**Universidade de São Paulo**
**Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"**

# Influência do glifosato na sorção de manganês em diferentes solos

**Ester Lambert Pereira**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

**Piracicaba**
**2009**

# Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

**Ester Lambert Pereira**
**Engenheira Agrônoma**

# Influência do glifosato na sorção de manganês em diferentes solos

Orientador:
Prof. Dr. **ARQUIMEDES LAVORENTI**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

**Piracicaba**
**2009**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**
**DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Pereira, Ester Lambert
Influência do glifosato na sorção de manganês em diferentes solos / Ester Lambert Pereira . - - Piracicaba, 2009.
74 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2009.
Bibliografia.

1. Adsorção 2. Herbicidas 3. Manganês 4. Química do solo I. Título

CDD 631.41
P436i

**"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"**

***A DEUS**;*

*Que guiou meus passos nos momentos mais difíceis e decisivos*

**OFEREÇO**

*Aos meus pais, Joaquim e Elizabeth pelo exemplo de amor e força em todos os momentos. Vocês são os verdadeiros mestres.*

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS


- A Deus por sempre iluminar a minha vida.
- Ao Prof. Dr. Arquimedes Lavorenti pela orientação, apoio e amizade durante a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Marcelo Eduardo Alves pelo apoio, paciência e incentivo constante.
- Ao pesquisador Giuliano Marchi pela disponibilidade e preciosa ajuda com o software Visual MINTEQ.
- A todos os funcionários e professores do Departamento de Ciências Exatas, área de Química, em especial a Ana, Felipe e Rita, pela ajuda.
- Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela concessão inicial da bolsa de estudo.
- Aos colegas do curso de Pós-Graduação, pela multiplicação dos bons momentos e divisão dos momentos difíceis em especial a Ariana, Eloise, Eloana, Luzia, Mara e Rafael.
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

*Obrigada*!

# SUMÁRIO

**RESUMO**.....9
**ABSTRACT**.....11
**1 INTRODUÇÃO**.....13
**2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**.....15
2.1 Propriedades do herbicida glifosato .....15
2.1.1 Glifosato e a formação de complexos metálicos .....18
2.2 Manganês - propriedades e comportamento no solo .....19
2.3 Adsorção .....21
2.3.1 Interação pH e metais .....21
2.3.2 Interação da matéria orgânica com metais.....23
2.3.3 Interação dos óxidos de ferro com os metais .....26
2.4 Isotermas de adsorção.....28
2.5 Especiação com Visual MINTEQ .....30
**3 MATERIAL E MÉTODOS** .....33
3.1 Coleta e preparo do solo .....33
3.2 Análises físico-químicas e mineralógicas do solo .....33
3.2.1 Análises físicas.....33
3.2.2 Análises químicas .....34
3.2.3 Análises complementares .....35
3.3 Determinação da faixa de concentrações de manganês das soluções utilizadas no estudo de adsorção.....35
3.4 Determinação das doses de glifosato e EDTA nos estudos de adsorção. .....36
3.5 Ensaios de adsorção com manganês , glifosato e EDTA.....36
3.6 Especiações químicas das soluções utilizadas nos estudos de adsorção .....38
3.6 .1 Adição de componentes.....38
3.7 Delineamento experimental e análise dos dados .....39
**4 RESULTADOS E DISCUSSÃO** .....41
4.1 Caracterização das amostras de solo .....41
4.2 - Determinação da faixa de concentrações de manganês nas soluções empregadas nos estudos de adsorção .....44

4.3 Isotermas de adsorção ..... 45
4.3.1 Adsorção de manganês ..... 45
4.3.2 Adsorção de manganês na presença de glifosato ..... 47
4.3.3 Adsorção de manganês na presença glifosato e EDTA..... 50
4.3.3 Especiação com Visual MINTEQ ..... 53
4.3.3.1 Adição de componentes ..... 53
**5 CONCLUSÕES** ..... 59
**REFERÊNCIAS** ..... 61

## RESUMO


### Influência do glifosato na sorção de manganês em diferentes solos

As reações de adsorção e dessorção afetam a disponibilização de nutrientes para plantas, bem como a mobilidade de íons metálicos, pesticidas e outros solutos no solo. O presente trabalho objetivou avaliar a adsorção de manganês em amostras de um Latossolo Vermelho (LV) e de um Neossolo Quartzarênico (RQ) na ausência e presença dos agentes complexantes glifosato e etilenodiaminotetraacetato (EDTA). Para tanto, foram realizados ensaios de adsorção com o método *batch* utilizando-se soluções de $MnSO_4$ que apresentaram as seguintes concentrações de $Mn^{2+}$: 0; 10,5; 21; 31,5; 42; 59,5 e 70 mg $L^{-1}$ em $CaCl_2$ 0,01 mol $L^{-1}$, na presença de glifosato e na presença conjunta de glifosato e EDTA. Os resultados mostraram que a adsorção de manganês foi maior no LV em relação ao RQ, possivelmente em decorrência dos maiores teores de argila e de matéria orgânica do primeiro solo. Cálculos de especiação iônica realizados com o software Visual MINTEQ indicaram predomínio da forma livre de manganês em todas as soluções utilizadas nos ensaios de adsorção. Simulações realizadas com o referido programa computacional indicaram que o baixo grau de complexação do íon $Mn^{2+}$ pelo glifosato deveu-se ao caráter ácido das soluções preparadas com esse complexante. Desse modo, a diminuição verificada para a adsorção de manganês em ambos os solos (63% para o LV e 79 % para o RQ) deveu-se essencialmente ao menor valor de pH conferido ao solo pela adição de soluções contendo glifosato e portanto à redução da capacidade de troca catiônica dos mesmos solos.


