

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Giovanna Borges Pinheiro Fraga

Caracterização físico-química e pré-avaliação agronômica de complexos derivados do
glifosato e micronutrientes metálicos

Uberaba

2023

Giovanna Borges Pinheiro Fraga

Caracterização físico-química e pré-avaliação agrônômica de complexos derivados do glifosato e micronutrientes metálicos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, área de concentração – Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Ivo da Silva Maia
Coorientadora: Profa. Dra. Carla Regina Costa

Uberaba

2023

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

F87c	<p>Fraga, Giovanna Borges Pinheiro Caracterização físico-química e pré-avaliação agronômica de complexos derivados do herbicida glifosato e micronutrientes metálicos / Giovanna Borges Pinheiro Fraga. -- 2023. 72 p. : il., tab.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2023 Orientador: Prof. Dr. Pedro Ivo da Silva Maia Coorientadora: Profa. Dra. Carla Regina Costa</p> <p>1. Herbicidas. 2. Agroquímicos. 3. Agricultura sustentável. 4. Fenômenos químicos. 5. Pulverização. 6. Micronutrientes. 7. Metais. 8. Complexos de coordenação. 9. Soja – Cultivo. I. Maia, Pedro Ivo da Silva. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU 661.162.2:633.34</p>
------	---

GIOVANNA BORGES PINHEIRO FRAGA**Avaliação físico-química e agrônômica de complexos derivados de fitossanitários orgânicos e micronutrientes metálicos.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração - Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Uberaba-MG, 18 de maio de 2023

Banca Examinadora:

Professor Dr. Pedro Ivo da Silva Maia - Orientador
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Professor Dr. Rone Batista
Universidade Estadual do Norte do Paraná

Professor Dr. Hudson Wallace Pereira de Carvalho
Universidade de São Paulo



Documento assinado eletronicamente por **PEDRO IVO DA SILVA MAIA**, Professor do Magistério Superior, em 16/06/2023, às 15:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **Hudson Wallace Pereira de Carvalho**, Usuário Externo, em 19/06/2023, às 14:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rone Batista de Oliveira**, Usuário Externo, em 29/06/2023, às 07:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1021461** e o código CRC **C4B95E3A**.

GIOVANNA BORGES PINHEIRO FRAGA

Caracterização físico-química e pré-avaliação agrônômica de complexos derivados do
glifosato e micronutrientes metálicos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, área de concentração Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais.

_____ de _____ de _____.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Hudson Carvalho
Universidade de São Paulo – USP

Prof. Dr. Pedro Ivo da Silva Maia
Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM

Prof. Dr. Rone Batista
Universidade Estadual do Norte do Paraná – UENP

Dedico à minha filha, Heloísa Pinheiro Fraga, razão da minha força, alegria e empenho, pois acredito que o conhecimento é indispensável e revolucionário na vida de uma pessoa, e gostaria que todo o esforço destinado à elaboração desse trabalho seja mais uma inspiração para ela, que ainda é tão pequena e tem uma vida inteira e transformadora pela frente. Nunca deixe de aprender e aproveitar as oportunidades que a vida lhe dará.

AGRADECIMENTOS

A Deus, sob tudo e qualquer coisa, por me permitir receber tanta saúde, amor e estar cercada de pessoas que contribuíram para meu fortalecimento intelectual, pessoal e profissional, possibilitando minha chegada até aqui, abençoando-me em todos os passos, mantendo-me lúcida durante o processo, guiando o desenvolvimento desse trabalho pelo caminho do bem.

Ao meu marido Eusímio, meu grande amor e um incentivador da educação, que esteve disposto a compartilhar da sua experiência acadêmica e vivência com pesquisa, pela harmonia, paciência e valiosas correções sugeridas. Não existem palavras que expressem meu sentimento de gratidão por sua presença nessa jornada comigo, por me encorajar e me incentivar a ser melhor.

À minha filha Heloísa, minha grande surpresa e meu maior projeto de vida, por ser maravilhosa e contribuir para minha formação enquanto ser humano mais paciente, mostrando para mim o quão forte eu posso ser, além de ser meu principal motivo de entusiasmo para a vida e me proporcionar um amor que, de tão lindo, é imensurável e inexplicável, sendo um combustível que me impulsionou em momentos de incapacidade.

Aos meus pais, Fátima e Roberto, que são meu porto seguro, me deram o melhor quanto à educação, ensinando que o crescimento profissional acontece por meio de estudo e bons comportamentos, me ensinaram a arte da resiliência para superar as dificuldades nesta caminhada, contribuindo para a construção de tudo que sou até hoje. Demonstraram interesse e participaram em todos os passos desse curso.

Ao meu irmão, Luciano, que é um grande exemplo de inteligência, dedicação e companheirismo, sempre presente para me auxiliar no que fosse preciso.

Ao meu cunhado, Diego Fraga, e minha cunhada, Mariana, pessoas que são um presente em minha vida, conselheiras para todo momento, por estarem dispostos a ouvir e auxiliar, mesmo que de forma singela, colaborando com o desenrolar desse trabalho.

À minha família, a quem tenho muita consideração e respeito, por me permitir estar aqui e vivenciar esse momento.

À minha sogra, Irani, que esteve disposta a me ouvir, apoiando toda a trajetória.

Ao meu orientador, Professor Dr. Pedro Ivo, por quem tenho muito respeito e admiração, pela orientação, amizade, confiança e a serenidade com que conduziu minha trajetória durante o mestrado. Tornou possível a realização desse trabalho que foi tão importante e desafiador para mim, além de proporcionar um ambiente favorável para a troca de

conhecimento no desenrolar desse curso, contribuindo para o melhor aproveitamento da pós-graduação. Teve significativa contribuição para minha formação enquanto pesquisadora e no aprimoramento da minha postura técnica.

À minha coorientadora, Professora Dra. Carla Regina Costa, uma excelente profissional, dinâmica, envolvida, de uma inteligência admirável, grande mentora para mim, que teve importante participação em minha formação acadêmica durante o curso de Licenciatura em Química na UFTM, por aceitar me coorientar, contribuindo na condução desse trabalho e colaborando na execução de atividades que foram tão necessárias para o bom andamento e conclusão dessa pesquisa.

À Ubyfol, empresa da qual faço parte e que despertou em mim o interesse pelo tema dessa pesquisa, por me permitir a condução dos estudos realizados. À diretoria de marketing e P&D da Ubyfol e, especialmente ao diretor Carlos Landerdahl que acreditou nesse trabalho e me permitiu conduzi-lo, ao engenheiro agrônomo e pesquisador da estação de pesquisa onde foi realizada aplicação desse trabalho, Matheus Ferreira do departamento de P&D da Ubyfol, que foi o responsável por conduzir os testes para avaliação do desempenho agrônômico bem como direcionamentos dos protocolos à campo, pela disposição em auxiliar no que fosse preciso para o entendimento do que se propôs a aplicação prática desse trabalho. À equipe de P&D químico, por realizar um trabalho de excelência mesmo com minha ausência em alguns momentos.

Não posso deixar de agradecer as oportunidades que me foram oferecidas na FMC, empresa que teve grande contribuição em minha carreira na área de química analítica instrumental e no *know-how* do desenvolvimento de formulações fitossanitárias. Agradeço em especial aos meus colegas Fernanda Ramos, Roberta Godoy, Antônio Lima, Thaís Gorzalka, Kelly Klock, Eliane Fernandes, Márcio Bezerra, Rodrigo Marques por me apresentarem os desafios envolvidos na pesquisa e desenvolvimento de fitossanitários, bem como no respectivo controle de qualidade dos mesmos.

Aos meus colegas da indústria química, Lucelena Cardoso, Luis Pizato, Thiago de Oliveira, Jair Sunega e Fabíola Peixoto que tiveram relevante contribuição técnica para condução desse trabalho.

À professora Me. Dirce Sofia, da Universidade de Uberaba, que proporcionou minha primeira experiência acadêmica em projeto de pesquisa, pela contribuição na elaboração de textos acadêmicos.

Ao professor Dr. Luís Antônio, da UFTM, que com toda humildade e conhecimento técnico, me inspirou a ser uma profissional com atuação mais humana.

Aos membros da banca, Dr. Rone Batista, Dr. Hudson Carvalho e Dr. Pedro Ivo, pela participação na avaliação desse trabalho.

Às minhas funcionárias, Zefinha e Maria Lúcia, pessoas maravilhosas, que cuidaram dos afazeres domésticos, me proporcionando tempo para dedicação nesse trabalho.

À minha madrinha, Luíza Maria, que sempre apoiou e incentivou o meu desenvolvimento escolar, desde quando ainda era criança.

À minha amiga, Camila Batista, um ser humano de personalidade forte, que esteve presente em momentos de alegria e descontração, contribuindo para uma atmosfera tranquila e favorável para a fluidez desse trabalho.

Aos colegas do programa PPGCTM, em especial, a Iara, Gabriella, Viviane, Pedro, Pamela, Andreza pelo auxílio nos momentos de incerteza e dificuldade técnica, por toda a troca de informações e ajuda durante a realização do curso de mestrado.

Aos funcionários do programa PPGCTM, especialmente os técnicos do laboratório Lorraine, Diógenes, Arthur e Wilson, pelo auxílio nas comunicações e por facilitarem a interface com as questões burocráticas da universidade, principalmente durante o período de pandemia.

Aos docentes envolvidos no Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais da UFTM, por transmitirem seus conhecimentos e permitirem minha evolução enquanto discente e pesquisadora;

Às pessoas com quem convivi e conheci durante o período de andamento do mestrado, pelo aprendizado proporcionado e pela troca de experiência;

À CAPES pelo apoio ao programa;

À FAPEMIG e ao CNPQ pelo suporte financeiro;

A todos, o meu muito obrigado!

“O guerreiro da luz aprendeu que Deus usa a solidão para ensinar a convivência. Usa a raiva para mostrar o infinito valor da paz. Usa o tédio para ressaltar a importância da aventura e do abandono. Deus usa o silêncio para ensinar sobre a responsabilidade das palavras. Usa o cansaço para que se possa compreender o valor do despertar. Usa a doença para ressaltar a benção da saúde. Deus usa o fogo para ensinar sobre a água. Usa a terra para que se compreenda o valor do ar. Usa a morte para mostrar a importância da vida.”

(Paulo Coelho, Manual do Guerreiro da Luz)

RESUMO

A associação de produtos fitossanitários com micronutrientes metálicos provenientes de fertilizantes foliares tem sido cada vez mais frequente para pulverização em lavouras visando o desenvolvimento de sistemas de produção agrícola sustentáveis. Essa prática é justificada, principalmente, pelo ganho operacional, redução de custo de aplicação e otimização das pulverizações agrícolas. Com o objetivo de trazer melhorias para essa área de pesquisa, este trabalho visou a síntese e caracterização de complexos do herbicida glifosato (H_3gli) com os micronutrientes (Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}), a preparação de formulações a partir desses produtos e a avaliação da eficácia agrônômica dos potenciais protótipos. As reações entre o glifosato e os precursores metálicos $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$ e $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ foram realizadas na proporção 2:1 (ligante:metal) em meio hidroalcoólico na presença de uma base forte resultando em sólidos incolores para o manganês e o zinco, e azul para o cobre. As análises físico-químicas dos produtos resultantes das reações mostraram que o glifosato é capaz de formar quelatos com os micronutrientes Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} . A análise por espectroscopia vibracional mostrou que houve deslocamento de bandas características do glifosato após a coordenação, especialmente, as bandas relativas ao $\nu_{as}(CO_2)$ e $\nu_s(PO_3)$, mostrando que ocorreu a complexação com casos. Com a análise do espectro de massas, por *electrospray* em modo positivo, para o complexo de cobre foi possível confirmar a proposta estrutural para a molécula $[Cu(H_2gli)_2]$ através da presença do íon molecular m/z em 437,2356 atribuído à $[M+K]^+$ (calc. 437,9157), além de observar a fragmentação da molécula através da perda de fragmentos de OH^- . Foram realizados cálculos teóricos para melhor compreender o modo de coordenação do ligante no complexo $[Mn(H_2gli)_2]$, onde verificou-se que a deprotonação do grupo carboxílico forma a espécie mais estável. A determinação dos K_{PS} dos complexos $[Mn(H_2gli)_2]$, $[Cu(H_2gli)_2]$ e $[Zn(H_2gli)_2]$ mostrou que o primeiro apresentou maior solubilidade em água. Para o desenvolvimento de um protótipo aplicável, adotou-se o modelo de formulação *built-in* com o uso do surfactante alquilpoliglucosídeo, obtendo-se um produto com estabilidade satisfatória contendo o complexo de $[Mn(H_2gli)_2]$. Os resultados da pré-avaliação agrônômica para o protótipo de formulação contendo o glifosato complexado com manganês resultaram na manutenção das propriedades herbicidas do glifosato e, conseqüentemente, da produtividade, além de mostrarem um aumento significativo do teor de clorofila e número de vagens por planta de soja. Palavras-chave: Glifosato; mistura em tanque; pulverização agrícola; micronutrientes metálicos; compostos de coordenação; aplicação agrônômica cultivar soja.

ABSTRACT

The association of phytosanitary products with metallic micronutrients from foliar fertilizers has been increasingly frequent for spraying crops aiming at the development of agricultural production systems. This practice is mainly justified by the operational gain, reduction of application costs and optimization of agricultural spraying. With the objective of bringing improvements to this area of research, this work aimed at the synthesis and characterization of the herbicide glyphosate (H_3Gly) with the micronutrients (Cu^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+}), the preparation of formulations from these products and the evaluation of the agronomic effectiveness of potential prototype. The reactions between glyphosate and the metallic precursors $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ were carried out in 2:1 ratio (brinder:metal) in hydroalcoholic medium in the presence of a Strong base produced in colorless solids for manganese and zinc, and blue copper. The physical-chemical analyzes of the products resulting from the reactions received show that glyphosate is able to form chelates with the micronutrients Cu, Mn and Zn. The analysis by vibrational spectroscopy showed that there was displacement of characteristic bands of glyphosate after coordination, especially as bands related to $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ and $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$, showing that there was a complexation with cases. With the analysis of the mass spectrum, by electrospray in positive mode, for the copper complex, it was possible to confirm the structural proposal for the molecule $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gly})_2]$ through the presence of the molecular ion m/z at 437.2356 attributed to $[\text{M}+\text{K}]^+$ (calc. 437.9157), in addition to observing the fragmentation of the molecule through the loss of OH^- fragments. Theoretical calculations were performed to better understand the mode of coordination of the ligand in the $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gly})_2]$ complex, where it was verified that the deprotonation of the carboxylic group forms the most stable species. The determination of the KPS of the complexes $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gly})_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gly})_2]$ and $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{gly})_2]$ showed that the former presented greater solubility in water. For the development of an applicable prototype, the built-in formulation model was adopted with the use of alkylpolyglucoside surfactant, obtaining a product with satisfactory stability containing the $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gly})_2]$ complex. The results of the agronomic pre-evaluation for the formulation prototype containing glyphosate complexed with manganese resulted in the maintenance of the herbicidal properties of glyphosate and, consequently, the productivity, in addition to showing a significant increase in the chlorophyll content and number of pods per plant of soy.

