

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

GABRIEL SCHMIDT BURATTO

**INFLUÊNCIA DO PH NA ADSORÇÃO DE GLIFOSATO EM SOLOS COM
INCREMENTO DE ÁCIDOS HÚMICOS DE DIFERENTES ORIGENS**

FRANCISCO BELTRÃO

2023

GABRIEL SCHMIDT BURATTO

**INFLUÊNCIA DO PH NA ADSORÇÃO DE GLIFOSATO EM SOLOS COM
INCREMENTO DE ÁCIDOS HÚMICOS DE DIFERENTES ORIGENS**

**Influence of pH on glyphosate adsorption in soils with increase of humic acid
from different origins**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientadora: Thalita Grando Rauen
Coorientadora: Irede Angela Lucini Dalmolin

FRANCISCO BELTRÃO

2023



[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.

GABRIEL SCHMIDT BURATTO

**INFLUÊNCIA DO PH NA ADSORÇÃO DE GLIFOSATO EM SOLOS COM
INCREMENTO DE ÁCIDOS HÚMICOS DE DIFERENTES ORIGENS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 28 de junho de 2023

Thalita Grando Rauen
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Irede Angela Lucini Dalmolin
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Michelle Milanez Franca
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

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

FRANCISCO BELTRÃO

2023

Dedico este trabalho aos meus avós,
que tanto amo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, em especial a minha mãe Elizandra Schmidt e ao meu pai Giovanni Buratto pelo apoio e dedicação prestados durante os anos de graduação, e por mesmo na distância se fazerem presentes para me dar suporte durante todo esse tempo. A meus padrinhos por todo o suporte e pelos momentos juntos.

Aos meus irmãos Camila e Arthur, meus avós, tios e tias e padrinhos.

Agradeço aos professores da UTFPR por todo conhecimento oferecido e em especial à minha professora orientadora Thalita Grando Rauen à minha coorientadora Irede Angela Dalmolin por todo o apoio e pela paciência e companheirismo no desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço aos meus colegas e amigos que fiz durante a graduação, pela amizade, companheirismo e risadas. Em especial minhas amigas Eduarda Ghellere Scherer e Sarah Nicolle Carvalho de Lima por dividirem muitos momentos comigo e estarem sempre ao meu lado.

RESUMO

Os ácidos húmicos (AHs) são substâncias presentes em vasta quantidade no meio ambiente. Sua relação estrutural com conservação do solo e sua origem além de suas grandes capacidades de adsorção são estudadas em diversas áreas. O glifosato é o agroquímico de uso mais amplamente difundido no Brasil, entretanto, como consequência, seu risco ambiental deve ser mais bem avaliado. Se tratando da capacidade dos AHs em inativar agroquímicos como o glifosato, estudos mostram uma efetiva ação em evitar sua lixiviação, porém é de relevância avaliar as diferentes condições de pH em que ocorrem. Este trabalho avaliou as diferenças entre AHs de regiões de mata nativa e áreas cultivadas, com e sem controle de erosão, além de verificar o impacto gerado por de diferenças no pH do meio. Os ensaios foram realizados em colunas de leito fixo, simulando uma aplicação real do agroquímico e avaliando a inserção posterior de AHs. As análises demonstraram a eficiência dos AHs em adsorver o glifosato variações de pH 5 e 9 dobrando a quantidade adsorvida em relação a ensaios sem sua presença, em pH também houve um aumento expressivo. Quanto as diferentes áreas de manejo, AH de áreas com controle de erosão se mostraram superior quando comparadas as sem controle, ambas foram menos efetivas que o AH de mata nativa.

Palavras-chave: adsorção; glifosato; ácido Húmico; terraceamento.

ABSTRACT

Humic acids (HAs) are substances present in vast amounts in the environment. Its structural relationship with soil conservation and its origin in addition to its great adsorption capacities are studied in several areas. Glyphosate is the most widely used agrochemical in Brazil, however, as a consequence, its environmental risk must be better evaluated. When it comes to the ability of HAs to inactivate agrochemicals such as glyphosate, studies show an effective action in preventing its leaching, but it is relevant to evaluate the different pH conditions in which they occur. This work evaluated the differences between HAs from native forest regions and cultivated areas, with and without erosion control, in addition to verifying the impact generated by differences in the pH of the medium. The tests were carried out in fixed bed columns, simulating a real application of the agrochemical and evaluating the posterior insertion of HAs. The analyzes demonstrated the efficiency of HAs in adsorbing glyphosate at pH 5 and 9, doubling the amount adsorbed in relation to assays without its presence, in pH there was also a significant increase. As for the different management areas, HA from areas with erosion control were superior when compared to those without control, both were less effective than the HA from native forest.

Keywords: adsorption; glyphosate; humic acids; terracing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Mapa de solos do Paraná	11
Figura 2 – Modelo 3D de substâncias húmicas.....	12
Figura 3 – Relação da conformação das moléculas de AH com o aumento do pH... 13	
Figura 4 – Área plantada por município da região sudoeste do paraná	14
Figura 5 – Porcentagem de agrotóxicos mais comercializados no Paraná em 2021 por classes agrônômicas.....	15
Figura 6 – Dados de comercialização de agroquímicos por município da região sudoeste do Paraná, em toneladas.....	15
Figura 7 – Comercialização de agroquímicos por ano em Francisco Beltrão	16
Figura 8 – Estrutura molecular do Glifosato e da AMPA	16
Figura 9 – Glifosato comercial.....	19
Figura 10 – Quantidade total de Ácidos Húmicos, em suas três variações, utilizados no trabalho	20
Figura 11 – Esquema experimental da adsorção na coluna de leito fixo	22
Figura 12 – Esquema experimental da adsorção na coluna de leito fixo	24
Figura 13 – Gotejador acionado sobre a coluna de adsorção	24
Figura 14 – Concentrações de glifosato (Gli+AMPA) retido no solo em diferentes pH e na presença ácido húmico.....	25
Figura 15 – Detecção e teor de umidade inicial por pH.....	26
Figura 16 – Dados experimentais de glifosato (Gli+AMPA) retido no solo em diferentes variações e concentrações de ácidos húmicos	27
Figura 17 – Dados experimentais e calculados de glifosato (Gli+AMPA) retido no solo em diferentes variações e concentrações de ácidos húmicos	28

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS.....	10
2.1 Objetivo Geral.....	10
2.2 Objetivos Específicos	10
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
3.1 Solo.....	11
3.2 Ácidos Húmicos	12
3.3 Agroquímico	13
3.3.1 Glifosato	16
3.4 Adsorção.....	17
3.4.1 Lixiviação.....	17
4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	19
4.1 Materiais.....	19
4.2 Métodos.....	20
4.2.1 Preparo do solo e das soluções	20
4.2.2 Montagem das colunas	20
4.2.3 Efeito do pH.....	21
4.2.4 Lixiviação.....	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	29
REFERÊNCIAS.....	30
APÊNDICE A – Caracterização do solo utilizado nas colunas de adsorção	34

1 INTRODUÇÃO

Pignati (2018) demonstrou que no Brasil para 71 milhões de hectares plantados – o que correspondiam a 76% de toda a área plantada no ano de 2015 – foram pulverizados cerca de 900 milhões de litros de agroquímicos. O Mato Grosso, o Paraná e o Rio Grande do Sul foram os estados com a maior utilização desses produtos, de acordo com o autor.

De acordo com o Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA no ano de 2021 o Paraná contava com 11 milhões de hectares de área plantada, e desses, 34 mil hectares pertenciam ao município de Francisco Beltrão. (IBGE, 2023)

As pulverizações, se realizadas de maneira imprecisa ou com baixo controle, podem ser feitas com dosagens acima do necessário para o cultivo. O resultado disso, é a possível desestruturação da biodiversidade pelo aumento da pressão agrícola no ecossistema (BELCHIOR *et al.*, 2017).

A comercialização do glifosato (N-(fosfonometil)glicina) representa 60% do total de herbicidas comercializados, ele possui alta eficiência no combate a ervas daninhas. Sua toxicidade baixa não o exclui de danos ao meio ambiente, essencialmente se tratando da resistência desenvolvida por ervas expostas a seu uso prolongado (AMARANTE Jr *et al.*, 2002).

Estes fatos tornam estudos sobre a interação destas substâncias com o solo cada vez mais necessários, já que os componentes do solo são considerados seus principais agentes desativadores. No meio ambiente, é de extrema relevância que o agroquímico seja inativado, pois havendo contaminação de rios, lagos ou aquíferos, o impedimento de seus impactos é dificultado (SILVA; MILHOME, 2019).

Dentre os componentes presentes no solo, um grupo deles com propriedades bastante importantes são as substâncias húmicas. Elas podem ser definidas, de maneira simplificada, como compostos orgânicos de elevada estrutura molecular, originadas da atividade microbiana sobre a matéria orgânica (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014).