Palavras-chave: Adsorção; Manganês; Glifosato; Visual MINTEQ

## ABSTRACT

### Glyphosate influence on the manganese adsorption by different soils

Both sorption and desorption reactions that take place on the solid-liquid interface exert remarkable influence not only on plant nutrient availability but also on the soil fate of other solutes like metals and pesticides. The present research aimed at evaluating the manganese adsorption by samples of a Typic Hapludox and a Typic Quartzipsammnet in the presence and absence of the complexing agents ghyphosate and ethylenediaminetetraacetate (EDTA). For this, batch adsorption studies were carried out by using a set of 0.01-mol $L^{-1}$ $CaCl_2$ solutions presenting 0, 10.5, 21, 31.5, 42, 59.5 e 70 mg $L^{-1}$ of $Mn^{2+}$ added as $MnSO_4$ with and without ghyphosate and ghyphosate + EDTA. In all treatments, the Oxisol was able of retaining more $Mn^{2+}$ than the Entisol, which can be ascribed to its greater clay and organic matter contents. Chemical speciations carried out with Visual MINTEQ software showed that the free ion $Mn^{2+}$ predominated in all solutions employed in the adsorption studies, which was due to their low pH values. In fact, simulations done with Visual MINTEQ indicated that the complexation of $Mn^{2+}$ by glyphosate becomes meaningful only at high pH values. Therefore, the less $Mn^{2+}$ adsorption observed in both soils in the presence of glyphosate was probably due the lowering effect of the acid solutions presenting this herbicide on the cation exchange capacities of the studied soils.


Keywords: Adsorption; Manganese; Glyphosate; Visual MINTEQ.

# 1 INTRODUÇÃO

A utilização de pesticidas na agricultura é uma prática necessária ao controle de pragas, doenças ou de plantas daninhas, prática esta que contribui para o aumento da produtividade agrícola e, portanto para o atendimento à crescente demanda por alimentos. Por outro lado, a utilização inadequada desses produtos pode resultar em expressivos prejuízos à qualidade ambiental e à saúde humana. Desse modo, o estudo da dinâmica de pesticidas no ambiente reveste-se de grande importância para a mais eficiente e segura utilização agrícola dos mesmos.

Dentre os pesticidas usados em solos tropicais, o glifosato [n-(fosfonometil) glicina é uma das moléculas mais eficientes já introduzidas no mercado para controle de plantas daninhas e, por isso, seu uso continua em expansão em todas as principais áreas agrícolas do mundo. O glifosato é um herbicida não seletivo, sistêmico, largamente utilizado na agricultura pertencente ao grupo químico dos aminoácidos fosfonados e que é fortemente adsorvido pelos componentes do solo e rapidamente inativado por degradação microbiana. Como o herbicida atinge o solo fazendo parte de uma solução aquosa, sua solubilidade em água e sua atuação como agente complexante de metais consistem em importantes características relacionadas a sua eficiência e degradação . Dessa maneira, haja vista o manganês constituir-se em um micronutriente vegetal passível de complexação pelo glifosato, desenvolveu-se o presente trabalho com o objetivo de se avaliar a influência da referido herbicida na adsorção de glifosato por dois solos que possuem capacidades adsortivas amplamente contrastantes.

# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 Propriedades do herbicida glifosato

O glifosato N-(fosfonometil)-glicina ( Figura 1) é o principal herbicida usado no mundo, sendo comercializado em mais de 100 países, o que corresponde a 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos sendo sua receita com vendas da ordem de US$ 1,2 bilhão/ano. Atualmente, o mercado do glifosato no Brasil, é cerca de 80 milhões de litros/ano, sendo que a indústria nacional participa com 15 milhões, volume que representa 30 % de todos os pesticidas usados no país (YAMADA, 2004).

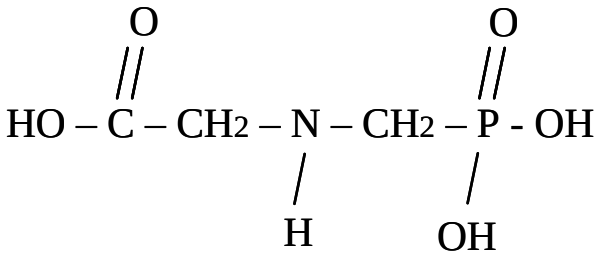



Figura 1 – Estrutura química do glifosato

O glifosato funciona como herbicida não seletivo sistêmico e pós-emergente. Registrado para mais de uma centena de culturas e capaz de controlar efetivamente 76 das 78 ervas daninhas mais agressivas (FRANZ, 1985; QUINN, 1993, GRUYS; SIKORSKI, 1999) sendo indicado no controle de ervas daninhas anuais e perenes, monocotiledôneas ou dicotiledôneas, em culturas de arroz irrigado, algodão, cana-de-açúcar, café, citros, maçã, milho, pastagens, soja, fumo, ameixa, banana, cacau, nectarina, pêra, pêssego, seringueira, etc. Também pode ser empregado como dessecante em plantios diretos, como maturador de cana-de-açúcar e na eliminação de plantas aquáticas. (AMARANTE JÚNIOR et al., 2002).

Quando o glifosato é aplicado sobre as plantas indesejadas, ocorre inicialmente uma rápida penetração, seguida por uma longa fase de lenta penetração, sendo que a

duração dessas fases depende de numerosos fatores, incluindo espécie, idade, condições ambientais e concentração da solução aplicada (YAMADA et al., 2004).

O herbicida absorvido pelo tecido é translocado, via floema, através da planta para as raízes e rizomas inibindo a ação da enzima específica 5-enolpiruvil shiquimato-3-fosfato sintase (EPSP), interrompendo a síntese de três aminoácidos aromáticos essenciais – triptofano, fenilalanina e tirosina que são precursores de outras substâncias como alcalóides, flavonóides e lignina (RODRIGUES, 1994; DANIELE et al., 1997; AMARANTE JÚNIOR et al., 2002; ZABLOTOWICZ; REDDY, 2004). As plantas tratadas com glifosato morrem lentamente, em poucos dias ou semanas, e devido ao seu transporte por todo o sistema vegetativo nenhuma parte da planta sobrevive. A ausência dessa enzima no homem e nos animais torna o produto menos tóxico que os organofosforados.

