



Calagem na retenção de glyphosate em solos de texturas distintas

Sayonara Andrade do Couto Moreno Arantes ^{1,*}, Arquimedes Lavorenti ² e Kelte Resende Arantes ¹

¹ Universidade Federal do Mato Grosso/Departamento de Agronomia/Instituto de Ciências Agrárias e Ambientais, Sinop, MT, Brazil

² Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ), Departamento de Ciências Exatas, Universidade de São Paulo (USP), Piracicaba, São Paulo, Brazil

* Autor Correspondente: sayocouto@gmail.com

Recebido: 18/05/2023; Aceito: 19/06/2023

Resumo: A calagem é uma prática de manejo da fertilidade essencial ao cultivo de solos tropicais, utilizada para a correção da acidez dos solos e para o fornecimento de nutrientes. Por influenciar alguns atributos físico-químico dos solos, essa prática também pode influenciar o comportamento de pesticidas em solos. O presente trabalho teve por objetivo verificar o efeito da calagem na retenção do glyphosate em amostras de um Latossolo Vermelho (LE) e de um Neossolo Quartzarênico (RQ). Para a condução dos experimentos foram utilizadas técnicas radiométricas, com o glyphosate radiomarcado no carbono fosfonometil. O estudo de retenção foi realizado seguindo o método “batch” nas seguintes concentrações do glyphosate: 0,24; 0,48; 0,96; 1,92 e 3,84 mg i.a. L⁻¹. Após a sorção, foi realizado o ensaio de dessorção na concentração de 0,48 mg i.a. L⁻¹. Os ensaios foram conduzidos em delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 2 x 2, correspondente a duas classes de solos (LE e RQ) e duas condições de manejo de solo (com e sem calagem). Verificou-se que a calagem não apresentou efeito significativo na sorção e na dessorção do glyphosate nos dois solos estudados. No entanto, os dois solos reteram o glyphosate diferentemente, independentemente da calagem, sendo o LE o solo que apresentou a maior capacidade sortiva do herbicida.

Palavras-chave: Sorção; práticas agrícolas; dessorção.

Liming on retention of glyphosate in two tropical soils

Abstract: Liming is an essential management practice to the cultivation of tropical soils due to not only improve the soil pH but also to provide plant nutrients such as Ca and Mg. This practice may also control the behaviour and the fate of pesticides in the soil. The aim of this research was to assess the liming effect on both retention and mineralization of ¹⁴C-glyphosate in a Red Latosol (LE) and a Quartzarenic Neosol (RQ). Radiometric techniques were used with glyphosate radiolabelled at carbon phosphonomethyl group. The retention experiment was carried out by using the batch method with the following glyphosate concentrations: 0.24; 0.48; 0.96; 1.92 and 3.84 mg a.i. L⁻¹. Desorption trial at 0.48 mg a.i. L⁻¹ concentration was carried out after the sorption. The experiment was performed at a randomized design, being the two first in a 2 x 2 factorial scheme, corresponding to two soil classes (LE and RQ) and two soil management (liming and no-liming). It was observed that liming did not have any significant effect on both the sorption and desorption of glyphosate in the studied soils. Both soils sorbed glyphosate in different manner and independently from liming practice being the LE soil the one that presented highest glyphosate sorption.

Key-words: Sorption; agricultural practices; desorption.

1. INTRODUÇÃO

Solos ácidos compreendem aproximadamente 50% da área total dos solos cultiváveis do mundo (DAI et al., 2017), reduzindo a produtividade agrícola de 30 a 40% (BERIHUN et al., 2017). Solos ácidos são especialmente comuns em áreas tropicais, com baixo pH, alto alumínio (Al⁺³) disponível e uma baixa Capacidade de Troca de Cátions (CTC), que são fatores que limitam o crescimento de plantas (BORCHARD et al., 2014).

A calagem é considerada uma prática do manejo da fertilidade essencial para solos tropicais. Ela é importante não somente para corrigir a acidez dos solos, mas também para corrigir os teores de cálcio e/ou magnésio. O uso de calcário como corretivo do solo e fonte de nutrientes é considerado de grande importância para a agricultura brasileira. Segundo levantamento realizado pela Associação Brasileira dos Produtores de Calcário Agrícola (ABRACAL, 2023) o consumo de calcário no Brasil no ano de 2022 foi próximo a 56,8 milhões de toneladas.

A prática da calagem promove uma série de mudanças nos atributos físicos, químicos e biológicos dos solos, uma vez que ela eleva o pH do solo, neutraliza o Al^{+3} , pode causar a dispersão de partículas, altera o balanço de cargas, fornece nutrientes ao solo (cálcio e magnésio) (NATALE et al., 2007) e pode causar a dissolução da matéria orgânica. Dessa forma, pode-se esperar que tal prática, ao alterar os atributos dos solos, afete também a dinâmica de pesticidas no solo.