Devido a sua formação, elas podem divergir muito entre si estruturalmente, e por isso, dentro do grupo substâncias húmicas, os ácidos húmicos são capazes de interagir com compostos orgânicos, íons metálicos ou poluentes diversos (SOUZA; SANTANA, 2014).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Definir em bancada a capacidade dos ácidos húmicos em adsorver glifosato em diferentes pH, e avaliar a interferência no controle da lixiviação deste agroquímico.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Fazer os ensaios nas colunas com cada pH e variação de ácido húmico;
- b) Quantificar o teor de glifosato adsorvido nas colunas;
- c) Comparar a eficiência entre as diferentes abordagens de pH;
- d) Constatar a influência da inserção de ácidos húmicos e de suas variações.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

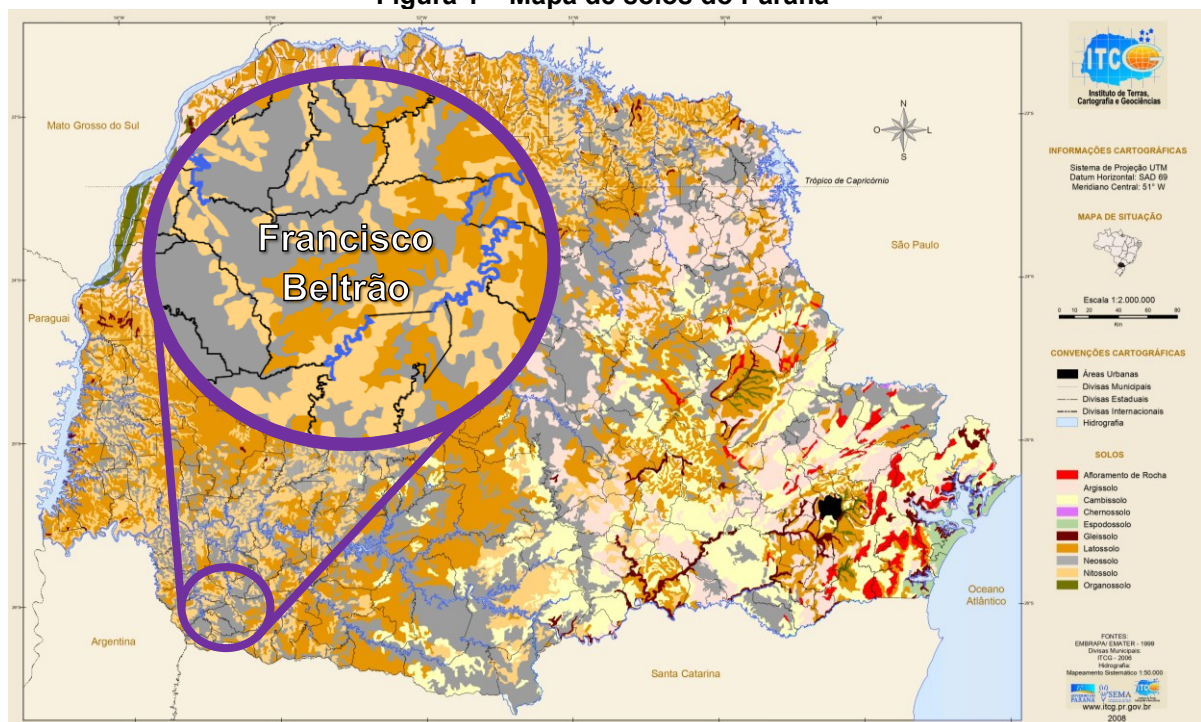
3.1 Solo

De acordo com a Mineraias do Paraná S.A., o solo da região de Francisco Beltrão é caracterizado como derrames de basalto da Formação Serra Geral. Um derrame é definido como uma corrida de lava vulcânica. Os derrames de basalto podem atingir entre 30 e 40 metros de espessura. Todo o município é coberto pelos basaltos, tendo algumas variações de acidez (MINEROPAR, 2002).

Com um clima mesotérmico e úmido, de intemperismo constante em todo o município, os tipos de solos mais comuns na localidade são o latossolo roxo e a terra roxa, estando presentes em relevos planos e nas encostas com declive respectivamente. Já em terrenos íngremes, há a predominância de solos litóticos (MINEROPAR, 2002).

A Figura 1 apresenta o mapa de solos do estado. No círculo roxo, ampliado, há o município de Francisco Beltrão. A partir dela é possível verificar a prevalência de Argissolos, Nitossolos e Neossolos na região.

Figura 1 – Mapa de solos do Paraná



Fonte: Adaptado de Instituto de Terras, Cartografia e Geociência (2008)

3.2 Ácidos Húmicos

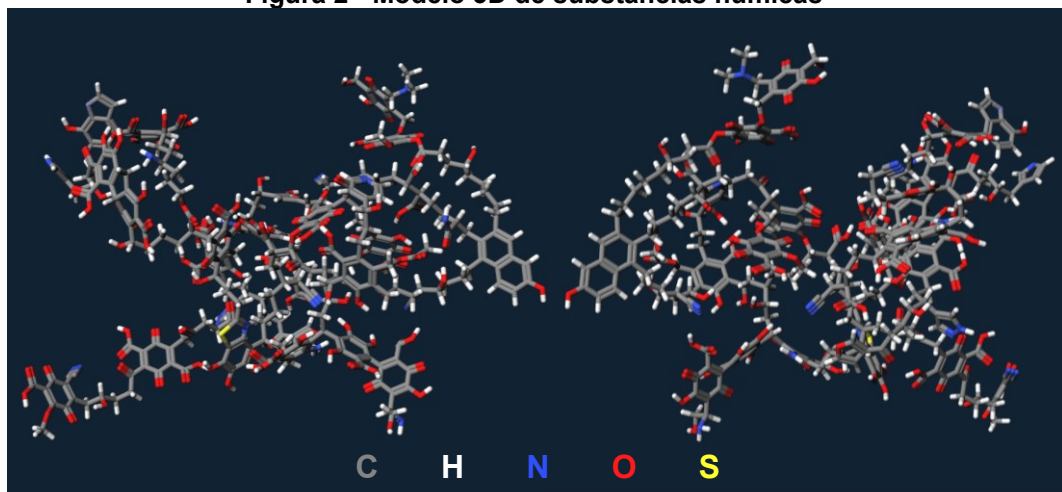
Dentre os inúmeros componentes orgânicos naturais, as substâncias húmicas são as mais comuns. Elas estão presentes em rios, solos ou mesmo em sedimentos marinhos, afetando o transporte, a degradação, a disponibilidade, a química e o ciclo de elementos químicos e produtos orgânicos (WEBER, 2020).

Elas compõem cerca de 80% da matéria orgânica do solo. Quando extraídas se apresentam como ácido fúlvico, ácido húmico e humina. A expressiva parcela permite que com pequenas variações nas frações de composição resultem em alterações evidentes nas propriedades do solo (JIN *et al.*, 2017).

Formadas a partir da mistura de diversos materiais presentes no solo – oriundas das reações de decomposição de matéria orgânica – num processo chamado de humificação, as substâncias húmicas podem formar estruturas supramoleculares, a partir da interação de seus grupos funcionais (GARCIA *et al.*, 2019; BARBOSA *et al.*, 2021).

As variações estruturais são enormes e residem nas quantidades dos diversos componentes químicos que as formam, sendo eles de mesma natureza química, mas presentes em diferentes quantidades (GARCIA *et al.*, 2019). A Figura 2 apresenta um modelo para moléculas de ácidos húmicos em duas perspectivas.

Figura 2 - Modelo 3D de substâncias húmicas

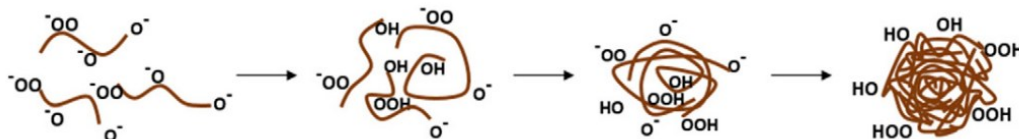


Fonte: Adaptado de The Virtual Museum of Minerals and Molecules (2023)

Assim, as substâncias húmicas são divididas em três frações com base em suas solubilidades em meio aquoso: humina, insolúvel em meio básico e ácido; ácido fúlvicos, solúveis em meio ácido e básico (GRINHUT *et al.*, 2007); e ácidos húmicos

(AH), solúveis em condições neutras a alcalinas, porém essa propriedade varia com sua composição química e conseqüentemente com sua origem (MELO; MOTTA; SANTANA, 2015; ALLARD, 2006). Na Figura 3 é apresentado a conformação das moléculas de ácido húmico em uma solução de pH ácido, à esquerda, para um pH básico à direita.

Figura 3 – Relação da conformação das moléculas de AH com o aumento do pH



Fonte: Adaptado de Melo; Motta; Santana (2015)

3.3 Agroquímico

Os agroquímicos podem ser classificados de várias maneiras, uma das formas a separação se dá de acordo com sua respectiva classe agrônômica, sendo divididos entre herbicidas, inseticidas, fungicidas, nematicidas, acaricidas, rodenticidas, moluscicidas, formicidas, reguladores e inibidores de crescimento (BELCHIOR *et al.*, 2017).

Outra maneira de classificação é feita de acordo com o grupo químico do produto, no caso dos inseticidas, a divisão é feita entre inorgânicos, extratos vegetais, organoclorados, carbamatos, piretróides e organofosforados (PERES; MOREIRA; DUBOIS, 2003).

