

INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA NA SORÇÃO E DESSORÇÃO DO GLIFOSATO EM SOLOS COM DIFERENTES ATRIBUTOS MINERALÓGICOS⁽¹⁾

**F. PRATA⁽²⁾, A. LAVORENTI⁽³⁾,
J. B. REGITANO⁽⁴⁾ & V. L. TORNISIELO⁽⁴⁾**

RESUMO

O presente trabalho objetivou estudar a influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato em três solos com diferentes atributos mineralógicos. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), em Piracicaba (SP). Os solos foram classificados como: Nitossolo Vermelho Eutroférico (Nvef), Latossolo Amarelo Ácrico (LAv) e Gleissolo (G). Para avaliar a influência da matéria orgânica na sorção do glifosato, os solos foram oxidados com H₂O₂ (30%). O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com arranjo fatorial 3 x 2. No estudo da sorção, foram utilizadas cinco concentrações do herbicida: 0,42; 0,84; 1,68; 3,36 e 6,72 mg L⁻¹, com radioatividade de 0,233 kBq mL⁻¹. Os estudos de dessorção foram realizados na concentração de 0,84 mg L⁻¹. Os resultados mostraram que o glifosato foi extremamente sorvido aos solos, independentemente da presença da matéria orgânica. A sorção do glifosato relacionou-se principalmente com a fração mineral dos solos, isto é, com os óxidos de Fe e Al, tendo a fração orgânica desempenhado papel secundário. Não houve dessorção do glifosato, ficando a maior parte como resíduo ligado.

Termos de Indexação: dessorção, resíduo ligado, herbicida, óxidos, dissipação.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor. Recebido para publicação em fevereiro de 2000 e aprovado em julho de 2000.

⁽²⁾ Doutorando em Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ. Av. Pádua Dias 11, Caixa Postal 9, CEP 13417-190 Piracicaba (SP). Bolsista FAPESP. E-mail: fprata@carpa.ciagri.usp.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Ciências Exatas, ESALQ/USP.

⁽⁴⁾ Pesquisador Científico do CENA/USP. Av. Centenário 303, Caixa Postal 96, CEP 13400-970 Piracicaba (SP).

SUMMARY: INFLUENCE OF ORGANIC MATTER IN SORPTION AND DESORPTION OF GLYPHOSATE IN SOILS WITH DIFFERENT MINERALOGICAL ATTRIBUTES

The aim of this study was to evaluate the effects of soil organic matter on the sorption and desorption of glyphosate in three soils with different mineralogical attributes. The experiments were carried out at the Laboratório de Ecotoxicologia of the Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), Piracicaba, SP (Brazil). The soils were classified as: Rhodic Kandudalf (Nvef), Anionic Acrudox (LAW) and Typic Humaquept (G). In order to evaluate the influence of organic matter on the glyphosate sorption, the soils were oxidized with H₂O₂ (30%). The design was completely randomized with a 2 x 3 factorial experiment. For the sorption experiment, five glyphosate solutions were employed with concentrations of 0.42, 0.84, 1.68, 3.36 and 6.72 mg L⁻¹ and radioactivity of 0.233 kBq mL⁻¹. The desorption experiments were performed at concentration of 0.84 mg L⁻¹. The results showed that glyphosate was extremely sorbed to all soils, regardless of the presence of organic matter. The glyphosate sorption was related mainly to the mineral fraction of the soils, i.e., to the Fe and Al oxides. However, the organic fraction only played a secondary role. It was not observed glyphosate desorption, mostly forming soil bound residues.

Index terms: sorption, desorption, bound residue, herbicide, oxides, dissipations.

INTRODUÇÃO

O glifosato [n-(fosfonometil)glicina] é um herbicida amplamente utilizado no Brasil como dessecante em cultivos sob plantio direto, nas entrelinhas de culturas e na eliminação de plantas daninhas de ambientes aquáticos (Rodrigues & Almeida, 1995). Normalmente, o glifosato é aplicado em pós-emergência, apresentando ação total. Atua na inibição da enzima 5-enolpiruvishikimato-3-fosfato sintetase (EPSPS), interferindo na biossíntese de aminoácidos (Roberts et al., 1998). Na maioria dos casos, esse herbicida não é metabolizado pela planta, razão por que não apresenta seletividade. Somente variedades geneticamente alteradas para tal são resistentes ao glifosato. Dessa forma, praticamente toda a concentração do ingrediente ativo aplicado chega ao solo na sua forma original.