Quando uma molécula de pesticida alcança o solo, ela pode ser retida nas suas partículas. De maneira geral, a retenção dessas moléculas no solo é caracterizada pelos processos de sorção e desorção, que tendem a limitar a taxa de biodegradação, a lixiviação e outros processos relacionados à dissipação desses compostos no ambiente. O processo de sorção refere-se à habilidade do solo em reter essas moléculas diminuindo sua disponibilidade em solução e, portanto, evitando que ele se mova na matriz do solo. Já a reversibilidade da sorção é denominada desorção, ou seja, a liberação das moléculas sorvidas às superfícies das partículas de solo para a solução (OLIVEIRA JÚNIOR & REGITANO, 2009). O tempo de permanência no solo é determinante na eficiência agronômica dos pesticidas e no risco de contaminação que estes possam representar.

A calagem por alterar o pH dos solos, pode influenciar diretamente os fenômenos de retenção dos pesticidas, uma vez que a sorção de várias moléculas orgânicas é diretamente relacionada com o pH do meio. Um exemplo é o herbicida glyphosate, o qual vários autores observaram que sua sorção em solos e minerais é dependente do pH (TONI et al., 2006; DEKA & SARMA, 2012; TÉVEZ & AFONSO, 2015).

Isso ocorre porque o glyphosate possui constantes de dissociação com valores diferentes em função do pH do solo, pois possui quatro constantes de dissociação (pKa): <2,0, 2,6, 5,6 e 10,6. Quando o pH do meio tem valores entre 3,6 e 4,6, a molécula do herbicida possui duas cargas negativas (COUTINHO & MAZO, 2005). Autores relatam que a sorção do glyphosate no solo diminui com o aumento da alcalinidade (TONI et al., 2006; DEKA & SARMA, 2012).

Não somente as cargas do herbicida são dependentes do pH, mas também as cargas superficiais dos constituintes da fase sólida dos solos. Os solos possuem cargas permanente e variáveis ou dependentes de pH, sendo a segunda de maior importância nos solos tropicais, que são altamente intemperizados. Assim, a carga líquida superficial de cada mineral é diretamente dependente do seu ponto isoelétrico. Os óxidos de forma geral, possuem ponto isoelétrico acima de 6,5 e a caulinita de 4,6, segundo Sparks (1995). A fração orgânica dos solos possui somente cargas dependentes de pH e é a principal responsável pela predominância de cargas negativas nos solos tropicais, pois segundo Meurer (2004), ela dissocia seus íons mais facilmente que os minerais, criando cargas negativas em pH relativamente baixo, próximo a 3,5.

No solo, o glyphosate pode ser adsorvido pelos minerais de argila (Khoury et al., 2010), óxidos de ferro (PEREIRA et al., 2019) ou pela matéria orgânica do solo (AHMED et al., 2018).

Jonge & Jonge (1999) quantificaram a sorção do glyphosate em um solo arenoso em diferentes valores de pH e verificaram relação inversa entre a sorção e o pH, e isso, segundo os autores, foi devido a carga líquida do glyphosate e a matéria orgânica dissolvida em condições de alto pH.

Outras alterações nos atributos dos solos também ocorrem pela aplicação de calcário. Jonge et al. (2001) observaram que além da elevação do pH, a calagem aumentou a concentração dos óxidos de ferro e alumínio amorfos, além da redução na concentração do fósforo lábil, em dois solos dinamarqueses. Segundo os autores, essas alterações aumentaram a retenção do glyphosate nos solos.

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi estudar o efeito da calagem na sorção e desorção do herbicida glyphosate em um Latossolo Vermelho e em um Neossolo Quartzarênico.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Coleta e caracterização das amostras de solos

Para a realização do estudo, foram coletadas amostras superficiais (0 – 20 cm) de um Latossolo Vermelho (LE) e de um Neossolo Quartzarênico (RQ), localizados no município de Piracicaba/SP.

Foram realizadas análises físicas, químicas e mineralógicas para a caracterização dos solos. O atributo físico avaliado foi a granulometria, que foi realizada pelo método do densímetro, conforme Camargo et al. (1986). A areia

total foi fracionada em conjunto de peneiras, obtendo-se a areia muito grossa, grossa, média, fina e muito fina (Tabela 1)

Os atributos químicos analisados foram os íons do complexo sortivo, sendo o fósforo (P), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) determinados pela extração com resina trocadora de íons e o potássio (K^+) pela extração com Melich 1. Para a avaliação do alumínio (Al^{3+}) foi utilizada extração com KCl 1 mol L^{-1} (EMBRAPA, 1997). O enxofre (S) e o nitrogênio (N) foram determinados pelo analisador elementar da marca Thermo®. Também foram obtidos os valores de pH em água e em cloreto de potássio dos solos, os quais foram utilizados para calcular os valores de ΔpH (Tabela 2).