Classificações de segurança como a toxicidade, e a de periculosidade ambiental do agrotóxico, também são realizadas. No Quadro 1 são apresentadas as diferentes classificações desses produtos de acordo com o nível de toxicidade a saúde humana. A classificação é feita com base em estudos laboratoriais que determinam a dosagem letal do agrotóxico em 50% dos animais (DL50) participantes (PERES; MOREIRA; DUBOIS, 2003).

Quadro 1 – Classificação toxicológica de agrotóxicos

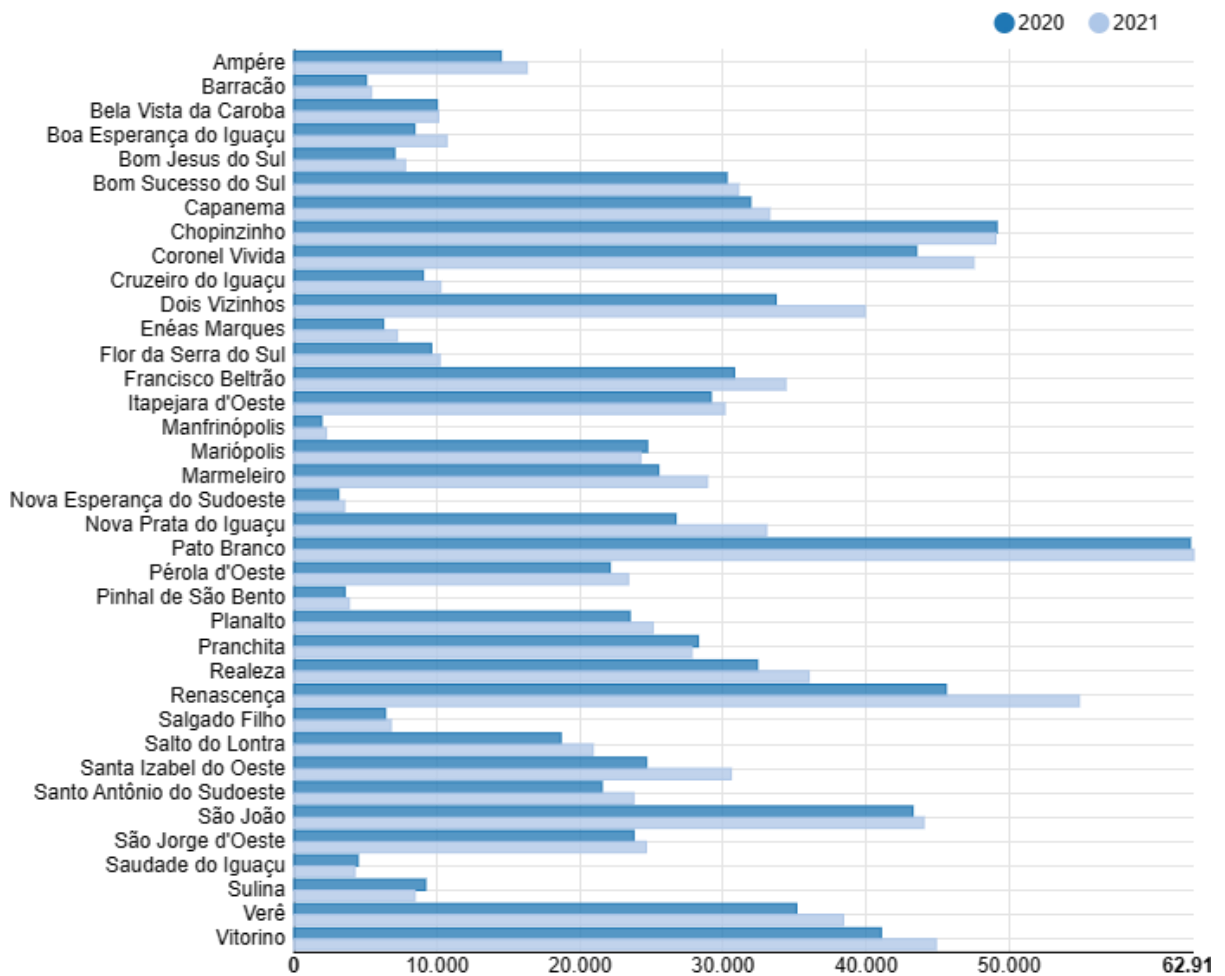
Classe toxicológica	Toxicidade	DL ₅₀ (mg/kg)	Faixa Colorida
I	Extremamente tóxico	≤ 5	Vermelha
II	Altamente tóxico	Entre 5 e 50	Amarela
III	Medianamente tóxico	Entre 50 e 500	Azul
IV	Pouco tóxico	Entre 500 e 5.000	Verde
-	Muito Pouco tóxico	Acima de 5.000	-

Fonte: Adaptado de Peres, Moreira e Dubois (2003)

Além da toxicidade, existe a classificação com base na periculosidade ambiental do agrotóxico seguindo uma lógica de identificação similar, produto altamente perigoso (Classe I), produto muito perigoso (Classe II), produto perigoso (Classe III), produto pouco perigoso (Classe IV) (GABOARD; CANDIOTTO; RAMOS, 2019).

A Figura 4 apresenta um gráfico de área plantada nos anos de 2020 e 2021 por município da região Sudoeste do Paraná. A variação de área plantada do estado entre estes anos um aumento de 277.305 hectares, sendo 25% deste aumento ocorrido no sudoeste do estado (IBGE, 2023).

Figura 4 – Área plantada por município da região sudoeste do paraná

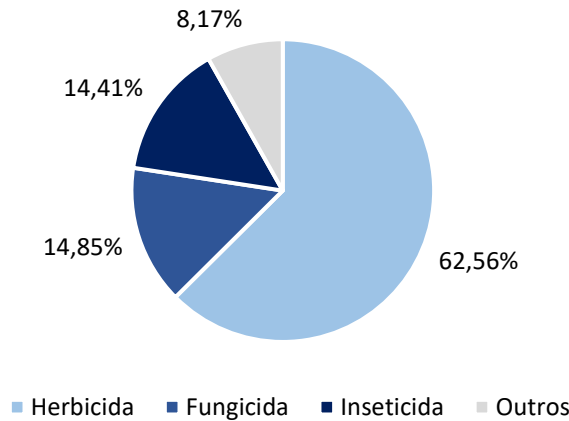


Fonte: IBGE (2023)

Dados fornecidos pelo Sistema de Monitoramento do Comércio e Uso de Agrotóxicos no Paraná (SIAGRO) comandado pela Agência De Defesa Agropecuária Do Paraná (ADAPAR) são apresentados na Figura 5, que informa as classes

agronômicas de agrotóxicos mais comercializada em 2021 no Paraná. É possível notar que os herbicidas ocuparam a primeira posição dentre as classes de agrotóxicos.

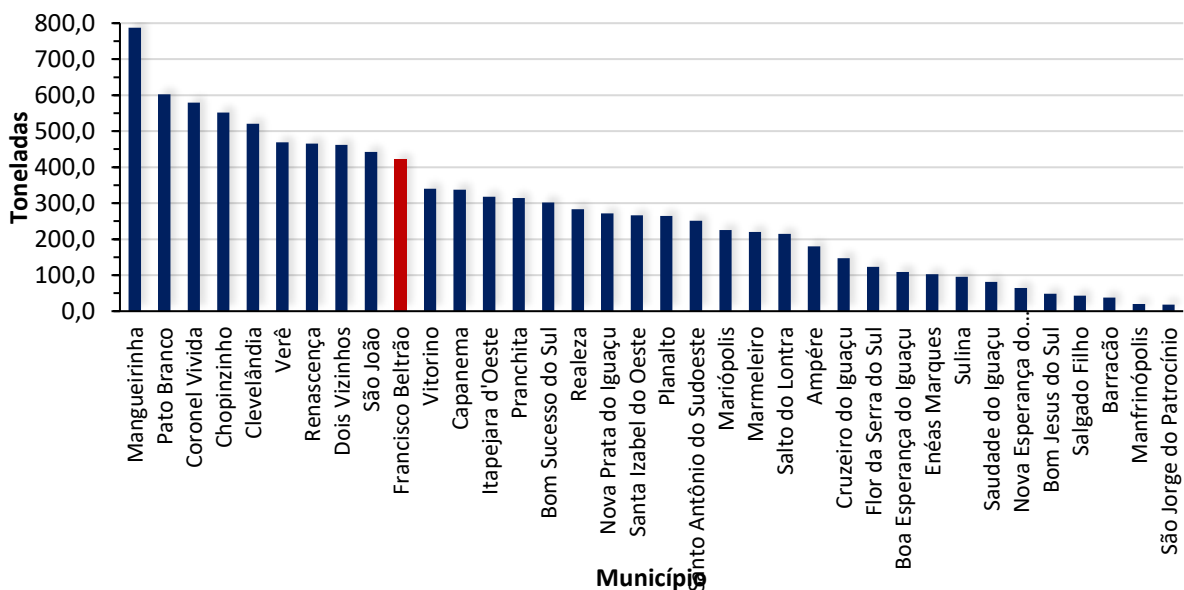
Figura 5 – Porcentagem de agrotóxicos mais comercializados no Paraná em 2021 por classes agronômicas



Fonte: Adaptado de SIAGRO (2022)

Dentre os herbicidas constados, o glifosato foi o ingrediente ativo o mais comercializado, correspondendo a 7,29% do total de ingredientes ativos. O município de Francisco Beltrão em vermelho, ocupa a décima colocação entre os municípios do Sudoeste do Paraná que mais comercializaram agroquímicos em 2021, como mostra a Figura 6.