No solo, o glifosato é caracterizado pela sua alta capacidade de sorção, chegando a apresentar valores de coeficiente de sorção da ordem de 1.188 L kg⁻¹ para solos orgânicos (Cheah et al., 1997). Vários mecanismos de ligação têm sido indicados para a sorção desse herbicida, tais como: a troca de ligantes com os óxidos de Fe e Al (Piccolo et al., 1994; Cheah et al., 1997) e as ligações de hidrogênio com as substâncias húmicas (Piccolo et al., 1996). Aparentemente, a molécula do glifosato apresenta elevada energia de ligação, o que faz com que seja pouco dessorvida (Cheah et al., 1997), permanecendo no solo na forma de resíduo ligado.

A literatura mostra que a dissipação do glifosato, expressa pelo valor de meia vida (t_{1/2}), varia bastante com o tipo de solo e deve-se, principalmente, à

formação de resíduos ligados e à biodegradação no solo. Em solos arenosos, a mineralização do glifosato é mais rápida, apresentando t_{1/2} = 19,2 dias (Cheah et al., 1998). Por outro lado, valor de t_{1/2} = 22,7 anos foi obtido para solos vulcânicos, com elevado grau de sorção (Nomura & Hilton, 1977).

Estudos neste sentido são praticamente inexistentes para solos brasileiros. Portanto, este trabalho teve como objetivo verificar a influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato em amostras de três solos com diferentes propriedades mineralógicas.

MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), Piracicaba, SP. Os testes de sorção e dessorção foram feitos em amostras de três solos: Nitossolo Vermelho Eutroférico (Nvef), Latossolo Amarelo Ácrico (LAW) e Gleissolo (G). As amostras foram coletadas na profundidade de 0-20 cm nos municípios de Ribeirão Preto (SP), Guairá (SP) e Piracicaba (SP), respectivamente. Após a coleta, as amostras de solo foram secas ao ar, passadas em peneira com malha de 2 mm e armazenadas no laboratório.

Para avaliar a influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato, os solos também tiveram sua fração orgânica destruída pela oxidação com peróxido de hidrogênio a 30% (Jackson, 1969). O delineamento experimental foi inteiramente

casualizado, em arranjo fatorial 3 (solos) x 2 (com e sem matéria orgânica), com três repetições.

Os resultados das análises químicas e dos atributos granulométricos e mineralógicos estão descritos nos quadros 1 e 2, respectivamente. As análises químicas foram feitas de acordo com Raij & Quaggio (1983), tendo sido o teor de carbono orgânico determinado pelo método da combustão (Nelson & Sommers, 1982). A análise granulométrica foi realizada de acordo com Camargo et al. (1986). O Fe total (Fe₂O₃) e o Al total (Al₂O₃) foram extraídos com H₂SO₄ 18 mol L⁻¹ (Jackson, 1969). Os minerais de argila predominantes foram identificados por difração de raios-X. Subamostras saturadas com K⁺ foram irradiadas a 25, 350 e 550°C. As saturadas com Mg²⁺ foram irradiadas na temperatura ambiente em duas etapas, antes e depois da solvatação com etileno-glicol, respectivamente. As frações caulinita e gibsita foram quantificadas por análise termo-diferencial (ATD) (Jackson, 1969).

Nos testes de sorção, foram utilizadas cinco soluções com diferentes concentrações de glifosato: 0,42; 0,84; 1,68; 3,36 e 6,72 mg L⁻¹. A concentração de 0,84 mg L⁻¹, na relação solo:solução empregada (2:10), corresponde à dose máxima recomendada no campo. As soluções foram preparadas em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, misturando o produto técnico (pureza = 96%) com o seu isótopo radioativo (¹⁴C-fosfonometil, pureza = 99%

e atividade específica = 5,155 MBq mg⁻¹). Nas diferentes soluções, a concentração radioativa correspondeu a 0,233 kBq mL⁻¹. Amostras de dois gramas de solo e alíquotas de 10 mL de solução foram acondicionados em tubos de centrifuga (50 mL), em triplicata, os quais foram horizontalmente agitados (200 rpm), durante seis horas, a 25 ± 2 °C. Subseqüentemente, o conteúdo suspenso nos tubos foi centrifugado (3.000 rpm, por 10 min), retirando-se uma alíquota de 1 mL do sobrenadante, para determinar a concentração de glifosato na solução de equilíbrio (C_e), por espectrometria de cintilação líquida. Para tal, assumiu-se que toda a radioatividade estaria na forma de glifosato. A quantidade sorvida ao solo foi determinada por diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio.