Keywords: Glyphosate; tank mix; agricultural spraying; metallic micronutrients; coordination compounds; agronomic application to cultivate soybeans.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Consumo de fitossanitários e afins no Brasil entre 2000 e 2018.	19
Figura 2. Estrutura química de complexos de ditiocarbamatos utilizados como fungicidas: (a) Zineb, (b) Maneb e (c) Mancozeb.	24
Figura 3. Fórmula estrutural do glifosato.	25
Figura 4. Fórmula estrutural do glifosato sal de isopropilamina (a), glifosato sal de potássio (b), glifosato sal de dimetilamina (c) e glifosato sal de amônio (d).	26
Figura 5. Equilíbrios e constantes de dissociação do glifosato.	30
Figura 6. Espectro de absorção na região do infravermelho para o glifosato livre.	39
Figura 7. Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$	40
Figura 8. Espectros de infravermelho para o glifosato livre (preto), precipitado da reação entre glifosato e manganês em meio aquoso (vermelho) e para o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ (azul). ...	40
Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$	41
Figura 10. Espectro absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$	41
Figura 11. Espectro de massas do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$	43
Figura 12. Proposta de fragmentação do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$	43
Figura 13. Curva de calibração para o Cu^{2+} (a), Mn^{2+} (b) e Zn^{2+} (c), respectivamente.	47

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntese dos complexos derivados do glifosato (M = Mn, Zn e Cu).....	38
Esquema 2. Reação de dissociação dos complexos derivados do glifosato (M = Cu, Mn e Zn).	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades comercializadas de princípios ativos de fitossanitários no Brasil, entre os anos de 2014 e 2021 total e percentual de vendas de glifosato em relação ao total.	20
Tabela 2. Exemplos de fitossanitários. Em azul são destacados átomos com 1 par de elétrons livres, em vermelho átomos com 2 e em verde átomos com 3 pares de elétrons livres.	23
Tabela 3. Classificação dos herbicidas conforme o mecanismo de ação.	27
Tabela 5. Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o glifosato e seus complexos de Mn^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}	42
Tabela 6. Estruturas moleculares propostas para o complexo $[Mn(H_2gli)_2]$	44
Tabela 7. Parâmetros termodinâmicos calculados para as estruturas dos complexos propostos.	45
Tabela 8. Resultados de solubilidade dos com complexos de glifosato.	47

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- APCI – ionização química à pressão atmosférica
- APPI – fotoionização à pressão atmosférica
- ATR – Attenuated Total Reflectance que em português é Refletância Total Atenuada
- CAS RN – Número identificador de substâncias químicas
- DFT – Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory*)
- DMSO – Dimetilsulfóxido
- DOU – Diário Oficial da União
- EBDC – etileno-bis-ditiocarbamato
- EPAMIG – Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais
- IES – Ionização por *eletrospray*
- f – banda de absorção no IV com intensidade forte
- fr – banda de absorção no IV com intensidade fraca
- FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura
- FAZU – Faculdades Associadas de Uberaba
- FUNDAGRI – Fundação Educacional para o Desenvolvimento das Ciências Agrárias
- IBAMA – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IN – Instrução Normativa
- INMET – Instituto Nacional de Meteorologia
- IV – Infravermelho
- IV-FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier
- K_{ps} – Constante do produto da solubilidade
- m – Banda de absorção no IV com intensidade média
- MALDI – Ionização e Dessorção a laser assistida por matriz
- MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
- NPK – Nitrogênio, fosforo e potássio
- PA – Padrão analítico
- RE – Resolução
- SIDRA – Sistema de Recuperação Automática
- UV-Vis – Região do ultravioleta-visível
- σ – Desvio padrão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 VISÃO GERAL DO USO DE FITOSSANITÁRIOS.....	18
2.1 FERTILIZANTES MINERAIS	20
2.2 INGREDIENTES ATIVOS COM POTENCIAL PARA ATUAR COMO LIGANTES ..	22
2.3 O GLIFOSATO	25
2.3.1 Relação do Glifosato com micronutrientes metálicos	29
3 OBJETIVOS.....	32
3.1 OBJETIVO GERAL.....	32
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
4 PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1 MATERIAIS	33
4.2 ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS	33
4.2.1 Testes preliminares de solubilidade.....	33
4.2.2 Ponto de fusão.....	33
4.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	34
4.2.4 Espectrometria de massas	34
4.2.5 Espectrometria de emissão óptica.....	34
4.2.6 Cálculos teóricos por DFT.....	35
4.3 DETERMINAÇÃO DO K_{ps}	35
4.4 SÍNTESES DOS COMPLEXOS.....	35
4.4.1 Síntese dos complexos contendo glifosato (H_3gli)	35
4.6 PRÉ-AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES AGRONÔMICAS DO COMPLEXO	36
5 RESULTADOS	38
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DERIVADOS DO GLIFOSATO	
38	
5.2 DETERMINAÇÃO DO K_{ps} DOS COMPLEXOS	46
6 CONCLUSÕES.....	49
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
APÊNDICE	59
APÊNDICE 1 – Sólidos resultantes da complexação de glifosato com cobre, zinco e manganês, respectivamente.	59
APÊNDICE 2 – Espectro de massas para o complexo de glifosato com cobre.....	59

1 INTRODUÇÃO

A denominação utilizada para descrever a classe dos produtos químicos utilizados como inseticidas, fungicidas e herbicidas é passível de interpretações distintas entre os órgãos fiscalizadores do Brasil e do mundo, usuários, bem como pelas próprias empresas produtoras desses produtos (REMBISCHEVSKI; CALDAS, 2018). O uso do nome agrotóxico é previsto na legislação Lei nº 7.802/1989, porém, são também utilizados agroquímicos, fitossanitários, defensivos agrícolas, praguicidas e pesticidas para referenciar-se a esses produtos (ALMEIDA *et al.*, 2018). Inclusive a definição do termo é debatida entre os parlamentares na câmara dos deputados do Brasil, existindo um projeto de Lei Nº3200/2015, que dentre outras propostas, prevê alterar a nomenclatura de agrotóxicos para produtos defensivos fitossanitários (ALMEIDA *et al.*, 2018).

Tendo em vista que a denominação agrotóxicos, prevista em lei para relacionar-se a esses produtos é questionável, dentre outros fatores, por não atingir o propósito previsto pela própria morfologia da palavra (“agro”: agrícola; “tóxicos”: perigosos), de evitar contaminação ocupacional contribuindo para o uso racional e seguro dos produtos, portanto, para esse trabalho será utilizada a descrição fitossanitários para referenciar-se ao grupo de produtos químicos com propriedades inseticidas, fungicidas e herbicidas.

O manuseio e posterior aplicação dos fitossanitários acontece, frequentemente, associado a outros produtos agroquímicos como fertilizantes e adjuvantes, pois essa combinação além de contribuir para a otimização operacional dos pulverizadores agrícolas, é fator que auxilia na redução de custos de produção agrícola (ANTUNIASSI; BOLLER, 2019). Assim, conhecer quais os ingredientes ativos dos fitossanitários possuem potencial para atuar como ligantes quando associados a micronutrientes metálicos, torna-se importante para entendimento dos fenômenos que podem ocorrer nos tanques de pulverização e obter a melhor estabilidade química das misturas de agroquímicos.

Diante do contexto apresentado, o presente trabalho consiste em associar a molécula do herbicida glifosato afim de obter um complexo metálico de herbicida. Considerando-se para isso o ingrediente ativo glifosato em sua forma *N*-(fosfometil) glicina, associado separadamente aos micronutrientes Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , para conseguir um produto único e estável com propriedade herbicida mantida para o glifosato e suporte nutricional conjunto.

2 VISÃO GERAL DO USO DE FITOSSANITÁRIOS

Os compostos fitossanitários são mundialmente utilizados para diminuir possíveis perdas de produtividade das culturas devido ao ataque de insetos, ocorrência de doenças e interferência de plantas daninhas (VIDAL, 2002; ANTUNIASSI, BOLLER, 2019). Estes produtos fitossanitários podem ser substâncias ou mistura de substâncias de natureza química ou biológica ou ainda organismos vivos destinados a prevenir, controlar, destruir ou repelir qualquer forma de agente patogênico, animal ou vegetal que seja nocivo às plantas úteis e a seus produtos (CEZIMBRA, 2004). Podem ser classificados em: I) inseticidas, produtos para controlar os insetos; II) fungicidas, produtos para controlar as doenças fúngicas; III) bactericidas, produtos para controlar doenças bacterianas; IV) formicidas, produtos para combater formigas; V) acaricidas, produtos para combater os ácaros; VI) moluscicidas, produtos para combater lesmas, caracóis e caramujos; VII) nematicidas, produtos para combater nematoides; VIII) raticidas, produtos para combater ratos e outros roedores; IX) carrapaticidas, produtos para controlar carrapatos; e X) herbicidas, produtos para controlar as ervas e outras plantas consideradas invasoras (CEZIMBRA, 2004).

No mercado agropecuário brasileiro, há várias atividades que contribuem para a economia, gerando empregos e uma sustentabilidade favorável para a economia brasileira, dando-se destaque para as culturas da cana de açúcar, soja, café e a fruticultura (GILIO; RENNÓ, 2018).

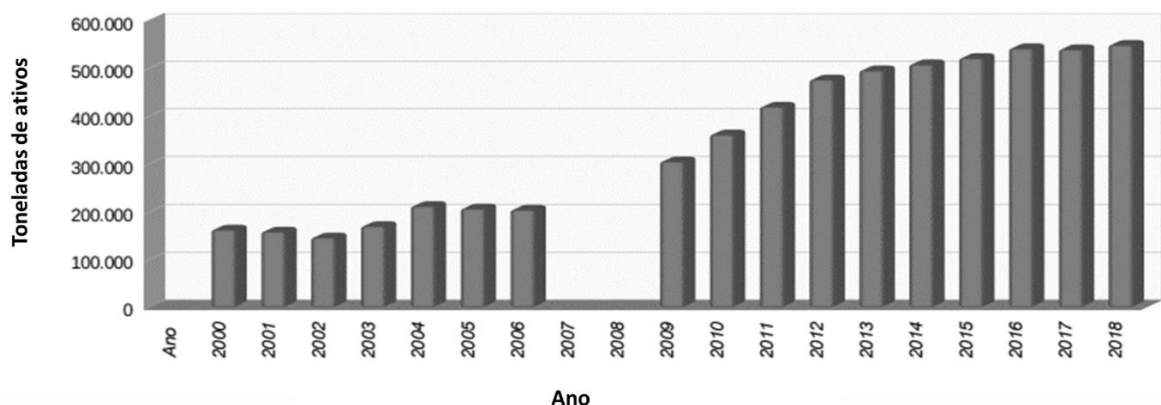
A Lei Federal nº 7.802 de 11 de julho de 1989 estabelece que os agroquímicos somente poderão ser comercializados, produzidos, manipulados, importados e exportados no território nacional se previamente registrados no órgão competente federal, atendidas as diretrizes e exigências dos órgãos federais responsáveis pelos setores de agricultura, saúde e meio ambiente (BRASIL, 2023). O Decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002, que regulamenta essa Lei, estabelece as competências de fiscalização, monitoramento e controle, para os três órgãos envolvidos no registro: Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), vinculada ao Ministério da Saúde, Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) vinculado ao Ministério do Meio Ambiente e Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (BRESSAN, 2015).

A ANVISA é o órgão federal que coordena as ações na área de toxicologia no âmbito do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária. Sendo assim, realiza a avaliação para fins de registro dos fitossanitários, reavaliação das moléculas já registradas e a elaboração de regulamentos técnicos e monografias dos ingredientes ativos dos mesmos (GPROR, GGREG,

2021). O MAPA é o órgão que concede registros para fitossanitários, seus componentes e afins, para uso em produção, importação, exportação comercialização e utilização em território nacional, destinados a ambientes hídricos e à proteção de florestas nativas e outros ecossistemas (MAPA, 2020). Por fim, o artigo 2º do Anexo 1 do Decreto nº 8.973 de 24 de janeiro de 2017 publicado no Diário Oficial da União, delegou ao IBAMA a competência para realizar a análise ambiental, registro e controle de fitossanitários, seus componentes e afins (IBAMA, 2021).

Desde o ano de 2000, o IBAMA publica boletins anuais de comercialização de fitossanitários no Brasil, para atender o art. 41 do Decreto 4074 de 2002, sendo que os dados levantados, referentes ao período compreendido entre 2000 e 2018, podem ser observados na Figura 1. Considerando os dados levantados de consumo, de 2007 a 2014, o quantitativo de fitossanitários aumentou de 643.057.017 kg para 1.552.998.056 kg, indicando um aumento de 141,5% e a área plantada (considerada a soma da lavoura temporária e da lavoura permanente) aumentou de 62.338.730 hectares para 76.246.588 hectares, dados esses levantados pelo Sistema de Recuperação Automática (SIDRA) do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (ALMEIDA *et al.*, 2017; IBAMA, 2021). Porém, considerando o período de 2016 a 2018, é possível observar que o consumo de fitossanitários se apresentou praticamente constante, fato esse que pode estar relacionado com a preocupação da sociedade pela procura de alimentos produzidos com menor uso de produtos nocivos a seres humanos, justificados também pelo uso e comprovação de eficiência de agentes de controle biológico para proteção de plantas de pragas e doenças (PEDRAZZOLI; HERRMANN, 2016).

Figura 1. Consumo de fitossanitários e afins no Brasil entre 2000 e 2018.



Fonte: IBAMA, 2019.

A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO), sob a consultoria Phillips McDougall, emitiu um relatório de referência mundial que compara o valor

investido por fitossanitários para controle de culturas nos 20 maiores mercados globais no ano de 2013 em números absolutos, ficando o Brasil em primeiro lugar. Por outro lado, quando se considera o custo com produtos fitossanitários por área cultivada, o Japão possui os maiores custos enquanto o Brasil encontra-se na sétima posição, destacando-se que, dentre outros fatores, possui um bom aproveitamento dos recursos disponíveis (FIOCRUZ, 2019).

Quando é considerado o número absoluto para o consumo de fitossanitários, o Brasil é o país que mais consome esses produtos no mundo, US\$ 10 bilhões ao ano, porém, quando é considerada a demanda de produtos fitossanitários por unidade de área ou por produção, o Brasil se destaca por imprimir menor impacto ao meio ambiente em seu sistema de produção agrícola quando comparado a outras nações produtoras de alimentos (FIOCRUZ, 2019).

Com relação ao consumo de fitossanitários por ingredientes ativos, tem-se que entre os anos de 2014 e 2018, o glifosato foi o princípio ativo mais vendido no Brasil, representando 35,5 % do total de vendas de fitossanitários, totalizando 943.626,43 toneladas naquele período de 5 anos (IBAMA, 2020). Na Tabela 1 é possível observar as quantidades comercializadas de glifosato no período compreendido entre 2014 e 2018.

Tabela 1. Quantidades comercializadas de princípios ativos de fitossanitários no Brasil, entre os anos de 2014 e 2021 total e percentual de vendas de glifosato em relação ao total.

Ano	Vendas de glifosato e seus sais (toneladas)	Vendas totais de fitossanitários (toneladas)	Vendas de glifosato e seus sais (%) / total
2014	194.877	506.324	38,4
2015	194.939	527.896	36,9
2016	185.602	543.920	34,1
2017	173.150	549.425	31,5
2018	195.056	552.641	35,2
2019	217.592	621.017	35,0
2020	246.017	686.349	35,8
2021	219.585	720.869	30,4

Fonte: IBAMA, 2022.

2.1 FERTILIZANTES MINERAIS

As plantas necessitam de luz, ar, água, temperatura adequada e dos seguintes elementos minerais: nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e zinco (Zn). Esses elementos, além de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), são nutrientes essenciais aos vegetais. Para as leguminosas, inclui-se também o cobalto (Co) como elemento essencial (ALCARDE *et al.*, 1998).

A Instrução Normativa, IN n° 39, de 8 de agosto de 2018, sobre os estudos atualmente em vigor, define nutriente como elemento essencial ou benéfico para o crescimento e produção de vegetais (MAPA, 2018). Micronutrientes são elementos sem os quais as plantas não vivem e são exigidos em quantidades muito menores que os macronutrientes.

Segundo Lopes (1999), as deficiências de micronutrientes na agricultura se devem: a) à expansão da ocupação dos solos da região dos cerrados, que são, por natureza, deficientes em micronutrientes; b) ao aumento da produtividade de inúmeras culturas com maior remoção de todos os nutrientes, incluindo micronutrientes; c) à incorporação inadequada de calcário ou a utilização de doses elevadas, acelerando o aparecimento de deficiências induzidas; d) ao aumento na produção e utilização de fertilizantes NPK de alta concentração, reduzindo o conteúdo incidental de micronutrientes nesses produtos; e) ao aprimoramento da análise de solos e análise foliar como instrumentos de diagnóstico de deficiências de micronutrientes. Nesse sentido, o uso correto de fertilizantes minerais para suprir a falta de nutrientes, além de garantir o bom funcionamento fisiológico da planta, pode ser uma atividade necessária tendo em vista a manutenção de produtividade agrícola.