Figura 6 – Dados de comercialização de agroquímicos por município da região sudoeste do Paraná, em toneladas



Fonte: Adaptado de SIAGRO (2022)

Em paralelo com a Figura 4, Francisco Beltrão também se encontrava em 2021 como o décimo colocado em maior área plantada na região sudoeste. Quando observado a comercialização dos últimos 8 anos, exceto pelo ano de 2013, é notado um crescimento constante da comercialização no município, como mostra o gráfico da Figura 7.



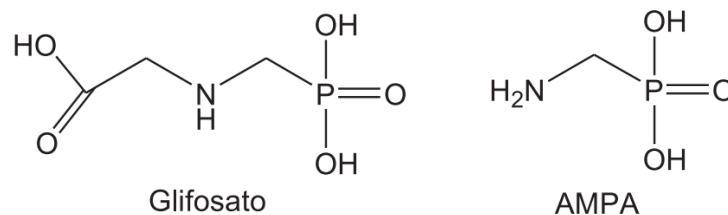
Fonte: Adaptado de SIAGRO (2022)

3.3.1 Glifosato

De acordo com as bulas disponibilizadas pela ADAPAR, o glifosato é uma glicina substituída, sendo classificado como pouco tóxico (Classe IV). Quanto ao meio ambiente, ele configurado como Classe III, sendo assim perigoso ao meio ambiente.

O glifosato também é classificado como organofosforado (STRAVA *et al.*, 2020), possui fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$, é estável na presença de luz e possui alta solubilidade em água. A Figura 8 apresenta a estrutura molecular do glifosato e de seu metabólito aminometilfosfônico (AMPA) (AMARANTE Jr. *et al.*, 2002).

Figura 8 – Estrutura molecular do Glifosato e da AMPA



Fonte: Adaptado de SOUZA *et al.* (2006)

Sobre sua atividade, quando em contato com solo, nos casos em que for adsorvido, o glifosato é inativado. Ainda com a baixa compreensão do mecanismo, se supõem uma similaridade com ligações do fosfato inorgânico. A parcela de agroquímico não adsorvida no solo sofre degradação por atividade microbiana de maneira acelerada. Já o glifosato adsorvido pode permanecer inativo por anos, por não sofrer degradação ou ser degradado vagarosamente (AMARANTE Jr et. al., 2002).

3.4 Adsorção

Adsorção é a capacidade que alguns sólidos têm de concentrar em suas superfícies certos componentes presentes em fluidos, de modo a tornar possível a separação entre eles. Por ocorrer na superfície externa dos sólidos, a adsorção tende a ser favorecida em partículas de maior área superficial (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Ela pode ocorrer de maneira química ou física, sendo a primeira chamada de quimissorção, onde ocorrem ligações fortes com o adsorvato (molécula a qual está sendo adsorvida pelo adsorvente) e a segunda fisissorção, em que as interações são por forças de van der Waals (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os ácidos húmicos têm sido bastante utilizados em estudos de adsorção com diversos tipos agrotóxicos, como por exemplo os inseticidas (KOVACEVIC *et al.*, 2011), herbicidas (SCHMIDT; SALTON; SCORZA JÚNIOR, 2015), entre outros. Estudos nesta área são de grande relevância, devido aos danos causados ao meio ambiente, e da crescente utilização deles no Brasil, que é considerado o maior consumidor do mundo (SOUSA *et al.*, 2020).

3.4.1 Lixiviação

A lixiviação no solo está diretamente relacionada com o regime de chuvas, a adsorção do pesticida no solo, e das características do agroquímico como a solubilidade. Ela pode causar contaminações de corpos d'água subterrâneos, entretanto, em algumas situações faz-se necessário que ela ocorra minimamente para que a eficiência do produto mesmo sobre condições de erosão ou degradação (PASSOS; FOLONI; FAGAN, 2011).

Queiroz *et al.* (2001) demonstra que as concentrações de glifosato em escoamentos superficiais são superiores as de lixiviação, entretanto a degradação do

agroquímico na superfície se dá de maneira mais eficiente, enquanto o percolado permanece íntegro por um tempo mais elevado.

A coluna de adsorção de leito fixo pode simular fenômeno da lixiviação. Nelas, as partículas do leito ficam estáticas enquanto um fluido escoar através das mesmas, a alimentação do fluido pode ocorrer pelo topo ou fundo da coluna (TERON, 2012).

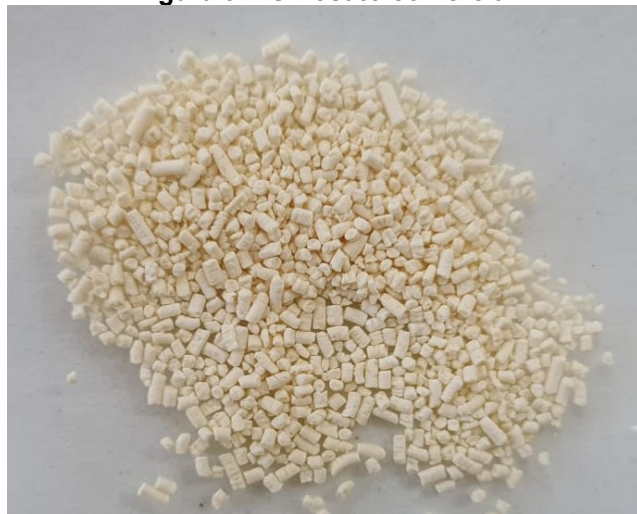
4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados para a preparação das soluções foram de grau analítico. Para a construção das colunas foram necessários tubos de poli cloreto de vinila (PVC) com dimensões de 200 mm de comprimento e 75 mm de diâmetro. Além disso, foram necessários cerca de 90 kg de solo, peneirado (2,0 mm) e seco ao ar, coletado nos arredores do campus da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em Francisco Beltrão, nas coordenadas 26°07'19.0"S 53°09'31.4"W.

Para os ensaios nas colunas, foram utilizados água destilada, o agrotóxico glifosato comercial (Roundup Original) apresentado na Figura 9.

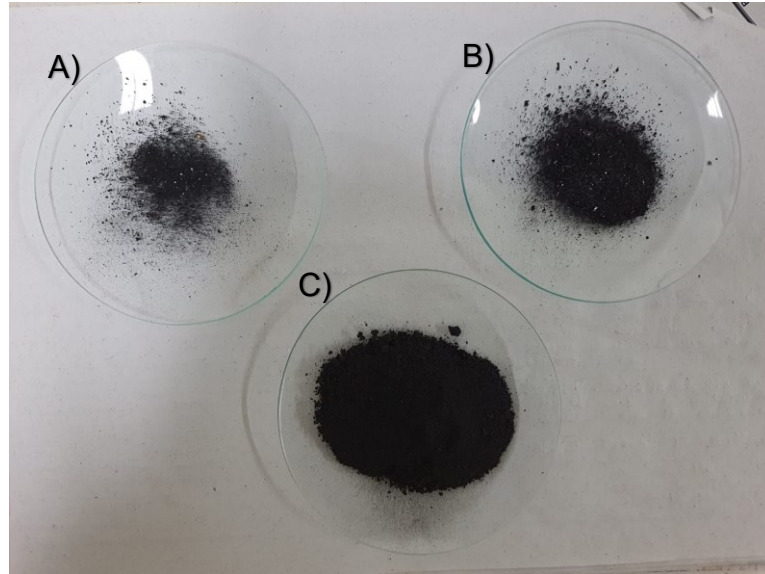
Figura 9 – Glifosato comercial



Fonte: Autoria própria (2023)

Foram necessárias também, três variações de ácidos húmicos (Figura 10), extraídos, conforme a previsto pela *International Humic Substance Society* (IHSS), dos solos coletados por Buratto, Mafra e Rauen (2020), sendo classificados por de área de coleta: A) sem terraceamento (AHST), B) com terraceamento (AHCT), e C) região de mata nativa (AHMT).

Figura 10 – Quantidade total de Ácidos Húmicos, em suas três variações, utilizados no trabalho



Fonte: Aatoria Própria (2023)

4.2 Métodos

4.2.1 Preparo do solo e das soluções

Os solos coletados para as colunas de adsorção, foram secos ao ar livre, peneirados com a granulometria de 2 mm e esterilizados em autoclave (modelo vertical da Phoenix), para então serem armazenados em um grande recipiente com tampa para posterior utilização.

Em um balão volumétrico de 0,5 L foi preparada uma solução estoque de ácidos húmicos para cada variação. Para as três variações de ácido húmico, as dissoluções não ocorreram de maneira completa, portanto as mesmas foram postas em ultrassom (cuba de ultrassom Cristófoli) durante 1 hora, para que ocorram. Para as soluções que não se apresentaram completamente diluídas, o pH foi elevado pouco acima de 7 com o auxílio de NaOH. Assim que preparadas, as soluções estoques foram armazenadas ao abrigo da luz, com o recipiente envolto com papel alumínio.

