

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO**  
**CÂMPUS UNIVERSITÁRIO DE SINOP**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E AMBIENTAIS**

**GLIFOSATO NA CAPACIDADE SORTIVA DE FÓSFORO EM SOLOS**  
**TÍPICOS DE MATO GROSSO**

**Ana Paula Carrara Vinha**

Engenheira Agrônoma

**2021**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO**  
**CÂMPUS UNIVERSITÁRIO DE SINOP**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E AMBIENTAIS**

**GLIFOSATO NA CAPACIDADE SORTIVA DE FÓSFORO EM SOLOS  
TÍPICOS DE MATO GROSSO**

**Ana Paula Carrara Vinha**

**Orientadora: Profa. Dra. Sayonara Andrade do Couto Moreno  
Arantes**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Agronomia, como parte das exigências do título de Mestre em Agronomia.  
Área de concentração: Agronomia.

**Agosto de 2021**

**Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.**

C313g Carrara Vinha, Ana Paula.  
GLIFOSATO NA CAPACIDADE SORTIVA DE  
FÓSFORO EM SOLOS TÍPICOS DE MATO GROSSO / Ana  
Paula Carrara Vinha. -- 2021  
xiii, 46 f. ; 30 cm.

Orientadora: Sayonara Andrade do Couto Moreno  
Arantes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Mato  
Grosso, Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais,  
Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Sinop, 2021.  
Inclui bibliografia.

1. herbicida, adsorção, competição, sorção, fosfato. I.  
Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a)  
autor(a).

**Permitida a reprodução parcial ou total, desde que citada a fonte.**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA  
FOLHA DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "Glifosato na capacidade sortiva de fosforo em solos típicos do Mato Grosso"

AUTOR (A): MESTRANDO (A) ANA PAULA CARRARA VINHA

Dissertação defendida e aprovada em 09/09/2021.

COMPOSIÇÃO DA BANCA EXAMINADORA

1. Doutor(a) Sayonara Andrade do Couto Moreno Arantes (Presidente Banca / Orientador)  
INSTITUIÇÃO: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
2. Doutor(a) FERNANDA SATIE IKEDA (Examinador Externo)  
INSTITUIÇÃO: EMBRAPA - Agrossilvipastoril
3. Doutor(a) Maria Aparecida Pereira Pierangeli (Examinador Externo)  
INSTITUIÇÃO: UNEMAT
4. Doutor(a) Cassiano Spaziani Pereira (Examinador Suplente)  
INSTITUIÇÃO: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO

SINOP, 09/09/2021.



Documento assinado eletronicamente por **Maria Aparecida Pereira Pierangeli, Usuário Externo**, em 13/09/2021, às 17:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **SAYONARA ANDRADE DO COUTO MORENO ARANTES, Docente da Universidade Federal de Mato Grosso**, em 14/09/2021, às 07:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **FERNANDA SATIE IKEDA, Usuário Externo**, em 14/09/2021, às 10:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufmt.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufmt.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3807892** e o código CRC **6DA56013**.

## **DADOS CURRICULARES DO AUTOR**

Ana Paula Carrara Vinha, natural de Colíder, estado de Mato Grosso, nascida em 26 de maio de 1988. Engenheira Agrônoma formada pela Universidade Federal de Mato Grosso, *campus* Cuiabá-MT, em agosto de 2009. Trabalhou com assistência técnica e Extensão Rural a pequenos e médios produtores rurais na EMPAER-MT, de novembro de 2009 a abril de 2011. Trabalhou como Professora no curso Técnico em Agroecologia na Escola Estadual Leonisio Lemos em Peixoto de Azevedo-MT, de abril de 2011 a dezembro de 2011. Foi Responsável Técnica de Vendas na empresa familiar Casa Agropecuária Agrovinha em Colíder-MT, de janeiro de 2012 a dezembro de 2018. Em 2019 ingressou no Programa de Pós-Graduação em Agronomia na Universidade Federal de Mato Grosso, *campus* Sinop-MT.

## Epígrafe

“Por isso, vistam a armadura de Deus para que, no dia mau, vocês possam resistir e permanecer firmes, superando todas as provas. Estejam, portanto, bem firmes: cingidos com o cinturão da verdade, vestidos com a couraça da justiça, os pés calçados com o zelo para propagar o evangelho da paz; tenham sempre na mão o escudo da fé, e assim poderão apagar as flechas inflamadas do Maligno. Coloquem o capacete da salvação e peguem a espada do espírito, que é a Palavra de Deus.”

(Efésios 6: 13-17)

## DEDICATÓRIA

Dedico esta obra às minhas filhas Ana Elisa e Julia, que sempre serão a razão dos meus sorrisos, dos meus esforços e das minhas lutas.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pela graça da vida, saúde e perseverança na caminhada.

À toda minha família pelo apoio, amor, carinho e compreensão, em especial ao meu marido Jose Roberto, aos meus pais Roque e Luzia e aos meus irmãos Regiane, João e Josivaldo, pois seus incentivos foram meu combustível.

Às minhas filhas Ana Elisa e Julia, aos meus sobrinhos Jessica, Jhonatan, Luísa, Lívia e Maria Isis e às minhas cunhadas Eliane e Vanessa, obrigada pelos momentos de descontração sem os quais este período seria severamente tedioso.

Aos colegas do mestrado pelas partilhas de preocupações, dúvidas, ideias, sonhos, alegrias e conquistas.

Ao meu marido Jose Roberto, ao meu pai Roque e aos amigos Christian e Eva por me auxiliarem na coleta e preparo das amostras.

Ao amigo Christian pelo auxílio nas análises laboratoriais, que de dias se tornaram semanas de trabalho, sem o seu auxílio certamente seria mais difícil.

À minha orientadora Dra. Sayonara pela dedicação, paciência, compreensão e por suas valiosas contribuições para minha formação e para este trabalho.

Ao Laboratório de Solos da UFMT que contribuiu para a realização das análises e aos professores e colegas de laboratório pela ajuda nos momentos em que precisei.

Aos professores Dra. Larissa, Dr. Onã e Dr. Anderson, que emprestaram equipamentos e instrumentos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Federal de Mato Grosso, que contribuíram para minha formação durante o mestrado.

## SUMÁRIO

	Página
RESUMO .....	x
ABSTRACT .....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xixii
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
CAPÍTULO 1 – Considerações gerais .....	1
1. Introdução .....	1
2. Revisão de literatura.....	2
2.1 Retenção do glifosato em Solos .....	5
2.2 Aspectos envolvidos na competição pelos sítios de sorção entre o glifosato e o fosfato em solos.....	11
3. Referências bibliográficas .....	13
CAPÍTULO 2 – GLIFOSATO NA DISPONIBILIDADE DE FÓSFORO EM SOLOS.....	20
RESUMO .....	20
ABSTRACT .....	21
1. Introdução .....	23
2. Material e métodos.....	23
2.1. Amostragem e descrição da área de estudo.....	23
2.2. Caracterização do solo.....	24
2.3. Ensaio de sorção.....	25
3. Resultados e discussão.....	27
3.1. Características dos solos.....	27
3.2. Isotermas de Langmuir.....	27
3.3. Capacidade máxima de adsorção de fósforo “CMAP” .....	29
3.3.1. Influência do tipo de solo na CMAP.....	30
3.3.2. Influência da profundidade na CMAP.....	32
3.3.3. Influência do glifosato na CMAP.....	33
3.4. Constante de energia de ligação - $K_L$ .....	36
3.4.1. Influência do tipo de solo na $K_L$ .....	36

3.4.2. Influência da profundidade na $K_L$ .....	38
3.4.3. Influência do glifosato na $K_L$ .....	39
4. Conclusão .....	40
5. Referência bibliográfica .....	41

## GLIFOSATO NA CAPACIDADE SORTIVA DE FÓSFORO EM SOLOS TÍPICOS DE MATO GROSSO

**RESUMO** – Glifosato é o herbicida mais utilizado nas lavouras na atualidade e o fósforo (P) é um nutriente adicionado em grande quantidade via fertilizantes no Brasil. No solo, o glifosato adquire carga negativa e é capaz de se ligar às partículas do solo de forma semelhante ao fosfato. A extensão desta adsorção competitiva não está bem esclarecida e depende do tipo de solo e mineral envolvido na sorção, com isso surgem as preocupações com a possibilidade de um afetar a sorção do outro, devido principalmente às altas quantidades adicionadas anualmente destes elementos aos solos agrícolas, concomitantemente. Objetivou-se avaliar a interação entre o glifosato e o íon fosfato em diferentes solos, considerando a influência dos seus diferentes atributos. O estudo foi realizado na região Norte e Médio-Norte de Mato Grosso, importante fronteira de expansão agrícola. Foram amostrados diferentes solos das principais classes de solo da região em duas profundidades. Os atributos químicos e físicos do solo foram avaliados e as amostras foram submetidas aos ensaios de sorção em delineamento inteiramente casualizado (DIC) utilizando-se um arranjo fatorial triplo com cinco doses de glifosato, seis solos e duas profundidades. As isotermas de sorção foram construídas pelo modelo de Langmuir e seus parâmetros de sorção, a capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) e a constante de Langmuir ( $K_L$ ), foram utilizados para os testes estatísticos. As isotermas construídas pelo modelo linearizado de região única de Langmuir se adaptaram aos solos típicos da região. A CMAP pelos solos da região é considerada baixa para solos tropicais e está relacionada principalmente com o conteúdo de argila, matéria orgânica e a porcentagem de saturação de alumínio. O glifosato interfere na sorção de P na maioria dos solos típicos de Mato Grosso, reduzindo a CMAP em alguns solos em até 10,5% e podendo reduzir a  $K_L$  em até 60% ou aumentá-la em até 28%, o que depende do tipo de solo do teor de argila, do conteúdo de matéria orgânica e do pH.

**Palavras-chave:** herbicida, adsorção, competição.

## GLYPHOSATE IN PHOSPHORUS SORPTIVE CAPACITY IN TYPICAL SOILS OF MATO GROSSO

**ABSTRACT** – Glyphosate is currently the most used herbicide in crops and phosphorus (P) is the nutrient added in greater quantity via fertilizers. In soil, glyphosate acquires a negative charge and is able to bind to soil particles in a similar way to phosphate. The extent of this competitive adsorption is not well understood and depends on the type of soil and mineral involved in the sorption, with this arise concerns about the possibility of one affecting the sorption of the other, mainly due to the high amounts annually added of these elements on agricultural soils, concomitantly. The objective was to evaluate the interaction between glyphosate and phosphate ion in different soils, considering the influence of their different attributes. The study was carried out in the North and Middle-North regions of Mato Grosso, an important frontier for agricultural expansion. Different soils from the main soil classes in the region were sampled at two depths. The chemical and physical attributes of the soil were evaluated and the samples were submitted to sorption tests in a completely randomized design (DIC) using a triple factorial arrangement with five doses of glyphosate, six soils and two depths. The sorption isotherms were constructed by the Langmuir model and their sorption parameters, the Maximum P Adsorption Capacity (MPAC) and the Langmuir constant ( $K_L$ ), were used for statistical tests. The isotherms built by the linearized Langmuir single region model adapted to the typical soils of the region. The MACP by soils in the region is considered low for tropical soils and is mainly related to clay content, organic matter and the percentage of aluminum saturation. Glyphosate interferes with P sorption in most typical soils of Mato Grosso, reduced MACP in some soils by up to 10.5% and can reduce  $K_L$  by up to 60% or increase it by up to 28%, which depends on the soil type of clay content, organic matter content and pH.

**Keywords:** herbicide, adsorption, competition

## LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2	Página
Tabela 1. Caracterização física e localização dos solos estudados: Neossolo Regolítico (RR), Gleissolo Háptico (GH), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) e Latossolos Vermelho Amarelo (LVA <sub>1</sub> ; LVA <sub>2</sub> ). .....	24
Tabela 2. Caracterização química dos solos estudados: Neossolo Regolítico (RR), Gleissolo Háptico (GH), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) e Latossolos Vermelho Amarelo (LVA <sub>1</sub> ; LVA <sub>2</sub> ). .....	25
Tabela 3. Capacidade Máxima de Adsorção de Fósforo “CMAP” (mg Kg <sup>-1</sup> ) para os solos Neossolo Regolítico (RR), Gleissolo Háptico (GH), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) e Latossolos Vermelho Amarelo (LVA <sub>1</sub> ; LVA <sub>2</sub> ). .....	30
Tabela 4. Coeficientes de correlação de Pearson entre a Capacidade Máxima de Adsorção de Fósforo “CMAP” (mg Kg <sup>-1</sup> ) e alguns atributos do solo. ....	31
Tabela 5. Energia de ligação “K <sub>L</sub> ” (L mg <sup>-1</sup> ) para os solos Neossolo Regolítico (RR), Gleissolo Háptico (GH), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) e Latossolos Vermelho Amarelo (LVA <sub>1</sub> ; LVA <sub>2</sub> ).....	36
Tabela 6. Coeficientes de correlação de Pearson entre a Constante de Energia de Ligação “K <sub>L</sub> ” (L mg <sup>-1</sup> ) e alguns atributos do solo.....	37

## LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1	Página
<p>Figura 1. Estrutura molecular do glifosato e sua ionização em vários valores de pH. (adaptado de Amarante Jr et al, 2002). .....</p> <p>Figura 2. Esquema dos mecanismos envolvidos na sorção do glifosato em solo. (Interação eletrostática em purpura, forças de Van der Waals em tracejado verde, pontes de hidrogênio em tracejado azul e ligação covalente dativa simples/dupla em vermelho) (adaptado de Prata e Lavorenti, 2002). .....</p>	<p>3</p> <p>6</p>
<p><b>CAPÍTULO 2</b></p>	
<p>Figura 1. Isotermas de Langmuir e coeficiente de determinação (r) ajustadas por regressão linear de região única para Neossolo Regolítico (RR), Gleissolo Háplico (GH), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) and two Latossolos Vermelho-Amarelo (LVA1; LVA2). .....</p> <p>Figura 2. Capacidade máxima de adsorção de P “CMAP” (mg Kg<sup>-1</sup> P) em função das doses de glifosato adicionadas nos Neossolo Regolítico (RR), Gleissolo Háplico (GH), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) e dois Latossolos Vermelho Amarelo (LVA<sub>1</sub>; LVA<sub>2</sub>), na profundidade 0-20cm (a) e na profundidade de 20-40cm (b). .....</p> <p>Figura 3. Energia de ligação “K<sub>L</sub>” (L mg<sup>-1</sup>) em função das doses de glifosato adicionadas na profundidade 0-20cm (a) e na profundidade de 20-40cm (b), para os solos Neossolo Regolítico (RR), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) e dois Latossolos Vermelho Amarelo (LVA<sub>1</sub>; LVA<sub>2</sub>). .....</p>	<p>28</p> <p>34</p> <p>39</p>

## **CAPÍTULO 1. Considerações Gerais**

### **1. Introdução**

O glifosato (N-fosfometilglicina) foi registrado na década de 1970 como herbicida, sendo considerado ambientalmente seguro devido à sua rápida inativação no solo, tanto por degradação quanto por adsorção (QUINN et al., 1988). No entanto, foi com o aparecimento das culturas transgênicas resistentes ao glifosato, em 1996, que seu uso global aumentou exponencialmente (BAYLIS, 2000; DUKE; POWLES, 2008; BENBROOK, 2016). Atualmente, é o agrotóxico mais consumido no Brasil (IBAMA) e no estado de Mato Grosso, segundo INDEA-MT, foram comercializados no estado mais de 23 toneladas e 41 milhões de litros de produtos formulados a base de glifosato no ano de 2020.

Quando utilizamos um herbicida, inevitavelmente, boa parte dele chega ao solo, seja por interceptação direta ou por incorporação da resteva cultural. Laitinen et al. (2009) encontraram 14% do glifosato na camada superficial do solo cerca de 30-50 minutos após a aplicação e, trinta e oito dias depois, 25% do glifosato e 48% do ácido metil fosfônico (AMPA), os quais foram encontrados ao longo do perfil do solo estudado (0–60 cm). Dessa forma, ficou evidenciando no trabalho que boa parte do glifosato chega ao solo por meio da excreção pelas raízes ou pela incorporação do material vegetal.

Ao chegar ao solo, a molécula de glifosato pode sofrer degradação, sorção, absorção, lixiviação e/ou escoamento superficial (*“runoff”*). Os herbicidas são moléculas orgânicas e seu processo de sorção é muito mais complexo do que o dos íons inorgânicos essenciais à nutrição das plantas. Forças físicas como pontes de hidrogênio, forças de van der Waals, forças eletrostáticas, ligações covalentes e interações hidrofóbicas são os principais mecanismos que podem contribuir com a sorção dos herbicidas; esses mecanismos podem atuar concomitantemente na sorção de uma mesma molécula (PRATA; LAVORENTI, 2000).