O nutriente metálico cobre (Cu^{2+}) é um micronutriente essencial que atua como cofator de enzimas envolvidas no transporte de elétrons nos processos respiratórios além de desempenhar um papel importante em outros processos como na fotossíntese, na desintoxicação dos radicais livres e na lignificação, minimizando a incidência de doenças na planta (MENDES; LUCENA; MEDEIROS, 2015).

O micronutriente metálico manganês (Mn^{2+}) é um elemento essencial na nutrição das plantas desempenhando importantes funções como participação na fotossíntese, metabolismo de nitrogênio, além de participar da síntese de aminoácidos aromáticos, auxinas, fenóis e ligninas (BASSO *et al.*, 2011). O elemento manganês (Mn) é absorvido como Mn^{2+} e transportado pelo xilema até a parte aérea. O acúmulo ocorre, particularmente, nas células periféricas da folha e do pecíolo (MARENCO; LOPES, 2007).

Já o elemento zinco (Zn^{2+}), por ser um componente de muitas proteínas, é um micronutriente essencial para as plantas, sendo que sua deficiência pode reduzir a produtividade de grãos e debilitar a resistência dos cereais a doenças, diminuir a qualidade nutricional dos grãos; redução drástica da síntese protéica (devido a relação com a atividade da RNAase); causa retardo e redução no crescimento; folhas pequenas e mal conformadas; entre nós curtos; formação de folhas em roseta; clorose internerval (devido a participação do zinco na formação de clorofila), além de necrose no meristema apical da raiz (MARENCO; LOPES, 2007).

Fica evidenciado que o uso de fertilizantes se apresenta como alternativa importante para o bom desenvolvimento fisiológico das plantas, podendo suprir algumas falhas de reações bioquímicas que podem ocorrer, dentre outros fatores, em virtude de aplicação de fitossanitários. Associado a isso, a associação de agroquímicos (fertilizantes e fitossanitários) em aplicação conjunta, torna mais eficiente o aproveitamento dos recursos disponíveis para a pulverização e a manutenção de produtividade agrícola. Assim, conhecer quais ingredientes ativos dos fitossanitários possuem potencial para atuarem como ligantes quando associados a micronutrientes metálicos, torna-se importante para obter a melhor estabilidade química das misturas de agroquímicos.

2.2 INGREDIENTES ATIVOS COM POTENCIAL PARA ATUAR COMO LIGANTES

São conhecidos mais de oito mil princípios ativos que são utilizados como fitossanitários no mundo. Em virtude da semelhança estrutural e do potencial para atuarem como ligantes em compostos de coordenação, pode-se citar os ingredientes ativos: picloram, ácido diclorofenoxiacético, glifosato, thiram, ditiocarbamato, propanil, acefato, metomil, protioconazole. Na tabela 2, é possível observar alguns princípios ativos, utilizados com frequência na agricultura, com suas respectivas estruturas químicas.

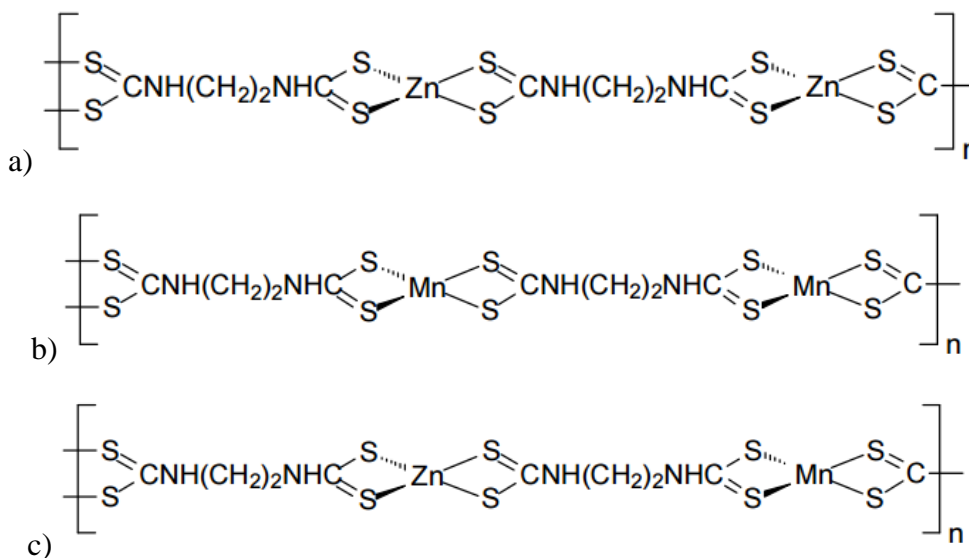
Tabela 2. Exemplos de fitossanitários. Em azul são destacados átomos com 1 par de elétrons livres, em vermelho átomos com 2 e em verde átomos com 3 pares de elétrons livres.

Ingrediente Ativo	Classe fitossanitário	Produtos comerciais	Estrutura molecular
(a) Picloram	Herbicida	Dontor® (Corteva); Famoso® (UPL); Tractor® (Nufarm)	
(b) Ácido Diclorofenoxiacético	Herbicida	2,4D amina® (Albaugh); Dontor® (Corteva); Famoso® (UPL); Tractor® (Nufarm)	
(c) Glifosato	Herbicida	Crucial® (Nufarm); Round up® (Monsanto); Trop® (Milenia); Xeque Mate® (Ihara); Zapp QI® (Syngenta)	
(d) Thiram	Fungicida	Vitavax® (UPL);	
(e) Ditiocarbamato	Fungicida	Mancozeb® (Nortox);	
(f) Propanil	Herbicida	Propanil® (Milenia); Propanil® (Fersol)	
(g) Acefato	Inseticida	Perito® (UPL); Orthene® (UPL); Acefato® (Nortox)	
(h) Metomil	Inseticida	Lannate BR® (FMC); Brilhante BR® (Ourofino)	
(i) Protioconazole	Fungicida	Fox X Pro® (Bayer); Armero BR® (Adama); Viovan® (Dupont); Tilt® (Syngenta)	

Fonte: a – TRAGHETTA, 1992; b – COELHO *et al.*, 2018; c- COUTINHO; MAZO, 2005; d – VALLE *et al.*, 2009; e – AMIN, 2007; f – ANVISA, 2019; g – BARBOZA *et al.*, 2018; h – ANVISA, 2019; i – ANVISA, 2019.

Devido ao uso significativo de glifosato (Tabela 2- c) na agricultura e considerando que o uso de fertilizantes é importante para garantir o bom desenvolvimento fisiológico das plantas, torna-se relevante avaliar seu potencial como ligante, associando-o a micronutrientes metálicos como Mn^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Essa associação do fitossanitário com o fertilizante pode resultar em um eficiente aproveitamento de recursos disponíveis para a pulverização e a manutenção da produtividade agrícola. A exemplo disso, pode-se citar os ditiocarbamatos, uma classe de fungicidas utilizados na agricultura há mais de quarenta anos, principalmente em culturas de cereais, frutas e legumes (GRISOLLA, 1995). Os ditiocarbamatos possuem os íons Zn^{2+} e Mn^{2+} em sua estrutura molecular enriquecendo mais ainda a sua função nas plantas pois, além de serem eficientes no combate a fungos, os metais presentes em sua estrutura servem como micronutrientes para as plantas (JULIATTI; ALVES, 2018). Na Figura 2 são apresentadas as estruturas dos fungicidas zineb (EBDC-Zn) (Figura 2a), maneb (EBDC-Mn) (Figura 2b) e mancozeb (EBDC-Zn-Mn) (Figura 2c). Entretanto, o mancozeb é um complexo de zinco e manganês, e segundo Rohm & Haas Co., pioneira na síntese desta molécula, o mancozeb contém 20 % de manganês e 2,2% de zinco em massa, o que está de acordo com a proporção molar de 1:0,091 entre manganês e zinco, respectivamente (BCPC, 2012). Logo, é provável que o mancozeb seja uma mistura de zineb e maneb na proporção mencionada acima.

Figura 2. Estrutura química de complexos de ditiocarbamatos utilizados como fungicidas: (a) Zineb, (b) Maneb e (c) Mancozeb.



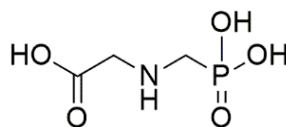
Fonte: AMIM, 2017.

2.3 O GLIFOSATO

O glifosato foi sintetizado pela primeira vez pela *Swiss Phamaceutical Company* em 1950 por Henri Martin, mas não se obteve propriedades farmacêuticas significativas para o composto. Em 1970, o pesquisador John Franz reconheceu a propriedade herbicida para a molécula de glifosato, o que chamou a atenção da *Monsanto Company* (FRANZ; MAO; SIKORSKI, 1997; DILL *et al.*, 2010). Em 1971, o glifosato foi patenteado (US Patent No. 3799758) e a *Monsanto* foi a primeira empresa a inserir no mercado uma formulação a base dessa molécula, denominada comercialmente como Roundup® (BENBROOK, 2016; MESNAGE; ANTONIOU, 2017). Após a extinção da patente, o glifosato foi inserido em mais de 750 formulações registradas no mundo, sendo 123 registradas no Brasil (AGUIAR *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017; GRIGORI, 2022).

O glifosato (Figura 3), cujo nome químico é *N*-(fosfonometil)glicina, pertence ao grupo das glicinas substituídas. Sua fórmula molecular é $C_3H_8NO_5P$ e a massa molar é 169,07 g/mol, sendo identificado pelo CAS RN 1071-83-6.

Figura 3. Fórmula estrutural do glifosato.



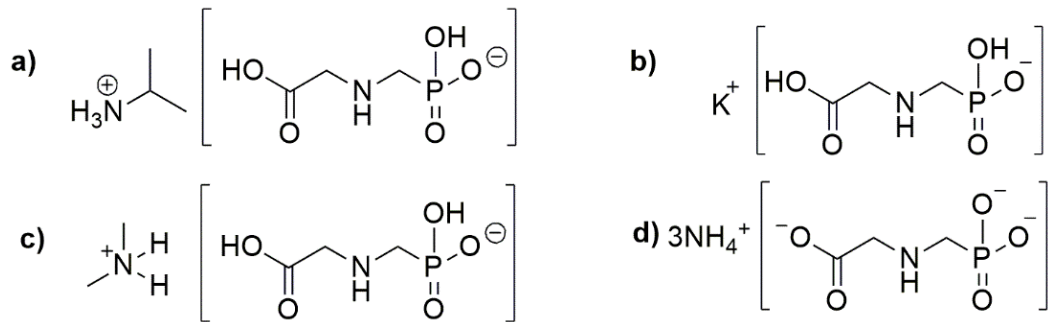
Fonte: A autora, 2022.

O glifosato também faz parte da classe de compostos conhecidos como ácidos fosfônicos, que contém uma ligação carbono-fósforo (C-P) quimicamente estável, podendo ser clivada por alguns microrganismos no solo, liberando fosfato inorgânico (ANDREI, 1999). De acordo com a estrutura química da molécula de glifosato, observa-se a presença de átomos doadores (N e O, Figura 3), o que contribui para a coordenação a cátions de metais de transição formando complexos estáveis. Além disso, na molécula de glifosato também é possível observar a presença de 3 hidrogênios ionizáveis, que podem ser desprotonados em função do pH do meio reacional.

Segundo as monografias autorizadas pelas ANVISA presentes na Resolução RE nº 2.705 de 08/07/21 (DOU de 12/07/21), existem alguns sais comerciais para o ingrediente ativo glifosato, cujas estruturas são apresentadas na Figura 4. Vale destacar que as composições

comerciais para o glifosato se apresentam na forma de sal, já que esta forma é mais solúvel em água do que a forma ácida que apresenta solubilidade da ordem de $1,2 \text{ g L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (FRANZ, 1985).

Figura 4. Fórmula estrutural do glifosato sal de isopropilamina (a), glifosato sal de potássio (b), glifosato sal de dimetilamina (c) e glifosato sal de amônio (d).



Fonte: A autora, 2022.

No Brasil, o glifosato é utilizado principalmente como dessecante em cultivos sob plantio direto, nas entrelinhas de culturas e eliminação de plantas daninhas de ambientes aquáticos, sendo mais comumente comercializado na concentração de 48% (m/v) (RODRIGUES; ALMEIDA, 1995).

A inserção da transgenia possibilitou aos agricultores o controle de plantas daninhas com glifosato sem que houvesse prejuízo para a cultura da soja, uma vez que a soja geneticamente modificada é resistente ao glifosato (SANTOS *et al.*, 2007). Em consequência disso, houve o aumento da soja transgênica com a tecnologia (RR) *Round Ready*, que tem em sua composição genética a enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase (EPSP) que foi transferida de uma cepa de *Agrobacterium* e confere as plantas de soja resistência ao referido herbicida (CARVALHO *et al.*, 2013). A soja transgênica começou a ser cultivada para comercialização na China em 1990, no Brasil surgiu em 1995, ano em que o governo permitiu o cultivo apenas em modo experimental, sendo sua produção efetiva em larga escala apenas em 2002 (AZEVEDO *et al.*, 2002).

Segundo Carvalho (2013), existem algumas classificações para os produtos do grupo de herbicidas relacionadas ao espectro de ação que se refere ao grupo de plantas que o herbicida controla e à sua seletividade que está relacionada à incapacidade do herbicida em suprimir determinada planta face à inativação do produto pela planta daninha. Dependendo da época de aplicação, os herbicidas ainda podem ser divididos em pré-plantio, pré-plantio incorporado,

pré-emergência e pós-emergência. De acordo com a translocação os herbicidas são divididos em sistêmicos que, após absorvidos, apresentam capacidade de translocação através da planta até atingir o local de ação, e de contato (ou tópicos) que agem próximo ao local de contato com a planta devido à falta de mobilização. Quanto ao caráter iônico são classificados como ionizáveis quando apresentam cargas dependentes do pH e não ionizáveis que não apresentam cargas dependentes do pH. Há também uma classificação para os herbicidas quanto ao mecanismo de ação conforme pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3. Classificação dos herbicidas conforme o mecanismo de ação.

Grupo	Classificação do herbicida
Grupo 1	Inibição da acetil COA carboxilase
Grupo 2	Inibição da acetolactato sintase
Grupo 3	Inibição da montagem de microtúbulos
Grupo 4	Imitadores de auxina
Grupo 5	Inibição da fotossíntese em PSII – Serine 264 binders
Grupo 9	Inibição da enolpiruvil Shiquimato fosfato sintase
Grupo 10	Inibição da glutamina sintetase
Grupo 12	Inibição da fitoeno dessaturase
Grupo 13	Inibição da desoxi-d-xilulose fosfato sintase
Grupo 14	Inibição da protoporfirinogênio
Grupo 15	Inibição da síntese de ácidos graxos de cadeia muito longa
Grupo 18	Inibição da dihidropteroato sintase
Grupo 19	Inibidor de transporte de auxina
Grupo 22	PS I desvio de elétrons
Grupo 23	Inibição da organização dos microtúbulos
Grupo 24	Desacopladores
Grupo 27	Inibição da hidroxifenil piruvato dioxigenase
Grupo 28	Inibição da diidroorotato desidrogenase
Grupo 29	Inibição da síntese de celulose
Grupo 30	Inibição da tioesterase de ácido graxo
Grupo 32	Inibição da solanesil difosfato sintase
Grupo 33	Inibição da homogentisate solanesiltransferase

Fonte: HRAC, 2023.

O glifosato é um herbicida aplicado em folhas das plantas daninhas, que são aquelas que nascem em meio a uma lavoura e prejudica a produtividade agrícola (FIOCRUZ, 2019). Esse herbicida é não seletivo, aplicado em pós-emergência e controla a maioria das plantas infestantes nas lavouras. Possui como mecanismo de ação, tanto em plantas como em microrganismos que possuem o ciclo do ácido chiquímico, a inibição de síntese de aminoácidos aromáticos (fenilalanina, tirosina, triptofano) por inativação da enzima precursora EPSPs (5 enolpirulvilchiquimato-3-fosfato sintase), evitando a transformação do chiquimato em corismato (PEROZIN *et al.*, 2018). Dessa forma, tem-se uma redução na síntese de 41 aminoácidos aromáticos, auxinas, vitaminas, além de metabólitos importantes que inibem o crescimento em alguns microrganismos e plantas, mas não em animais (CARVALHO, 2013; ANNETT; HABIBI; HONTELA, 2014).