4.2.2 Montagem das colunas

As colunas foram construídas a partir dos tubos PVC, tendo uma de suas extremidades encoberta com três camadas de tecido (Voal) – para impedir significativamente o desprendimento de partículas de solo do leito – e por um tampão com um furo no centro para a passagem do líquido lixiviado. Após isso, amostras de 800 g do solo armazenado, foram pesadas e introduzidas em cada coluna.

4.2.3 Efeito do pH

Para avaliação do efeito do pH, as colunas de adsorção foram encharcadas com 400mL de água destilada de modo a garantir uniformidade do solo e máxima capacidade de campo do solo, o volume retido pela coluna foi anotado. Os pHs das soluções foram ajustados com fitas indicadoras de pH.

Com as soluções padrão foram elaboradas soluções de 30 ppm (AHCT e AHMN) e 10 ppm (AHST) em pH de 5, 7 e 9. Com a coluna encharcada foi aplicado o agroquímico, proporcional ao recomendado em bula de 3,5 kg ha⁻¹ com um volume de calda de 100 L há⁻¹ (ADAPAR, 2021).

Para atender a proporcionalidade a solução deve ter uma concentração de 0,035 kg L⁻¹ de glifosato (resultado da multiplicação entre os dados de aplicação anteriores). Considerando a aplicação de 1 borrifada, foi necessária a determinação do volume equivalente desta borrifada e da concentração necessária para condizer com a aplicação do agroquímico em campo

A partir da aspersão de água destilada com o borrifador no interior de uma proveta graduada, determinou-se o volume de 0,64 mL por borrifada. A área superficial das colunas com diâmetro de 75 mm foi calculada a partir da Equação (1) sendo determinada como 44,18 cm².

$$A = \pi r^2 \quad (1)$$

$$A_{superficial} = 44,18 \text{ cm}^2 \quad (1.1)$$

Assim, a aplicação do agroquímico pela área superficial da coluna Equação (2), fornece a massa de agroquímico necessária para esta área. Dividindo pelo volume de uma borrifada – Equação (4) – tem-se a concentração da solução de agroquímico a ser utilizada experimentalmente.

$$\frac{M}{A} = 3,5 \frac{\text{kg}}{\text{ha}} = 0,035 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \quad (2)$$

$$M_{experimental} = 0,035 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \times 44,18 \text{ cm}^2 \quad (3)$$

$$M_{experimental} = 1,5463 \text{ mg} \quad (3.1)$$

$$C_{experimental} = \frac{M_{experimental}}{V_{borrifador}} \quad (4)$$

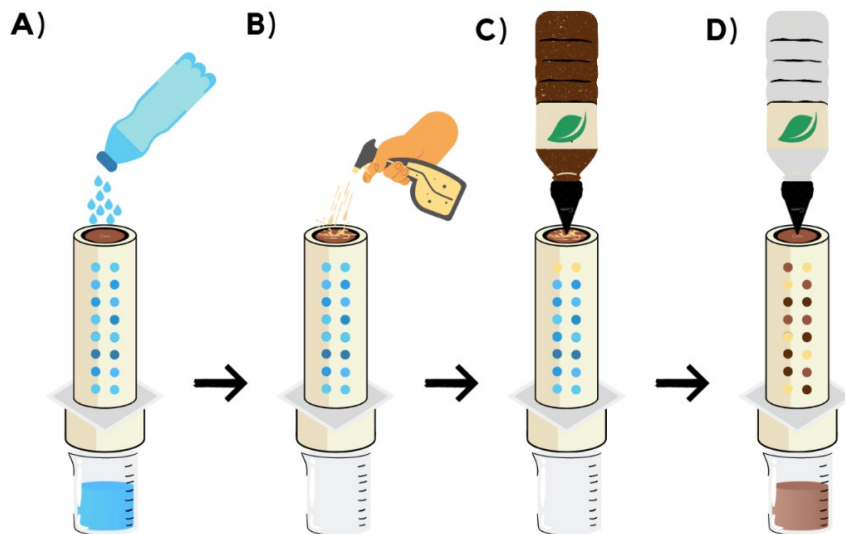
$$C_{experimental} = \frac{1,5463 \text{ mg}}{0,64 \text{ mL}} \quad (4.1)$$

$$C_{experimental} = 2,42 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \quad (4.2)$$

Com a solução preparada e a coluna encharcada, a solução de glifosato era aspergida para então serem aguardadas 24 horas. Após o tempo decorrido, uma das soluções das substâncias húmicas, em uma das variações de pH, era posta em gotejamento na coluna.

Na Figura 11, A) representa a passagem dos 400 mL de água destilada para encharcar o solo, B) a aplicação do agroquímico (glifosato), C) o início do gotejamento de solução de ácido húmico e D) a finalização do experimento com o descarte do material percolado e a coleta de uma amostra de 100 g de solo da coluna.

Figura 11 – Esquema experimental da adsorção na coluna de leito fixo



Fonte: Autoria própria (2023)

4.2.4 Lixiviação

Com os experimentos feitos, as amostras de solo foram analisadas, a fim de determinar se a interferência do pH na atividade dos ácidos húmicos, alterou o quantitativo de agroquímico (glifosato) e seu metabólito (AMPA) retidos nas colunas. As análises foram feitas pelo Centro de Biologia Experimental – Oceanus.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As soluções padrão de AH necessitaram um pequeno aumento do pH para se formarem. O ultrassom teve também grande importância para a solubilização, entretanto ao fim do processo a solubilização do AH ainda não tinha sido completada resultado em alguns fragmentos de AH ao fundo dos balões e uma conseqüente diferença entre a concentração teórica e a real. Ainda assim, devido ao grande tempo despendido, optou-se por dar seqüência com as soluções no estado apresentado.

A montagem das 12 colunas ocorreu como planejado, a cada batelada de experimento eram retirados os solos de seu interior, coletado uma amostra de 100 gramas, que era armazenada ao abrigo da luz. A Tabela 1 apresenta os pesos das amostras coletadas e o volume de água retido dos 400 mL iniciais.

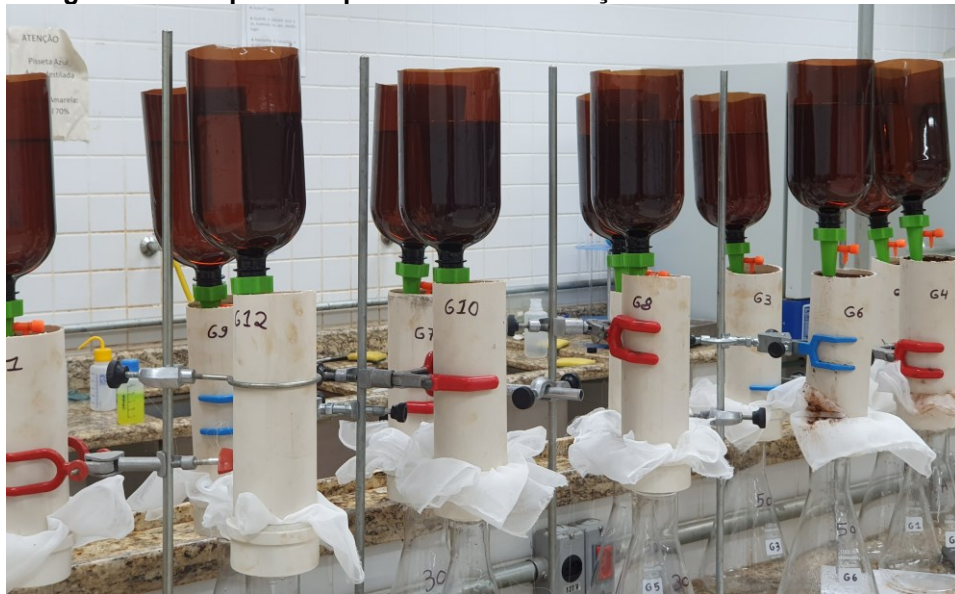
Tabela 1 – Dados de pH volume retido pelo solo e teor de umidade das amostras

Legenda	Amostra	pH	Volume médio retido pelas colunas (400 mL)	Teor de umidade (%)
aBranco	Branco	5	184,60	23,1%
nBranco	Branco	7	107,67	13,5%
bBranco	Branco	9	128,33	16,0%
aGL	Glifosato	5	122,67	15,3%
nGL	Glifosato	7	105,00	13,1%
bGL	Glifosato	9	125,00	15,6%
AHMNa	AH Mata Nativa	5	141,14	17,6%
AHMNn	AH Mata Nativa	7	98,67	12,3%
AHMNb	AH Mata Nativa	9	196,67	24,6%
AHMNaGL	Glifosato + AH Mata Nativa	5	137,33	17,2%
AHMNnGL	Glifosato + AH Mata Nativa	7	218,33	27,3%
AHMNbGL	Glifosato + AH Mata Nativa	9	222,67	27,8%
AHCTnGL	Glifosato + AH com Terraceamento	7	74,67	9,3%
AHSTbGL	Glifosato + AH sem Terraceamento	7	89,00	11,1%

Fonte: Autoria própria (2023)

As colunas montadas e com solo são apresentadas na Figura 12. A cada experimento as colunas eram desmontadas e novamente preenchidas com solo autoclavado.

