

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ CENTRO DE CIÊNCIAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO COM HABILITAÇÃO INDUSTRIAL

#### **GLEICIANY ALEXANDRE GOMES**

# NOVA PROPOSTA DE APLICAÇÃO DE DEFENSIVO AGRÍCOLA PARA O CONTROLE DE PLANTAS INFESTANTES

 ${\bf FORTALEZA}$ 

#### GLEICIANY ALEXANDRE GOMES

# NOVA PROPOSTA DE APLICAÇÃO DE DEFENSIVO AGRÍCOLA PARA O CONTROLE DE PLANTAS INFESTANTES

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Ceará (UFC), como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com habilitação em Química Industrial.

Orientador Pedagógico: Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva. Orientador Profissional: Dr. Ulisses Marcondes Freire de Oliveira.

# Dados Internacionais de Catalogação na Publicação Universidade Federal do Ceará Biblioteca Universitária Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

#### G614n Gomes, Gleiciany Alexandre.

Nova proposta de aplicação de defensivo agrícola para o controle de plantas infestantes / Gleiciany Alexandre Gomes. – 2017.

45 f.: il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva. Coorientação: Prof. Dr. Ulisses Marcondes Freire de Oliveira.

1. Vermiculita. 2. Glifosato. 3. Plantas infestantes. I. Título.

CDD 540

#### GLEICIANY ALEXANDRE GOMES

# NOVA PROPOSTA DE APLICAÇÃO DE DEFENSIVO AGRÍCOLA PARA O CONTROLE DE PLANTAS INFESTANTES

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Ceará (UFC), como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com habilitação em Química Industrial.

Aprovada em: / /
------------------

#### BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva. (Orientador) Universidade Federal do Ceará (UFC)

> Prof. Dr. Jair Mafezoli Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ms. Carla Danielle Vasconcelos do Nascimento Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho aos meus pais, Neuda e Dival, aos meus irmãos Viviane, Elder e Josiany, aos meus sobrinhos Vivian, Diogo e Lívia e ao meu namorado Werison.

#### **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Neuda e Dival, que são meus exemplos de vida, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando nas minhas escolhas, não me deixando desistir e me dando muito amor.

Aos meus irmãos, Viviane, Elder e Josiany, que sempre se mostraram presentes.

Aos meus sobrinhos, Vivian, Lívia e Diogo, por me fazerem a titia mais feliz e amada, pelos abraços apertados e palavras verdadeiras.

Ao meu namorado, Werison, pela paciência, ajuda, incentivo e por todo amor.

Aos meus cunhados, Geisy e Milton, por se interessarem e perguntarem sempre 'como está lá na faculdade?"

Ao Prof. Dr. Lindomar Roberto Damasceno da Silva, não somente pela excelente orientação, mas também por ter me recebido tão bem no LabINOVA, desde meu primeiro ano na UFC.

Ao Dr. Ulisses Marcondes Freire de Oliveira, pela orientação profissional.

Aos participantes da banca examinadora Prof. Dr. Jair Mafezoli e Ms. Carla Danielle Vasconcelos do Nascimento pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

À Policlay NT LTDA pela oportunidade de estágio e conhecimentos adquiridos.

Ao Laboratório de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Minerais não Metálicos (LabINOVA), por todo conhecimento adquirido durante todos os anos como bolsista de iniciação científica.

À UFC, pela infra-estrutura.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC.

À Prof. Mirian Cristina Gomes Costa, pela colaboração nesta monografia.

Ao Humberto, que me ajudou bastante na montagem do experimento.

Aos colegas Vinícius e Kauan, pela ajuda no decorrer do experimento.

Aos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos amigos que me ajudaram e estudaram comigo, Erivelton, Aline, Jardel, Pedro, Elano, Marcos, Victor, Max, Severiano, Natália, Sarah, David, Taynara, Jô, Mônica e outros dos cursos de química licenciatura e química bacharelado.

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis."

José de Alencar

**RESUMO** 

Com o aumento da população mundial, houve a necessidade de um desenvolvimento na

agricultura. A utilização de defensivos agrícolas passou a ser de grande importância para a

obtenção de produções maiores e mais rentáveis. Entretanto, alguns problemas como doenças

graves e intoxicações podem ser causados pela utilização incorreta de agroquímicos. Neste

contexto, este trabalho vem com o objetivo de propor uma nova forma de aplicação de

defensivos agrícolas para o controle de plantas infestantes com o intuito de aumentar a

proteção do aplicador. Foi montado um experimento em blocos ao acaso, com quatro

repetições por tratamento, onde foi cultivado capim-pé-de-galinha (Eleusine coracana (L.)

Gaertn.), uma planta infestante considerada uma gramínea infestante em mais de 50 culturas

no mundo. A plantação foi tratada com vermiculita sódica e vermiculita sódica com glifosato.

Foram feitas algumas caracterizações do material de partida e do material final para meios de

comprovação da obtenção da vermiculita sódica e da sua interação com o glifosato. Foi

necessária uma reformulação do material contendo glifosato, pois o mesmo apresentou uma

forte interação com a vermiculita, não surtindo efeito nas duas primeiras aplicações. Após a

reformulação, o resultado foi satisfatório. O lixiviado foi recolhido para que os parâmetros

pH, condutividade, concentração de sódio, potássio e cálcio fossem analisados. Tratamentos

estatísticos demonstram que ocorreu significância em alguns parâmetros do experimento,

dando ênfase para o sódio presente nos solos. A utilização das novas aplicações propostas teve

êxito nos resultados, mostrando eficácia no controle das plantas infestantes.

Palavras-chave: Vermiculita. Glifosato. Plantas infestantes.

**ABSTRACT** 

With the increase of the world population, there was a need for a development in agriculture.

The use of pesticides has become of great importance for the production of larger and more

profitable crops. However, some problems such as serious illness and intoxication can be

caused by improper use of agrochemicals. In this context, this work aims to propose a new

way of applying pesticides to the control of weeds in order to increase the protection of the

applicator. A randomized complete block experiment with four replicates per treatment was

carried out, where weed (Eleusine coracana (L.) Gaertn.), An infesting plant considered as an

infesting grass in more than 50 crops in the world. The planting was treated with vermiculite

sodium and vermiculite sodium with glyphosate. Some characterizations of the starting

material and the final material for means of proving the obtaining of vermiculite sodium and

their interaction with glyphosate were made. It was necessary to reformulate the material

containing glyphosate, because it had a strong interaction with vermiculite, not having effect

in the first two applications. After reformulation, the result was satisfactory. The leachate was

collected so that the pH, conductivity, sodium, potassium and calcium parameters were

analyzed. Statistical treatments demonstrate that there were significant differences in some

parameters of the experiment, with emphasis on the sodium present in soils. The use of the

proposed new applications was successful in the results, showing effectiveness in the control

of weeds.

**Keywords**: Vermiculite. Glyphosate. Weed plants.

### LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo esquemático da camada estrutural básica da 2:1 da Vermiculita,	
formulado e adaptado	18
Figura 2 — Obtenção de quitosana por meio da desacetilação de quitina	19
Figura 3 – Interação iônica entre a quitosana e o tripolifosfato de pentasódio (TPP)	20
Figura 4 – Estrutura do glifosato (a) e do ácido aminometil fosfônico (b)	21
Figura 5 – Capim-pé-de-galinha	22
Figura 6 – Esquema de obtenção dos materiais.	23
Figura 7 – Ilustração da distribuição dos vasos	26
Figura 8 – Difratogramas ( $\lambda Co = 1,7889$ )	27
Figura 9 – Espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	29
Figura 10 – Modelo esquemático da camada estrutural básica da 2:1 da Vermiculita interagindo com o Glifosato, proposto a partir dos resultados de infravermelho, adaptado com base na referência Fernandes, 2010	29
Figura 11 – Foto do primeiro e do último dia do experimento, com os códigos,	
mostrando distribuição dos vasos	35
Figura 12 – Imagem para comparação das aplicações (C, B e P) no solo 1	35
Figura 13 – Imagem para comparação das aplicações (C, B e P) no solo 2	36
Figura 14 – Fotos retiradas após aplicação de cada material com glifosato	36
Figura 15 – Perfil hidráulico do solo 1	43
Figura 16 – Descrição morfológica do solo 1	44
Figura 16 – Análise granulométrica do solo 1	45

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Aplicações X Médias de concentrações de Na, K e Ca no lixiviado	33
---	----

### LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Relação dose em kg de i.a./ha	24
Tabela 2 –	Quantidade de glifosato presente em 1g de material	24
Tabela 3 –	Quantidade de glifosato adicionada nos vasos de acordo com o material utilizado	25
Tabela 4 –	Bandas características da absorção na região do infravermelho observadas em número de onda (cm <sup>-1</sup> ) em modo de transmitância da vermiculita pura com as correlações	30
Tabela 5 –	Bandas características da absorção na região do infravermelho observadas em número de onda (cm <sup>-1</sup> ) em modo de transmitância da vermiculita	
Tabela 6 –	sódica com as correlações estruturais  Bandas características da absorção na região do infravermelho observadas em número de onda (cm <sup>-1</sup> ) em modo de transmitância do glifosato com as correlações estruturais	30
Tabela 7 –	Bandas características da absorção na região do infravermelho observadas em número de onda (cm <sup>-1</sup> ) em modo de transmitância da vermiculita + glifosato com as correlações estruturais	31
Tabela 8 –	Concentração em ppm de sódio nos solos	32
Tabela 9 –	Concentração em ppm de sódio e potássio em 1g de amostra	32
Tabela 10 –	Valores de pH para as amostras de solo, solos contendo os <i>beads</i> e solos contendo o <i>powder</i> 2	32
Tabela 11 –	Médias das concentrações de sódio, potássio e cálcio no lixiviado e variações de pH e condutividade no lixiviado	32
Tabela 12 –	Resumo da ANOVA com os valores do F calculado para as variáveis	33
Tabela 13 –	Teste de comparação de médias	34
Tabela 14 –	Desdobramento para as variáveis Na, K, pH e condutividade	34
Tabela 15 –	Desdobramento para a variável de cálcio	34

#### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

V Vermiculita pura

Na/VIL Vermiculita sódica

Beads Material formado a partir de vermiculita sódica

Gly-Beads Material formado a partir de vermiculita sódica com glifosato

Powder 1 Gly –Beads pulverizado

Powder 2 Material formado a partir da mudança da ordem de preparo do Gly-beads

VS1 Vermiculita sódica no solo 1 VS2 Vermiculita sódica no solo 2

VSG1 Vermiculita sódica no solo 1 + glifosato

VSG2 Vermiculita sódica no solo 2 + glifosato

C1 Controle no solo 1

C2 Controle no solo 2

B1 Beads no solo 1

B2 Beads no solo 2

P1 Powder 2 no solo 1

P2 Powder 2 no solo 2

TPP Tripolifosfato de sódio

AMPA Aminodimetilfosfônico

Et al. Expressão latina que quer dizer "e outros"

FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de

infravermelho com transformada de Fourier)

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	Defensivos agrícolas	17
3.2	Vermiculita	17
3.3	Quitosana	18
3.3.1	Interação quitosana –Tripolifosfato de sódio	19
3.3.2	Efeito da quitosana no solo	20
3.4	Glifosato	20
3.4.1	Mecanismos de ação do glifosato	21
3.4.2	Sorção do glifosato	22
3.5	Eleusine coracana (L.) Gaert	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1	Esquema de obtenção dos materiais	23
4.2	Determinação de sódio e potássio por fotômetro de chama	23
4.3	Determinação da quantidade estimada de glifosato necessária em cada vaso	23
4.4	Quantificação de glifosato em cada esfera	24
4.5	Quantidade de glifosato em 1g dos materiais finais	24
4.6	Quantidade de glifosato adicionada aos vasos	25
4.7	Difração de raios X (DRX)	25
4.8	Análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho	25
4.9	Preparação, condução e finalização do cultivo	25
4.10	Delineamento experimental e análises estatísticas	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1	Análise das amostras V e Na/VIL por DRX	27
5.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)	28
5.3	Fotometria de chama	31
5.4	Delineamento experimental e análises estatísticas	33
5.5	Fotos do experimento	35

5.5.1	Imagem mostrando o primeiro e o último dia de experimento	35
5.5.2	Imagens para a comparação das aplicações (controle, vermiculita sódica e	
	vermiculita sódica com glifosato), no mesmo solo, fotografadas no final do	
	experimento.	35
5.5.3	Fotos comparando os três modos de aplicação envolvendo glifosato	36
6	CONCLUSÃO	37
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
	Anexo I – Perfil hidráulico do solo 1	43
	Anexo II – Descrição morfológica do solo 1	44
	Anexo III – Análise granulométrica do solo 1	45

#### 1 INTRODUÇÃO

Na produção agrícola, plantas que não oferecessem algo de interesse ao ser humano, como alimentos, fibras, etc. e que eram consideradas indesejáveis, foram denominadas de "daninhas" (PITELLI, GALLI ET AL, 2005).

O crescimento da humanidade causou a expansão de áreas geográficas destinadas para a prática de atividades agrícolas ou pecuárias e desta maneira, plantas pioneiras evoluíram e novas espécies surgiram. Então, devido ao aumento das necessidades de produção, assim como dos lucros, foram necessárias formas de se combater estas espécies insurgentes na ocupação de agrossistemas. Estas formas de controle foram adotadas de diversos modos, tais como a retirada destas plantas de acordo com seus portes, o que acarretou em uma seleção proporcionada pelo próprio ser humano. Ainda pode-se citar a queima de restos dos cultivos após a colheita causando um efeito danoso à fauna local, pela morte de muitas espécies, por exemplo, de insetos (PITELLI, GALLI ET AL, 2005).

Como decorrência de procedimentos adotados de trato de solo, os impactos ambientais resultantes foram a erosão e depleção dos teores de matéria orgânica e nutrientes, os quais, em muitos casos foram reparados até os dias atuais (PITELLI, GALLI ET AL, 2005).

O controle químico foi então uma maneira adotada na segunda metade do século XX levando desta maneira a um aumento expressivo no desenvolvimento da indústria de herbicidas (PITELLI, GALLI ET AL, 2005).

De acordo com Rangel, Rosa e Sarcinelli (2011, p 435) o início do uso de defensivos agrícolas no Brasil se deu nas décadas de 60 e 70 com a utilização em controle de vetores nas áreas de saúde pública. Na agricultura passaram cada vez mais serem utilizados à medida que se desenvolveram equipamentos e agroquímicos direcionados ao processo de produção, período este chamado de revolução verde.

O Brasil é o segundo maior produtor de alimentos do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos, mas é o primeiro no que diz respeito ao consumo de agrotóxico. Na safra de 2013/2014, foram utilizados cerca de 1 bilhão de litros, o que gera uma média de 5 litros de defensivos agrícolas por habitante, de acordo com especialistas. (EBC, 2017).

Se por um lado à utilização de defensivos agrícolas favoreceu a intensificação da produção de alimentos seus efeitos se fazem sentir cada vez mais na saúde humana e no meio ambiente. O uso indiscriminado que vem ocorrendo nas últimas décadas, apesar de seus efeitos benéficos em termos de ganhos produtivos tem trazido grandes prejuízos e efeitos

indesejáveis à saúde humana e do meio ambiente. (RANGEL; ROSA; SARCINELLI, 2001).

De acordo com Rangel, Rosa e Sarcinelli (2011) depois da exposição ocupacional as principais fontes de exposição humana aos Defensivos agrícolas são as ambientais, uma vez que estes produtos têm a capacidade de acumular-se no ar, água e solo, podendo, portanto, ter potencial de causar danos no decorrer do tempo. O uso demasiado e contínuo de defensivos químicos é o maior causador da contaminação de águas superficiais e subterrâneas. A lixiviação oriunda da ação da irrigação e das chuvas permite a contaminação de cursos d'água e reservatórios (CARLISLE ET AL, 1988).

A exposição de forma crônica (exposição a baixas doses por longos períodos) pode desencadear o desenvolvimento de doenças tanto em trabalhadores quanto na população exposta a estes compostos, seja no ambiente, ou com a alimentação. Em geral, os riscos para a saúde humana decorrentes da exposição a defensivos agrícolas são, o desenvolvimento de câncer, mau formação e danos para o sistema nervoso e funcionamento do sistema endócrino (RANGEL; ROSA; SARCINELLI, 2011, p 436).

Os dados de monitoramento do PARA (Programa de Análise de Resíduos de Defensivos agrícolas em Alimentos) revelam que amostras de alguns alimentos apresentam resíduos de vários Defensivos agrícolas. Isso significa completo descontrole no combate às pragas (AMBIENTE LEGAL, 2017).

A constatação reforça a necessidade de melhoria na formação dos produtores rurais, no suporte técnico aos agricultores e maior comprometimento de todos os envolvidos na produção e distribuição dos alimentos (AMBIENTE LEGAL, 2017).

A Lei de defensivos agrícolas e afins (Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989), estabelece que os defensivos agrícolas podem somente ser utilizados no país se forem registrados em órgão federal competente, de acordo com as diretrizes e exigências dos órgãos responsáveis pelos setores da saúde, do meio ambiente e da agricultura. Neste sentido, o Decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002, que regulamentou a lei, estabelece as competências para os três órgãos envolvidos no registro de Defensivos agrícolas: Ministério da Saúde (MS), Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e Ministério do Meio Ambiente (MMA), por meio do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (CONSEA, 2010).

#### 2 OBJETIVOS

#### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse estudo é propor uma nova formulação para aplicação de defensivo agrícola a base de quitosana/tripolifosfato de sódio/vermiculita sódica, pela obtenção de materiais reticulados na forma de *beads* e de pó, visando a incorporação de um defensivo agrícola (herbicida) de largo espectro.

#### 2.2 Objetivos específicos

- Modificar quimicamente a vermiculita para ativar seus sítios de adsorção.
- Determinar uma relação ideal de quitosana/vermiculita sódica/ tripolifosfato de sódio para que as esferas formadas adquirissem resistência manual.
- Incorporar glifosato nas esferas sem que perdessem a resistência manual adquirida.
- Utilizar de métodos analíticos para determinar concentração de sódio e potássio nas esferas.
- Fazer uso do material produzido para testes controlados, em pequena escala, plantando planta infestante em vasos e recolhendo o lixiviado para análise de sódio, potássio, cálcio e glifosato.

#### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Defensivos agrícolas

Os defensivos agrícolas são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2017).

Os defensivos agrícolas são considerados extremamente relevantes no modelo de desenvolvimento da agricultura no Brasil. O país é o maior consumidor de produtos defensivos agrícolas no mundo. Em decorrência da significativa importância, tanto em relação à sua toxicidade quando à escala de uso no Brasil, os defensivos agrícolas possuem uma ampla cobertura legal no Brasil, com um grande número de normas legais. O referencial legal mais importante é a Lei nº 7802/89, que rege o processo de registro de um produto agrotóxico, regulamentada pelo Decreto nº 4074/02 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2017).

#### 3.2. Vermiculita

A vermiculita é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro com uma estrutura micáceo-lamelar (Figura 1) e clivagem basal trioctaédrica, geralmente possuindo composição: Mg<sub>0,35</sub>(Mg,Fe,Al)<sub>3</sub> (Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>. O termo vermiculita é utilizado também para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos. O nome vermiculita é derivado do latim *vermiculus* que significa pequeno verme e se deve ao fato deste mineral se expandir sob aquecimento, durante o qual suas partículas movimentam-se de forma semelhante à dos vermes (UGARTE ET AL., 2005).

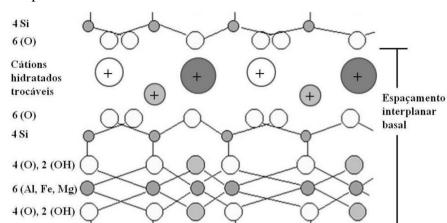


Figura 1 - Modelo esquemático da camada estrutural básica da 2:1 da Vermiculita, formulado e adaptado.

Fonte: AGUIAR ET AL., 2002; ZHANG ET AL., 2009.

Pertencente à família das micas, a vermiculita tem densidade baixa e apresenta forma de lâmina (lamelar). Ela é utilizada principalmente na construção civil, como isolante térmico e acústico, e na produção de tijolos leves (GOMES ET AL., 2010).

Na estrutura cristalina lamelar os grupos tetraédricos e octaédricos da vermiculita têm seus vértices compostos por átomos ou íons oxigênio e hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, destacando Si<sup>4+</sup> e Al<sup>3+</sup>, eventualmente Fe<sup>3+</sup>, nos grupos tetraédricos, e Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Ti<sup>4+</sup>, eventualmente Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>3+</sup> e Li<sup>+</sup>, nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica (UGARTE ET AL., 2005; ZHANG ET AL., 2009; MUÑOZ E CASTELLÓ., 2003; MONTE ET AL., 2004).

#### 3.3. Quitosana

4 Si 6 (O)

A quitosana - QTS é um copolímero (polissacarídeo catiônico) natural composto por unidades de N-acetil-D-glicosamina e D-glicosamina, obtida comercialmente a partir da quitina por meio da desacetilação em meio alcalino, ligadas por meio de ligações glicosídicas b(1Æ4) (BAO ET AL., 2008).

Figura 2 - Obtenção de quitosana por meio da desacetilação de quitina.

Fonte: (SPIN-NETO, 2008).

A estrutura química da quitosana apresenta características especiais do ponto de vista tecnológico. Devido à sua elevada densidade de cargas positivas em solução ácida, o mesmo estabelece uma forte interação eletrostática entre os grupamentos aminos, permitindo assim atuar como um importante transporte de ativos ao se adsorver em superfícies carregadas negativamente (BAO et al., 2008; LÓPES-LÉON et al., 2005). A quitosana possui um amplo campo de aplicabilidade, podendo ser utilizada em diversas áreas como na indústria alimentícia, na agricultura, no tratamento de águas residuais e principalmente na indústria farmacêutica, na qual é possível destacar o desenvolvimento de novas drogas com grande de efeitos especificidade, melhor ação terapêutica minimização colaterais (TIYABOONCHAI, 2003; HUN-YU TSAI et al., 2011). Além da aplicabilidade mencionada, a utilização da quitosana se justifica pelo fato da mesma oferecer um custo benefício menor quando comparada a outros biopolimeros. (AZEVEDO et al. 2011).

#### 3.3.1. Interação quitosana – Tripolifosfato de sódio.

A técnica de gelatinização iônica é baseada em interações iônicas entre o um dos componentes positivamente carregado (quitosana contendo grupos amino protonados) com uma espécie negativamente carregada atuando com um poliânion (tripolifosfato de sódio - TPP). A quitosana é dissolvida numa solução aquosa ácida, e, desta forma, os grupos amina (NH<sub>2</sub>) são protonados sendo convertidos em grupos R–NH<sub>3</sub><sup>+</sup> carregados positivamente que vão interagir com o TPP.

A partir da interação entre as duas espécies ocorre a reticulação iônica, ocasionando a coagulação e gerando sistemas coloidais estáveis.

Segundo Laus et al. (2010) as interações ocorridas no processo de gelatinização iônica podem ser controladas pela densidade de carga do TPP e da quitosana, mantendo uma relação de dependência com pH da solução. O TPP pode ser dissolvido em água para se dissociar em - OH e íons trifosfóricos, como mostrado nas seguintes reações:

$$Na_{5}P_{3}O_{10} + 5H_{2}O \rightarrow 5Na^{+} + H_{5}P_{3}O_{10} + 5OH^{-}(1)$$

$$H_{5}P_{3}O_{10} + OH^{-} \leftrightarrow H_{4}P_{3}O_{10}^{-} + H_{2}O (pKa_{1} = -\infty) (2)$$

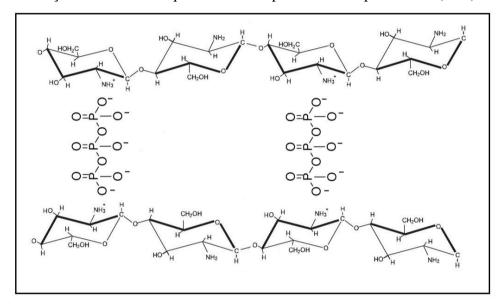
$$H_{4}P_{3}O_{10}^{-} + OH^{-} \leftrightarrow H_{3}P_{3}O_{10}^{2^{-}} + H_{2}O (pKa_{2} = 1.1)(3)$$

$$H_{3}P_{3}O_{10}^{2^{-}} + OH^{-} \leftrightarrow H_{2}P_{3}O_{10}^{3^{-}} + H_{2}O (pKa_{3} = 2.3) (4)$$

$$H_{2}P_{3}O_{10}^{3^{-}} + OH^{-} \leftrightarrow HP_{3}O_{10}^{4^{-}} + H_{2}O (pKa_{4} = 6.3) (5)$$

$$HP_{3}O_{10}^{4^{-}} + OH^{-} \leftrightarrow P_{3}O_{10}^{5^{-}} + H_{2}O (pKa_{5} = 8.9) (6)$$

Figura 3 - Interação iônica entre a quitosana e o tripolifosfato de pentasódio (TPP).



Fonte: AZEVEDO ET AL., 2010

#### 3.3.2. Efeito da quitosana no solo

Segundo Boonlertnirun et al. (2008), a quitosana tem um efeito benéfico para planta, tal fato pode ser atribuído a fonte de carbono fornecida pela quitosana para os microrganismos do s olo, ajudando a acelerar o processo de mineralização da matéria orgânica e liberação de nutrientes, facilitando sua absorção pelas plantas.

Além disso, de acordo com Otha et al. (2000) a quitosana possui em sua constituição química cerca de 6,9 a 8,7% de nitrogênio, o que pode promover aumento no crescimento vegetativo e reprodutivo em algumas plantas.

#### 3.4 Glifosato

Glifosato, ou N- (fosfonometil) glicina, é um herbicida não seletivo e sistêmico que é aplicado na pós emergência, sendo extensivamente utilizado no Brasil e no mundo. Seu

mecanismo de ação é a inibição competitiva da enzima 5-enol piruvoilshiquimate-3-fosfato sintetase, uma enzima ausente nos animais que é essencial para a síntese de aminoácidos aromáticos em plantas (BOLOGNESI ET AL, 1997; AMARANTE JR. ET AL, 2002).

Moléculas de glifosato adsorvem fortemente ao solo e degradam-se rapidamente, sendo que seu principal produto de degradação é o ácido aminodimetilfosfônico (AMPA), cuja a estrutura química, juntamente com a da molécula de glifosato, são apresentados na figura 4 (AMARANTE JR., 2002).

Figura 4 - Estrutura do glifosato (a) e do ácido aminometil fosfônico (b).

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ HO - P - CH_2 - NH - CH_2 - C \\ | \\ O \\ OH \\ \\ OH$$

FONTE: (AMARANTE JR., 2002).

Estudos realizados com esse herbicida mostram que seu tempo de meia pode chegar a 60 dias. A degradação do glifosato pode ser acelerada pelas condições climáticas e do tipo de solo, sendo que o principal metabólito é o ácido aminodimetilfosfônico (AMPA) (AMARANTE JR., 2002).

