

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

GLIFOSATO NA DISPONIBILIDADE DO MANGANÊS EM SOLOS

Teane Taffarel

Engenheira Agrônoma

2020

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

GLIFOSATO NA DISPONIBILIDADE DO MANGANÊS EM SOLOS

Teane Taffarel

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

Co-orientadora: Profa. Dra. Milene Carvalho Bongiovani

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

Junho de 2020

Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.

T124g Taffarel, Teane.
GLIFOSATO NA DISPONIBILIDADE DO MANGANÊS EM SOLOS
/ Teane Taffarel. -- 2020
48 f. : il. ; 30 cm.

Orientadora: Dra. Sayonara Andrade do Couto Moreno Arantes.
Co-orientadora: Dra. Milene Carvalho Bongiovani.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto
de Ciências Agrárias e Ambientais, Programa de Pós-Graduação em
Agronomia, Sinop, 2020.
Inclui bibliografia.

1. complexos. 2. herbicida. 3. micronutriente. 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
Avenida Alexandre Ferronato, 1200 - Reserva 35/Distrito Industrial - Cep: 78557267 -Sinop/MT
Tel : (66) 3531-1663/ramal - Email : ppgasinop@ufmt.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

TÍTULO : "Glifosato na disponibilidade do manganês em solos"

AUTOR : Mestranda Teane Taffarel

Dissertação defendida e aprovada em 15/05/2020.

Composição da Banca Examinadora:

Presidente Banca / Orientador Doutor(a) Sayonara Andrade do Couto Moreno Arantes

Instituição : UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO

Examinador Interno Doutor(a) Cassiano Spaziani Pereira

Instituição : UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO

Examinador Externo Doutor(a) Fernanda Salles Cunha Peres

Instituição : Escola Estadual Nilza de Oliveira Pipino/ SEDUC

Examinador Suplente Doutor(a) Milene Carvalho Bongiovani

Instituição : UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO

Examinador Suplente Doutor(a) FERNANDA SATIE IKEDA

Instituição : EMBRAPA - Agrossilvipastoril

Fernanda Salles Cunha Peres

SINOP, 15/05/2020.

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

Teane Taffarel, nascida em Sinop no estado de Mato Grosso, no dia 19 de setembro de 1994, filha de Jadir Taffarel e Nelsi Sauer Taffarel, é Engenheira Agrônoma formada pela Universidade Federal de Mato Grosso em 2017. Foi estagiária na empresa Geagro Soluções Gerenciais no ano de 2017, atuando na solução de problemas administrativos de fazendas do norte de Mato Grosso. Em março de 2018, ingressou no Programa de Pós-graduação em Agronomia da Universidade Federal de Mato Grosso Campus de Sinop como bolsista CAPES.

Epígrafe

“Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus planos serão bem-sucedidos.”

Provérbios 16:3

AGRADECIMENTOS

À Deus, refúgio de minhas esperanças, sem Ele nada disso seria possível.

Às Profas. Dra. Sayonara e Dra. Milene, que me orientaram, apoiaram em todas as situações, e sempre me estimularam a buscar mais conhecimento.

Aos meus pais e minhas irmãs, por estarem sempre presentes e dispostos a me ajudar, me motivando durante as dificuldades da vida.

À Maiara e Pedro, minha irmã e meu namorado que passaram sábados e dias inteiros me auxiliando nas análises laboratoriais, vocês foram essenciais para a execução deste trabalho.

Ao laboratório Solos e Plantas que contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos professores Dra. Larissa e Dr. Anderson, que emprestaram equipamentos e instrumentos laboratoriais, sem vocês minha jornada teria sido muito diferente e, com certeza, muito mais difícil.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Federal de Mato Grosso, que sempre me auxiliaram durante o período do programa.

Muito obrigado!

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	vi
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
CAPÍTULO 1 - Considerações gerais.....	1
1. Introdução.....	1
2. Revisão de Literatura	2
2.1. O estudo da sorção.....	2
2.2. Comportamento do glifosato no solo.....	4
2.3. Dinâmica do manganês	6
2.4. Interações glifosato e metais.....	7
3. Referência Bibliográfica	11
CAPÍTULO 2 – ADSORÇÃO DE MANGANÊS EM SOLOS SOB EFEITO DE DIFERENTES DOSES DE GLIFOSATO.....	19
RESUMO	19
ABSTRACT.....	20
1. Introdução.....	21
2. Material e métodos.....	22
3. Resultados e discussão	24
3.1 Isotermas e coeficientes	24
3.2 Mn adsorvido e pH.....	27
4. Conclusão	32
5. Agradecimentos	32
6. Referência Bibliográfica	33

GLIFOSATO NA DISPONIBILIDADE DO MANGANÊS EM SOLOS

RESUMO - A produção de transgênicos se expandiu em todo o mundo. Conseqüentemente, o consumo de insumos agrícolas também, com destaque para o herbicida glifosato. Por ser um quelante industrial, o glifosato pode formar complexos tridentados com cátions devido aos três grupos funcionais de sua estrutura: fosfato, amino e carboxilato. É comum variedades de soja transgênica apresentarem sintomas fisiológicos, conhecidos por “yellow flashing”, que surgem após a aplicação de glifosato. Teorias afirmam que o herbicida pode formar complexos com manganês (Mn) e ferro (Fe) ou alterar a microbiota do solo impedindo a utilização destes nutrientes pela soja. O glifosato pode atingir o solo por aplicação direta ou após a decomposição da palhada. A utilização de isoterma facilita a compreensão da interação entre as moléculas e as partículas do solo. Poucos estudos elucidam a interação de glifosato com o Mn diretamente em solos, razão pela qual este estudo foi proposto. Assim, o objetivo do trabalho foi avaliar a sorção do Mn em dois solos de texturas contrastantes sob diferentes doses de glifosato. Para isso, se empregou a metodologia de batelada, com as seguintes concentrações de MnSO_4 0; 15,8; 27,8; 43,2 e 57,1 mg L^{-1} . Enquanto que as doses de glifosato foram 0; 2,5; 12,5; 50 e 125 L ha^{-1} . Todas as soluções foram preparadas com cloreto de cálcio (CaCl_2) à 0,01 mol L^{-1} . O pH foi mensurado após a leitura das concentrações. A isoterma de Freundlich melhor se adaptou aos dados obtidos, com isso, as constantes K_f e N foram calculadas. A estatística empregada foi em delineamento inteiramente casualizados (DIC), com três repetições, e análise de variância para K_f , N e elemento sorvido (X/m). Quando significativo, foram submetidos ao teste de Scott Knott à 5% de probabilidade. Embora não se constatou diferença estatística entre os coeficientes da isoterma de Freundlich (K_f e N), o X/m demonstrou sorção mais intensiva nas maiores doses de glifosato e manganês associadas, dessa forma, não é indicado exceder as doses técnicas recomendadas. O pH diminuiu com o aumento das doses, demonstrando que a concentração do íon exerce prioridade sobre o fator pH.

Palavras-chave: complexos, herbicida, micronutriente

GLYPHOSATE ON MANGANESE AVAILABILITY IN SOILS

ABSTRACT – Transgenic production has expanded worldwide. Consequently agricultural inputs consumption also, with emphasis on the herbicide glyphosate. As an industrial chelator, glyphosate can form tridentate complexes with cations due to three functional groups of its structure: phosphate, amino and carboxylate. After glyphosate application, transgenic soy can show physiological symptoms, known as “yellow flashing”. Theories claim that this herbicide can form complexes with manganese (Mn) and iron (Fe) or change the soil microbiota preventing the use of these nutrients by soy. Glyphosate can reach soil through direct application or after the straw decomposition. Use of isotherms facilitates to understand interaction between molecules and soil particles. Few studies elucidate interaction of glyphosate with Mn directly in soils, that’s why this study was proposed. Thus, the objective was to evaluate the sorption of Mn in two soils of contrasting textures under different doses of glyphosate. For this, batch methodology was used, with the following concentrations of MnSO_4 0; 15.8; 27.8; 43.2 and 57.1 mg L^{-1} . While glyphosate doses were 0; 2.5; 12.5; 50 and 125 L ha^{-1} . All solutions were prepared with calcium chloride (CaCl_2) 0.01 mol L^{-1} . After reading the concentrations pH was measured. Freundlich isotherm was better adapted to data obtained, thus, the constants K_f and N were calculated. Statistic used was in a completely randomized design (CRD), with three replications, and analysis of variance for K_f , N and the sorbed element (X/m). When significant, Scott Knott test at 5% probability was used. Although no statistical difference was found between Freundlich isotherm coefficients (K_f and N), X/m showed more intensive sorption at the highest doses of glyphosate and Mn associations, therefore, it is not indicated to exceed recommended technical doses. The pH decreased with increasing doses, demonstrating that ion concentration takes priority over pH.

Keywords: complexes, herbicide, micronutrient

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2	Página
Tabela 1. Atributos químicos e físicos do Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e do Neossolo Quartzarênico (RQ).....	21
Tabela 2. Teores de óxidos obtidos pelo ataque sulfúrico e índices Ki e Kr para Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Neossolo Quartzarênico (RQ).....	22
Tabela 3. Coeficientes da Isoterma de Freundlich com seus erros padrões, e coeficiente de correlação (R^2) referentes ao estudo de sorção do manganês em função das doses de glifosato, em um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e em um Neossolo Quartzarênico (RQ).....	24
Tabela 4. Valores de pH das soluções tratadas com diferentes concentrações de Mn, diferentes doses de glifosato em solução (SS), no Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e no Neossolo Quartzarênico (RQ).....	30

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1	Página
<p>Figura 1. Fórmula estrutural do glifosato (Fonte: COUTINHO & MAZO, 2005)..</p> <p>Figura 2. Geometria otimizada dos complexos modelados de metal $[Mn(H_2O)_4Glifosato]^{1+}$. As cores branca, preta, azul, vermelha, verde e amarela representam os átomos de H, C, N, O, P e Mn, respectivamente (Fonte: GROS et al., 2019).....</p>	<p>4</p> <p>10</p>
CAPÍTULO 2	
<p>Figura 1. Isotermas de sorção do Mn em função das doses de glifosato: (A) 0; (B) 2,5; (C) 12,5; (D) 50; e (E) 125 L ha⁻¹, em ambos os solos.....</p> <p>Figura 2. Quantidade adsorvida de Mn: (A): 15,8 mg L⁻¹, CV(%) = 28,6; (B): 27,8 mg L⁻¹, CV(%) = 18,3; (C): 43,2 mg L⁻¹, CV(%) = 24,5; e (D): 57,1 mg L⁻¹, CV(%) = 18,8, pelas doses de glifosato, sem solo (SS), no Neossolo Quartzarênico (RQ) e no Latossolo Amarelo (LVA). Os resultados seguidos de letras diferentes na horizontal por dose de glifosato são diferentes estatisticamente ao teste de Scott Knott a 5% de probabilidade.....</p>	<p>27</p> <p>28</p>

CAPÍTULO 1 - Considerações gerais

1. Introdução

O uso de transgênicos se expandiu, chegando a ocupar 91% da área global cultivada (ISAAA, 2018). Esse emprego refere-se, principalmente, ao cultivo de soja resistente ao herbicida glifosato (ISAAA, 2012). Neste contexto, este foi o ingrediente ativo (I.A.) mais utilizado no Brasil, com mais de 195 mil toneladas de I.A. comercializadas em 2018 (IBAMA, 2019).

Após a aplicação de glifosato em soja transgênica, há relatos de danos no sistema fotossintético: amarelecimento das folhas mais jovens, denominado como “yellow flashing”. Aparecem logo após a aplicação e somem totalmente em aproximadamente 28 dias, dependendo da variedade e da sua sensibilidade (KRENCHINSKI et al., 2017). Segundo Zobiolo et al. (2010a), maiores doses de glifosato associada a aplicações mais tardias afetam negativamente o desempenho da soja. Por outro lado, o mesmo estudo concluiu que quanto antes o glifosato é aplicado, menor é o impacto no desempenho, provavelmente devido ao maior tempo de recuperação para as plantas.