Figura 12 – Esquema experimental da adsorção na coluna de leito fixo



Fonte: Autoria própria (2023)

Com este arranjo, foi atendida a necessidade de automatizar o processo, entretanto, os gotejadores representaram um fator de grande influência no experimento por não serem de precisão e sim de uso comercial.

Assim determinadas situações, ocorriam alterações no gotejamento, ou descontrole da regulação, resultando em impactos na maneira com que a interação entre a solução e o solo ocorria de uma coluna para outra. Situações como essa foram mencionadas por diversos autores (FARIA; COELHO; RESENDE, 2004; ALMEIDA; SAMPAIO; SUSZEK, 2006) A Figura 13 apresenta uma fotografia do gotejador erodindo o leito da coluna.

Figura 13 – Gotejador acionado sobre a coluna de adsorção



Fonte: Autoria própria (2023)

Ao término de cada triplicata os solos das colunas eram coletados e homogeneizados, desta mistura foram coletados cerca de 100g para análise. A Tabela 2 apresenta as amostras, suas configurações e a detecção de agroquímico obtida.

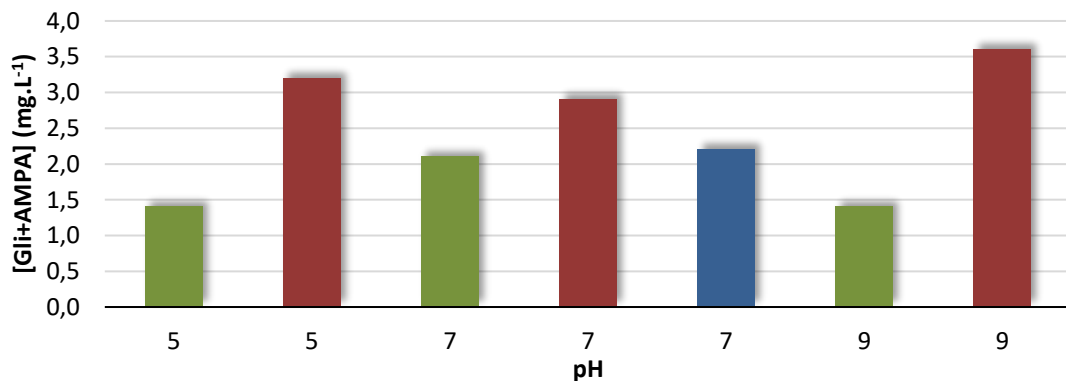
Tabela 2 – Resultados experimentais e de detecção de glifosato e AMPA nas amostras de solo

Amostra	Concentração de AH (ppm)	Deteção (mg.L ⁻¹)	Peso da amostra (g)	Teor de umidade (%)
aBranco	-	0,0	100,58	13,5
aGL	-	1,4	100,58	13,1
AHMNa	30	0,0	100,83	12,3
AHMNaGL	30	3,2	100,63	12,7
nBranco	-	0,0	100,46	23,1
nGL	-	2,1	100,96	15,3
AHMNn	30	0,0	100,80	17,6
AHMNnGL	30	2,9	100,96	17,2
bBranco	-	0,0	100,66	16,0
bGL	-	1,4	100,48	15,6
AHMNb	30	0,0	100,51	24,6
AHMNbGL	30	3,6	100,37	27,8
AHCTnGL	30	2,2	105,21	9,3
AHSTnGL	10	1,6	105,61	11,1
AHMNnGL	10	2,4	100,97	27,3

Fonte: Autoria própria (2023)

Com os dados apresentados, é possível traçar um paralelo entre as amostras. A Figura 14 apresenta um gráfico de detecção de glifosato no solo por pH analisado. Para as amostras de glifosato (em verde), de glifosato com ácido húmico de mata nativa (em vermelho) e de glifosato com ácido húmico de área com terraceamento (em azul).

Figura 14 – Concentrações de glifosato (Gli+AMPA) retido no solo em diferentes pH e na presença ácido húmico



Fonte: Autoria própria (2023)

A partir da Figura 13 fica claro a influência da presença de AH, em todas as variações de pH; a retenção de glifosato foi superior quando na presença de AH. Se

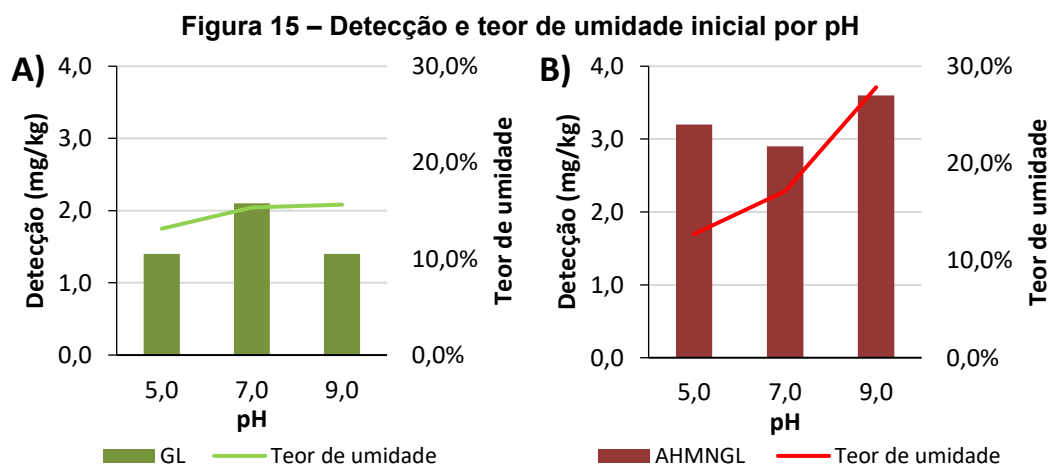
analisado o comportamento no mesmo pH, houve o mais que o dobro de retenção quando empregado o uso de AH em pH ácido e básico. A adsorção mais efetiva nestes casos se justifica pelo comportamento polar do glifosato em formar íons (Souza *et al.*, 2006).

Em solos com pouca presença de óxidos de ferro e de alumínio, e elevados teores de argilas carregadas apresentam uma capacidade de adsorção superior (DOTOR-ROBAYO; GUERRERO-DALLOS; MARTÍNEZ-CORDON, 2022), porém a presença de fosfato interfere negativamente devido a competição (GIMSING *et al.*, 2004). Quanto ao pH, o glifosato tem sua adsorção favorecida em pH ácido devido a sua afinidade com óxidos de ferro (MAMY; BARRIUSO, 2005; OKADA *et al.* 2016).

O APÊNDICE A, apresenta a caracterização do solo utilizado nas colunas de adsorção do experimento. A partir dele, é possível notar quantidades altas de Al^{3+} , o que favoreceria a adsorção do agroquímico em pH reduzido. Entretanto não é o que se verifica quando se olha a detecção em pH 5 na Figura 14.

Outro fenômeno possível de ocorrência é a adsorção do AH nos óxidos presentes no solo, o que ocorreria com o aumento do pH, gerando uma menor presença do glifosato, fator que não se verifica ao analisar em pH 9 (ARROYAVE *et al.*, 2016).

Assim quanto a variação de pH, embasamentos teóricos não corroboram dois dos dados apresentados aGL e AHbMNGL. Entretanto, pode se considerar alguma interferência não avaliada nesses dados, que podem ter gerado essa inconsistência. A Figura 15 apresenta os teores de umidades do solo para os valores de detecção obtido para as colunas.

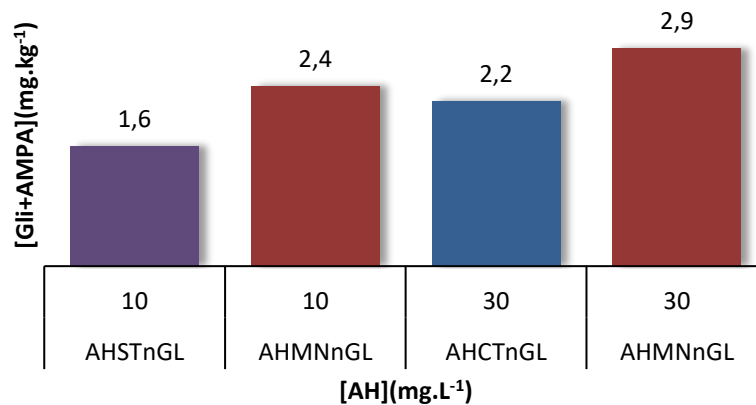


Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando o gráfico da Figura 15A) apresenta uma tendência de permanência do agroquímico no solo em pH neutro. Enquanto em B) é possível inferir certa relação com a umidade do solo da coluna devido a tendência de decréscimo de detecção esperada com o aumento do pH, não é verificada. Filipović *et al.* (2014) afirmam que a interação entre clima, dinâmica da água e o tipo de cultivo empregado podem gerar diferenças consideráveis sobre dinâmica de pesticidas.

A Figura 16 apresenta a comparação entre as variações de áreas de cultivo com e sem terraceamento, com diferenças de concentrações de AH de 10 e de 30 mg L⁻¹. Essas variações de concentração foram realizadas devido à baixa disponibilidade de AHST impossibilitando a realização do experimento em concentrações superiores. Ainda assim, é possível perceber a melhor eficiência do AHMN sobre as outras duas variações.