Tabela 1 – Caracterização física das amostras do Latossolo Vermelho (LE) e do Neossolo Quartzarênico (RQ)

Solo	Argila	Silte	Areia					Classe Textural
			Muito Grossa	Grossa	Média	Fina	Muito Fina	
			-----g kg ⁻¹ -----					
LE	669	77	1	32	50	130	41	Muito argilosa
RQ	100	20	6	260	332	255	27	Arenosa

Tabela 2 – Caracterização química das amostras do Latossolo Vermelho (LE) e do Neossolo Quartzarênico (RQ)

Solo	pH _{H2O}	pH _{KCl}	ΔpH	P	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	S	N
				mg dm ⁻³	-----mmolc dm ⁻³ -----				----%----	
LE	4,26	3,77	-0,49	4,20	2,07	1,00	2,00	21,80	0,02	0,22
RQ	4,32	3,85	-0,47	3,70	0,84	1,00	1,00	7,10	0,00	0,06

Para a caracterização química, também foi avaliado o teor de matéria orgânica presente nos solos, a qual foi determinada utilizando o método de Walkley-Black e expressa na forma de carbono orgânico (CO) (EMBRAPA, 1997). A partir dos teores dos cátions do complexo sortivo, foram calculados a soma de bases (S), o índice de saturação de bases (V), a capacidade de troca de cátions efetiva (t) e potencial (T), a acidez trocável (H + Al) e o índice de saturação por alumínio (m). Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Caracterização química das amostras do Latossolo Vermelho (LE) e do Neossolo Quartzarênico (RQ)

Solo	S ⁽¹⁾	t ⁽²⁾	T ⁽³⁾	H+Al	V ⁽⁴⁾	m ⁽⁵⁾	CO ⁽⁶⁾
	-----mmolc dm ⁻³ -----				-----%-----		g kg ⁻¹
LE	5,07	26,87	140,07	135,00	3,62	81,13	23,30
RQ	2,84	9,94	50,44	47,60	5,63	71,43	12,90

⁽¹⁾S = soma de bases trocáveis; ⁽²⁾t = CTC efetiva; ⁽³⁾T = CTC a pH 7,0; ⁽⁴⁾V = índice de saturação de bases; ⁽⁵⁾m = índice de saturação de alumínio; ⁽⁶⁾CO = carbono orgânico

Os ataques sulfúrico e alcalino foram realizados segundo EMBRAPA (1997) e com o objetivo de determinar os teores dos óxidos de ferro, alumínio, titânio, manganês e de silício. E a partir dos resultados foram calculados os índices de intemperismo Ki e Kr (Tabela 4).

Tabela 4 – Teores de óxidos e índices de intemperismo (Kr e Ki) das amostras do Latossolo Vermelho (LE) e do Neossolo Quartzarênico (RQ)

Solo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Ki	Kr
	-----g kg ⁻¹ -----						
LE	122,50	195,05	81,70	0,30	11,60	1,07	0,84
RQ	14,00	23,40	5,50	0,10	0,85	1,02	0,88

A determinação dos minerais presentes nos solos foi feita utilizando a difratometria de raios-X (DRX). Foram realizados pré-tratamentos nas amostras, os quais estão descritos em Jackson (1969) e Camargo et al. (1986). Pela análise térmica diferencial (ATD) foram quantificados os minerais caulinita e gibbsita (Tabela 5).

Tabela 5 – Mineralogia e proporção de caulinita e gibbsita das amostras do Latossolo Vermelho (LE) e do Neossolo Quartzarênico (RQ)

Solo	Fração			Caulinita	Gibbsita
	Areia	Silte	Argila		
LE	Qz ⁽¹⁾	Qz, Ct ⁽²⁾	Ct, Gb ⁽³⁾ , Gt ⁽⁴⁾ , Hm ⁽⁵⁾ , VHE ⁽⁶⁾	+++++(7)	++
RQ	Qz	Qz	Ct, Gt, VHE	+	

⁽¹⁾Quartzo; ⁽²⁾Caulinita; ⁽³⁾Gibbsita; ⁽⁴⁾Goethita; ⁽⁵⁾Hematita; ⁽⁶⁾Vermiculita com hidróxi-alumínio entrecamadas; ⁽⁷⁾Proporção do mineral

Incubação dos solos com calcário

Após a coleta das amostras de solos, subamostras foram passadas em peneira com malha de 2 mm e armazenadas em geladeira a temperatura de aproximadamente 4°C, com umidade natural.

Posteriormente, parte das amostras armazenadas em geladeira por um período de 40 dias, foram incubadas com calcário dolomítico, o qual possuía um poder relativo de neutralização total (PRNT) de 91,82%. A dose de calcário aplicada nos solos foi determinada pela curva de incubação para estimativa da quantidade necessária para se elevar o pH dos solos a aproximadamente 6,0. As amostras foram incubadas com calcário por período suficiente para o pH ficar constante, o que aconteceu com aproximadamente trinta dias de incubação, em sala climatizada (25 ± 2°C), com umidade mantida em torno de 60% da capacidade de campo.

A capacidade de campo dos solos foi determinada pelo método do torrão separado pela frente de molhamento, conforme metodologia proposta por Costa (1983). Os valores encontrados foram de 36,6% para o LE e de 26,52% para o RQ.

Após a incubação com calcário, se realizou análise química dos solos, para avaliar as mudanças nos atributos dos solos. Para isso, foram determinados os valores de pH em água e em KCl, os quais foram utilizados para calcular os valores de ΔpH. Foram determinados os íons do complexo sortivo (Al³⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e P), segundo EMBRAPA (1997) e os teores de S e N pelo analisador elementar da marca Thermo (Tabela 6).