A fórmula molecular do glifosato é C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub>P, sua massa molar é 169,1g. Em condições ambientais é um sólido cristalino, muito solúvel em água (12 g L<sup>-1</sup> a 25°C). Sua temperatura de fusão é 200°C, sua densidade é 0,5g cm<sup>-3</sup> e possui uma alta estabilidade na presença da luz (AMARANTE JR. ET AL, 2002).

#### 3.4.1. Mecanismos de ação do glifosato.

Como mencionado anteriormente, o glifosato atua principalmente através da inibição da enzima 5-enol piruvoilshiquimate-3-fosfato sintetase (FPSS). A inibição da FPSS provoca aumento do nível de ácido shiquímico nas plantas em que o glifosato atua como herbicida (Dill, 2005). O ácido shiquímico é percursor de muitas biomoléculas essenciais para o crescimento das plantas. Por outro lado, o excesso de ácido shiquímico, num processo de retroalimentação negativa, pode ser inibidor de enzimas auxiliares no processo fotossintético, enquanto sua diminuição irá interferir na síntese do hormônio auxina, cuja diminuição afetaria a fotossíntese negativamente (DE MARIA, ET AL, 2006).

#### 3.4.2. Sorção de glifosato

A mobilidade de um composto em solos depende de suas propriedades adsortivas, sendo que a adsorção forte e irreversível implica em imobilização do composto, enquanto a adsorção fraca e reversível caracteriza alto potencial de lixiviação para lençóis freáticos e águas superficiais. Em comparação com outros herbicidas, glifosato tem forte adsorção em minerais do solo em decorrência de sua estrutura química composta por vários grupos funcionais (carboxílico, amino e fosfanato), sendo que em pH entre 4 e 8, típicos de solo, encontra-se com ânios di- ou tri-valente, com alta afinidade por cátions trivalentes de alumínio ou ferro (BARJAS E DOS SANTOS AFONSO, 2005).

#### 3.5 Eleusine coracana (L.) Gaertn.

O capim-pé-de-galinha [*Eleusine coracana (L.) Gaertn.*] é considerado importante gramínea infestante em mais de 50 culturas no mundo (RADOSEVICH et al., 1997; LEE & NGIM, 2000).

O *E. coracana* é uma planta anual, de porte ereto, com altura máxima de 1,65 m e perfilhamento vigoroso, folhas lanceoladas com até 0,7 m de comprimento, inflorescência digitada com um ou mais racemos produzindo grãos de coloração branca, vermelha, marrom ou preta, de forma globosa com no máximo 2 mm de comprimento (HILU e DE WET, 1976). O capim-pé-de-galinha, largamente cultivado nas regiões Sul e Leste da África e Sul da Ásia (HILU e DE WET, 1976), tem seus grãos utilizados como farinha na alimentação humana e na alimentação animal (ODUORI, 1994).



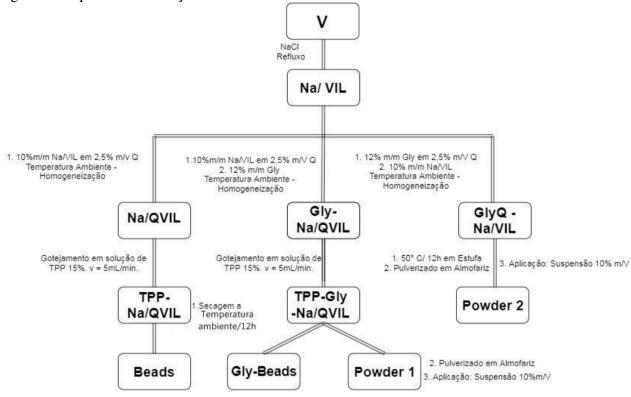
Figura 5: Capim-pé-de-galinha.

Fonte: UNILAB,2017

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 Esquema de obtenção dos materiais.

Figura 6: Esquema de obtenção dos materiais.



Fonte: AUTORA, 2017.

#### 4.2 Determinação de sódio e potássio por fotômetro de chama.

Para a determinação iônica, as esferas foram digeridas utilizando HCl 0,5 mol/L. Foram agitadas até a total dissolução. As amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi analisado no fotômetro de chama Benfer, modelo BFC 150, para determinar a concentração de sódio e potássio.

O teor de sódio, potássio e cálcio do lixiviado dos solos foi determinado pelo mesmo fotômetro de chama.

#### 4.3 Determinação da quantidade estimada de glifosato necessária em cada vaso.

A planta infestante escolhida foi capim-pé-de-galinha, pois sua presença é abundante na superfície.

A dosagem de glifosato para o capim-pé-de-galinha é de 1,5 a 4,0 L/ha.

Tabela 1 - Relação dose em kg de i.a./ha.

Dose em kg de i.a./ha		
1,0 L/ha	0,480kg/ha	
1,5 L/ha	0,720kg/ha	
2,0 L/ha	0,960kg/ha	
3,0 L/ha	1,440kg/ha	
4,0 L/ha	1,920kg/ha	
5,0 L/ha	2,400kg/ha	
6,0 L/ha	2,880kg/há	

• Escolhemos a dosagem limite de 4,0L/ha.

 $1 \text{hectare} = 10.000 \text{m}^2$ 

#### 1,920kg/ha

- Massa de glifosato por metro quadrado: 1,920 kg 10.000m², logo são 1,92x10⁻¹g em 1m².
- A área da região de plantio (superfície do vaso) foi calculada para a altura de 15 cm, onde o diâmetro do vaso é de 19 cm, aproximadamente.

 $A = \pi R^2 = 283,385 \text{cm}^2 = 0,0283 \text{m}^2 \Rightarrow \text{ Área aproximadamente de } 0,03 \text{ m}^2. \text{ Se são } 1,92 \text{x} 10^{-1} \text{g de glifosato em } 1 \text{m}^2, \text{ em } 0,03 \text{m}^2 \text{ teremos } 5,79 \text{mg de glifosato necessários em cada vaso.}$ 

#### 4.4 Quantificação de glifosato em cada esfera.

Foi colocado uma quantidade especifica de glifosato na mistura de obtenção da esfera, exatamente 0,6g. Após a total secagem das esferas, elas foram contadas (97 esferas) e pesadas (1,2959g), a média de massa para cada esfera foi de 0,0137g. Após uma regra de três simples, foi encontrada que a quantidade estipulada de glifosato em cada esfera é de 6,3431mg.

#### 4.5 Quantidade de glifosato em 1g dos materiais finais:

Tabela 2: Quantidade de glifosato presente em 1g de material.

Material	Quantidade de Glifosato (mg)
Beads	0
Gly-Beads	460
Powder 1	460
Powder 2	120

Fonte: AUTORA, 2017.

#### 4.6 Quantidade de glifosato adicionada nos vasos.

Tabela 3: Quantidade de glifosato adicionada nos vasos de acordo com o material utilizado.

Material	Quantidade de Glifosato (mg)
Gly-Beads	126
Powder 1	126
Powder 2	120

Fonte: AUTORA, 2017.

#### 4.7 Difração de raios X (DRX)

A verificação das fases cristalográficas foi obtida mediante medidas de difração de raios-x, realizadas em um difratômetro de pó de raios-x usando uma geometria Bragg, Brentano em modo contínuo com velocidade de 0,25 e 0,5 grau.min-1, com radiação de Cu Kα e/ou Co Kα em tubo operando a 40 kV e 25 mA, no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC) (FERNANDES, 2010).

#### 4.8 Análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As amostras de V, Na/VIL, glifosato e vermiculita com glifosato foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) utilizando espectrômetro Shimadsu IRprestige 21 do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, usando partilhas das amostras diluídas em KBr prensadas.

#### 4.9 Preparação, condução e finalização do cultivo.

Os solos foram caracterizados pelo *Departamento de Ciências do solo*, sendo que os mesmos foram coletados na estação metereológica do Campus do Pici (Fortaleza-CE) (Rolim, 2017) (solo 1) e na hidráulica (solo 2 – sendo caracterizado). As caracterizações realizadas incluem o perfil-hidráulica, descrição morfológica, análise granulométrica e análise química.

Os solos foram peneirados utilizando peneira de 2mm. Como no procedimento de coleta do solo não foi conservado o estado natural físico, a amostra é dita como deformada.

A montagem do experimento ocorreu no Campus Pici Fortaleza –CE (3°44'48"S 38°34'38"O 94m) no dia 25 de outubro de 2017, sendo que os resultados apresentados foram obtidos no mês de novembro de 2017.

No cultivo de *Eleusine coracana (L.) Gaertn*. (capim-pé-de-galinha), foram utilizados 3,5kg de solo em cada vaso com 4kg de capacidade. Realizou-se tratamentos com vermiculita sódica, vermiculita sódica com glifosato e o controle. O delineamento

experimental utilizado foi o inteiramente casualizados, com quatro repetições por tratamento.

Foi adicionado água destilada até que o solo adquirisse capacidade superior a de campo. A semeadura foi feita com algumas sementes de capim pé de galinha, retiradas de uma área ao lado.

A adição dos *beads* foi feita no 15° dia, a contar da data de germinação.