Segundo a EMBRAPA (2006), a aplicação pós-emergente relaciona-se àquela que é realizada após a emergência das plantas daninhas, antes que elas interfiram na cultura. O uso de aplicação pós-emergência ocorre, normalmente, em plantas anuais e perenes, sendo que, o volume aplicado varia entre 1 e 3 L ha⁻¹ em culturas anuais e entre 4 e 6 L ha⁻¹ em culturas perenes (ALMEIDA; RODRIGUES, 1985). Os sintomas da aplicação na planta tratada podem se manifestar dependendo das condições ambientais em até 10 dias quando em clima quente e úmido, ou em até 30 dias para clima frio ou seco (VIDAL, 2002).

As plantas daninhas, devido à competição por nutrientes e ao prejuízo potencial que podem causar, requerem que sejam controladas, sendo o glifosato comprovadamente eficaz para essa finalidade, portanto uma opção versátil, já que atua em plantas daninhas anuais e perenes, de folhas largas e estreitas (GALLI; MANTEZUMA, 2005). Alguns autores têm relatado que o gene adicionado à soja tolerante ao herbicida glifosato, pode ter alterado alguns processos fisiológicos da planta, retardando a absorção e a translocação do manganês, o que exigiria uma adição suplementar desse micronutriente, para evitar possível deficiência e comprometimento da produtividade da soja (GORDON, 2007).

Os sintomas das plantas sob efeito dos produtos inibidores da enzima 5-enolpiruvilshikimate-3-fosfato sintase (EPSPs) abrangem amarelecimento dos meristemas, necrose e morte das plantas em dias ou semanas. Com o advento das plantas transgênicas, o uso deste herbicida passou a ser opção para o controle seletivo, além disso, apresentam mais de um mecanismo de ação, limitado metabolismo pelas plantas e baixo residual, sendo então considerados produtos com baixa probabilidade em selecionar espécies resistentes (VARGAS; ROMAN, 2006). Ademais, uma das principais características do glifosato é sua rápida

translocação nas folhas da planta tratada para as raízes, rizomas e meristemas apicais (YAMADA; CASTRO, 2007).

Dentre os vários métodos de aplicação para fertilizantes, destacam-se: a adubação via solo, incluindo a adubação fluida e a fertirrigação, a adubação foliar, o tratamento de sementes e o tratamento de mudas (LOPES, 1999). Portanto, práticas operacionais para adubação foliar associando glifosato com Mn^{2+} e outros micronutrientes são comuns para controlar espécies de plantas daninhas enquanto corrige deficiências nutricionais (CARVALHO *et al.*, 2013).

Para as misturas de calda contendo produtos de nutrição com o glifosato, percebe-se variação entre formulações e marcas comerciais, bem como para os produtos de nutrição vegetal, que podem, inclusive, ser influenciado pela qualidade da matéria-prima de um ano para outro (ANTUNIASSI; BOLLER, 2019).

Além das variações que podem acontecer no decorrer de um período nos lotes de produtos comerciais contendo o ativo, deve-se considerar também a qualidade para as distintas formulações de fertilizantes, que podem afetar direta ou indiretamente sua eficiência. Alcarde *et al.* (1999) definiram algumas características físicas para os fertilizantes, quanto ao estado físico, granulometria, consistência, fluidez, densidade, sendo as características de natureza química, número de nutrientes, forma química dos nutrientes, concentração dos nutrientes, compostos nocivos aos vegetais, e quanto às características físico-químicas citam-se solubilidade, higroscopicidade e índice salino.

Diante do contexto de uso do glifosato em associação com os nutrientes minerais metálicos, entender como é o comportamento químicos desse fitossanitário e a sua interação química com metais faz-se necessário diante da própria necessidade de uso de ambos os produtos.

2.3.1 Relação do Glifosato com micronutrientes metálicos

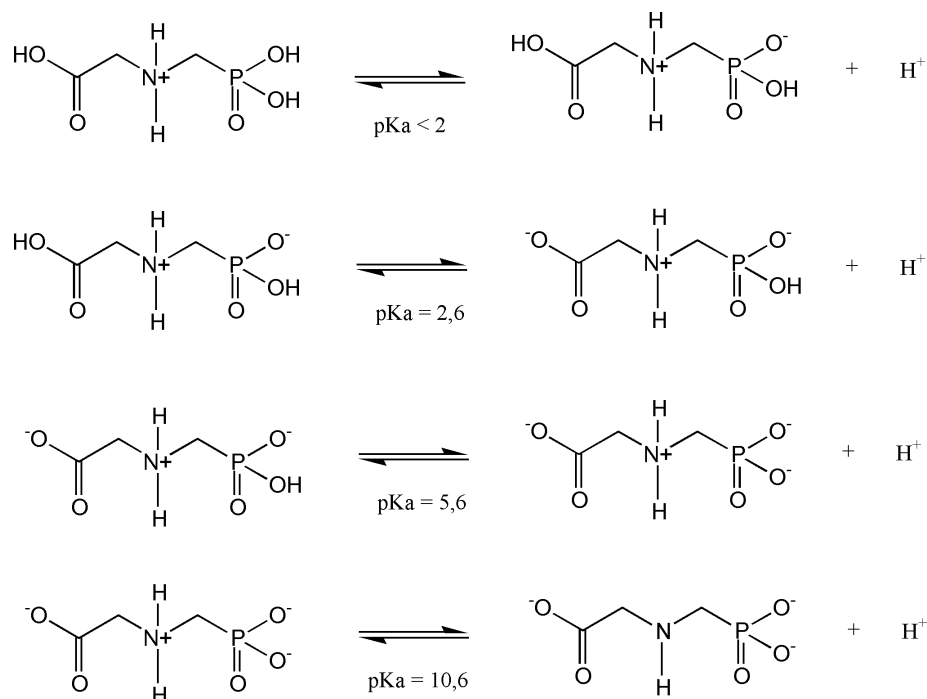
A molécula de glifosato, conforme observado na figura 3, possui o grupo químico fosfonato $R-PO(OH)_2$, que tem a capacidade de formar complexos com metais. Além disso, todos os processos de absorção, fotodegradação e biodegradação dos fosfonatos são modificados pela presença de íons metálicos, devido à formação de complexos solúveis e insolúveis. Além do grupo fosfonato, o herbicida glifosato possui outros 2 grupos funcionais (amino e carboxílico) que podem se coordenar fortemente com os íons metálicos. (COUTINHO; MAZO, 2005). As estruturas dos complexos foram assumidas como

semelhantes à do complexo de Cu^{2+} , porém, não relatos na literatura de estudos sobre a elucidação estrutural dos complexos de Mn^{2+} e Zn^{2+} .

O primeiro complexo derivado do glifosato foi sintetizado por Glass há quase 4 décadas, sendo relatada a formação de um complexo de Cu(II)-glifosato em proporção 1:1 (GLASS, 1984). Um pouco mais tarde, Subramaniam e Hoggard descreveram a síntese desse mesmo complexo de Cu^{2+} bem como com os íons Ni^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} (SUBRAMANIAM, 1988). A composição do complexo de cobre foi descrita como $[\text{Cu}(\text{Hgli})\text{H}_2\text{O}]\cdot 0,4\text{CuO}$. Quase uma década depois, utilizando o mesmo procedimento para a formação do complexo de cobre, Sundaram reportou também as sínteses de complexos de Mn^{2+} e Zn^{2+} (SUNDARAM, 1997). Diante desse contexto, verificou-se que ainda há necessidade de um estudo para elucidar a estrutura dos complexos derivados do glifosato, sendo este um dos interesses do presente trabalho.

O glifosato apresenta maior número de carga negativa conforme aumenta o pH, sendo que em pH 2,6 o glifosato tem carga zero e em pH acima de 12, predomina a forma trianiônica. Na figura 5 é possível verificar as equações químicas de dissociação do herbicida glifosato (COUTINHO; MAZO, 2005).

Figura 5. Equilíbrios e constantes de dissociação do glifosato.



Fonte: (COUTINHO, MAZO, 2005).

A absorção e translocação foliares do nutriente manganês estão relacionadas à fonte deste íon, por exemplo: MnSO_4 , MnHPO_3 , Mn-EDTA e MnCO_3 . Quando este nutriente é associado ao glifosato nas misturas do tanque dos pulverizadores de fitossanitários para posterior aplicação nas culturas, pode ocorrer reações de complexação que não afetam o metabolismo foliar no uso do nutriente (MACHADO *et al.*, 2019).

A associação do herbicida sistêmico glifosato com fertilizantes foliares contendo micronutrientes Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} é bastante usual entre os agricultores, sendo uma prática que acontece para que não haja comprometimento de produtividade da cultura principal, além de otimizar recursos para aplicação. Entretanto, as misturas de tanque que contemplam associação de glifosato e micronutrientes, em algumas situações, podem apresentar formação de material sólido que precipita no tanque, podendo obstruir os filtros existentes nos equipamentos pulverizadores, o que pode contribuir para dificuldades de pulverização agrícola da mistura. Acredita-se que esse material precipitado pode ser proveniente da complexação entre o glifosato com íons Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , face à própria estrutura molecular do glifosato, que possui pares de elétrons disponíveis para formação de ligações de coordenação com estes íons.

Segundo pesquisa realizada por Gazziero (2015) foram citados alguns problemas que podem acontecer com as misturas em tanque podendo citar incompatibilidades física e química; floculação, decantação e formação de grânulos ou pastas, aderência de produtos nas paredes, filtros e mangueira do pulverizador; a qualidade das misturas depende da dureza da água, dos produtos utilizados, dos equipamentos e do modo de preparo da calda no tanque; dúvidas sobre o efeito do pH da água na redução ou aumento de eficiência dos produtos; a sequência de adição dos produtos no tanque interfere nas propriedades dos produtos fitossanitários; deficiência de informações com credibilidade sobre o uso de misturas em tanque; na superveniência de problemas com as misturas, não é possível reclamar com o fabricante; aplicações individualizadas de produtos inviabilizam os cultivos.

Diante do contexto apresentado, o presente trabalho tem por hipótese avaliar a reação que ocorre entre a molécula do ingrediente ativo glifosato com os micronutrientes metálicos Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , procedendo com análises para identificação dos complexos obtidos. Além disso, desenvolver um protótipo de formulação contendo o produto da reação entre glifosato e os respectivos íon metálicos e que seja avaliado quanto ao desempenho agrônômico, a fim de verificar se as propriedades herbicidas do glifosato foram mantidas após a complexação, mantendo a produtividade agrícola, facilitando o uso quando comparado aos métodos convencionais de aplicação dos nutrientes metálicos utilizados, além de contribuir na padronização de uso desses produtos fitossanitários.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar complexos metálicos de glifosato com os micronutrientes Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} para o desenvolvimento de formulações e avaliação de suas propriedades agronômicas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- preparar complexos com o ingrediente ativo glifosato como ligante e os micronutrientes metálicos Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} ;
- caracterizar os complexos obtidos por determinação do ponto de fusão, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e do UV-Vis e espectrometria de massas;
- determinar a solubilidade dos complexos obtidos;
- desenvolver protótipos de formulação a partir dos complexos preparados;
- aplicar em cultivar de soja um dos protótipos desenvolvidos para avaliar sua ação herbicida e seu efeito sobre a produtividade.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Síntese Inorgânica e Bioinorgânica (LASIB) e no Laboratório de Síntese Inorgânica e Molecular (LASIM) da UFTM, localizados na Unidade II da Universidade. Parte do trabalho foi desenvolvida na Estação Experimental da empresa Ubyfol localizada na FAZU e em colaboração com o Laboratório de Pesquisa & Desenvolvimento e Controle de Qualidade da Ubyfol.

4.1 MATERIAIS

Para a realização da parte experimental foi utilizado o ingrediente ativo glifosato (Glifosato técnico Ourofino: *Shandong Weifang Rainbow Chemical Co., Ltd*). Os nutrientes metálicos Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} foram obtidos a partir dos seus respectivos sais: sulfato de manganês monohidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Dinamica); sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Synth) e sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Synth). Os solventes etanol (Synth), DMSO (Química Moderna), acetonitrila (Synth), isopropanol (Synth) e metanol (L S Chemicals) foram utilizados sem tratamento prévio.

4.2 ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

Dentre as técnicas analíticas utilizadas para caracterizar e identificar os complexos obtidos, foram aplicadas a análise de ponto de fusão, IV-FTIR, espectrometria de massas, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e espectrometria de emissão ótica por plasma.

4.2.1 Testes preliminares de solubilidade

Após sintetizados, os complexos foram submetidos a testes qualitativos para avaliação de solubilidade nos solventes metanol, isopropanol e água.

4.2.2 Ponto de fusão

Para determinação do ponto de fusão dos complexos utilizou-se o método do capilar e o aparelho PF1500 FARMA-GEHAKA.

4.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de IV foram registrados com o auxílio de um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da PerkinElmer na região entre 4000 – 400 cm^{-1} . Todas as amostras foram analisadas no estado sólido utilizando o acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante.

Assim, essa técnica foi utilizada para avaliar as alterações nas ligações moleculares que ocorrem no ligante, antes e após a reação de complexação com os metais, para auxílio na compreensão da estrutura molecular do complexo.

4.2.4 Espectrometria de massas

Os espectros de massas foram obtidos em um aparelho Agilent 6210 IES-TOF, Agilent Technologies e detectados com ionização por *electrospray* em modo positivo, da central de análises do laboratório BioSupramol da Freie Universität Berlin. A taxa de fluxo de solvente foi ajustada para 4 $\mu\text{L min}^{-1}$ e a voltagem de pulverização ajustada para 4 kV, enquanto a taxa de fluxo do gás de secagem foi ajustada para 15 psi (1 bar).

Esta técnica de espectrometria de massas contribuiu para a elucidação das estruturas moleculares dos complexos obtidos por meio da determinação da relação massa/carga (m/z) dos íons moleculares gerados.

4.2.5 Espectrometria de emissão óptica

Os espectros foram obtidos através do equipamento ICP-OES da Agilent, modelo 5100 cujo número de série é MY15230007 do laboratório da Ubyfol. Todas as amostras analisadas estavam no estado líquido.

A técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) possui como característica principal ser multielementar, sendo o princípio da técnica relacionado à medição da radiação emitida quando átomos e íons excitados por radiação retornam ao estado fundamental. Dessa forma, essa técnica irá contribuir para a quantificação dos metais (Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}) para o cálculo do K_{ps} .

4.2.6 Cálculos teóricos por DFT

As estruturas propostas para os complexos de Mn^{2+} foram otimizadas e suas frequências vibracionais calculadas empregando-se a Teoria do Funcional de Densidade através da combinação do funcional M06 com o conjunto de bases atômicas dgdzvp (YANAI, 2004). Os complexos foram considerados como possuindo carga formal zero. Em virtude disso, a multiplicidade das espécies foi determinada como 2 (dubleto).

No sentido de estimar os parâmetros termodinâmicos para a formação das espécies (ΔG e ΔH), foram otimizadas, nas mesmas condições aplicadas aos complexos, as seguintes espécies: Mn; água, glifosato (H_3gli) e o derivado do glifosato (H_2gli^-). Os cálculos de otimização e das frequências vibracionais foram efetuados empregando o software Gaussian versão 09, revisão E.01 (ZHAO, 2011). Os resultados foram analisados empregando a plataforma gráfica GaussView. Em todos os cálculos considerou-se as espécies solvatadas em diclorometano, empregando para tal o modelo de contínuo dielétrico IEFPCM" (ZHAO, 2011).