O glifosato é adsorvido aos solos de forma semelhante ao fosfato por meio de sua porção fosfonato, isto indica que esses ânions competem pelos mesmos sítios de sorção (BARJA; HERSZAGE; DOS SANTOS AFONSO, 2001). A extensão dessa adsorção competitiva não está bem esclarecida e é dependente do tipo de solo e

mineral envolvido na sorção e surgiram preocupações com a possibilidade de um afetar a sorção do outro (BENBROOK, 2016). Tal preocupação está relacionada principalmente às altas quantidades adicionadas anualmente desses elementos aos solos agrícolas, porém a magnitude dessa competição depende do tipo de solo. Com isso, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência do glifosato na sorção do íon fosfato em diferentes classes de solos, considerando seus atributos físicos e químicos.

## 2. Revisão de Literatura

O glifosato, hoje amplamente utilizado no mundo todo, está registrado desde 1971 nos Estados Unidos como um herbicida pós emergente de amplo espectro, não seletivo sendo usado no Brasil desde 1978. No entanto, foi com o advento das cultivares de “*Glyphosate Resistant*” (GR) em 1996, as chamadas sementes “Roundup-Ready” (RR) que seu uso aumentou (BENBROOK, 2016).

No que diz respeito ao seu comportamento no solo, quimicamente a molécula se assemelha a substâncias naturais, sendo relativamente não persistente no ambiente, com baixa reatividade de seus grupamentos e baixa mobilidade atmosférica. Possui fórmula molecular  $C_3H_8NO_5P$  ( $M = 169,1 \text{ g mol}^{-1}$ ), sendo quase insolúvel em solventes orgânicos (acetona, etanol etc.) e solúvel em água ( $12 \text{ g L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). É estável na presença de luz, mesmo em temperaturas altas ( $60^\circ\text{C}$ ), com ponto de fusão de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (WAUCHOPE, 1976).

Na Figura 1, pode-se observar os quatro valores de pKa para o glifosato. Em pH abaixo de 0,8 ( $pK_1$ ), a molécula apresenta uma protonação no sítio da amina ( $-\text{NH}_2^+$ ) e, enquanto em pH 0,8 metade das moléculas apresentam essa protonação e a outra metade uma dissociação no grupo fosfonato ( $-\text{PO}_2\text{H}^-$ ). De 0,8 até pH 2,2 ( $pK_2$ ), há uma predominância das moléculas com uma dissociação no grupo fosfonato ( $-\text{PO}_2\text{H}^-$ ) e uma protonação no grupo amina ( $-\text{NH}_2^+$ ) e, em pH 2,2, metade do composto já possui duas dissociações, uma no grupo fosfonato ( $-\text{PO}_2\text{H}^-$ ) e outra no carboxílico ( $-\text{COO}^-$ ), mantendo a protonação no grupamento amina ( $-\text{NH}_2^+$ ). Entre pH 2,2 e 5,4 ( $pK_3$ ), o herbicida se apresenta com duas dissociações, uma no grupo fosfonato ( $-\text{PO}_2\text{H}^-$ ) e outra no carboxílico ( $-\text{COO}^-$ ), tendo metade das moléculas com três dissociações em pH 5,5, duas no grupo fosfonato ( $-\text{PO}_2^{2-}$ ) e uma no carboxílico ( $-\text{COO}^-$ ). A partir de pH 10,2 ( $pK_4$ ), ocorrem as formas com três dissociações, duas no

grupo fosfonato ( $-\text{PO}_2^{2-}$ ) e uma no carboxílico ( $-\text{COO}^-$ ), e quatro dissociações, duas no grupo fosfonato ( $-\text{PO}_2^{2-}$ ), uma no carboxílico ( $-\text{COO}^-$ ) e uma no grupo amina ( $-\text{NH}^0$ ), e então, o glifosato se apresenta totalmente dissociado acima de pH 11 (AMARANTE Jr et al., 2002).

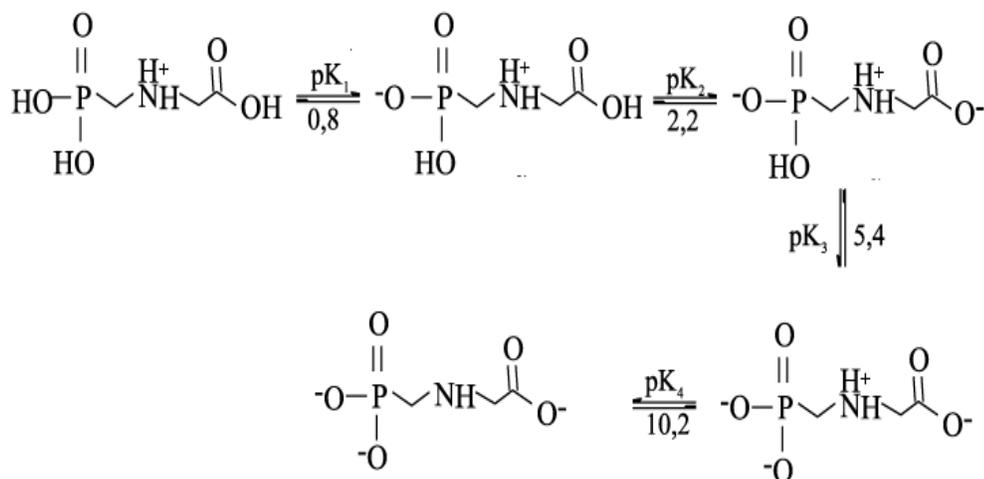


Figura 1. Estrutura molecular do glifosato e sua ionização em vários valores de pH. (adaptado de Amarante Jr et al, 2002).

O modo de ação do glifosato é a inibição da enzima 5 - enolpiruvil - chiquimato - 3- fosfato sintase (EPSPS) da via do chiquimato. A inibição de EPSPS por glifosato resulta no acúmulo de chiquimato-3-fosfato, que por sua vez inibe a produção de aminoácidos aromáticos essenciais, afetando a síntese de proteínas. A via do chiquimato é encontrada apenas em plantas e alguns fungos e bactérias, portanto, o glifosato aparenta ser inofensivo para organismos do reino animal (DILL, 2005).

Acreditava-se que o glifosato tinha pouco efeito nos microorganismos do solo, hoje, variados são os estudos que evidenciam que o composto pode aumentar ou diminuir o crescimento de algumas espécies, e têm constatado incremento da atividade microbiológica, principalmente em fungos que utilizam o glifosato como fonte de carbono, nitrogênio e fósforo (GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000; HANEY; SENSEMAN; HONS, 2002; ARAÚJO; MONTEIRO; ABARKELI, 2003). Estudos afirmam que a molécula reduz a atividade de bactérias que fixam nitrogênio e aumenta a suscetibilidade de plantas a doenças, inclusive rizoctonia e antracnose (BORGGAARD e GIMSING, 2008). A presença da molécula nos solos altera o

equilíbrio da microfauna, favorecendo a microbiota que consegue degradar o glifosato ou AMPA e suprimindo outros microrganismos, inclusive os benéficos (SANTOS et al., 2005).

A molécula de glifosato tem uma baixa absorção pelas plantas via cutícula quando sozinha e, por isso, é normalmente vendido como um sal, os mais comuns são os sais de isopropilamina, trimésio, amônio e sódio, combinados com um surfactante para auxiliar sua penetração nas superfícies da planta e melhorar sua eficácia (DUKE; POWLES, 2008). O glifosato é classificado como ácido orgânico fraco, com uma fração de glicina e uma de fosfometil. Tais propriedades sugerem baixa bioacumulação na cadeia alimentar e no meio (GIESY; DOBSON; SOLOMON, 2000).

Por ser solúvel em água, nos levaria a esperar que fosse móvel na solução e perfil do solo, porém é prontamente ionizado, e como adquire carga negativa é fortemente adsorvido aos colóides do solo e às partículas em suspensão (AMARANTE Jr et al., 2002; BENETOLI et al., 2010; BORGGAARD; GIMSING, 2008; TONI; SANTANA; ZAIA, 2006). Assim, uma vez no solo, os principais destinos do glifosato no solo são a degradação e a sorção (LAITINEN et al., 2009). A lixiviação de glifosato está ligada diretamente às propriedades do solo, precipitação e manejo do solo, porém Laitinen, Rämö e Siimes (2007) e Laitinen et al. (2009) concluíram que seu movimento para as camadas abaixo de 5 cm não ocorre por lixiviação ou transporte coloidal, mas sim por transporte via planta e excreção pelas raízes.

A meia-vida ( $t_{1/2}$ ) do glifosato no solo varia de menos de uma semana até alguns meses, dependendo da atividade microbiana (FRANZ; MAO; SIKORSKI, 1997), teores de argila e matéria orgânica (TONI; SANTANA; ZAIA, 2006). A mineralização do glifosato está diretamente relacionada com a atividade microbiana, em solos esterilizados não é constatada a mineralização de glifosato, nem a formação de AMPA (BENTO, 2018). No entanto, é difícil correlacionar a mineralização do herbicida apenas com a atividade microbiana, provavelmente está mais ligada ao processo de sorção, pois quanto maior a sorção pelo solo menor é sua concentração na solução do solo, portanto menor sua biodisponibilidade ao processo de mineralização pelos microrganismos (JUNQUEIRA et al., 2020).

## 2.1 Retenção do glifosato em solos

Nomura e Hilton (1977) perceberam que a adsorção de glifosato estava fortemente relacionada com a presença de óxidos e hidróxidos na fração argila dos solos. Glass (1987) sugeriu que a adsorção dependia da capacidade de troca catiônica (CTC) e da quantidade de argilas, pois cátions ligados às argilas poderiam ser liberados e complexar com glifosato. O mesmo autor avaliou que a magnitude dessa complexação depende da valência do cátion, sendo maior para cátions divalentes e trivalentes. Gerritse, Beltran e Hernandez (1996) concluíram que a adsorção de glifosato aumenta com a quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , diminui com a quantidade de carbono orgânico do solo e, em solos ricos nesses cátions, o glifosato e a AMPA ficam imobilizados. Morillo et al. (2002) mostraram que a adsorção de glifosato não estava relacionada à quantidade de argila ou CTC, mas sim às quantidades de óxidos amorfos de ferro e alumínio.

Os possíveis mecanismos de sorção do glifosato ao solo são: (i) troca de ligantes entre o grupo fosfonato do glifosato e grupos coordenados de Al-OH e Fe-OH nas superfícies de minerais do solo com carga variável, principalmente nas bordas quebradas de silicatos mal ordenados ou óxidos de Fe e Al (BORGGAARD; GIMSING, 2008); (ii) formação de complexos entre os grupos fosfonato e os cátions polivalentes trocados pelo solo, seguindo a ordem de  $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+}$  (BORGGAARD; GIMSING, 2008); (iii) além dessas, foi relatado como mecanismo de sorção de segunda ordem a sorção à substâncias húmicas por ligação de hidrogênio ou pela formação de complexos entre as substâncias húmicas, cátions metálicos divalentes e trivalentes e o glifosato (MAZZEI; PICCOLO, 2012).

Foi relatado que a sorção é influenciada principalmente por: (1) textura do solo (DOLINGER; DAGÈS; VOLTZ, 2015; GHAFUOR et al., 2012; PEREIRA et al., 2019; SPRANKLE; MEGGITT; PENNER, 1975); (2) composição mineral (DION; HARSH; HILL JR, 2001; PICCOLO et al., 1994); e (3) pH (KUMARI et al., 2016). A sorção de glifosato ao solo está relacionada com o conteúdo de argila, mas, isoladamente, este atributo do solo não revela o poder de sorção devido à grande variabilidade da mineralogia da argila (DOLINGER; DAGÈS; VOLTZ, 2015).

Prata e Lavorenti (2002) propuseram que a molécula de glifosato pode se ligar via ligação covalente de sua parte fosfonada à fração oxídica do solo, também pode

ser adsorvida eletrostaticamente aos minerais de argila e à matéria orgânica, ou via pontes de hidrogênio com a própria matéria orgânica do solo (Figura 2). De Santana et al. (2006), utilizando espectroscopia no infravermelho, estudaram a interação do glifosato e observaram que os grupos fosfato e carboxílico interagem com os metais ( $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ) presentes no solo.

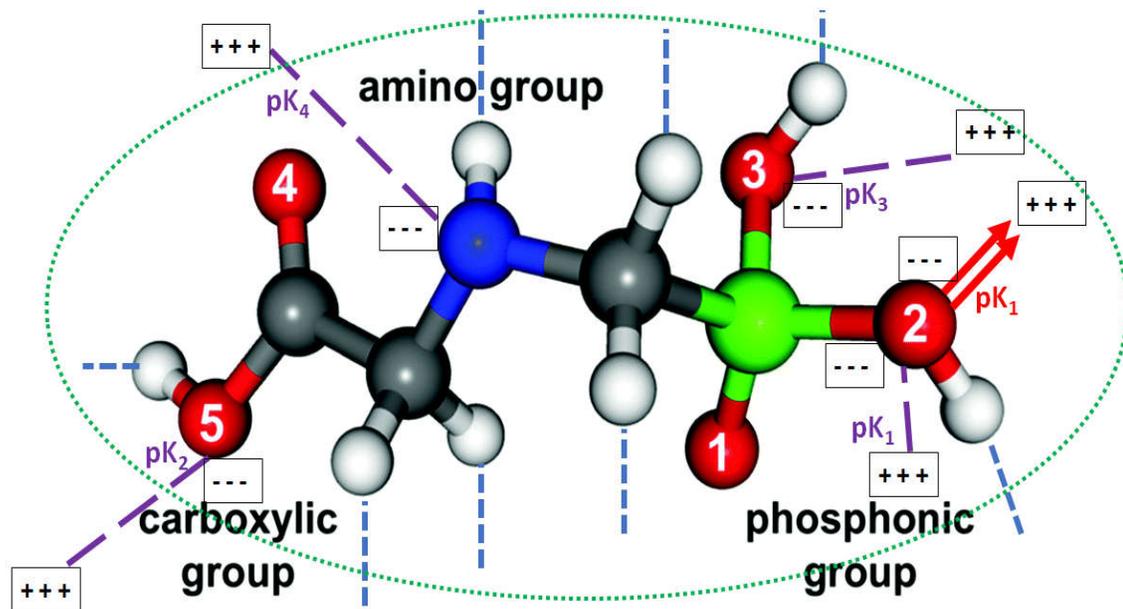


Figura 2. Esquema dos mecanismos envolvidos na sorção do glifosato em solo. (C em cinza, N em azul, P em verde, O em vermelho e H em branco, interação eletrostática em púrpura, forças de Van der Waals em tracejado verde, pontes de hidrogênio em tracejado azul e ligação covalente dativa simples/dupla em vermelho) (adaptado de Prata e Lavorenti, 2002).

Sua adsorção ao solo por meio de troca de ligantes da porção fosfonato evidencia que o glifosato pode competir por sítios de adsorção com outros ânions, como o fosfato (BARJA; DOS SANTOS AFONSO, 2005). Provavelmente a ligação entre a parte fosfonada do glifosato e os colóides é dominada pela configuração monodentada do glifosato (GIMSING; BORGGAARD, 2007).

Benetoli et al. (2010) identificaram em um Latossolo sob vegetação nativa, utilizando espectrofotometria de infravermelho (espectroscopia IV), que a ligação entre o glifosato e as partículas minerais do solo ocorreu somente através da interação do grupo carboxílico, devido ao pH mais ácido e maior teor de P (total) nessa área.

No entanto, nesse solo sob cultivo a ligação do grupo fosfonato também foi identificada. Em pH mais alto, acima do  $pK_3$  (5,4), o glifosato sofre a segunda dissociação no grupo fosfonato, o que favorece a ligação dessa parte das moléculas com os sítios de sorção positivos, em consequência da coordenação bidentada. No solo sob vegetação nativa, com teor alto de P total, o glifosato não é adsorvido por metais pois eles já estão ligados ao P, então, tende a ser sorvido pelo solo via ligações de hidrogênio com a matéria orgânica ou via ponte de cátions.

Dolinger, Dagès e Voltz (2015) concluíram que a sorção do glifosato à solos e sedimentos parece ser controlada principalmente pela CTC, argila, carbono orgânico e pH. Os autores sugerem que o principal mecanismo de ligação às partículas de argila seja as ligações de cátions di/trivalentes entre o grupo fosfonato do glifosato e as cargas negativas do solo, porém dada à alta correlação positiva entre a CTC e os  $Fe_{ox}-Al_{ox}$  nos dados por eles avaliados, é provável que a influência dos óxidos tenha sido mascarada pela CTC. Guo et al. (2021) observaram que as moléculas de glifosato são adsorvidas em caulinita e em compósitos de ácidos húmicos associados a caulinita, via ligações de hidrogênio, envolvendo os grupos amino, carboxila e fosfonato do herbicida.

A molécula de glifosato contém átomos eletronegativos, os quais podem atuar como receptores de  $H^+$ , e a matéria orgânica humificada do solo apresenta expressiva quantidade de grupos funcionais OH, que podem atuar como doadores ou receptores de  $H^+$  (WAUCHOPE, 1992; PICCOLO; CELANO, 1994). Feng e Thompson (1990) observaram que mais de 90% de glifosato e AMPA ficam retidos na camada orgânica superficial (0-15 cm).