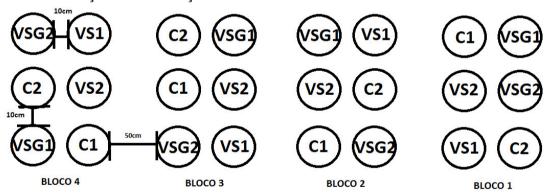
A adição do *powder* 1, provido da maceração dos *beads*, foi feita no 19° dia, a contar da data de germinação.

A adição do *powder* 2, preparado alternando a ordem de mistura dos componentes, foi feita no 26° dia, a contar da data de germinação.

O experimento foi conduzido por 36 dias, a contar da data de emergência. Foram feitas adições de água destilada, a fim de que os vasos permanecessem em capacidade de campo.

Vale ressaltar que o período de validação do experimento se deu a partir da aplicação do último material, pois o mesmo mostrou resultados satisfatórios.

Figura 7 - Ilustração da distribuição dos vasos.



Fonte: AUTORA,2017. C1: controle solo 1; C2: controle solo 2; VS1: vermiculita sódica solo 1;VS2: vermiculita sódica solo 2; VSG1: vermiculita sódica com glifosato solo 1; VSG2: vermiculita sódica com glifosato solo 2.

#### 4.10 Delineamento experimental e análises estatísticas

O delineamento foi em blocos ao acaso (DBC) com os tratamentos distribuídos em esquema fatorial (3 x 2), com quatro repetições, totalizando 24 unidades experimentais. O primeiro fator refere-se às aplicações ao solo (C- controle, VS –vermiculita sódica e VSG – vermiculita sódica com glifosato) e o segundo fator refere-se os tipos de solo (Solo 1 e Solo 2). Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) pelo teste F e mediante diferença significativa foi usado o teste de Tukey com 5 % de propabilidade para a comparação de médias. Foi utilizado o software SISVAR versão 5.6.

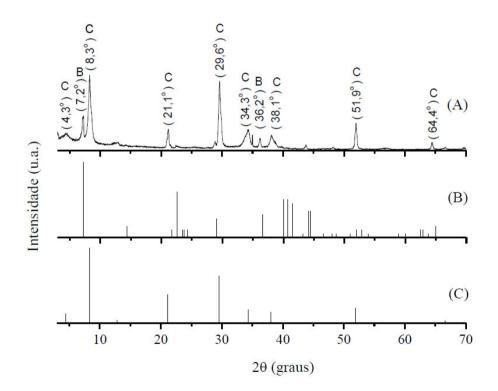
#### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 Análises das amostras V e Na/VIL por DRX.

Conforme Matejka et al., o valor da distância interplanar basal de d = 1,42 nm observado no difratograma da vermiculita natural (VERM) é correspondente ao pico característico d002 (λCo = 1,7889) desse tipo de mineral argiloso magnesiano, e que a redução do valor para d = 1,22 nm é uma comprovação do êxito na obtenção da amostra sódica (Na/VIL) por troca iônica (FERNANDES, 2010).

A figura 8 mostra o difratograma da vermiculita natural, onde no qual se pode evidenciar a presença de um pico em 8,3° 2θ possivelmente referente ao mineral interestratificado hidrobiotita, que segundo Muiambo et al. pode ocorrer com a hidratação de flogopita/biotita por água meteórica na superfície de intemperismo, durante a conversão para vermiculita (Fernandes, 2010).

Figura 8 - Difratogramas ( $\lambda$ Co = 1,7889).



Fonte: (FERNANDES, 2010). (A) amostra natural de vermiculita, (B) padrão vermiculita e (C) padrão hidrobiotita (mineral interestratificado).

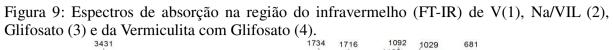
#### 5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros de infravermelho da amostra de vermiculita pura e da vermiculita sódica apresentaram padrões semelhantes. Podem-se observar na figura 9, bandas em 450 cm<sup>-1</sup>, 681 cm<sup>-1</sup> e 1014 cm<sup>-1</sup> referentes a deformações Si–O, Al–O e vibrações Si–O, respectivamente. As bandas em 1637 cm<sup>-1</sup> e 3431 cm<sup>-1</sup> são referentes à hidratação H–O–H e vibrações –OH.

A relação carga/raio é maior no cátion Mg<sup>2+</sup> se compararmos com a relação carga/raio do Na<sup>+</sup>. Já em relação ao Ca<sup>2+</sup> e o Na<sup>+</sup> prevalece o efeito da carga, visto que eles têm raios praticamente iguais. Como as interações entre a água e um cátion menor envolvem mais energia de hidratação, podemos sugerir que a diminuição da área da banda em 3431 cm<sup>-1</sup> é referente a uma substituição catiônica. Há um pequeno deslocamento da banda referente às vibrações Si-O de 1014 cm<sup>-1</sup> na amostra de vermiculita pura para 1066 cm<sup>-1</sup> na amostra de vermiculita sódica, podendo indicar uma amorfização da estrutura do mineral.

Também na figura 9, são apresentados os espectros FTIR das amostras Glifosato e Vermiculita + Glifosato. Nestes podemos observar algumas regiões pertencentes às bandas do glifosato em 1734cm<sup>-1</sup>,1560cm<sup>-1</sup>, 1092cm<sup>-1</sup> e 1029cm<sup>-1</sup> (ver tabela 6).

As regiões onde são notadas mudanças no espectro podem estar relacionadas com a ligação entre glifosato e vermiculita. Pode-se citar algumas bandas, como as de número de onda 777cm<sup>-1</sup> e 796cm<sup>-1</sup>, referentes a desdobramento simétrico e assimétrico N–H de efeito rock, onde no espectro de glifosato as duas aparecem com aspecto médio e no espectro de vermiculita com glifosato elas aparecem com aspecto médio e médio forte, respectivamente. As regiões que também apresentaram discrepâncias foram 980 cm<sup>-1</sup> e 1000 cm<sup>-1</sup>, que são bandas atribuídas às ligações de fosfato covalente. A região de 916 cm<sup>-1</sup> corresponde à estiramentos P-OH, comparando os espectros podemos perceber que ocorreu uma mudança de aspecto no espectro do glifosato para o espectro da vermiculita com glifosato.



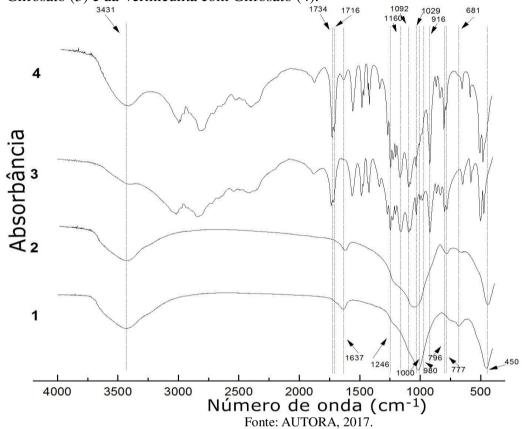
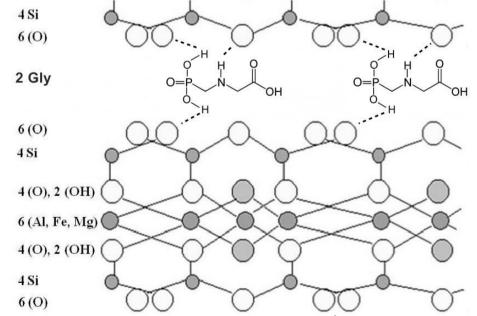


Figura 10 - Modelo esquemático da camada estrutural básica da 2:1 da Vermiculita interagindo com o Glifosato, proposto a partir dos resultados de infravermelho, adaptado com base na referência Fernandes, 2010.



Fonte: ADAPTADO PELA AUTORA COM BASE NA REFERÊNCIA FERNANDES, 2010.

Na figura 10, foi proposto uma ligação de hidrogênio entre os hidrogênios ligados ao fosfonato (glifosato) e os oxigênios ligados ao silício (na estrutura da vermiculita), pelo fato do espectro de infravermelho de vermiculita com glifosato apresentar mudanças , se comparado ao espectro do glifosato, nas regiões com número de onda 980 cm<sup>-1</sup> e 1000 cm<sup>-1</sup>, que são bandas atribuídas às ligações de fosfato covalente. E a proposta de ligação entre o hidrogênio ligado ao nitrogênio e o oxigênio ligado ao silício vem do resultado da mudança no espectro de vermiculita com glifosato, se comparado ao espectro do glifosato, nas bandas com número de onda 777cm<sup>-1</sup> e 796cm<sup>-1</sup>, referentes a desdobramento simétrico e assimétrico N–H de efeito rock.

Tabela 4 - Bandas características da absorção na região do infravermelho observadas em número de onda (cm<sup>-1</sup>) em modo de transmitância da vermiculita pura com as correlações estruturais.

	Vermiculita Pura			
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Aspecto	Correlação estrutural		
449	Forte	Si - O		
680	Fraco	Al - O		
1014	Forte	Vibrações Si - O		
1637	Fraco	O – H – O		
3431	Média Larga	Vibrações O-H		

Fonte: AUTORA, 2017.

Tabela 5 - Bandas características da absorção na região do infravermelho observadas em número de onda (cm<sup>-1</sup>) em modo de transmitância da vermiculita sódica com as correlações estruturais.