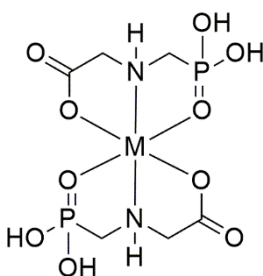
4.3 DETERMINAÇÃO DO K_{ps}

Os valores de K_{ps} dos complexos metálicos complexados com glifosato foram determinados em meio aquoso, à temperatura ambiente. O método utilizado foi baseado no proposto por Zhang *et al.* (2018). Em cada determinação, adicionou-se 16 mg do complexo metálico em 8 mL água, de forma a se obter 2,0 mg de complexo/mL de água. Esta mistura foi mantida sob agitação magnética por 24 h. Após esse período, transferiu-se as amostras para tubos cônicos, que foram centrifugados por 10 minutos a 3780 rpm, aproximadamente. A seguir, foram tomados 2 mL dos sobrenadantes e transferiu-os para balões volumétricos de 100 mL. Procedeu-se com a quantificação do metal no sobrenadante por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Todas as análises foram realizadas em triplicata e expressas como média \pm desvio padrão.

4.4 SÍNTESES DOS COMPLEXOS

4.4.1 Síntese dos complexos contendo glifosato (H_3gli)

50 mL de solução etanólica contendo 2 mmol de sal metálico ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foram adicionados a 100 mL de solução etanólica de glifosato técnico (4 mmol). Para a obtenção dos complexos de glifosato com Cu^{2+} e Zn^{2+} , foi necessário adicionar mais 15 mL de água para garantir a completa solubilização. Após 30 minutos de agitação à temperatura ambiente, foram adicionados 20 mL de solução aquosa de NaOH (4 mmol) ao meio reacional, que foi mantido sob agitação por mais 30 minutos. Após este tempo, foi observada a precipitação dos sólidos. Os precipitados foram filtrados e secos sob pressão reduzida.



[Mn(H₂gli)₂] (**1**). cor: branco. Rendimento: 75 % (584 mg). Fórmula: C₆H₁₄MnN₂O₁₀P₂. MM: 391,07 g/mol. P.F.: 252 – 254 °C. IV (ATR/cm⁻¹): 3020 (fr); 2795 (fr); 2160 (fr); 1710 (fr); 1620 (m); 1460 (fr); 1380 (fr); 1310 (fr); 1135 (m); 1085 (f); 1310 (fr); 1135 (m); 1085 (f); 900 (m); 810 (m); 775 (m); 700 (fr); 598 (fr); 570 (fr); 500 (m); 470 (m); 365 (fr).

[Cu(H₂gli)₂] (**2**). cor: azul. Rendimento: 90 % (721 mg). Fórmula: C₆H₁₄CuN₂O₁₀P₂. MM: 399,68 g/mol. P.F.: 250 – 254 °C. IV (ATR/cm⁻¹): 3240 (fr); 1670 (fr); 1620 (m); 1480 (fr); 1362 (m); 1325 (fr); 1135 (f); 1070 (f); 1035 (f); 990 (m); 940 (m); 775 (fr); 725 (fr); 620 (m).

[Zn(H₂gli)₂] (**3**). cor: branco. Rendimento: 70 % (471 mg). Fórmula: C₆H₁₄ZnN₂O₁₀P₂. MM: 401,52 g/mol. P.F.: 255 – 260 °C. IV (ATR/cm⁻¹): 3151 (fr); 3070 (fr); 3014 (fr); 2968 (fr); 1614 (m); 1561 (m); 1504 (fr); 1456 (fr); 1426 (m); 1406 (fr); 1334 (fr); 1309 (fr); 1266,75 (fr); 1221 (fr); 1157 (m); 1094 (f); 1006 (f); 935 (fr); 912 (fr); 895 (fr); 818 (f); 792 (fr); 781 (m); 692 (m); 638 (fr); 615 (fr); 584 (f); 563 (f).

4.6 PRÉ-AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES AGRONÔMICAS DO COMPLEXO

Após o desenvolvimento do protótipo da formulação contendo o complexo [Mn(H₂gli)₂], procedeu-se com a avaliação do desempenho agronômico em uma das variedades de soja transgênica (FOCO 74I77 IPRO), que possui alto potencial produtivo, resistência a nematoide de cisto e estabilidade, a fim de verificar se as propriedades herbicidas do glifosato foram preservadas na forma complexada com o Mn²⁺. Os resultados obtidos foram comparados àqueles alcançados com os tratamentos convencionais realizados com o produto herbicida

comercial Zapp QI[®] e com a combinação dos produtos Zapp QI[®] e Fertilizante Foliar[®]. Um dos parâmetros avaliados foi o efeito herbicida por meio da comparação visual da presença de plantas daninhas pelo período de até 30 dias após a aplicação do último tratamento. Também foi mensurado a variação do teor de clorofila com o uso do clorofilômetro, equipamento utilizado para mensurar o teor de clorofila que possui diodos que emitem luz a 650 nm (vermelho, comprimento primário associado à atividade da clorofila) e a 940 nm (infravermelho, serve como referência interna para compensar diferenças na espessura ou no conteúdo de água da folha ou que sejam devidas a outros fatores) (ARGENTA *et al.*, 2001). Além desses parâmetros, foi realizada a contagem do número de vagens por planta e o número de grãos por vagem.

Visando seguir a dose recomendada de uso de glifosato potássico que deve estar compreendida entre 1,0 a 6,0 L ha⁻¹ (ADAPAR, 2020), neste trabalho adotou-se a dose de 2,0 L ha⁻¹ de glifosato Zapp QI[®] (Syngenta) e taxa de aplicação de 200 L ha⁻¹.

O complexo que foi utilizado para a avaliação do desempenho agrônômico foi o [Mn(H₂gli)₂], que apresentou melhor estabilidade quando em uma formulação comercial, uma vez que o complexo [Zn(H₂gli)₂] não apresentou solubilidade satisfatória para obtenção de formulação estável e o complexo [Cu(H₂gli)₂] apresentou maior tendência à precipitação.

O experimento foi conduzido na estação de pesquisa da Ubyfol, localizada na Fazenda Escola das Faculdades Associadas de Uberaba (FAZU-FUNDAGRI) no ano agrícola de 2022-2023, no município de Uberaba, MG. Durante 15 anos consecutivos, a área em que se plantou a soja para a avaliação da formulação com [Mn(H₂gli)₂] foi utilizada para pastagem, o que resulta em um banco de sementes de plantas daninhas severo, pelo próprio manejo da pastagem. Isso resultou em uma área com infestação de plantas daninhas, sendo que em 2022, está ocorrendo o terceiro ano consecutivo de cultivo de soja e milho.

O local se caracterizava por apresentar um solo do tipo latossolo vermelho distrófico com baixo grau de fertilidade, em altitude de 760 metros; 19° 44' de latitude Sul e 47° 57' de longitude Oeste de Greenwich. O clima da região, segundo a classificação de Köppen, é do tipo mesotérmico como inverno seco (Aw). As normais climatológicas obtidas do INMET-EPAMIG, Estação Experimental Getúlio Vargas são as seguintes: precipitação de 1.589,4 mm, evapotranspiração de 1.046 mm e temperatura média anual de 21,9 °C (KÖPPEN, 2022).

Dentre as plantas daninhas anteriormente identificadas na área, é presente a Tiririca (*Cyperus rotundus*), Corda-de-viola (*Ipomoea grandifolia*), Caruru (*Amaranthus viridis*) e Trapoeraba (*Commelina benghalensis*). Sendo que, para o preparo da área, 20 dias antes do plantio da soja foi realizada dessecação com outros herbicidas (Glifosato, Haloxifop,

Carfentrazone, Clethodim) sendo que o uso do glifosato é recomendado tanto no momento pré-plantio quanto pós-plantio (momento em que foi aplicado o produto $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$).

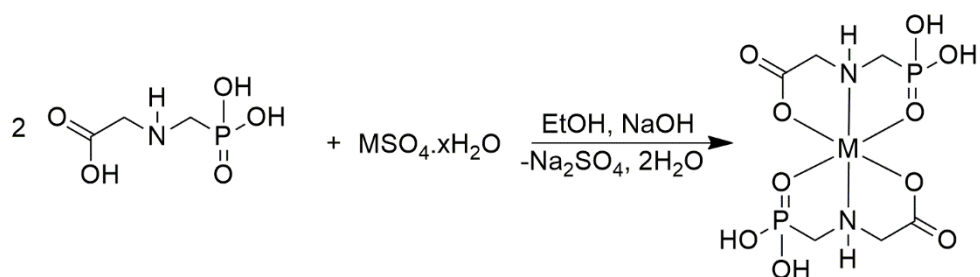
Vale destacar que a cultivar de soja utilizada possui tecnologia de resistência ao efeito do glifosato sob a planta, sendo ela FOCO 74I77 IPRO, tratada com fitossanitários Fipronil, Piraclostrobina, Tiofanato metílico, *Brad Rhizobium* e grafite.

Na tabela 4 é possível verificar os tratamentos que foram realizados para a avaliação do desempenho agrônômico dos complexos.

5 RESULTADOS

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DERIVADOS DO GLIFOSATO

As sínteses realizadas para obtenção dos complexos de glifosato com manganês, cobre e zinco consideraram a reação estequiométrica de 2 mols do ligante glifosato para 1 mol do precursor metálico, conforme observado no esquema 1. Após o isolamento dos complexos, foi realizado um teste qualitativo para verificar a solubilidade dos mesmos em metanol, acetonitrila, isopropanol, DMSO e água. O complexo de glifosato com cobre foi solúvel em todos os solventes utilizados, o complexo de glifosato com manganês apresentou baixa solubilidade em água, sendo solúvel apenas em DMSO e o complexo de zinco não foi solúvel em nenhum dos solventes avaliados. Dessa forma, por não apresentarem solubilidade satisfatória nos solventes avaliados, a análise de espectrometria de massas tornou-se inviável para os complexos de manganês e zinco.



Esquema 1. Síntese dos complexos derivados do glifosato (M = Mn, Zn e Cu).

Os pontos de fusão do glifosato e dos complexos obtidos foram determinados, sendo verificado que tanto o glifosato quanto os respectivos complexos decompõem-se antes de fundir. De acordo com *National Center for Biotechnology Information* (2023), a temperatura

de fusão/decomposição do glifosato PA é de aproximadamente 230 °C, enquanto o ponto de fusão determinado neste trabalho para o complexo o $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ variou de 250 °C a 254 °C, para o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ variou de 252 a 254 °C e para o complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ variou de 255 a 260 °C.

O espectro de absorção na região do infravermelho foi obtido inicialmente para o glifosato e seu complexo de manganês. Através dos espectros foi possível verificar que a reação em água não ocorre sem a adição de base, portanto, decidiu-se realizar a síntese em meio alcoólico com adição de NaOH. Nas figuras 6 e 7 é possível observar os espectros obtidos para o glifosato livre e para o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$, respectivamente, enquanto a figura 8 apresenta os espectros sobrepostos. Dessa forma, considerando o deslocamento de bandas observado, evidenciou-se que houve a reação de complexação.

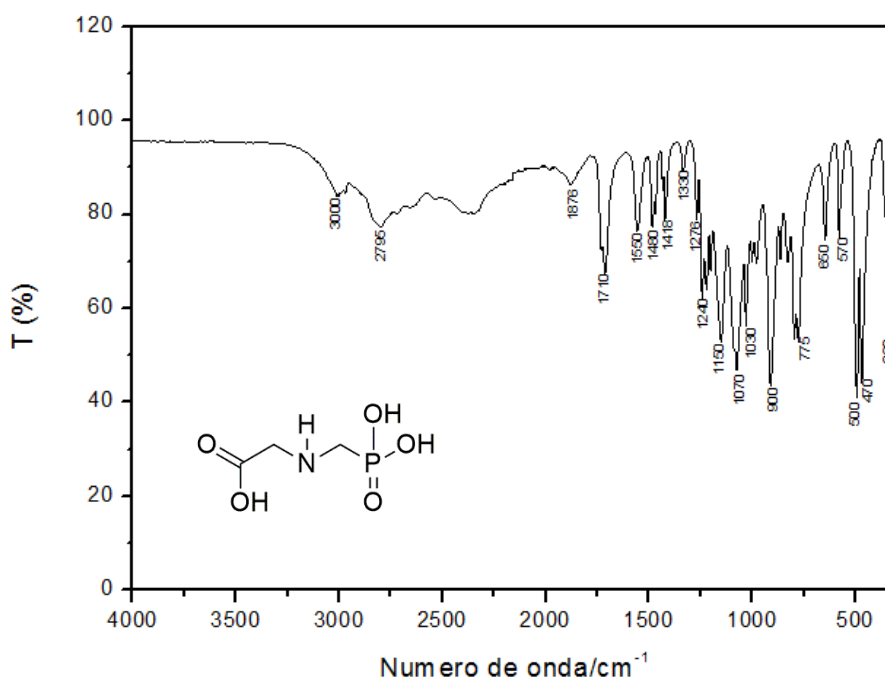


Figura 6. Espectro de absorção na região do infravermelho para o glifosato livre.

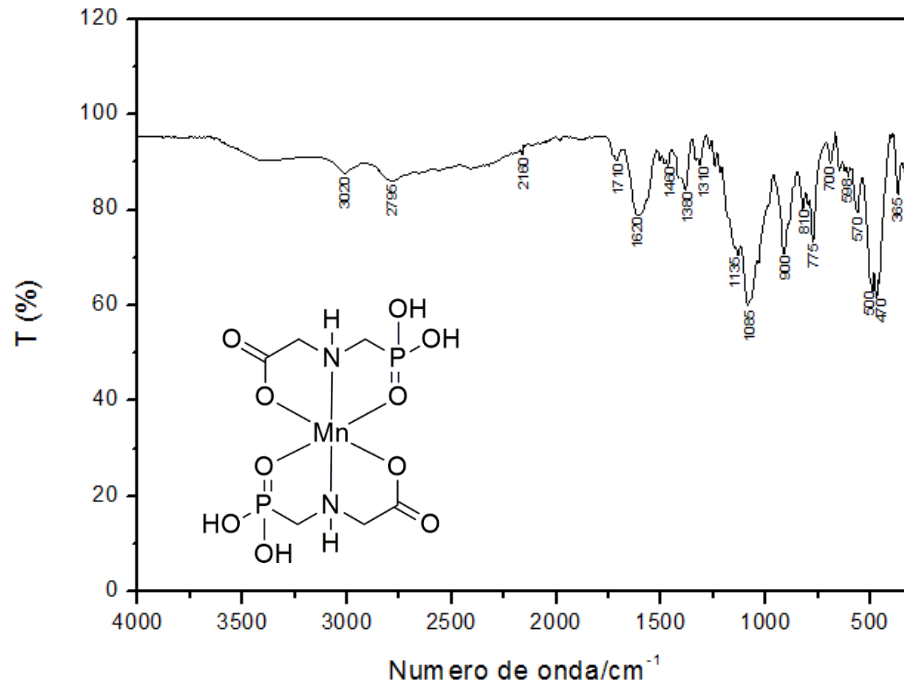


Figura 7. Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$.

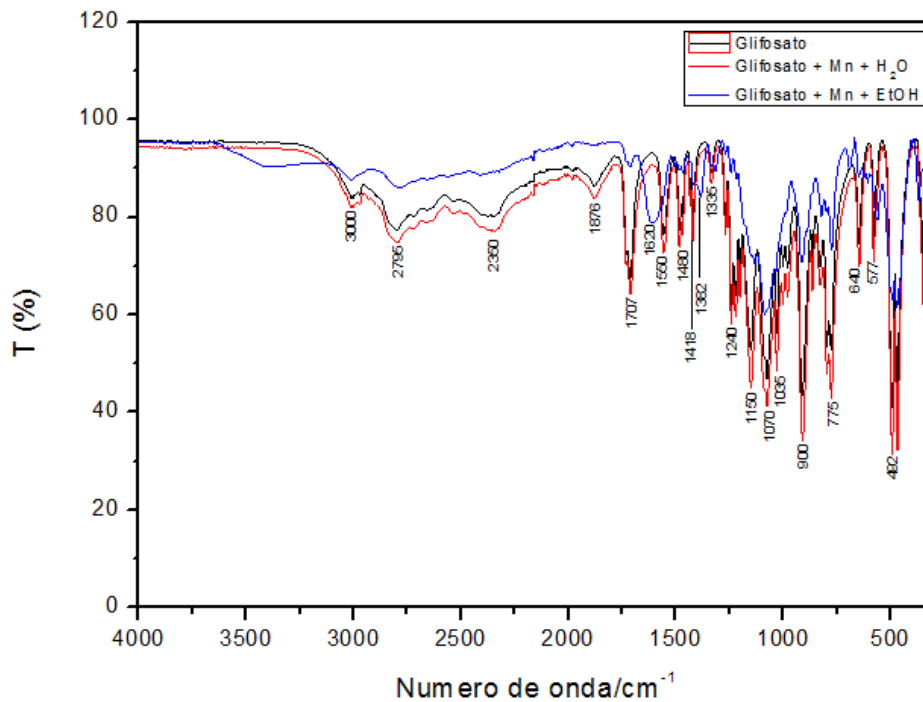


Figura 8. Espectros de infravermelho para o glicosato livre (preto), precipitado da reação entre glicosato e manganês em meio aquoso (vermelho) e para o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ (azul).