De posse desses resultados foram calculados a soma de bases (S), o índice de saturação de bases (V), a capacidade de troca de cátions efetiva (t) e potencial (T), a acidez trocável (H + Al) e o índice de saturação por alumínio (m) (Tabela 7).

Tabela 6 – Caracterização química do Latossolo Vermelho (LE) e do Neossolo Quartzarênico (RQ), após incubação com calcário

Solo	pH _{H2O}	pH _{KCl}	ΔpH	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	P	S	N
				-----mmolc dm ⁻³ -----				mg dm ⁻³	---%---	
LE	5,87	5,13	-0,74	1,27	2,22	45,00	43,00	5,60	0,01	0,22
RQ	5,71	5,20	-0,51	1,17	0,81	15,00	13,00	5,25	0,01	0,06

Tabela 7 – Caracterização química do Latossolo Vermelho (LE) e do Neossolo Quartzarênico (RQ), após incubação com calcário

Solo	S ⁽¹⁾	t ⁽²⁾	T ⁽³⁾	H+Al	V ⁽⁴⁾	m ⁽⁵⁾
	-----mmolc dm ⁻³ -----				-----%-----	
LE	90,22	91,49	141,89	51,67	63,58	1,39
RQ	28,81	29,98	56,21	27,40	51,25	3,90

⁽¹⁾S = soma de bases trocáveis; ⁽²⁾t = CTC efetiva; ⁽³⁾T = CTC a pH 7,0; ⁽⁴⁾V = índice de saturação de bases; ⁽⁵⁾m = índice de saturação de alumínio

Ensaio de sorção e dessorção

O estudo de sorção foi realizado seguindo o método “batch” (em batelada). Para isso, foram utilizadas amostras do Latossolo Vermelho (LE) e do Neossolo Quartzarênico (RQ), incubadas ou não com calcário.

Em tubos de centrifuga de vidro, com capacidade de 35 mL, foram adicionados 1 g de solo (base seca) (em triplicata) e 5 mL de solução de glyphosate (produto técnico + radioativo), contendo as diferentes concentrações do herbicida (0,24; 0,48; 0,96; 1,92 e 3,84 mg i.a L⁻¹), para se obter as isotermas de sorção. A concentração que correspondeu a dose recomendada no campo foi de 0,48 mg i.a L⁻¹, considerando nos cálculos uma dose máxima de 2,88 kg i.a. ha⁻¹ (COMPÊNDIO, 2005), densidade do solo de 1,2 g cm⁻³, profundidade de solo de 10 cm e relação

solo: solução de 1:5. Nas diferentes soluções, a concentração radioativa do glyphosate ^{14}C -fosfometil foi de 0,33 kBq mL⁻¹.

Os frascos contendo o solo mais a solução foram agitados horizontalmente por um período de 6 horas a 180 rpm, em sala climatizada (escura e temperatura a $25 \pm 2^\circ\text{C}$). Em seguida, os mesmos foram centrifugados a 3000 rpm por 10 minutos e duas alíquotas de 1 mL foram retiradas e colocadas cada uma em frasco de cintilação contendo 10 mL de solução cintiladora instagel e levadas para detecção da radioatividade da solução de equilíbrio em Espectrômetro de Cintilação Líquida (ECL).

A sorção do glyphosate pelos solos foi quantificada pela eq. (1):

$$S = (C_i - C_e) * v/m \quad (1)$$

em que, S é a quantidade de glyphosate sorvido (mg kg^{-1}), C_i e C_e são as concentrações do glyphosate inicial e no equilíbrio (mg L^{-1}), v o volume da solução de glyphosate (L) e m massa de solo (kg). A unidade de S foi passada para porcentagem a fim de ficar mais clara a visualização da extensão da retenção glyphosate em solos.

Os resultados da sorção do glyphosate foram ajustados à equação linearizada de Freundlich, conforme eq. (2).

$$\log S = \log K_f + n \log C_e \quad (2)$$

na qual S representa a quantidade de glyphosate sorvido por massa de solo (mg kg^{-1}), K_f a constante de Freundlich (quando n difere da unidade, a unidade de K_f é $\text{mg}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{L}^{1/n}$), C_e a concentração do glyphosate na solução em equilíbrio com o solo (mg L^{-1}) e n o grau de linearidade da isoterma de sorção.

Foram calculados também o coeficiente de partição (K_d) (eq. (3)):

$$K_d = S/C_e \quad (3)$$

Seqüencialmente à sorção, os sobrenadantes dos tubos que continham a concentração de 0,48 mg i.a L⁻¹ de glyphosate, foi descartado e alíquotas de 5 mL de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionadas. Os mesmos foram colocados para agitar em sala climatizada por 12 horas, após, foram centrifugados a 3000 rpm por 10 minutos e a radioatividade foi detectada por ECL em alíquotas de 1 mL. Este procedimento foi repetido por mais três vezes.

