sprayed, and in each column, a water solution with humic acids extracted from three different soils (with erosion control, without control and native forest), to determine the adsorption capacity of the herbicide. For native forest HA, the concentrations were varied as 10, 30 and 50 mg L<sup>-1</sup> to analyze the effect in relation to adsorption. The results presented data already expected, where the adsorption of the agrochemical is higher with a higher concentration of humic acid, showing a linear behavior. When compared with native forest HA at a concentration of 30 mg L<sup>-1</sup> with HA extracted from terracing soil at the same concentration, native HA adsorbed 1,5 mg kg<sup>-1</sup> more than terracing HA, and, comparing HA from native forest and HA without terrace at the same concentration, HA from forest adsorbed 1,7 mg kg<sup>-1</sup> more, prevailing HA from native forest the most suitable for glyphosate adsorption.

**Keywords:** Humic acid; Adsorption; Fixed-bed column; Glyphosate.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura Molecular do Ácido Húmico.....	15
Figura 2 - Fórmula Estrutural do Glifosato.....	19
Figura 3 - Decomposição do Glifosato em AMPA e Sarcosina.....	19
Figura 4 - Coluna com a Resina adsorvente XAD 8.....	23
Figura 5 - Resina IRA 120 (H).....	23
Figura 6- Reação que ocorre com a passagem pela resina IRA 120.....	24
Figura 7- Diálise do Ácido Húmico.....	24
Figura 8 - Ácido Húmico extraído.....	25
Figura 9- Fluxograma do procedimento de extração das substâncias húmicas.....	25
Figura 10 - Processo de preparação do solo.....	26
Figura 11 - Coluna de adsorção com seus componentes.....	27
Figura 12 - Colunas de adsorção prontas.....	27
Figura 13 - Solução de AH e água insolubilizado.....	28
Figura 14 - Total de glifosato utilizado.....	31
Figura 15 - Fluxograma dos experimentos realizados.....	32
Figura 16 - Fluxograma dos experimentos analisados.....	33

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ADAPAR – Agência de Defesa Agropecuária do Paraná

AF – Ácido Fúlvico

AH – Ácido Húmico

AHMN10GLI – Ácido Húmico Mata Nativa 10 ppm + Glifosato

AHMN30GLI – Ácido Húmico Mata Nativa 30 ppm + Glifosato

AHMN50GLI – Ácido Húmico Mata Nativa 50 ppm + Glifosato

AHMN10CLO – Ácido Húmico Mata Nativa 10 ppm + Clorimuron- Etilico

AHMN30CLO – Ácido Húmico Mata Nativa 30 ppm + Clorimuron- Etilico

AHMN50CLO – Ácido Húmico Mata Nativa 50 ppm + Clorimuron- Etilico

AHMN10ACE – Ácido Húmico Mata Nativa 10 ppm + Acefato

AHMN30ACE – Ácido Húmico Mata Nativa 30 ppm + Acefato

AHMN50ACE – Ácido Húmico Mata Nativa 50 ppm + Acefato

AHMN10FEN – Ácido Húmico Mata Nativa 10 ppm + Fenitrotiona

AHMN30FEN – Ácido Húmico Mata Nativa 30 ppm + Fenitrotiona

AHMN50FEN – Ácido Húmico Mata Nativa 50 ppm + Fenitrotiona

AHCT30GLI - Ácido Húmico com Terraceamento 30 ppm + Glifosato

AHCT30CLO - Ácido Húmico com Terraceamento 30 ppm + Clorimuron- Etilico

AHCT30ACE - Ácido Húmico com Terraceamento 30 ppm + Acefato

AHCT30FEN - Ácido Húmico com Terraceamento 30 ppm + Fenitrotiona

AHST10GLI - Ácido Húmico sem Terraceamento 30 ppm + Glifosato

AHST10CLO - Ácido Húmico sem Terraceamento 30 ppm + Clorimuron- Etilico

AHST10ACE - Ácido Húmico sem Terraceamento 30 ppm + Acefato

AHST10FEN - Ácido Húmico sem Terraceamento 30 ppm + Fenitrotiona

AMPA – Ácido Aminometilfosfônico

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CT – Com Terraceamento

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FAO - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a agricultura

HU – Humina

MN – Mata Nativa

MO – Matéria orgânica

SH – Substância Húmica

ST – Sem Terraceamento

ZTM – Zona de Transferência de Massa

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	11
2 OBJETIVOS .....	13
2.1 Objetivo Geral .....	13
2.2 Objetivos Específicos .....	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3.1 Substâncias Húmicas.....	14
3.2 Adsorção .....	15
3.3 Agroquímicos .....	17
3.4 Danos Ambientais .....	20
4 PROCEDIMENTO METODOLÓGICOS .....	21
4.1 Materiais.....	21
4.2 Métodos .....	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	36
5.1 Resultados das análises laboratoriais .....	36
5.2 Quantificação do Glifosato .....	37
6 CONCLUSÃO .....	40
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	41

## 1 INTRODUÇÃO

A partir dos avanços tecnológicos trazidos com a Revolução Verde em 1960, a agricultura passou por um grande desenvolvimento com o cultivo de transgênicos e uso de pesticidas para controle de pragas nocivas ao desenvolvimento da cultura desejada. Porém o uso de agroquímicos é prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente, sendo ainda encontrados vestígios de defensivos agrícolas proibidos há anos (DIAS; SILVA; NUNES, 2018).

Com sua capacidade de dispersão, uma vez que é passado pelo ar, o pesticida pode atingir rios, florestas e adentrar ao solo. Assim, sua contaminação é altíssima, trazendo diversos problemas ao meio ambiente e aos seres vivos (SALOMÃO; FERRO; RUAS, 2019).

Dessa maneira, esses agrotóxicos são encontrados em vários locais, bem como as substâncias húmicas (SH), que podem ser encontradas nos solos, nas águas, e em todo lugar onde exista decomposição de matéria orgânica. Devido a sua grande estrutura e a presença de vários grupos funcionais, vários estudos têm sido feitos para avaliar a sua capacidade de eliminar materiais tóxicos da terra, como metais pesados, defensivos agrícolas, além de outros contaminantes (BALDOTTO, 2014).

As SH são responsáveis por deixar o solo mais poroso, facilitar a chegada de nutrientes aos vegetais, fornecimento de compostos específicos, enfim, auxiliam o desenvolvimento das plantas (GARCÍA et al., 2019). Elas podem ser classificadas, de acordo com a solubilidade, em húmica (HU), ácido húmico (AH) e ácido fúlvico (AF), sendo encontrado em maior proporção o AH (RAUEN; DEBACHER; SIERRA, 2002).

Com a sua grande estrutura, as SH são capazes de adsorver os agroquímicos. A adsorção é uma operação unitária simples capaz de remover os contaminantes presentes no solo, retendo nos adsorventes. Assim, os pesticidas são aderidos nas moléculas das SH (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A adsorção desses contaminantes pelas SH é proveitoso, visto que estes já estão presentes no solo, e, adicionando uma porção maior, não será prejudicial para a cultura de plantio, nem ao meio ambiente. Ao contrário, adicionando-se SH ao solo, as plantas recebem mais benefícios quanto à sua morfologia e fisiologia, obtendo-se uma plantação com uma qualidade superior (OLIVEIRA *et al.*, 2019).

O agroquímico escolhido para estudo neste trabalho foi o Glifosato. Ele pertence a classe de herbicidas, sendo então responsável pelo controle de ervas daninhas. A análise avaliará o efeito de adsorção do agroquímico em diferentes concentrações de ácido húmico, extraído de três locais diferentes.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é determinar a capacidade dos ácidos húmicos, em adsorver o herbicida glifosato do solo em processo de adsorção por leito fixo.