O principal mecanismo de ligação entre as substâncias húmicas e o glifosato pode ser as múltiplas pontes de hidrogênio entre as partes da molécula carregadas eletronegativamente e as extremidades contendo hidroxilas das substâncias húmicas (PICCOLO et al., 1994). A adsorção depende do tamanho molecular e estrutura estereoquímica das substâncias húmicas, pois a penetração do herbicida é facilitada quando há menos carbono aromático e menor conteúdo de anéis aromáticos. Assim, o herbicida pode atingir sítios reativos internos na macromolécula húmica, o que favorece a sorção do glifosato (PICCOLO; CELANO; CONTE, 1996). Alguns autores mencionam que a influência da fração orgânica geralmente desempenha papel

secundário na adsorção do herbicida, devido à sua maior afinidade com os óxidos (GERRITSE; BELTRAN; HERNANDEZ, 1996; DA CRUZ et al., 2007; PRATA et al., 2000; TORSTENSSON, 1985;). Se a quantidade de matéria orgânica não é alta, o glifosato interage com cátions di e trivalentes da superfície de minerais do solo (BENETOLI et al., 2010).

Em solos enriquecidos com M.O. também são formados compostos ternários, solo-glifosato-humus ou glifosato-metais-humus, e quaternários, solo-humus-metais(di/trivalentes)-glifosato (BORGAARD; GIMSING, 2008; VERECKEN, 2005). Essas interações são possíveis devido ao glifosato interagir com a M.O. por meio de vários mecanismos de ligações de H, especialmente em solos ácidos (PICCOLO; CELANO; CONTE, 1996), o que foi confirmado por meio de simulações de mecânica quântica no trabalho de Gros et al. (2017).

No entanto, pode-se observar na literatura que a adsorção de glifosato depende não somente da natureza dos compostos orgânicos, mas também da natureza das partículas minerais e a interação entre eles (OLOLADE et al., 2014). Alguns autores têm verificado uma diminuição da sorção com o acréscimo do conteúdo de matéria orgânica humificada no solo, Ololade et al. (2014) concluíram que os compostos orgânicos bloqueiam pontos de sorção ao se ligar aos óxidos carregados positivamente.

Entretanto, outros trabalhos relatam um aumento na sorção do glifosato com acréscimo de matéria orgânica, Okada et al. (2018) e Guo et al. (2021) constataram que caulinita associada ao ácido húmico apresenta uma energia de sorção às moléculas de glifosato muito maior que caulinita não associada. Tais autores concluíram que os minerais contendo Fe e Al são favorecidos pela matéria orgânica, essa maior adsorção nos compostos associados é impulsionada por mudanças de entalpia e é energeticamente mais favorável do que na caulinita sozinha.

A adição de compostos orgânicos ao solo, como o biochar, têm demonstrado baixa influência desse composto sobre a sorção de glifosato. Nesse sentido Sharma e Lai (2018) relataram um acréscimo na sorção de apenas 0,56% na presença de biochar, demonstrando sua baixa influência. Em solos enriquecidos com biochar onde o mesmo foi envelhecido, Zhelezova, Cederlund e Stenström (2017) notaram uma redução na sorção de glifosato, principalmente em solos de textura arenosa, devido

ao aumento do pH do solo após a adição e envelhecimento do biochar. O envelhecimento prolongado do biochar aumenta os locais de ligação em grupos funcionais de componentes, devido a oxidação em sua superfície (SORRENTI et al. 2016). Junqueira et al. (2020) concluíram que a adição de biochar em Ultisol e Alfisol, e seu envelhecimento, não afeta o transporte e persistência do glifosato, possivelmente porque o biochar tem a característica de ser recalcitrante ao ambiente e sofrer poucas alterações. Tal característica dificulta a penetração das moléculas do herbicida em sua estrutura macromolecular, mostrando que.

Existe relatado na literatura, uma forte interação entre o glifosato e os cátions metálicos, pois altas doses do produto no solo pode vir a ocasionar diminuição na absorção de alguns nutrientes pelas plantas e consequente deficiência, como de Zn (BERNARDES et al., 2005; EKER et al., 2006). Subramaniam e Hoggard (1988) observaram que, em pH neutro, os grupos fosfato, amino e carboxílico estavam envolvidos nas ligações do glifosato a diversos metais ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Porém, Barja, Herszage e dos Santos Afonso (2001) notaram que no estado sólido somente o grupo fosfonado está envolvido na ligação aos metais ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ ), no entanto, em solução também há participação do grupo carboxílico. Ahmed, Leinweber e Khn (2018) concluíram que nem o grupo amino e nem o grupo carboxílico estão envolvidos na sorção de glifosato à goethita.

Morillo et al. (2000) notaram em seu estudo com três solos distintos (Ultic Haploxeralf, Alfisol Dystric Eutrochrepts e Podsol) que a sorção de glifosato aumenta com a diminuição do pH, pois em pH mais baixo as moléculas de glifosato apresentam-se com carga negativa menor, que são adsorvidas mais facilmente nas superfícies carregadas negativamente, via ligações de hidrogênio.

Gimsing et al. (2004)<sup>(a)</sup> observaram que o pH é o fator mais importante na adsorção de glifosato pelos óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Da Cruz et al. (2007) notaram diminuição na sorção de glifosato em montmorilonita e caulinita, quando o pH foi aumentado, e que sua adsorção ao solo depende da quantidade de argilas e CTC.

O glifosato, sendo um “zwitterion” (molécula globalmente neutra, mas com cargas locais devido a grupos ionizados) com valores de pK de 2,6, 5,6 e 10,6, tem carga líquida positiva apenas abaixo de pH 2,6, e carga líquida negativa acima de pH 2,6. Assim, geralmente, o glifosato no solo tem carga líquida negativa, que aumenta

com a elevação do pH do solo, resultando na diminuição da atração eletrostática entre os solos e a molécula de glifosato (OLOLADE et al., 2019).

Contudo é importante levar em consideração o pH do ponto de carga zero do solo ( $pH_{PCZ}$ ), que é definido como o pH em que a carga total líquida das partículas é zero. É um fato bem conhecido que em pH do solo maior que o  $pH_{PCZ}$ , a superfície do solo terá uma carga líquida negativa, havendo maior repulsão de ânions, enquanto em pH menor que o  $pH_{PCZ}$ , o solo reterá principalmente ânions (PARKS; DE BRUYN, 1962). O efeito do pH na sorção de herbicidas incluindo glifosato por solos foi estudado por vários autores, que evidenciaram que a adsorção de glifosato e outras moléculas de herbicidas aniônicos foram favorecidas em pH menor que o  $pH_{PCZ}$  (DELLE SITEA, 2001; OLOLADE et al., 2014; OLOLADE et al., 2015; OLOLADE et al., 2019)

A forte adsorção do glifosato pela maioria dos solos ocorre rapidamente, segundo Frans et al. (1997) nas primeiras quatro horas após a aplicação. Prata (2002) destaca duas fases distintas na sorção do glifosato no solo, sendo que a primeira ocorre quase que instantaneamente, com a retenção de mais de 90% do total aplicado e a segunda fase é um pouco mais lenta e leva cerca de 10 minutos.

Geralmente a adsorção por minerais de alta cristalinidade é mais rápida, no geral a adsorção de glifosato em hematita e goethita atinge um platô em 24 horas (BARJA; DOS SANTOS AFONSO, 2005; GIMSING; BORGGAARD, 2001 e 2007; SHEALS; SJOBORG; PERSSON, 2002), no entanto Gimsing e Borggaard (2007) verificaram que o equilíbrio de adsorção na ferrihidrita ocorreu somente após 6 dias. Orcelli et al. (2018) observaram que após 180 minutos a adsorção de glifosato pela goethita atingiu um platô. Pereira et al. (2019) observaram que a sorção do glifosato em um Oxisol atingiu um platô após 10 horas de contato e, para os demais solos estudados (Ultisols e Alfisols), esse platô foi alcançado após 24 horas.

Quando adsorvido, o glifosato pode permanecer no ambiente como resíduo ligado até sua completa mineralização, que pode durar dias ou meses, o que depende das características do solo (textura, pH, conteúdo de carbono orgânico, entre outras) (TONI; SANTANA; ZAIA, 2006). Apesar de sua forte afinidade ao solo, o processo de adsorção do glifosato pode ser reversível e apresentar atividade residual para algumas espécies. Salazar e Appledy, (1982) e Veiga et al. (2001) notaram atividade

residual devido à dessorção de glifosato em *Agrostis tenuis*, *Medicago sativa* e *Trifolium pratense*.

## **2.2 Aspectos envolvidos na competição pelos sítios de sorção entre o glifosato e o fosfato em solos.**

Diversos trabalhos de adsorção competitiva entre glifosato e fósforo têm sido realizados em solos e em minerais puros, visto que fertilizantes fosfatados são adicionados anualmente em grande quantidade aos solos. Segundo a ANDA em 2017 foram comercializados mais de 5,3 milhões de toneladas de  $P_2O_5$ , sendo o Mato Grosso o estado que lidera o consumo de adubos em geral, absorvendo cerca de 6,7 milhões de toneladas de fertilizantes nesse mesmo ano.

A competição entre os dois ânions pode ser vista como a capacidade de um suprimir a adsorção do outro. Tanto a magnitude da competição quanto a preferência por fósforo estão relacionadas com o tipo de mineral de argila. Gimsing e Borggaard (2007) usando dados também de seus trabalhos anteriores compararam a adsorção de glifosato e fósforo em vários minerais e demonstraram que a adsorção competitiva depende do tipo de mineral de carga variável. Segundo esses autores, quando juntos no solo, os ânions competem pelos sítios de sorção em óxidos e silicatos de carga variável, havendo uma maior preferência por fósforo, exceto em hematita que adsorve em quantidades iguais glifosato e fósforo, e que o ânion fosfato apresenta maior poder de dessorver o glifosato que o inverso.

Tanto a diferença entre a sorção de glifosato e fósforo, quanto o maior poder de dessorção do fósforo, devem-se ao maior raio iônico do ânion do glifosato (0,43 nm), quando comparado com o fosfato (0,25 nm) e à coordenação bidentada que domina a adsorção de fósforo, frente à coordenação monodentada do glifosato (GIMSING; BORGGAARD, 2001; DIDERIKSEN; STIPP, 2003; GIMSING; BORGGAARD, 2007). No entanto, essa diferença também pode estar ligada às estruturas heterogêneas dos ligantes nas superfícies das partículas, que podem adsorver especificamente glifosato ou fósforo (GIMSING; BORGGAARD, 2001; DIDERIKSEN; STIPP, 2003; GIMSING; BORGGAARD, 2007).

Recentemente Ahmed, Leinweber e Khn (2018) avaliaram que tanto a configuração monodentada quanto a bidentada podem ocorrer entre o glifosato e

partículas de goethita. Entretanto os autores verificaram que em partículas de goethita maiores, que são as mais abundantes no solo, a configuração monodentada é preferida.

Em óxidos de ferro bem cristalizados, com sítios de sorção externos facilmente acessíveis, a adsorção de glifosato é maior e mais rápida que em óxidos de baixa cristalinidade. Gimsing e Borggaard (2007) encontraram uma rápida adsorção de glifosato e fósforo em hematita e uma lenta adsorção em ferrihidrita, provavelmente devido à difusão demorada em sítios de sorção internos menos disponíveis ou por causa da precipitação.

No trabalho de Gimsing e Borggaard (2001), maiores quantidades de fósforo dessorveram quase totalmente o glifosato sorvido na goethita. Gimsing e Borggaard (2007) notaram que a goethita é um dos óxidos que proporcionalmente mais adsorve glifosato e fósforo, e que nesse mineral, o fósforo consegue dessorver quase todo o glifosato. Nesse último trabalho verificaram que, por outro lado, a hematita adsorve quantidades semelhantes de glifosato e fósforo, e o poder de dessorção de um ânion sobre o outro é baixo. Dessa forma, os autores concluíram que a goethita possui sítios de sorção comuns (não seletivos) a glifosato e fósforo, enquanto a hematita possui sítios específicos (seletivos).

Mc Bride e Kung (1989) relataram a eficiência do fósforo em dessorver completamente o glifosato sorvido, porém, outros trabalhos evidenciam que o fósforo somente dessorve o glifosato quando em altas concentrações (DION; HARSH; HILL JR, 2001; DA CRUZ et al., 2007), pelo efeito de ação das massas.

Prata et al. (2003) concluíram que a dessorção de glifosato no solo aumenta em função do acréscimo da concentração de fósforo. Toni et al. (2006) observaram competição significativa somente quando o valor de fósforo presente no solo foi superior a  $1.000 \text{ mg dm}^{-3}$ . Gimsing e Borggaard (2007) concluíram que a magnitude da competição e a preferência por fósforo está correlacionada com a diferença na adsorção entre fósforo e glifosato, pois quanto maior a diferença entre a sorção dos ânions, maior é a dessorção de glifosato e maior é a preferência por fósforo. Esses últimos autores também verificaram que o P previamente sorvido é capaz de reduzir o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , aumentando a carga líquida negativa de óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , aumentando a repulsão de ânions como o glifosato.

Um outro aspecto relevante é que além do P e do glifosato competirem por locais de sorção em óxidos, ambos podem formar complexos com  $\text{Ca}^{2+}$  em solos ricos com esse elemento, formando complexos estáveis com  $\text{Ca}^{2+}$  em solução ou via pontes de cátions, formadas com  $\text{Ca}^{2+}$  associados às argilas (GLASS, 1987; DE JONGE; DE JONGE., 1999).

Prata et al. (2003) envelheceram o fosfato em três tipos de solos ricos em óxidos (Rhodic Kandudalf, Anionic Acrudox e Typic Humaquept; correspondentes à Nitossolo Vermelho eutroférico, Latossolo Amarelo ácrico e Gleissolo) e concluíram que a adição prévia de fosfato reduz drasticamente o poder de sorção de glifosato nestes solos. Munira, Farenhorst e Akinremi (2018) avaliaram o efeito do fosfato envelhecido em um solo rico em carbonato de cálcio e outro rico em óxidos e observaram que a adição prévia de fertilizantes fosfatados reduz a sorção tanto de fosfato quanto de glifosato em ambos os solos, sendo essa redução mais pronunciada no solo rico em óxidos. Nesse estudo também foi observado maior redução na sorção de fosfato do que de glifosato no solo rico em óxidos, provavelmente devido à capacidade do glifosato ser sorvido via pontes de  $\text{H}^+$  às partículas de argila e de matéria orgânica do solo.

Alguns fertilizantes fosfatados contêm cádmio (Cd) como impureza, a adição repetida de Cd junto com a adubação fosfatada pode aumentar a adsorção de glifosato, isto porque o Cd e o glifosato formam complexos retidos na superfície dos colóides do solo com carga negativa (ZHOU et al., 2004). Porém Munira et al. (2016) não observaram efeito da adição de Cd na sorção de glifosato em solos.

### 3. Referências Bibliográficas

AHMED, A. A.; LEINWEBER, P.; KHN, O. Unravelling the nature of glyphosate binding to goethite surfaces by *ab initio* molecular dynamics simulations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n.3, p.1531-1539, 2018.

AMARANTE JR., O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: Propriedades, Toxicidade, Usos e Legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p 589-593, 2002.

ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R.; ABARKELI, R. B. Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils. **Chemosphere**, v. 52, p. 799-804, 2003.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS (ANDA). Estatísticas. Disponível em: <<http://anda.org.br/arquivos/>>. Acesso em: 15 de setembro de 2019.

BARJA, B. C.; HERSZAGE, J.; DOS SANTOS AFONSO, M.; Iron(III)–phosphonate complexes. **Polyhedron**, v. 20, n. 15, p 1821-1830, 2001.

BARJA, B. C.; AFONSO, M. S. Aminomethylphosphonic acid and glyphosate adsorption onto goethite: a comparative study. **Environmental Science & Technology**, Iowa, v. 39, n. 2, p.585-592, 2005.

BAYLIS, A. D. Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects. **Pest Management Science**, v. 56, p. 299-308, 2000.

BENBROOK, C. M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. **Environmental Sciences Europe**, v 28, n. 1, p1-15, 2016.

BENETOLI, L. O. B.; SANTANA, H.; CARNEIRO, C. E. A.; ZAIA, D. A. M.; FERREIRA, A. S.; PAESANO JR, A.; ZAIA, C. T. B. V. Adsorption of glyphosate in a forest soil: a study using Mössbauer and FT-IR spectroscopy. **Química nova**, v.33(4), p.855-859, 2010.

BENTO, C. P. M. **Glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) behavior in loess soils and off-site transport risk assessment**. (PhD thesis) Wageningen University, Wageningen, the Netherlands, 2018.

BERNARDS, M. L.; THELEN, K. D.; PENNER, D.; MUTHUKUMARAN, R. B.; MCCracken, J. L. Glyphosate interaction with manganese in tank mixtures and its effect on glyphosate absorption and translocation. **Weed Science**, v. 53, n. 6, p. 787–794, 2005.

BORGGAARD, O. K.; GIMSING, A. L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. **Pest Management Science**, v. 64, p. 441–456, 2008.

DA CRUZ, L. H.; DE SANTANA, H.; ZAIA, C. T. B. V.; ZAIA, D. A. M.; J. Adsorption of Glyphosate on Clays and Soils from Paraná State: Effect of pH and Competitive Adsorption of Phosphate **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 50, n. 3, p. 385-394, 2007.