	Vermiculita Sódica			
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Aspecto	Correlação estrutural		
453	Forte	Si - O		
665	Fraco	Al - O		
1066	Forte	Vibrações Si - O		
1635	Fraco	O – H – O		
3442	Média Larga	Vibrações O-H		

Fonte: AUTORA, 2017.

Tabela 6 - Bandas características da absorção na região do infravermelho observadas em número de <u>onda</u> (cm<sup>-1</sup>) em modo de transmitância do glifosato com as correlações estruturais.

Glifosato			
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Aspecto	Correlação estrutural	
578	Fraco	Deformação O – P – O	
777	Médio	N-H (rock)	
796	Médio	N-H (rock)	

916	Médio	Estiramento P-OH		
980	Médio Fraco	Fosfato covalente		
1000	Médio Fraco	Fosfato covalente		
1029	Médio	Estiramento C-N/C-O		
1091	Forte	Fosfonato		
1159	Forte	Fosfonato		
1201	Médio	C-O (ácido carboxílico)		
1246	Forte	Fosfonato		
1560	Médio N-H			
1716	Médio	C=O (simétrico)		
1734	Médio	C=O (assimétrico)		
3014	Forte	N-H		
3404	Médio	O-H (associado)		

Fonte: AUTORA, 2017.

Tabela 7 - Bandas características da absorção na região do infravermelho observadas em número de onda (cm<sup>-1</sup>) em modo de transmitância da vermiculita + glifosato com as correlações estruturais.

	Vermiculita + Glifosato					
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Aspecto	Correlação estrutural				
578	Fraco	Deformação O – P – O				
682	Ombro	Al-O				
777	Médio	N-H (rock)				
798	Médio Forte	N-H (rock)				
916	Médio Forte	Estiramento P-OH				
980	Ombro	Fosfato covalente				
1000	Ombro	Fosfato covalente				
1029	Médio	Estiramento C-N/C-O				
1091	Forte	Fosfonato				
1159	Forte	Fosfonato				
1201	Médio	C-O (ácido carboxílico)				
1246	Forte	Fosfonato				
1560	Médio	N-H				
1631	Fraco	Sugere-se ligação Glif – Verm				
1716	Médio	C=O (simétrico)				
1734	Médio	C=O (assimétrico)				
3014	Forte	N-H				
3404	Médio	O-H (associado)				

Fonte: AUTORA, 2017.

#### 5.3 Fotometria de chama

As concentrações de sódio e de potássio nas amostras solo 1e solo 2 estão representadas na tabela 8.

Tabela 8 - Concentração em ppm de sódio nos solos.

Amostra	Na <sup>+</sup> (ppm)	K <sup>+</sup> (ppm)	
Solo 1	805	191,59	
Solo 2	621	191,59	

Fonte: AUTORA, 2017.

As concentrações de sódio e de potássio nas amostras *Beads* e *Gly-Beads* estão representadas na tabela 9.

Tabela 9 - Concentração em ppm de sódio e potássio em 1g de amostra.

Amostra	Na <sup>+</sup> (ppm)	K <sup>+</sup> (ppm)		
Beads	7495	58,65		
Gly-Beads	7130	39,1		

Fonte: AUTORA, 2017.

Tabela 10 - Valores de pH para as amostras de solo, solos contendo os *beads* e solos contendo o *powder* 2.

Amostra	pН
Solo 1	6,47
Solo 2	6,97
Solo 1 + Beads	6,36
Solo 2 + Beads	6,56
Solo 1 + Powder 2	5,98
Solo 2 + Powder 2	6,04

Fonte: AUTORA, 2017.

Os valores de pH dos solos após os materiais serem adicionados, diminuíram, deixando-o levemente ácido, principalmente após adicionar o *powder* 2 que contém glifosato (pH = 4,5).

Tabela 11 - Médias das concentrações de sódio, potássio e cálcio no lixiviado e variações de pH e condutividade no lixiviado.

Código da amostra	Na <sup>+</sup> (ppm)	K <sup>+</sup> (ppm)	Ca <sup>+2</sup> (ppm)	pH (variação)	Condutividade (dS/m) (variação)
C1	770,5	166	5080	7,05 - 7,68	0,71 - 1,94
C2	563,5	165	5020	7,30 - 7,50	0,55-2,24
VS1	816,5	185	5740	7,34 – 7,74	1,10 – 1,62
VS2	350,8	182	5340	7,50 – 8,03	0.81 - 1.06
VSG1	701,5	182	4720	7,41 – 7,61	0,76 – 1,49
VSG2	512	195	12540	7,40 – 7,64	0,86 - 1,85

Fonte: AUTORA, 2017.

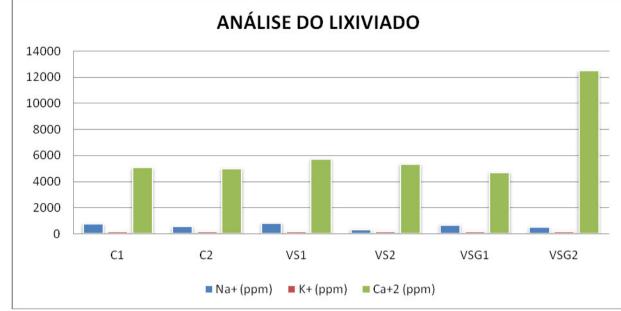


Gráfico 1 - Aplicações x Médias de contrações de Na, K e Ca no lixiviado.

Fonte: AUTORA, 2017.

O potencial hidrogênio iônico mostrou uma pequena variação, ficando com valores levemente alcalinos, isso pode ter relação com a quantidade de cálcio presente nos solos, pois regiões ricas em calcário possuem solo alcalino (MUNDO EDUCAÇÃO, 2017)

A concentração de potássio não varia muito entre as amostras, apenas nos controles o teor dele é menor. A concentração um pouco maior nos vasos que possuem VS1, VS2, VSG1 e VSG2, pode ser advinda dos materiais com vermiculita adicionados a esses vasos.

#### 5.4 Delineamento experimental e análises estatísticas

Nas aplicações, apenas o valor de pH foi significativo a 5%. Entre os blocos, apenas a concentração de sódio foi significativa a 5%. Para os solos, a concentração de sódio foi significativa a 1%. E para as interações "Aplicações\*Solos, apenas a concentração de cálcio foi significativa a 5%.

Tabela 12 – Resumo da ANOVA com os valores do F calculado para as variáveis.

FONTES DE VARIAÇÃO	GL	Na	K	Ca	pН	CE
Aplicações	2	0,881 <sup>ns</sup>	2,144 <sup>ns</sup>	2,983 <sup>ns</sup>	5,375*	0,563 <sup>ns</sup>
Blocos	3	3,417*	$2,363^{ns}$	$2,191^{ns}$	$2,213^{ns}$	$1,071^{\text{ns}}$
Solos	1	29,461**	$0,096^{\text{ns}}$	$3,351^{ns}$	$3,689^{ns}$	$0,336^{ns}$
Aplicações*Solos	2	$2,840^{\text{ns}}$	$0,274^{\text{ns}}$	4,515*	$1,924^{ns}$	$0,610^{\text{ns}}$
CV (%)		20,96	12,88	21,52 <sup>t</sup>	2,2	38,86

GL = Graus de liberdade; CV = Coeficiente de variação; ns = não significativo; \* significativo a 5%; \*\* significativo a 1%; t = variável transformada por  $y' = \sqrt{y}$ 

Em relação aos solos, apenas as concentrações de sódio se diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. As concentrações de potássio, índices de pH

e valores de condutividade, não diferem entre si.

Tabela 13- Teste de comparação de médias.

Solos	Na	K	рН	CE
		ppm		dS/m
Solo 1	762,83 a	177,92 a	7,44 a	1,28 a
Solo 2	475,33 b	180,83 a	7,56 a	1,17 a

Médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Para as aplicações, apenas os valores de pH de C e VS diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. As concentrações de potássio, sódio e valores de condutividade, não diferem entre si.

Tabela 14 - Desdobramento para as variáveis Na, K, pH e condutividade.

Aplicações	Na	K	рН	CE
		ppm		dS/m
С	667,00 a	165,88 a	7,37 b	1,34 a
VS	583,63 a	183,63 a	7,64 a	1,09 a
VSG	606,63 a	188,63 a	7,50ab	1,24 a

Médias seguida da mesma letra minúscula nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Na tabela15, pode ser percebido que para a aplicação de VSG em solo 1 e em solo 2, a concentração de cálcio se difere dos outros valores.

Tabela 15 - Desdobramento para a variável cálcio.

Aplicação/	Solo 1	Solo 2
Solo	pp	om
С	5080,0 Aa	5020,0 Ba
VS	5740,0 Aa	5340,0 Ba
VSG	4720,0 Ab	12540,0 Aa

Médias seguida da mesma letra minúscula entre colunas e maiúsculas entre linhas não difere entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

#### 5.5 Fotos do experimento

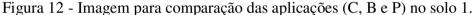
#### 5.5.1 Imagem mostrando o primeiro e último dia de experimento.

Figura 11 - Foto do primeiro e do último dia do experimento, com os códigos, mostrando distribuição dos vasos.