### 2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, podem ser elencados:

- Extrair ácidos húmicos de solos submetidos a diferentes tipos de manejo, solo de mata nativa e solo com e sem terraceamento.
- Determinar o efeito que os ácidos húmicos extraídos de solos diferentes causam na adsorção de agroquímico.
- Determinar o efeito da concentração, 10, 30 e 50 mg L<sup>-1</sup> de ácidos húmicos na adsorção do agroquímico glifosato, este estando em uma concentração fixa.
- Avaliar o potencial dos ácidos húmicos na adsorção do herbicida citado, a partir dos resultados encontrados.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Substâncias Húmicas

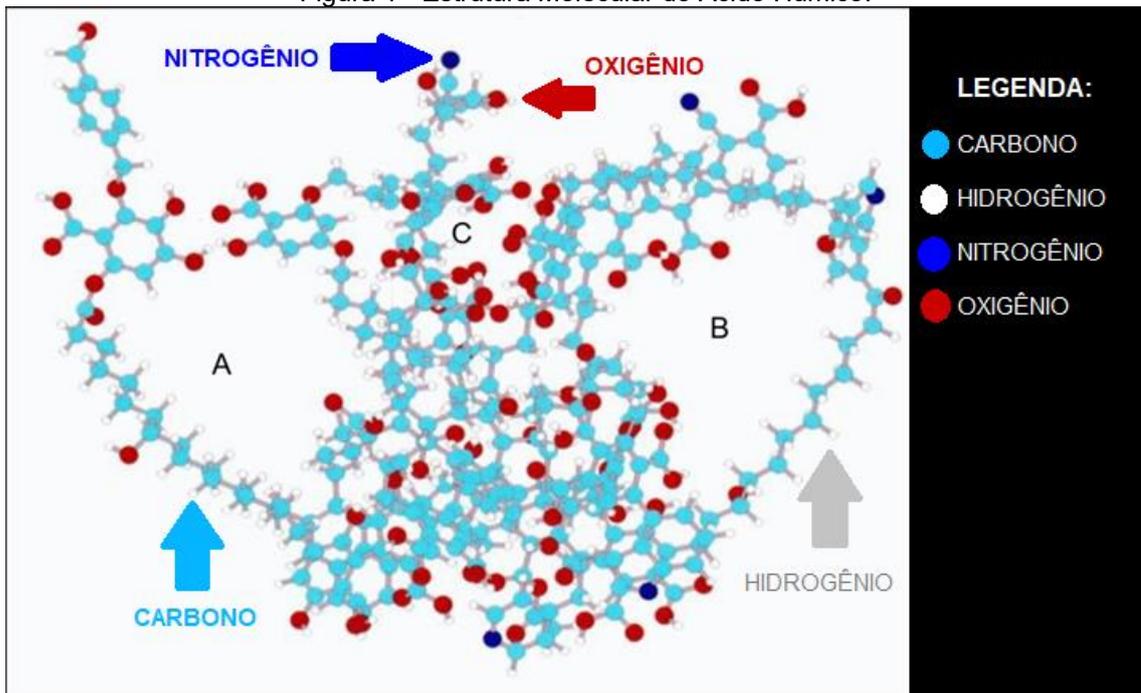
A maioria da matéria orgânica (MO) é composta de substâncias húmicas (SH), que é dividida entre ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas (HU). É difícil definir em apenas uma única frase o que são as substâncias húmicas, sendo um conceito mais geral dado por: “substâncias húmicas são uma grande mistura de substâncias orgânicas coloidais, que sofrem degradação oxidativa, relativamente estáveis que são produtos da ação microbiana. As SH possuem uma estrutura molecular grande e diversos grupos funcionais e são encontradas em qualquer lugar onde haja decomposição de MO” (ROSA *et al.*, 2017; RAUEN; DEBACHER; SIERRA, 2002).

Por serem tão abundantes no solo, as substâncias húmicas se tornam as principais agentes de sorção dos agroquímicos. Contudo, a maior parte das SH está disposta como complexos argilo-orgânicos, principalmente nas regiões mais tropicais, dificultando a sorção dos pesticidas. Nessa condição, a molécula se neutraliza com os minerais de argila, diminuindo seu efeito de adsorção devido a dependência das interações dos grupos funcionais (PROCÓPIO; PIRES; WERLANG, 2001).

Existem estudos das interações das SH com o herbicida atrazina, onde ocorrem ligações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e transferência de prótons. Essa adsorção acontece devido a compostos húmicos aromáticos, porém os sais presentes no meio podem afetar essa adsorção (MÁRQUEZ; HANSEN; FARIAS, 2018), assim como os grupos funcionais carbônicos e fenólicos, a aromaticidade e o quão humificados estão os ácidos húmicos (ĆWIELAĞ-PIASECKA *et al.*, 2018).

Entre o AH, o AF e a HU, o ácido húmico se destaca na adsorção de pesticidas, por ser o mais abundante. Porém, para essa adsorção ocorrer, é necessário conhecer as propriedades químicas do agroquímico. Como os ácidos húmicos possuem parte polar e apolar em sua molécula, é possível a interação com pesticidas solúveis e pouco solúveis em água (ĆWIELAĞ-PIASECKA *et al.*, 2018). Na Figura 1, observa-se a estrutura do ácido húmico, onde A, B e C são espaços vazios onde ocorrem as interações com outras moléculas.

Figura 1 - Estrutura Molecular do Ácido Húmico.



Fonte: Adaptado de ReserchGate (2020).

Os ácidos húmicos são determinados como tensoativos, pois sua molécula possui parte polar (hidrofílica) e parte apolar (hidrofóbica). A tensoatividade está relacionada com o fato de poder alterar a tensão superficial da água, e é importante em razão da sua capacidade de alterar algumas propriedades reacionais melhorando sua seletividade analítica. A característica mais importante dos tensoativos é sua capacidade de organização, formando ambientes micelares (MANIASSO, 2001; RAUEN; DEBACHER; SIERRA, 2002).

### 3.2 Adsorção

A adsorção é uma operação unitária que se baseia na transferência de massa. Nesse processo, ocorre a separação das substâncias de um fluido através de um sólido que concentra em sua superfície uma das substâncias do fluido, separando-as (NASCIMENTO *et al.*, 2020). É bastante confundida com a absorção, porém na absorção as moléculas se difundem nos absorventes, enquanto na adsorção as moléculas ficam apenas retidas na superfície das moléculas de adsorvente (MATOS, 2015).

A adsorção está sendo muito utilizada devido às grandes contaminações que ocorrem no solo, na água e no ar, por metais tóxicos e agroquímicos. Para combater essas contaminações, substâncias encontradas naturalmente no solo, as substâncias húmicas, vem sendo estudadas devido sua capacidade de adsorção (DENBINSKI, 2019).

A adsorção pode ser química ou física, dependendo das forças envolvidas. Na fisissorção ou adsorção física, as interações entre o adsorvente (o sólido) e o adsorvato (fluidos que serão adsorvidos) são fracas e reversíveis, através das forças de Van Der Waals. Na quimissorção ou adsorção química, o adsorvato está ligado fortemente com o adsorvente, podendo ocorrer troca de elétrons entre as moléculas do adsorvente e do adsorvato (GOLÇALVES; FIGUEIREDO, 2020).

Existem diversos fatores que podem afetar o rendimento dos adsorventes, como a área superficial dos mesmos, a temperatura e o pH do meio em que atuam. Quanto maior a área superficial, maior quantidade de adsorvato será adsorvido. O aumento da temperatura da solução diminui a viscosidade, em consequência, aumenta a taxa de difusão das partículas de adsorvato. O pH impacta na adsorção devido ao pH da solução, que pode ser ácido ou básico. Em geral, pHs ácidos deixam os sítios ativos (onde ocorre as reações) carregados positivamente, devido ao íon  $H^+$ , e carregados negativamente, com o íon  $OH^-$  em soluções básicas (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A adsorção pode ser realizada em colunas ou torres de leito fixo. Essa prática ocorre quando o adsorvato entra em contato com o adsorvente através do escoamento contínuo de solução. Essa prática é mais vantajosa em relação a adsorção em batelada pois o adsorvente está sempre em contato com a concentração de entrada. Através da adsorção em leito fixo, nesse trabalho, será possível determinar se ocorre a sorção dos herbicidas pelas substâncias húmicas. Essa operação é responsável pelo contato do fluido a ser purificado com o sólido (DENBINSKI *et al.*, 2019).

O equilíbrio de adsorção ocorre em uma zona chamada de zona de transferência de massa (ZTM), que é área de equilíbrio onde as partículas de adsorvato estão na superfície do adsorvente. Esse processo sucede por toda a coluna uma vez que a cinética de adsorção é lenta. Para determinar a eficiência da coluna de adsorção, é construído um gráfico de concentração de resíduo pelo tempo,

chamado de curva de ruptura. Essa curva descreve um comportamento iniciando -se em zero, subindo, e por fim chega em um equilíbrio, uma vez que toda a concentração de adsorvato foi adsorvida. Porém existem vários fatores que definem o comportamento dessa curva, como a velocidade do fluido ou a altura da coluna. (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

### 3.3 Agroquímicos

Novas técnicas para produção de alimentos são desenvolvidas ao passar dos anos, devido ao acréscimo populacional sucessivo. Após a segunda guerra mundial, surgiu a Revolução Verde, com a promessa de um aumento significativo na produção de alimentos, devido as novas tecnologias para diminuir a mão de obra, assim como o uso dos agroquímicos, capazes de aumentar a produção rural (DIAS; SILVA; NUNES, 2018; SANTOS; VELOSO; OLIVEIRA, 2018).

No Brasil, o setor agrícola é a maior fonte de economia. Isso se dá principalmente pela grande extensão territorial do país. Com isso, ele é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, porém esse pódio é diferente comparando-se com a utilização de agrotóxicos por área de produção agrícola (SYNGENTA, 2021). Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO), o Brasil não está nem entre os dez primeiros colocados desse *ranking*, além de ser um dos países com a produção mais eficaz em relação ao uso da terra e ao manuseio de insumos agrícolas (ANDEF, 2017).