Em condições ambientais, o glifosato é muito solúvel em água (12 g $L^{-1}$ a 25°C) e quase insolúvel em solventes orgânicos comuns, tais como acetona e etanol. Ele funde a 200℃, possui densidade aparente de 0,5 g $cm^{-3}$ e se apresenta bastante estável em presença de luz, inclusive em temperaturas superiores a 60℃. Apresenta uma massa molar de 169,1 g $mol^{-1}$ pressão de vapor praticamente nula e capacidade de apresentar cargas positiva e negativa na mesma molécula caracteriza-a como anfólito. (AMARANTE JÚNIOR et al., 2002).

Segundo Sprankle et al. (1975) o glifosato apresenta as seguintes constantes de dissociação: 0,8; 2,6; 5,6 e 10,6, como mostrado na Figura 2. Em pH 0,8, o glifosato apresenta carga líquida positiva, o que contribui para a sua adsorção à argila e matéria orgânica do solo que têm cargas negativas. Em pH 2,6, o glifosato tem carga zero eacima deste valor, sua carga negativa aumenta com o aumento do valor de pH. Em pH 12, praticamente todo o glifosato está na sua forma trianiônica, sem nenhuma carga positiva.

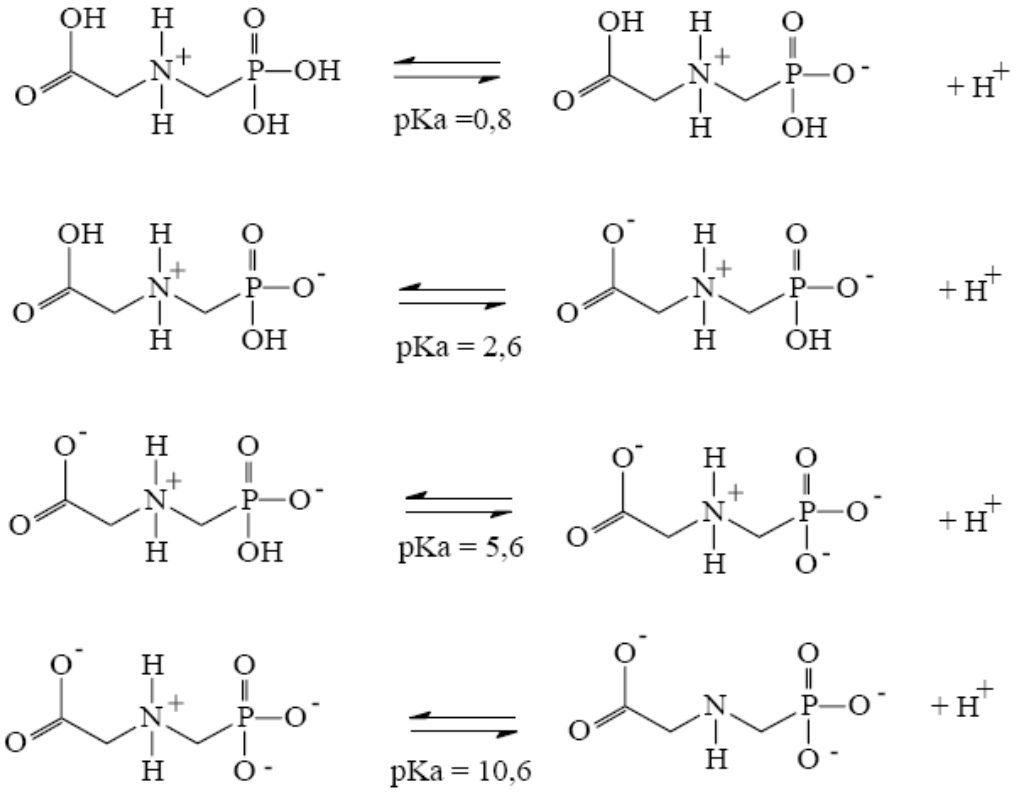



Figura 2 – Equilíbrio e constantes de dissociação do glifosato

Uma característica importante do glifosato é a sua capacidade de ser adsorvido pelas partículas de solo e permanecer inativo até sua completa degradação. O glifosato é rapidamente degradado por microrganismos do solo, sendo que sua meia-vida média (tempo médio necessário para que metade da quantidade aplicada do produto seja degradada) é de 32 dias (GALLI; MONTEZUMA, 20050) A toxicidade aguda deste pesticida é considerada baixa. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), a dose letal 50 ($DL_{50}$) oral do glifosato puro em ratos é de 4.230 mg $kg^{-1}$. Segundo Amarante Júnior et al. (2002), a toxicidade baixa pode ser atribuída à modalidade bioquímica de ação do glifosato em um caminho metabólico nas plantas (chamado mecanismo do ácido shiquímico), similar ao existente em alguns microrganismos, não existindo, entretanto, em animais. No entanto, o glifosato pode impedir a ação de funções enzimáticas nos animais.

A dose diária aceitável (ADI) por massa corpórea deste composto é baixa (0,05 mg $kg^{-1}$. $d^{-1}$) (AMARANTE JÚNIOR et al., 2002). A exposição mais freqüente das pessoas ao glifosato ocorre pelo trabalho (pessoas que usam este herbicida nas suas atividades), ingestão de alimentos contaminados, exposição causada pela deriva e contato com o solo ou águas de consumo e recreação (COX, 1995).

### 2.1.1 Glifosato e a formação de complexos metálicos

O glifosato possui três grupos funcionais que podem formar ligações com metais para formar complexos. Todos os processos de adsorção, fotodegradação e biodegradação dos fosfonatos são modificados pela presença de íons metálicos, devido à formação de complexos solúveis e não solúveis ( BARJA, 2001).