Para estudar a dessorção, os sobrenadantes dos tubos de centrifuga foram descartados e alíquotas de 10 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ adicionadas somente à solução com concentração de 0,84 mg L⁻¹. Posteriormente, os tubos foram agitados, centrifugados e o novo sobrenadante foi descartado da mesma forma que no teste de sorção. Tal procedimento foi repetido por mais três vezes, após o qual as amostras de solo foram secas ao ar, homogeneizadas e subamostras (0,4 g) foram retiradas para determinar, por combustão em oxidador biológico, a radioatividade sorvida ao solo. Isto permitiu o fechamento do balanço de massa radioativa.

Para o cálculo das constantes de sorção e dessorção, foi utilizado o modelo matemático linearizado de Freundlich:

$$\text{Log } S = \text{Log } K_f + N \text{ Log } C_e$$

em que S = concentração de glifosato sorvido (µg g⁻¹), C_e = concentração de glifosato na solução de equilíbrio (µg mL⁻¹), K_f = constante de sorção ou dessorção de Freundlich e N = grau de linearidade da isoterma.

Para fins de comparação, estudos de análise de variância foram realizados para os valores de S, C_e e K_f. Valores da diferença mínima significativa (DMS) foram calculados pelo teste "t", a 5%.

Quadro 1. Atributos químicos do Nitossolo Vermelho Eutroférico (NVef), Latossolo Amarelo Ácrico (LAW) e Gleissolo (G)

Solo	pH _{H2O}	C _{org.}	P	K	Ca	Mg	H + Al	Al	CTC
		g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mmol _c dm ⁻³					
NVef	6,1	27,5	6	3,6	74	28	59	2	164,6
LAW	5,5	18,9	90	1,4	3	3	36	6	43,6
G	4,2	78,5	17	3,9	13	8	380	88	404,9

Quadro 2. Atributos granulométricos e mineralógicos do Nitossolo Vermelho Eutroférico (NVef), Latossolo Amarelo Ácrico (LAW) e Gleissolo (G)

Solo	Areia	Silte	Argila	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mineralogia de argila			
						Cau ⁽¹⁾	Gb ⁽²⁾	VHI ⁽³⁾	V ⁽⁴⁾
				g kg ⁻¹					
NVef	250	200	550	183	298	+++++	+	-	-
LAW	590	60	350	113	59	++++	++	-	-
G	200	260	540	-	-	++++	+	+	++

⁽¹⁾ Caulinita. ⁽²⁾ Gibsita. ⁽³⁾ Vermiculita com hidroxila nas intercadas. ⁽⁴⁾ Vermiculita. +, ++++ Proporção dos minerais de argila.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O quadro 3 apresenta os resultados obtidos por meio dos estudos de isotermas de sorção/dessorção baseados na equação de Freundlich. Pelos valores de R^2 , observa-se que o modelo de Freundlich ajustou-se adequadamente aos dados deste estudo. Pode-se também observar que o glifosato foi altamente sorvido em todos os solos mesmo após a eliminação da matéria orgânica ($S \geq 84,7\%$, Quadro 3). Pela análise estatística, entretanto, a sorção do glifosato foi sempre menor nas amostras de solo sem a matéria orgânica, sendo a diferença um pouco mais pronunciada para o Gleissolo (Quadro 3). A elevada capacidade de sorção do glifosato também foi observada em outros trabalhos (Nomura & Hilton, 1977; Cheah et al., 1997).

Sabe-se que a molécula do glifosato apresenta alta solubilidade em água ($Sol_{\text{água}} = 11,6 \text{ g L}^{-1}$), sendo praticamente insolúvel em solventes orgânicos. Trata-se, portanto, de uma substância com baixa hidrofobicidade ($\text{Log } K_{ow} = -4,1$) que, ao contrário do normalmente esperado, apresenta elevada sorção.

