

## Glifosato na disponibilidade do Manganês em solos

Glyphosate in availability of manganese in soils

Glifosato em la disponibilidad de manganese en el suelo

Recebido: 30/06/2021 | Revisado: 07/07/2021 | Aceito: 13/07/2021 | Publicado: 23/07/2021

**Teane Taffarel**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5035-3734>  
Universidade Federal do Mato Grosso, Brasil  
E-mail: teanetaffarel@hotmail.com

**Sayonara Andrade do Couto Moreno Arantes**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1559-1021>  
Universidade Federal do Mato Grosso, Brasil  
E-mail: sayocouto@gmail.com

**Milene Carvalho Bongiovani**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2779-4245>  
Universidade Federal do Mato Grosso, Brasil  
E-mail: milene.bongiovani@gmail.com

**Pedro Alexandre Schopf**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2939-8257>  
Universidade Federal do Mato Grosso, Brasil  
E-mail: pedro.a.schopf@gmail.com

**Kelte Resende Arantes**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4007-4744>  
Universidade Federal do Mato Grosso, Brasil  
E-mail: keltearantes@gmail.com

**Cassiano Spaziani Pereira**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2001-697X>  
Universidade Federal do Mato Grosso, Brasil  
E-mail: caspaziani@gmail.com

### Resumo

O glifosato é utilizado em larga escala no mundo devido a sua ampla eficiência no controle de plantas daninhas. Por ter propriedade quelante, o herbicida pode formar complexos com cátions, 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, em um Neossolo Quartzarênico e em um Latossolo Vermelho Amarelo, coletados em Sinop (MT). 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<sup>-1</sup>, e as de Mn foram: 0; 15,8; 27,8; 43,2 e 57,1 mg L<sup>-1</sup>; ambos preparados em CaCl<sub>2</sub> à 0,01 mol L<sup>-1</sup>. O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado, com três repetições. Os resultados foram submetidos à análise de variância, e quando significativos, analisados pelo teste Scott Knott a 5% de probabilidade. A isoterma de Freundlich foi a que melhor se adaptou aos dados. Os parâmetros K<sub>f</sub> e n não diferiram entre os tratamentos. Foram observados maior sorção do Mn no Latossolo em relação ao Neossolo. Em 15,8 mg L<sup>-1</sup> de Mn, maiores doses de glifosato resultaram em menos Mn disponível na solução dos dois solos analisados. Contudo, nas demais concentrações do micronutriente, as crescentes doses de glifosato resultaram em uma maior quantidade de Mn disponível na solução dos solos. O glifosato apresentou capacidade de complexar o Mn na dose recomendada do micronutriente para os dois solos.

**Palavras-chave:** Adsorção; Herbicida; Isoterma; Micronutriente.

### Abstract

Glyphosate is widely used in the world due to its wide efficiency in weed control. Because it has chelating properties, herbicide can form complexes with cations, interfering in absorption of nutrients by plants. Thus, the aim was to evaluate the availability of manganese (Mn) under different doses of glyphosate in a sample without soil, in a Entisol and in a Oxisol. Collected in Sinop - Mato Grosso. For this, a batch assay was performed to evaluate the influence of different doses of glyphosate on the Mn sorption. The glyphosate doses evaluated were: 0; 2.5; 12.5; 50 and 125 L ha<sup>-1</sup>. The doses of Mn were: 0; 15.8; 27.8; 43.2 and 57.1 mg L<sup>-1</sup>. Both prepared in CaCl<sub>2</sub> at 0.01 mol L<sup>-1</sup>. The experimental design was in completely randomized design, with three replications per treatment. The results were subjected to analysis of variance, and when significant, analyzed by the Scott Knott test at 5% probability. Freundlich's isotherm was better adapted to the data. The parameters K<sub>f</sub> and n did not differ among treatments. Greater sorption of Mn was observed in the Oxisol compared to the Entisol. In 15.8 mg L<sup>-1</sup> of Mn, higher doses of glyphosate resulted in less Mn available in the solution of the two soils analyzed. However, in the other Mn

concentrations, the increasing doses of glyphosate resulted in more Mn available in the solution. Glyphosate was able to complex Mn in the recommended dose of micronutrient for both soils.