Dando continuidade aos experimentos para identificação dos complexos, procedeu-se com a avaliação dos complexos de glicosato com cobre e zinco pela técnica de espectroscopia vibracional, cujos espectros podem ser observados nas **Figuras 9 e 10**.

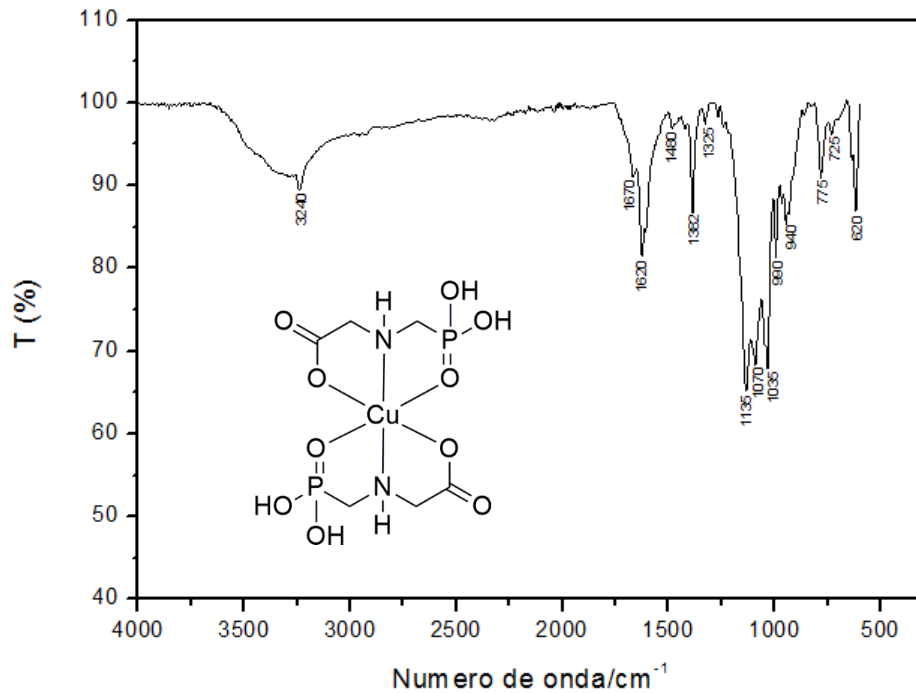


Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[Cu(H_2gli)_2]$.

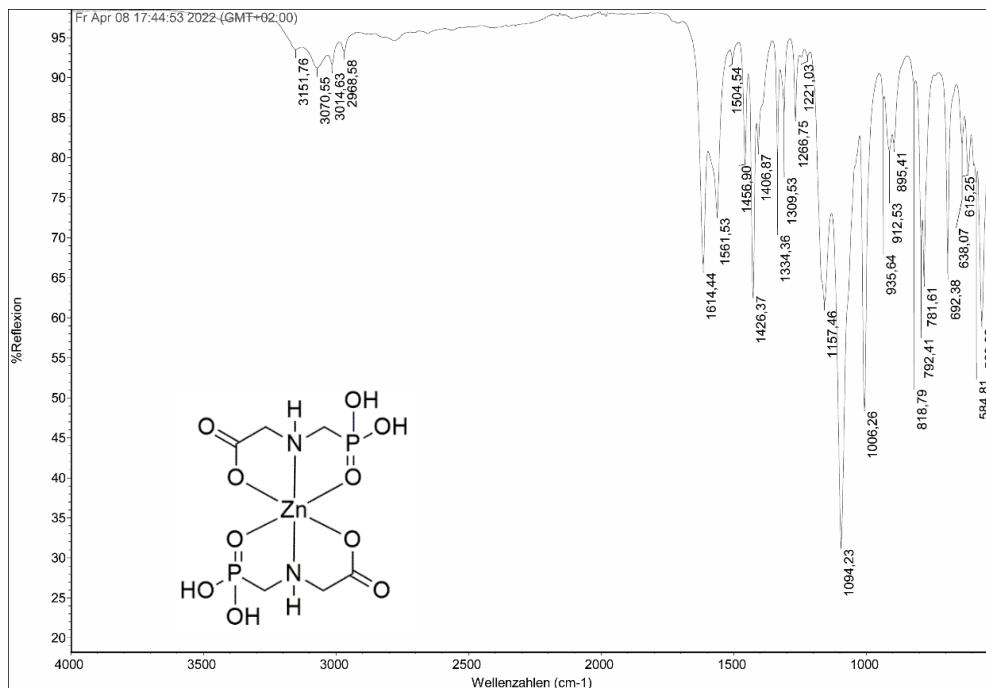


Figura 10. Espectro absorção na região do infravermelho do complexo $[Zn(H_2gli)_2]$.

A análise de IV-FTIR mostrou que houve o deslocamento de bandas. Na tabela 5 é feita uma comparação das principais bandas dos complexos de manganês, cobre e zinco com as do

glifosato livre. Para os complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ e $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$, as principais bandas de absorção estão em acordo com a presença de grupos químicos presentes estrutura do ligante, evidenciando que houve a coordenação do glifosato sem alteração significativa da sua estrutura.

Tabela 4. Principais bandas de absorção na região do infravermelho para o glifosato e seus complexos de Mn^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} .

Composto	$\nu_{as}(\text{CO}_2) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{PO}_3) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{as}(\text{PO}_3) / \text{cm}^{-1}$
H₃gli	1710	1150	1070
[Mn(H₂gli)₂]	1620	1135	1085
[Cu(H₂gli)₂]	1620	1135	1035
[Zn(H₂gli)₂]	1614	1094	1006

O complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ foi o único solúvel em metanol. Portanto, foi possível realizar a análise de espectrometria de massas. O espectro de alta resolução ESI (+) pode ser observado na Figura 11. Foi possível observar a presença do pico do íon molecular $[\text{M}+\text{K}]^+$ (m/z 437.2356). Além disso, foram observados outros sinais com massas condizentes com a fragmentação da molécula pela perda sucessiva de íons hidroxila. Uma proposta para a fragmentação do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ é apresentada na figura 11.

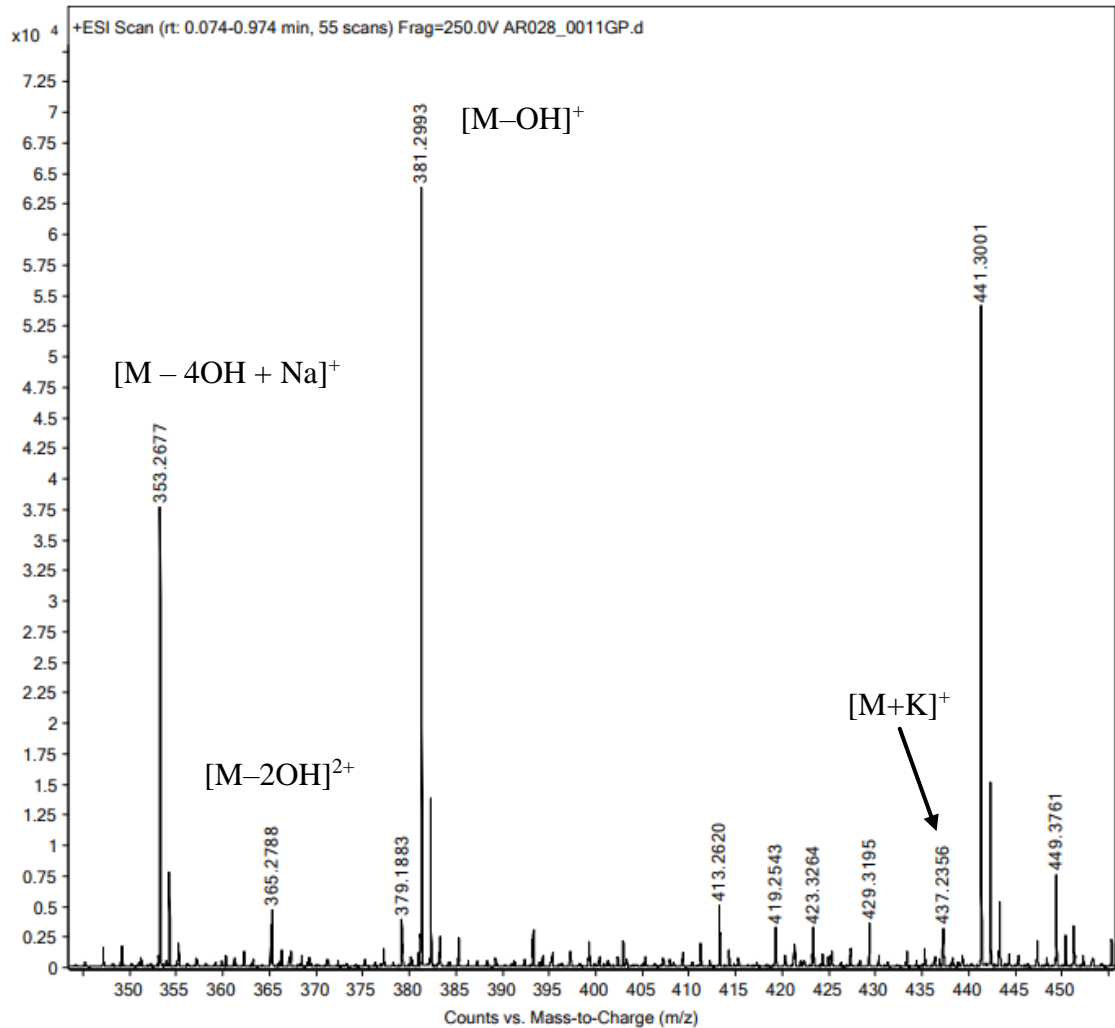


Figura 11. Espectro de massas do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$.

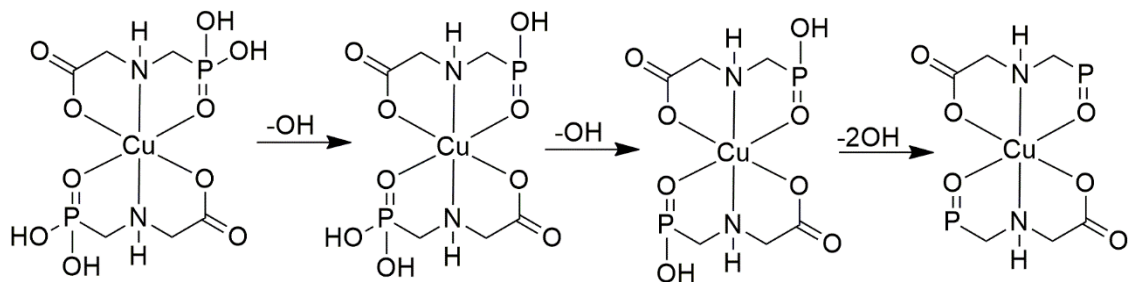


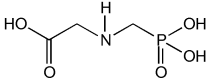
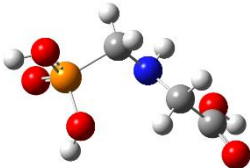
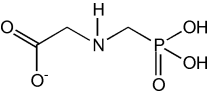
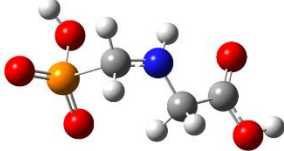
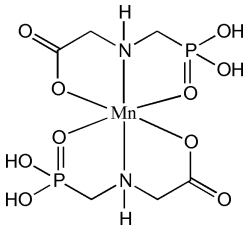
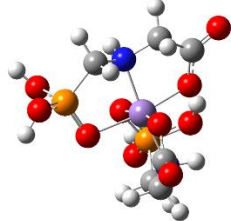
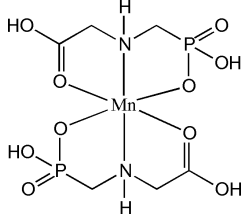
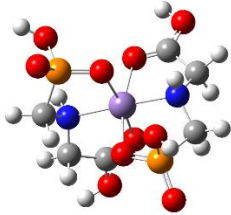
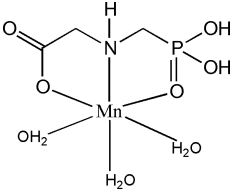
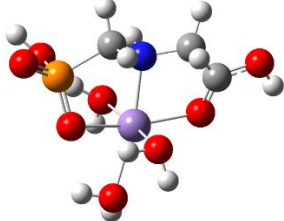
Figura 12. Proposta de fragmentação do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$.

Através das análises realizadas para os complexos de glifosato com os micronutrientes Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} tem-se que a proporção estequiométrica de 2:1 (ligante:metal) é adequada para a obtenção dos mesmos. Para a formação dos complexos é necessário que a reação aconteça em meio hidroalcoólico na presença de base forte para desprotonar o glifosato e

favorecer a precipitação dos complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ e $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$. O espectro de massas do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ resultou em propostas de fragmentação da molécula que são adequadas para a estequiometria de reação de 2:1 (ligante:metal).

Tendo em vista que a deprotonação do glifosato pode acontecer no grupo carboxílico ou fosfonato, preveu-se algumas estruturas moleculares para o complexo de $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$, observadas na tabela 6.

Tabela 5. Estruturas moleculares propostas para o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$.

Fórmula Molecular	Código	Estrutura Molecular	Estruturas moleculares otimizadas pela DFT
H_3gli	Gli		
H_2gli^-	GliDep		
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$	Mn1		
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$	Mn2		
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})(\text{H}_2\text{O})_3]$	Mn3		

Realizou-se o estudo para sistemas interagentes análise pela aplicação da DFT (Teoria do Funcional da Densidade), cuja variável básica é a densidade eletrônica, relacionando-se com a construção de aproximações para a energia de troca e correlação, cujas equações podem ser observadas abaixo:

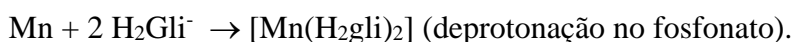
Composto Mn1:



$$\Delta G = 0.199153 - 2(0.094113) - (-0.016317) = 0.027244 \text{ Hartree (71.53 kJ/mol)}$$

$$\Delta H = 0.273794 - 2(0.146136) - (0.002360) = -0.020838 \text{ Hartree (-54.71 kJ/mol)}$$

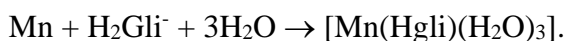
Composto Mn2:



$$\Delta G = 0.201506 - 2(0.082089) - (-0.016317) = 0.053645 \text{ Hartree (140.84 kJ/mol)}$$

$$\Delta H = 0.276025 - 2(0.133096) - (0.002360) = 0.007473 \text{ Hartree (19.62 kJ/mol)}$$

Composto Mn3:



$$\Delta G = 0.154900 - (0.082089) - 3(0.003806) - (-0.016317) = 0.081516 \text{ Hartree (214.02 kJ/mol)}$$

$$\Delta H = 0.221352 - (0.133096) - 3(0.025244) - (0.002360) = 0.010164 \text{ Hartree (26.68 kJ/mol)}$$

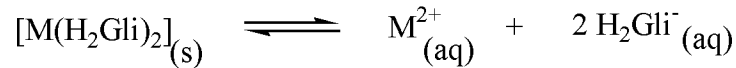
Nesse sentido, pelos cálculos DFT, a energia livre de Gibbs (ΔG) e a variação de entalpia (ΔH) apresentaram menor resultado para o composto Mn 1, mostrando que a formação desse complexo acontece com menor gasto energético, portanto mais espontaneamente, confirmando que a espécie mais estável é a que apresenta a deprotonação do glifosato ácido pelo grupo carboxílico. Na tabela 7 tem-se os parâmetros termodinâmicos calculados para as estruturas dos complexos propostos.