A possível explicação para esse fenômeno está na imobilização de ferro (Fe) e manganês (Mn) por altas doses do herbicida (BASSO et al., 2011). Esses processos de interferência devem-se às formações de complexos pouco solúveis e móveis entre o glifosato e íons catiônicos na planta (EKER et al., 2006). Em contrapartida, já existem genes inseridos capazes de reduzir a sensibilidade ao glifosato, conhecidas por “segunda geração” de soja resistente ao glifosato (SILVA et al., 2018).

Quando aplicado, parte do glifosato atinge diretamente o solo, outra parte é absorvida pela planta, e posteriormente, pode chegar ao solo pela decomposição da cultura (ANDRÉA et al., 2003). Assim, o herbicida pode modificar a disponibilidade de nutrientes as plantas, atuando na microbiota ou competindo por sítios de adsorção na superfície das partículas (BERNARDS et al., 2005a). O glifosato possui cargas negativas em sua formulação e, dependendo do pH do meio, pode competir com os sítios de adsorção do fósforo nos solos (BELTRANO et al., 2013). Além disso, pode

formar complexos com óxidos de ferro e com a matéria orgânica dependendo de fatores como pH, área superficial específica e CTC do solo (CANTON et al., 2017).

O Mn é o segundo micronutriente mais abundante no solo, porém sua maioria está complexada. A disponibilidade é definida por vários fatores, entre eles o pH, assim, quanto mais alcalino o meio, menor a disponibilidade de Mn (MALAVOLTA, 2006). Parte do nutriente que não está na solução pode ser encontrado retido nas partículas coloidais ou na matéria orgânica (MO) (SISKAWARDANI, et al., 2016).

O termo sorção começou a ser empregado por Sposito (1989), e refere-se ao acúmulo de uma substância entre as fases sólida e líquida. Para mensurar essa capacidade de sorção, adotou-se o uso de isotermas, atualmente as mais utilizadas são as de Langmuir e Freundlich (VINHAL-FREITAS et al., 2010).

A relação do glifosato com manganês no solo foi expressa por Sundaram & Sundaram (1997) que observaram complexos formados semelhantes aos de glifosato com zinco (Zn) e cobre (Cu). Por outro lado, Pereira (2009), estudando solos do Cerrado, não constatou interferência relevante da dose recomendada de glifosato nas concentrações de Mn. Verificou ainda que, em Latossolo Vermelho, a adsorção do Mn foi maior do que em Neossolo Quartzarênico. Estudos mais recentes (SERRA et al., 2011; MERTENS et al., 2018) tratam principalmente de interações do herbicida com o Mn em plantas.

Diante desses aspectos, o objetivo do trabalho foi determinar a disponibilidade do manganês, na presença de diferentes doses de glifosato, em um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e em um Neossolo Quartzarênico (RQ).

2. Revisão de Literatura

2.1. O estudo da sorção

Em contato com partículas do solo, as moléculas podem ser adsorvidas na superfície coloidal, absorvidas na estrutura da partícula, precipitarem na superfície do solo ou serem fracionadas na matéria orgânica (SPARKS, 2003). Quando ainda não há conhecimento de qual processo específico está acontecendo, o termo utilizado é sorção (SOARES & CASAGRANDE, 2009). Estudos envolvendo estes processos são

de grande importância pois visam entender os meios de retenção de moléculas no solo, analisar o transporte e disponibilidade de nutrientes e pesticidas, e estar vinculado à destinação de poluentes no sistema solo-água (VEGA et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2014; MUNIRA et al., 2018).

O pH, a concentração do metal e a composição do solo são os fatores principais responsáveis pelos processos de sorção (VIEIRA et al., 2010). Autores mais antigos (NOMURA & HILTON, 1977; MORILLO et al., 2000; TONI et al., 2006) citam que a adsorção de glifosato diminui com o aumento do pH da solução, devido às cargas negativas do herbicida e do solo aumentarem e se repelirem, diminuindo a retenção da molécula.

Os íons de maior valência são preferencialmente mais retidos no solo (MELO & ALLEONI, 2019). Entretanto, em circunstância de altas concentrações de um determinado cátion no meio, mesmo se for um de menor valência, este ganha a preferência pela retenção (OLIVEIRA et al., 2010).

A sorção pode ser quantificada através de uma função de distribuição. Pode ser descrita como a partição do soluto distribuída entre a fase sólida e líquida, obtida através da concentração do soluto (FALONE & VIEIRA, 2004; D'AGOSTINHO & FLUES, 2006). Equações matemáticas, chamadas de isotermas, descrevem as relações entre o soluto adsorvido e a quantidade restante em solução de equilíbrio, as mais utilizadas são as de Langmuir e Freundlich (DIAS et al., 2001). Apesar das isotermas não esclarecerem os mecanismos de adsorção, elas se correlacionam com os parâmetros do solo e elucidam características da adsorção (VINHAL-FREITAS et al., 2010).

A Isoterma de Langmuir é muito utilizada para estudar a relação de moléculas com sedimentos. Permite estimar o valor máximo de adsorção (b), e seu coeficiente (KI) pode ser relacionado com a energia de ligação da molécula com o sedimento (SHUMAN, 1988). Em estudos iniciais de adsorção, a Isoterma de Freundlich é a equação recomendada, pois, considera a heterogeneidade do solo e, ainda, fornece os coeficientes N e K_f , que demonstram as diferentes energias de adsorção da molécula com o solo (SOARES et al., 2004; CORRÊA et al., 2011). O N é uma constante, quando linearizado seu índice varia de 0 a 1, acima de 1 são considerados

como muito altos e refletem a força de adsorção do íon com o solo (LINHARES et al., 2010).

2.2. Comportamento do glifosato no solo

O glifosato [N-(fosfonometil)glicina] é um herbicida amplamente utilizado na agricultura (BENBROOK, 2016). Com ação sistêmica, esta molécula é absorvida pelas folhas e raízes e distribuída para o restante da planta (RODRIGUES & ALMEIDA, 2018). A estrutura do glifosato é apresentada na Figura 1. Seu mecanismo de ação age diretamente em enzimas específicas como a enolpiruvil shikimato-3-fosfato sintase (EPSP), interferindo diretamente na síntese de aminoácidos aromáticos. Assim, a planta morre por inteiro dentro de poucos dias (LÓPEZ & MADRID, 2011).

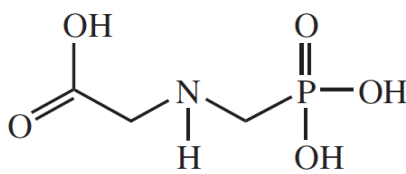


Figura 1. Fórmula estrutural do glifosato (Fonte: COUTINHO & MAZO, 2005).

O herbicida é degradado na maior parte pela microbiota, por ter grupos não tóxicos na composição (BOTT et al., 2011); e uma pequena porção pode ser degradada de forma abiótica. A presença de metais no solo influencia aumentando crucialmente a degradação abiótica das moléculas de AMPA, resultado da formação de quelatos de glifosato com metais (ASCOLANI et al., 2014). O tempo estimado para a degradação de 50% e 90% de glifosato no solo, foi de 6 e 19,8 dias, respectivamente (BENTO et al., 2019). Por outro lado, Okada et al. (2017) observaram a meia-vida do glifosato em diferentes solos variando de 9 a 38 dias.

O glifosato pode persistir no solo por longos períodos, quando submetido às condições climáticas extremas, como seca e temperaturas baixas (SCHROLL et al., 2006; PERUZZO et al., 2008; DOUBLET et al., 2009). Um estudo finlandês demonstrou que, após 20 meses da aplicação, 19% do glifosato ainda foi encontrado na camada arável do solo (LAITINEN et al., 2006).

A persistência do glifosato foi verificada por Al-Rajab & Schiavon (2010) e Bento et al. (2016), os quais afirmaram que o herbicida possui comportamento bifásico, isto é, inicialmente degrada de forma rápida e a pequena fração que não degrada, fixa-se ao solo. O grupo fosfonato ($R-PO_3H_2$) da molécula pode ser a explicação: este possui a capacidade tanto de fixar-se ao solo, como com outros metais, formando complexos solúveis ou insolúveis (COUTINHO & MAZO, 2005). Isto depende de vários fatores como a capacidade do solo em reter fosfato, pH, textura, teor de ferro disponível, capacidade de troca de cátions e matéria orgânica (RAMPAZZO et al., 2013). Alguns autores demonstraram que solos de floresta e com deposição de serrapilheira podem atuar como adsorventes de glifosato da solução do solo (GIACCIO et al., 2016; SEN et al., 2017).

O comportamento dos nutrientes e moléculas de defensivos no solo pode ser explicado por processos-chave chamados de adsorção e dessorção (DUKE et al., 2012; ORTIZ et al., 2017). Quando uma molécula entra em contato com o solo, os processos seguintes dependerão das propriedades intrínsecas da molécula, como: sorção, solubilidade e persistência; e dos atributos do solo, tais como: matéria orgânica, textura, biomassa, pH, porosidade e umidade (OKADA et al., 2016). Com isso, o glifosato perde sua biodisponibilidade com o passar do tempo, conforme vai sendo adsorvido pelas partículas do solo, sendo acumulado em solos agrícolas (OKADA et al., 2017). A sorção do glifosato pode ter vital influência da capacidade de retenção de cátions, argila, carbono orgânico e pH (DOLLINGER et al., 2015). Ortiz et al. (2017) realizaram estudo na Argentina e concluíram que quando o glifosato se liga ao solo ocorre um processo quase irreversível.

Dentre as frações do solo, a que exerce maior importância na adsorção de glifosato é a fração inorgânica (OLOLADE et al., 2014). Os constituintes predominantes de solos intemperizados são óxidos que possuem cargas positivas em sua maioria, fixando os agrupamentos negativos das moléculas de glifosato (GIMSING et al., 2004). O glifosato pode competir com sítios de retenção de fósforo, dependendo de diversos fatores como textura, pH, composição do carbono do solo, entre outros (TONI et al., 2006; YAN & JING, 2018).

Por outro lado, Munira et al. (2018) relatam que em solo com baixa capacidade de retenção, essa competição não é observada. Vianna et al. (2018) propuseram um

bioindicador para o glifosato e verificaram que o fósforo, zinco e cobre interferem na sorção do glifosato no solo. Além disso, o glifosato pode formar complexos com cálcio na solução e na fase sólida, podendo ainda fixar-se na matéria orgânica (BOTT et al., 2011; GIACCIO et al., 2016).

Devido a sua propriedade quelante, o glifosato pode competir com sítios de adsorção de nutrientes pelo solo, sendo mais pronunciado quando se trata de elementos metálicos. Assim, de acordo com Barrett & McBride (2006), os íons desorveram na presença de glifosato. A formulação e a concentração do glifosato, e os tipos de ligações dos agentes quelantes no solo são determinantes nos processos sortivos (CAVALIERE et al., 2012; MERTENS et al., 2018).

O glifosato tem potencial de formar complexos com os micronutrientes e macronutrientes, impedindo a disponibilidade destes às plantas (CAKMAK et al., 2009; TESHAMARIAM et al., 2009). A deficiência de micronutrientes como ferro, manganês, cobre e zinco pode desencadear em falhas na fotossíntese e no crescimento das plantas, além de predispor as plantas à doenças (JOHAL & HUBER, 2009). Além disso, em um solo com deficiência de micronutrientes a presença do glifosato pode intensificar ainda mais essa ausência (MERTENS et al., 2018).

Ao aplicar cinco doses de glifosato (0,6 até 2,4 kg i.a. ha⁻¹) Zobiole et al. (2010b) verificaram menor acúmulo tanto de macronutrientes como de micronutrientes nas folhas de soja resistente ao glifosato. Da mesma forma, Serra et al. (2011) ao analisarem a influência do glifosato na eficiência nutricional da soja transgênica, observaram uma interferência negativa do glifosato sobre nitrogênio, manganês, cobre, zinco e ferro. Contudo, Duke et al. (2012), ao analisar a literatura, concluíram não existir influência do glifosato sobre a nutrição de plantas resistentes ao glifosato, nem que o glifosato interfere nas doenças das plantas. Posteriormente, em um estudo de dois anos, Duke et al. (2017) não constataram dados consistentes de interferência do glifosato sobre nutrientes de folhas de soja resistente ao glifosato.