Com base nos elevados valores de K_f observados nestes três solos, mesmo após a eliminação da matéria orgânica, verifica-se que a sorção do glifosato está relacionada, principalmente, com a fração mineral desses solos. Portanto, a sorção do glifosato nestes solos estará, provavelmente, relacionada com mecanismos específicos de ligação com a fração mineral, envolvendo elevada energia de ligação, e não a mecanismos de partição hidrofóbica.

Vários trabalhos na literatura demonstram que a extensão das forças de ligação do glifosato é diretamente proporcional à capacidade do solo em adsorver fosfato inorgânico e à presença de íons de

Fe^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} (Hance, 1976; Glass, 1987; Miles & Moye, 1988; Gerritse et al., 1996). Além do mais, não tem sido observada correlação entre o teor de matéria orgânica do solo e a sorção do glifosato (Hance, 1976).

Neste estudo, para os solos ricos em óxidos, casos do Nvef e LAw, a oxidação da matéria orgânica não influenciou a sorção do glifosato (Quadros 2 e 3). Dessa forma, acredita-se que os óxidos de Fe e Al tenham sido os principais responsáveis pela sorção dessa molécula. Por outro lado, o fato de o Gleissolo ter apresentado maior redução no valor de K_f com a eliminação da matéria orgânica indica que a fração orgânica do solo também pode influenciar, mesmo que seja de forma secundária, a sorção do glifosato em solos com baixos teores de óxidos de Fe e Al (Quadro 2).

Pelas observações anteriores, e de acordo com a literatura, vários mecanismos de ligação podem estar atuando concomitantemente na sorção do glifosato. Nos valores de pH desses solos, o glifosato pode manifestar tanto carga positiva quanto negativa, atuando como um zeuterion. No entanto, Cheah et al. (1997) sugeriram a troca de ligantes como um dos prováveis mecanismos de ligação, não levando em conta a manifestação zeuteriônica da molécula.

O efeito dos óxidos de Fe e Al na elevada sorção do glifosato também foi observado por Piccolo et al. (1996) e Gerritse (1996). Nesses estudos, a troca de ligantes poderia estar atuando como possível mecanismo de ligação. Adicionalmente, Piccolo et al. (1996) estudaram a sorção do glifosato em substâncias húmicas e verificaram valores de K_f inferiores aos obtidos neste trabalho, embora ainda altos. Tais valores foram atribuídos às ligações de hidrogênio entre a molécula e as substâncias húmicas.

Quadro 3. Parâmetros das isotermas de sorção/dessorção do glifosato no Nitossolo Vermelho Eutroférico (Nvef e Nvef-ox.), Latossolo Amarelo Ácrico (LAw e LAw-ox.) e Gleissolo (G e G-ox.), com e sem a oxidação da matéria orgânica, respectivamente

Solo	S ⁽¹⁾	S ⁽²⁾	Ce ⁽³⁾	Ce ⁽²⁾	D ⁽⁴⁾	K _f -sor ⁽⁵⁾	N	R ²	K _f -des ⁽⁶⁾
	$\mu\text{g g}^{-1}$	%	$\mu\text{g mL}^{-1}$	%	$\mu\text{g g}^{-1}$	L kg^{-1}			L kg^{-1}
Nvef	4,12 ± 0,020	97,40	0,022 ± 0,0002	2,60	0 ± 0,00	169,01 ± 1,58	0,97	1,00	ND ⁽⁷⁾
Nvef-ox.	4,06 ± 0,008	96,55	0,029 ± 0,0014	3,45	0 ± 0,00	168,57 ± 0,71	1,02	0,99	ND
LAw	4,14 ± 0,001	97,87	0,018 ± 0,0011	2,13	0 ± 0,00	243,56 ± 21,80	1,01	0,99	ND
LAw-ox.	4,06 ± 0,017	96,55	0,029 ± 0,0028	3,45	0 ± 0,00	198,38 ± 1,94	1,05	0,99	ND
G	4,12 ± 0,009	97,63	0,020 ± 0,0007	2,37	0 ± 0,00	228,35 ± 10,61	1,02	0,99	ND
G-ox.	3,55 ± 0,014	84,73	0,128 ± 0,0077	15,27	0 ± 0,00	31,73 ± 1,81	1,02	0,99	ND
DMS ⁽⁸⁾	0,044	-	0,0056	-	-	17,61	-	-	-

⁽¹⁾ Glifosato sorvido (dados para a concentração de 0,84 mg L⁻¹). ⁽²⁾ Percentagem do total aplicado (dados para a concentração de 0,84 mg L⁻¹). ⁽³⁾ Glifosato na solução de equilíbrio. ⁽⁴⁾ Total dessorvido. ⁽⁵⁾ Constante de sorção de Freundlich. ⁽⁶⁾ Constante de dessorção de Freundlich. ⁽⁷⁾ ND = não-determinável. ⁽⁸⁾ Diferença mínima significativa ($p < 0,05$).