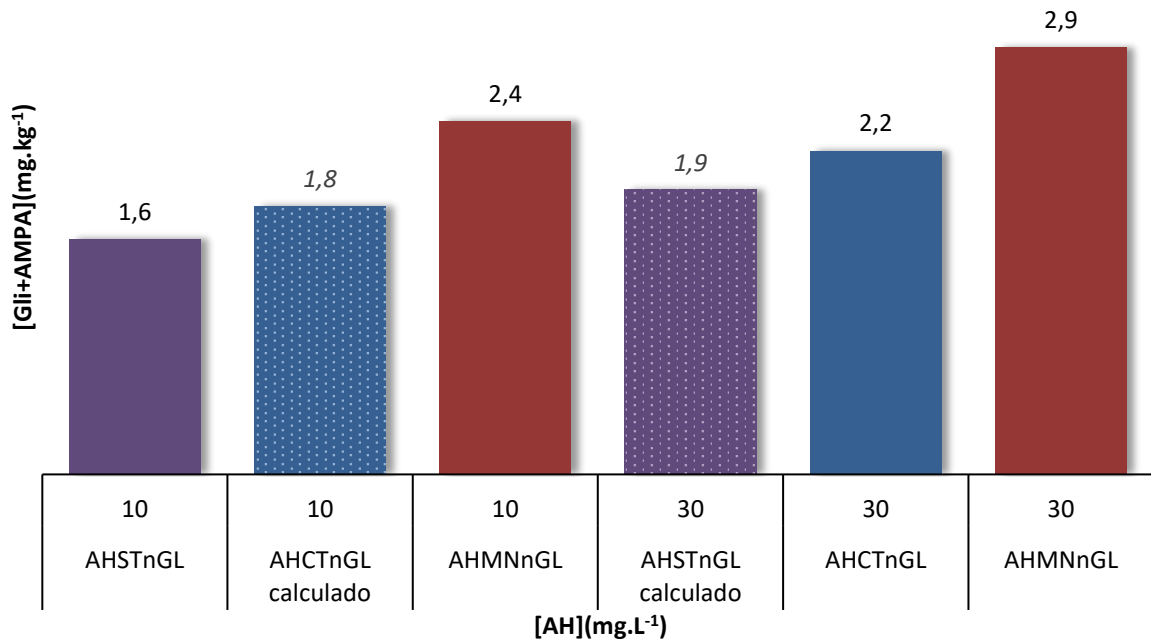
Figura 16 – Dados experimentais de glifosato (Gli+AMPA) retido no solo em diferentes variações e concentrações de ácidos húmicos



Fonte: Autoria própria (2023)

Considerando que a relação entre os AHST e AHCT terão variações proporcionais em diferentes concentrações ao do AHMN, é possível estimar através dessa uma relação simples entre ambas o valor de AHST em uma concentração de 30 mg L⁻¹ e AHCT em uma concentração de 10 mg L⁻¹. Na Figura 17 são apresentados em mesma cor, porém pontilhado, os valores calculados em conjunto com os demais.

Figura 17 – Dados experimentais e calculados de glifosato (Gli+AMPA) retido no solo em diferentes variações e concentrações de ácidos húmicos



Fonte: Autoria própria (2023)

Assim, é possível afirmar, que os AHCTs possuem uma melhor eficiência adsorvendo o glifosato quando comparados aos AHSTs. A renovação e as características químicas dos ácidos húmicos dependem do clima de sua origem (Zhang *et al.* 2023; Kotz *et al.*, 2016). Além disso, Ferrari *et al.* (2011) e Tadini *et al.* (2014) demonstram que diferentes tipos de manejo do solo no cultivo podem acarretar influências sobre a composição química dos AH, fator que pode justificar as diferenças notadas no experimento.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os AHs se mostraram eficientes na adsorção de glifosato em todas as variações de pH se comparado aos ensaios sem sua presença. Isso afirma sua influência positiva em reduzir a lixiviação do glifosato, independentemente do pH do solo, ou da solução em que se encontrar.

A eficiência na adsorção pelo AH não teve uma tendência clara de comportamento entre diferentes pH's de solução, ainda que esperado a queda de sua eficiência com o aumento do pH, o mesmo não foi percebido experimentalmente. Um dos fatores que pode ter gerado influência significativa sobre a interação entre o glifosato e o AH foi a umidade do solo nas colunas, fator acompanhado nos ensaios que apresenta certa discrepância nas análises.

As diferentes práticas de manejo do solo tiveram sua análise bastante comprometida pela diferença entre as concentrações do AHCT e do AHST. Entretanto, quando ambos foram comparados com o AHMN, apresentaram desempenho inferior em adsorver o agroquímico. Numa relação indireta pôde-se determinar a eficiência superior do AHCT em relação a AHST, o que torna relevante o controle de erosão em áreas de cultivo.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO PARANÁ – ADAPAR. Sistema de Monitoramento do Comércio e Uso de Agrotóxicos no Paraná (SIAGRO). **Dados SIAGRO**. Disponível em: <https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2021-06/dados_siagro_20.xls>. Acesso em: 29 jul. 2021.
- 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>. Acesso em: 10 jul. 2021.
- ANVISA. **Monografias de agrotóxicos**. Brasília, DF, 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/dadosabertos/informacoes-analiticas/monografias-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 18 jul. 2021.
- ALLARD, B. A Comparative Study on the Chemical Composition of Humic Acids from Forest Soil, Agricultural Soil and Lignite Deposit. *Geoderma*, vol. 130, no 1–2, janeiro de 2006, p. 77–96. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.01.010>> Acesso em: 26 de mar. 2023.
- ALMEIDA, A.; SAMPAIO, S.; SUSZEK, M. Comportamento hidráulico de gotejadores em linha lateral de irrigação. *Varia Scientia*, vol. 06, n. 11, p. 129-140, ago. 2006. Disponível em: <<https://e-revista.unioeste.br/index.php/variascientia/article/download/718/607/0>>. Acesso em 02 jul. 2023
- AMARANTE, J. *et al.* Glifosato: Propriedades, Toxicidade, Usos e Legislação. *Química Nova*, vol. 25, nº 4, julho de 2002, p. 589–93. *DOI.org (Crossref)*. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400014>>. Acesso em 04 de out. 2022.
- ARROYAVE, J.M *et al.* **Effect of Humic Acid on the Adsorption/Desorption Behavior of Glyphosate on Goethite. Isotherms and Kinetics**. *Chemosphere*, vol. 145, fevereiro de 2016, p. 34–41. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.082>>. Acesso em: 05 maio 2023.
- BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos Húmicos. *Revista Ceres*, Viçosa, v.61, n.7, p. 856-881, nov./dez. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0034-737X201461000011>>. Acesso em: 12 jul. 2021.
- BARBOSA, D. R. *et al.* Influence of humic acid structure on the accumulation of oxyfluorfen in tropical soils of mountain agroecosystems. *Environmental Pollution*, [S.l.], v. 284, n. 1, setembro 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117380>>. Acesso em: 22 julho 2021.
- BELCHIOR, D. C. V.; SARAIVA, A. S.; LÓPEZ, A. M. C.; SCHEIDT G. N. Impactos de agrotóxicos sobre o meio ambiente e a saúde humana. *Cadernos de Ciência & Tecnologia*, Brasília, v.34, n.1, p. 135-151, jan./abr. 2017. Disponível em: <<https://seer.sct.embrapa.br/index.php/cct/article/view/26296/13929>>. Acesso em: 16 jul. 2021.
- BURATTO, G. S.; MAFRA, A. V. S.; RAUEN, T. G. **Extração de substâncias húmicas de solos cultivados com e sem controle de erosão**. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DE UTFPR, 2020, Toledo, *Anais...* Toledo: EVIN, 2020, p. 1-7. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2020/paper/viewFile/6673/2813>>. Acesso em: 04 ago. 2021.
- BRASIL. **Ministério da Saúde**. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2019. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/publicada-reclassificacao-toxicologica-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 17 jul. 2021.
- DOTOR-ROBAYO *et al.* **Influence of Monoammonium Phosphate on Glyphosate Adsorption-Desorption in Tropical Soils: Effect of the Order of Sorbate Additions**. *Chemosphere*, vol. 303, setembro de 2022, p. 135030. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135030>>. Acesso em: 11 de mar. 2022.

FARIA L. F.; COELHO R. D.; RESENDE R. S. Variação de vazão de gotejadores de fluxo normal enterrados na irrigação de café. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v.24, n.3, p.589-602, set./dez. 2004. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/eagri/a/hWbsWJP4mqj7MMcGgWjwnnj/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 01 jul. 2023

FERRARI, E. *et al.* DRIFT and HR MAS NMR Characterization of Humic Substances from a Soil Treated with Different Organic and Mineral Fertilizers. **Journal of Molecular Structure**, vol. 998, nº 1, julho de 2011, p. 216–24. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.05.035>>. Acesso em 16 fev. 2023.