Tabela 6. Parâmetros termodinâmicos calculados para as estruturas dos complexos propostos.

Composto	ΔG	ΔH
Mn1	71.53 kJ/mol	-54.71 kJ/mol
Mn2	140.84 kJ/mol	19.62 kJ/mol
Mn3	214.02 kJ/mol	26.68 kJ/mol

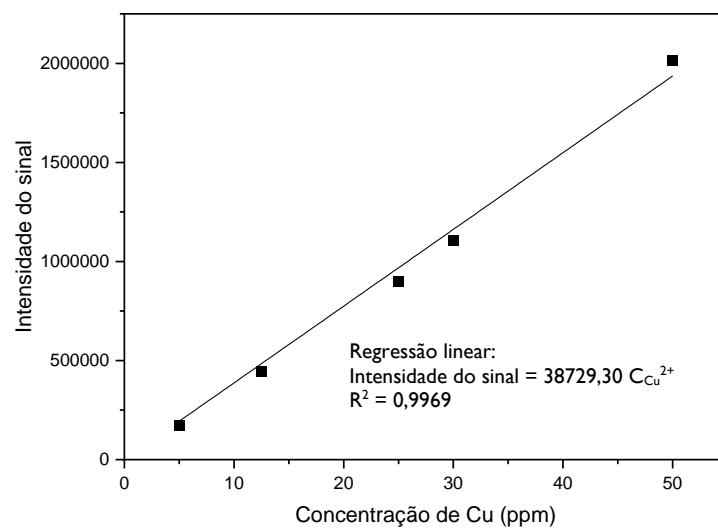
5.2 DETERMINAÇÃO DO K_{ps} DOS COMPLEXOS

No esquema 2 é possível observar a reação de dissociação dos complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ e $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ derivados do glifosato.

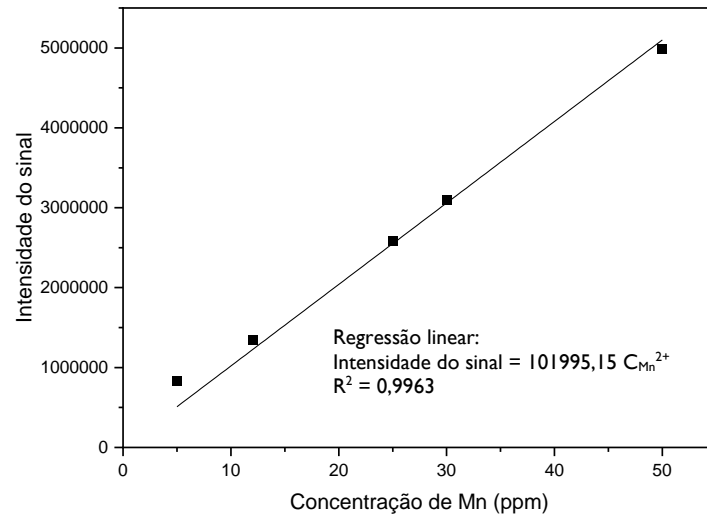


Esquema 2. Reação de dissociação/solubilização dos complexos derivados do glifosato (M = Cu, Mn e Zn).

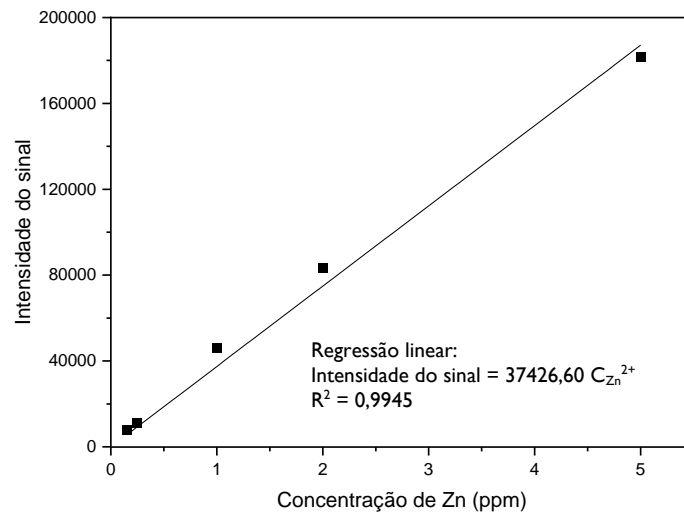
Para o cálculo do valor de K_{ps} dos complexos, foram determinadas as curvas de calibração para os íons Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} , separadamente, pela técnica ICP-OES. Estas curvas de calibração são apresentadas na figura 15. Todas as curvas apresentaram coeficientes de determinação aceitáveis ($R^2 > 0,99$).



(a)



(b)



(c)

Figura 13. Curva de calibração para o Cu^{2+} (a), Mn^{2+} (b) e Zn^{2+} (c), respectivamente.

Na tabela 8 é possível observar os resultados de K_{ps} para os complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ e $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$.

Tabela 7. Resultados de solubilidade dos com complexos de glifosato.

Complexo	Solubilidade (mol L^{-1})	K_{ps}
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$	$1,1 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma = 0,3 \cdot 10^{-4}$)	$6,0 \times 10^{-12}$ ($\sigma = 4,0 \cdot 10^{-12}$)
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$	$1,8 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma = 0,3 \cdot 10^{-4}$)	$2,0 \cdot 10^{-11}$ ($\sigma = 1,0 \cdot 10^{-11}$)
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$	$3,3 \cdot 10^{-5}$ ($\sigma = 0,2 \cdot 10^{-5}$)	$1,5 \cdot 10^{-13}$ ($\sigma = 0,3 \cdot 10^{-13}$)

Os valores encontrados para o K_{ps} dos complexos de glifosato indicam que o $[Zn(H_2gli)_2]$ apresentou menor solubilidade em água quando comparado com os complexos de $[Cu(H_2gli)_2]$ e $[Mn(H_2gli)_2]$. Em estudos semelhantes com complexos de glifosato, Coutinho *et al.* (2005) relacionou os valores de K_{ps} em água de $2,7 \times 10^{-13}$ para o $[Cu(HL).H_2O].0,4CuO$, $5,62 \times 10^{-10}$ para o $[Zn(HL)]$ e $0,9955 \times 10^{-6}$ para o $[Mn(HL)]$. No entanto, os valores de K_{ps} obtidos nesse trabalho apresentaram-se diferentes, o que é justificado pelas diferenças estruturais das moléculas obtidas ocasionadas pelas condições reacionais de obtenção dos complexos, reagentes utilizados e proporção estequiométrica entre os reagentes.

6 CONCLUSÕES

Com os estudos realizados no presente trabalho, foi possível sintetizar complexos de glifosato com os micronutrientes metálicos Cu^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} e, através das análises de IV-FTIR e espectrometria de massas que permitiram propor a estrutura molecular dos complexos, confirmou-se a proporção de 2 equivalentes molares de glifosato para 1 do íon metálico, ou seja, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ e $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$. Com as análises de K_{ps} em meio aquoso observou-se que o complexo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ possui menor solubilidade do que os complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ e $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$.

Através da aplicação da teoria do funcional da densidade (DFT), foi possível a confirmação da estrutura molecular do complexo de glifosato com a deprotonação do grupo carboxílico,

A avaliação de desempenho agrônômico do protótipo de glifosato com manganês, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$, apresentou resultados promissores quanto à produtividade na soja, principalmente quando o teor de clorofila foi comparado com o do controle e demais tratamentos aplicados. Percebeu-se que o complexo $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{gli})_2]$ manteve as propriedades herbicidas do glifosato.

Dessa forma, foi possível obter o ativo do glifosato com Mn^{2+} , isto é, tanto o herbicida quanto o nutriente que possibilita a aplicação do nutriente mineral e do fitossanitário por meio de uma única formulação, o que, além de amenizar a ocorrência de possíveis reações paralelas no tanque de aplicação, pode contribuir também para a padronização da fonte nutricional.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, L. M.; FIGUEIRA, F. H.; GOTTSCHALK, M. S.; ROSA, C. E. de. Glyphosate-based herbicide causes antioxidant defence responses in the fruit fly *Drosophila melanogaster*. **Comp. Biochem. Phys. C.**, v. 185-186, 2016.

ALMEIDA, F.S.; RODRIGUES, B.N. **Guia de herbicidas**; recomendações para o uso adequado em plantio direto e convencional. Londrina: Fundação IAPAR, 1985. 482p.

ALMEIDA, M. J.; CAVENDISH, T. A.; BUENO, P. C.; ERVILHA, I. C.; GREGÓRIO, L. DE S.; KANASHIRO, N. B. DE O.; ROHLFS, D. B.; CARMO, T. F. M. DO. **A flexibilização da legislação brasileira de agrotóxicos e os riscos à saúde humana: análise do Projeto de Lei nº 3.200/2015**. Cadernos de saúde pública 33, 2017.

ALCARDE, J. C.; GUIDOLIN, J. A.; LOPES, A. S. Os adubos e as eficiências das adubações. 3. ed. – São Paulo, **ANDA**, 1998.

ANDRADE, G. J. M.; ROSOLEN, C. A. Absorção de manganês em soja RR sob efeito do glifosato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, n. 3, p. 961-968, 2011.

ADAPAR, 2020. Bula ZAPP QI, Syngenta.
https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-10/zappqi6200420.pdf. Acesso em: 18 de julho de 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, **Mancozebe**. Disponível em: <
<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/m-n-o/4419json-file-1>>. Acesso em 10 de jul. 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, **Metomil**. Disponível em: <
<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/M17%2B%2BMetomil.pdf/35b28b22-55bc-4088-8c0e-946684ffcb98>>. Acesso em 06 mar. 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, **Propanil**. Disponível em: <
<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/p/4471json-file-1>>. Acesso em 06 mar. 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, **Protioconazole**. Disponível em: <
<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/p/4494json-file-1/view>>. Acesso em 06 mar. 2022.

AMIM, R. S. **Síntese, caracterização e estudo da atividade biológica de complexos metálicos com ditiocarbamatos**, 2007. 121 f. Dissertação (Pós-Graduação em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

ANDREI, E. **Compendio de defensivos agrícolas**: Guia práticos de produtos fitossanitários para uso agrícola. 6 ed. São Paulo: Andrei Editora, 1999.

ANNET, R.; HABIBI, H.R.; HONTELA, A. Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. *J. Appl. Toxicol.*, v. 34, p. 458-479, 2014.

ANTUNIASSI, U. R.; BOLLER, W. **Tecnologia de Aplicação para Culturas Anuais**. 2. Ed. Passo Fundo: Aldeia Norte, 2019.

ARCANJO, M. E. **Monitoramento de Agrotóxico mancozeb no solo em diferentes sistemas de plantio de tomate**. Rio de Janeiro, p.27-38, nov. 2007.

ARGENTA, G.; SILVA, P. R. F.; BORTOLINI, C. G.; FORTHOFFER, E. L.; STRIEDER, M. L. **Relação da leitura do clorofilômetro com os teores de clorofila extraível e de nitrogênio na folha de milho**. Tese, a UFRGS, 2021.

ATKINS, Peter Wiliam; SHRIVER, Duward. **Química inorgânica**. 3 ed. São Paulo: Bookman, 2003.

AZEVEDO, J. L. *et al.* Transgênicos e evolução dirigida. História, Ciências, Saúde - Manguinhos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

BARBOZA, H. T. G.; NASCIMENTO, X. P. R.; FREITAS-SILVA, O.; SOARES, A. G.; DACOSTA, J. B. N. Compostos organofosforados e seu papel na agricultura. *Seropédica*, v. 10, p 172-193, mar. 2010.

BASSO, C. J.; SANTII, A. L.; LAMEGO F. P.; E GIROTTO, E. Aplicação foliar de manganês em soja transgênica tolerante ao glyphosate. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.41, n.10, p.1726-1731, 2011.

BCPC. Mancozeb. **The Pesticide Manual**. 16 ed. Alton, RU, 2012. 1439 p.

BENBROOK, C.M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. **Environ. Sci. Eur.**, v. 3, n. 28, p. 1-15, 2016.

BENBROOK, C.M. How did the US EPA and IARC reach diametrically opposed conclusions on the genotoxicity of glyphosate-based formulations herbicides? **Environ. Sci. Eur.**, v. 31, n. 2, 2019.

BERNA, J. L.; CASSANI, G.; HAGER. C-D.; HERMAN, N.; LÓPEZ, I.; SCHOWANEK, D.; STEBER, J. TAEGER, K.; WIND, T. Anaerobic biodegradation of surfactants – scientific review. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 44, n. 6, p. 312-347, 2007.

BERNARDS, M. L.; THELEN, K.; PENNER, D. Glyphosate efficacy is antagonized by manganese. **Weed Technology**, Lacombe, v. 19, n. 1, p. 27-34, 2005.

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Gerência Geral de cosméticos. **Guia de estabilidade de produtos cosméticos**. Brasília, 2004.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa N°39 de 08 de agosto de 2028. Estabelece regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais,

propaganda e tolerâncias dos fertilizantes minerais destinados à agricultura. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 154, p. 19, 8 agosto 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 46, de 24 de julho de 2002. Determina às empresas titulares de registros de agrotóxicos a retirada das indicações de misturas em tanque dos rótulos e bulas de seus agrotóxicos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde; FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ; Centro de estudos estratégicos da Fiocruz (Brasil). **Entenda o que é o glifosato, o agrotóxico mais vendido do mundo**. Disponível em: <https://cee.fiocruz.br/?q=node/987>. Acesso em: 02 de março de 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde; ANVISA (Brasil). **Monografias autorizadas defensivo agrícola**. Brasília, DF: Ministério da saúde, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/g-h-i/4378json-file-1>. Acesso em: 02 de março de 2021.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para assuntos jurídicos. **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm. 24 jan.2023, 10:46.

BRESSAN, M. Agrotóxicos (Legislação federal). **MAPA/SFA – PR**, Abril, 2015. Disponível em: <https://www.embrapa.br/documents/1355202/1529289/Agrot%C3%B3xicos+-+Legisla%C3%A7%C3%A3o+Federal+-+Marcelo+Bressan.pdf/7fa2f519-2945-a6a6-dbe5-c141c487693c>. Acesso em 24 de janeiro de 2023.

CARVALHO, L. B de. **Herbicidas**. 1 Ed, Lages: Editado pelo autor, 2013. Disponível em: https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/fitossanidade/leonardobiancodecarvalho/livro_herbicidas.pdf. Acesso em 11 de setembro de 2021.

CEZIMBRA, C. M. **Uso de Defensivo agrícola ou Produtos Fitossanitários**. Petrolina: Embrapa, 2004. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/154736/uso-de-agrotoxicos-ou-produtos-fitossanitarios>. Acesso em 11 de setembro de 2021.

COELHO, Edumar Ramos Cabral; LEAL, Waldiléia Pereira; SOUZA, Karoline Barros; ROZÁRIO, Andréia; ANTUNES, Paulo wagner Antunes. **Desenvolvimento e validação de método analítico para análise de 2,4-D, 2,4-DCP, 2,4,5-T para monitoramento em água de abastecimento público**. Cariatoca, v. 23, p. 1043-1051, nov/dez 2018.

COELHO, Paulo. **Manual do Guerreiro da Luz**. São Paulo: Planeta, 2006. 160p

COUTINHO, Cláudia F. B; MAZO, Luiz Henrique. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Química Nova**, v.28 n. 6, p 1038-1045, 2005.

CRNOGORAC, G.; SCHWACK, W. Residue analysis of dithiocarbamate fungicides. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 1, p. 40-50, 2009.