2.3. Dinâmica do manganês

O Mn é um micronutriente necessário ao desenvolvimento das plantas (BARKER & PELBEAM, 2015). A principal função que o micronutriente exerce é de

óxido-redutor, compõe duas enzimas, arginase e forfotransferase; e pode substituir o magnésio (Mg) em algumas outras enzimas (KABATA-PENDIAS, 2011). A sua ausência causa escassez de água no cloroplasto, resultando em falta de elétrons no fotossistema II das plantas (MILLALEO et al., 2010).

De maior abundância na litosfera, o Mn é o elemento que geralmente está associado às rochas máficas (KABATA-PENDIAS, 2011). Assim como o alumínio (Al), a presença de Mn no solo está diretamente ligada às variações de pH (MELO & ALLEONI, 2019). Devido às condições altamente intemperizadas dos solos tropicais, o Mn é praticamente escasso nessas regiões (WHITE & BROWN, 2010; GODOY et al., 2013).

Todas as formas de Mn (Mn^{+2} , Mn^{+3} e Mn^{+4}) são importantes no solo, pois sua presença pode interferir na disponibilidade de outros micronutrientes, tais como cobalto (Co), níquel (Ni), chumbo (Pb), bário (Ba), titânio (Ti), tungstênio (W), molibdênio (Mo), Cu e Zn, devido a sua rápida oxidação, resultado tanto da influência do pH como dos microrganismos (BRADL, 2004). Assim, em ambiente oxidativo alguns micronutrientes associados se tornam indisponíveis, e em ambientes reduzidos a disponibilidade é tamanha que estes se tornam tóxicos às plantas (MCBRIDE, 2006).

A solubilidade do Mn no solo é variável, pois depende da concentração de Mn na solução e da sua capacidade em formar complexos com ânions disponíveis na solução (HAVLIN et al., 2005). Além disso, a condutividade elétrica, matéria seca, capacidade de troca de cátions e teor de argila também podem influenciar a liberação de Mn para a solução do solo (HIPPLER et al., 2014; SISKAWARDANI et al., 2016).

A sorção de Mn pode acontecer tanto na superfície de coloides, como formando complexos com a matéria orgânica (HE, SHENTU & YANG, 2010). Ademais, conforme o pH aumenta, a adsorção de Mn a óxidos hidratados de ferro também aumenta (KHATTAK & PAGE, 1992). Deka & Sarma (2012) sugerem que a concentração de Mn aumenta diretamente em relação à matéria orgânica, pH e condutividade do solo.

2.4. Interações glifosato e metais

Devido a capacidade do Mn formar complexos com a matéria orgânica e coloides é necessária a investigação sobre como o micronutriente se comporta no solo na presença de glifosato. Alguns trabalhos a seguir trazem dados e explicações sobre como as interações de glifosato e metais acontecem.

A formação de complexos mais estáveis de glifosato com elementos metálicos ocorre com a seguinte a ordem de estabilidade: Zn>Cu>Co>Fe>Cr>Al>Ca>Mg (CAETANO et al., 2012). O glifosato forma complexos com metais di e trivalentes, por ser um ácido fosfônico (COUTINHO & MAZO, 2005). A adição do glifosato ao solo influencia a sua degradação, sorção e impacto ambiental (TONI et al., 2006). Aliado ao uso de glifosato em altas dosagens, faz com que estudos de interações glifosato-ambiente sejam tão importantes (STEFFEN et al., 2011).

Cádmio (Cd) e Chumbo (Pb) foram influenciados pelo glifosato em um estudo com solos do Sri Lanka (DIVISEKARA et al., 2018). A adsorção destes diminuiu na presença do herbicida. Através dos resultados das Isotermas de Langmuir e Freundlich constataram que a adsorção obedece a cinética de pseudo segunda ordem, ou seja, a adsorção inicial é um processo de quimissorção. Ademais, o Pb também foi estudado por Si et al. (2012), que observaram o mesmo declínio de adsorção do Pb na presença do glifosato. A formação de complexos entre glifosato e Pb de baixa afinidade com os solos foi a explicação para este fato.

Em seus diversos estudos, Morillo et al. (1994; 1997; 2000; 2002) analisaram a influência do glifosato sobre o Cu em diversos solos e minerais. Em geral, com o aumento das doses do herbicida a adsorção de Cu em solos diminuiu, exceto em montmorilonita. Entretanto, ao estudar a co-adsorção de glifosato e Cu em goethita, Maqueda et al. (2002) notaram que a coexistência do herbicida e do metal aumentou a adsorção do Cu.

Quando o glifosato foi analisado em contato com Mn em solução, o Mn reagiu com o glifosato fazendo com que a calda se tornasse mais ácida, diminuindo o efeito do glifosato. A partir dessa combinação, complexos salinos insolúveis poderiam se formar indesejavelmente, pois são de difícil absorção pelas plantas (BAILEY et al., 2002). Similarmente, Li et al. (2011) demonstraram que em altas concentrações de Mn no solo, a planta invasora erva-de-jacaré (*Alternanthera philoxeroides*) foi mais

resistente ao glifosato. Houve maior disseminação sob essas condições aliadas ao baixo pH do solo.

Analisando a transferência do glifosato via exsudação radicular entre plantas, Neumann et al. (2006) observaram que o glifosato contribuiu inibindo a via do chiquimato e absorção de Mn. Analogamente, Eker et al. (2006) também constataram que o glifosato diminuiu o translocamento de Fe e Mn para a parte aérea de girassóis não resistentes ao glifosato. Alguns estudos (JOHAL & HUBER 2009; KREMER & MEANS 2009) atribuíram essas deficiências nutricionais à capacidade do glifosato afetar comunidades microbianas responsáveis por disponibilizar micronutrientes às plantas, porém as evidências não foram consistentes.

Ao estudar sementes de soja resistente ao glifosato, Cakmak et al. (2009), concluíram que o glifosato formou complexos com Ca, Mg, Fe e Mn diminuindo as concentrações destes elementos, e, podendo afetar a qualidade das sementes. Já Serra et al. (2011), não encontraram interferência do glifosato para a absorção de Mn em soja resistente ao glifosato. O glifosato não interferiu nas concentrações de Mn, Fe, Mg e Ca, somente em Zn, em um estudo que analisou a influência do glifosato sobre metais no solo (MERTENS et al., 2018).

Bernards et al. (2005b) notaram que alguns fertilizantes foliares ($MnSO_4$ e Sulfato de Mn lignificado) interferiram na eficiência, absorção e translocação do herbicida pelas plantas, devido a formação de complexos fortes entre o herbicida e o Mn. Do mesmo modo, Gros et al. (2019) buscaram entender se íons metálicos (Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn) poderiam interferir na derivatização de glifosato no método HPLC-MS. Alguns metais (Cd, Co, Mn e Zn) com o qual o glifosato tratado com EDTA para ser recuperado, diminuíram a recuperação, variando de 19 a 59%. Do Mn foi recuperado apenas 59%, devido a formação de complexos entre glifosato e Mn.

No estudo de Gros et al. (2019) traz, ainda, a geometria do complexo de glifosato com metais. No complexo formado entre glifosato e Mn é muito similar aos outros metais divalentes (Cd, Co, Cu e Zn) e está apresentada na Figura 2. Esta figura mostra que a ligação de glifosato com Mn pode ser considerada bidentada, com ligações de H intramoleculares (fortes) e intermoleculares (fracas). Nos grupos amino e carboxilatos prevalecem o H intramolecular. O H intermolecular com moléculas de

H₂O coordenadas são predominantes nos grupos fosfato e também no carboxilato. O comprimento da ligação também foi mensurado. Para os metais divalentes, exceto para Ca, este teor variou entre 1,94-2,16 Å, que foram maiores aos metais trivalentes. Este parâmetro refere-se à intensidade das ligações covalentes: quanto menor o comprimento, mais próximos do núcleo estão as partículas em estudo, assim, mais forte será a ligação (BOCKRIS & KHAN, 2013). Desta forma, observou-se que as ligações covalentes entre glifosato e Mn são mais facilmente desfeitas, comparando-se com outros íons metálicos.

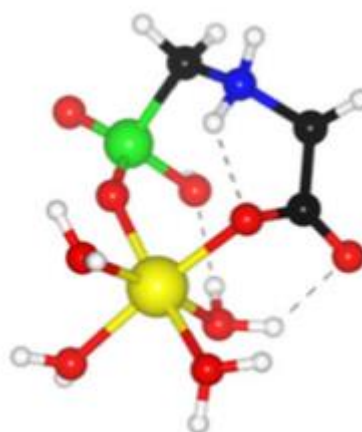


Figura 2. Geometria otimizada dos complexos modelados de elementos metálicos $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Glifosato}]^{1+}$. As cores branca, preta, azul, vermelha, verde e amarela representam os átomos de H, C, N, O, P e Mn, respectivamente (Fonte: GROS et al., 2019).

Apesar destes estudos elucidarem os tipos de ligações que envolvem o glifosato e o Mn em solução e em plantas, considerando ainda, a ampla utilização do glifosato; o dinamismo do solo não é muito explorado. Portanto, é necessária a investigação de como este herbicida se comporta no solo e interagindo com o Mn, que tem potencial de formar complexo com glifosato. Por estes motivos, torna-se este estudo ainda mais importante.

3. Referência Bibliográfica

- AL-RAJAB, A. J.; SCHIAVON, M. Degradation of ¹⁴C-glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in three agricultural soils. **Journal of Environmental Sciences**, v.22, p.1374-1380, 2010.
- ANDRÉA, M. M. de; PEREZ, T. B.; LUCHINI, L. C.; BAZARIN, S.; PAPINI, S.; MATALLO, M. B.; SAVOY, V. L. T. Influence of repeated applications of glyphosate on its persistence and soil bioactivity. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.38, n.11, p.1329-1335, 2003.
- ASCOLANI, Y. J.; FUHR, J. D.; BOCAN, G. A.; DAZA, A. M.; TOGNALLI, N.; DOS SANTOS, A. M.; MARTIARENA, M. L. Abiotic degradation of glyphosate into aminomethylphosphonic acid in the presence of metals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 8, p. 9651-6, 2014.
- BAILEY, W. A.; POSTON, D. H.; WILSON, H. P. & HINES, T. E. Glyphosate interactions with manganese. **Weed Technology**, v.16, n.4, p.792–799, 2002.
- BARKER, A. V. & PELBEAM, D. J. **Handbook of plant nutrition**. 2 ed. CRC Press, Boca Raton, 773 p., 2015.
- BARRETT, K. A. & MCBRIDE, M. B. Trace element mobilization in soils by glyphosate. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, p. 1882–1888, 2006.
- BASSO, C. J.; SANTINI, A. L.; LAMEGO, F. P.; GIROTTO, E. Aplicação foliar de manganês em soja transgênica tolerante ao glifosato. **Ciência Rural**, v. 41, n. 10, p.1726- 1731, 2011.
- BELTRANO, J.; RUSCITTI, M.; ARANGO, C.; RONCO, M. Changes in the accumulation of shikimic acid in mycorrhized *Capsicum annum* grown with application of glyphosate and phosphorus. **Theoretical and Experimental Plant Physiology**, v. 25, p. 125–136, 2013.
- BENBROOK, C. M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. **Environmental Sciences Europe**, v. 28, n. 1, p. 3, 2016.
- BENTO, C. P.; HOEVEN, S. V. D.; YANG, X.; RIKSEN, M. M. J. P. M.; MOL, H. G. J.; RITSEMA, C. J.; GEISSEN, V. Dynamics of glyphosate and AMPA in the soil surface layer of glyphosate-resistant crop cultivations in the loess Pampas of Argentina. **Environmental Pollution**, v. 244, p. 323-331, 2019.
- BENTO, C. P.; YANG, X.; GORT, G.; XUE, S.; VAN DAM, R.; ZOMER, P.; MOL, H., G.; RITSEMA, C. J.; GEISSEN, V. Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness. **Science of the Total Environment**, v. 572, p.301-311, 2016.
- BERNARDS, M. L.; THELEN, K. D.; PENNER, D. Glyphosate efficacy is antagonized by manganese. **Weed Technology**, v. 19, n. 1, p. 27-34, 2005a.