DE JONGE, H.; DE JONGE, I.W. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. **Chemosphere**, v. 39, p. 753-763, 1999.

DE SANTANA, H.; TONI, L. R. M.; BENETOLI, L. O. B.; ZAIA, C. T. B. V.; ROSA JR., M.; ZAIA, D. A. M.; Effect in glyphosate adsorption on clays and soils heated and characterization by FT-IR spectroscopy. **Geoderma**, v. 136, n.3, p.738-750, 2006.

- DIDERIKSEN, K.; STIPP, S. L. S. The adsorption of glyphosate and phosphate to goethite: a molecular-scale atomic force microscopy study. **Geochim Cosmochim Acta**, v. 67, p. 3313–3327, 2003.
- DILL, G. M. Glyphosate-resistant crops: history, status and future. **Pest Management Science**, v. 61, p. 219-224, 2005.
- DION, H. M.; HARSH, J. B.; HILL JR., H. H. Competitive sorption between glyphosate and inorganic phosphate on clay minerals and low organic matter soils. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 249, p. 385-390, 2001.
- DOLINGER, J.; DAGÈS, C.; VOLTZ, M. Glyphosate sorption to soils and sediments predicted by pedotransfer functions. **Environ Chem Lett**, v. 13, p.293–307, 2015.
- DUKE, S. O.; POWLES, S. B. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. **Pest Management Science**, v. 64, p.319-325, 2008.
- EKER, S.; OZTURK, L.; YAZICI, A.; ERENOGLU, B.; ROMHELD, V.; CAKMAK, I. Foliar-applied glyphosate substantially reduced uptake and transport of iron and manganese in sunflower (*Helianthus annuus L.*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, n.26, p.10019-10025, 2006.
- FENG, J. C.; THOMPSON, D. G.; Persistence in foliage and soils. **Journal Agricultural Food Chemical**, v. 38, n.4, p.1118-1125, 1990.
- FRANZ, J. E.; MAO, M. K.; SIKORSKI, J. A. Glyphosate: A Unique Global Herbicide. **American Chemical Society**, v. 154, n. 2, p.653, 1997.
- GERRITSE, R. G.; BELTRAN, J.; HERNADEZ, F. Adsorption of atrazine, simazine, and Glyphosate in soils of the Gngangara Mound, Western Australia. **Australian Journal of Soil Research**, v.34, p.599-607, 1996.
- GIESY, J. P.; DOBSON, S.; SOLOMON, K. R. Ecotoxicological risk assessment for roundup herbicide. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v.167, n. 1, p. 35-120, 2000.
- GIMSING, A. L.; BORGGAARD, O. K.; Effect of KCl and CaCl<sub>2</sub> as background electrolytes on the competitive adsorption of Glyphosate and phosphate on goethite. **Clays and Clay Minerals**, v. 49. p. 270-275, 2001.
- GIMSING, A.L.; BORGGAARD, O.K.; BANG, M. Influence of soil composition on adsorption of glyphosate and phosphate by contrasting Danish surface soils. **European Journal of Soil Science**, v. 55, p. 183–191, 2004.<sup>(a)</sup>

GIMSING, A.L.; BORGGAARD, O.K. Phosphate and glyphosate adsorption by hematite and ferrihydrite and comparison with other variable-charge minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, n.1, p.108-114. 2007.

GLASS, R. L. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 497-500, 1987.

GHAFOOR, A.; NICHOLAS, J.; JARVISA, N. J.; STENSTRÖM, J. Modelagem de sorção de pesticidas nos solos superficiais e subterrâneos de uma bacia agrícola. **Pest Management Science**, v. 69, n. 8, p. 919 – 929, 2013.

GROS, P.; AHMED, A.; KUHN, O.; LEINWEBER, P. Glyphosate Binding in Soil as Revealed by Sorption Experiments and Quantum-Chemical Modeling. **Science Total Environment**, v. 586, p. 527-535, 2017.

GUO, F.; ZHOU, M.; XU, J; FEIN, J. B.; YU, Q.; WANG, Y.; HUANG, Q.; RONG, X. Glyphosate adsorption onto kaolinite and kaolinite-humic acid composites: Experimental and molecular dynamics studies. **Chemosphere**, v. 263, 2021.

HANEY, R. L.; SENSEMAN, S. A.; HONS, F.M. Effect of Roundup ultra on microbial activity and biomass from selected soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 3, p.730-735, 2002.

IBAMA. **Relatório de comercialização de agrotóxicos – 2019**. Disponível em: <[http://ibama.gov.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=594&Itemid=54](http://ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594&Itemid=54)> Acesso em: 10/01/2021.

INDEA-MT. **Relatório de comércio de Agrotóxicos 2020**. Disponível em: <[http://www.indea.mt.gov.br/documents/363967/8546767/Relatorio de +Uso de Agrotoxico consolidado 2020.pdf](http://www.indea.mt.gov.br/documents/363967/8546767/Relatorio_de_Uso_de_Agrotoxico_consolidado_2020.pdf) > Acesso em: 10/01/2021.

JUNQUEIRA, L. V.; MENDES, K. F., SOUSA, R. N.; ALMEIDA, C. S.; ALONSO, F. G.; TORNISIELO, V. L. Sorption-desorption isotherms and biodegradation of glyphosate in two tropical soils aged with eucalyptus biochar. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 66, n. 12, p. 1651–1667, 2020.

KUMARI, K. G. I. D.; MOLDRUP, P.; PARADELO, M.; ELSGAARD, L.; DE JONGE, L. W. Soil properties control glyphosate sorption in soils amended with birch wood biochar. **Water Air Soil Pollution**, v. 227, n. 6, p.1-12, 2016.

LAITINEN, P.; RÄMÖ, S.; SIIMES, K. Glyphosate translocation from plants to soil – does this constitute a significant proportion of residues in soil. **Plant Soil**, v. 300, p. 51-60, 2007.

LAITINEN, P.; RÄMÖ, S.; NIKUNEN, U.; JAUHAINEN, L.; SIIMES, K.; TURTOLA, E. Glyphosate and phosphorus leaching and residues in boreal sandy soil. **Plant Soil**, v. 323, p. 267–283, 2009.

MAZZEI, P.; PICCOLO, A. Quantitative Evaluation of Noncovalent Interactions between Glyphosate and Dissolved Humic Substances by NMR Spectroscopy **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 11, p.5939-5946, 2012.

MC BRIDE, M.; KUNG, K. H. Complexation of glyphosate and related ligands with iron (III), **Soil Science Society of America Journal**, v. 53, p. 1668-1673, 1989.

MORILLO, E.; UNDABEYTIA, T.; MAQUEDA, C.; RAMOS A., Glyphosate adsorption on soils of different characteristics. Influence of copper addition. **Chemosphere**, v. 40, p. 103-107, 2000.

MORILLO, E.; UNDABEYTIA, T.; MAQUEDA, C.; RAMOS, A.; The effect of dissolved glyphosate upon the sorption of copper by three selected soils. **Chemosphere**, v. 47. p. 747, 2002.

MUNIRA, S.; FARENHORST, A.; FLATEN, D.; GRANT, C. Phosphate fertilizer impacts on glyphosate sorption by soil. **Chemosphere**, v. 153, p. 471-477, 2016.

MUNIRA, S.; FARENHORST, A.; AKINREMI, W. Phosphate and glyphosate sorption in soils following long-term phosphate applications. **Geoderma**, v. 313, p.146-153, 2018.

NOMURA, H.S.; HILTON, H.W. The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaii sugarcane soils. **Weed Research**, v. 17, p. 113-121, 1977.

OKADA, E.; PÉREZ, D.; DE GERÓNIMO, E.; APARICIO, V.; MASSONE, H.; COSTA, J. L. Non-point source pollution of glyphosate and AMPA in a rural basin from the southeast Pampas, Argentina. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 15, p.15120-15132, 2018.

OLOLADE, I. A.; OLADOJA, N. A.; OLOYE, F. F.; ALOMAJA, F.; AKERELE, D. D.; IWAYE, J.; Aikpokpodion, P. Sorption of glyphosate on soil components: the roles of metal oxides and organic materials. **Soil & Sediment Contamination**, v. 23, p.571–585, 2014.

OLOLADE, O. O.; AIYESANMI, A. F. OKORONKWO, A. E.; OLOLADE, I. A.; ADANIGBO, P. Influence of electrolyte composition and pH on glyphosate sorption by cow-dung amended soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 54, n. 9, p.758–769, 2019.

PARKS, G. A.; DE BRUYN, P. L. The zero point of charge of oxides. **Journal Physical Chemistry**, v. 66, p. 967–973, 1962.

PEREIRA, E. A. O.; MELO, V. F.; ABATE, G.; MASINI, J. C. Adsorption of glyphosate on Brazilian subtropical soils rich in iron and aluminum oxides. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 54, n.11, p. 906–914, 2019.

PICCOLO, A.; CELANO, G. Hydrogen-bonding interactions between the herbicide glyphosate and water-soluble humic substances. **Environmental Toxicology Chemistry**, v. 13, p. 1737-1741, 1994.

PICCOLO, A.; CELANO, G.; ARIENZO, M.; MIRABELLA, A.; Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 29, p. 1105-1115, 1994.

PICCOLO, A.; CELANO, G.; CONTE, P.; Adsorption of Glyphosate by humic Substances. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 44, p. 2442, 1996.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista. Biociências**, v. 6, n. 2, p.17-22, 2000.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. (Tese de doutorado) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002. 149 p.

PRATA, F. LAVORENTI, A. Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo. In: ALLEONI, L. R. F.; REGITANO, J. B. **Apostila do Simpósio sobre dinâmica de defensivos agrícolas no solo: Aspectos práticos e ambientais**. Piracicaba, SP, ESALQ, p. 56-67, 2002.

PRATA, F.; CARDINALI, V. C. B.; LAVORENTI, A.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B.; Glyphosate sorption and desorption in soils with distinct phosphorus levels. **Scientia Agrícola**, v. 60, p. 175, 2003.

QUINN, J.P.; STUDEMEISTER, A. E.; DIVINCENZO, C. A.; LERNER, S. A. Resistance to imipenem in *Pseudomonas aeruginosa*: clinical experience and biochemical mechanism. **Reviews of Infectious Diseases**, v.10, p. 892–898, 1988.

SALAZAR, L. C.; APPLIEDY, A. P. Herbicidal activity of glyphosate in soil. **Weed Science**, v.30, n. 5, p.463-466, 1982.

SANTOS, T. L. D.; FERREIRA, F. A.; BARROS, N. F.; SIQUEIRA, C. H.; SANTOS, I. C.; MACHADO, A. F. L. Exsudação radicular do glyphosate por *Brachiaria decumbens* e seus efeitos em plantas de eucalipto e na respiração microbiana do solo. **Planta Daninha**. v.23, n.1. p.143-152, 2005.

SHARMA, A. D.; LAI, D. Sorption of radiolabelled glyphosate on biochar aged in contrasting soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 1, p. 1–5, 2018.

SHEALS, J.; SJOBERG, S.; PERSSON, P. Adsorption of glyphosate on goethite: molecular characterization of surface complexes. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 14, p. 3090-3095, 2002.

SPRANKLE, P.; MEGGITT, WF; PENNER, D. Adsorption, mobility and microbial degradation of glyphosate in the soil. **Weed Science**, v. 23, p. 229-234, 1975.

SUBRAMANIAM, V.; HOGGARD, P. Metal complexes of glyphosate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, n. 6, p. 1326-1329, 1988.

TONI, L. R. M.; SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p 829-833, 2006.

TORSTENSSON, L. Behaviour of glyphosate in soils and its degradation. In: **The Herbicide Glyphosate** (E. Grossbard and D. Atkinson, Eds.), London Butterworth, 1985.

WAUCHOPE, R. D. Acid dissociation constants of arsenic acid, methylarsonic acid (MAA), dimethylarsinic acid (cacodylic acid), and N-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 24, n. 4, p.717-721, 1976.

WAUCHOPE, R. D.; BUTLER, T. M.; HORNSBY, A.G.; AUGUSTIJN-BECKERS, P.W.M.; BURT, J.P. Pesticide properties database: select values for environmental decision making. **Reviews of environmental contamination & toxicology**, v. 123, n. 1, p.1-164, 1992.

VERECKEN, H. Mobility and Leaching of Glyphosate: A Review. **Pest Management Science**, v. 61, p. 1139-1151, 2005.

VEIGA, F.; ZAPATTA, J. M.; MARCOS, F.; ALVAREZ, E. Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain. **The Science of the Total Environment**, v. 271, n. 1, p.135-144, 2001.

ZHELEZOVA, A.; CEDERLUND, H.; STENSTRÖM, J. Effect of biochar amendment and ageing on adsorption and degradation of two herbicides. **Water Air Soil Pollution**, v. 228, p. 1–13, 2017.

ZHOU, D. M.; WANG, Y. J.; CANG, L.; HAO, X. Z; LUO, X. S. Adsorption and co-sorption of cadmium and glyphosate on two soils with different characteristics. **Chemosphere**, v. 57, p.1237-1244, 2004.

## CAPÍTULO 2 – GLIFOSATO NA CAPACIDADE SORTIVA DE FÓSFORO EM SOLOS TÍPICOS DE MATO GROSSO

**RESUMO** - A molécula de glifosato e o íon fosfato competem pelos mesmos sítios de sorção nos solos. Anualmente, são adicionados aos solos agrícolas brasileiros quantidades expressivas desses elementos e devido a essa competição existe a necessidade de se conhecer a influência do glifosato na disponibilidade de fósforo (P) em solos típicos do Mato Grosso. O objetivo deste trabalho foi averiguar a influência do glifosato nos parâmetros matemáticos de sorção do fósforo em solos típicos do Mato Grosso, como a Capacidade Máxima de Adsorção de Fósforo (CMAP) e energia de adsorção ( $K_L$ ), considerando seus diferentes atributos. Foram avaliados seis solos típicos de Mato Grosso: Neossolo Regolítico, Gleissolo Háplico, Nitossolo Vermelho, Plintossolo Pétrico e dois Latossolos Vermelho Amarelo, coletados em duas profundidades (0-20 e 20-40cm). O ensaio de sorção foi realizado pelo método “batch”, com o delineamento experimental DIC em arranjo fatorial 6x2x5 (solos x profundidades x doses de glifosato). O modelo de Langmuir linearizado de região única se ajustou bem aos dados. A presença do herbicida reduziu a CMAP em alguns solos da região, esse efeito foi percebido nos solos mais arenosos e nas camadas com teor de matéria orgânica elevado. A  $K_L$  entre o P e o solo foi o parâmetro de sorção mais afetado pela presença do glifosato. A  $K_L$  foi reduzida em até 60% em solos de textura argilosa e muito argilosa, principalmente nas profundidades mais ricas em matéria orgânica. Entretanto a  $K_L$  foi elevada em até 28% no solo mais incipiente. No Gleissolo Háplico as doses de glifosato aplicadas não interferiram nos parâmetros de sorção de P estudados. O glifosato interfere na sorção de P em alguns dos solos típicos de Mato Grosso e essa redução é mais evidente em solos com maiores quantidades de matéria orgânica, menor teor de argila e pH mais elevado.

**Palavras-chave:** isotermas de adsorção, capacidade máxima de sorção, energia de ligação.

## GLYPHOSATE IN PHOSPHORUS SORPTIVE CAPACITY IN TYPICAL SOILS OF MATO GROSSO

**ABSTRACT** – The glyphosate molecule and the phosphate ion compete for the same sorption sites in soils. Annually, significant amounts of these elements are added to Brazilian agricultural soils and due to this competition there is a need to know the influence of glyphosate on the availability of phosphorus (P) in typical soils of Mato Grosso. This study was designed to investigate the influence of glyphosate on the mathematical parameters of phosphorus sorption, that Maximum Phosphorus Adsorption Capacity (MPAC) and adsorption energy ( $K_L$ ), considering the influence of their different attributes. Six typical soils of Mato Grosso were evaluated: Regolith Neosol, Haplic Gleysol, Red Nitosol, Petric Plinthsol and two Red Yellow Oxisols, collected at two depths (0-20 and 20-40 cm). The sorption test was carried out by the “batch” method, with the DIC experimental design in a 6x2x5 factorial arrangement (soils x depths x glyphosate doses). The linearized single-region Langmuir model fit the data well. The presence of the herbicide reduced MACP in some soils of the region, this effect was noticed in sandy soils and in layers with high organic matter content. The binding energy constant between P and the soil was the sorption parameter most affected by the presence of glyphosate, it was reduced by up to 60% in clayey and very clayey textured soils, especially at depths richer in organic matter, and high in up to 28% in the most incipient soil. In the Gleissolo Háplico the applied glyphosate doses did not interfere in the studied P sorption parameter. Glyphosate interferes with P sorption in some of the typical soils of Mato Grosso and this reduction is more evident in soils with larger amounts of organic matter, lower clay content and higher pH.