CROTTI, A. E. M.; VESSECCHI, R. LOPES, J. L. C.; LOPES, N. P. Espectrometria de massas com ionização por “electrospray”: processos químicos envolvidos na formação de íons de substâncias orgânicas de baixo peso molecular. **Química Nova na Escola**, n. 2, p. 287-292, 2006.

DILL, G. M. *et al* Glyphosate: discovery, development, applications, and properties. Chapter 1. In: NANDULA, V. K. **Glyphosate Resistance in Crops and Weeds: History, Development, and Management**. New Jersey: Wiley, 2010. p. 1-33.

DONALD, L. P.; GARY, M. L.; GEARGE S. K.; JAMES R. V. **Introdução a Espectroscopia**, Tradução da 4ª ed. Americana, Editora Cengage Learning, 2010.

EBERLIN, M. N. **Espectrometria de Massas: Princípios e Aplicações**, 2009. Disponível em: <<http://www.espectrometriademassas.com.br/capitulos/>>. Acesso em: 22 de março de 2023.

EMBRAPA (BRASIL). **Época de aplicação dos herbicidas**. Passo Fundo, RS: Embrapa Trigo, 2006. Disponível em: http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do62_11.htm#:~:text=Aplica%C3%A7%C3%A3o%20em%20p%C3%B3s%20emerg%C3%Aancia%20precoce,as%20gram%C3%ADneas%20a%20n%C3%A3o%20perfilhadas. Acesso em: 16 de outubro de 2022.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; Embrapa Cerrados; Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Herbicidas: mecanismos de ação e usos**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2008. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/571939/1/doc227.pdf>. Acesso em: 02 de março de 2021.

Embrapa. Portfólio de Cultivares de Soja. Brasília, DF: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/soja/rr>. Acesso em: 27 de maio de 2021.

FIOCRUZ, **Afinal, o Brasil é o maior consumidor de agrotóxico do mundo?**. Centro de estudo estratégicos da Fiocruz. 2019. Disponível em: <https://cee.fiocruz.br/?q=node/1002>. Acesso em 20 de dezembro de 2022.

FRANZ, J.; CRESTWOOD, M.O. Monsanto Company, St. Louis, 1974. **N-phosphonomethylglycine phytotoxicant compositions**. USA Patent n.: 3,799,758.

FRANZ, J. E.; MAO, M. K.; SIKORSKI, J. A. **Glyphosate: a unique global herbicide**. Washington: AOS monograph, 1997. 653 p.

GALLI, A. J. B.; MONTEZUMA, M. C. Alguns aspectos do herbicida glifosato na agricultura. **Activa Design**: Jaboticabal, SP, 2005.

GAZZIERO, D. L. P. Misturas de agrotóxicos em tanque nas propriedades agrícolas do Brasil. **Planta Daninha**: Viçosa, MG, v. 33, p. 83-92, 2015.

Gerência de processos regulatórios – GPROR, Gerência-geral de Regulamentação de Boas práticas – GGREG. **Biblioteca de defensivo agrícola**. 2021. disponível em <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/regulamentacao/legislacao/bibliotecas-tematicas/arquivos/agrotoxicos.pdf>>. Acesso em 02 de novembro de 2021.

GILIO, Leandro; RENNÓ, Nicole. **O crescimento do agronegócio realmente tem se refletido em maior renda para agentes do setor?** 03 set. 2018. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/opiniaio-cepea/o-crescimento-do-agronegociorealmente-tem-se-refletido-em-maior-renda-para-agentes-do-setor.aspx>>. Acesso em: 07 jul. 2019.

GLASS, R. L. Metal Complex Formation by Glyphosate. *J, Agric. Food Chem.* 1984, 32, 1249-1253.

GORDON, B. Adubação com manganês em soja convencional e soja resistente ao glifosato. **Informações Agronômicas**, n.177, p.6-7, 2007.

GRIGORI, P. **Anvisa retira alerta de consumo para produtos que podem até “corroer a córnea”**. El País, São Paulo, 01 nov 2019. Agência Pública. Disponível em: <https://brasil.elpais.com/brasil/2019/10/31/politica/1572547992_172742.html>. Acesso em: 02 mar. 2022.

GRISOLIA, C. K. **Fungicidas etileno–bisditiocarbamatos: aspectos de genotoxicidade, carcinogenicidade, e teratogenicidade**, Curitiba, vol. 5, p. 19-32, 1995.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. Ed. São Paulo: Bookman, 2009.

HRAC. Pesquisa de classificação global de herbicidas. Disponível em: <<https://hracglobal.com/tools/classification-lookup>>. Acesso em: 19 de junho de 2023.

IBAMA. Avaliação ambiental para registro de defensivo agrícola, seus componentes e afins de uso agrícola. <http://ibama.gov.br/agrotoxicos/avaliacao-ambiental/avaliacao-ambiental-para-registro-de-agrotoxicos-seus-componentes-e-afins-de-uso-agricola>>. Acesso em 02 de novembro de 2022.

IBAMA. Histórico de comercialização 2000-2021 dados BI. Disponível em: <<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios>>. Acesso em 19 de junho de 2023.

ISAAC, V. L. B.; CEFALI L. C.; CHIARI, B. G.; OLIVEIRA, C. C. L. G.; SALGADO H. R. N.; CORRÊA, M. A. Protocolo para ensaios físico-químicos de estabilidade de cosméticos. **Revista de ciências farmacêuticas básica e aplicada**, v. 29, n.1, p. 81-96, 2008. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/70617/2-s2.0-54349121836.pdf?sequence=1>. Acesso em 26 de jul. 2022.

JULIATTI, F. C.; ALVES, V. M. Fungicidas no manejo da ferrugem da soja, processos fisiológicos e produtividade da cultura. *Summa Phytopathologica*, v.44, n.3, p.245-251, 2018.

KANCHI, S.; SINGH, P.; BISETTY, K. Dithiocarbamates as hazardous remediation agent: A critical review on progress in environmental chemistry for inorganic species studies of 20th century. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 7, p. 11–25, 2013.

KIRBY, A. F.; MARTIN, A. S.; GRIFFITHS, P. L. **Huntsman Corporation**, Australia-2005. Herbicidal compositions. USA Patent n: 6,906,005

KLITZKE Capítulo técnicas de ionização eletrospray, In. **Espectrometria de Massas: Princípios e Aplicações, 2009**. Disponível em:

<<http://www.espectrometriademassas.com.br/capitulos/assuntos/assunto.asp?codcapitulo=4&codassunto=19&numero=2>>. Acesso em 23 de março de 2023.

KÖPPEN, G. **Classificação climática de Köppen**. Disponível

em: https://portais.ufg.br/up/68/o/Classifica___o_Clim__tica_Koppen.pdf. Acesso em: 02/12/2022.

LEANDRO, L.; GUILHERME DA COSTA SILVA, D.; KEMMERICH MARTINS, I.; RUBIM LOPES, A.; LUIS FRANCO, J.; POSSER, T. Toxicidade do fungicida ditiocarbamato mancozeb em larvas de zebrafish (danio rerio). *Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão*, v. 7, n. 2, 27 fev. 2020.

LIU, C.M.; McLEAN, P.A.; SOOKDEO, C.C. Degradation of the herbicide glyphosate by members of the family Rhizobiaceae. *Applied and Environmental Microbiology*, Baltimore, v.57, n.6, p.1799-1805, 1991.

LOPES, A. S. Micronutrientes – Filosofia de Aplicação e Fontes. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. H. **Recomendação Para o Uso de Corretivos e Fertilizantes em Minas Gerais – 5º Aproximação**. CFSEMG, 1999.

MACHADO, B de A.; GOMES, M. H. F.; MARQUES, J. P. R.; OTTO, R.; CARVALHO, H. W. P. X-ray spectroscopy fostering the understanding of foliar uptake and transport of Mn by soybean (*Glycine max* L. Merrill): Kinetics, chemical speciation and effects of glyphosate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*: American Chemical Society. 67(47): 13010-13020, 13 Nov. 2019.

MACHADO, B.A.; GOMES, M. H. S.; OTO, E. A. R.; KAMOGAWA, M. Y.; CARVALHO, H. W. P. de. Compreendendo a química de fertilizantes de manganês e misturas de glifosato usando espectrometria de raios X síncrotron. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42452-020-03632-y>. Acesso em 26 de junho de 2022.

MALAVOLTA, E.; MORAES, M.F. DE.; JÚNIOR, J. L.; MALAVOLTA, M. Micronutrientes e metais pesados – essencialidade e toxidez. In: PATERNIANI, E. **Ciência, agricultura e sociedade**. Brasília: Embrapa Informação tecnológica, 2008, cap. 4, p. 117 – 154.

MALEC, A. D.; FIGLEY, M. T.; TURPIN, K. L. **Ultra-high loading glyphosate concentrate**. MALEC *et al.* Pub. No.: US 2009/0318294 A1. Depósito: 18 jun. 2008. Concessão: 24 dec. 2009

MAPA, 2020. Registrar defensivo agrícola. <<https://www.gov.br/pt-br/servicos/registrar-agrotoxicos>>. Acesso em 02 de novembro de 2021.

MÁXIMO, A.; ALVARENGA, B. Física: Volume 2. Scipione. São Paulo, 2009.

MARENCO, R. A.; LOPES, N. F. Fisiologia vegetal: fotossíntese, respiração, relações hídricas e nutrição mineral. 2.ed. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p. 469, 2007.

MESNAGE, R.; ANTONIOU, M.N. Ignoring adjuvant toxicity falsifies the safety profile of commercial pesticides. **Front. Public Health**, v. 5, n. 361, 2018.

MENDES, R. M de S; LUCENA, E. M. P de; MEDEIROS, J. B. L de P. **Princípios de Fisiologia Vegetal**. UECE, 2 ed. Fortaleza, Brasil. 2015.

MORAES, M. C. B.; LAGO, C. L. Espectrometria de massas com ionização por “electrospray” aplicada ao estudo de espécies inorgânicas e organometálicas. **Química Nova na Escola**, n. 4, p. 556-563, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422003000400019&script=sci_arttext>. Acesso em: 23 de março de 2014.

MOTARJEMI, Y.; MOY, G.; EWEN, T.; Encyclopedia of Food Safety. **Elsevier**. 2014.

National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary for CID 3496, Glyphosate. Retrieved March 29, 2023 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glyphosate>.

PEDRAZZOLI, D. S.; HERRMANN, G. R. Análise do mercado de defensivos agrícolas naturais. In: HALFELD-VIEIRA, B. de A.; MARINHO-PRADO, J. S.; NECHET, K. de L.; MORANDI, M. A. B.; BETTIOL, W. Defensivos agrícolas naturais uso e perspectivas. EMBRAPA: Brasília, DF, 2016. cap. 3, p. 52 – 64.

PEROZIN, A.C.; et.al. **Efeito do Glifosato e Manganês (Mn) na cultura da Soja [*Glycine max* L. merrill]: nutrição de planta e características agronômicas**. Nucleus, v.15, n.2, out. 2018.

REBELO, R. M.; VASCONCELOS, R. A.; BUYS, B.; MAC, C. D.; REZENDE, J. Á.; Moraes, K.O. C.; Oliveira, R. P. Pesticides and related commercialized in Brazil in 2009. An environmental approach. Brasília: IBAMA; 2010. Disponível em <http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/livros/pesticidasandrelatedproductscommercializedinbrasilin2009digital.pdf>. Acessado em 14 de abril de 2022.

REMBISCHEVSKI, P.; CALDAS, E. D. Agroquímicos para controle de pragas no Brasil: análise crítica do uso do termo agrotóxico como ferramenta de comunicação de risco. **Revista vida em debate**, pag. 2 -12, 29 ago 2018. Disponível em: https://www.toxicologia.unb.br/img_banners_publicidade/295.pdf. Acesso em 23 de dezembro de 2022.

SANTOS, J. B.; FERREIRA, E. A.; REIS, M.R.; SILVA, A. A.; FIALHO, C. M. T.; FREITAS, M. A. M. Avaliação de formulação de glifosato sobre soja roundup ready. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 25, n. 1, p. 165-171, 2007.

SCHMIDT, B.; CHRISTENSEN, H.B.; PETERSE, A., SLOTH, J. J; POULSEN, M. E. Method validation and analysis of nine dithiocarbamates in fruits and vegetables by LCMS/MS, **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 30, n. 7, 1287-1298, 2013.

SCOVILL, J. P. A FACILE SYNTHESIS OF THIOSEMICARBAZIDES AND THIOSEMICARBAZONES BY THETRANSAMINATION OF 4-METHYL-4-PHENYL-3-THIOSEMICARBAZIDE. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. v. 60:1, p. 15-19, 1991. <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108233920>

SERRA, A. E.; MARCHETT, M. E.; CANDIDO, A. C. da S.; DIAS, A. C. R.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Influência do glifosato na eficiência nutricional do nitrogênio, manganês, ferro, cobre e zinco em soja resistente ao glifosato. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.41, n.1, p.77-84, 2011.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

SUBRAMANIAM, V.; Hoggard, P. E. Metal Complexes of Glyphosate. **J. Agric. Food Chem.** 1988, 36, 1326.

SUNDARAM, A.; SUNDARAM, K. M. S. Solubility products of six metal-glyphosate complexes in water and forestry soils, and their influence on glyphosate toxicity to plants. **J. Environ. Sci. Health, Part B** 1997, 32, 583.

TRAGHETTA, D. G. **Estudos espectroscópicos do herbicida picloram em interações com íons metálicos e sob o efeito da luz uv-visível**, 1992. 89 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Física de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

VALLE, Eliana Maíra Agostini. **Estudos eletroquímicos da interação de íons metálicos com os pesticidas THIRAM e PICLORAM**. 2009. 139 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

VAN LISHAUT, H.; SCHWACK, W. Selective trace determination of dithiocarbamate fungicides in fruits and Vegetables by Reversed-Phase Ion-Pair Liquid Chromatography with Ultraviolet and Electrochemical Detection. **Journal of Association of Official Analytical Chemists International**, v. 83, n. 3, p.720-727, 2000.

VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Resistência de plantas daninhas a herbicidas: conceitos, origem e evolução**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2006. http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do58_4.htm. Acesso em 12 de setembro de 2021.

VESSECCHI, R.; LOPES, N. P.; GOZZO, C. G; DORR, F. A.; MURGU, M.; LEBRE, D. T.; ABREU, R.; BUSTILLOS, O. V.; RIVEROS, J. M. Nomenclatura de espectrometria de

massas em língua portuguesa. **Química Nova na Escola**, n. 10, p. 1875-1887, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011001000025>. Acesso em: 25 de maio de 2014.

VIDAL, R. A. **Ação dos Herbicidas**. Porto Alegre, 2002.

WYRILL, J.B.; BURNSIDE, O.C. Glifosato toxicity to common milkweed and hemp dogbane as influenced by surfactants. **Weed Science**, Ithaca, v.25, p.275-287, 1977.

YAMADA, T.; CASTRO, P.R.C. Efeito do glifosato nas plantas: implicações fisiológicas e agrônomicas. **Encarte técnico. Informações Agrônomicas**, n.119, 32p, 2007.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N.C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics letters*, **Elsevier**, USA, v. 393, p. 51-57, 2004.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Applications and validations of the Minnesota density functionals. *Chemical Physics letters*, **Elsevier**, USA, v.502, p.1-13, 2011.

ZHANG, Y. H.; WU, L. M.; HUANG, P. P.; SUN, Z. X. Determination and application of the solubility product of metal xanthate in mineral flotation and heavy metal removal in wastewater treatment. **Elsevier**, China, v.127, p. 67-73, 2018.

ZOBIOLE, L. H. S. *et al.* Glyphosate affects chlorophyll, nodulation and nutrient accumulation of “second generation” glyphosate-resistant soybean (*Glycine max L.*) **Pesticide Biochemistry and Physiology**, Amsterdam, v. 99, p. 53–60, 2011a. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pestbp.2010.10.005>

APÊNDICE

APÊNDICE 1 – Sólidos resultantes da complexação de glifosato com cobre, zinco e manganês, respectivamente.



APÊNDICE 2 – Espectro de massas para o complexo de glifosato com cobre.