**Keywords:** Adsorption; Herbicide; Isotherm; Micronutrient.

### Resumen

El glifosato se usa ampliamente em el mundo debido a su amplia eficiencia em el control de malezas. Debido a sus propiedades quelantes, el herbicida puede formar complejos con cationes, interfiriendo con la absorción de nutrientes po las plantas. Así, el objetivo fue evaluar la disponibilidad de manganeso (Mn) a diferentes dosis de glifosato em una muestra sin suelo, em un Quartzarenic Neosol y em un Red Yeollow Latosol. Recogido em Sinop – Mato Grosso. Para ello, se llevó a cabo un ensayo por lotes para evaluar la influencia de diferentes dosis de glifosato em la sórCION de Mn. Las dosis de glifosato evaluadas fueron: 0; 2,5; 12,5; 50 y 125 L ha<sup>-1</sup>. Las dosis de Mn fueron: 0; 15,8; 27,8; 43,2 y 57,1 mg L<sup>-1</sup>. Ambos preparados em CaCl<sub>2</sub> a 0.01 mol L<sup>-1</sup>. El diseño experimental fue em DIC, con tres repeticiones por tratamiento. Los resultados se sometieron a análisis de varianza y, cuando fueron significativos, se analizaron mediante la prueba de Scott Knott al 5% de probabilidad. La isoterma de Freundlich fue la que mejor se ajustó a los datos. Los parámetros Kf, y n no difirieron eme tratamientos. Se observó una mayor absorción de Mn em Oxisol em comparación con Neosol. Con 15.8 mg L<sup>-1</sup> de Mn, dosis más altas de glifosato resultaron em menos Mn disponible em la solución de los dos suelos analizados. Sin embargo, em las otras concentraciones de micronutrientes, las dosis crecientes de glifosato dieron como resultado una mayor cantidad de Mn disponible em la solución del suelo. El glifosato pudo complejar el Mn a la dosis recomendada de micronutrientes para ambos suelos.

**Palabras clave:** Adsorción; Herbicida; Isotherma; Micronutriente.

## 1. Introdução

A utilização de transgênicos se expandiu, chegando a ocupar 91% da área global cultivada (ISAAA, 2018). Essa biotecnologia 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). Entretanto, o impacto no solo de todo esse produto aplicado deve ser mais estudado, visto que o glifosato possui características capazes de alterar a química e estimular a microbiota do solo (Lane et al., 2012).

Há relatos de sintomas conhecidos como “yellow flashing” na cultura da soja transgênica após aplicação de glifosato (Basso et al., 2011). Isto é atribuído à imobilização de ferro (Fe) e manganês (Mn) pelo herbicida, visto que o glifosato tem capacidade de formar complexos com íons catiônicos (Rampazzo et al., 2013). O complexo formado eme glifosato e Mn em solução foi observado como similar a outros metais divalentes (Cd, Co, Cu e Zn). A ligação de glifosato com Mn foi considerada bidentada, ou seja, enquanto nos grupos amina e carboxilato há ligação intramolecular do hidrogênio, no grupo fosfato predomina ligação intermolecular (Gros et al., 2019).

Além disso, sabe-se que os coloides dos solos possuem a capacidade de atrair e reter íons e moléculas, processo conhecido como adsorção; e que alguns fatores afetam os processos de adsorção, eme eles são mencionados o pH, a concentração do íon e a composição do solo (Vieira et al., 2010). No caso do Mn, conforme aumenta-se o pH, o Mn é mais sorvido aos coloides do solo, enquanto a sorção do glifosato diminui com o aumento da alcalinidade do meio (Toni et al., 2006; Deka & Sarma, 2012). Esses fatores aliados ao crescente uso de insumos fazem com que estudos de interações sejam tão importantes (Caetano et al., 2012).

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

## 2. Metodologia

Os solos foram coletados na profundidade de 0-20 cm, em mata nativa de propriedades rurais da região de Sinop (MT), com as seguintes coordenadas geográficas 11° 48' 46" e 55° 26' 28" e 11° 58' 54" e 55° 23' 12" e altitudes de 379 e 340 m, respectivamente. O clima, de acordo com a classificação de Koppen-Geiger, é considerado Aw (tropical com inverno seco), com duas estações definidas: seca (maio a setembro) e chuvosa (outubro a abril). Os solos utilizados nos experimentos 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 com malha de 2 mm, conforme metodologia de terra fina seca ao ar (TFSA), e armazenadas em local fresco e arejado. Posteriormente, uma caracterização físico-química e mineralógica dos solos foi realizada, as quais estão apresentadas 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 <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>	H <sup>+</sup>	CTC efetiva	CTC potencial	V	M. O.
	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	-mg dm <sup>-3</sup> -						cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>		%	g dm <sup>-3</sup>
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 <sup>3</sup>											
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						
Atributos físicos												
Solos	Textura			Densidade de solo			Densidade de Partícula					
	Areia	Silte	Argila	0-10 cm	10-20 cm							
mg dm <sup>3</sup>			g dm <sup>3</sup>									
LVA	330	188	482	0,958	1,181	2,29						
RQ	788	63	149	1,258	1,223	2,37						