O grupo fosfonato R-$PO(OH)_2$ do composto tem a habilidade de formar complexos metálicos de alta estabilidade. Além do grupo fosfonato, o herbicida possui outros dois grupos funcionais (amino e carboxilato) que podem se coordenar fortemente com íons metálicos, especialmente com os de transição em pH próximo de neutro onde os grupos carboxilato e fosfonato estão desprotonados. (MOTEKAITIS; MARTELL, 1985; SUBRAMANIAN; HOGGARD, 1988; MCBRIDE, 1991; SUNDARAM; SUNDARAM, 1997).

De acordo com Morillo et al. (2000) a ligação do glifosato ao solo pode ser fortemente influenciada pela associação de cátions no solo. Foi observado também que, a adsorção do glifosato pelo solo geralmente diminui com o aumento de pH do sistema, como resultado do aumento das cargas negativas de sua molécula e por conseqüência, maior repulsão entre as cargas negativas do solo e da molécula do herbicida (MORILLO et al., 1997) .

Coutinho e Mazo (2005) em uma revisão sobre a formação de complexos com o herbicida glifosato relatam que o metal mais estudado é o cobre e que estudos com demais metais de transição são escassos. Adicionalmente, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura consideram a interação glifosato metal em solução aquosa, sendo os estudos envolvendo solos bastante escassos

Subramaniam e Hoggard (1988) verificaram que complexos insolúveis de glifosato com os íons ferro, cobre, cálcio e magnésio são formados em pH próximo a

neutralidade, dessa forma, os autores sugerem que esse pode ser um mecanismo de inativação do glifosato em águas contaminadas.

Tsui et al. (2005) mostraram que o glifosato e sua formulação herbicida (Roundup®) podem formar complexos com diferentes metais pesados e assim o herbicida pode controlar a toxicidade e biodisponibilidade de metais pesados para organismos aquáticos, após sua aplicação direta na superfície de águas contaminadas com metais. O resultado da formação do complexo é a perda do efeito herbicida do glifosato e mudança na biodisponibilidade de metais pesados a organismos aquáticos.

Eker (2006) avaliando o efeito do glifosato em plantas de Girassol (*Helianthus annus*) observou reduções significativas nos teores de manganês e de outros elementos em folhas novas e raízes capazes de afetar drasticamente a nutrição mineral de plantas não alvo. Tal fato pode ser possivelmente explicado pela formação de um complexo glifosato-metal capaz de reduzir a absorção foliar do nutriente complexado. Recentemente Coutinho (2008) verificou a formação de complexos estáveis entre o íon $Cu^{2+}$ e o glifosato em solução aquosa, foi demonstrado que o herbicida forma complexos fortes e estáveis com íons Cu(II), e que esta reação de complexação pode ser utilizada para desenvolver metodologias para a análise de glifosato.aquosa.

Morrillo et al. (2002) mostraram que a presença de glifosato influencia a adsorção de cobre no solo, e que solos ricos em óxido de ferro possuem grande adsorção de cobre na ausência de glifosato, sendo que esta adsorção diminui à medida que aumenta a concentração do herbicida.

.

## 2.2 Manganês - propriedades e comportamento no solo

O manganês é um metal amplamente distribuído na crosta terrestre, água e atmosfera, na forma particulada. É o metal de transição mais abundante após o ferro e o titânio. Devido à sua configuração eletrônica, possui várias formas e estados de oxidação e pode formar vários compostos coloridos e paramagnéticos (WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 1981; BARCELOUX, 1999).

Pelo intemperismo os compostos de manganês das rochas são oxidados e reprecipitados, formando minerais secundários. O manganês encontra-se sempre na forma ligada, sendo abundantes óxidos como pirolusita ($MnO_2$), manganita ($Mn_2O_3.H_2O$) e hausmanita ($Mn_3O_4$), além de sulfetos, carbonatos e silicatos. A associação com ferro é comum bem como a formação de complexos com compostos orgânicos do solo (MIYAZAWA et al., 1993).

No solo, suas concentrações dependem das características geotérmicas, das transformações ambientais dos compostos de manganês naturalmente presentes, da atividade de microorganismos e da incorporação pelas plantas (WHO, 1981).

O manganês ocorre em quase todos os tipos de solo, na forma divalente ou tetravalente, nos quais a concentração varia de 40 a 900 mg Mn/kg; dependendo da atividade de mineração, pode-se atingir níveis em torno de 7.000 mg/kg (BORKERT, 1991; RAIJ, 1991; BARCELOUX, 1999).

A disponibilidade de manganês (Mn) no solo como nutriente de plantas e de outros organismos depende de seu estado de oxidação. A forma disponível é a reduzida, $Mn^{2+}$, enquanto a forma oxidada, $Mn^{4+}$, resulta em óxidos insolúveis (MARSCHNER, 1995).

A predominância de cada forma ou o equilíbrio entre elas são governados química e biologicamente. O controle da solubilidade do manganês no solo tem sido atribuído aos óxidos de Mn (KHANNA; MISHA, 1979), aos complexos orgânicos Bremner et al. (1946), Hammes e Berger (1960) e as reações biológicas (MANN; QUASTEL, 1946)

Segundo Ghiorse (1984), a oxidação do Mn é biológica, enquanto a redução pode ser química ou biológica. Assim, a disponibilidade de Mn pode ser determinada pelo equilíbrio das atividades de organismos oxidantes e redutores de manganês.

São inúmeros os fatores que podem afetar a adsorção de manganês no solo. Se os mescanismos de retenção envolvidos forem reações de precipitação-dissolução, adsorção-dessorção ou complexação sofrerão influência do pH, da atividade microbiana, do potencial de oxirredução, da composição química e mineralógica do solo.

## 2.3 Adsorção

As reações de adsorção e dessorção desencadeiam importantes processos químicos nos solos. Elas afetam a quantidade de nutrientes para plantas, bem como a mobilidade de íons metálicos, pesticidas e outros solutos que são retidos ou liberados no solo. A adsorção esta relacionada também com as propriedades eletrostáticas, como floculação e dispersão de partículas em suspensão (STUMM, 1992).

A adsorção pode ser definida como o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Define-se adsorbato o material que se acumula numa interface; adsorvente é a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula; adsorvito é o íon ou molécula em solução que tem o potencial de ser adsorvido (SPOSITO, 1989).