Os agroquímicos fazem parte da agricultura moderna e proporcionam a diminuição de pragas na lavoura, além do aumento e do aceleração da produção. Um dos métodos de classificar os agrotóxicos é quanto à sua toxicidade. Em 2019, a Anvisa publicou a reclassificação toxicológica dos agroquímicos, apresentada no Quadro 1 (trabalho realizado desde 2017). Neste processo, houve a adequação de qual classe o veneno pertence, a criação de mais uma categoria, além da opção “não classificado” para aqueles produtos que apresentam um risco quase nulo (ANVISA, 2019).

Quadro 1 – Classificação quanto à toxicidade.

<b>Categoria</b>	<b>Toxicidade</b>	<b>Faixa de Cor</b>
<b>1</b>	Extremamente tóxico	Vermelho
<b>2</b>	Altamente tóxico	Vermelho
<b>3</b>	Moderadamente tóxico	Amarelo
<b>4</b>	Pouco tóxico	Azul
<b>5</b>	Improvável de causar dano agudo	Azul
<b>Não classificado</b>	Não classificado	Verde

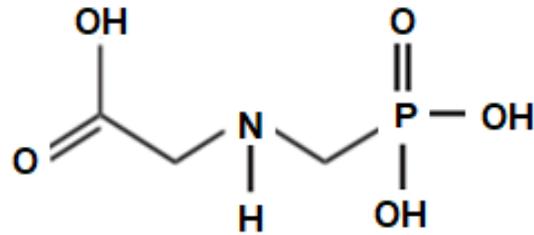
Fonte: Anvisa, 2019.

Outra rotulação possível, para os agroquímicos, é feita através do alvo a ser combatido, por exemplo, contra insetos, utiliza-se os inseticidas; contra ervas daninhas, tem-se os herbicidas; contra fungos na plantação, os fungicidas; e assim por diante, sendo esses três listados os principais (CANAL AGRO, 2020).

Os herbicidas, enfoque desse trabalho, são pesticidas utilizados no combate de plantas indesejáveis na lavoura, as ervas daninhas, que disputam espaço, água e nutrientes com a cultura de interesse. Essas plantas possuem uma grande variabilidade genética, tornando-as adaptáveis as diversas condições. Devido ao excesso desses agroquímicos, as plantas se tornam resistentes, fazendo com que seja necessário a utilização de novos herbicidas com poder de ação diferente (SALOMÃO; FERRO; RUAS, 2019).

O glifosato, herbicida de estudo, se encaixa na categoria 4 do grupo de toxicidade, pouco tóxico, e à classe 3, produto perigoso ao meio ambiente, segundo a classificação do potencial de periculosidade ambiental (ADAPAR, 2021). O mesmo, cuja fórmula molecular é  $C_3H_8NO_5P$  e a fórmula estrutural é apresentada na Figura 2, é um dos componentes químicos mais utilizados na composição de herbicidas (SILVA *et al.*, 2019).

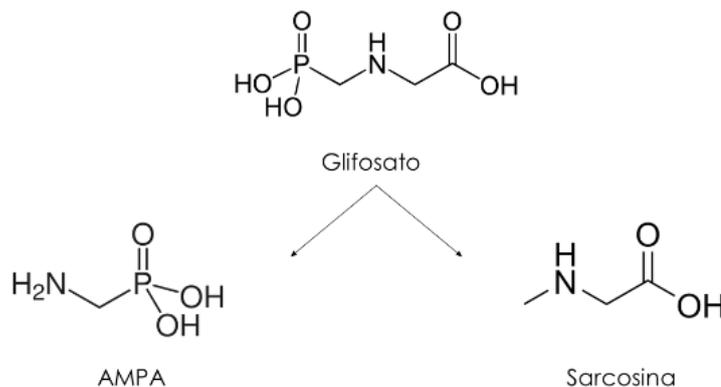
Figura 2 - Fórmula Estrutural do Glifosato



Fonte: Adaptado de Coutinho; Mazo (2005).

Quando em contato com o solo ou a água, o glifosato pode sofrer reações químicas, gerando o ácido aminometilfosfônico (AMPA), Figura 3, ou a sarcosina através de microorganismos que o usam como fonte de fósforo. (SILVA *et al.*, 2019). Na maioria das vezes, o glifosato acaba chegando ao solo na sua forma original, devido as plantas não sintetizarem o mesmo. Com isso, altas concentrações de glifosato e seu principal produto de decomposição, o AMPA, permanecem no meio ambiente (TONI; SANTANA; ZAIA, 2006).

Figura 3 - Decomposição do Glifosato em AMPA e Sarcosina



Fonte: Silva; Lião; Moraes; Neto; Echeverría (2019).

A reação química que ocorre nesse mecanismo é uma reação enzimática, onde o oxigênio atua como co-substrato para uma enzima quebrar a ligação de nitrogênio. Para obtenção da sarcosina, na ligação do carbono com o fósforo, ocorre a clivagem. Em meio aquoso, essa degradação ocorre através da hidrólise, ou seja, quebra do composto através dos íons da água (SILVA *et al.*, 2019).

Quando o herbicida está no solo, ele pode ser degradado ou adsorvido, podendo se conservar como resíduos ou alcançar águas subterrâneas. Sendo adsorvido pelo solo, parte do seu princípio ativo é removido, dependendo da composição química do solo ali disposto (TONI; SANTANA; ZAIA, 2006).

### 3.4 Danos Ambientais

O Brasil, um país extremamente agrícola, abusa no uso de agrotóxicos há anos, causando danos nas águas, nos peixes, nos insetos e nos solos. Pesticidas que já foram proibidos a muitos anos ainda são encontrados em análises de água e solo, podendo prejudicar todos os seres vivos, inclusive afetar geneticamente insetos, peixes e até anfíbios (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018).

Um dos motivos dos agroquímicos serem tão prejudiciais é pela sua facilidade de se espalhar pelo ar, solo e água. Quando sua contaminação é aquática, ocorre a desregulação das comunidades de peixes, pois afetam o sistema nervoso, hormonal, entre outros. Vários estudos têm sido feitos com herbicidas à base de glifosato, mostrando a possibilidade de efeitos adversos, inclusive câncer (SILVA; MUNIZ; JUNIOR; IGNÁCIO, 2020).

Por essa razão, são necessárias pesquisas e recursos para conseguir retirar esses pesticidas do meio ambiente, além da produção de agrotóxicos menos agressivos. Com o grande avanço tecnológico dos últimos anos e a necessidade de preservação ambiental, surgem mecanismos no setor agrícola com o intuito de não agredir mais o meio ambiente (MELO; NETO; SILVA; SOUSA, 2020).

## 4 PROCEDIMENTO METODOLÓGICOS

### 4.1 Materiais

Os reagentes e equipamentos necessários ao desenvolvimento deste trabalho estão listados no Quadro 2 e Quadro 3:

Quadro 2: Reagentes necessários para realização do projeto.

<b>Reagentes:</b>	Ácido húmico extraído	Glifosato comercial	Gás nitrogênio	Água milli-q	Ácido Clorídrico (HCl)	Hidróxido de sódio (NaOH)	Amostras de solo
-------------------	-----------------------	---------------------	----------------	--------------	------------------------	---------------------------	------------------

Fonte: Autoria própria (2021).

Quadro 3 –Equipamentos para realização do projeto.

<b>Equipamentos</b>	<b>Modelo e Marca</b>	<b>Local de Fabricação</b>
Agitadores mecânicos	-	-
Agitador orbital	Shaker Incubating 4600 - Logem	-
Balança	FA2104N – Shimadzu Corporation	China
pHmetro	DLA-PH – DEL LAB	São Paulo
Vidrarias	-	-
HPCL	Dionex UltiMate 3000 – UHPCL focused	-
Autoclave	Phoenix Luferco	São Paulo
Ultrassom	Cuba de Ultrassom Cristófoli – Cristófoli Equipamentos de Biossegurança Ltda.	China

Fonte: Autoria Própria (2021).

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Extração das substâncias húmicas

As substâncias húmicas foram retiradas de solos submetidos a manejos com e sem controle de erosão, e de mata nativa. A extração seguiu protocolo da *International Humic Substance Society* (<https://humic-substances.org/>), onde utiliza-se a separação por solubilidade em meios ácidos e alcalinos. Esse processo aconteceu durante a iniciação científica juntamente com uma aluna de mestrado.

Após a coleta dos lotes de solo, juntou-se alguns pontos estratégicos, para iniciar a extração das substâncias húmicas dessas amostras. O ideal é preparar cada etapa em um dia, assim o tempo para terminar uma amostra sem liofilizar, é de aproximadamente uma semana. A primeira etapa começa com a pesagem de 100

gramas de terra, adicionando-se no béquer de 2 L, junto com 1,0 L de ácido clorídrico (HCL) na concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo colocado para agitação a 200 rotações por minuto (rpm) por uma hora no agitador mecânico.

Depois de deixar a primeira amostra em repouso, segue-se para o segundo passo que se inicia com a retirada do excesso de líquido, este podendo ser descartado, e conseguinte a centrifugação do restante. Na centrifuga, enche-se quatro frascos Falcon, colocando-os para centrifugação por 5 min a 3000 rpm, sendo novamente o líquido restante na parte superior descartado. Assim, o resíduo que fica no fundo do frasco, algo que pode ser descrito como uma lama, é colocado outra vez no béquer de 2 L com a adição da solução de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , e para agitação a 200 rpm por 4 h.