Análise realizada pelo Laboratório Perfil Agroanálise, Sinop-MT, 2018.  
Fonte: Autores.

**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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ki	Kr
g kg <sup>-1</sup>					
LVA	131,8	198,4	22,7	1,13	1,05
RQ	24,4	37,1	3,5	1,12	1,05

Análise realizada pelo Laboratório de Análise de Solo da Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2020.  
Fonte: Autores.

As concentrações de glifosato foram calculadas a partir da dose recomendada para soja (2,5 L ha<sup>-1</sup>, do qual 0,9 kg ha<sup>-1</sup> é representado em equivalente ácido) multiplicada por 0, 1, 5, 20 e 50 vezes, que resultou nas dosagens de 0; 2,5; 12,5; 50 e 125 L ha<sup>-1</sup> do produto comercial RoundUp Read®. A primeira solução a ser preparada foi a de maior dose (125 L ha<sup>-1</sup>), considerando as densidades dos solos e profundidade de 10 cm. Em seguida foram realizadas diluições para a obtenção das demais concentrações de glifosato.

A metodologia utilizada para o ensaio de sorção foi em batelada ou “batch”, segundo Sposito (2008). Em tubos de ensaio de volume 15 mL, foram adicionados 2 g de TFSA, 5 mL de glifosato, nas devidas concentrações, e 5 mL de sulfato de manganês (MnSO<sub>4</sub>) nas concentrações 0; 15,8; 27,8; 43,2 e 57,1 mg L<sup>-1</sup>, que equivalem nas doses 0; 3,16; 5,56; 8,64; e 11,42 kg ha<sup>-1</sup>. A adubação recomendada é entre 2,5 a 6,0 kg ha<sup>-1</sup> para soja no Cerrado.

Um ensaio em branco, sem a presença de solo (SS), com volume final de 10 mL foi realizado com todas as concentrações de glifosato e sulfato de manganês, com a finalidade de aferir a atividade quelante do herbicida glifosato. Todas as soluções foram preparadas em cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) a  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , a fim de diminuir a variação da força iônica.

Posteriormente, os tubos de ensaio foram colocados em agitador horizontal à 180 rpm por 6 h. Em seguida, realizou-se a centrifugação das amostras a 3.000 rpm por 5 min, para separação das fases, em temperatura ambiente. Na fase líquida determinou-se as concentrações de equilíbrio do manganês, através de um espectrofotômetro de absorção atômica.

A sorção de Mn foi calculada através da Eq. 1:

$$X/m = \frac{(V_s * X)}{ms} \quad (1)$$

Em que:

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

A partir dos resultados obtidos, os dados foram submetidos à Isoterma de Freundlich (Eq. 2), que melhor se adaptou aos dados coletados. As constantes n e  $K_f$  foram obtidas pela equação de Freundlich linearizada (Eq. 3).

$$X/m = K_f * C_{eq}^{(n)} \quad (2)$$

$$\log X/m = \log K_f + (1/n_f) \log C_{eq} \quad (3)$$

Em que:

X/m - teor do metal adsorvido ( $\text{mg kg}^{-1}$ );  $K_f$  - constante da isoterma de Freundlich indicadora de capacidade de adsorção;  $C_{eq}$  - concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ); 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  $\log C_{eq}$ .