O termo sorção normalmente é empregado para se referir ao processo de retenção em geral, sem distinção entre os processos específicos como por exemplo a adsorção e a precipitação (KOSKINEN; HARPER, 1990; SPARKS, 1995 ;BAROW, 2008)

As reações de sorção ocorrem principalmente na fração argila do solo, sendo que os óxidos de alumínio, ferro e manganês, os grupos funcionais ácidos da matéria orgânica e a caulinita de tamanho pequeno são as superfícies reativas mais representativas em solos com cargas variáveis. Estes componentes apresentam as maiores superfícies específicas e, portanto, mais sítios reativos com a solução do solo.

Existem diversas maneiras de se descrever o fenômeno da adsorção de elementos no solo. A escolha de um método irá depender dos objetivos traçados pela pesquisa e, principalmente, do nível de aprofundamento que se deseja atingir a respeito do fenômeno adsortivo.

### 2.3.1 Interação pH e metais

A principal variável investigada em estudos de adsorção é o pH e isso se deve ao efeito significativo do mesmo sobre a fração do metal adicionado que é adsorvido

(JENNE, 1998). O pH é o principal fator que governa as reações de adsorção de metais por colóides orgânicos e inorgânicos do solo (UREN, 1992).

A adsorção pode consistir em uma troca a baixo pH e/ou baixa concentração do metal ou ser decorrente da precipitação de hidróxido metálico, seguida de dissolução e posterior adsorção na superfície coloidal, em condições de elevados valores de pH e concentração. Um terceiro mecanismo, ainda desconhecido, ocorre a valores de pH e concentrações intermediárias em relação às anteriores. .(TAKAHASHI, 1983). A entrada de um cátion divalente no sítio corresponde à saída de 1 ou 2 íons $H^+$, o que diminui o pH. Muitas das argilas estudadas por Maguirre et al. (1981), apresentaram pouca capacidade adsortiva em pH 4,0. Portanto, quanto menor o pH, menor será a capacidade de retenção de metais. O mesmo autor observou ainda que em pH superior a 6,0, a adsorção do metal pela argila era extremamente elevada

Segundo McBride (1989), a adsorção de metais geralmente torna-se mais específica, à medida que o pH aumenta, e torna-se não-específica, com uma estrutura aberta que mantém a reversibilidade da reação, em pH baixo

A adsorção de metal dependente de pH admite duas classes de sítios: - sítios de troca de íons, ou sítios de adsorção não específicos que trocam cátions do eletrólito suporte fracamente ligados, íons metálicos hidratados, representando complexos de esfera externa - sítios de adsorção específica: sítios hidroxilados de superfícies anfotéricas (Al-OH, Si- OH), os quais hidrolisam. Assim, os íons metálicos ligam-se diretamente aos grupos superficiais -O e -OH e não são facilmente deslocados pelos íons do eletrólito, pois formam complexos de esfera interna (SPOSITO, 1984; SCHINDLER et al., 1987; COWAN et al., 1992; ZACHARA et al., 1993).

Sims e Patrick (1978) e Sims et al. (1979), ao estudarem o efeito do pH na distribuição de alguns micronutrientes nas frações solúveis em água, trocável, orgânica, óxidos de Fe cristalinos, óxidos de Mn, óxidos de Fe não cristalinos e residual, notaram maiores quantidades de Mn extraídas das frações trocável e orgânica, em baixos valores de pH. Chimello (2001), ao estudar a distribuição de Mn nas frações de um Latossolo de textura média, aplicou três doses de material corretivo e observou que com a elevação do pH ocorreu redistribuição do Mn da fração mais solúvel (trocável) para as menos solúveis (óxidos de Fe e Al cristalinos e não-cristalinos).

### 2.3.2 Interação da matéria orgânica com metais

Sabe-se que a matéria orgânica tem efeito direto sobre as características físicas, químicas e biológicas do solo, sendo considerada uma peça fundamental para a manutenção da capacidade produtiva dos solos em qualquer ecossistema terrestre

Em solos altamente intemperizados das regiões tropicais e subtropicais, a matéria orgânica exerce papel importante no fornecimento de nutrientes às culturas, na retenção de cátions, na complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes, na estabilidade da estrutura, na infiltração e retenção de água, na aeração e na atividade e diversidade microbiana (STEVENSON, 1994).

De acordo com Cantarella et al. (1992), os teores de metais no solo aumentam com o aumento da matéria orgânica, sendo os teores máximos encontrados em solos contendo 50 a 150 g $dm^{-3}$ de matéria orgânica. Acima de 150 g $dm^{-3}$ de matéria orgânica há uma tendência de decréscimo até atingir valores mínimos em solos orgânicos. Este decréscimo pode ser explicado pelo fato de compostos minerais serem a fonte primária de micronutrientes no solo e, com o aumento de matéria orgânica, a proporção de metais ligados a esta fração torna-se menor, devido ao decréscimo simultâneo da densidade do solo. Em resumo, a matéria orgânica do solo é um importante reservatório de metais, porém o percentual disponível desses elementos às plantas depende da natureza dos complexos formados, da atividade microbiana, do pH e do potencial de oxirredução, dentre outros.

A matéria orgânica oferece sítios para a troca de cátions, mas a grande afinidade dos metais com a matéria orgânica é devida a ligantes ou grupos que formam complexos ou quelatos com esses metais. Os principais grupos funcionais que tomam parte nas reações são os carboxílicos, fenólicos, alcoólicos, enólicos e alguns tipos de grupos carbonila (STEVENSON, 1991). Sabe-se que a força de ligação dos metais com a matéria orgânica varia desde ligações consideradas fracas, baseadas em atrações eletrostáticas, até ligações fortes caracterizadas pela formação de quelatos (STEVENSON, 1991). Ainda, as diferentes frações da matéria orgânica do solo influenciam a disponibilidade de metais pela formação de quelatos e complexos, além de promoverem a mobilização vertical de quelatos organometálicos solúveis (ROSS,

1994). O fenômeno da quelação no solo afeta a solubilidade dos metais, aumentando, conseqüentemente, a sua mobilidade, tanto por difusão como por fluxo de massa.