- 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, 2005b.
- BOCKRIS, J. O.'M.; & KHAN, S. U. **Surface electrochemistry: a molecular level approach**. Springer Science & Business Media, 2013.
- BOTT, S.; TEFAMARIAM, T.; KANIA, A.; EMAN, B.; ASLAN, N.; RÖMHELD, V. & NEUMANN, G. Phytotoxicity of glyphosate soil residues re-mobilised by phosphate fertilisation. **Plant and Soil**, v.1, p.249-263, 2011.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 1-18, 2004.
- CAETANO, M. S.; RAMALHO, T. C.; BOTREL, D. F.; DA CUNHA, E. F. F. & DE MELLO, W. C. Understanding the inactivation process of organophosphorus herbicides: A DFT study of glyphosate metallic complexes with Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , and Al^{3+} . **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 112, n. 15, p. 2752–2762, 2012.
- CAKMAK, I.; YAZICI, A.; TUTUS, Y.; OZTURK, L. Glyphosate reduced seed and leaf concentrations of calcium, manganese, magnesium, and iron in non-glyphosate resistant soybean. **European Journal of Agronomy**, v. 31, n. 3, p. 114–119, 2009.
- CANTON, L. C.; CAVALCANTE, R. M.; ROSSI, N. das G.; FIGUEIREDO, R.; de SOUZA JUNIOR, I. G.; DA COSTA, A. C. S. Adsorção de glifosato em óxidos de ferro e esmectita. Anais – **Encontro Internacional de Produção Científica**, 2017.
- CAVALIERI, S. D.; VELINI, E. D.; SILVA, F. M. L.; SÃO JOSÉ, A. R.; ANDRADE, G. J. M. Nutrient and shoot dry matter accumulation of two GR soybean cultivars under the effect of glyphosate formulations. **Planta Daninha**, v. 30, p. 349–358, 2012.
- CORRÊA, R. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do & ROCHA, A. T. da. Adsorção de fósforo em dez solos do Estado de Pernambuco e suas relações com parâmetros físicos e químicos. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 33, n. 1, p. 153-159, 2011.
- COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Química Nova**, v.28, n.6, p.1038-1045, 2005.
- D'AGOSTINHO, A. & FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (K_d) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de sorção. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 657-661, 2006.
- DEKA, J. & SARMA, H. P. Heavy metal contamination in soil in an industrial zone and its relation with some soil properties. **Archives of Applied Science Research**, v. 4, n. 2, p. 831-836, 2012.
- DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.

- DIVISEKARA, T.; NAVARATNE, A. N.; & ABEYSEKARA, A. S. K. Impact of a commercial glyphosate formulation on adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions on paddy soil. **Chemosphere**, v. 198, p. 334–341, 2018.
- DOLLINGER, J., DAGÈS, C.; VOLTZ, M. Glyphosate sorption to soils and sediments predicted by pedotransfer functions. **Environmental Chemistry Letters**, 2015.
- DOUBLET, J.; MAMY, L.; BARRIUSO, E. Delayed degradation in soil of foliar herbicides glyphosate and sulcotrione previously absorbed by plants: Consequences on herbicide fate and risk assessment. **Chemosphere**, v.77, n.4, p.582-589, 2009.
- DUKE, S. O.; REDDY, K. N.; BU, K.; CIZDZIEL, J. V. Effects of glyphosate on the mineral content of glyphosate-resistant soybeans (*Glycine max*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 6764–6771, 2012.
- DUKE, S. O.; RIMANDO, A. M.; REDDY, K. N.; CIZDZIEL, J. V.; BELLALLOUI, N.; SHAW, D. R.; WILLIAMS, M. M.; MAUL, J. E. Lack of transgene and glyphosate effects on yield and mineral and amino acid content of glyphosate-resistant soybean. **Pest Management Science**, v. 10.1002, p. 4625, 2017.
- 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.
- FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.
- GIACCIO, G., C., M.; LATERRA, P.; APARICIO, V., C.; COSTA, J., L. Glyphosate retention in grassland riparian areas is reduced by the invasion of exotic trees. **PHYTON**, v. 85, p. 108-116, 2016.
- 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.
- GODOY, L. J. G. de; BÔAS, R. L. V.; YANAGIWARA, R. S.; BACKES, C. & DE LIMA, C. P. Concentração foliar de manganês e zinco em laranjeiras adubadas com óxidos e carbonatos via foliar. **Revista Ciência Agronômica**, v. 44, n. 3, p. 437-444, 2013.
- GROS, P.; AHMED, A. A.; KÜHN, O. & LEINWEBER, P. Influence of metal ions on glyphosate detection by FMOC-Cl. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 4, 2019.
- HAVLIN, J., L.; BEATON, J., D.; TISDALE, S., L.; NELSON, W., L. **Soil Fertility and Fertilizers an Introduction to Nutrient Management**, 7 ed. Prentice Hall Inc, Upper Saddle River, NJ, USA, 2005.

HE, Z., L.; SHENTU, J. & YANG, X., E. Characteristics and behaviour of individual elements: Manganese and Selenium. In: HOODA, P., S. **Trace elements in soil**. Wiley, London, UK, 2010.

HIPPLER, F. W. R.; REIS, I. M. S.; BOARETTO, R. M.; QUAGGIO, J. A. & MATTOS JUNIOR, D. Características adsorptivas de solos e o suprimento de zinco e manganês para os citros. **Citrus Research & Technology**, v.35, n.2, p.73-83, 2014.

IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 04 março 2020.

ISAAA. **Global Status of Commercialized Biotech/GM Crops: 2018**. Disponível em: <<https://www.isaaa.org/resources/publications/briefs/default.asp>>. Acesso em: 27 janeiro 2020.

ISAAA. **Report on global status of Biotech/GM crops**. Disponível em: <<http://www.isaaa.org/resources/publications/briefs/43/pptslides/default.asp>>. Acesso em: 27 janeiro 2020.

JOHAL, G. R. & HUBER, D. M. Glyphosate effects on diseases of plants. **European Journal of Agronomy**, v.31, n. 3, p. 144–152, 2009.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. London, New York: CRC, Press Taylor and Francis Group, Boca Ration. 2011.

KHATTAK, R. A. & PAGE, A. L. Mechanism of manganese adsorption on soil constituents. In: ADRIANO, D. C. **Biogeochemistry of trace metals: advances in trace substances research**, Boca Raton: Lewis Publishers, 513 p., 1992.

KREMER, R. & MEANS, N. Glyphosate and glyphosate-resistant crop interactions with rhizosphere microorganisms. **European Journal of Agronomy**, v. 31, p. 153–161, 2009.

KRENCHINSKI, F. H. et al. Glyphosate affects chlorophyll, photosynthesis and water use of four Intacta RR2 soybean cultivars. **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 39, n. 63, 2017.

LAITINEN, P.; SIIMES, K.; ERONEN, L.; RÄMÖ, S.; WELLING, L.; OINONEN, S.; MATTSOFF, L.; RUOHONEN-LEHTO, M. Fate of the herbicides glyphosate, glufosinate-ammonium, phenmedipham, ethofumesate and metamitron in two Finnish arable soils. **Pest Management Science**, v. 62, n. 6, p. 473–491, 2006.

LI, J.; ZHU, J.; LIU, Y.; LIU, R.; ZHU, G. The effect of high level of manganese in the soil on the growth and glyphosate tolerance of alligator weed (*Alternanthera philoxeroides*). **Chinese Journal of Pesticide Science**, v. 13, n. 4, p. 359-363, 2011.

LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; BELLIS, V. M. de; SANTOS, E. A. dos; IANHEZ, R. Utilização dos modelos de Langmuir e de Freundlich na adsorção de cobre e zinco em solos Brasileiros. **Acta Agronômica**, v. 59, n. 3, p. 303-315, 2010.

- LÓPEZ, N. J. S. & MADRID, M. L. A. Herbicida glifosato: usos, toxicidad y regulación. **BIOTecnia / XIII**, v. 2, p. 23-28, 2011.
- MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 238 p., 2006.
- MAQUEDA, C.; MORILLO, E.; & UNDABEYTIA, T. Cosorption of glyphosate and copper(II) on goethite. **Soil Science**, v. 167, n. 10, p. 659–665, 2002.
- MCBRIDE, M., B. **Environmental Chemistry of Soils**. Oxford University Press, New York, NY, USA, 2006.
- MELO, V., de F. & ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo**. 1º Edição. Lavras – MG, 2019.
- MERTENS, M.; HÖSS, S.; NEUMANN, G.; AFZAL, J.; REICHENBECHER, W. Glyphosate, a chelating agent-relevant for ecological risk assessment? **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 6, p. 5298–5317, 2018.
- MILLALEO, R.; REYES-DIAZ, A., G.; IVANOV, A., G.; MORA, M., L. & ALBERDI, M. Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 10, n. 4, p. 470-481, 2010.
- MORILLO, E.; MAQUEDA, C.; BEJARANO, M.; MADRID, L.; & UNDABEYTIA, T. Cu(II)–glyphosate system: A study by anodic stripping voltammetry and the influence on Cu adsorption by montmorillonite. **Chemosphere**, v. 28, p. 2185–2196, 1994.
- MORILLO, E.; UNDABEYTIA, T.; & MAQUEDA, C. Adsorption of glyphosate on the clay mineral montmorillonite: Effect of Cu(II) in solution and adsorbed on the mineral. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 12, p. 3588–3592, 1997.
- 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, n. 7, p. 747–752, 2002.
- MUNIRA, S.; FARENHORST, A.; AKINREMI, W. Phosphate and glyphosate sorption in soils following long-term phosphate applications. **Geoderma**, v. 313, p.146-153, 2018.
- NEUMANN, G.; KOHLS, S.; LANDSBERG, E.; STOCK-OLIVEIRA SOUZA, K.; YAMADA, T.; RÖMHELD, V. Relevance of glyphosate transfer to non-target plants via the rhizosphere. **Journal of Plant Diseases and Protection**, p. 963–969, 2006.
- 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.; COSTA, J. L.; BEDMAR, F. Glyphosate dissipation in different soils under no-till and conventional tillage. **Pedosphere**, 2017.

OKADA, E.; COSTA, J. L.; BEDMAR, F. Sorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. **Geoderma**, v.263, p.78–85, 2016.

OLIVEIRA, L. F. C.; FREITAS, J. S.; GENEROSO, C. M.; FIA, R. Sorção de elementos traços em solos de áreas de disposição final de resíduos sólidos urbanos. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, n. 2, 2014.

OLIVEIRA, L. F. C.; LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; RODRIGUES, C. & BORGES, J. D. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 7, p. 776–782, 2010.

OLOLADE, I. A.; OLADOJA, N. A.; OLOYE, F. F.; ALOMAJA, F.; AKERELE, D. D.; IWADE, J. & AIKPOKPODION. Sorption of Glyphosate on Soil Components: The Roles of Metal Oxides and Organic Materials. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 23, n. 5, 2014.

ORTIZ, A. M. G.; OKADA, E.; BEDMAR, F. & COSTA, L. J. Sorption and desorption of glyphosate in Mollisols and Ultisols soils of Argentina. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 10, p. 2587–2592, 2017.

PEREIRA, E. L. Influência do glifosato na sorção de manganês em diferentes solos. (dissertação). **Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, Piracicaba, 2009.

PERUZZO, P. J.; PORTA, A., A.; RONCO, A., E. Levels of glyphosate in surface waters, sediments and soils associated with direct sowing soybean cultivation in north pampasic region of Argentina. **Environmental Pollution**, 2008.

RAMPAZZO, N.; TODOROVIC, G. R.; MENTLER, A. Adsorption of glyphosate and AMPA in agricultural soils. **Environmental Quality**, v. 10, p. 1-10, 2013.

RODRIGUES, B. N. & ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 7. ed. Londrina: Ed. Autores, 2018. 764 p.