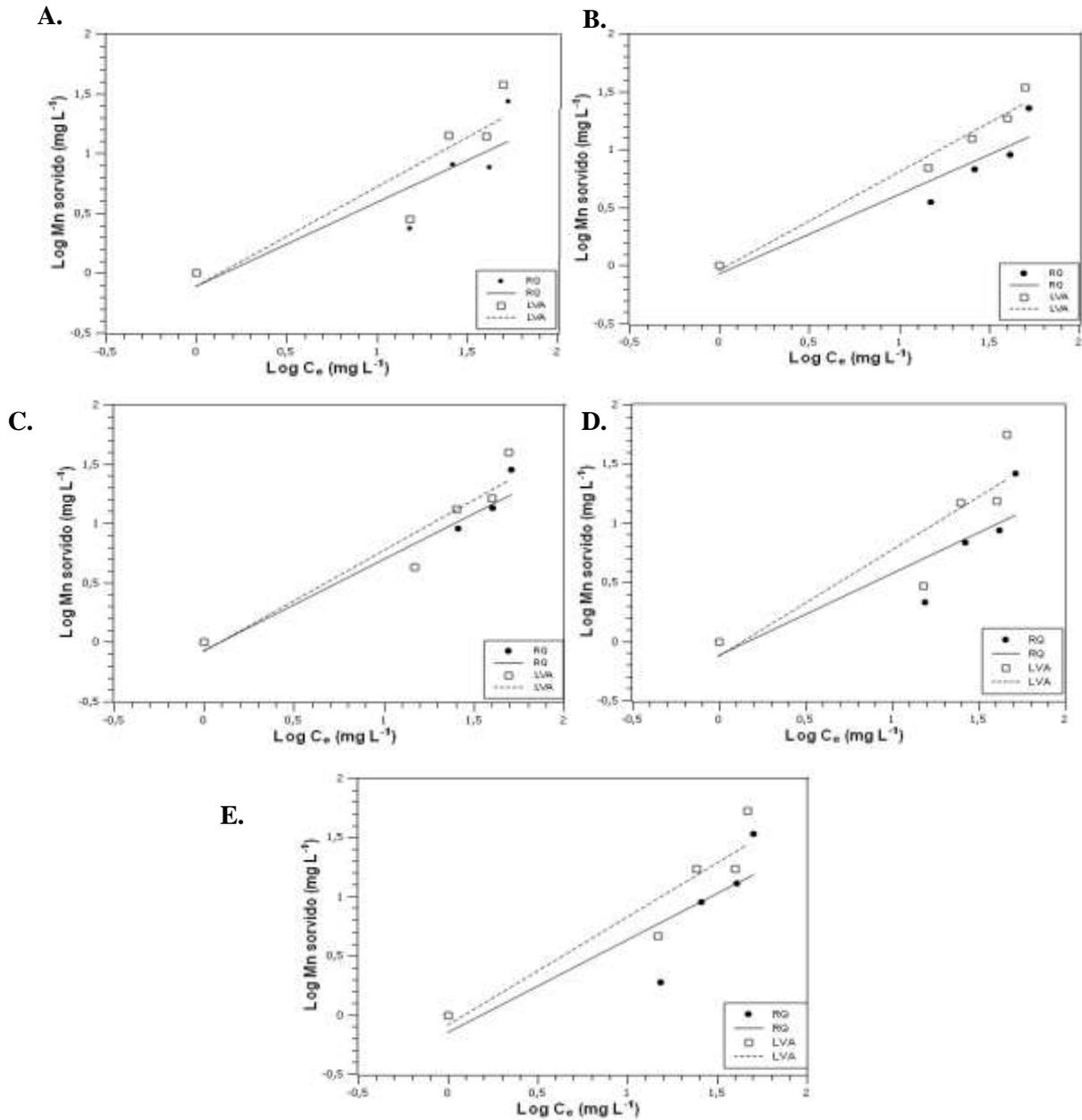
Ao final das leituras, os tratamentos foram submetidos ao pHmetro ion PHB500®, para aferir o pH das soluções.

O delineamento foi inteiramente casualizado, com dois solos, cinco doses de Mn e cinco 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).

### 3. Resultados e Discussão

Analisando as isotermas (Figura 1) é possível notar que em todas as doses do herbicida, os coeficientes angulares foram similares e que as retas do solo LVA ficaram ligeiramente superiores ao do RQ, isso provavelmente está relacionado a maior quantidade de argila do LVA ( $482 \text{ mg dm}^{-3}$ ) em comparação ao RQ ( $149 \text{ mg dm}^{-3}$ ). Os minerais presentes na fração argila normalmente possuem maior afinidade de adsorção com os micronutrientes (Hipler et al., 2014). Shuman (1977) estudou quatro solos de diferentes mineralogias na adsorção do Mn e constatou que a capacidade de adsorção era maior para os solos com textura mais fina e maior teor de matéria orgânica, para um mesmo pH.