Vários fatores contribuem para a estabilidade dos quelatos de metais no solo: o número de anéis formados por uma molécula do agente quelante; o tamanho dos anéis e a natureza dos átomos doadores de elétrons (LEHMAN, 1963). Outros fatores ligados diretamente, ao ambiente onde ocorre a reação, com destaque para o valor de pH, são importantes na estabilidade dos quelatos. Uma vez que o agente quelante é uma base de Lewis, ele reagirá com um ácido de Lewis, formando uma ligação covalente coordenada inclusive com o íon hidrogênio. O íon hidrogênio é capaz de competir com o íon metálico pelo mesmo lugar do quelante nos casos em que a constante de equilíbrio é muito baixa (CAMARGO, 1991). Diversos constituintes orgânicos do solo, como aminoácidos, ácidos mono, di e tricarboxílicos, polifenóis, podem reagir com vários elementos, entretanto, devido à maior porcentagem dos ácidos fúlvicos e húmicos na matéria orgânica do solo, a contribuição deles na complexação dos elementos é maior. As combinações de metal e matéria orgânica insolúvel são associadas aos ácidos húmicos e as combinações de metal e matéria orgânica solúvel em água são associadas aos ácidos fúlvicos (STEVENSON, 1991).

McBride (1994) estudando a complexação de metais pela matéria orgânica sugere que o manganês, quando comparado a outros cátions divalentes apresenta um baixo potencial de complexação, o autor sugere ainda que a complexação do manganês pela matéria orgânica ocorra pela formação de complexos de esfera externa.

De acordo com Cantarella et al. (1992), a fração ativa da matéria orgânica do solo, constituída principalmente por materiais de fácil decomposição, é a maior responsável pela formação de complexos organo-metálicos solúveis. Uma das maneiras pelas quais tais complexos contribuem para o aumento da disponibilidade de micronutrientes para as culturas é pelo efeito de proteção, evitando que sejam insolubilizados, mantendo-os em solução.

Complexos metálicos de baixa solubilidade, formados com frações orgânicas mais estáveis do húmus, pouco contribuem para o fornecimento de micronutrientes às plantas. Em alguns casos, esses complexos causam inclusive a diminuição da disponibilidade dos micronutrientes. Por outro lado, em solos contendo níveis muito

elevadas de metais, a formação desses complexos pode ser benéfica se o complexo reduzir a concentração do elemento a níveis não tóxicos às plantas (CANTARELLA et al., 1992).

Pierangeli et al. (2005) ressaltam a dificuldade de comparação entre resultados dos vários trabalhos existentes na literatura sobre a influência da matéria orgânica na retenção de metais. Isso ocorre porque a matéria orgânica apresenta diversos grupamentos funcionais reativos, responsáveis pela retenção de metais tais como grupos amino; imino; carboxila; fenólico; alcoólico; carbonila e sulfidrila. Ainda segundo os autores, a matéria orgânica com predominância de grupos carboxílicos certamente terá comportamento distinto de uma outra em que prevalecem grupos nitrogenados. Assim, o ideal, seria caracterizar a matéria orgânica do solo antes de se proceder a estudos de adsorção/dessorção.

Shuman (1988) aplicou restos da cultura de trigo, para aumentar o teor de matéria orgânica em oito solos, e verificou aumento na quantidade de Mn nas frações trocável, orgânica e óxidos de Fe não cristalinos e diminuição na fração residual e de óxidos de Fe cristalinos. Estudando o fracionamento de alguns solos da solos dos Estados Unidos, Shuman (1979) verificou maiores quantidades de Mn na fração matéria orgânica de solos argilosos em relação aos solos arenosos. Além disso, observou que ao aplicar Mn, o micronutriente foi encontrado principalmente nas frações trocável e matéria orgânica de solos arenosos.

A adsorção de $Mn^{2+}$ pela matéria orgânica parece ser importante e foi demonstrada pela primeira vez por Heintze e Mann (1947), quando observaram que a extração do manganês era aumentada pelo uso de sais de cobre, zinco ou cobalto. Godo & Reisenauer (1980), por exemplo, encontraram que embora a solubilidade do $Mn^{2+}$ tenha aumentado com a diminuição do pH, a absorção pela raiz diminuiu, sugerindo que os exsudatos radiculares formam complexos com o $Mn^{2+}$ em condições de campo.

Geering et al. (1969) usando métodos espectrofotométrico e polarográfico determinaram que 93% do manganês em solução estava em forma complexada pela matéria orgânica. Apesar da interação do Mn com a matéria orgânica ocorrer de

maneira menos intensa que a do cobre, é possível que tal interação influa na absorção radicular desse elemento pelos vegetais.

Em solos de textura média, submetidos ao sistema de semeadura direta, Moreira et al. (2006) notaram que nas parcelas sem aplicação de Mn, 44,2% do Mn (soma das frações) encontrava-se na forma residual e apenas 15,5% na forma orgânica. Após a aplicação de 48 kg $ha^{-1}$ de Mn, a quantidade de Mn na forma orgânica passou para 51,9 % do Mn total, e apenas 20% ficou na forma residual, demonstrando que a maior parte do Mn estava retido na matéria orgânica do solo.

### 2.3.3 Interação dos óxidos de ferro com os metais

Ocorrendo sob concentrações relevantes nos solos, os óxidos de Fe e Al são de elevada importância para a adsorção e apresentam afinidades distintas quanto à adsorção de metais. Alem do mais, as ligações formadas entre os metais e as superfícies dos óxidos são altamente dependentes de pH (FORBES et al., 1976; BARROW et al., 1981; OKAZAKI et al., 1986; BIBAK, 1994).