**Keywords:** adsorption isotherms, maximum sorption capacity, binding energy.

## 1. Introdução

O glifosato [n-(fosfonometil) glicina], cuja fórmula molecular é  $C_3H_8NO_5P$  é o herbicida de maior participação no mercado mundial, com mais de 150 marcas comerciais, sendo comercializada em mais de 119 países, com registro para mais de uma centena de culturas (BENBROOK, 2016). É um herbicida pós-emergente, não seletivo, sendo absorvido pelas plantas por difusão através da cutícula (GOMES et al., 2016) Com a introdução de safras resistentes ao glifosato a partir de 1996 tornou-se seletivo para algumas culturas e seu uso foi intensificado (DUKE, 2018).

O fósforo (P), apesar de não ser o nutriente mais exigido pelas culturas, é segundo nutriente adicionado em maior quantidade aos solos agrícolas brasileiros (ANDA, 2017). Os solos tropicais, em geral são pobres em P e possuem alto poder de sorção do mesmo, que ocorre por meio de reações químicas simultâneas de adsorção e precipitação (SANTOS et al., 2016). A sorção de fósforo aos solos tem sido representada matematicamente por meio de isotermas de adsorção, que descrevem quantitativamente a adsorção de solutos à superfície de sólidos, sob condições constantes de temperatura e pressão, mostrando a quantidade de adsorvato sorvido em função de uma concentração de equilíbrio (SOUSA et al., 2012).

A isoterma de Langmuir tem sido utilizada para descrever a adsorção de P pelo solo desde 1957 (OLSEN; WATANABE, 1957). A maior vantagem da equação de Langmuir sobre os outros modelos diz respeito à estimativa de um valor quantitativo, expressa pela capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP), e outro qualitativo, expressa pelo valor da energia de ligação ( $K_L$ ), podendo tais valores serem correlacionados com as características do solo, fornecendo informações sobre a natureza da adsorção (NOVAIS; SMYTH, 1999).

Devido aos seus grupos funcionais ácido fosfônico, amina e carboxílico sofrerem ionização, ao chegar ao solo, o glifosato torna-se um composto iônico altamente solúvel em água (GERRITSE; BELTRAN; HERNADEZ, 1996; GLASS, 1987; NOMURA; HILTON, 1977; AMARANTE Jr et al., 2002; BENETOLI et al., 2010; BORGGGAARD e GIMSING, 2008; TONI; SANTANA; ZAIA, 2006). Tais propriedades favorecem sua interação com as partículas de argila, óxidos e hidróxidos de  $Fe^{3+}$  e  $Al^{3+}$ , cátions metálicos e matéria orgânica (BORGGGAARD; GIMSING, 2008; OLOLADE et al., 2014; SUNDARAM; SUNDARAM, 1997; PEREIRA et al., 2019). A

adsorção do glifosato pelo solo pode ocorrer devido à formação de ligações covalentes entre o grupo fosfonato e os metais dos óxidos, tal processo está relacionado à capacidade dos solos em adsorver fosfato, indicando que o fosfato inorgânico e o glifosato competem pelos mesmos locais de sorção em solos (DE JONGE et al., 2001, MUNIRA; FARENHORST, 2017; ORCELLI et al., 2018).

Além disso estudos apontam que a quantidade de P no solo determina a capacidade sorbiva de glifosato e qualquer aumento no conteúdo de P no solo aumenta a capacidade de dessorção de glifosato pelo solo (DE JONGE et al., 2001; GIMSING; BORGGGAARD, 2008; LAITINEN; RÄMÖ; SIIMES, 2007). Simonsen et al. 2008 verificaram que quantidades significativamente maiores de glifosato e AMPA foram extraídos do solo quando uma solução de fosfato foi usada como agente de extração em comparação com água pura. A adição de fosfato afeta a lixiviação e transporte superficial de glifosato no solo (LAITINEN et al., 2009).

Devido à alta afinidade desses dois íons pelo solo, o risco de contaminação de águas profundas é muito baixo, mas o transporte por escoamento superficial é alto, principalmente quando presentes em alta concentração e quando chuvas fortes ocorrem logo após a aplicação (PEREIRA et al., 2019). Com a demanda por incrementos na produção agrícola na região norte de Mato Grosso, tem-se adições anuais expressivas de glifosato e fosfato aos solos. Isso acrescido à alta precipitação dessa região reflete a importância de melhor compreensão da interação desses insumos agrícolas nos diferentes tipos de solos da região. Diante desses aspectos, o objetivo do trabalho foi averiguar a influência do glifosato nos parâmetros matemáticos de sorção do fósforo em diferentes solos da região, considerando a influência de seus diferentes atributos.

## **2. Material e Métodos**

### **2.1. Amostragem do solo e descrição da área de estudo**

Foram coletadas amostras de seis solos sob vegetação nativa nas regiões médio-norte e norte de Mato Grosso (Tabela 1). Os solos foram classificados como Neossolo Regolítico (RR), Gleissolo Háptico (GH), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) e dois Latossolos Vermelho Amarelo (LVA<sub>1</sub>; LVA<sub>2</sub>), conforme o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (EMBRAPA, 2018). Os solos foram

amostrados nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm, apesar do glifosato e P no solo terem mobilidade reduzida e dificilmente ultrapassarem a profundidade de 20 cm, coletamos de 20-40 cm para verificar a influência dos atributos que variam com a profundidade, retirando a influência da mineralogia da argila entre as camadas, pois espera-se certa similaridade nos minerais entre essas duas profundidades.

Tabela 1. Caracterização física e localização dos solos estudados: Neossolo Regolítico (RR), Gleissolo Háptico (GH), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) e Latossolos Vermelho Amarelo (LVA<sub>1</sub>; LVA<sub>2</sub>).

SOLO	Prof. (cm)	argila silte areia			classe textural	coordenadas geográficas		Cidade
		g kg <sup>-1</sup>				latitude	longitude	
RR	0-20	372	76	552	Argilo	-10°39'45"	-55°17'26,16"	Colíder-MT
	20-40	400	100	500	Arenosa			
LVA <sub>1</sub>	0-20	300	62	638	Franco Arg.	-11°54'58,32"	-55°17'45,96"	Santa Carmem-MT
	20-40	322	83	595	Arenosa			
NV	0-20	542	138	320	Argilosa	-10°40'02,28"	-55°16'39,72"	Colíder-MT
	20-40	590	148	262				
GH	0-20	455	93	452	Argilosa	-11°50'59,28"	-55°31'14,52"	Sinop-MT
	20-40	468	117	415				
LVA <sub>2</sub>	0-20	530	135	335	Argilosa	-11°52'01,2"	-55°29'04,92"	Sinop-MT
	20-40	555	140	305				
FF	0-20	712	180	108	Muito	-10°46'48,36"	-55°02'21,48"	Nova Santa Helena-MT
	20-40	660	168	172	argilosa			

O clima da região, segundo Koppen-Geiger é Aw (tropical com inverno seco), com duas estações definidas: seca de maio a setembro e chuvosa de outubro a abril. O bioma é o de transição Cerrado/Amazônia e a pluviosidade média anual está entre 1.818 a 2.000 mm (EMBRAPA AGROSSILVIPASTORIL, 2020). O solo RR é originado de rochas vulcanoclásticas, o NV de rochas vulcânicas e os demais (LVA<sub>1</sub>, LVA<sub>2</sub>, GH e FF) de rochas sedimentares (LACERDA FILHO, 2004).

## 2.2. Caracterização do solo

As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de malha 2 mm e encaminhadas para caracterização física e de fertilidade no laboratório Perfil Agroanálises credenciado Embrapa Solos em Sinop – MT, realizada em 04 de dezembro de 2020. A análise de fertilidade (Tabela 2) foi realizada seguindo a

metodologia da EMBRAPA (2011), e a textura (Tabela 1) foi realizada com NaOH 0,1 M seguindo método do IAC (2001).

Tabela 2. Caracterização química dos solos estudados: Neossolo Regolítico (RR), Gleissolo Háptico (GH), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) e Latossolos Vermelho Amarelo (LVA<sub>1</sub>; LVA<sub>2</sub>).

Atributo	Prof. (cm)	RR	LVA <sub>1</sub>	NV	GH	LVA <sub>2</sub>	FF
pH (H <sub>2</sub> O)	0-20	4,60	4,70	5,90	4,70	5,10	4,90
	20-40	4,70	4,70	5,80	4,90	5,00	5,00
pH (CaCl <sub>2</sub> )	0-20	3,90	3,90	5,30	4,00	4,20	4,30
	20-40	3,90	3,90	5,10	4,10	4,10	4,10
P <sub>meh</sub> <sup>-1</sup> (mg dm <sup>-3</sup> )	0-20	1,10	1,20	1,80	4,70	1,50	1,20
	20-40	1,00	1,40	1,80	2,90	1,00	1,40
K <sup>+</sup> (mg dm <sup>-3</sup> )	0-20	36,90	7,00	89,70	29,90	30,10	18,60
	20-40	31,40	8,00	79,70	18,70	28,00	35,00
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0-20	0,25	7,00	4,50	0,38	0,64	0,31
	20-40	0,21	8,00	2,57	0,28	0,29	0,60
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0-20	0,21	0,18	1,55	0,25	0,35	0,23
	20-40	0,17	0,16	1,14	0,20	0,21	0,39
Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0-20	0,58	0,88	0,00	1,17	0,54	0,33
	20-40	0,53	0,78	0,00	1,04	0,41	0,47
H+Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0-20	4,00	6,50	7,00	10,70	5,80	5,10
	20-40	3,40	5,60	5,30	7,60	6,00	6,80
CTC <sub>p</sub> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0-20	4,6	7,0	13,3	11,4	6,9	5,7
	20-40	3,9	6,0	9,2	8,1	6,6	7,9
CTC <sub>e</sub> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0-20	1,1	1,4	6,3	1,9	1,6	0,9
	20-40	1,0	1,2	3,9	1,6	1,0	1,6
V %	0-20	12,0	7,0	47,2	6,2	15,5	10,4
	20-40	11,8	7,2	42,5	6,5	8,6	13,7
m %	0-20	52,73	62,86	0,00	61,58	33,75	36,67
	20-40	53,00	65,00	0,00	65,00	41,00	29,38
M.O. (dag kg <sup>-1</sup> )	0-20	1,28	1,84	5,49	4,10	3,37	1,96
	20-40	1,18	1,99	3,25	2,97	2,44	3,65

CTC<sub>p</sub> – capacidade de troca de cátions potencial; CTC<sub>e</sub> – capacidade de troca de cátions efetiva; V % - porcentagem de saturação por bases; m % - porcentagem de saturação por alumínio; M.O. – matéria orgânica.

### 2.3. Ensaio de sorção

O ensaio de sorção foi realizado pelo método “batch” no laboratório de solos da Universidade Federal de Mato Grosso *campus* Sinop. Para tratar as amostras com glifosato, foi adicionado em tubos de ensaio, uma grama de Terra Fina Seca ao Ar

(TFSA) juntamente com 5 mL de uma solução de glifosato, preparadas em  $\text{CaCl}_2$  0,01M, nas concentrações de 0; 1,59; 3,18; 7,95 e 15,9 mg glifosato  $\text{L}^{-1}$ , equivalentes a 0; dose recomendada (DR: equivalente a 2  $\text{L ha}^{-1}$  do produto comercial).

Para o preparo das soluções de glifosato foi utilizado o produto comercial Roundup Original® da fabricante Monsanto, considerando apenas a dose de ingrediente ativo. Os tubos foram agitados a 160 RPM por 24 horas, em mesa giratória horizontal em temperatura ambiente.

Após o período de agitação a amostra passou por centrifugação a 1 500 RPM por 15 minutos e o sobrenadante foi descartado. Posteriormente, um volume de 5 mL de solução fosfatada preparada em  $\text{CaCl}_2$  0,01 M foi adicionado ao material centrifugado, nas seguintes concentrações: 0, 20, 40, 80 e 160  $\text{mg L}^{-1}$ . Os tubos foram novamente agitados a 160 RPM por 24 horas e depois centrifugados a 1 500 RPM por 15 minutos.

A alíquota do extrato totalmente límpido do centrifugado foi usada para determinação da concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) de P, segundo metodologia de determinação do P remanescente por Colorimetria, seguindo a metodologia de  $P_{\text{remanescente}}$  da Embrapa (2017). O P adsorvido foi calculado pela diferença entre as quantidades de P adicionada e a quantidade na  $C_e$ . Com base nos resultados obtidos, construiu-se as isotermas de adsorção de P utilizando a equação de Langmuir:

$$\frac{x}{m} = \frac{C_{MAP} * C_e * K_L}{1 + K_L * C_e} \quad (1)$$

em que:  $C_{MAP}$  = capacidade máxima de adsorção de P, em  $\text{mg kg}^{-1}$  de solo;  $K_L$  = Constante de Langmuir, constante relacionada com a energia de ligação ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $C_e$  = concentração de P na solução de equilíbrio ( $\text{mmol P L}^{-1}$ );  $x/m$  = quantidade de P adsorvida por kg de solo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). Para estimativas das constantes  $C_{MAP}$  e  $K_L$ , a equação hiperbólica de Langmuir foi linearizada, que corresponde a:

$$C_e/(x/m) = 1/(ab) + (1/b)C_e \quad (2)$$

A  $C_{MAP}$  foi determinada pelo valor inverso da declividade da reta e  $K_L$  pela relação entre a declividade da reta e a interseção da mesma com o eixo das ordenadas (BARROW, 1978).

Os dados de CMAP e  $K_L$  foram submetidos a teste de ANOVA e o teste de SNK foi aplicado para comparação de médias ao nível de significância de 5%, utilizando-se o programa SISVAR 5.0 (FERREIRA, 2011). Foi aplicado o coeficiente de Pearson entre os parâmetros matemáticos, CMAP e  $K_L$  e os atributos dos solos.

### **3. Resultados e Discussão**

#### **3.1. Características dos solos**

Com base nos dados apresentados na Tabela 1, observamos que a textura variou de franco-argilo-arenosa até muito argilosa, solos LVA<sub>1</sub> e FF, respectivamente. Em relação aos atributos químicos do solo (Tabela 2), podemos observar que os solos são ácidos com presença de  $Al^{+3}$  trocável e saturação de bases muito baixa, exceto para o solo NV. A saturação por  $Al^{+3}$  variou de muito baixo (NV) a muito alto (RR, LVA<sub>1</sub> e G). As amostras apresentaram nível de P disponível muito baixo, com exceção do GH que apresentou nível de P considerado baixo.

A elevada precipitação somada às temperaturas elevadas promove um processo contínuo de remoção de bases do solo, acelerando o intemperismo e resultando em solos pobres e ácidos, com cristalização de óxidos de Fe e Al, responsáveis pela alta adsorção de P desses solos (CAMPOS; ANTONANGELO; ALLEONI, 2016). Somado à intensa remoção de bases, os solos da região são originados de materiais naturalmente pobres em bases, entretanto, os Gleissolos e Nitossolos desta região são mais férteis. Isso ocorre nos Gleissolos por influência da deposição de sedimentos e a liberação do fósforo adsorvido, devido à redução dos óxidos e hidróxidos de ferro (COUTO; OLIVEIRA, 2010), e nos Nitossolos porque se originam de basalto ou diabásio, rochas mais ricas em bases (QUESADA et al., 2011).

#### **3.2. Isotermas de Langmuir**

A isoterma de Langmuir construída pelo modelo linearizado de região única se ajustou bem aos parâmetros de sorção de P nos solos estudados, apresentando coeficiente de determinação ( $R^2$ ) acima de 0,90 (Figura 1), na maioria dos casos. A isoterma de Langmuir se caracteriza por adsorção em uma monocamada aniônica com sítios de adsorção homogêneos, ocorrendo a adsorção máxima assim que a superfície dos colóides for totalmente preenchida (OLIVEIRA et al., 2014).