A dessorção foi quantificada pela eq. (4):

$$D = (C_e^d \cdot V^d - C_e^s \cdot V_R)/M \quad (4)$$

Em que:

D - quantidade de herbicida dessorvido (mg kg^{-1});

V^d - volume de solução aquosa de CaCl_2 adicionado (L);

C_e^d - concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo após o processo de dessorção (mg L^{-1});

C_e^s - concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo obtida no processo de sorção (mg L^{-1});

V_R - volume remanescente do processo anterior (L);

M - massa de solo (kg).

Delineamento experimental e análise dos dados

Todos os ensaios foram conduzidos em delineamento inteiramente casualizado (DIC), em esquema fatorial 2 x 2, correspondendo a duas classes de solos (LE e RQ) e a duas condições de manejo do solo (com e sem calagem), com três repetições.

Para os resultados obtidos (coeficiente de Freundlich e dessorção) foi realizada análise de variância e as médias foram comparadas através do teste de Tukey a 5% de significância.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros avaliados no estudo de sorção e dessorção estão apresentados na Tabela 8. Podemos observar que o herbicida glyphosate foi altamente sorvido aos solos estudados, uma vez que a sorção (S) foi superior a 90% em todos os tratamentos. A capacidade do glyphosate em ser sorvido às partículas dos solos, é amplamente relatado na literatura. Em suas revisões, Vereecken (2005) e Toni; Santana e Zaiá (2006) discorrem sobre a sorção do glyphosate nos diferentes constituintes dos solos, em diversas condições.

A isoterma de Freundlich, representado pelo K_f , se ajustou adequadamente aos dados obtidos nesse estudo, como pode ser observado pelos altos valores de coeficiente de correlação (R^2). O modelo de Freundlich é bastante

utilizado para descrever a adsorção de íons, moléculas ou substâncias nas superfícies dos adsorventes dos solos, sendo-o muito utilizado para descrever a sorção de pesticidas (MEURER, 2004). Vários trabalhos relatam a eficiência da isoterma de Freundlich na sorção do herbicida glyphosate (JONGE & JONGE, 1999; PRATA et al., 2000; SIDOLI et al., 2015; TÉVES & AFONSO, 2015; ORTIZ et al., 2017).

Tabela 8 – Valores médios dos parâmetros de avaliação de sorção e desorção do glyphosate no Latossolo Vermelho sem calagem (LESC), com calagem (LECC) e no Neossolo Quartzarênico sem calagem (RQSC) e com calagem (RQCC)

Solo	S ⁽¹⁾	K _d ⁽²⁾	Equação de Freundlich			D ⁽⁵⁾
			K _f ⁽³⁾	n ⁽⁴⁾	R ²	
	%	L kg ⁻¹	mg ^{1-1/n} kg ⁻¹ L ^{1/n}			%
LESC	94,21 ± 0,22	81,82 ± 2,63	82,85 ± 10,09 a	1,00	0,99	0,06 ± 0,02 b
LECC	94,39 ± 0,05	85,10 ± 0,74	92,77 ± 0,60 a	1,03	0,99	0,28 ± 0,08 b
RQSC	90,04 ± 0,14	45,47 ± 0,47	40,86 ± 2,34 b	0,95	0,99	1,44 ± 0,50 a
RQCC	90,31 ± 0,19	46,67 ± 1,09	43,65 ± 0,31 b	0,97	0,99	1,23 ± 0,33 a

⁽¹⁾Glyphosate sorvido; ⁽²⁾Coefficiente de partição; ⁽³⁾Constante de Freundlich para sorção; ⁽⁴⁾Grau de linearidade da isoterma; ⁽⁵⁾Dessorção do glyphosate para a concentração de 0,48 mg L⁻¹. *Letras iguais nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

Os valores do grau de linearidade da isoterma de Freundlich (n), variaram de 0,95 a 1,03, indicando isotermas lineares para todos os solos. Segundo Vereecken (2005) a comparação de valores de K_f entre solos, somente são permitidas quando os valores de n são iguais, como é o caso do presente estudo.

Quando as isotermas são lineares em estudos de sorção, pode-se considerar que os sítios de retenção envolvidos são homogêneos para a faixa de concentração avaliada, isso significa que a sorção do glyphosate neste estudo aumentou linearmente com o aumento da concentração deste na solução. Valores de n próximos a 1,00 também foram encontrados por Prata et al. (2000) para solos tropicais na presença e ausência da matéria orgânica.

Pela análise estatística, foi possível verificar que tanto no solo LE quanto no RQ, a calagem não influenciou significativamente a sorção do glyphosate. No entanto, independentemente da calagem, a sorção foi diferente entre as classes de solos estudadas.

A prática da calagem acarreta diversas modificações nos solos, entre essas podemos citar a dispersão de partículas, o aumento da capacidade de troca de cátions dos solos, o aumento do teor de nutrientes, pode causar a dissolução da matéria orgânica, além de afetar o pH dos solos. Todas essas alterações podem de alguma forma afetar o comportamento de pesticidas em solos, dependendo das características intrínsecas às moléculas. No entanto, no caso específico do glyphosate, o pH possivelmente tem maior influência no comportamento desta molécula. Isso porque as cargas superficiais do glyphosate são alteradas com a variação do pH, tornando-o mais negativamente carregado com a elevação do pH. Além disso, as cargas superficiais dos solos tropicais também variam com o pH.