A ocorrência dos óxidos de ferro em solos das regiões tropicais se da sob a forma de alguns minerais cristalinos, dentre os quais predominam a goethita e a hematita, e as formas mal cristalizadas como a ferrihidrita (KAMPF; CURI, 2000). Segundo Meurer (2000), a goethita e a hematita podem adsorver especificamente metais na seguinte ordem de preferência: Cu > Pb > Cd > Co > Ni > Mn. Solos com teores semelhantes de óxidos de ferro podem diferir apreciavelmente quanto à capacidade de reter metais, dependendo da natureza desses óxidos (HARTER, 1979). Conforme Silveira et al. (1999), em solos muito intemperizados, com predominância de mineralogia oxídica na fração argila, os óxidos e hidróxidos de Fe e Al, mesmo em baixas concentrações influenciam significativamente a adsorção de metais, devido a acentuada afinidade destes pela superfície reativa dos óxidos.

Em estudos de adsorção de longa duração, foi observado que a adsorção de metais por óxidos de Fe e Al, acontecia em duas etapas: uma rápida, na superfície de troca ou adsorção e outra representada por um processo lento e contínuo de adsorção. A adsorção lenta foi caracterizada como: - substituição por um íon da matriz; - passagem do íon para a fase sólida, através de um processo ativo (cristalização); -

difusão dos íons nos microporos (BACKES et al., 1995; KINNIBURGH; JACKSON, 1981).

Para Silveira e Alleoni (2003) a mineralogia tem implicações na amplitude das cargas elétricas nos solos das regiões tropicais, principalmente nos horizontes subsuperficiais, onde há altos teores de gibsita e de caulinita, além de menores teores de matéria orgânica em relação à camada superficial.

Para Uren et al. (1992), tanto para solos como para caulinita e óxidos de Fe, Al e Mn, a ordem relativa de adsorção é: Cu > Zn > Ni. Os autores sugerem que em solos argilosos os colóides inorgânicos dominam as reações de adsorção, enquanto os colóides orgânicos são dominantes apenas em solos arenosos e turfosos. A caulinita, para Mattigod et al. (1979), normalmente com alta cristalinidade, baixa capacidade de troca de cátions e baixa superfície específica, pouco contribui para a adsorção do níquel no solo. Conforme McBride apud Backes et al. (1995), a menor reversibilidade dos metais adsorvidos em óxidos ocorre porque a quimiossorção está quase sempre envolvida, fazendo com que a energia de ativação para a dessorção seja muito maior que a da adsorção. Dessa maneira, a velocidade de dessorção a temperatura ambiente, se torna mais lenta que a velocidade de adsorção, permitindo a incorporação do metal na matriz oxídica. Pierangeli et al. (2005), destacam a importância de se entender o comportamento adsortivo e dessortivo dos metais em cada ambiente e situação, bem como a padronização dos procedimentos usados nos estudos, pois estes são essenciais para dar suporte às análises de risco e estimativa de formas de ocorrência dos metais.

Em solos com altos teores de óxidos de ferro, Shuman (1985) encontrou maiores quantidades de Mn na fração óxidos de Fe. Borges e Coutinho (2004) estudaram a distribuição de Mn em dois solos, após a aplicação de biossólido. Os autores verificaram que as frações residual, óxidos de Fe e Al cristalinos e não-cristalinos foram as maiores responsáveis pela distribuição de Mn no solo argiloso e no caso do solo arenoso, foram as frações residual e trocável, devido a variação nos teores de óxidos e argila entre os solos estudados. Da mesma forma, Sims (1986) observou predominância de Mn nas frações oxídicas em solos argilosos, ao passo que em solos arenosos, a maior proporção de Mn encontrava-se na fração trocável. Além disso,

observou que a distribuição do micronutriente nas frações foi alterada pelo pH do solo, predominando em pH inferior a 5,2, o Mn na fração trocável, porém, em valores acima deste, o Mn encontrava-se nas frações óxidos e orgânica.

Tazisong et al. (2004) avaliaram a concentração e distribuição de Mn nas frações de diferentes solos e encontraram cerca de 97% do Mn total no solo presente na fração residual. Observaram ainda, correlação significativa entre a matéria orgânica e Mn presente nas frações trocável e orgânica. Apesar de negativas, as correlações foram significativas entre teor de argila e Mn presente nas frações trocável e orgânica, sugerindo que a disponibilidade de Mn deve ser limitada pela quantidade de argila presente no solo. Ma e Uren (1995) observaram maiores concentrações de Mn na fração residual, em solos de textura média e arenosa.

Reações de adsorção entre o $Mn^{2+}$ e minerais de argila ou por óxidos de ferro, de alumínio ou de manganês, parecem ter um papel de menor importância no controle do manganês na solução do solo. Reddy e Perkins (1976), observaram que tanto para ilita quanto para montmorilonita  a fixação do manganês foi maior que para a caulinita e, que em todos os casos houve dependência do do pH e da quantidade de manganês adicionada. Tais autores sugerem mecanismos como precipitação, oxidação a valências maiores, aprisionamento físico ou forte adsorção nos sítios de troca.

Shuman (1977) estudou quatro solos de diferentes mineralogias usando a isoterma de adsorção de Langmuir e constatou que para um mesmo pH a capacidade de adsorção era maior para os solos com textura mais fina e maior teor de matéria orgânica.

## 2.4 Isotermas de adsorção

O termo retenção ou sorção pode e deve ser usado quando o mecanismo de remoção do soluto da solução não é conhecido (SOARES, 2004). Adsorção é o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (SPOSITO, 1989). Esta terminologia deveria ser usada apenas para descrever a formação de complexos do soluto com os sítios de superfície, porém este termo é utilizado freqüentemente para descrever a remoção do soluto da solução independentemente do mecanismo ocorrido (BUCHTER et al., 1989). Segundo

Ford et al. (2001), o termo adsorção pode ser empregado principalmente quando não se conhece o mecanismo de interação entre um íon e uma superfície sólida. A adsorção é considerada o mais importante processo regulador da concentração de metais na solução do solo. As reações de adsorção-dessorção de metais nas superfícies dos constituintes coloidais do solo são consideradas responsáveis pela concentração na solução do solo e conseqüentemente pela disponibilidade às plantas (SWIFT; McLAREN, 1991).