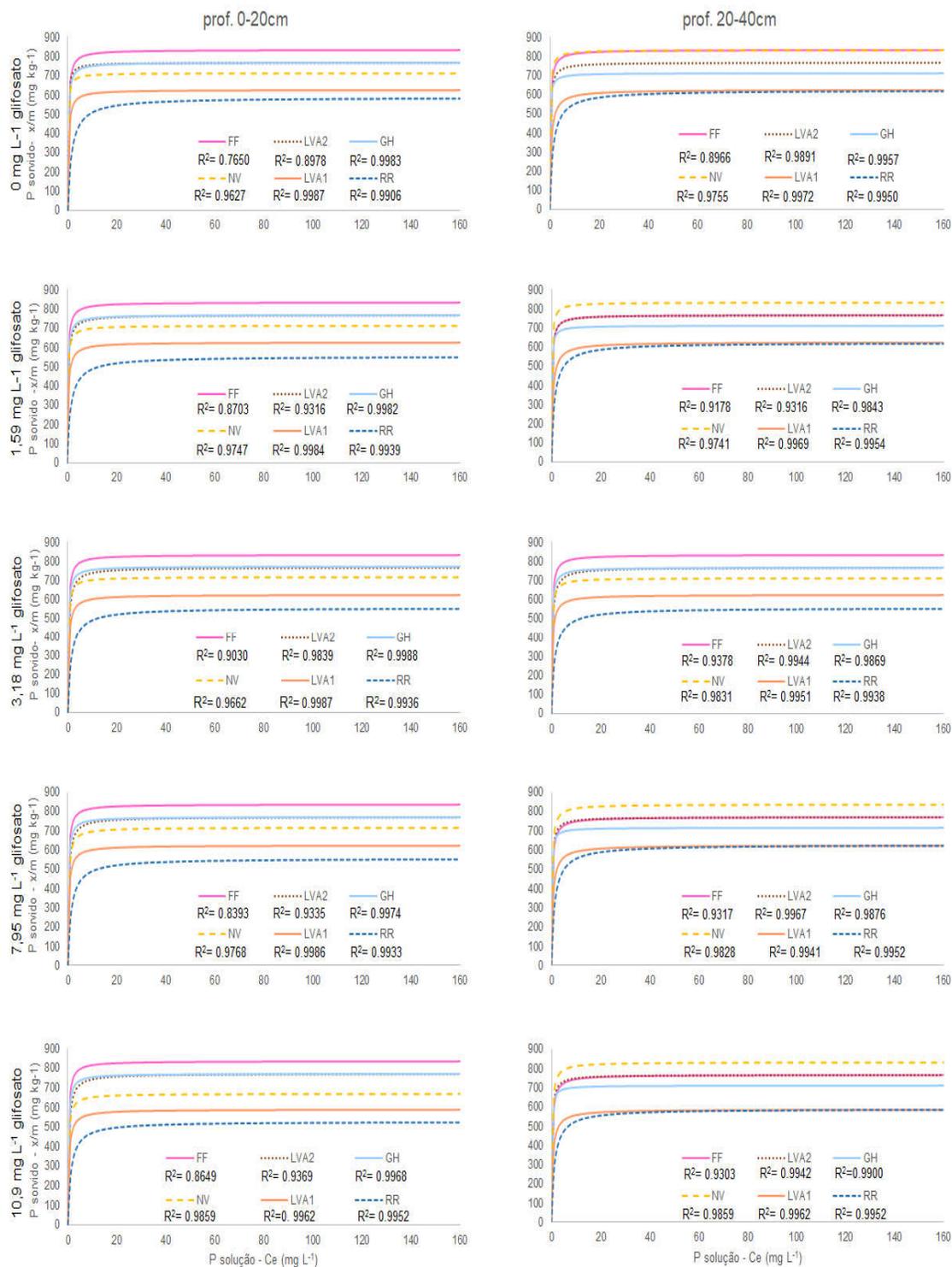


Figura 1. Isotermas de Langmuir e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) ajustadas por regressão linear de região única para Neossolo Regolítico (RR), Gleissolo Háplico (GH), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) e dois Latossolos Vermelho Amarelo (LVA<sub>1</sub>; LVA<sub>2</sub>).

Segundo Novais e Smyth (1999) o modelo matemático para a adsorção de P mais difundido sempre foi o de Langmuir por possibilitar a estimativa da CMAP e do  $K_L$ , um parâmetro quantitativo e outro qualitativo, respectivamente. Todavia segundo esses autores existem alguns problemas ao estimar a energia de adsorção para P por esse modelo, devido as seguintes pressuposições desse modelo matemático: a energia de adsorção é constante e a adsorção é vetorial não ocorrendo interações laterais no plano da superfície.

Por isso, Barrow (2008) considerou esse modelo inadequado para estimar a adsorção de P, recomendando o modelo de Freundlich, por não considerar que os sítios de adsorção não são uniformes e não levar em conta as três fases da adsorção de P no solo descritas por Muljadi, Posner e Quirk (1966) e Parfitt (1978). Entretanto Guedes et al. (2015) comparam a adsorção de P por esses dois modelos em vários solos da Amazônia e encontram melhores ajustes para o modelo de Langmuir, ficando mais perto do real pois o modelo de Freundlich não considera que a adsorção atinja o máximo.

Com isso, surgiram trabalhos utilizando modelos de Langmuir linearizados de múltiplas regiões e não linearizados afim de explicar melhor as três fases da adsorção de P. Farias et al. (2009) verificaram que o modelo linearizado de segunda região subestimou a CMAP em até 73% e 91%, em solos mais intemperizados e menos intemperizados, respectivamente, quanto à  $K_L$ , esse mesmo modelo estimou valores muito baixos com diferenças de até 236%.

Oliveira et al. (2014) ao avaliarem o efeito do uso de diferentes métodos de ajuste do modelo de Langmuir sobre os valores estimados de CMAP e  $K_L$  constataram que todos os modelos se mostraram satisfatórios para explicar a CMAP podendo ser utilizados para caracterizar os solos, porém a última região do modelo linearizado de três regiões deve ser evitada pois os valores encontrados foram inadequados. Os mesmos autores recomendaram cautela na interpretação da  $K_L$  pelo modelo não linearizado, pois seus resultados da constante foram melhor explicados pelo modelo linearizado de região única.

### **3.3. Capacidade Máxima de Sorção de P - CMAP**

Houve diferença nos valores de CMAP entre os solos estudados (Tabela 3), variando de 526,32 a 833,33 mg kg<sup>-1</sup> P. Os menores valores de CMAP foram

observados na profundidade 0-20 cm do RR e os maiores valores foram observados na profundidade de 20-40 cm do NV e na profundidade de 0-20 cm do FF, independentemente da dose de glifosato. Todos os solos estudados apresentaram CMAP baixa conforme Juo e Fox (1977) (Tabela 3), que descreveram solos com CMAP baixa como aqueles que apresentam valores obtidos pela isoterma de Langmuir menores que 1.000 mg kg<sup>-1</sup> P, CMAP média de valores entre 1.000 e 2.500 mg kg<sup>-1</sup> P e CMAP alta de valores maiores que 2.500 mg kg<sup>-1</sup> P.

Falcão e Silva (2004), Guedes et al. (2015), Matos et al. (2017), Guedes et al. (2018) e Vinha et al. (2021) encontraram valores de CMAP semelhantes em variadas classes de solos da região Amazônica (Latosolos, Argissolos, Nitossolos, Gleissolos, Planossolos, Neossolos e Plintossolos), com valores de CMAP que variaram desde 14,5 a 2.056,8 mg kg<sup>-1</sup> P de solo.

Tabela 3. Capacidade Máxima de Adsorção de Fósforo “CMAP” (mg kg<sup>-1</sup> P) para os solos Neossolo Regolítico (RR), Gleissolo Háplico (GH), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) e dois Latossolos Vermelho Amarelo (LVA<sub>1</sub>; LVA<sub>2</sub>).

Glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	Prof. (cm)	RR	LVA <sub>1</sub>	NV	GH	LVA <sub>2</sub>	FF
0	0-20	588,24 Be	625,00 Ad	714,29 Bc	769,23 Ab	769,23 Ab	833,33 Aa
	20-40	625,00 Ad	625,00 Ad	833,33 Aa	714,29 Bc	769,23 Ab	833,33 Aa
1,59	0-20	555,56 Be	625,00 Ad	714,29 Bc	769,23 Ab	769,23 Ab	833,33 Aa
	20-40	625,00 Ad	625,00 Ad	833,33 Aa	714,29 Bc	769,23 Ab	769,23 Bb
3,18	0-20	555,56 Be	625,00 Ad	714,29 Bc	769,23 Ab	769,23 Ab	833,33 Aa
	20-40	625,00 Ad	625,00 Ad	833,33 Aa	714,29 Bc	769,23 Ab	769,23 Bb
7,95	0-20	555,56 Be	625,00 Ad	714,29 Bc	769,23 Ab	769,23 Ab	833,33 Aa
	20-40	625,00 Ad	625,00 Ad	833,33 Aa	714,29 Bc	769,23 Ab	769,23 Bb
15,9	0-20	526,32 Be	588,24 Ad	666,67 Bc	769,23 Ab	769,23 Ab	833,33 Aa
	20-40	588,24 Ad	588,24 Ad	833,33 Aa	714,29 Bc	769,23 Ab	769,23 Bb

Letras minúsculas para comparação entre solos (linhas) e maiúsculas entre profundidades de solo (colunas). Queriam ver a comparação entre as doses! Ou não foram significativas?

### 3.3.1. Influência do tipo de solo na CMAP

Na profundidade de 0-20 cm, o solo RR teve menor CMAP e o FF teve a maior CMAP, em todas as doses de glifosato; na profundidade de 20-40 cm, os solos RR e LVA<sub>1</sub> apresentaram os menores valores de CMAP e o NV apresentou a maior CMAP,

em todas as doses de glifosato (Tabela 3). A causa da menor CMAP nos solos RR e LVA<sub>1</sub> e maior nos solos FF e NV pode ser a quantidade de argila, menor para RR e LVA<sub>1</sub> e maior para FF e NV (Tabela 1).

A importância da argila na adsorção do P ficou confirmada pela alta correlação positiva encontrada neste trabalho (Tabela 4), corroborando com os resultados obtidos por Falcão e Silva (2004), Guedes et al. (2015) e Vinha et al. (2021). A fração argila é a porção mais ativa para o processo de retenção de P devido à sua alta área superficial específica, o que demonstra sua importância no processo de adsorção de P, a magnitude da sorção depende do número de constituintes capazes de adsorver moléculas de fosfato (RANNO et al., 2007).

Tabela 4. Coeficientes de correlação de Pearson entre a Capacidade Máxima de Adsorção de Fósforo “CMAP” (mg kg<sup>-1</sup>) e alguns atributos do solo.

Atributo	CMAP
%argila	0,87 *
% M.O.	0,50 *
pH H <sub>2</sub> O	0,49 ns
CTC <sub>p</sub>	0,39 ns
CTC <sub>ef</sub>	0,20 ns
Ca <sup>2+</sup>	0,21 ns
Al <sup>3+</sup>	-0,33 ns
H+Al	0,34 ns
Al <sup>3+</sup> (1)	0,89 *

(1) apenas solos com m% muito alta (> 45%): RR, LVA<sub>1</sub>, GH  
\* significativo a 5% de probabilidade; ns não significativo.

Fica evidente que não somente o teor de argila, mas também a sua heterogeneidade mineralógica é importante na adsorção do P, pois comparando os solos RR e o LVA<sub>1</sub>, observa-se menor teor de argila no LVA<sub>1</sub> na profundidade de 0-20 cm (Tabela 1), no entanto, esse solo apresentou maior CMAP que o RR (Tabela 3). De forma semelhante observamos que o LVA<sub>2</sub> e o FF apresentaram CMAP igual na profundidade de 20-40 cm, exceto na dose 0 mg L<sup>-1</sup> de glifosato, apesar do LVA<sub>2</sub> possuir menos argila que FF (Tabela 1).

Wang et al. (2012) destacaram que a diferença na composição mineralógica das argilas e heterogeneidade química é de grande relevância na dinâmica de sorção

do P. Por serem tratados de solos mais intemperizados, os Latossolos possuem maiores teores de óxidos que solos mais incipientes como os Neossolos, e conforme Ranno et al. (2007), os óxidos se correlacionam positivamente com a CMAP. É comum que na fração argila dos solos de regiões tropicais, seja encontrado alto teor de óxidos e hidróxidos de Fe e Al, tanto os cristalinos quanto os amorfos, devido ao alto intemperismo (CORRÊA, NASCIMENTO; ROCHA, 2011).

### 3.3.2. Influência da profundidade na CMAP

Nos solos RR, NV e GH, em todas as doses de glifosato, e no FF com exceção da dose 0 mg L<sup>-1</sup> de glifosato, houve diferenças na CMAP entre as profundidades (Tabela 3). No RR e no NV, a profundidade de 0-20 cm apresentou menor CMAP, enquanto no GH e no FF essa mesma profundidade apresentou maior CMAP. Observamos um maior teor de argila e uma menor quantidade de MO na profundidade de 20-40 cm para RR e NV, e na profundidade de 0-20 cm para FF (Tabelas 1 e 2), isso pode ter contribuído para a maior CMAP nos solos RR, NV e FF nessas profundidades.

A M.O. atua na redução da adsorção de fósforo, pois os grupos funcionais da M.O. humificada podem atuar como receptores de H<sup>+</sup> e bloquear sítios de sorção positivos na superfície dos óxidos, reduzindo a CMAP (OLOLADE et al., 2019).

Todavia, obtivemos uma correlação positiva entre CMAP e M.O. (Tabela 4), Pinto et al. (2013) encontraram a mesma correlação, e explicaram esse fato pela possível formação de complexos ternários envolvendo o P e os cátions do complexo de sorção dos solos. A M.O. tem papel ambíguo na sorção de P, podendo afetar a CMAP por diferentes motivos: competição, dissolução de adsorventes, complexação de íons metálicos e inibição de óxidos de alumínio e ferro mal ordenados (NEGASSA et al., 2008).

Em contraste aos solos mencionados acima (RR, NV e FF), podemos observar na Tabela 3 que o GH não apresentou maior CMAP na sua camada com maior conteúdo de argila e menor conteúdo de M.O., a profundidade de 20-40 cm (Tabelas 1 e 2). A maior quantidade de Al<sup>3+</sup> na profundidade superficial do GH (Tabela 2) pode ter influenciado na maior CMAP da profundidade de 0-20 cm (Tabela 3), o P é capaz de precipitar com Al<sup>3+</sup> aumentando sua sorção (SOUSA et al., 2012). Falcão e Silva

(2004) obtiveram correlação positiva entre CMAP e esse cátion, porém neste estudo obtivemos correlação positiva entre CMAP e  $Al^{3+}$  apenas para os solos com m% muito alta (Tabela 4), nos quais o  $Al^{3+}$  ocupa a maior parte da  $CTC_{ef}$ .

Outra possível razão da maior CMAP na profundidade 0-20 cm do GH (Tabela 3) é que, por ser um solo hidromórfico, sua camada superficial pode apresentar formas pouco cristalinas de óxidos de ferro que suas subjacentes, devido à alternância dos processos de redução e oxidação comum em ambientes mal drenados, e à influência da M.O. que ao formar compostos organometálicos com os óxidos dificulta sua cristalização (CORINGA et al., 2012). Segundo Vilar et al. (2010), as formas mais cristalinas de óxido de ferro possuem menor correlação com a CMAP que os óxidos de Fe amorfos, devido à maior área de superfície específica desses últimos.

### 3.3.3. Influência de glifosato na CMAP

A influência das doses de glifosato na CMAP, nas profundidades de 0-20 cm e de 20-40 cm estão apresentadas nas Figuras 2a e 2b, respectivamente; esses resultados foram ajustados ao modelo linear. Na profundidade de 0-20cm a presença de glifosato reduziu em 10,5%; 5,9% e 6,7% a sorção de P, nos solos RR, LVA<sub>1</sub> e NV respectivamente. Na profundidade de 20-40cm a presença de glifosato reduziu em 5,9% a sorção de P, nos solos RR e LVA<sub>1</sub>.

Para os solos LVA<sub>1</sub> e RR, nas duas profundidades, houve redução significativa na CMAP à medida que se aumentou a quantidade de glifosato (Figura 2a e 2b), isso possivelmente está relacionado à menor quantidade de sítios de sorção, devido ao menor conteúdo de argila desses solos (Tabela 1). Possivelmente, o glifosato ocupou parte dos sítios de ligação do P, diminuindo a CMAP e, portanto, aumentando a disponibilidade do fósforo na solução. O glifosato pode se ligar aos mesmos sítios de sorção de fosfato no solo via troca de ligantes entre o grupo fosfonato do herbicida e grupos coordenados de Al-OH e Fe-OH nas superfícies de minerais do solo com carga variável e a formação de complexos entre os grupos fosfonato e os cátions polivalentes trocados pelo solo (BORGGAARD; GIMSING, 2008).

No solo NV, o glifosato reduziu a CMAP apenas na profundidade de 0-20 cm, como pode ser observado na Figura 2a, o que pode estar relacionado ao maior teor de M.O. nessa profundidade (Tabela 2). A M.O. pode aumentar a sorção de glifosato

devido às múltiplas interações via ligações de hidrogênio, que ocorrem entre essas substâncias, envolvendo os grupos fosfonato e carboxila do herbicida (MAZZEI; PICCOLO, 2012).