O pH natural dos solos, antes da incubação com calcário era de 4,26 e 4,32 para os solos LE e RQ, respectivamente. Após a incubação, o pH foi elevado para 5,87 no LE e 5,71 no RQ. Essa variação no valor de pH dos solos aumentou, provavelmente, a presença de cargas negativas na superfície da molécula. No entanto, os solos de forma geral, permaneceram com o predomínio de cargas negativas, como pode ser observado pelos valores de ΔpH negativo, antes e após a calagem (Tabelas 2 e 6). O ΔpH é normalmente utilizado para estimar a carga líquida dos solos e valores negativos indicam predominância de cargas negativas.

A alteração do pH pode ter afetado o comportamento individual dos constituintes dos solos com relação a sorção do glyphosate, porém, não de forma significativa para afetar a retenção. Os solos estudados possuem na sua fase sólida, minerais característicos de solos intemperizados, com presença de minerais do tipo 1:1, 2:1 com intercalação de polímeros de alumínio (AlOH) nas entrecamadas e óxidos (englobando os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos) de ferro e alumínio (Tabela 5), além da matéria orgânica. Os constituintes dos solos, a exceção da matéria orgânica, possuem cargas permanentes e principalmente dependentes de pH. A matéria orgânica, por sua vez, possui somente cargas dependentes de pH.

Dessa forma, dependendo do ponto isoelétrico de cada mineral, o mesmo apresenta-se com a carga líquida positiva ou negativa. Dentre os constituintes da fase sólida dos solos LE e RQ, a caulinita provavelmente se comportou diferentemente na presença da calagem. A caulinita possui ponto isoelétrico de aproximadamente 4,6, segundo Sparks (1995) e assim, após a calagem a carga líquida superficial da caulinita era negativa e antes, positiva. Isso pode ter alterado a capacidade sortiva deste mineral, no entanto, este comportamento diferenciado da caulinita não afetou de forma significativa a sorção do glyphosate. Apesar dela ser considerada um mineral importante na

retenção do glyphosate em solos (VERECKEN, 2005), a mesma possui poucas cargas dependentes de pH, as quais são encontradas somente nas bordas do mineral.

Os demais constituintes dos solos, em função do ponto isoelétrico, possuíam a mesma carga líquida tanto antes quanto após a calagem. Os óxidos possuem ponto isoelétrico acima de 6,5 (SPARKS, 1995), assim, a variação de pH dos solos em função da calagem não afetou a sua carga superficial, a qual era nestas condições, positiva. Essa é uma das razões pela qual os óxidos, que estão presentes em solos intemperizados e ácidos, é um dos principais responsáveis pela sorção do glyphosate. A matéria orgânica, por possuir ponto isoelétrico de 3,5 (MEURER, 2004), possuía carga superficial predominantemente negativa, antes e após a calagem e provavelmente, apresentando a mesma capacidade sortiva do glyphosate. É importante ressaltar que a retenção do glyphosate nos constituintes dos solos se dá por diversos mecanismos de ligação e não só por ligação eletrostática, que é dependente da carga superficial do herbicida e do solo.

McConnell e Hossner (1985) estudaram o efeito do pH na sorção do herbicida glyphosate nos minerais caulinita, hematita e goethita. A sorção do glyphosate na caulinita reduziu com o aumento do pH, sendo o ponto isoelétrico da caulinita estudada de 3,7. A hematita e a goethita sorveram o glyphosate fortemente em valores de pH abaixo do ponto isoelétrico dos mesmos, que foi de 7,9 e 8,4 respectivamente. Porém, no pH de 11,5, a sorção foi reduzida drasticamente, devido a superfície dos óxidos se tornarem negativamente carregadas.

Vários trabalhos realizados em solos de clima temperado relatam a redução na sorção do glyphosate com o aumento do pH. Gimsing, Borggaard e Bang (2004) estudaram dentre outras características, o efeito do pH na sorção do glyphosate em cinco solos dinamarqueses. Para a realização deste estudo, os autores ajustaram o pH dos solos para 6, 7 e 8 pela adição do KOH ou HCl. A redução do pH de 8 para 6 aumentou mais que o dobro a sorção do glyphosate nos solos e essa maior atração, foi explicada pelos autores como sendo resultado de um aumento da atração entre a superfície dos solos e o glyphosate, com o decréscimo do pH. Resultados semelhantes foram obtidos por Jonge & Jonge (1999).

Os resultados encontrados no presente estudo não corroboraram com a maioria dos trabalhos desenvolvidos em condições temperadas, visto que o aumento do pH não alterou a retenção do glyphosate nos solos. As explicações para tal fato pode ser baseadas no fato de que a variação de pH observada pelo efeito da calagem, não tenha sido suficiente para causar grandes alterações nas cargas superficiais dos constituintes dos solos e do herbicida. Os solos de clima temperado possuem carga superficial predominantemente permanente, não sendo significativamente afetada por variações de pH. Dessa forma, alterações no pH causam mudanças principalmente na carga líquida superficial do herbicida e como esse fica mais negativamente carregado com a elevação do pH, a atração e conseqüentemente a sorção é menor.