SCHROLL, R.; BECHER, H. H.; DEORFLER, U.; GAYLER, S.; GRUNDMANN, S.; HARTMANN, H. P.; RUOSS, J. Quantifying the effect of soil moisture on the aerobic microbial mineralization of selected pesticides in different soils. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 3305-3312, 2006.

SEN, K., MONDAL, N. K.; CHATTORAJ, S.; DATTA, J. K. Statistical optimization study of adsorption parameters for the removal of glyphosate on forest soil using the response surface methodology. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 22.

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

SHUMAN, L. M. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. **Soil Science**, v. 146, p. 192-198, 1988.

SI, Y.-B.; XIANG, Y.; TIAN, C.; SI, X.-Y.; ZHOU, J.; & ZHOU, D.-M. Complex interaction and adsorption of glyphosate and lead in soil. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 22, n. 1, p. 72–84, 2012.

SILVA, A. F. M. et al. Glyphosate in agronomic performance and seed quality of soybean with *cp4-EPSPs* and *cry1Ac* genes. **Journal of Plant Protection Research**, v. 58, n. 4, 2018.

SISKAWARDANI, D. D.; ONTHONG, J.; KHAWMEE, K.; POONPAKDEE, C. Manganese status in upland and lowland rubber-growing soils in Songkhla province, southern Thailand. **Agriculture and Natural Resources**, v. 50, p. 321-325, 2016.

SOARES J. P.; SOUZA J. A. de; CAVALHEIRO E. T. G. Caracterização das amostras comerciais de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da influência do pH e do tempo na adsorção de Co (II), Zn (II) e Cu (II). **Química Nova**, v. 27, n. 1, p.5-9, 2004.

SOARES, M. R.; & CASAGRANDE, J. C. Adsorção e Modelos. **Tópicos em Ciência do Solo**, n. 6, p. 71-201, 2009.

SPARKS, D. L. Sorption Phenomena on Soils. In: **Environmental Soil Chemistry**. 2ed, Academic Press, cap 5, p. 135-185, 325p. 2003.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1989. 277p.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Tecnológica**, v. 15, n. 1, p. 15-21, 2011.

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 of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 32, p. 583–598, 1997.

TESFAMARIAM, T.; BOTT, S.; CAKMAK, I.; RÖMHELD, V.; NEUMANN, G. Glyphosate in the rhizosphere-role of waiting times and different glyphosate binding forms in soils for phytotoxicity to non-target plants. **European Journal of Agronomy**, v. 31, n. 3, p. 126-132, 2009.

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

VEGA, F. A.; COVELO, E. F.; ANDRADE, M. L. Hysteresis in the individual and competitive sorption of cadmium, copper, and lead by various soil horizons. **Journal of Colloid and Interface Science**. n. 331, p. 312-317, 2009.

VIANNA, M., S.; TORRES, J., P., M.; SILVA NETO, A., J. Biossensor para glifosato: modelos de sorção para avaliação ambiental em terras indígenas Tekoha Oco'y –

PR. **Revista Mundi Engenharia, Tecnologia e Gestão**, v.3, n.2, p. 94(1) - 94(20), 2018.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; da SILVA, M. G. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay, **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 362-371, 2010.

VINHAL-FREITAS, I. C.; MALDONADO, A. C. D.; ALVARENGA, C. B.; CAMARGO, B.; WENDLING, B. Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de Isotermas de Freundlich e Langmuir. **Agropecuária Técnica**, v. 31, n. 2, p. 153-163, 2010.

YAN, W. & JING, C. Molecular insights into glyphosate adsorption to goethite gained from ATR-FTIR, two-dimensional correlation spectroscopy, and DFT study. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 4, p.1946-1953, 2018.

WHITE, P. J. & BROWN, P. H. Plant nutrition for sustainable development and global health. **Annals of Botany**, v. 105, n. 7, p. 1073–1080, 2010.

ZOBIOLE, L. H. S.; KREMER, R. J.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S., CONSTANTIN, J. Glyphosate affects photosynthesis in first and second generation of glyphosate-resistant soybeans. **Plant and Soil**, v. 336, n.1-2, p. 251–265, 2010a.

ZOBIOLE, L. H. S.; OLIVEIRA, R. S.; KREMER, R. J.; MUNIZ, A. S.; OLIVEIRA JÚNIOR, A. Nutrient accumulation and photosynthesis in glyphosate-resistant soybeans is reduced under glyphosate use. **Journal of Plant Nutrition**, v. 33, n. 12, p. 1860-1873, 2010b.

CAPÍTULO 2 – ADSORÇÃO DE MANGANÊS EM SOLOS SOB EFEITO DE DIFERENTES DOSES DE GLIFOSATO

RESUMO - O glifosato é utilizado em larga escala no mundo devido a sua ampla ação e eficiência. Quando aplicado pode atingir o solo diretamente através da aspersão ou indiretamente pela decomposição da palhada. Por ter propriedade quelante, o glifosato pode formar compostos com cátions metálicos, interferindo na absorção de nutrientes pelas plantas. Assim, objetivou-se avaliar a disponibilidade de manganês (Mn) sob diferentes doses de glifosato em amostra sem solo (SS), em um Neossolo Quartzarêncio (RQ) e em um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA). Para isso, um ensaio de batelada foi realizado para avaliar a influência de diferentes doses de glifosato na sorção do Mn. As doses de glifosato avaliadas foram: 0; 2,5; 12,5; 50 e 125 L ha⁻¹. As doses de Mn foram: 0; 15,8; 27,8; 43,2 e 57,1 mg L⁻¹. Todas as soluções foram preparadas com CaCl₂ à 0,01 mol L⁻¹. O delineamento experimental foi o inteiramente casualizados (DIC), com três repetições por tratamento. Os resultados foram submetidos à análise de variância, e quando significativos, analisados pelo teste Scott Knott a 5% de probabilidade. A isoterma de Freundlich melhor se adaptou aos dados. Os parâmetros K_f e N não diferiram entre os tratamentos. Em 15,8 mg L⁻¹ de Mn, na presença de maiores doses de glifosato, houve mais Mn disponível na solução do solo, para ambos os solos. No entanto, as crescentes doses de glifosato e Mn associadas resultaram em mais Mn sorvido. Assim, o excesso de Mn em solução pode ter saturado o meio e induzido a sorção. O pH diminuiu com o aumento das doses do herbicida e do micronutriente, demonstrando que a concentração do íon é um fator mais determinante do que o pH no estudo da sorção. Dessa forma, recomenda-se não exceder as doses de insumo recomendadas.

Palavras-chave: retenção, disponibilidade, micronutriente

MANGANESE ADSORPTION IN SOILS UNDER EFFECT OF DIFFERENT DOSES OF GLYPHOSATE

ABSTRACT - Glyphosate is widely used in the country due to the broad its action and efficiency. On the ground, the pesticide is short to long lasting, depending on environmental conditions. Due to glyphosate chelating property, glyphosate can form compounds with metallic cations, interfering with nutrients absorption by plants. Therefore, studies are needed to understand the dynamics of this pesticide, and its potential impact on soil micronutrients. Thus, the objective was to evaluate the availability of manganese (Mn) under different glyphosate concentrations in: a soilless sample (SS), Entisol and Oxisol. For this, a batch assay was used to define the final Mn concentrations. Glyphosate concentrations were 0, 2.5, 12.5, 50 e 125 L ha⁻¹. The initial doses of Mn were 0, 15.8, 27.8, 43.2 and 57.1 mg L⁻¹. All solutions were prepared with CaCl₂ at 0.01 mol L⁻¹. The experimental design was completely randomized, with three replications per treatment. Data were subjected to analysis of variance, and when significant, analyzed by the Scott Knott test at 5% probability. Freundlich isotherm was better adapted to the data. The K_f and N parameters did not differ between treatments. In 15.8 mg L⁻¹ of Mn, in the presence of higher doses of glyphosate, there was more Mn available in the soil solution, for both soils. However, increasing doses of glyphosate and Mn associations resulted in more Mn sorbed. Thus, excess Mn in solution may have saturated site and induced sorption. The pH decreased with increasing doses of the herbicide and the micronutrient demonstrate that ion concentration is more determining than pH in study of sorption. Thus, it is always recommended not to exceed recommended input doses.

Key words: retention, availability, micronutrient

1. Introdução

O aparecimento do glifosato a partir de 1974 revolucionou a agricultura moderna (BENBROOK, 2016). Devido à sua ampla ação contra plantas daninhas aliada as culturas resistentes, fizeram com que este herbicida fosse amplamente difundido, de tal forma que em 2012 mais de 700 mil toneladas foram comercializadas pelo mundo (VAN BRUGGEN et al., 2018). Entretanto, o impacto no solo de todo esse produto aplicado deve ser melhor elucidado, visto que o glifosato possui características capazes de alterar a química e estimular a microbiota do solo (LANE et al., 2012).

O glifosato é uma molécula orgânica que pode ser adsorvida pelos minerais e matéria orgânica do solo, diminuindo a velocidade de sua degradação pelos microrganismos (SIDOLI et al., 2016). Em solos mais argilosos, o herbicida pode persistir por até um ano, enquanto que em solos arenosos ele é rapidamente lixiviado da superfície (BERGSTRÖM et al., 2011). Além disso, a adsorção do glifosato está ligada às altas concentrações de Al^{+3} , Fe e argila e baixos valores de pH e teores de fósforo (ORTIZ et al., 2017). O herbicida pode formar complexos com cátions na solução do solo, dependendo do pH, concentração de glifosato, matéria orgânica e CTC (RAMPAZZO et al., 2013).

A disponibilidade de manganês (Mn) no solo está diretamente relacionada ao teor de matéria orgânica, fato confirmado por Moreira et al. (2016), os quais observaram teores mais altos do Mn em cultivos sem revolvimento do solo. Sua disponibilidade às plantas é dependente do pH, pois, segundo Mayanna et al. (2015), quando o pH do solo estiver mais ácido mais disponível o Mn estará.

A interação do glifosato com manganês em solos é pouco estudada. Apenas é sugerido que o glifosato forma complexos com Mn, parecidos com Zn e Cu (SUNDARAM & SUNDARAM, 1997). Em trabalho realizado em superfície inerte, o glifosato aumentou a oxidação do Mn^{+2} (BARRETT & MCBRIDE, 2005). Entretanto, Duke et al. (2012) afirmaram que o glifosato é um quelante industrial muito fraco, incapaz de reduzir a captação de micronutrientes pelas plantas.

Diante da necessidade de se entender a interação existente entre o Mn e o glifosato em solos, o objetivo deste estudo foi avaliar diferentes concentrações do glifosato na disponibilidade do Mn em solos com texturas distintas.

2. Material e métodos

Os solos foram coletados em áreas de mata nativa em propriedades rurais na região de Sinop (MT), numa profundidade de 0-20 cm, nas coordenadas geográficas 11° 48' 46" e 55° 26' 28" e 11° 58' 54" e 55° 23' 12", com altitudes de 379 e 340 m, respectivamente. O clima é considerado Aw (tropical com inverno seco), com duas estações definidas: seca de maio a setembro e chuvosa de outubro a abril; segundo a classificação de Koppen-Geiger. Os solos foram classificados como Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Neossolo Quartzarênico (RQ), segundo o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (EMBRAPA, 2018).

Após a coleta dos solos, as amostras foram secas ao ar, passadas por uma peneira de 2 mm (TFSA), e foram armazenadas em local fresco e arejado. Para a caracterização dos solos, foram realizadas análises químicas, físicas e mineralógicas, conforme apresentado nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Atributos químicos e físicos do Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e do Neossolo Quartzarênico (RQ).

Macronutrientes												
Solos	pH	pH	P	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Al ⁺³	H ⁺	CTC efetiva	CTC potencial	V	M. O.
	H ₂ O	CaCl ₂										
LVA	4,6	4,0	0,94	13	0,57	0,21	1	6,36	1,81	8,17	9,92	25,03
RQ	4,4	3,8	1,38	11	0,13	0,03	1,35	5,96	1,54	7,50	2,56	25,84
Micronutrientes												
Solos	Zn	Cu	Fe	Mn	B	S						
	----- mg dm ³ -----											
LVA	0,63	0,69	195,55	7,11	0,27	19,03						
RQ	0,29	0,07	49,59	2,54	0,16	7,99						
Análise Física												
Solos	Textura			Densidade de solo		Densidade de Partícula						
	Areia	Silte	Argila	0-10 cm	10-20 cm		----- g dm ³ -----					
LVA	330	188	482	0,958	1,181	2,29						
RQ	788	63	149	1,258	1,223	2,37						

Análise realizada em 29 de junho de 2018 pelo laboratório Perfil Agroanálises credenciado Embrapa Solos em Sinop – MT.