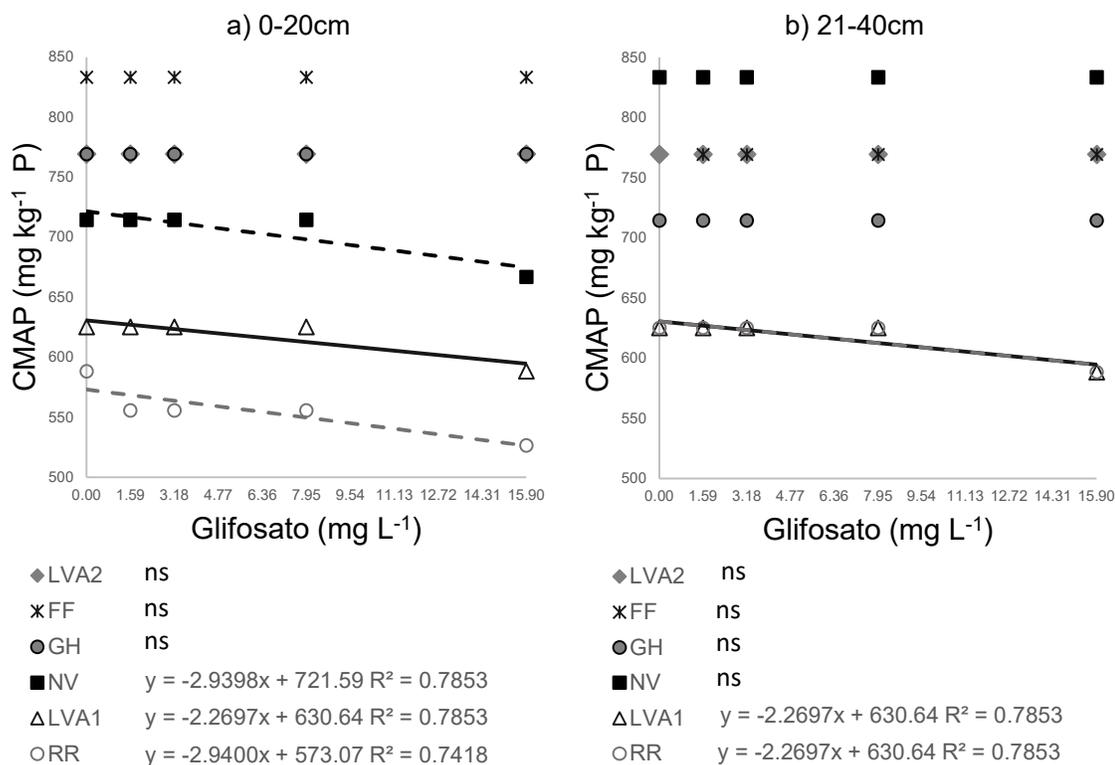


Figura 2. Capacidade máxima de adsorção de P “CMAP” ( $\text{mg Kg}^{-1} \text{P}$ ) em função das doses de glifosato adicionadas nos Neossolo Regolítico (RR), Gleissolo Háplico (GH), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) e dois Latossolos Vermelho Amarelo (LVA<sub>1</sub>; LVA<sub>2</sub>), na profundidade 0-20cm (a) e na profundidade de 20-40cm (b).

O pH mais elevado do solo NV pode ter influenciado na sorção do glifosato na camada de 0-20cm (Figura 2a), pois foi o único no qual o valor de pH estava acima do  $\text{pK}_3$  (5,4) (Tabela 2). Acima de pH 5,4 o glifosato pode apresentar mais uma dissociação no grupo fosfonato, aumentando sua carga líquida negativa, o que possibilita a coordenação bidentada desse grupo com as partículas carregadas negativamente (OLOLADE et al., 2019). Munira, Farenhorst e Akinremi (2018) identificaram a predominância de ligações bidentadas entre o glifosato e partículas de goethita em pH mais próximo da neutralidade devido à desprotonação que ocorre com o aumento do pH.

No GH, LVA<sub>2</sub> e FF em todas as profundidades e NV a 20-40 cm de profundidade não houve redução significativa na CMAP (Figura 2). Esses solos podem ter maior proporção de sítios de sorção com maior afinidade ao P comparado ao glifosato, Gimsing e Borggaard (2007) sugeriram que os minerais de argila apresentam diferentes proporções de sítios de sorção comum ao glifosato e ao fosfato e específicos para glifosato ou fosfato, devido à heterogeneidade de ligantes e posição do local de sorção de cada mineral. Somado a isso, o glifosato apresenta menor poder de dessorver o fosfato que o inverso, o que parece estar relacionado à difusão intrapartícula facilitada do ânion fosfato devido ao seu menor tamanho e à coordenação bidentada que domina a adsorção de fósforo (BORGGAARD; GIMSING, 2008).

Também é comum que os solos hidromórficos de ambientes tropicais, como os Gleissolos, apresentem maior teor de P em relação aos demais. O fosfato previamente sorvido no solo reduz a capacidade de sorção de glifosato pelos solos e a energia de ligação entre o glifosato e as partículas do solo, principalmente em solos oxidicos (MUNIRA; FARENHORST; AKINREMI, 2018). Além disso, o P previamente sorvido é capaz de reduzir o pH<sub>PCZ</sub>, aumentando a carga líquida negativa de óxidos de Fe<sup>3+</sup> e Al<sup>3+</sup>, aumentando a repulsão de ânions como o glifosato (GIMSING; BORGGAARD, 2007).

O GH é o solo com o maior valor de P disponível dentre os avaliados (Tabela 2), o pode também ter contribuído para que o glifosato não alterasse a CMAP, entretanto a diferença no conteúdo de P disponível não é expressiva. Prata et al. (2003) determinou que em valores de P no solo de 6.871, 7.031 e 9.744 mg dm<sup>-3</sup>, para os solos Nitossolo Vermelho eutroférico, Latossolo Amarelo ácrico e Gleissolo, respectivamente, a sorção do herbicida seria reduzido para 50%. Munira, Farenhorst e Akinremi (2018) verificaram que o coeficiente de sorção de glifosato foi reduzido em 39% e 11% em um Udic Borreal quando houve um aumento de 17 para 44 mg kg<sup>-1</sup> P e de 13 para 41 mg kg<sup>-1</sup> P, respectivamente. Viana, Torres e Silva Neto (2018) verificaram que a sorção de glifosato foi reduzida com o aumento dos teores de P disponível no solo, porém essa redução foi substancial apenas quando os níveis de P ultrapassaram 260 mg dm<sup>-3</sup>.

#### **3.4. Constante de Energia de Ligação - K<sub>L</sub>**

Os dados obtidos para  $K_L$  estão apresentados na Tabela 5. Os valores de  $K_L$  variaram de 0,65 a 7,00 L mg<sup>-1</sup> entre os solos. Normalmente, são esperados baixos valores de  $K_L$  para adsorção de fosfato: Falcão e Silva (2004), Guedes et al. (2015), Matos et al. (2017) e Vinha et al. (2021) encontraram valores entre 0,06 e 0,90 L mg<sup>-1</sup>, em variadas classes de solos da região Amazônica (Latosolos, Argissolos, Nitossolos, Plintossolos, Gleissolos, Planossolos, Neossolos e Plintossolos).

Tabela 5. Energia de ligação “ $K_L$ ” (L mg<sup>-1</sup>) para os solos Neossolo Regolítico (RR), Gleissolo Háplico (GH), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) e dois Latossolos Vermelho Amarelo (LVA<sub>1</sub>; LVA<sub>2</sub>).

Glifosato (mg L <sup>-1</sup> )	Prof. (cm)	RR	LVA <sub>1</sub>	NV	GH	LVA <sub>2</sub>	FF
0	0-20	0,65 Bf	3,20 Ae	7,00 Aa	4,33 Bc	6,50 Ab	4,00 Ad
	20-40	0,76 Af	1,78 Be	6,00 Bb	7,00 Aa	4,33 Bc	4,00 Ad
1,59	0-20	0,72 Bf	2,67 Ae	4,67 Ba	4,33 Bb	3,25 Bd	4,00 Bc
	20-40	0,80 Ae	1,78 Bd	6,00 Ab	7,00 Aa	4,33 Ac	4,33 Ac
3,18	0-20	0,75 Bf	2,67 Ad	4,67 Ba	4,33 Bb	2,60 Be	4,00 Ac
	20-40	0,80 Af	1,78 Be	6,00 Ab	7,00 Aa	4,33 Ac	3,25 Bd
7,95	0-20	0,75 Bf	2,67 Ad	3,50 Bc	4,33 Ba	2,60 Be	4,00 Bb
	20-40	0,76 Af	1,78 Be	4,00 Ac	7,00 Aa	4,33 Ab	3,25 Ad
15,9	0-20	0,83 Bf	2,43 Ae	3,75 Bc	4,33 Ba	2,60 Bd	4,00 Bb
	20-40	0,81 Af	1,89 Be	4,00 Ac	7,00 Aa	4,33 Ab	3,25 Ad

Letras minúsculas para comparação entre solos (linhas) e maiúsculas entre profundidades de solo (colunas).

Os maiores valores encontrados neste trabalho (Tabela 5) podem estar correlacionados à metodologia empregada, que utilizou duas agitações consecutivas ao invés de uma utilizada nos trabalhos citados acima. Esta agitação pode ter desbloqueado certa quantidade de sítios de sorção, pois mesmo a agitação com água ou soluções de CaCl<sub>2</sub> é capaz de liberar locais de sorção nas partículas do solo, deslocando íons previamente ligados, principalmente os ligados por meio de um complexo de esfera externa (ORCELLI et al., 2018).

#### 3.4.1. Influência do tipo de solo na $K_L$

Os menores valores de  $K_L$  (Tabela 5) foram obtidos nos solos mais arenosos, LVA<sub>1</sub> e RR (Tabela 2), em todas as doses de glifosato nas duas profundidades avaliadas, sendo o menor valor observado na profundidade 0-20cm do RR na dose 0 mg L<sup>-1</sup> de glifosato. A argila teve correlação positiva com o  $K_L$  (Tabela 6). Segundo

Oliveira et al. (2014) menores valores de  $K_L$  são esperados em materiais menos argilosos, devido à correlação positiva entre argila e óxidos na maioria dos solos, não favorecendo assim maior energia de ligação entre as partículas do solo e o P.

O RR teve menor  $K_L$  que o LVA<sub>1</sub> (Tabela 5), em todas as doses de glifosato e profundidades estudadas, apesar de mais argiloso (Tabela 1). O LVA<sub>1</sub> possui maior CTC<sub>p</sub> e H+Al que o RR (Tabela 2), atributos que tiveram correlação positiva significativa com  $K_L$  (Tabela 6), o que pode estar ligado ao maior grau de intemperismo do LVA<sub>1</sub> em relação ao RR. Maior valor de  $K_L$  demonstra que a maior parte dos sítios de adsorção é de alta afinidade pelo elemento, o que aumenta sua fixação no solo, reduz sua movimentação e disponibilização para o ambiente, com importância significativa em estudos ambientais e agrônômicos (LINHARES et al., 2009).

Tabela 6. Coeficientes de correlação de Pearson entre a Constante de Energia de Ligação " $K_L$ " ( $L\ mg^{-1}$ ) e alguns atributos do solo.

Atributo	$K_L$
%argila	0,50 *
% M.O.	0,62 *
pH H <sub>2</sub> O	0,52 *
CTC <sub>p</sub>	0,63 *
CTC <sub>ef</sub>	0,40 ns
Ca <sup>2+</sup>	0,34 ns
Al <sup>3+</sup>	-0,04 ns
H+Al	0,58 *
Al <sup>3+</sup> (1)	0,84 *
CMAP	0,69 *

(1) solos com m% muito alta (> 45%): RR, LVA<sub>1</sub>, GH  
\* significativo a 5% de probabilidade; ns não significativo.

O GH e o NV foram os solos que apresentaram maiores valores de  $K_L$ , sendo que o maior valor foi obtido na profundidade de 0-20 cm do NV na dose 0 mg L<sup>-1</sup> de glifosato, e na profundidade de 20-40 cm do GH, em todas as doses de glifosato (Tabela 5).

O maior valor de  $K_L$  observado na profundidade de 0-20 cm do NV na dose 0 mg L<sup>-1</sup> de glifosato (Tabela 2), pode estar relacionado aos seus atributos, pois, por se tratar de um solo com elevado grau de intemperismo e ser originado de materiais ricos

em Fe, geralmente possui elevada quantidade de óxidos, os quais proporcionam sítios com maior energia de ligação com o P (DEMATTÊ et al., 2015).

Outro aspecto importante a ser observado é o alto teor de cálcio nessa profundidade do NV (Tabela 2), que pode formar complexos com o P. Motta et al. (2002) encontraram maior  $K_L$  em Latossolo Amarelo e Latossolos Vermelhos cultivados que nas mesmas classes sob vegetação natural, e atribuíram este achado à maior quantidade de P ligado ao Ca nos solos cultivados. Somado a isso, essa profundidade do NV ocorreram os valores mais altos de pH, CTCp e M.O. (Tabela 2), os quais se correlacionaram positivamente com o valor de  $K_L$  (Tabela 6). A CTCp e a M.O. são atributos do solo mostram relação estreita com a quantidade de argila do solo (ABDALA et al., 2012). O pH pode apresentar um papel importante no controle das reações de adsorção de fosfato devido a alteração da carga líquida na superfície dos minerais (GUEDES et al., 2018).

O elevado  $K_L$  verificado no GH na camada de 20-40cm, em todas as doses de glifosato (Tabela 5), pode ser explicado pelo grau inferior de cristalinidade dos óxidos dos solos hidromórficos comparado aos não hidromórficos, principalmente nas camadas mais profundas, mais propensas aos processos de encharcamento, pois óxidos de baixa cristalinidade resultam em maior reatividade e maior sorção de P pelos solos (PINTO et al., 2013).

#### **3.4.2. Influência da profundidade na $K_L$**

Todos os solos apresentaram diferenças no  $K_L$  entre as profundidades em todas as doses de glifosato, exceto FF na dose de 0 mg L<sup>-1</sup> de glifosato (Tabela 5). No RR e GH em todas as doses de glifosato, a profundidade de 20-40 cm apresentou maior  $K_L$ , provavelmente devido ao maior teor de argila nesta profundidade em comparação com a camada superior (Tabela 1), já que houve correlação positiva entre  $K_L$  e a quantidade de argila (Tabela 6).

Entretanto nos solos NV e LVA<sub>2</sub> à dose 0 mg L<sup>-1</sup> de glifosato, LVA<sub>1</sub> em todas as doses de glifosato e FF à 1,59; 7,95 e 15,9 mg L<sup>-1</sup> de glifosato o maior valor de  $K_L$  foi observado na profundidade com menor teor de argila (Tabela 5). As profundidades de 0-20 cm do NV, LVA<sub>1</sub> e LVA<sub>2</sub> e a profundidade de 20-40 cm do FF, apesar de serem mais arenosas apresentaram mais M.O. (Tabela 2), que também se correlacionou positivamente com  $K_L$  (Tabela 6). Na literatura encontramos trabalhos que ilustram

tanto correlações positivas entre  $K_L$  e M.O. quanto negativas, devido ao seu papel ambivalente na adsorção de P aos solos (ROLIM NETO et al., 2004), que pode reduzir ou aumentar a afinidade do P com a superfície dos coloides por meio de variados mecanismos (MALUF et al., 2018).

Nos solos NV e LVA<sub>2</sub> a camada de 20-40 cm apresentou maior  $K_L$  apenas na presença de glifosato (Tabela 5), evidenciando a interação entre o glifosato, a M.O. e os sítios de sorção nesses solos.

### 3.4.3. Influência do glifosato na $K_L$

Na profundidade de 0-20 cm o aumento das doses do glifosato reduziu os valores de  $K_L$  nos solos NV, LVA<sub>2</sub>, LVA<sub>1</sub> em 46%, 60% e 24%, respectivamente, porém aumentou a  $K_L$  no RR em quase 28% (Figura 3a). Na profundidade de 20-40cm, a presença de glifosato reduziu a  $K_L$  dos solos NV em 33% e FF em 19%, entretanto provocou um ligeiro aumento na  $K_L$  em aproximadamente 6% para os solos LVA<sub>1</sub> e RR (Figura 3b), o modelo foi ajustado ao modelo linear.

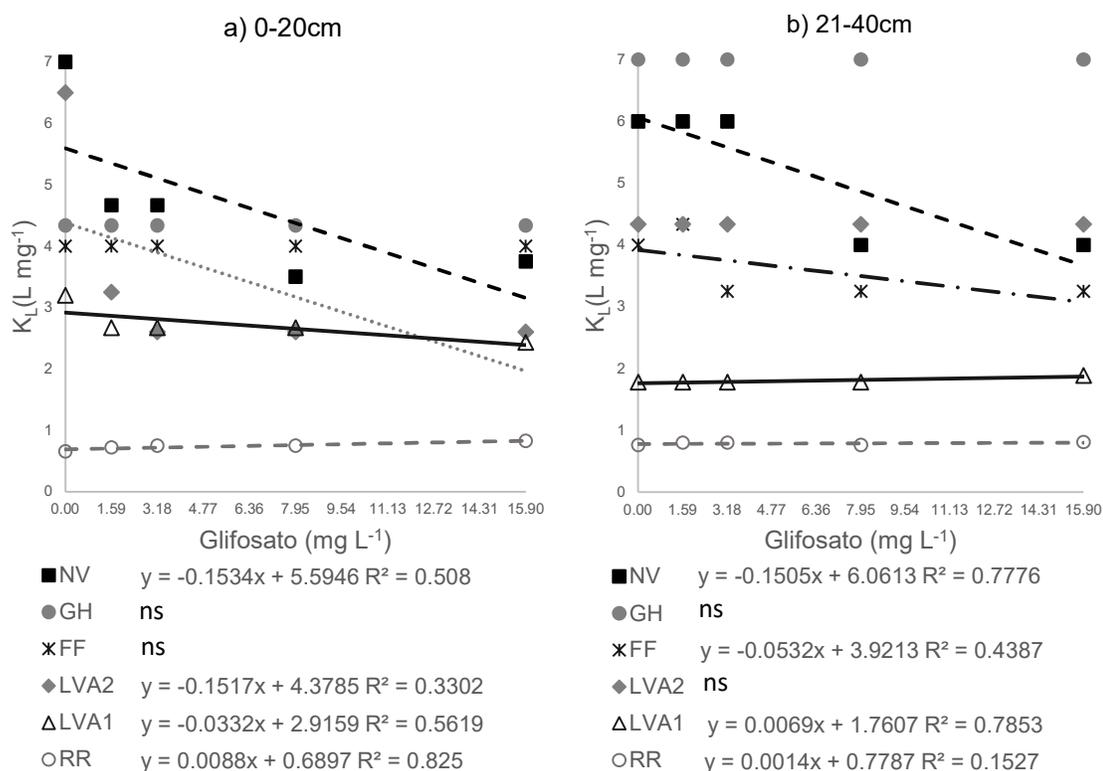


Figura 3. Energia de ligação " $K_L$ " ( $L\ mg^{-1}$ ) em função das doses de glifosato adicionadas na profundidade 0-20cm (a) e na profundidade de 20-40cm (b), para os solos Neossolo Regolítico (RR), Nitossolo Vermelho (NV), Plintossolo Pétrico (FF) e dois Latossolos Vermelho Amarelo (LVA<sub>1</sub>; LVA<sub>2</sub>).