No dia seguinte, o líquido que fica na superfície precisa ser separado da lama da parte inferior, e para isso, utiliza-se a centrífuga a 3000 rpm por 10 min. Essa lama retirada é a humina, que está pronta para ir para ser seca na estufa em placas de Petri na temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$ . Depois de seca, é só macerar, identificar e guardar. No líquido preto está o ácido húmico (AH) e o ácido fúlvico (AF) que precisam ser separados. Logo, adiciona-se HCl comercial, aproximadamente 100 mL, ou até o pH da solução chegar em 1, e deixa-se em repouso de 12 a 16 h.

Posteriormente, centrifuga-se a 3000 rpm por 10 min onde ocorre a separação do AF (sobrenadante) e do AH (precipitado) pois este último não é solúvel em pH ácido. Coloca-se o AH em um béquer de 2 L de plástico e adiciona-se a solução de HCl:HF ( $0,1:0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ) depositando-se em agitação magnética de 12 a 16 h. Passa-se o sobrenadante na resina adsorvente Amberlite XAD 8, Figura 4, onde o AF fica retido. A vazão precisa ser bem lenta, sem que ocorra perturbação da resina e que o líquido não fique menos que três dedos em contato com esta. Seguidamente passa-se água destilada até a cor ficar mais clara, aproximadamente 200 mL, e então passa-se NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo retirado da coluna um líquido na cor escura. A solução é passada até que a cor das gotas voltem a ficar claras. Para finalizar, passa-se água destilada e coloca-se aproximadamente 100 mL de HCl, deixando assim a coluna pronta para ser usada novamente.

Figura 4 - Coluna com a Resina adsorvente XAD 8



Fonte: Autoria própria (2021).

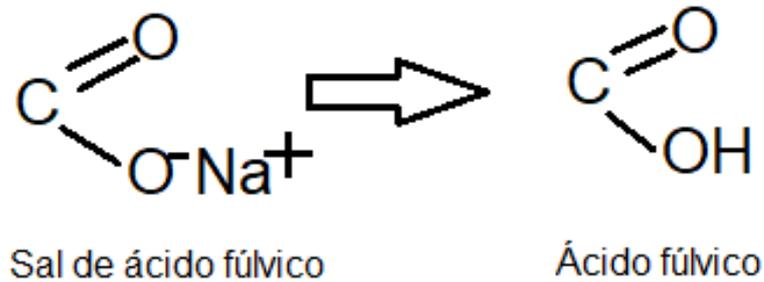
Essa solução retirada da coluna com a resina XAD-8 é um sal de ácido fúlvico, e para obtenção de ácido puro é necessário a passagem pela resina de troca catiônica Amberlite IRA 120 (H), conforme mostrado na Figura 5. A reação que ocorre nesse processo é demonstrada na Figura 6.

Figura 5 - Resina IRA 120 (H)



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 6- Reação que ocorre com a passagem pela resina IRA 120



Fonte: Autoria Própria (2021).

O AF é então levado ao evaporador para diminuir seu volume, colocando-o em seguida no congelador. O ácido húmico que foi agitado pelas 12 h, passa pela centrifuga a 3000 rpm por 5 min. Coloca-se então o precipitado em tubos de diálise. Para esse processo, enche-se o béquer de 5 L com água destilada, e pode-se prender os tubos em um bastão, na Figura 7 é possível observar o processo citado.

Figura 7- Diálise do Ácido Húmico



Fonte: Autoria própria (2021).

A água da diálise precisa ser testada com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) até que não forme mais precipitado de cloreto de prata, que possui uma aparência leitosa. Por último, o precipitado era guardado em um béquer pequeno e coloca-se no congelador para posterior análise.

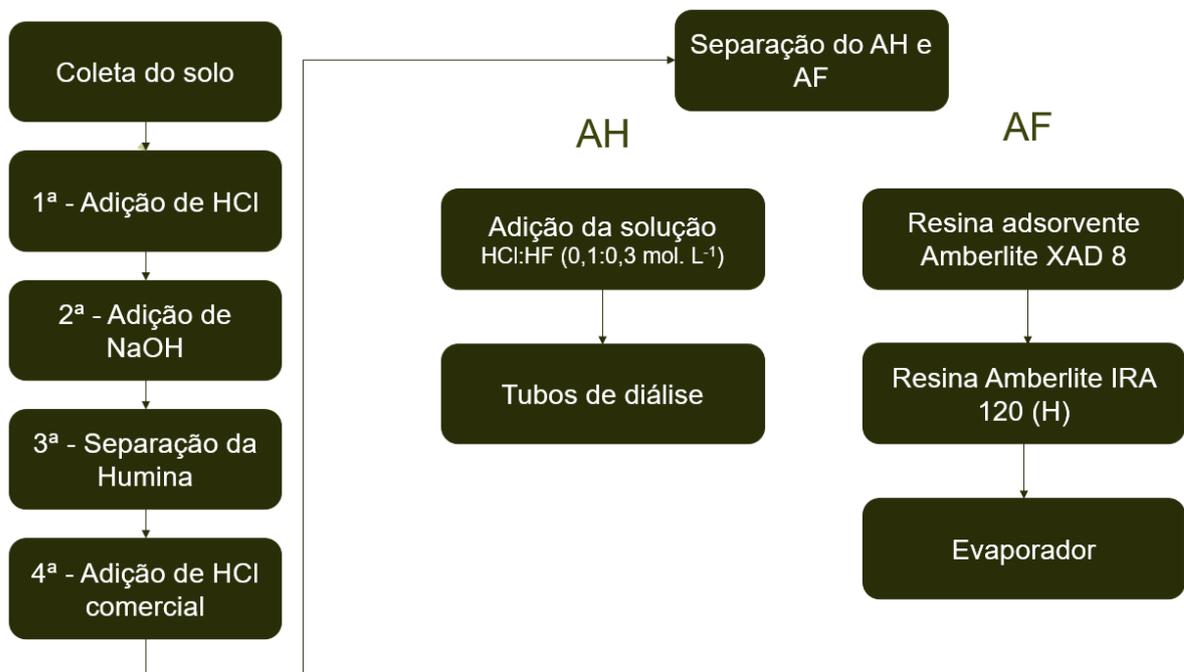
Nesse trabalho foi utilizado o ácido húmico por ter maior quantidade do mesmo. O AH extraído é mostrado na Figura 8. O fluxograma do processo realizado na extração das substâncias húmicas está descrito na Figura 9.

Figura 8 - Ácido Húmico extraído



Fonte: Autoria própria (2022).

Figura 9- Fluxograma do procedimento de extração das substâncias húmicas



Fonte: Autoria própria (2022).

#### 4.2.2 Preparo do solo

As amostras de solos que foram colocados dentro das colunas, foram coletados próximo ao Câmpus da UTFPR, nas coordenadas de localização - 26.121933,-53.158726. Após a coleta, eles foram esparramados em uma sala para secarem à temperatura ambiente, de aproximadamente 25°C. Depois de secos, foram destorroados e peneirados em uma peneira com malha com abertura de 2 mm. Em seguida, estes solos foram autoclavados para eliminar todos os microrganismos, para que não ocorresse interferência nos resultados. O processo realizado está detalhado na Figura 10.

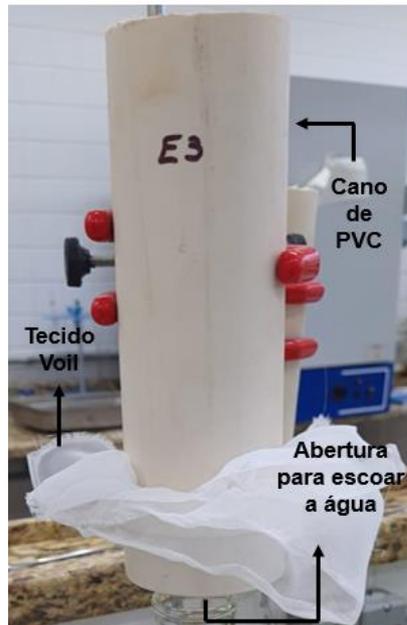


Fonte: Autoria própria (2021).

#### 4.2.3 Preparo das colunas

A coluna de adsorção foi construída com canos de PVC com diâmetro de 75 mm e altura de aproximadamente 20 cm para acomodar 800 g de terra. Foram feitas 12 colunas, fixado uma tampa com um furo ao centro, e em cada uma foram colocados um tecido fino (voal) de filtro, para impedir a passagem dos sólidos e permitir a dos fluidos. Foram utilizados ganchos para segurar a coluna e Erlenmeyer para coleta de material. A coluna está ilustrada na Figura 11.

Figura 11 - Coluna de adsorção com seus componentes



Fonte: Autoria Própria (2021).