Após a realização dos experimentos de dessorção, não foi observada a liberação da molécula em nenhum dos tratamentos (Quadro 3). O comportamento do glifosato estaria, provavelmente, relacionado com os altos valores de K_f , os quais indicam elevada entalpia de ligação entre a molécula e a fração coloidal do solo. Além disso, o uso de solução aquosa salina (CaCl_2 0,01 mol L^{-1}) para dessorver o glifosato do solo reflete a sua capacidade máxima de extração, uma vez que o glifosato é insolúvel em solventes orgânicos. Assim sendo, pode-se inferir que praticamente a totalidade do glifosato aplicado ao solo ficou na forma de resíduo ligado.

Por não ser esse herbicida metabolizado pelas plantas (Roberts et al., 1998), grande parte chega ao solo em sua forma original e, em solos onde seu potencial de sorção é elevado, tais como nos empregados neste estudo, pode predominar sua forma de resíduo ligado, que não é extraída e, assim, não pode ser contabilizada nos estudos em campo com técnicas não-radioativas. No entanto, as moléculas de glifosato, caso sejam remobilizadas, podem tornar-se ativas no solo e causar fitotoxidez, principalmente quando aplicadas intensivamente, além de influenciar a qualidade do solo. Assim sendo, há necessidade de mais pesquisas que utilizem traçador radioativo para avaliar a biodisponibilidade de glifosato no solo após seu uso intensivo.

CONCLUSÕES

1. O glifosato foi extremamente sorvido nos solos, mesmo após a destruição da matéria orgânica.
2. A sorção do glifosato esteve relacionada com a fração mineral desses solos, principalmente óxidos de Fe e Al, tendo a fração orgânica desempenhado papel secundário.
3. Não ocorreu dessorção do glifosato.
4. A maior parte do glifosato que chegou ao solo ficou como resíduo ligado.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, pelo auxílio financeiro para a realização deste trabalho

LITERATURA CITADA

- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1986. 94p. (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. *Pest. Sci.*, 50:53-63, 1997.
- GERRITSE, R.G.; BELTRAN, J. & HERNANDEZ, F. Adsorption of atrazine, simazine and glyphosate in soils of the Gngara Mound, Western Australia. *Aust. J. Soil Res.*, 34:599-607, 1996.
- GLASS, R.L. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. *J. Agric. Food Chem.*, 35:497-500, 1987.
- HANCE, R.J. Adsorption of glyphosate by soils. *Pest. Sci.*, 7:363-366, 1976.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis: advanced course. Madison, 1969. 894p.
- MILES, C.J. & MOYE, H.A. Extraction of glyphosate herbicide from soil and clay minerals and determination of residues in soils. *J. Agric. Food Chem.*, 36:486-491, 1988.
- NELSON, D.W. & SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon and organic matter: In: PAGE, A.L., ed. Methods of soil analysis, Part 2, 2.ed. Madison, American Society of Agronomy, 1982, p.539-579.
- NOMURA, H.S. & HILTON, H.W. The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaii sugarcane soils. *Weed Res.*, 17:113-121, 1977.
- PICCOLO, A.; CELANO, G.; ARIENZO, M. & MIRABELLA, A. Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. *J. Environ Sci. Health*, 6:1105-1115, 1994.
- PICCOLO, A.; CELANO, G. & CONTE, P. Adsorption of glyphosate by humic substances. *J. Agric. Food Chem.*, 44:2442-2446, 1996.
- RAIJ, B. & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solos para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1983. 31p. (Boletim Técnico, 81)
- ROBERTS, T.R.; HUTSON, D.H.; LEE, P.W.; NICHOLLS, P.H. & PLIMMER, J.R. Metabolic pathways of agrochemicals. Part 1: Herbicides and plant growth regulators. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1998. 849p.
- RODRIGUES, B.N. & ALMEIDA, F.S. Guia de herbicidas. Londrina, Instituto Agronômico do Paraná, 1995. 675p.