Tabela 2. Teores de óxidos obtidos pelo ataque sulfúrico e índices Ki e Kr para Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Neossolo Quartzarênico (RQ).

Solo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ki	Kr
-----g kg ⁻¹ -----					
LVA	131,8	198,4	22,7	1,13	1,05
RQ	24,4	37,1	3,5	1,12	1,05

Análise realizada em 16 de fevereiro de 2020 pelo Laboratório de Análise de Solo da Universidade Federal de Lavras em Lavras – MG.

O delineamento foi inteiramente casualizados, com dois solos, cinco doses de Mn e 5 doses de glifosato, com três repetições por tratamento. As análises de variâncias de K_f e N foram realizadas através do teste Scott Knott, com análise de regressão quando significativo. As médias de X/m foram comparados pelo teste Scott Knott à 5%. Para isso foi utilizado programa SISVAR (FERREIRA, 2011).

As concentrações de glifosato foram calculadas a partir da dose recomendada (2,5 L ha⁻¹, do qual 0,9 kg ha⁻¹ é representado em equivalente ácido) multiplicada 0, 1, 5, 20 e 50 vezes, que resultou nos valores de 0; 2,5; 12,5; 50 e 125 L ha⁻¹ do produto comercial RoundUp Read®. A primeira solução a ser preparada foi a de maior dose (125 L ha⁻¹), considerando as densidades dos solos e profundidade de 10 cm. Em seguida, diluição foi utilizada para as concentrações de glifosato adjacentes.

A metodologia utilizada para o ensaio de sorção foi em batelada ou “batch”, segundo Sposito (1989), adaptada por Arantes (2005). Em tubos de ensaio, foram inseridas 2 g de TFSA, com 5 mL de glifosato, nas devidas concentrações, e mais 5 mL de sulfato de Manganês (MnSO₄) nas concentrações 0; 15,8; 27,8; 43,2 e 57,1 mg L⁻¹, que equivalem nas doses 0; 3,16; 5,56; 8,64; e 11,42 kg ha⁻¹, valores baseados em Pereira (2009). A adubação recomendada foi de 2,5 a 6,0 kg ha⁻¹ para soja no Cerrado, segundo Vitti & Trevisan (2000).

Foi realizado um ensaio sem a presença do solo (SS), com volume final de 10 mL, usando todos os tratamentos, a fim de aferir a complexação do glifosato com manganês, anulando a reatividade conferida ao solo.

Todas as soluções foram preparadas em cloreto de cálcio (CaCl₂) a 0,01 mol L⁻¹, a fim de diminuir a variação da força iônica.

Os tratamentos foram agitados por 6 h em agitador horizontal à 180 rpm. Em seguida centrifugados a 3.000 rpm por 5 min, para separação das fases sólida e líquida, em temperatura ambiente. Na fase líquida, foram determinadas as

concentrações de equilíbrio do Mn, através de um espectrofotômetro de absorção atômica.

A sorção de manganês foi calculada através da Equação I:

$$X/m = \frac{(V_s * X)}{ms} \quad (I)$$

Em que:

X/m = teor do metal adsorvido (mg kg^{-1}); V_s = Volume da solução (L); X = diferença entre a concentração inicial e a concentração em equilíbrio (mg L^{-1}); ms = massa de solo usada (kg).

A partir dos resultados obtidos, os dados foram submetidos à Isoterma de Freundlich (Equação II), que melhor se adaptou aos dados coletados. As constantes N e K_f foram obtidas pela equação de Freundlich linearizada (Equação III).

$$X/m = K_f * C_{eq}^{(n)} \quad (II)$$

$$\log X/m = \log K_f + (1/N) \log C_{eq} \quad (III)$$

Em que:

X/m = teor do metal adsorvido (mg kg^{-1}); K_f = constante da isoterma de Freundlich indicadora de capacidade de adsorção; C_{eq} = concentração de equilíbrio (mg L^{-1}); N = constante da isoterma de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção;

O K_f e o N são obtidos através da inclinação e intersecção da reta do gráfico linear de $\log x/m$ vs $\log C_{eq}$.

Ao final das leituras, os tratamentos foram submetidos ao pHmetro ion pHB500, para aferir o pH das soluções.

3. Resultados e discussão

3.1 Isotermas e coeficientes

A Isoterma de Freundlich se adaptou bem aos dados obtidos, como pode ser visto pelos altos valores de correlação (R^2) (Tabela 3). Não houve diferença estatística entre nenhum dos tratamentos, para ambos os coeficientes estudados. Essa

constatação demonstra que a interação entre glifosato e manganês pode ser um processo fisiológico, pois, segundo Eker et al. (2006) a complexação acontece após a absorção pela planta.

Tabela 3. Coeficientes da Isoterma de Freundlich com seus erros padrões, e coeficiente de correlação (R^2) referentes ao estudo de sorção do manganês em função das doses de glifosato, em um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e em um Neossolo Quartzarênico (RQ).

Glifosato (L ha ⁻¹)	RQ			LVA		
	K _f *	N**	R ²	K _f *	N**	R ²
0	1,2930±0,03	0,6981±0,05	0,78	1,2959±0,10	0,830±0,01	0,82
2,5	1,1901±0,04	0,6839±0,01	0,88	1,0990±0,06	0,845±0,02	0,97
12,5	1,1822±0,03	0,7656±0,02	0,92	1,2212±0,02	0,857±0,02	0,90
50	1,3274±0,04	0,6924±0,08	0,77	1,3421±0,40	0,894±0,01	0,79
125	1,4233±0,05	0,7827±0,01	0,74	1,2223±0,04	0,909±0,02	0,88

* K_f = constante da isoterma de Freundlich indicadora de capacidade de adsorção; ** N = constante da isoterma de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção.

Os valores de sorção do manganês (K_f) sem a presença do glifosato, foram iguais entre os solos (Tabela 3). Isso pode estar ligado aos semelhantes teores de matéria orgânica (MO) (25,03 g dm⁻³ para o LVA e 25,84 g dm⁻³ para o RQ), como pode ser observado na Tabela 1. A MO aumenta a quantidade de cargas negativas no solo (KAISER et al., 2008), possibilitando, assim, que o RQ, mesmo sendo um solo arenoso, possua CTC efetiva próxima a do LVA (Tabela 1). Também em Moreira et al. (2016), a disponibilidade de Mn foi maior em cultivo convencional (CC) do que em plantio direto (PD), devido ao maior teor de MO apresentado no CC.

Apesar de não ter sido observado diferença estatística, a presença do glifosato influenciou moderadamente a sorção do Mn. No RQ, houve uma leve redução da sorção do Mn até a dose de 12,5 L ha⁻¹ de glifosato, porém, aumentando nas maiores doses do herbicida (Tabela 3). No entanto, para o solo LVA maiores doses do glifosato resultaram em menor sorção do Mn e, conseqüentemente, maior disponibilidade na solução do solo, exceto para a dose de 50 L ha⁻¹ (Tabela 3). Para este solo ficou evidenciado que maiores concentrações do glifosato proporcionaram um relativo aumento do Mn na solução do solo. A presença de maior quantidade de óxidos presentes neste solo (Tabela 2) pode ser uma explicação desse comportamento. Analisando as Tabelas 1 e 2, nota-se a maior quantidade de argila no LVA, quando comparado ao RQ, evidenciando o maior teor de óxidos neste solo. Estes minerais possivelmente sorveram o glifosato, reduzindo os sítios de ligação do Mn.

Ao estudarem o comportamento do glifosato em óxidos de ferro e esmectita, Canton et al. (2017) concluíram que o herbicida tem maior afinidade por óxidos de ferro, realizando complexos de esfera interna. Segundo Hippler et al. (2014) a sorção do Mn é maior nas camadas superiores dos solos e em horizontes em que se encontram maiores teores de matéria orgânica e óxidos de Fe. Dessa forma, o glifosato pode ter ocupado os sítios de retenção na superfície dos óxidos, deixando-os menos disponíveis para a sorção do Mn. Além disso, a maior sorção do glifosato pode ter reduzido sua concentração na solução, deixando-o menos disponível para complexar o Mn.

O parâmetro N, em dados linearizados, varia entre 0 a 1 e refere-se à força de ligação dos íons com a superfície adsorvente (REIS et al., 2014). Assim, quanto mais próximo de 1, a condição de adsorção ao solo é mais favorável e quanto mais próximo de 0 indica que a adsorção é fraca (MEHRABI et al., 2015). De forma geral, em ambos os solos (LVA e RQ), o N aumentou ligeiramente com as maiores doses de glifosato (Tabela 2), demonstrando um aumento na força de adsorção de Mn, isso pode ser causado pela influência do glifosato na formação de complexos com o Mn. Os valores de N no RQ foram levemente menores quando comparado ao LVA, evidenciando assim, uma menor força de ligação do Mn aos coloides presentes no RQ. Este fato pode estar relacionado aos maiores teores de argila existentes no LVA, ocasionando ligação mais forte com o Mn (HIPPLER et al., 2014).

Em contato com o solo, o Mn por ser um cátion tetravalente, pode ser adsorvido tanto por coloides inorgânicos, isto é, na superfície das argilas; ou pela matéria orgânica do solo. Quando a ligação é através de uma atração de cargas elétricas é chamada atração eletrovalente ou iônica, mas quando for por compartilhamento de elétrons, a ligação é chamada covalente, no qual é mais difícil de ser desfeita (INGLEZAKIS & POULOPOULOS, 2006).

Embora muitos estudos já foram realizados para entender a dinâmica do glifosato com Fe, Zn, Mg e Cu (BRADL, 2004; COUTINHO & MAZO, 2005; EKER et al., 2006), pouco foi esclarecido sobre as interações do herbicida com o Mn. Por ser um metal de transição tetravalente, o Mn pode formar complexos de sal insolúveis, como acontece com Fe e Zn. Em um estudo mais recente, Gros et al. (2019)

observaram que o Mn forma complexos muito similares aos de glifosato com Cd, Co, Cu e Zn. A estabilidade do complexo Mn-glifosato é fraca comparada ao Cu-glifosato.

Ao analisar nutrientes nas plantas, Cakmak et al. (2009) observaram que o glifosato imobilizou vários íons, inclusive o Mn, impedindo-os de serem utilizados pela soja resistente ao glifosato e relacionaram isto à propriedade quelante do herbicida. Mertens et al. (2018) também afirmaram que o glifosato foi responsável por tornar os nutrientes indisponíveis às plantas. No entanto, Merotto Junior et al. (2015) não observaram a formação de complexos entre glifosato e o Mn aplicado via foliar, na dose recomendada.

Analisando as isotermas (Figura 1) é possível notar que em todas as doses do herbicida, os coeficientes angulares foram similares, apesar de não diferirem estatisticamente, as retas do solo LVA foram levemente superiores aos de RQ, indicando maior capacidade sorvida do Mn. A superior capacidade sorvida do LVA pode estar relacionada ao maior teor de argila deste solo, que acarreta em maior retenção de cátions pelas partículas (CORRÊA et al., 2011; NICOCELLI et al., 2012; REIS et al., 2014).

Por outro lado, apesar do RQ demonstrar ligeira diferença na sorção do Mn, o micronutriente fica mais disponível na solução do solo e, conseqüentemente, para as plantas. Assim, a influência do glifosato na disponibilidade de Mn é variável com o tipo de solo (PEREIRA, 2009). No entanto, esta disponibilidade na solução, torna o Mn mais susceptível a erosão e a lixiviação. Enquanto que em solos com maior teor de argila, a sorção tende a reduzir a disponibilidade a curto prazo do Mn às plantas. Dessa forma, as estratégias de adubação devem ser diferentes: o solo arenoso precisa ser fertilizado com mais frequência e em menor quantidade; já o solo argiloso requer adubação no solo, e ocasionalmente via foliar (DE OLIVEIRA et al., 2012; HIPPLER et al., 2014).