Fonte: AUTORA, 2017. (A) Foto do primeiro dia de experimento, (B) Foto do último dia de experimento, (C1) Controle em solo 1, (C2) Controle em solo 2, (B1) Aplicação de *beads* no solo 1, (B2) Aplicação de *beads* no solo 2, (P1) Aplicação de *powder* 2 no solo 1 e (P2) Aplicação de *powder* 2 no solo 2.

# 5.5.2 Imagens para a comparação das aplicações (controle, vermiculita sódica e vermiculita sódica com glifosato) no mesmo solo, fotografadas no final do experimento.





Fonte: AUTORA, 2017. C1 (Controle solo 1), B1 (aplicação de *beads* no solo 1) e P1 (aplicação de *powder* 2 no solo 1)

A figura 12 mostra que a aplicação dos *beads* não apresenta nenhum efeito visível para o solo 1, já a aplicação do *powder* 2, obteve grande eficácia para a degradação da planta infestante.



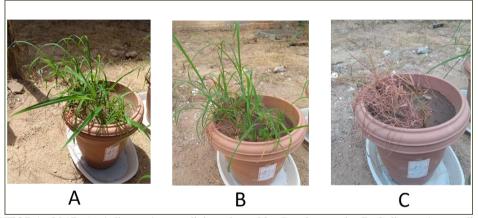
Figura 13 - Imagem para comparação das aplicações (C, B e P) no solo 2.

Fonte: AUTORA, 2017. C2 (Controle solo 2), B2 (aplicação de *beads* no solo 2) e P2 (aplicação de *powder* 2 no solo 2)

A figura 13 mostra que a aplicação dos *beads* apresentou efeito visível para dois vasos situados no terceiro e quarto bloco, respectivamente, a planta aparenta está desidratada, efeito da alta concentração de sódio presente no solo. A aplicação do *powder* 2, obteve grande eficácia para a degradação da planta infestante.

#### 5.5.3 Fotos comparando os três modos de aplicação envolvendo glifosato.

Figura 14- Fotos retiradas após aplicação de cada material com glifosato.



Fonte: AUTORA, 2017. A: 4 dias após ter adicionado o *Gly -Beads* no solo. B: 2 dias após ter adicionado o *Powder* 1 nas folhas. C: 7 dias após ter adicionado o *Powder* 2 nas folhas (último dia de experimento).

Na figura 14 é notável a pouca eficiência das aplicações de *Gly-Beads* e *Powder* 1, após a reformulação do material contendo glifosato, foi originado o *Powder* 2, obtendo a eficiência desejada.

#### 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos a partir da difração de raios-x e da técnica de FT-IR, indicaram uma modificação química na vermiculita, mostrando que o sódio foi incorporado na estrutura do mineral. Os resultados de FT-IR possibilitaram a proposição de uma estrutura onde o glifosato interage com a vermiculita sódica.

Os tratamentos estatísticos dos valores das variáveis Na, K, Ca, pH e condutividade feitos a partir da análise do lixiviado, indicaram significância nos valores de pH entre as aplicações e mostraram-se significativos para os valores de concentração de sódio entre os solos. Nas interações "aplicações\*solos", houve significância apenas nos valores de concentração de cálcio.

Com base nas fotografias do último dia de experimento, pode-se concluir que a aplicação dos *beads* não obteve o resultado esperado, na maioria dos vasos, quando comparados aqueles que serviram de controle, podendo significar que o material produzido não tem a capacidade de liberar para o meio, o sódio adsorvido no mesmo. A aplicação de *powder* 2 visivelmente obteve êxito em seu papel de defensivo agrícola, controlando as plantas infestantes presentes nos vasos em que foi aplicado.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M.R.M.P. E NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. , **Química Nova**, **2002**, 25(6B): p. 1145-1154.

AMARANTE JR., O.P., DOS SANTOS, T.C.R., BRITO, N.M., RIBEIRO, M.L. Glifosato: Propriedades, toxicidade, usos e legislação, **Quim. Nova** 25 (2002) 589 – 593.

AMBIENTE LEGAL. Disponível em: < <a href="http://www.ambientelegal.com.br/brasil-campeao-no-uso-de-agrotoxicos/">http://www.ambientelegal.com.br/brasil-campeao-no-uso-de-agrotoxicos/</a> > Acesso em: 18 out. 2017.

AZEVEDO, J. R; SIZILIO, R.H; BRITO, M.B; COSTA, A.M.B; SERAFINI, M.R.; ARAÚJO, A.A.S; SANTOS, M.R.V; LIRA, A.A.M; NUNES, R.S. Physical and chemical characterization insulin-loaded chitosan-TPP nanoparticles. **J Therm Anal Calorim**. v. 106, p. 685-689, 2011.

AZEVEDO, J.R.; SIZILIO, R.H.; BRITO, M.B.; COSTA, A.M.B.; SERAFINI, M.R.; ARAÚJO, A.A.S.; SANTOS, M.R.V.; LIRA, A.A.M.; NUNES, R.S. Caracterização físico-química de nanopartículas de quitosana-TPP contendo insulina. VII Congresso Brasileiro de análise Térmica e Calorimetria. Abril de 2010. São Paulo, Brasil.

BAO, HONGQIAN; LI, LIN; ZHANG, HONGBIN. Influence of cetyltrimethylammonium bromide on physicochemical properties and microstructures of chitosan—TPP nanoparticles in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 328, p. 270-277, 2008.

BARJA, B.C., Dos Santos Afonso, M., Aminomethylphosphonic acid and glyphosate adsorption onto goethite: a comparative study, **Eviron. Sci. Technol**. 39 (2005) 585 – 592.

BOLOGNESI, C., BONATTI, S., DEGAN, P., GALLERANI, E., PELUSO, M., RABBONI, R, ROGGIERI, P., ABBONDANDOLO, A. Genotoxic activity of glyphosate and its technical formulation Roundup, J. Agric. **Food Chem**. 45 (1997) 1957 – 1962.

BOONLERTNIRUN, S; BOONRAUNG, C; SUVANASARA, R. 2008. *Journal of Metals, Materials and Minerals* 18: 47-52.

CARLISLE, S.M., TREVORS, J.T., Glyphosate in the environment, **Water Air Soil Pollut** 39 (1988) 409-420.

CONSELHO NACIONAL DE SEGURANÇA ALIMENTAR E NUTRICIONAL. A Segurança Alimentar e Nutricional e o Direito Humano à Alimentação Adequada no Brasil: indicadores e monitoramento da constituição de 1988 aos dias atuais. Brasília, DF. Novembro de 2010. 284 páginas.

DE MARIA, N., BECERRIL, J.M., GARCIA – PLAZAOLA, J.I., HERNANDEZ, A., DE FELIPE, M.R., FERNANDEZ- PASCUAL, M. New insights onglyphosate mode of action in nodular metabolism: role of shikimate accumulation, J. Agric. **Food Chem**. 54 (2006) 2621-2628.

DEL REY-PEREZ-CABALLERO, F.J. E PONCELET, G. *Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization,* **Microporous and Mesoporous Materials**, **2000**, 37(3): p. 313-327.

DILL, G.M., Glyphosate resistant crops: history, status and future, **Pest Mang Sci** 61 (2005) 219–224.

EBC. Disponível em: < <a href="http://www.ebc.com.br/noticias/saude/2015/07/brasil-e-lider-mundial-em-consumo-de-agrotoxicos">http://www.ebc.com.br/noticias/saude/2015/07/brasil-e-lider-mundial-em-consumo-de-agrotoxicos</a>. > Acesso em: 18 out. 2017.

FERNADES, M.V. DA S. Influência do lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono. 2010. 126f. Tese (doutorado em química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2010.

GOMES, E.V.D.; VISCONTE, L.L.Y. E PACHECO, E.B.A.V. *Processo de organofilização de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio*, **Cerâmica, 2010**, 56: p. 44-48.

HILU, K.W.; de WET, J.M.J. Domestication of Eleusine coracana. **Economic Botany**, New York, v.30, p.199-208, 1976.

HUN-YU TSAI, CHIEN-CHIH CHIU, PING-CHIH LIN, SU-HWEI CHEN, SHIHJER HUANG, LI-FANG WANG. Antitumor Efficacy of Doxorubicin Released from Crosslinked Nanoparticulate Chondroitin Sulfate/Chitosan Polyelectrolyte Complexes. **Macromolecular Bioscience**, v. 11, n. 5, p. 680-688, 2011.

LAUS, Rogério; COSTA, Thiago G.; SZPOGANICZ, Bruno; FÁVERE, Valfredo T. Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v.183, p. 233-241, 2010.

LEE, L.J.; NGIM, J. A first report of glyphosate-resistant goosegrass (*Eleusine indica* (L) Gaertn) in Malaysia. **Pest Management Science**, v.56, n.1, p.36-339, 2000. Disponível em: <a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)15264998(200004)56:4%3C336::AIDPS123%3E3.0.CO;28/abstract;jsessionid=39920B5FAB877E7FA623A5FAB953FEC7.d03t04?deniedAccessCustomisedMessage=&userIsAuthenticated=false>. Acesso em: 05 jul. 2010.