Diante desses aspectos, pode-se inferir que o efeito do pH na sorção do herbicida glyphosate é dependente da carga líquida superficial adquirida pelo herbicida e em condição de solos tropicais, também a adquirida pelos minerais presentes nos solos.

Apesar do grande potencial do glyphosate em ser sorvido aos dois solos estudados, houve diferença na sorção entre os mesmos. Isto porque a sorção do herbicida no LE foi praticamente o dobro que no RQ, conforme os valores de K_f , independentemente da calagem (Tabela 8). O LE é um solo que possui maior teor de óxidos (Tabela 4), que é um dos principais responsáveis pela retenção do glyphosate em solos tropicais, textura mais argilosa (Tabela 1), além de outras características que o torna um bom adsorvente. Conforme o critério do IBAMA (1990), que se baseia em valores de K_f para a classificação dos solos quanto a capacidade sortiva, a sorção do glyphosate no LE foi grande e no RQ média.

Wei & Chuanyong (2018), observaram que o glyphosate interage com a goethite para formar complexos de esfera interna com múltiplas configurações. Arantes et al. (2014), observaram menor retenção do glyphosate em um Neossolo Quartzarênico, quando comparado ao um Latossolo Vermelho Amarelo e assim, maior biodisponibilidade da molécula para absorção por raízes de milho, devido a menor quantidade de argila presente no primeiro solo.

A calagem não influenciou estatisticamente a dessorção do glyphosate nos dois solos, no entanto, independentemente da calagem, os solos dessorveram diferentemente o herbicida (Tabela 8). Apesar das diferenças estatísticas e da maior dessorção no solo arenoso (RQ), a dessorção do glyphosate nos dois solos foi muito baixa, não apresentando provavelmente, grande importância ambiental a curto prazo. Dessa forma, praticamente todo o herbicida ficou no solo na forma de resíduo ligado, resultado que vem a reforçar a grande persistência dessa molécula nos solos. As implicações ambientais da formação de resíduos ligados do glyphosate ainda não é compreendida, visto que não há estudos a esse respeito na literatura.

Cheah, Kirkwood e Lum (1997) observaram dessorção do glyphosate em um solo arenoso e em um solo orgânico e a dessorção foi significativamente maior no solo arenoso. Os mesmos autores concluem que em alguns

casos, dependendo das características do solo, quando a sorção do herbicida não é permanente, a lixiviação através do solo pode ocorrer. No entanto, não existe comprovação desta hipótese na literatura, uma vez que a dessorção do glyphosate é baixa na maioria das condições estudadas e em outras, não se obtém nenhuma dessorção, como observado por Prata et al.(2000).

Ortiz et al. (2017) estudando a sorção e dessorção do glyphosate em solos da Argentina, observaram alta sorção e baixa dessorção, ressaltando que esse comportamento previne a contaminação do lençol freático, entretanto, pode aumentar a persistência e favorecer o acúmulo da molécula no ambiente.

A retenção do glyphosate nos constituintes dos solos se dá por diferentes mecanismos de ligação, os quais atuam concomitantemente. No entanto, Prata et al. (2003) relatam que a ligação covalente existente entre o grupo metilfosfônico do herbicida com os metais dos óxidos de ferro e alumínio do solo é um dos mais importantes. Wei & Chuanyong (2018), reforçam a interação do glyphosate com a goethite, formando ligações de complexos de esfera interna com múltiplas configurações. Provavelmente por essa razão, o glyphosate possui baixa capacidade de dessorção nos solos, principalmente nos que possuem óxidos em sua constituição, em função da alta energia envolvida nesse tipo de ligação. Talvez esse fato seja uma das razões pela qual houve baixa dessorção do glyphosate nos solos estudados, os quais possuem óxidos em seu arranjo cristalográfico.

4. CONCLUSÕES

A calagem não influenciou a sorção e a dessorção do glifosato no Latossolo Vermelho e no Neossolo Quartzarênico.

O Latossolo Vermelho adsorveu em maior extensão o glyphosate que o Neossolo Quartzarênico.

Houve maior dessorção do glyphosate no Neossolo Quartzarênico comparado ao Latossolo Vermelho