3.2 Mn adsorvido e pH

A quantidade de Mn sorvido (X/m) representa a parte do Mn que fica retida no solo (Figura 2). No geral, a sorção aumenta na presença das partículas dos solos, especialmente do LVA.

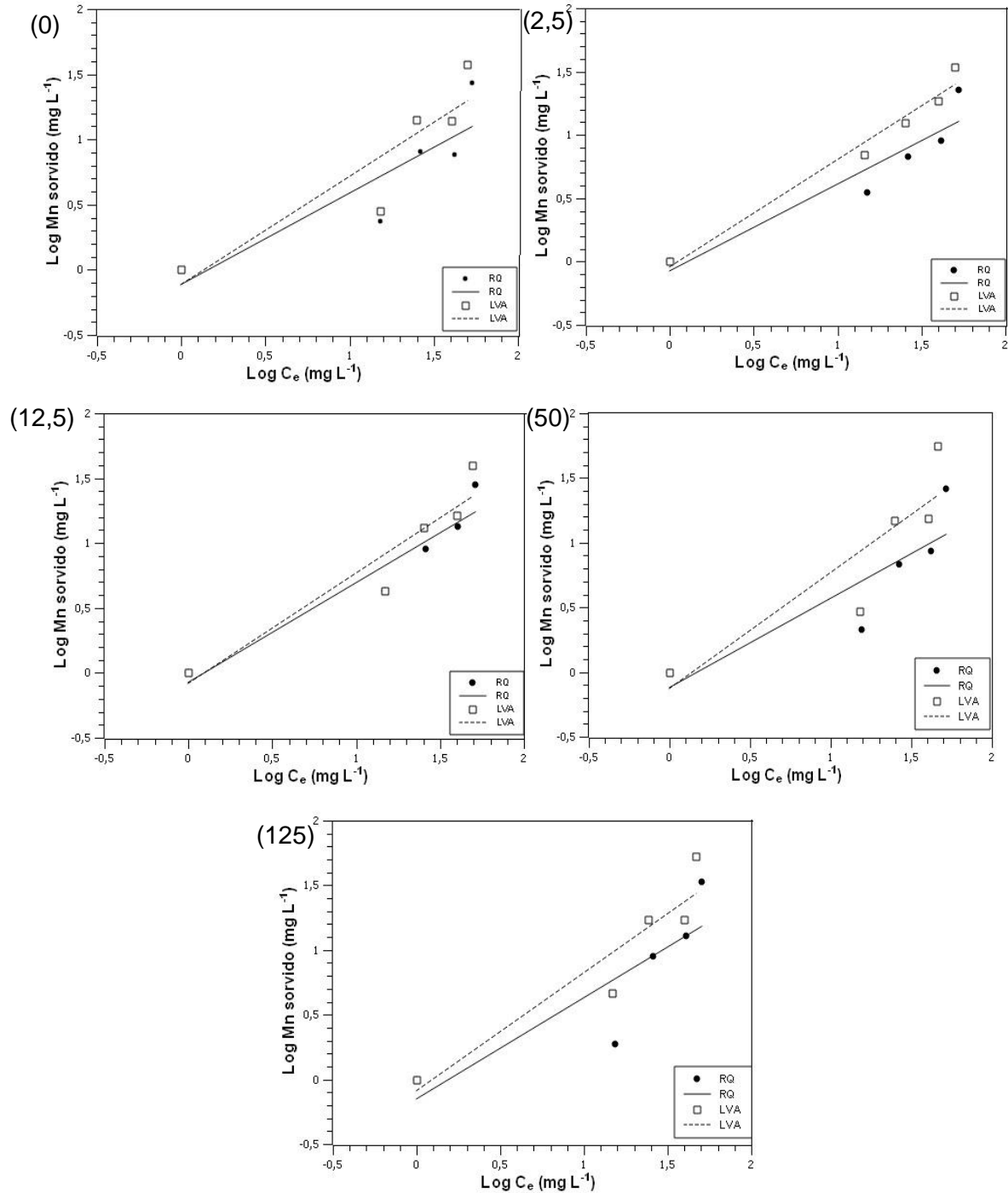


Figura 1. Isotermas de sorção do Mn em função das doses de glifosato: 0; 2,5; 12,5; 50; e 125 L ha⁻¹ conforme indicado nas figuras, com os dois solos em estudo.

A complexação do Mn pelo glifosato é observada quando, ao aumentar as doses do herbicida, há redução no X/m. É importante observar que isto foi verificado na primeira concentração de Mn (15,8 mg L⁻¹), que equivale a uma aplicação de 3,16

kg ha⁻¹. Considerando ainda que, pela classificação da Embrapa (1998), os solos RQ e LVA estão com os teores de Mn (Tabela 1) classificados como médio e bom, respectivamente, podemos afirmar que essa seria a dose recomendada de aplicação em ambos os solos para culturas anuais da região do Cerrado. Nesta concentração, o glifosato é capaz de complexar o Mn.

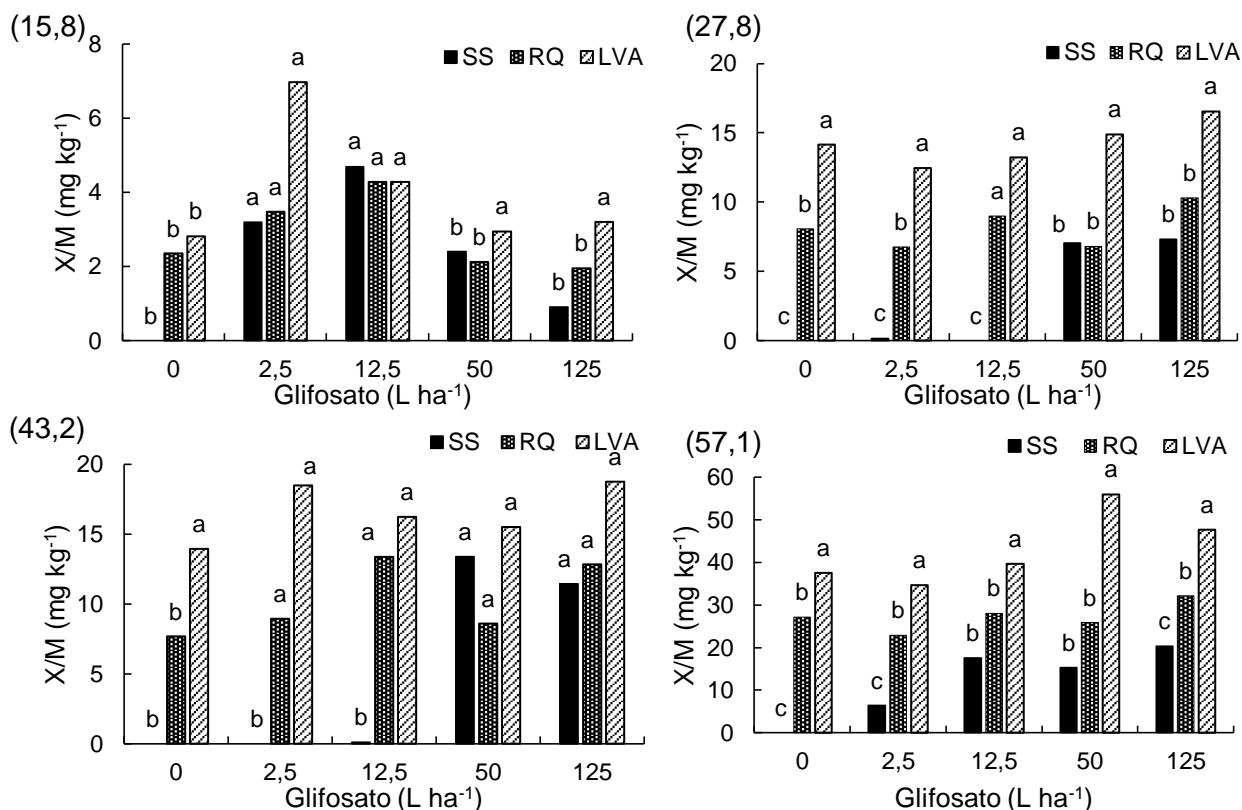


Figura 2. Quantidade adsorvida de Mn: 15,8 mg L⁻¹, CV(%) = 28,6; 27,8 mg L⁻¹, CV(%) = 18,3; 43,2 mg L⁻¹, CV(%) = 24,5; e 57,1 mg L⁻¹, CV(%) = 18,8, pelas doses de glifosato, sem solo (SS), no Neossolo Quartzarênico (RQ) e no Latossolo Amarelo (LVA). Os resultados seguidos de letras diferentes na horizontal por dose de glifosato são diferentes estatisticamente ao teste de Scott Knott a 5% de probabilidade.

Na dose de 15,8 mg L⁻¹ de Mn, há semelhança na quantidade de Mn sorvido na condição SS, RQ e LVA, com exceção nas doses de 50 e 125 L ha⁻¹ de glifosato, onde o LVA apresentou maior sorção. Em todas as doses de glifosato não houve diferença entre o RQ e a condição SS.

Ainda na dose 15,8 mg L⁻¹, houve uma tendência de redução da sorção do Mn à medida que aumentou a presença do glifosato nas três condições (SS, RQ e LVA). Comparando a dose de 125 L ha⁻¹ com a dose recomendada (2,5 L ha⁻¹) de glifosato,

o Mn sorvido reduziu 28% para o SS e 46% para o LVA e RQ. Uma possível explicação para isso é que o glifosato reduz o pH do meio e essa acidificação aumenta as cargas positivas dos coloides do solo, reduzindo os sítios de sorção do Mn (ZHOU et al., 2004), além de aumentar a solubilidade do micronutriente. Assim como o alumínio e ferro, o Mn também fica mais disponível em pH mais ácido (MIGUEL et al., 2016).

Na dose de 27,8 mg L⁻¹ de Mn, o glifosato representado na condição SS sorveu menos Mn que o RQ em todas as doses de glifosato, exceto para as maiores doses (50 e 125 L ha⁻¹). O mesmo comportamento ocorreu nas doses de 43,2 mg L⁻¹ e 57,1 mg L⁻¹ de Mn. Verifica-se a superioridade do LVA em sorver o Mn, em todos os tratamentos.

Nas concentrações de Mn 27,8 e 57,1 mg L⁻¹, a sorção aumentou em torno de 26 e 31% para LVA e RQ, respectivamente, comparando a dose 2,5 com a 125 L ha⁻¹ em cada solo. Ou seja, em concentrações maiores de Mn, maior é a sorção do Mn pelas partículas dos solos e/ou pela complexação com o glifosato.

Resumidamente, nas menores doses de manganês (15,8 mg L⁻¹) e glifosato (2,5 e 12,5 L ha⁻¹) a sorção diminuiu. Enquanto que nas maiores doses associadas a sorção intensificou: 25 e 11% sorvido da concentração adicionada para LVA e RQ, respectivamente. Desta maneira, as menores doses apresentam que o Mn esteve mais disponível em solução, ao passo que nas doses maiores o Mn se tornou mais sorvido, conseqüentemente menos disponível. Ou seja, o aumento das doses pode ter saturado a solução com Mn e forçado a sorção no solo e com ânions como o glifosato, pois um dos fatores que afetam a sorção é a concentração do metal (VIEIRA et al., 2010).

Pode-se observar na Tabela 4 os valores de pH determinados nos diferentes tratamentos, o qual variou de 2,4 a 4,35. Considerando o pH inicial dos solos, 4,0 e 3,8 para LVA e RQ respectivamente, pode-se afirmar que a adição de glifosato diminuiu moderadamente o pH do meio, mas, devido ao poder tampão do solo essa redução não foi abrupta. O mesmo foi observado por Andrighetti et al. (2014). Eles constataram uma acidificação no pH em água de um solo cultivado há 29 anos com glifosato.