**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<sup>-1</sup>, em Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e em um Neossolo Quartzarêncio (RQ).



Fonte: Autores.

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.

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<sup>-3</sup> para o LVA e 25,84 g dm<sup>-3</sup> para o RQ), como pode ser observado na Tabela 1. A MO aumenta a quantidade de cargas negativas no solo, possibilitando, assim, que o RQ, mesmo sendo um solo arenoso, possua CTC efetiva próxima a do LVA (Tabela 1).

Conforme Motta et al. (2002) e Moreira et al. (2006), a matéria orgânica possui forte correlação no processo de retenção do Mn em solos e os minerais de argila parecem ter um papel de menor importância. Moreira, et al. (2016) encontraram grande parte do Mn aplicado nos solos sob semeadura direta retida na fração orgânica em formas estáveis.

Nos solos RQ e LVA, a presença do glifosato influenciou a sorção do Mn. No RQ, houve uma redução da sorção do Mn até a dose de 12,5 L ha<sup>-1</sup> de glifosato, porém, a sorção aumentou nas maiores doses do herbicida (Tabela 3). Isso pode ter ocorrido devido ao glifosato aumentar a oxidação do Mn. Segundo Barrett & McBride (2005), em solução e superfície inerte, o Mn teve sua oxidação potencializada na presença de glifosato, quando a relação glifosato:Mn estava em 4:1. Eles afirmaram que o oxigênio do Mn causou uma oxidação espontânea da MO, aumentando as cargas positivas da MO, consequentemente, repelindo o Mn.

**Tabela 3** - Coeficientes da Isoterma de Freundlich com seus erros padrões, e coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) 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 <sup>-1</sup> )	RQ			LVA		
	K <sub>f</sub> *	n**	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> *	n**	R <sup>2</sup>
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<sub>f</sub> = constante da isoterma de Freundlich indicadora de capacidade de adsorção; \*\* N = constante da isoterma de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção.

Fonte: Autores.

No entanto, para o solo LVA maiores doses do glifosato resultaram em menor sorção do Mn e, consequentemente, maior disponibilidade na solução do solo, exceto para a dose de 50 L ha<sup>-1</sup> (Tabela 3). Para este solo ficou evidenciado que maiores concentrações do glifosato proporcionaram um aumento do Mn na solução do solo. A presença de maior quantidade de óxidos presentes nesse solo (Tabela 2) pode ser uma explicação desse comportamento, pois esses minerais possivelmente sorveram o glifosato, reduzindo os sítios de ligação do Mn.

O glifosato tende a ser adsorvido com mais eficiência na superfície das partículas minerais carregadas positivamente e a adsorção ocorre devido a formação de ligações covalentes entre o herbicida e os óxidos (Munira et al., 2018). Esse processo ocorreu possivelmente de forma mais pronunciada no LVA, não ficando o glifosato disponível para a complexação do manganês, ficando dessa forma o micronutriente mais disponível na solução do solo.

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 com as maiores doses de glifosato (Tabela 3), 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 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 & Pouloupoulos, 2006).

Embora muitos estudos já foram realizados para entender a dinâmica do glifosato com micronutrientes, 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.

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.