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo suporte financeiro e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado ao primeiro autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRACAL. **Associação Brasileira dos Produtores de Calcário Agrícola**. 2023 Disponível em: <abracal.com.br/site/estatisticas> Acesso em: 10 de maio de 2023.
- AHMED, A.A.; LEINWEBER, P.; KUHN, O. Unravelling the nature of glyphosate binding to goethite surfaces by ab initio molecular dynamics simulations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.3, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7CP06245A>.
- ARANTES, S.A.C.M.; ZIMPEL, G.Q.; ARANTES, K.R.; BOTELHO, F.B.S.; CASSOL, J.A. Efeito residual do glyphosate em solos de diferentes texturas avaliado pelo método do bioensaio. **Revista de Ciências Agroambientais**, v.12, n.1, p.57-64, 2014.
- BERIHUN, T.; TOLOSA, S.; TADELE, M.; KEBEDE, F. Effect of biochar application on growth of garden pea (*Pisum sativum* L.) in acidic soils of bule worda gedeo zone Southern Ethiopia. **International Journal of Agronomy**, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/6827323>.
- BORCHARD, N.; SIEMENS, J.; LAD, B.; MOLLER, A.; AMELUNG, W. Application of biochars to sandy and silty soil failed to increase maize yield under common agricultural practice. **Soil Tillage Research**, v.144, p.184-194, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.still.2014.07.016>.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: IAC, 1986, 94 p. (IAC Boletim Técnico, 106).
- CHEAH, U.B.; KIRKWOOD, R.C.; LUM, K.Y. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. **Pesticide Science**, v. 50, p. 53-63, 1997.
- COMPÊNDIO DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS. **Guia Prático de produtos fitossanitários para uso agrícola**, 7 ed. São Paulo: Organização Andrei, São Paulo, 2005. 1141 p.
- COSTA, M.A. **Biodegradação de ¹⁴C-ametrina em Areia Quartzosa com adição de palha de cana e solo rizosférico**. 1983. 107 p. Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1983.
- COUTINHO, C.F.B.; GALLI, A.; MAZO, L.H.; MACHADO, S.A.S. Carbensazim e o meio ambiente: degradação e toxidez. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 16, p. 63-70, 2006. <http://dx.doi.org/10.5380/pes.v16i0.7480>

- DAI, Z.; ZHANG, XU, J., TANG, C.; MUHAMMAD, N., WU, J.; BROOKES, P.C.; XU, J. Potential role of biochars in decreasing soil acidification - a critical review. **Science of the Total Environment**, p.581–582, 601–611, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.169> Elsevier B.V.
- EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPQ, 1997. 212 p.
- GIMSING, A.L.; BORGGGAARD, O.K.; BANG, M. Influence of soil composition on adsorption of glyphosate and phosphate by contrasting Danish soils. **European Journal of Soil Science**, v.55, p.183–199, 2004. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2389.2003.00585.x>
- INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE. **Manual de testes para a avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. 2.ed. Brasília, 1990. 351 p.
- PEREIRA, R.C.; COSTA, A.C.S.; IVASHITA, F.F.; PAESANO JR, A.P.; ZAIA, D.A.M. Interaction between glyphosate and montmorillonite in the presence of artificial seawater. **Heliyon**. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03532>
- JONGE, H.; JONGE, L.W. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. **Chemosphere**, v.39, n.5, p.753-763, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00011-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00011-9)
- JONGE, H.; JONGE, L.W.; JACOBSEN, O.H.; YAMAGUSHI, T.; MOLDRUP, P. Glyphosate sorption in soils of different pH and phosphorus content. **Soil Science**, v.166, p.230–238, 2001. <http://dx.doi.org/10.1097/00010694-200104000-00002>
- KHOURY, A.; GEHRIS, T.C.; TRIBE, L.; SÁNCHEZ, R.M.T.; AFONSO, M.S. Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes. **Applied Clay Science**, v.50, n.2, p.167-175, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.018>
- McCONNEL, J.S.; HOSSNER, L.R. pH-Dependent adsorption isotherms of glyphosate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.33, p.1075-1078, 1985. <https://doi.org/10.1021/jf00066a014>
- MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. 2.ed. Porto Alegre: Genesis, 2004. 290 p.
- NATALE, W.; PRADO, R.M.; ROZANE, D.; ROMUALDO, L.M. Efeitos da calagem na fertilidade do solo e na nutrição e produtividade da goiabeira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, p.1475-1485, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832007000600024>
- OLIVEIRA JÚNIOR, R.S.; REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.187-248
- ORTIZ, A.M.G.; OKADA, E.B.; BEDMAR, F.; COSTA, J.L. Sorption and desorption of glyphosate in Mollisols and Ultisols soils of Argentina. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.36, n.10. 2017. <https://doi.org/10.1002/etc.3851>
- 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 Agricola**, v.60, n.1, p.175-180, 2003. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162003000100026>
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L. Influência da matéria orgânica na sorção e desorção do glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24, p.947-951, 2000. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832000000400026>
- SIDOLI, P.; BARAN, N.; ANGULO-JARAMILLO, R. Glyphosate and AMPA adsorption in soils: laboratory experiments and pedotransfer rules. **Environmental Science and Pollution Research International**, v.23, n.6, p.5733-5742, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5796-5>
- SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. California: Academic Press, 1995. 267 p.
- TÉVEZ, H.R.; AFONSO, M.S. pH dependence of glyphosate adsorption on soil horizons. **Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana**, v.67, n.3, p.509-516, 2015.
- TONI, L.R.M.; SANTANA, H.; ZAIA, D.A.M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, v.29, n.4, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400034>
- VEREECKEN, H. Mobility and leaching of glyphosate: a review. **Pesticides Management Science**, v.61, p.1139–1151, 2005. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.1122>
- WEI, Y.; CHUANYONG, J. Molecular insights into glyphosate adsorption to goethite gained from ATR-FTIR, two dimensional correlation spectroscopy and DFT study. **Environmental Science and Technology**, v.52, n.4, p.1946–1953, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05643>