LÓPES-LÉON, T.; CARVALHO, E.L.S., SEIJO, B., ORTEGA-VINUESA, J.L., BASTOS-GONZÁLEZ, D. Physicochemical characterization of chitosan nanoparticles: electrokinetic and stability behavior. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 344-351, 2005.

MATEJKA, V.; SUPOVÁ, M.; KLEMM, V.; RAFAJA, D.; VALÁSKOVÁ, M.; TOKARSKÝ, J.; LESKOVÁ, J. E PLEVOVÁ, E. *Vermiculite interlayer as a reactor for CdS ultrafine* particles preparation, **Microporous and Mesoporous Materials**, 2010, 129(1-2): p. 118-125.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Disponível em: < <a href="http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos">http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos</a> > Acesso em: 18 out. 2017.

MONTE, M.B.M.; FRANÇA, S.C.A.; UGARTE, J.F.O. E GRACIANO, F.P.R. *Comparação estática do fator de expansão de concentrados de vermiculita*, Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, Ministério da Ciência e Tecnologia, Serviço de Desenvolvimento de Novos Produtos Minerais - SDPM, Coordenação de Inovação Tecnológica - CTEC, Comunicação Técnica elaborada para o Anais de Evento XXENTMME/2004, Florianópolis-SC, **2004**, 1: p. 201 - 208.

MUIAMBO, H.F.; FOCKE, W.W.; ATANASOVA, M.; DER WESTHUIZEN, I.V. E TIEDT, L.R. *Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite*, **Applied Clay Science**, 2010, In Press, Corrected Proof.

MUNDO EDUCAÇÃO. Disponível em: <

http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/solo-fertil-influencia-ph.htm > Acesso em: 05 dez. 2017.

MUÑOZ, L.S. E CASTELLÓ, J.B.C. *Materias Primas y Aditivos Cerámicos*, 1a., **Enciclopedia Cerámica**, Vol. 2 **2003**: Ed. Editora Faenza Ibérica S.I.

ODUORI, C.O. Small millets production and research in Kenya. In: RILEY, K.W.; GUPTA, S.C.; SEETHARAM, A.; MUSHONGA, J.N. Advances in small millets. **New York: International Science**, 1994. p.67-73.

OHTA, K; ATARASHI, H; SHIMATANI, Y; MATSUMOTO, S; ASAO, T; HOSOKI, T. 2000. Effect of chitosan with or without nitrogen treatments on seedling growth in *Eustoma* grandiflorum. *Journal of the Japanese Society for Horticultural Science* 69, n.1: 63-65.

PITELLI, R. A., em GALLI, A.J., MONTESUMA, M.C., Alguns Aspectos da Utilização do Herbicida Glifosato na Agricultura, ACADCOM Gráfica e Editora (2005).

RADOSEVICH, S.R. et al. Plant-plant associations. In: RADOSEVICH, S.R.; et al. **Ecology of weeds and invasive plants**: relationship to agriculture and natural resource management. 3.ed. **New Jersey: John Wiley & Sons**, 1997. 454p.

RANGEL, C. F.; ROSA, A. C. S.; SARCINELLI, P. N. Uso de Defensivos agrícolas e suas implicações na exposição ocupacional e contaminação ambiental. Cad. Saúde Colet., Rio de Janeiro, 19 (4): 435-42-435. 2011. Acesso em: 21 mai. 2013.

ROLIM, J.C. Avaliação do desempenho de aluminossilicatos na estabilização de macronutrientes e na mitigação dos danos da salinização durante a irrigação. 2017. 171f. Tese (doutorado em química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2017.

SPIN-NETO, RUBENS; PAVONE, CHAÍNE; FREITAS, RUBENS MORENO DE; MARCANTONIO, ROSEMARY ADRIANA CHIÉRICI; MARCANTONIO-JÚNIOR, ELCIO. Biomateriais à base de quitosana com aplicação médica e odontológica: revisão de literatura. **Revista de Odontologia da UNESP**, v. 37, n. 2, p. 155-161, 2008.

TIYABOONCHAI, Waree. Chitosan Nanoparticles: A Promising System for Drug Delivery. **Naresuan University Journal**, v. 11, n. 3, p. 51-56, 2003.

UGARTE, J.F.O., SAMPAIO, J.A. E FRANÇA, S.C.A. *Materiais Industriais - Vermiculita - Cap. 32*, **CETEM - Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia**, **2005**, Rio de Janeiro p. 667-694.

ZHANG, K.; XU, J.; WANG, K.Y.; CHENG, L.; WANG, J. E LIU, B. *Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification*, **Polymer Degradation and Stability**, **2009**, 94(12): p. 2121-2127.

#### Anexo I – Perfil hidráulico do solo 1

Figura 15: Perfil hidráulico do solo

#### ANEXO I - Perfil hidráulico do solo

DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL - Descrito e coletado em

trincheira

LITOLOGIA – Sedimentos areno-argilosos.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Formação Barreiras

CRONOLOGIA - Terciário / Quaternário

MATERIAL ORIGINÁRIO – Sedimentos da Formação Barreiras.

PEDREGOSIDADE – Não pedregosa.

ROCHOSIDADE – Não rochosa.

RELEVO LOCAL - Plano.

RELEVO REGIONAL – Suave Ondulado.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Moderada.

USO ATUAL – CLIMA – BSw'h', da classificação de Köppen.

Perfil hidráulico do solo por horizontes

extrema	11.11.1.				Amostras			
	Unidade -	hor 1	hor 2	hor 3	hor 4	hor 5	hor 6	hor 7
СО	g kg <sup>-1</sup>	29,350	10,651	10,192	9,738	6,626	4,269	3,715
MO	g kg <sup>-1</sup>	50,481	18,320	17,529	16,749	11,396	7,342	6,391
Ca*	cmolc/kg	3,000	2,000	1,400	1,400	2,200	1,600	1,800
Mg*	cmolc/kg	4,400	3,800	2,800	3,200	2,000	3,800	3,000
K*	cmolc/kg	0,363	0,215	0,235	0,302	0,389	0,404	0,174
Na*	cmolc/kg	0,365	0,374	0,357	0,426	0,409	0,426	0,461
Al*	cmolc/kg	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200
H*	cmolc/kg	4,000	3,200	2,800	2,800	3,000	2,600	2,600
Soma de Bases		8,128	6,389	4,792	5,328	4,997	6,230	5,435
CTC	meq/100g	12,328	9,789	7,792	8,328	8,197	9,030	8,235
Saturação por base	%	65,932	65,266	61,498	63,976	60,963	68,993	65,998
Passimilável	mg/ kg	0,423	0,296	0,190	0,170	0,005	0,000	0,000

<sup>\*</sup> cátions trocáveis

Fonte: Rolim, 2017.

### Anexo II – Descrição morfológica do solo 1

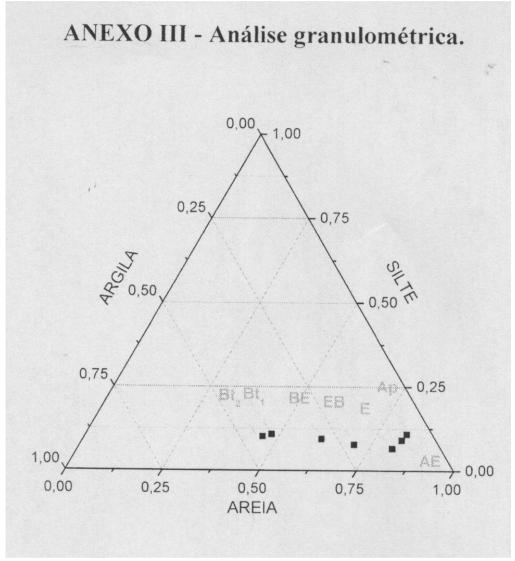
Figura 16: Descrição morfológica do solo 1.

	ANEXO II - Descrição morfológica
Ap	0-8cm, fraca média a grande granular; macio, solto, não plástica e não pegajosa; transição plana e clara.
AE	8-15 cm, fraca média a grande granular e fraca média blocos subangulares; macio, muito friável, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
E	15-32 cm, fraca a moderada média a grande blocos subangulares; ligeiramente duro, muito friável, não plástica plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
EB	32-62 cm, moderada média a grande blocos subangulares; ligeiramente duro, muito friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e gradual.
BE	62-96cm, moderada a forte média a grande blocos subangulares; duro, muito friável, plástica e pegajosa; transição ondulada e clara.
Bt <sub>1</sub>	96- 145cm, maciça com tendência a formação forte blocos subangulares; extremamente duro, friável a firme, plástica e pegajosa; transição irregular e gradual.
Bt <sub>2</sub>	145-190cm+, moderada a forte grande blocos subangulares; muito duro a extremamente duro, friável, plástica e pegajosa.
RAÍZES	Muitas finas e médias no horizonte Ap comuns finas em AE
OBS. 1	Horizonte Bt <sub>1</sub> apresenta caráter coeso.
OBS. 2	Horizontes Bt <sub>1</sub> e Bt <sub>2</sub> apresentam mosqueados médios comuns difusos.

Fonte: Rolim, 2017.

### Anexo III – Análise granulométrica do solo 1

Figura 17: Análise granulométrica do solo 1.



Fonte: Rolim, 2017.