### 3.1 Mn adsorvido e pH

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

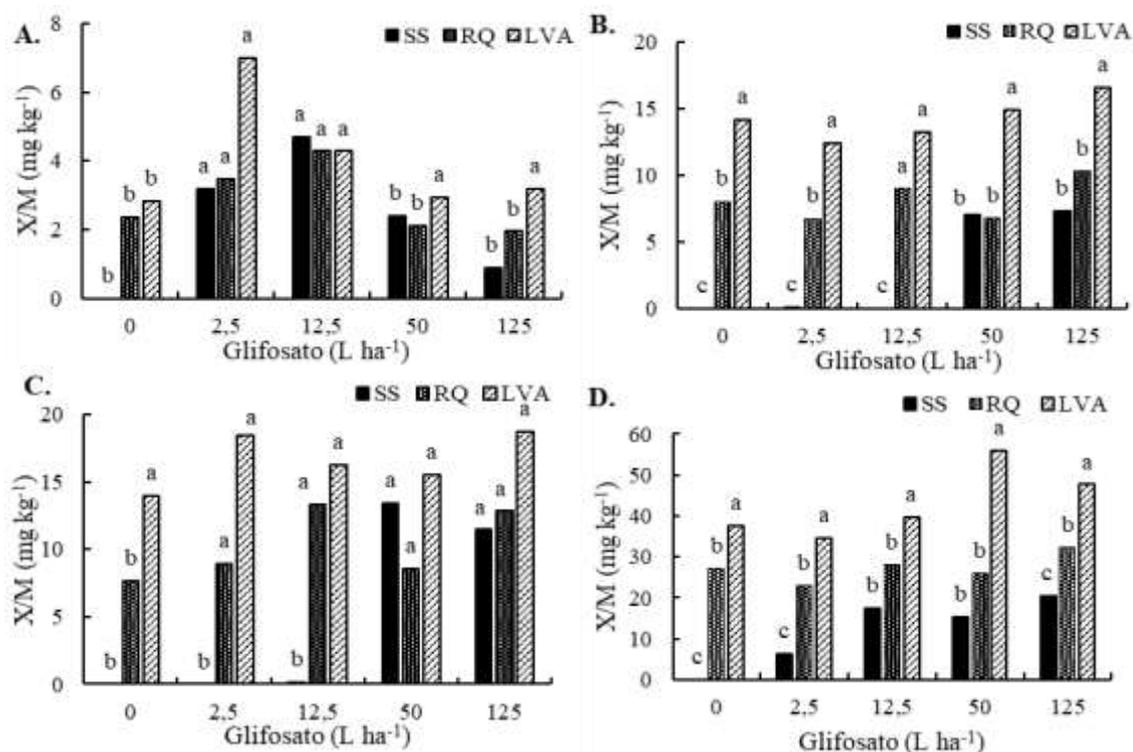
A complexação do Mn pelo glifosato é observada quando, ao aumentar as doses do herbicida, há redução no  $X/m$ . É importante observar que isto foi verificado na primeira concentração de Mn, que equivale a  $3,16 \text{ kg ha}^{-1}$ . Considerando ainda, que pela classificação da Embrapa (1998), os solos 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 Mn.

Na dose de  $15,8 \text{ mg L}^{-1}$  de Mn (Figura 2A), pode-se observar uma semelhança na quantidade de Mn adsorvido na condição SS, RQ e LVA, com exceção nas doses de 50 e  $125 \text{ L ha}^{-1}$  de glifosato, onde o LVA apresentou maior adsorção. Em todas as doses de glifosato não houve diferença entre o RQ e a condição SS.

Ainda na Figura 2A, pode-se observar que houve uma tendência de redução da adsorção do Mn à medida que se aumentou a presença do glifosato nas três condições. Comparando a dose de  $125 \text{ L ha}^{-1}$  com a dose recomendada ( $2,5 \text{ L ha}^{-1}$ ) de glifosato, o Mn adsorvido 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 colóides do solo, reduzindo os sítios para adsorção 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).

Nas demais concentrações de Mn (Figuras 2B e 2D), a adsorção aumentou em torno de 26 e 31% para LVA e RQ, respectivamente, comparando a dose 2,5 com a  $125 \text{ L ha}^{-1}$  em cada solo. Isto mostra que, em concentrações elevadas de Mn, maior é a sua sorção no solo, independentemente da presença do glifosato.

**Figura 2** - Quantidade adsorvida de Mn: (A): 15,8 mg L<sup>-1</sup>, CV(%) = 28,6; (B): 27,8 mg L<sup>-1</sup>, CV(%) = 18,3; (C): 43,2 mg L<sup>-1</sup>, CV(%) = 24,5; e (D): 57,1 mg L<sup>-1</sup>, CV(%) = 18,8, pelas doses de glifosato, sem solo (SS), no Neossolo Quartzarênico (RQ) e no Latossolo Vermelho Amarelo (LVA).



Resultados seguidos de letras diferentes na horizontal, por dose de glifosato, são diferentes estatisticamente ao teste de Scott Knott a 5% de probabilidade.

Fonte: Autores.

Na dose de 27,8 mg L<sup>-1</sup> de Mn (Figura 2B), 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<sup>-1</sup>). O mesmo comportamento ocorreu nas doses de 43,2 mg L<sup>-1</sup> e 57,1 mg L<sup>-1</sup> de Mn (Figuras 2C e 2D). Também é notável a superioridade do LVA em sorver o Mn, em todos os tratamentos. Isso se deve aos maiores teores de argila do LVA, como comentado anteriormente.