Para gotejar a solução de ácido húmico e água pela coluna, foram utilizados gotejadores, fixado em garrafa pet aberta ao fundo. Na Figura 12, é possível observar as 12 colunas prontas.

Figura 12 - Colunas de adsorção prontas



Fonte: Autoria Própria (2021).

#### 4.2.4 Preparo da solução de ácido húmico

Foram preparadas as soluções de ácido húmico, com os três tipos de manejo do solo com terraceamento, sem terraceamento e mata nativa.

Para a preparação da solução padrão de ácido húmico extraído da mata nativa, foi utilizado um balão volumétrico para as soluções padrões de ácidos húmicos, na concentração de  $2 \text{ g L}^{-1}$ . Na sequência foi verificado o pH da solução, acrescentado hidróxido de sódio (NaOH), até a solução estar em pH neutro, completando-se com água destilada até o menisco. Além disso, o NaOH também ajuda na solubilidade da solução, visto que o AH é solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido. E para garantir a solubilização, ainda foi utilizado o ultrassom. A Figura 13 apresenta a solução de ácido húmico antes da adição de NaOH e antes da etapa de mistura no ultrassom, onde é possível a visualização do AH não solubilizado na água.

Figura 13 - Solução de AH e água insolubilizado



Fonte: Autoria Própria (2021)

Quando pronta, a solução de ácido húmico foi armazenada ao abrigo da luz. A partir da diluição dessa solução foram feitas todas as demais soluções de estudo.

Para observar o efeito da concentração do AH, foram preparadas soluções de 500 mL de AH em 3 concentrações diferentes, de 10, 30 e  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Todos os testes

foram feitos em triplicata. Para fazer essas concentrações foi utilizada a equação de diluição de soluções, representada a Equação 1.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (1)$$

Como a solução padrão tem uma concentração de 2 g L<sup>-1</sup> ou 2000 mg L<sup>-1</sup> obtêm-se o quanto será necessário dessa solução para a concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> em 1 L. A Equação 2 descreve o procedimento de cálculo realizado.

$$2000 \frac{mg}{L} V_1 = 10 \frac{mg}{L} \cdot 1L \quad (2)$$

Assim, o resultado para as três concentrações trabalhadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Volume necessário da solução padrão de cada concentração

Concentração	Volume da solução padrão (mL)
10 ppm	5
30 ppm	15
50 ppm	25

Fonte: Autoria Própria (2022)

Para a solução de AH com tratamento de erosão a concentração da solução padrão é de 1 g. L<sup>-1</sup> devido a quantidade disponível desse AH. Nesse caso, foram realizadas apenas ensaios na concentração de 30 mg L<sup>-1</sup>, utilizando 30 mL da solução padrão para cada ensaio.

A última solução do AH sem tratamento de erosão foi feita na concentração de 0,2 g L<sup>-1</sup> em 500 mL pois a quantidade de AH era de 0,13 g. Assim, o volume de solução padrão para as concentrações de 10 mg L<sup>-1</sup> era de 50 mL, sendo possível a realização de apenas 10 experimentos.

#### 4.2.5 Preparo da solução de Glifosato

A coluna de adsorção foi montada e adaptada de acordo com modelo proposto por Moura (2018) e Carvalho (2019), para suportar a quantidade de recheio necessária, como mencionado anteriormente, de aproximadamente 800 g. O solo foi

encharcado com aproximadamente 400 mL de água destilada, para a determinação da capacidade de campo, calculada por Moura (2018), e o herbicida foi pulverizado no solo em seguida. A quantidade de herbicida pulverizado foi calculada de acordo com a quantidade deste na realidade.

Primeiro, foi calculada a área da seção transversal da coluna, utilizando a Equação 3.

$$A = \pi r^2 \quad (3)$$

onde tem-se um diâmetro de 7,5 cm, resultando em uma área total de 44,18 cm<sup>2</sup>. A dose utilizada foi de 3,5 Kg ha<sup>-1</sup> com calda de 100 L ha<sup>-1</sup>. Multiplicando esses valores, obtém-se a concentração de 0,035 Kg L<sup>-1</sup>. Nas Equações 4,5,6,7,8 e 9 descreve-se o procedimento de cálculo realizado para determinar a concentração necessária para uma borrifada, visto que uma borrifada possui um volume de aproximadamente 0,64 mL, que foi determinado experimentalmente.

$$0,035 \frac{Kg}{L} \times \frac{1000g}{Kg} = 35 \frac{mg}{mL} \quad (4)$$

$$V = \frac{100L}{ha} \times \frac{1ha}{10000m^2} \times \frac{1000mL}{L} \times \frac{1m^2}{10000cm^2} = \frac{0,001mL}{cm^2} \quad (5)$$

$$0,001 \frac{mL}{cm^2} \times 44,18 \frac{cm^2}{coluna} = 0,04418 \frac{mL}{coluna} \quad (6)$$

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (7)$$

$$35 \frac{mg}{mL} \times 0,04418 \frac{mL}{coluna} = C_2 \times 0,64 \frac{mL}{coluna} \quad (8)$$

$$C_2 = 2,41 \frac{mg}{mL} \quad (9)$$

Foram feitas soluções em balão volumétrico de 500 mL então foi multiplicado por 0,5 como na Equação 10. O Glifosato utilizado está representado na Figura 14.

$$2,41 \frac{g}{L} \times 0,5L = 1,205 g \quad (10)$$

Figura 14 - Total de glifosato utilizado



Fonte: Autoria própria (2022)

#### 4.2.7 Volume de solução de água com ácido húmico.

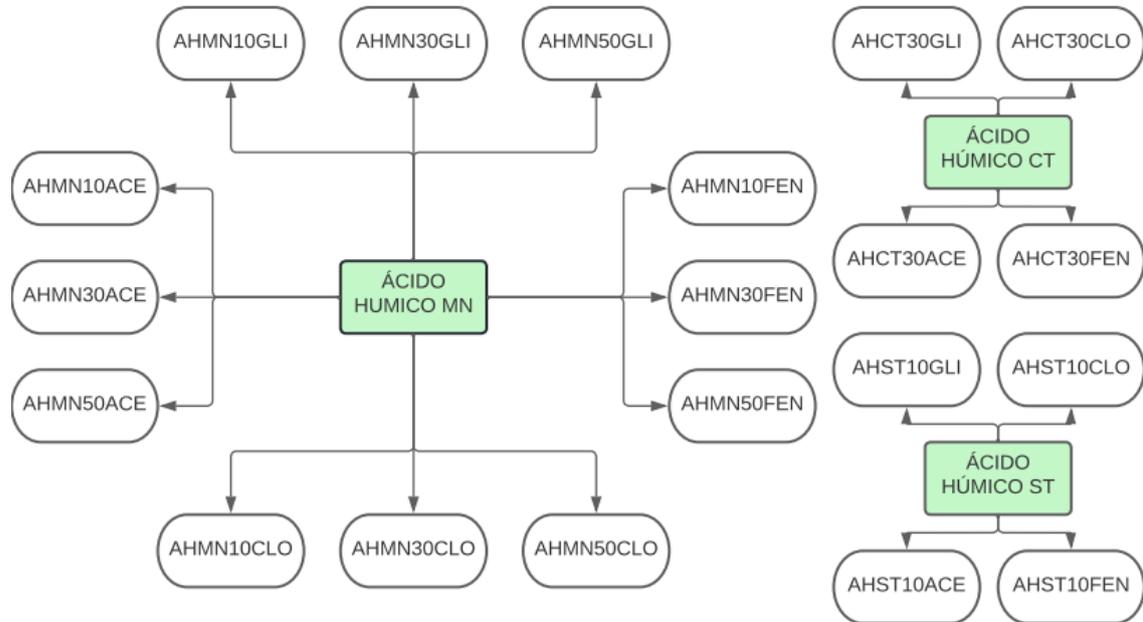
Para determinar a quantidade de água que deveria ser escorrida na coluna, baseou-se no trabalho de MOURA (2019), onde ele calculou o volume de chuva médio anual, uma vez que o tamanho e a quantidade de solo das colunas eram as mesmas. Em seu trabalho, chegou-se no volume de aproximadamente 1 L. Então, em cada coluna escorreu-se 1 L da solução de ácido húmico e água.

#### 4.2.9 Realização dos ensaios

A Figura 15 apresenta o fluxograma das etapas dos experimentos de adsorção. Foram feitos experimentos com três tipos de ácidos húmicos extraídos de solos diferentes, com terraceamento (AHCT), sem terraceamento (AHST) e de mata nativa (AHMN), mostrado pelos quadros verdes no fluxograma. Para o ácido húmico de mata nativa, foram feitas soluções com três concentrações diferentes, 10, 30 e 50 mg L<sup>-1</sup>. Em cada concentração foi testado sua capacidade de adsorção para cada herbicida, glifosato (GLI) e clorimuron-etílico (CLO) em pH neutro, e em cada inseticida, acefato (ACE) e fenitrotinona (FEN), parte em branco na Figura 15. Cada

experimento foi realizado em triplicada e foram feitos os brancos de cada caso que não estão ilustrados no fluxograma.