FILIPOVIC, V. *et al.* Modeling the Effect of Soil Structure on Water Flow and Isoproturon Dynamics in an Agricultural Field Receiving Repeated Urban Waste Compost Application. *Science of The Total Environment*, vol. 499, novembro de 2014, p. 546–59. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.010>>. Acesso: 21 de abr. 2023.

GABOARD, S. C.; CANDIOTTO, L. Z. P.; RAMOS L. M., Perfil do Uso de Agrotóxicos no Sudoeste do Paraná (2011-2016). **Revista NERA**, Presidente Prudente, v.22, n.46, p. 13-40, jan./abr. 2019. Disponível em: <<https://revista.fct.unesp.br/index.php/nera/article/view/5566>>. Acesso em: 18 jul. 2021.

GARCÍA, A. C. *et al.* Structure–Property–Function Relationship of Humic Substances in Modulating the Root Growth of Plants: A Review. **Journal of Environmental Quality**, [S.l.], v. 48, n. 6, p. 1622-1632, nov. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.2134/jeq2019.01.0027>>. Acesso em: 22 jul. 2021.

GIMSING, A. L. *et al.* **Chemical and Microbiological Soil Characteristics Controlling Glyphosate Mineralisation in Danish Surface Soils**. *Applied Soil Ecology*, vol. 27, nº 3, novembro de 2004, p. 233–42. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2004.05.007>>. Acesso em: 01 ago. 2022.

GRINHUT, T. *et al.* Degradation and Transformation of Humic Substances by Saprotrophic Fungi: Processes and Mechanisms. *Fungal Biology Reviews*, vol. 21, no 4, novembro de 2007, p. 179–89. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fbr.2007.09.003>> Acesso em: 25 mar. 2023.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Produção Agrícola Municipal: Tabela 1612 - Área plantada, área colhida, quantidade produzida, rendimento médio e valor da produção das lavouras temporárias. SIDRA. 2021. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1612#notas-tabela>>. Acesso em: 30 jun. 2023.

INSTITUTO DE TERRAS, CARTOGRAFIA E GEOCIÊNCIA, 2008. Disponível em: <https://www.iat.pr.gov.br/sites/agua-terra/arquivos_restritos/files/documento/2020-07/mapa_solos.pdf> Acesso em: 01 de jun. 2023.

JIN, J. *et al.* Characterization and Phenanthrene Sorption of Natural and Pyrogenic Organic Matter Fractions. **Environmental Science & Technology**, [S.l.], v. 51, n. 5, p. 2635-2642. Jan. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04573>>. Acesso em: 22 jul. 2021.

KOVACEVIC *et al.* Fenitrothion adsorption – desorption on organo – minerals. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 52, n. 1-2, p. 109-114, abr. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.006>>. Acesso em: 23 jul. 2021.

KOTZ, E., *et al.* Land Use Change Affecting Soil Humic Substances in Three Semi-Arid Agro-Ecosystems in South Africa. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, vol. 216, janeiro de 2016, p. 194–202. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.agee.2015.10.007>. Acesso em: 17 de maio 2023.

MAMY, L.; BARRIUSO, E. **Glyphosate Adsorption in Soils Compared to Herbicides Replaced with the Introduction of Glyphosate Resistant Crops**. *Chemosphere*, vol. 61, nº 6, novembro de 2005, p. 844–55. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.051>>. Acesso em: 25 jan. 2023.

MILHOME, M. A. L. *et al.* Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitária e Ambiental**,

Fortaleza, v. 14, n. 3, p. 363-372, jul./set. 2009. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/esa/a/zSLfBtgKMpx9njsXhKff39t/>> Acesso em: 05 ago. 2021.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf>. Acesso em: 05 ago. 2021.

OKADA, E. *et al.* **Adsorption and Mobility of Glyphosate in Different Soils under No-till and Conventional Tillage**. *Geoderma*, vol. 263, fevereiro de 2016, p. 78–85. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.009>>. Acesso em: 08 jan. 2023.

PASSOS, A. T. M.; FOLONI, J. S. S.; FAGAN, E. R. Lixiviação no solo de herbicidas em razão da percolação de água. **Científica**, Jaboticabal, v. 39, n. 1-2, p. 85-93, 2011. Disponível em: <<http://cientifica.org.br/index.php/cientifica/article/view/382/191>>. Acesso em 04 ago. 2021.

PERES, F.; MOREIRA, J. C.; DUBOIS, G. S. **É veneno ou é remédio?**: Agrotóxicos, saúde e ambiente. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, p. 21-41, 2003. Disponível em: <<http://books.scielo.org/id/sg3mt/pdf/peres-9788575413173-03.pdf>>. Acesso em: 18 jul. 2021.

PIGNATI, W. **Uso de agrotóxicos no Brasil: Perspectiva da saúde do trabalhador e ambiental**. In: CONFERÊNCIA PAN-AMERICANA DE SAÚDE DO TRABALHADOR E AMBIENTAL, 2018, Rio de Janeiro, *Resumos...* Rio de Janeiro: ANAMT, 2018, p. 37. Disponível em: <<https://cdn.publisher.gn1.link/rbmt.org.br/pdf/v16s1a19.pdf>>. Acesso em: 12 jul. 2021.

SCHMIDT, T. D.; SALTON, J. C.; SCORZA JÚNIOR, R. P. Sorção e dessorção de tiametoxam e atrazina em solo sob diferentes sistemas de manejo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 19, n. 6, p. 613-618, dez. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n6p613-618>>. Acesso em: 23 jul. 2021.

SILVA, L. L.; MILHOME, M. A. L. **Investigação do potencial de contaminação por agrotóxicos de diferentes classes em mananciais situados na bacia do baixo Jaguaribe-CE**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 30., 2019, Natal. *Anais...* Natal: ABES, 2019. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/55344/1/2019_eve_ildasilva.pdf>. Acesso em: 17 jul. 2021.

SOUSA, A. D. M. *et al.* **Os impactos do uso de agrotóxicos no Brasil: uma análise cienciométrica**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE AGROECOLOGIA, 11., 2019, São Cristóvão. *Anais...* São Cristóvão: ABA, 2020. Disponível em: <<http://cadernos.aba-agroecologia.org.br/index.php/cadernos/article/view/3983/2619>>. Acesso em: 03 ago. 2021.

STRAVA, E. *et al.* **Fast, Sensitive and Selective Determination of Herbicide Glyphosate in Water Samples with a White Light Reflectance Spectroscopy Immunosensor**. *Talanta*, vol. 214, julho de 2020, p. 120854. *DOI.org (Crossref)*. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.120854>>. Acesso em 25 de set. 2022.

TADINI, A. M., *et al.* Off-Line TMAH-GC/MS and NMR Characterization of Humic Substances Extracted from River Sediments of Northwestern São Paulo under Different Soil Uses. **Science of The Total Environment**, vol. 506–507, fevereiro de 2015, p. 234–40. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.012>>. Acesso em 21 de abr. 2023.

TERON, L. R. **Operações unitárias para Químicos, Farmacêuticos e Engenheiros**: fundamentos e operações unitárias do escoamento de fluidos. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

THE VIRTUAL MUSEUM OF MINERALS AND MOLECULES, 2021. Disponível em: <<https://virtual-museum.soils.wisc.edu/display/soil-organic-matter/>>. Acesso em: 03 ago. 2021.

WANG, L. *et al.* Solubility of acephate in different solvents from (292.90 to 327.60). **Journal of Chemical & Engineering Data**, Washington, v. 52, n. 2, p. 426-428, jan./fev. 2007. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/je0603630>>. Acesso em: 17 jul. 2021.

WANG, L.; YIN, Q.; ZHANG, M.; WANG, J. Solubility of Acephate in Different Solvents from (292.90 to 327.60) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, Washington, v.52, n.2, p. 426-428, jan./fev. 2007. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/je0603630>>. Acesso em: 17 jul. 2021.

WEBER, J. Humic Substances and their Role in the Environment. **EC AGRICULTURE** [Editor's Choice], [S.I.], v. 10, n. ?. p. 3-8, fev. 2020. Disponível em: <<https://www.econicon.com/eco20/pdf/ECAG-03-ECO-0002.pdf>>. Acesso em: 23 jul. 2021.

ZHANG, Z. *et al.* **Differences in Structure and Composition of Soil Humic Substances and Their Binding for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Climatic Zones.** *Environmental Pollution*, vol. 322, abril de 2023, p. 121121. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121121>>. Acesso em: 11 set. 2022.

APÊNDICE A – Caracterização do solo utilizado nas colunas de adsorção

Alto								
Médio								
Baixo								
Resultados	28,14	2,32	0,06	7,85	67,39	1,01	45,42	4,00
	MO gdm ⁻³	P mgdm ⁻³	K cmol _c dm ⁻³	Cu mgdm ⁻³	Fe mgdm ⁻³	Zn mgdm ⁻³	Mn mgdm ⁻³	pH CaCl ₂

OBS: K(mgdm³): 23,46

Alto								
Médio								
Baixo								
Resultados	4,90	2,46	11,26	1,80	1,20	3,06	21,37	44,57
	Índice SMP	Al ³⁺ cmol _c dm ⁻³	H+Al cmol _c dm ⁻³	Ca cmol _c dm ⁻³	Mg cmol _c dm ⁻³	SB cmol _c dm ⁻³	V (%)	Sat. Al (%)