Na maior dose de glifosato associada à maior dose de Mn, o solo LVA chegou a adsorver 25% da concentração adicionada, já o RQ adsorveu apenas 11%. Hippler et al. (2014), concluíram que em um solo muito argiloso houve maior capacidade de adsorção do Mn e consequentemente menor disponibilidade do cátion para o citrus.

Pode-se observar na Tabela 4 os valores de pH determinados nos diferentes tratamentos, o qual variaram de 2,4 a 4,35. Esses valores são considerados muito baixos, o que em condições de campo, inviabiliza a produção agrícola. 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 o pH do meio. O mesmo foi observado por Andrighetti et al. (2014), os quais constataram uma acidificação no pH em água de um solo cultivado há 29 anos com glifosato. A solução mais ácida permite que elementos tóxicos, como Al e Mn, se tornem mais disponíveis em solução.

Beltrão et al. (2013) 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.

Fica evidenciado nos resultados apresentados que o glifosato assume importante propriedade complexante em baixas concentrações do Mn. No entanto, os atributos físicos e químicos dos solos, como textura, teor de matéria orgânica e a mineralogia, exercem papel primordial na disponibilidade desse micronutriente na solução 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					
Mn (mg L <sup>-1</sup> )*	Glifosato (L ha <sup>-1</sup> )**				
	0	2,5	12,5	50	125
0	4,35	3,01	3,06	2,41	2,52
15,8	3,15	2,80	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					
Mn (mg L <sup>-1</sup> )*	Glifosato (L ha <sup>-1</sup> )**				
	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					
Mn (mg L <sup>-1</sup> )*	Glifosato (L ha <sup>-1</sup> )**				
	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<sup>-1</sup>): 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<sup>-1</sup>): 0=4,81; 2,5=2,45; 12,5=2,46; 50=2,27; e 125= 2,3.  
 Fonte: Autores.

#### 4. Conclusão

A isoterma de Freundlich se adaptou bem aos dados obtidos.

As constantes  $K_f$  e  $n$  não diferiram entre os solos ou às diferentes doses de glifosato.

O Latossolo Vermelho Amarelo possui maior capacidade de sorção do Mn do que o Neossolo Quartzarênico.

Em baixa concentração do manganês, no qual seria a dose recomendada para os solos estudados, o glifosato diminui a disponibilidade deste cátion. No entanto, em concentrações maiores de manganês o efeito complexante do glifosato é reduzido.

#### 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.

#### Referências

Andrighetti, M. S., Nachtigall, G. R., Queiroz, S. C. N. de, Ferracini, V. L., & Ayub, M. A. Z. (2014). Biodegradação de glifosato pela microbiota de solos cultivados com macieira. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 21 (5), 1643-1653.