Figura 15 - Fluxograma dos experimentos realizados



Fonte: Autoria Própria (2021).

O Quadro 4 apresenta o significado das siglas do fluxograma da Figura 15, onde a terceira e quarta letra representa de qual manejo o ácido húmico foi extraído, os números representam a concentração e as últimas letras são as 3 primeiras letras do agroquímico.

Quadro 4 - Significado das siglas do fluxograma

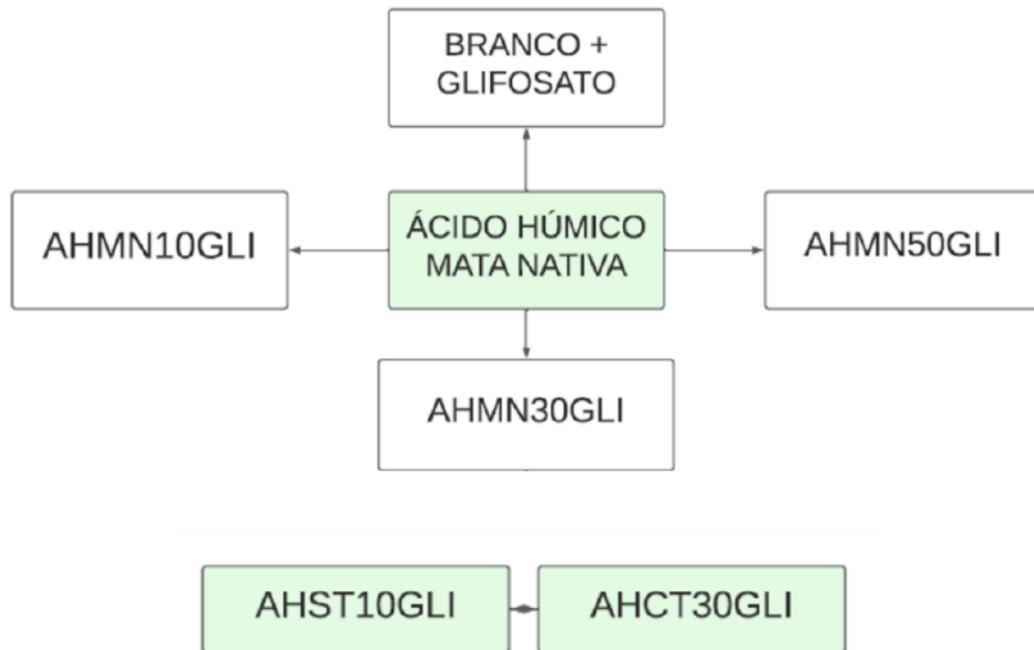
Sigla	Significado
AHMN10GLI	Ácido Húmico Mata Nativa 10 ppm + Glifosato
AHMN10CLO	Ácido Húmico Mata Nativa 10 ppm + Clorimuron- Etilico
AHMN10ACE	Ácido Húmico Mata Nativa 10 ppm + Acefato
AHMN10FEN	Ácido Húmico Mata Nativa 10 ppm + Fenitrotiona
AHCT30GLI	Ácido Húmico de solo com terraceamento 30 ppm + Glifosato
AHCT30CLO	Ácido Húmico de solo com terraceamento 30 ppm + Clorimuron- Etilico
AHCT30ACE	Ácido Húmico de solo com terraceamento 30 ppm + Acefato
AHCT30FEN	Ácido Húmico de solo com terraceamento 30 ppm + Fenitrotiona
AHST10GLI	Ácido Húmico de solo sem terraceamento 10 ppm + Glifosato
AHST10CLO	Ácido Húmico de solo sem terraceamento 10 ppm + Clorimuron- Etilico
AHST10ACE	Ácido Húmico de solo sem terraceamento 10 ppm + Acefato
AHST10FEN	Ácido Húmico de solo sem terraceamento 10 ppm + Fenitrotiona

Fonte: Autoria própria (2022).

O experimento ocorreu conforme planejado, porém as análises das amostras não. Deveriam ser analisadas as amostras de água encontradas abaixo da coluna

pelo HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência). Entretanto, essas amostras foram descartadas indevidamente antes de serem analisadas. Por isso, as análises foram realizadas com o solo das colunas, para detecção do glifosato + AMPA. Na Figura 16 foram ilustrados as amostras que foram para análise.

Figura 16 - Fluxograma dos experimentos analisados



Fonte: Autoria própria (2021).

Como o fluxograma indica, foram realizadas 6 amostras diferentes e o branco sem o agroquímico. As etapas do branco são necessárias para a redução do erro. Por exemplo, no solo coletado há substâncias húmicas, por isso faz-se necessário a etapa em branco para esse desconto.

#### 4.2.10 Dados

A Tabela 2 apresenta informações sobre o peso do solo colocado nas colunas, volume de água recolhido após jogar os 400 mL de água destilada e o peso da terra recolhida após o experimento para o ácido húmico extraído da mata nativa.

Tabela 2 – Glifosato com Ácido Húmico de Mata Nativa

Coluna	Nome da Amostra	Peso do solo (g)	Volume restante (400 mL)	Peso da amostra de solo
1	AH10GLI	800,55	75	
2	AH10GLI	800,09	190	100,97
3	AH10GLI	800,00	280	
4	AH30GLI	800,67	270	
5	AH30GLI	800,08	235	100,96
6	AH30GLI	800,50	283	
7	AH50GLI	800,78	200	
8	AH50GLI	800,14	274	100,80
9	AH50GLI	800,14	295	
10	GLIS/AH	800,47	300	
11	GLIS/AH	800,11	287	100,96
12	GLIS/AH	800,25	245	

Fonte: Autoria própria (2022)

A Tabela 3 apresenta os mesmos dados da tabela anterior, em triplicata, porém para o ácido húmico extraído de solo com terraceamento.

Tabela 3 - Glifosato com Ácido Húmico com Terraceamento

Coluna	Nome da Amostra	Peso do solo (g)	Volume restante (400 mL)	Peso da amostra de solo
1	AH30	800,08	370	
2	AH30	799,96	360	103,81
3	AH30	799,99	337	
4	AH30GLI	800,02	290	
5	AH30GLI	800,05	350	105,21
6	AH30GLI	800,05	336	

Fonte: Autoria própria (2022)

A Tabela 4 apresenta os dados do experimento realizado com o AH extraído de solo sem terraceamento em duplicatas devido a quantidade limitada de AH.

Tabela 4 - Glifosato com Ácido Húmico sem Terraceamento

Coluna	Nome da Amostra	Peso do solo (g)	Volume restante (400 mL)	Peso da amostra de solo
1	AH10	799,97	325	103,37
2	AH10	800,02	250	
3	AH10GLI	800,07	275	105,61
4	AH10GLI	800,00	347	

Fonte: Autoria própria (2022)

As amostras foram encaminhadas para o Laboratório Oceanus para realização da análise de quantificação do agroquímico glifosato e seu decomposto, o AMPA.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Resultados das análises laboratoriais

As amostras foram agregadas para aumentar o volume, realizando a mistura dos 4 brancos de agrotóxico sem ácido húmico, os 4 agrotóxicos com AH de 10 ppm, 30 ppm, 50 ppm, e os AH com terraceamento e sem terraceamento, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5 - Amostras misturadas em gramas.

Agrotóxico	Branco (g)	AH 10 (g)	AH 30 (g)	AH 50 (g)	AHcT (g)	AHsT (g)
Glifosato	100,96	100,97	100,96	102,85	105,21	105,61
Clorimuron-Etílico	100,74	100,53	100,38	100,83	102,07	104,97
Acefato	100,64	100,75	100,56	100,45	107,60	102,98
Fenitrotiona	100,99	100,51	100,83	100,43	102,79	102,26
TOTAL	403,33	402,76	402,73	404,56	417,67	415,82

Fonte: Autoria Própria (2022).

A primeira coluna da Tabela 6 apresenta o nome das amostras, a segunda coluna, a quantidade de glifosato + AMPA encontrado na amostra e a última apresenta o percentual de solo com o agrotóxico de estudo.

Tabela 6 - Resultados das análises.