A redução na  $K_L$  pode ser explicada pelo fato de o glifosato ocupar os sítios de sorção comuns a P, assim, à medida que os sítios de sorção são ocupados, a energia de ligação é reduzida (CORRÊA; NASCIMENTO; ROCHA, 2011). O aumento no  $K_L$  pode ter sido ocasionado pelo aumento da força iônica da solução devido a adição de concentrações de glifosato na solução contaminante. Miles e Moye (1988) observaram maior dessorção de glifosato com o aumento da força iônica da solução.

Percebemos que a maior redução na  $K_L$  (Figura 3a e 3b) foram nas profundidades mais ricas em M.O., nos solos NV, LVA<sub>1</sub> e LVA<sub>2</sub> na profundidade de 0-20cm e FF na profundidade de 20-40cm (Tabela 2). A M.O. pode aumentar a energia de adsorção do glifosato com as partículas do solo, pois todos os grupos da molécula do herbicida (amino, carboxila e fosfonato) formam compostos via ligações de hidrogênio, formando ligações mais estáveis (GUO et al., 2021), dificultando a dessorção do herbicida pela adição de fosfato.

Dentre os solos de textura argilosa ou muito argilosa, LVA<sub>2</sub>, GH, NV e FF (Tabela 1) apenas o NV apresentou redução significativa na  $K_L$  nas duas profundidades. O que pode estar relacionado ao pH desse solo ser o único acima do  $pK_3(5,4)$  do glifosato (Tabela 2), em pH acima de 5,4 o glifosato pode sofrer mais uma dissociação no grupo fosfonato, ficando mais negativo, o que aumenta a afinidade do glifosato com as cargas positivas do solo (OLOLADE et al., 2019)

No solo GH, a presença de glifosato não alterou a  $K_L$  em nenhuma das profundidades estudadas (Figura 3a e 3b). Gleissolos geralmente apresentam óxidos de baixa cristalinidade com sítios de sorção de difícil acesso às moléculas maiores como o glifosato, sendo facilitada a difusão intrapartícula de moléculas menores como o fosfato (AHMED; LEINWEBER; KHN, 2018).

#### **4. Conclusão**

A isoterma de Langmuir pelo modelo linearizado de região única se adapta bem à sorção de P nos solos típicos do Mato Grosso.

O glifosato é capaz de reduzir a capacidade máxima de adsorção de P no NV, LVA<sub>1</sub> e RR, essa redução é maior no RR. A constante de energia de ligação entre o P e o solo é o parâmetro de sorção mais afetado pela presença do glifosato, interferindo

significativamente nos solos RR, LVA<sub>1</sub>, NV, LVA<sub>2</sub> e FF. No GH a presença de glifosato não interfere em nenhum dos parâmetros de sorção de P estudados.

A sorção de P na maioria dos solos típicos de Mato Grosso é afetada pela presença de glifosato, essa redução é mais evidente em solos com maiores quantidades de matéria orgânica, menor teor de argila e pH mais elevado.

## 5. Referência Bibliográfica

ABDALA, D. B.; GHOSHA, A. K.; SILVA, I. R.; NOVAIS, R. F.; VENEGA, V. H. A. Phosphorus saturation of a tropical soil and related P leaching caused by poultry litter addition. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 162, p. 15–23, 2012.

AHMED, A. A.; LEINWEBER, P.; KHN, O. Unravelling the nature of glyphosate binding to goethite surfaces by *ab initio* molecular dynamics simulations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n.3, p.1531-1539, 2018.

BARROW, N.J. The description of phosphorus adsorption curves. **Soil Science**, v. 29, p. 447- 462, 1978.

BARROW, N.J. The description of sorption curves. **European Journal of Soil Science**, v. 59, p. 900-910, 2008.

BENBROOK, C. M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. **Environmental Sciences Europe**, v. 28, n.1, p1-15, 2016.

BORGGGAARD, O. K.; GIMSING, A. L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. **Pest Management Science**, v. 64, p. 441–456, 2008.

CÁCERES-JENSEN, L.; GAN, J.; BÁEZ, M.; FUENTES, R.; Escudey, M. Adsorption of glyphosate on variable-charge volcanic ash-derived soils. **Journal Environmental Quality**, v. 38, p. 1449-1457, 2009.

CAMPOS, M.; ANTONANGELO J. A.; ALLEONI, L.R.F. Phosphorus sorption index in humid tropical soils. **Soil Tillage Res**, v. 156. p. 110–118, 2016.

CORINGA, E. A. O.; COUTO, E. G.; PEREZ, X. L. O.; TORRADO, P. V. Atributos de solos hidromórficos no Pantanal Norte Matogrossense. **Acta Amazonica**, v. 42, n. 1, p. 19-28, 2012.

CORRÊA, R.M.; NASCIMENTO, C. W. A.; ROCHA, A. T. Adsorção de fósforo em dez solos do estado de Pernambuco e suas relações com parâmetros físicos e químicos. **Acta Scientiarum**, v. 33, n. 1, p. 15-159, 2011.

COUTO, E. G.; OLIVEIRA, V. The Soil Diversity of the Pantanal. In: Junk, W.J.; Da Silva, C. J.; Nunes da Cunha, C.; WAntzen, K. M. **Pantanal: Ecologia, biodiversidade e manejo sustentável de um grande w sazonal neotropicaetland**. Pensoft Publishers, Moscou 2010. p. 40-64.

DE JONGE, H.; DE JONGE, I.W.; JACOBSEN, O.H.; YAMAGUCHI, T.; MOLDRUP, P. Glyphosate sorption in soils of different pH and phosphorus content. **Soil Science**, v. 166, p. 230–238. 2001.

DEMATTÊ, J. A. M.; ARAÚJO, S. R.; FIORIO, P. R.; FONGARO, C. T.; NANNI, M. R. Espectroscopia VIS-NIR-SWIR na avaliação de solos ao longo de uma topossequência em Piracicaba (SP). **Revista Ciência Agrônômica**, v. 46, n. 4, p. 679-688, 2015.

DUKE, S. O. Glyphosate: The world's most successful herbicide under intense scientific scrutiny. **Pest Management Science**, v. 74, n. 5, p.1025-1026, 2018.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2<sup>nd</sup> ed. 230p. EMBRAPA. Brasília, 2011.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3<sup>rd</sup> ed. EMBRAPA. Brasília, 2017.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5 ed. EMBRAPA. Brasília, 2018.

EMBRAPA AGROSSILVIPASTORIL. Estação meteorológica. **Dados meteorológicos mensais - estação Embrapa Agrossilvipastoril.xlsx**. [Sinop], 2020. 1 Planilha eletrônica. Disponível em: <https://www.embrapa.br/documents/1354377/2455052/Dados+meteorol%C3%B3gicos+mensais/fa06cdc7-d4d5-67f0-9f98-986013ce403c>. Acesso em: 05 de maio de 2021.

FARIAS, D. R.; OLIVEIRA, F. H. T.; SANTOS, D.; ARRUDA, J. A.; HOFFMANN, R. B.; NOVAIS, R. F. Fósforo em solos representativos do estado da Paraíba: I- isothermas de adsorção e medidas do fator capacidade de fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, n.3, p.623-632, 2009.

FALCÃO, N. P. S.; SILVA, J. R. A. Phosphorus adsorption characteristics in some central Amazonian soils. **Acta Amazonica**, v.34, n. 1, p. 337-342, 2004.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.

GERRITSE, R. G.; BELTRAN, J.; HERNANDEZ, F. Adsorption of atrazine, simazine, and Glyphosate in soils of the Gnangara Mound, Western Australia. **Australian Journal of Soil Research**, v. 34, p.599-607, 1996.

GIMSING, A. L.; BORGGAARD, O. K. Effect of KCl and CaCl<sub>2</sub> as background electrolytes on the competitive adsorption of Glyphosate and phosphate on goethite. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p. 270-275, 2001.

GIMSING, A.L.; BORGGAARD, O.K. Phosphate and glyphosate adsorption by hematite and ferrihydrite and comparison with other variable-charge minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, n. 1, p.108-114, 2007.

GLASS, R. L. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 497-500, 1987.

GOMES, M. P.; LE MANAC'H, S. G.; MACCARIO, S.; LABRECQUE, M.; LUCOTTE, M.; JUNEAU, P. Differential effects of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) on photosynthesis and chlorophyll metabolism in willow plants. **Pesticide biochemistry and physiology**, v. 130, p. 65-70, 2016.

GROS, P.; AHMED, A.; KUHN, O.; LEINWEBER, P. Glyphosate Binding in Soil as Revealed by Sorption Experiments and Quantum-Chemical Modeling. **Science Total Environment**, v. 586, p. 527–535, 2017.

GUEDES, R. S.; FERNANDES A. R.; SOUZA E. S.; SILVA, J. R. R. Maximum Phosphorus Adsorption Capacity Adjusted to Isotherm Models in Representative Soils of Eastern Amazon. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 46, p. 2615–2627, 2015.

GUEDES, R. S.; RODRÍGUEZ-VILA, A.; FORIÁN, R.; COVELO, E. F.; FERNANDES, A. R. Adsorption and risk of phosphorus loss in soils in Amazonia. **Journal of Soils and Sediments**, v. 18, p. 917-928, 2018.

GUO, F.; ZHOU, M.; XU, J; FEIN, J. B.; YU, Q.; WANG, Y.; HUANG, Q.; RONG, X. Glyphosate adsorption onto kaolinite and kaolinite-humic acid composites: Experimental and molecular dynamics studies **Chemosphere**, v. 263, 2021.

IAC - Instituto Agronômico de Campinas. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais** editado por B. van Raij, J.C. de Andrade, H. Cantarella e J.A. Quaggio. Campinas, 285p. 2001.

JUO, A.S.R.; FOX, R.L. Phosphate sorption capacity of some benchmark soils in West Africa. **Soil Science**, v. 124, p. 370-376, 1977.

LAITINEN, P.; RÄMÖ, S.; SIIMES, K. Glyphosate translocation from plants to soil — does this constitute a significant proportion of residues in soil. **Plant Soil**, v. 300, p. 51–60, 2007.

LAITINEN, P.; RÄMÖ, S.; NIKUNEN, U.; JAUHAINEN, L.; SIIMES, K.; TURTOLA, E. Glyphosate and phosphorus leaching and residues in boreal sandy soil. **Plant Soil**, v. 323, p. 267–283, 2009.

MALUF, H. J. G. M.; SILVA, C. A.; CURI, N.; NORTON, L. D., ROSA, S. D. Adsorption and availability of phosphorus in response to humic acid rates in soils limed with CaCO<sub>3</sub> or MgCO<sub>3</sub>. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 42, n. 1, p. 7-20, 2018.

MATOS, C. H. D. L.; MELO, V. F.; UCHÔA, S. C. P.; NASCIMENTO, P. R. N.; PEREIRA, R. A. Phosphorus adsorption in soils under forest and savanna from Northern Amazon, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, v.38, n. 1, p. 2909-2919, 2017.

MAZZEI, P.; PICCOLO, A. Quantitative Evaluation of Noncovalent Interactions between Glyphosate and Dissolved Humic Substances by NMR Spectroscopy **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 11, p. 5939-5946, 2012.

MOTTA, P. E. F.; CURI, J. O.; SIQUEIRA, N.; VAN RAIJ, B.; FURTINI NETO, A. E.; LIMA, J. M. Adsorção e Formas de Fósforo em Latossolos: Influência da Mineralogia e Histórico de uso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p.349-359, 2002.

MUNIRA, S.; FARENHORST, A. Sorption and desorption of glyphosate, MCPA and tetracycline and their mixtures in soil as influenced by phosphate. **Journal Environmental Science Health B**, v. 29, p. 1-9, 2017.

MUNIRA, S.; FARENHORST, A.; AKINREMI, W. Phosphate and glyphosate sorption in soils following long-term phosphate applications. **Geoderma** v. 313, p. 146-153, 2018.

MULJADI, D.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. Part I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. **Journal of Soil Science**, v. 17, p. 222- 229, 1966.

NOMURA, H.S.; HILTON, H.W. The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaii sugarcane soils. **Weed Research**, v. 17, p. 113-121, 1977.

NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999. p. 22-32

OLIVEIRA, M. B.; GATIBONI, L. C.; MIGUELLUTI, D. J.; SMYTH, T. J.; ALMEIDA, J. A. Capacidade máxima de adsorção de fósforo e constante de energia de ligação em Latossolo Bruno em razão de diferentes ajustes do modelo de Langmuir. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 6, p. 1805-1815, 2014.

OLSEN, E.R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soil as measured by the langmuir isotherm. **Soil Science Society of America, Proceedings**, v. 21, p.144-149, 1957.

LOLADE, I. A.; OLADOJA, N. A.; OLOYE, F. F.; ALOMAJA, F.; AKERELE, D. D.; IWAYE, J.; Aikpokpodion, P. Sorption of glyphosate on soil components: the roles of metal oxides and organic materials. **Soil & Sediment Contamination**, v. 23, p.571–585, 2014.

LOLADE, O. O.; AIYESANMI, A. F. OKORONKWO, A. E.; LOLADE, I. A.; ADANIGBO, P. Influence of electrolyte composition and pH on glyphosate sorption by cow-dung amended soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 54, n. 9, p.758–769, 2019.

ORCELLI, T.; DI MAURO, E; URBANO, A.; VALEZI, D. F.; DA COSTA, A. C. S.; ZAIA, C. T. B. V.; ZAIA, D. A. M. Study of Interaction Between Glyphosate and Goethite Using Several Methodologies: an Environmental Perspective. **Water Air Soil Pollut.**, v. 229, n. 5, p. 1-18, 2018.

PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil materials. **Advances in Agronomy**, v. 30, p. 1-46, 1978.

PEREIRA, E. A. O.; MELO, V. F.; ABATE, G.; MASINI, J. C. Adsorption of glyphosate on Brazilian subtropical soils rich in iron and aluminum oxides. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 54, n.11, p. 906–914, 2019.

RAIJ, B. V.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem no Estado de São Paulo 2° ed.** Campinas-SP: Instituto Agrônômico, 1996. (Boletim Técnico, 100).

QUESADA, C. A.; LLOYD, J.; ANDERSON, L. O.; FYLLAS, N.; SCHWARZ, M.; CZIMCZIK, C. Soils of Amazonia with particular reference to the RAINFOR sites. **Biogeosciences**, v. 8, n. 6, p. 1415-1440, 2011.

RANNO, S. K.; SILVA, L. S.; GATIBONI, L. C.; RHODEN, A. C. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 1, p. 21-28, 2007.

ROLIM NETO, F. C.; SCHAEFER, C. E. G. R.; COSTA, L. M.; CORRÊA, M. M. FERNANDEZ FILHO, E. I.; IBRAIMO, M. M. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 6, p. 953-964, 2004.

SANTOS, H.C.; DE OLIVEIRA, F. H. T.; DE SOUZA, A. P.; SALCEDO, I. H.; SILVA, V. D. M. Phosphorus availability as a function of its time of contact with different soils.

**Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 11, p. 996-1001, 2016.

SOUSA, A. F.; BRAGA, T. P.; GOMES, E. C. C.; VALENTINI, A.; LONGHINOTTI, E. Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide. **Chemical Engineering Journal**, v 210, p. 143-149, 2012.

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. **Journal Environmental Science and Health B**, v. 32, p. 583-598, 1997.

VILAR, CC.; DA COSTA, A. C. S.; HOEPERS, A.; DE SOUZA, I. Hoepersand, and I. G. Souza Jr. Maximum phosphorus adsorption capacity as related to iron and aluminum forms in subtropical soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p.1059–1068. 2010.

VINHA, A. P. C.; CARRARA, B. H.; SOUZA, E. F. S.; SANTOS, J. A. F.; ARANTES, S. A. C. M. Adsorção de fósforo em solos de regiões tropicais. **Nativa**, v. 9, n. 1, p. 30-35, 2021.

WANG, X., L. ZHANG, H. ZHANG, X. WU, AND D. MEI. Phosphorus adsorption characteristics at the sediment–water interface and relationship with sediment properties in Fushi reservoir, China. **Environmental Earth Sciences**, v. 67, p.15–22, 2012.