- Basso, C. J., Santini, A. L., Lamego, F. P., & Giroto, E. (2011). Aplicação foliar de manganês em soja transgênica tolerante ao glifosato. *Ciência Rural*, 41 (10), 1726-1731.
- Barrett, K. A. & McBride, M. B. (2006). Trace element mobilization in soils by glyphosate. *Soil Science Society of America Journal*, 70, 1882–1888.
- Beltrão, D. S., De-Campos, A. B., Moura, D. B., & Sousa, R. F. (2013). Changes in soluble manganese and iron concentrations of tropical wetland soils as influenced by glyphosate dosage. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 44 (6), 1092–1096.
- Caetano, M. S., Ramalho, T. C., Botrel, D. F., Cunha, E. F. F. da & Mello, W. C. de. (2012). 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*, 112 (15), 2752–2762.
- Cakmak, I., Yazici, A., Tutus, Y., & Ozturk, L. (2009). Glyphosate reduced seed and leaf concentrations of calcium, manganese, magnesium, and iron in non-glyphosate resistant soybean. *European Journal of Agronomy*, 31.(3), 114–119.
- Deka, J. & Sarma, H. P. (2012). Heavy metal contamination in soil in an industrial zone and its relation with some soil properties. *Archives of Applied Science Research*, 4 (2), 831-836.
- EMBRAPA (1998). Centro Nacional de Pesquisa de Soja. *Recomendações técnicas para a cultura da soja na região Central do Brasil*. (Embrapa-Soja. Documento 107).
- EMBRAPA (2018). *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Embrapa Solos.
- Ferreira, D., F. (2011). Sisvar: a computer statistical analysis system. *Ciência e agrotecnologia*, 35 (6), 1039-1042.
- Gros, P., Ahmed, A. A., Kühn, O. & Leinweber, P. (2019). Influence of metal ions on glyphosate detection by FMOC-Cl. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191 (4).
- Hippler, F. W. R., Reis, I. M. S., Boaretto, R. M., Quaggio, J. A. & Mattos Junior, D. (2014). Características adsorptivas de solos e o suprimento de zinco e manganês para os citros. *Citrus Research & Technology*, 35(2), 73-83.
- IBAMA (2020). Relatórios de comercialização de agrotóxicos. <https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>.
- Inglezakis, V. J. & Pouloupoulos, S. G. (2006) *Adsorption, ion exchange, and catalysis: Design of operations and environmental applications*. 1.ed. Amsterdam: Elsevier, 2006. 595p.
- ISAAA (2018). Global Status of Commercialized Biotech/GM Crops. <https://www.isaaa.org/resources/publications/briefs/default.asp>.
- Lane, M., Lorenz, N., Saxena, J., Ramsier, C., Dick, R. P. (2012). The effect of glyphosate on soil microbial activity, microbial community structure, and soil potassium. *Pedobiologia*, 55, 335-342.
- Mehrabi, N. & Soleimani, M. & Yeganeh, M. & Sharififard, H. (2015). Parameter optimization for nitrate removal from water using activated carbon and composite of activated carbon and  $Fe_2O_3$  nanoparticles. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5.
- Mertens, M., Höss, S., Neumann, G., Afzal, J., & Reichenbecher, W. (2018). Glyphosate, a chelating agent-relevant for ecological risk assessment? *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (6), 5298–5317.
- Merotto Junior, A., Wagner, J., & Meneguzzi, C. (2015) Efeitos do herbicida glifosato e da aplicação foliar de micronutrientes em soja transgênica. *Bioscience Journal*, 31 (2), 499-508.
- Miguel, P. S. B., Gomes, F. T., Rocha, W. S. D. da, Carvalho, C. A. de, & Oliveira, A. V. de. (2016) Efeitos tóxicos do alumínio no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controles genéticos. *Centro de Ensino Superior Revista*, 24 (1), 13-29.
- Moreira, S. G., Prochnow, L. I., Kiehl, J. de C., Pualetti, V., & Martin-Neto, L. (2016). Chemical forms in soil and availability of manganese and zinc to soybean in soil under different tillage systems. *Soil and Tillage Research*, 163, 41-53.
- Motta, A. C., Reeves, D. W., & Touchton, J. T. (2002). Tillage intensity effects on chemical indicators of soil quality in two coastal plain soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 3, 913-932.
- Munira, S., Farenhorst, A., & Akinremi, W. (2018). Phosphate and glyphosate sorption in soils following long-term phosphate applications. *Geoderma*. 313, 146-153.
- Oliveira, M. W. de, Silva, V. S. G. da, Oliveira, D. C. de, Silva, J. C. T. da, & Reis, R. M. dos S. (2014). Produção e qualidade da forragem de duas variedades de cana-de-açúcar influenciadas pela adubação com cobre e manganês. *Revista Científica de Produção Animal*, 14 (2), 165-168.
- Rampazzo, N., Todorovic, G. R., & Mentler, A. (2013) Adsorption of glyphosate and AMPA in agricultural soils. *Environmental Quality*, 10, 1-10.
- Reis, I. M. S., Melo, W. J. de, Marques Júnior, J., Ferraudo, A. S. & Melo, G. M. P. de. (2014). Adsorção de cádmio em Latossolos sob vegetação de mata nativa e cultivados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 38, 1960-1969.
- Shuman, L. M. (1977). Effect of soil properties on manganese interaction isotherms for four soils. *Soil Science*, Baltimore, 124, 77-81.
- Sposito, G. (2008). *The chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Toni, L. R. M., Santana, H. de & Zaia, D. A. M. (2006). Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. *Química Nova*, 29 (4), 829-833.

Vieira, M. G. A., Almeida Neto, A. F., Gimenes, M. L., & Silva, M. G. da. (2010). Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 362-371.

Zhou, D., Wang, Y., Cang, L., Hao, X., & Luo, X. (2004). Adsorption and cosorption of cadmium and glyphosate on two soils with different characteristics. *Chemosphere*, 57 (10), 1237-1244.