Nome das Amostras	Glifosato + AMPA (mg.kg <sup>-1</sup> )	Porcentagem do total de amostra (%)
Branco sem agrotóxico com AH	ND	-
Branco com Agrotóxico sem AH	2,1	25,03
AH 10 ppm	2,7	25,07
AH 30 ppm	2,9	25,07
AH 50 ppm	3,6	25,42
AH sem terraceamento 10 ppm	1	25,19
AH com terraceamento 30 ppm	1,4	25,40

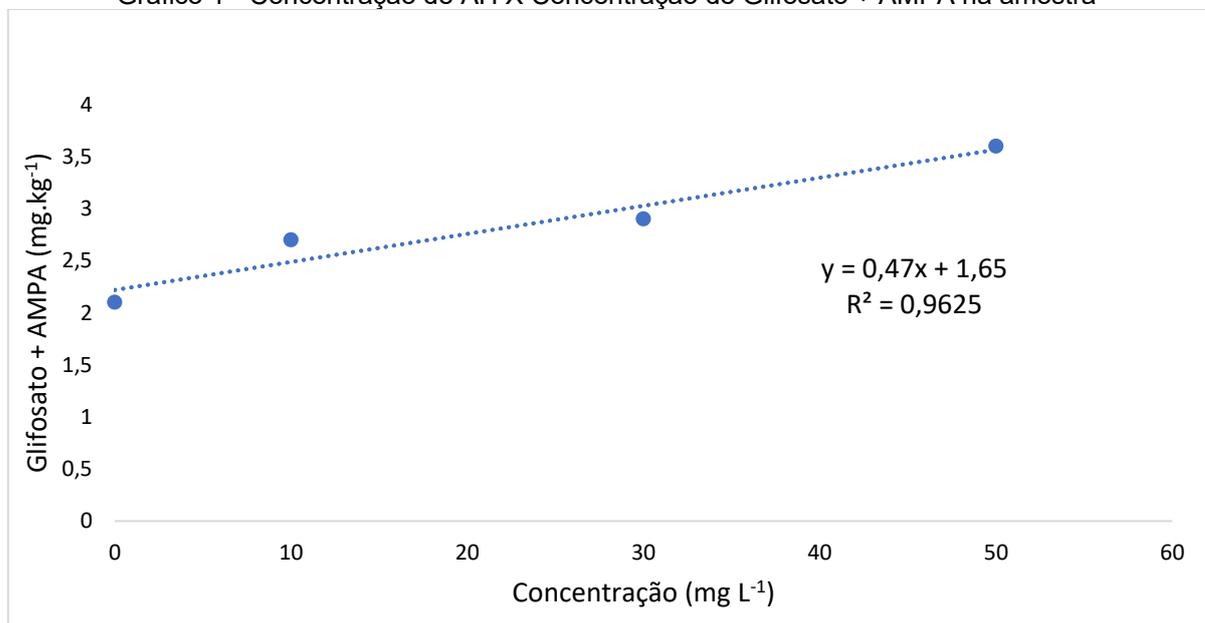
Fonte: Adaptada de Laboratório Oceanus (2022).

O glifosato e o AMPA não foram detectados no branco, significando que todo pesticida detectado é o que foi utilizado no experimento.

## 5.2 Quantificação do Glifosato

Para determinar a influência da concentração de AH de mata nativa para adsorção do Glifosato e seu decomposto AMPA, foi construído o Gráfico 1.

Gráfico 1 - Concentração de AH X Concentração de Glifosato + AMPA na amostra



Fonte: Autoria Própria (2022)

O comportamento da curva apresentou uma linearidade já esperada, pois o objetivo era de que quanto maior a concentração de AH no solo, maior a quantidade de veneno seria adsorvido pelo mesmo, resultando em uma menor quantidade de agroquímico no lençol freático. A Equação 17 apresenta a equação linear onde é possível prever a quantidade de glifosato para determinada concentração de AH. O gráfico também apresenta um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) bem próximo de 1, indicando um ótimo ajuste.

$$Y = 0,47 x + 1,65 \quad (17)$$

Onde:

Y=Quantidade de Glifosato+AMPA (mg/kg)

X=Concentração de Ácido Húmico (ppm)

Realizou-se um estudo sobre a adsorção de alguns agroquímicos em ácido húmico e biocarvão por *Ćwieląg-Piasecka et al* (2018). Nesse trabalho, o agroquímico 2,4-D obteve uma adsorção de 74,6% em ácido húmico, concluindo -se que o AH tem maior afinidade com agroquímicos polares e solúveis em água, o que explica a adsorção do glifosato, por ele apresentar as mesmas características do 2,4-D. Já o biocarvão é relativamente hidrofóbico, atraindo pesticidas com baixa solubilidade em água. (*ĆWIELĄG-PIASECKA et al, 2018*).

A relação do AH com terraceamento e AH de mata nativa, Tabela 7, mostrou que o AH de mata nativa consegue adsorver melhor o Glifosato, o mesmo acontece para o AH sem terraceamento. A relação entre o AH com e sem terraceamento é inconclusiva devido as concentração não ser a mesma, porém a diferença é pequena comparado com a diferença com a mata nativa.

Tabela 7 - Relação dos diferentes AH com mesma concentração em relação à Mata Nativa.

	Glifosato + AMPA (mg/kg)
AH com Terraceamento 30 ppm	1,4
AH Mata Nativa 30 ppm	2,9
AH sem Terraceamento 10 ppm	1
AH Mata Nativa 10 ppm	2,7

Fonte: Autoria Própria (2022).

O autor Ronan Exterkoetter (2018) realizou um estudo onde amostras de solo com e sem terraço, foram coletadas em diferentes estações do ano e os resultados não demonstraram uma diferença significativa quanto ao tipo de tratamento de solo. O glifosato não foi encontrado em todas as suas análises, porém foram encontrados o resultado da sua decomposição, o AMPA. Ele também descreve que o tempo de meia vida do glifosato aumenta com a diminuição da temperatura (*EXTERKOETTER, 2018*).

Um estudo realizado sobre teor e qualidade de SH em diferentes plantios, afirma que:

O sistema plantio direto preserva os teores de carbono orgânico total e em todas as frações húmicas. O sistema de manejo com preparo convencional do solo, provoca perdas de carbono orgânico total, sendo que essas perdas se verificam em todas as frações húmicas. Na camada de 0 a 0,025m, o

sistema plantio direto tende a preservar a matéria orgânica, propiciando a ocorrência de substâncias húmicas de menor grau de decomposição, mais polares e contendo menores proporções de estruturas alifáticas em comparação ao sistema de preparo convencional. (ROSA et al., 2008).

Outro trabalho foi realizado em relação a quantificação do carbono das SH com diferentes plantios e épocas de avaliação, e concluiu-se que o sistema de plantio direto aumenta os teores de AH em qualquer profundidade e estação, e o sistema convencional possui maiores valores de AF (LOSS; PEREIRA; SCHULTZ; ANJOS; SILVA, 2010).

## 6 CONCLUSÃO

Os ácidos húmicos se mostraram eficazes na adsorção dos agroquímicos, e quanto maior a concentração de AH, maior quantidade de glifosato é retida no solo. Com base em outros estudos, isso ocorre devido ao glifosato ser polar e solúvel em água. O aumento da concentração de AH aumentou linearmente a concentração do herbicida, começando com  $2,7 \text{ mg.kg}^{-1}$  até  $3,6 \text{ mg.kg}^{-1}$  com um  $R^2$  de 0,96.

A diferença de ácidos húmicos extraídos de manejos de solos diferentes, mostrou que o AH de mata nativa ( $2,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) adsorveu mais do que o AH de solo com terraceamento ( $1,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ )

Comparando a adsorção com os AH de mata nativa e de solo sem terraceamento, o de mata nativa também é mais eficaz, adsorvendo  $1,7 \text{ mg.kg}^{-1}$  a mais que o outro. Já os AH de solos com e sem terraceamento não são possíveis de comparação devido suas concentrações serem diferentes.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Extrapolar a dose de agroquímico para facilitar a análise;
- ✓ Diminuir o número de experimentos, devido à quantidade de solo e água necessária nesse experimento, focando em apenas um agroquímico por exemplo;
- ✓ Diminuir o tempo entre experimento e análise devido à fácil e rápida degradação dos agrotóxicos;
- ✓ Definir o tipo e procedimentos de análise a ser feita, antes de realizar os experimentos.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO PARANÁ. Roundup Original. Disponível em: <  
[https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos\\_restritos/files/documento/2021-02/rounduporiginal.pdf](https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2021-02/rounduporiginal.pdf)> Acesso em: jul. 2021.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Publicada reclassificação toxicológica de agrotóxicos.** 2019. Disponível em:<  
<https://www.gov.br/anvisa/pt-br>> Acesso em: ago. 2021.

BALDOTTO, Marihus A.; BALDOTTO, Lílian E. B. **Ácidos húmicos.** Rev. Ceres, Viçosa, v. 61, p. 856-881, 2014. Acesso em: ago. 2021.

CANAL AGRO. **Principais tipos de agrotóxicos e os riscos no uso.** Saúde no Campo, 2020. Disponível em: < <https://summitagro.estadao.com.br/saude-no-campo/principais-tipos-de-agrotoxicos-e-os-riscos-no-uso/>> Acesso em: ago. 2021.

COUTINHO, Cláudia F. B., MAZO, Luiz Henrique. **Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão.** Química Nova, vol. 28, n. 6, p. 1038-1045, 2005. Disponível em <  
<https://www.scielo.br/j/qn/a/yNyGrTWjHPzFMhRxSYFwtSz/?lang=pt&format=pdf> > Acesso em: ago. 2021.

ĆWIELAĞ-PIASECKA, Irmina *et al.* **Humic acid and biochar as specific sorbents of pesticides.** Journal of Soils and Sediments, publicado online, p. 2692-2702, mar. 2018. Acesso em: jul. 2021.