Segundo Cerdeira et al. (2007) e Cerdeira & Duke (2007) a dose recomendada do glifosato não apresentou riscos durante o cultivo da soja, devido à sua dose letal

ser alta, estipulada em 5600 mg kg⁻¹. Além disso, o glifosato é muito eficiente em controlar as plantas daninhas sem a necessidade de revolvimento do solo. O mesmo foi afirmado por Beltrão et al. (2013), os quais analisaram o Mn em solução de um solo do Pantanal e afirmaram que vários fatores influenciam a formação de complexos entre o Mn e o glifosato, entre eles: a dosagem de glifosato, tipo e concentração do metal, tempo de incubação e os atributos do solo.

Tabela 4. Valores de pH das soluções tratadas com diferentes concentrações de Mn, diferentes doses de glifosato em solução (SS), no Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e no Neossolo Quartzarênico (RQ).

		SS				
		Glifosato (L ha ⁻¹)**				
Mn (mg L ⁻¹)*	0	2,5	12,5	50	125	
0	4,35	3,01	3,06	2,41	2,52	
15,8	3,15	2,8	2,66	2,36	2,92	
27,8	3,27	2,72	2,74	2,43	2,40	
43,2	3,30	2,82	2,75	2,48	2,96	
57,1	3,05	2,94	2,73	2,57	2,76	
		LVA				
		Glifosato (L ha ⁻¹)**				
Mn (mg L ⁻¹)*	0	2,5	12,5	50	125	
0	4,00	3,30	3,11	3,39	3,15	
15,8	3,45	3,24	3,05	3,23	3,16	
27,8	3,49	3,44	3,13	3,3	3,34	
43,2	3,46	3,46	3,18	3,29	3,30	
57,1	3,45	3,14	3,24	3,35	3,52	
		RQ				
		Glifosato (L ha ⁻¹)**				
Mn (mg L ⁻¹)*	0	2,5	12,5	50	125	
0	3,80	3,32	3,31	3,42	3,09	
15,8	3,34	3,25	3,00	3,21	3,10	
27,8	3,38	3,28	3,03	3,22	3,25	
43,2	3,44	3,37	3,14	3,14	3,29	
57,1	3,53	3,07	3,15	3,3	3,34	

Não houve diferença estatística entre os tratamentos. *Teor de pH das soluções de Mn (mg L⁻¹): 0=4,87; 15,8=2,79; 27,8=2,86; 43,2=3,05; e 57,1=3,02. **Teor de pH das soluções de glifosato (L ha⁻¹): 0=4,81; 2,5=2,45; 12,5=2,46; 50=2,27; e 125= 2,3.

A solução mais ácida permite que elementos tóxicos, como Al e Mn, se tornem mais disponíveis em solução (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006), fato que não foi observado neste estudo.

Fica evidenciado nos resultados apresentados que o glifosato assume propriedade complexante em altas concentrações do Mn. Servindo de alerta aos produtores para seguirem as recomendações técnicas fornecidas.

4. Conclusão

1. A isoterma de Freundlich se ajustou bem aos dados obtidos;
2. As constantes K_f e N não diferiram entre os solos ou às diferentes doses de glifosato;
3. Nas doses recomendadas de manganês e glifosato para os solos estudados, o micronutriente esteve mais disponível. Em contrapartida, a sorção intensificou com o aumento das doses de glifosato e, principalmente, de manganês.
4. O pH diminuiu com o aumento das doses de glifosato e manganês associadas para todos os solos e na amostra sem solo.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 pela concessão da bolsa de mestrado ao primeiro autor.

6. Referência Bibliográfica

- ANDRIGHETTI, M. S.; NACHTIGALL, G. R.; DE QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; AYUB, M. A. Z. Biodegradação de glifosato pela microbiota de solos cultivados com macieira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 5, p. 1643-1653, 2014.
- ARANTES, S. A. do C. M. **Sorção de atrazina em solos da bacia do Rio das Mortes e seu movimento em Latossolo Vermelho distroférico sob plantio direto e convencional**. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.
- BARRETT, K. A.; & MCBRIDE, M. B. Oxidative degradation of glyphosate and aminomethylphosphonate by manganese oxide. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 23, p. 9223–9228, 2005.
- BELTRÃO, D. S.; DE-CAMPOS, A. B.; MOURA, D. B.; & SOUSA, R. F. Changes in soluble manganese and iron concentrations of tropical wetland soils as influenced by glyphosate dosage. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 44, n. 6, p. 1092–1096, 2013.
- BENBROOK, C. M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. **Environmental Sciences Europe**, v. 28, n. 3, 2016.
- BERGSTRÖM, L.; BÖRJESSON, E.; STENSTRÖM, J. Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethyl phosphonic acid in a sand and a clay soil. **J. Journal of Environmental Quality**, v. 40, p. 98–108, 2011.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 1-18, 2004.
- CAKMAK, I.; YAZICI, A.; TUTUS, Y.; OZTURK, L. Glyphosate reduced seed and leaf concentrations of calcium, manganese, magnesium, and iron in non-glyphosate resistant soybean. **European Journal of Agronomy**, v. 31(3), p. 114–119, 2009.
- CANTON, L. C.; CAVALCANTE, R. M.; ROSSI, N. das G.; FIGUEIREDO, R.; de SOUZA JUNIOR, I. G.; DA COSTA, A. C. S. Adsorção de glifosato em óxidos de ferro e esmectita. Anais – **Encontro Internacional de Produção Científica**, 2017.
- CERDEIRA, A. L.; GAZZIERO, D. L.; DUKE, S. O.; MATALLO, M. B.; & SPADOTTO, C. A. Review of potential environmental impacts of transgenic glyphosate-resistant soybean in Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 42, n. 5, p. 539-549, 2007.
- CERDEIRA, A.L.; & DUKE, S.O. Environmental impacts of transgenic herbicide-resistant crops. **CAB Reviews: Perspectives in Agriculture, Veterinary Science, Nutrition and Natural Resources**, v. 2, n. 033, 2007.
- CORRÊA, R. M.; DO NASCIMENTO, C. W. A. & DA ROCHA, A. T. Adsorção de fósforo em dez solos do Estado de Pernambuco e suas relações com parâmetros físicos e químicos. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v.33, n.1, p.153-159, 2011.

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

DUKE, S. O.; REDDY, K. N.; BU, K.; CIZDZIEL, J. V. Effects of glyphosate on the mineral content of glyphosate-resistant soybeans (*Glycine max*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 6764–6771, 2012.

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.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Soja. **Recomendações técnicas para a cultura da soja na região Central do Brasil 1998/99**. Londrina, 1998. 182p. (Embrapa-Soja. Documento 107).

EMBRAPA, **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5 ed. Rio de Janeiro – RJ, 2018.

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

GROS, P.; AHMED, A. A.; KÜHN, O. & LEINWEBER, P. Influence of metal ions on glyphosate detection by FMOC-Cl. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 4, 2019.

HIPPLER, F. W. R.; REIS, I. M. S.; BOARETTO, R. M.; QUAGGIO, J. A. & MATTOS JUNIOR, D. Características adsorptivas de solos e o suprimento de zinco e manganês para os citros. **Citrus Research & Technology**, v.35, n.2, p.73-83, 2014.

INGLEZAKIS, V. J. & POULOPOULOS, S. G. Adsorption, ion exchange, and catalysis. In: INGLEZAKIS, V. J. & POULOPOULOS, S. G. (Ed.). **Adsorption, ion exchange, and catalysis: design of operations and environmental applications**. Amsterdam: Elsevier, p. 31-56, 2006.

KAISER, M.; ELLERBROCK, R. H.; & GERKE, H. H. Cation exchange capacity and composition of soluble soil organic matter fractions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 72, n. 5, p. 1278, 2008.

LANE, M.; LORENZ, N.; SAXENA, J.; RAMSIER, C.; DICK, R. P. The effect of glyphosate on soil microbial activity, microbial community structure, and soil potassium. **Pedobiologia**, v. 55, p. 335-342, 2012.

MAYANNA, S.; PEACOCK, C. L.; SCHÄFFNER, F.; GRAWUNDER, A.; MERTEN, D.; KOTHE, E.; BÜCHEL, G. Biogenic precipitation of manganese oxides and enrichment of heavy metals at acidic soil pH. **Chemical Geology**, v. 402, p. 6-17, 2015.

MEHRABI, N. & SOLEIMANI, M. & YEGANEH, M. & SHARIFIFARD, H. Parameter optimization for nitrate removal from water using activated carbon and composite of activated carbon and Fe₂O₃ nanoparticles. **RSC Advances**, v.5, 2015.

- MEROTTO JUNIOR, A.; WAGNER, J.; MENEGUZZI, C. Efeitos do herbicida glifosato e da aplicação foliar de micronutrientes em soja transgênica. **Bioscience Journal**, v.31, n.2, p.499-508, 2015.
- MERTENS, M.; HÖSS, S.; NEUMANN, G.; AFZAL, J.; REICHENBECHER, W. Glyphosate, a chelating agent-relevant for ecological risk assessment? **Environmental Science and Pollution Research**, v.25, n.6, p.5298–5317, 2018.
- MIGUEL, P. S. B.; GOMES, F. T.; da ROCHA, W. S. D.; de CARVALHO, C. A.; de OLIVEIRA, A. V. Efeitos tóxicos do alumínio no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controles genéticos. **CES Revista**, v. 24, n. 1, p. 13-29, 2016.
- MOREIRA, F. M. S. & SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2.ed. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2006. 729p.
- MOREIRA, S. G.; PROCHNOW, L. I.; KIEHL, J. de C.; PAULETTI, V.; MARTINETO, L. Chemical forms in soil and availability of manganese and zinc to soybean in soil under different tillage systems. **Soil and Tillage Research**, v. 163, p. 41-53, 2016.
- NICOCELLI, L. M.; NASCENTES, R.; LIMA, E. B. N. R. & SOARES, F. S. C. Sorção de potássio em amostras de solo submetidas à aplicação de vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, n.7, p.754-760, 2012.
- DE OLIVEIRA, M. W.; DA SILVA, V. S. G.; DE OLIVEIRA, D. C.; DA SILVA, J. C. T.; & DOS SANTOS REIS, R. M. Produção e qualidade da forragem de duas variedades de cana-de-açúcar influenciadas pela adubação com cobre e manganês. **Revista Científica de Produção Animal**, v. 14, n. 2, p. 165-168, 2014.
- ORTIZ, A. M. G.; OKADA, E.; BEDMAR, F. & COSTA, L. J. Sorption and desorption of glyphosate in Mollisols and Ultisols soils of Argentina. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 10, p. 2587–2592, 2017.
- PEREIRA, E. L. Influência do glifosato na sorção de manganês em diferentes solos. (dissertação). **Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, Piracicaba, 2009.
- RAMPAZZO, N.; TODOROVIC, G. R.; MENTLER, A. Adsorption of glyphosate and AMPA in agricultural soils. **Environmental Quality**, v. 10, p. 1-10, 2013.
- REIS, I. M. S.; DE MELO, W. J.; MARQUES JÚNIOR, J.; FERRAUDO, A. S. & DE MELO, G. M. P. Adsorção de Cádmio em Latossolos sob vegetação de mata nativa e cultivados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.38, p.1960-1969, 2014.
- SIDOLI, P.; BARAN, N.; ANGULO-JARAMILLO, R. Glyphosate and AMPA adsorption in soils: laboratory experiments and pedotransfer rules. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 5733–5742, 2016.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1989. 277p.

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 of Environmental Science and Health, Part B. Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v.32, p.583–598, 1997.

VAN BRUGGEN, A. H. C.; HE, M. M.; SHIN, K.; MAI, V.; JEONG, K. C.; FINCKH, M. R.; MORIS JUNIOR, J. G. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. **Science of the Total Environment**, v. 616-617, p. 255-268, 2018.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; da SILVA, M. G. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay, **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 362-371, 2010.

VITTI, G. C. & TREVISAN, W. Manejo de macro e micronutrientes para alta produtividade da soja. **Informações Agrônomicas**, nº 90, 2000.

ZHOU, D.; WANG, Y.; CANG, L.; HAO, X.; LUO, X. Adsorption and cosorption of cadmium and glyphosate on two soils with different characteristics. **Chemosphere**, v. 57, n. 10, p. 1237-1244, 2004.