DENBINSKI, Luiz Gustavo. **Tratamento do efluente da industria de couro utilizando coluna de adsorção em leito fixo.** Brazilian Journal of Development, Curitiba, v. 5, n. 9, p. 14059-14073, sep. 2019. Acesso em jul. 2021.

DIAS, Fabiane P. M.; SILVA, Rodrigo F.; NUNES, Flávia J. **A revolução verde e seus impactos na saúde humana com a modernização da agricultura.** *Revise*, vol. 3, p. 3-4, 2018. Acesso em jul. 2021.

EXTERKOETTER, Ronan. **Potencial do terraceamento na redução do escoamento superficial do glifosato e AMPA.** Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/56005/R%20-%20D%20-%20RONAN%20EXTERKOETTER.pdf?sequence=1&isAllowed=y>> Acesso em: jul. 2022.

FERREIRA, Lorrana M. R. **Adsorção de agrotóxico por nanopartícula recuperada de atividade industrial em presença e ausência de matéria orgânica.** Disponível em: <[http://repositorio.utfpr.edu.br:8080/jspui/bitstream/1/11561/1/FB\\_COENQ\\_2019\\_1\\_24.pdf](http://repositorio.utfpr.edu.br:8080/jspui/bitstream/1/11561/1/FB_COENQ_2019_1_24.pdf)> Acesso em: abr. 2022.

GARCÍA, A. C. *et al.* **Revisão Sobre a Relação Estrutura-Função das Substâncias Húmicas e a sua Regulação do Metabolismo Oxidativo em Plantas.** *Revista Virtual de Química*, vol. 11, n. 3, p. 754-770, mai. 2019. Acesso em: jul. 2021.

GONÇALVES, B. J. A.; FIGUEIREDO, K. C. S. **Adsorção de ácido acético em carvão ativado para ensino de adsorção.** *The journal of Engineering and Exact Sciences*, vol. 6, n. 5, dez., 2020. Disponível em: <<https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/11133/6394> > Acesso em: ago. 2021

GONZÁLEZ-MÁRQUEZ, Luis C.; HANSEN, Anne M.; GONZÁLEZ-FARIAS, Fernando **A Effect of mono and divalent salts on the conformation and composition of a humic acid and on atrazine adsorption.** *Enveronmental Science and Pollution Research*, p. 17509-17518, abr. 2018. Acesso em: jul. 2021.

LOPES, Carla Vanessa A.; ALBUQUERQUE, Guilherme S. C. **Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática.** *Saúde*

Debate, Rio de Janeiro, vol. 42, n. 117, p. 518-534, abr./jun. 2018. Disponível em: < <https://www.scielo.br/j/sdeb/a/bGBYZvVVKMrV4yzqfwwKtP/?lang=pt&format=pdf> > Acesso em: jul. 2021.

LOSS, Arcângelo *et al.* **Quantificação do carbono das substâncias húmicas em diferentes sistemas de uso do solo e épocas de avaliação.** Bragantia, Campinas, vol. 69, n. 4, p. 913-922, 2010. Disponível em: < <https://www.scielo.br/j/brag/a/8rNgryqSbPRVxK9pJdwBdjt/?format=pdf&lang=pt> > Acesso em: jul. 2022.

MANIASSO, Nelson. **Ambientes micelares em química analítica.** Química Nova, vol. 24, n. 1, p. 87-93, 2001. Disponível em: < <https://www.scielo.br/j/qn/a/YJY8D7gPbFthRVTJdS3cssp/?format=pdf&lang=pt> > Acesso em: jul. 2021.

MATOS, Simone P. **Operações Unitárias - Fundamentos, Transformações e Aplicações dos Fenômenos Físicos e Químicos.** 1ª edição. São Paulo: Érica Ltda, 2015.

MELO, Thâmara G. P. R. *et al.* **Empresas rurais: importância da preservação ambiental frente ao desenvolvimento econômico.** Research, Society and Development, v. 9, n. 4, 2020. Disponível em: < <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/3007/2281> > Acesso em: jul. 2021.

MOURA, Erik I. N. **Ensaio de lixiviação dos macroelementos de um remineralizador aplicado a um nitossolo vermelho eutoférico.** Disponível em < [http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/11473/1/FB\\_COEAM\\_2019\\_1\\_03.pdf](http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/11473/1/FB_COEAM_2019_1_03.pdf) > Acesso em: jul. 2022.

NASCIMENTO, Ronaldo F. *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 2ª edição. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

OLIVEIRA, Ana Catarina L. *et al.* **Substâncias húmicas na produção de mudas de ora-pronóbis**. Revista Expressão Científica, p. 104-108, 2019. Acesso em: ago. 2021.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A ALIMENTAÇÃO E A AGRICULTURA (FAO). **Estudo revela que Brasil é um dos países mais eficientes no uso da terra e insumos agrícolas em função de sua alta produção**. 2017. Disponível em: <<http://www.fao.org/brasil/noticias/detail-events/pt/c/1070557/>> Acesso em: ago. 2021.

PROCÓPIO, S. O. *et al.* **Sorção do herbicida Atrazine em complexos organominerais**. Planta Daninha, Viçosa, v. 19, n. 3, p. 391-400, 2001. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/pd/a/nMVwpmNpRkzchD5SpfZgD6p/?format=pdf&lang=pt>> Acesso em: jul. 2021.

RAUEN, Thalita G.; DEBACHER, Nito Ângelo; SIERRA, Maria Marta S. **Tensoatividade de ácidos húmicos de procedências distintas**. Química Nova, vol. 25, n. 6, p. 909-913, jan. 2002. Acesso em: jul. 2021.

RIBEIRINHO, Victor S. **Metais pesados e matéria orgânica do solo oito anos após a última aplicação de lodo de esgoto**. Research Gate, 2015. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/figure/Figura-2-Modelo-de-estrutura-molecular-de-acido-humico-proposto-por-Schulten-e-Schnitzer\\_fig2\\_292931842](https://www.researchgate.net/figure/Figura-2-Modelo-de-estrutura-molecular-de-acido-humico-proposto-por-Schulten-e-Schnitzer_fig2_292931842)> Acesso em: ago. 2021.

ROSA, Carla M. *et al.* **Teor e qualidade de substâncias húmicas de planossolo sob diferentes sistemas de cultivo**. Ciência Rural, Santa Maria, v. 38, n. 6, p. 1589-1595, set. 2008. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/cr/a/T4krRj77pfXkmCcbjmyF4ky/?format=pdf&lang=pt>> Acesso em: jul. 2022.

ROSA, Danielle M. *et al.* **Substâncias húmicas do solo cultivado com plantas de cobertura em rotação com milho e soja.** Revista Ciência Agronômica, vol. 48, n. 2, p. 221-230, abr./jun., 2017. Disponível em: < <https://www.scielo.br/j/rca/a/kZdPtx3nNKHFqCg5rhsbCzs/?lang=pt&format=pdf> > Acesso em: jul. 2021.

SALOMÃO, Pedro E. A.; FERRO, Antônio M. S.; RUAS, Wilson F. **Herbicidas no Brasil: uma breve revisão.** Research Society and Development, vol. 9, n. 2, nov., 2019. Disponível em: < <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/1990/1653> > Acesso em: jul. 2021.

SANTOS, Aline B. S.; VELOSO, Sinara Luísa; OLIVEIRA, Hamílto Afonso. **A modernização da agricultura e os impactos ambientais: da primeira revolução agrícola dos tempos modernos até os dias atuais.** Anais SNCMA, vol. 8, n. 1, 2017. Disponível em: < <http://anais.unievangelica.edu.br/index.php/sncma/article/view/22/29> > Acesso em: jul. 2021.

SILVA, Andressa K. *et al.* **Glifosato: um problema da ciência e da tecnologia para a sociedade.** Indagatio Didactica, vol. 11, n. 2, ago., 2019. Disponível em: < <https://proa.ua.pt/index.php/id/article/view/5881/4336> > Acesso em: jul. 2021.

SILVA, Larissa Nayara L.; MUNIZ, Claumir Cesar; JUNIOR, Ernandes S. O.; IGNÁCIO, Áurea Regina A. **Revisão sistemática: toxicidade do herbicida glifosato com contaminação in vivo em peixes.** Research, Society and Development, vol. 9, n. 9, 2020. Disponível em: < <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/6711/6222> > Acesso em: ago. 2021

SYNGENTA. **O Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo?** Disponível em: < <https://www.syngenta.com.br/o-brasil-e-o-maior-consumidor-de-agrotoxicos-do-mundo> > Acesso em: jul. 2021

TONI, Luís R. M.; SANTANA, Henrique; ZAIA, Dimas A. M. **Adsorção de glifosato sobre solos e minerais**. Química Nova, vol. 29, n. 4, p. 829-833, fev., 2006.

Disponível em: <

<https://www.scielo.br/j/qn/a/KNxGhP5tBdZxYcnBj5gyjmF/?lang=pt&format=pdf> >

Acesso em: jul. 2021.