Isotermas de adsorção são amplamente utilizadas para caracterizar a retenção de elementos químicos no solo (SPOSITO, 1989; HINZ, 2001).Dentre as vantagens em se utilizar tal técnica está a conveniência de representar a relação entre a concentração de metais dissolvidos e adsorvidos no solo (MESQUITA; SILVA, 2002), especialmente se outras variáveis como pH, força iônica, temperatura e pressão são controladas (SPOSITO, 1989). Além disso, com as isotermas é possível obterem-se maiores informações a respeito da natureza dos processos de adsorção (CUNHA et al., 1994)

Giles et al. (1974) classificaram as isotermas de adsorção com base nas suas inclinações iniciais e curvaturas, distinguindo-as em quatro classes, de acordo com determinadas características: *H* para alta afinidade; *L* para Langmuir; *C* para fracionamento constante e *S* para aquelas com formato sigmoidal.

As reações de adsorção podem ser descritas por diversos modelos empíricos (GOLDBERG, 1992, 1995). Estes modelos, apesar de serem simplesmente relações numéricas usadas para o ajuste de curvas de dados, são os mais utilizados em Ciência do Solo (SPOSITO, 1989; CAMARGO et al., 2001). Entre os modelos utilizados para descrever adsorção, a equação de Freundlich é a que vem sendo empregada há mais tempo, tendo sido primeiramente utilizada por Russel e Prescott (1916).

A equação de Freundlich representa uma situação quantitativa, em que a adsorção do soluto aumenta indefinidamente com o aumento da concentração. Isto ocorre quando multicamadas são formadas e também devido aos sítios de adsorção heterogêneos que estão envolvidos (STEVENSON, 1982). De acordo com Barrow (1978) embora a equação de Freundlich possa ser utilizada para descrever o fenômeno de adsorção, ela pode apresentar limitações devido à dificuldade de se quantificar o teor de íons e/ou moléculas adsorvidas no solo. Embora utilizada há mais de três

décadas (OLSEN; ATANABE, 1957), ela tem sido criticada pelo seu aspecto empírico e por não se basear em modelo físico (GUNARY, 1970; BARROW, 1978).

Chen et al. (1999) questionam a utilização do parâmetro da equação de Freundlich associado à capacidade de adsorção apresentada pela fase sólida em virtude de problemas de comparação de unidades. Segundo esses autores, considerando-se que a equação de Freundlich é dada por $q = k.c^{1/n}$, em que *k* e *n* são parâmetros ajustáveis, q é a quantidade adsorvida e c a concentração do íon na solução de equilíbrio, pode-se notar que a unidade do parâmetro *k* dependerá do valor do parâmetro *n*, o qual é adimensional.

Com base nessas considerações, verifica-se que a utilização do parâmetro *k* da equação de Freundlich para a comparação de capacidades adsortivas de diferentes adsorventes para um mesmo íon é, ao menos a rigor, inválida, considerando-se que , na maioria dos ajustamentos, o valor do parâmetro n é diferente de 1. Vários trabalhos tem utilizados a constante universalizada de Freundlich de maneira que em todos esses trabalhos o parâmetro n foi diferente da unidade (HASSET et al., 1981; COMFORT et al., 1995; MARCHI, 2001)

Com o objetivo de explorar a utilidade do parâmetro k para fins comparativos, Chen et al. (1999) propuseram o uso de uma variável uniformizadora $K_u$ calculada por meio da expressão $k_u = k / c^{(n-1/n)}$ . Desse modo, as comparações podem ser feitas a partir de valores de $k_u$ calculados para um valor comum de concentração de equilíbrio, dentro do conjunto de isotermas a ser avaliado. Deve-se ressaltar ainda que, com esse procedimento, todos os valores a serem utilizados nas comparações e/ou estudos de correlação apresentarão a mesma unidade.

## 2.5 Especiação com Visual MINTEQ

Especiação química pode ser definida como um processo de identificação e quantificação das diferentes espécies, formas ou fases de um elemento presentes em um material (LIMA et. al., 2001). Segundo Rodella (2006) a especiação pode ser feita por diferentes métodos analíticos, que podem ser caros e trabalhosos

Uma alternativa bastante utilizada é a estimativa da concentração das espécies dos metais por meio de cálculos de equilíbrio químico implementados em programas de computador. Estes programas são modelos de especiação iônica que se baseiam nas concentrações totais dos principais elementos presentes na solução do solo e nos valores das constantes de estabilidade dos complexos fornecidos pela literatura (SPOSITO; MATTIGOD, 1980).

Outra opção está na especiação de metais em solução usando cálculos termodinâmicos por meio de programas como o Visual MINTEQ e o GEOCHEM. Nesse caso, cálculos são realizados a partir de concentrações totais do metal de interesse e de outros metais ligantes, supondo-se que as soluções possuem composição conhecida, o que está longe da realidade. Além disso, várias interações com componentes do solo são desprezadas na tentativa de simplificar os cálculos.

A limitação básica dos modelos de especiação deve-se ao fato de sua utilização depender da validade das constantes de estabilidade inseridas nos seus bancos de dados. Além da falta de informação sobre valores confiáveis de constantes para complexos entre metais e substâncias orgânicas as reações de complexação entre estes ainda são pouco compreendidas.

# 3 MATERIAL E MÉTODOS

## 3.1 Coleta e preparo do solo

As amostras de solos utilizadas foram de um Latossolo Vermelho (LE) e de um Neossolo Quartzarênico (RQ),localizadas no município de Piracicaba, SP e coletadas na profundidade de 0-20 cm. Estas classes de solos foram escolhidas por serem contrastantes com relação às suas características químicas, físicas e mineralógicas.

Como os estudos de adsorção normalmente presumem que o elemento de interesse não esteja inicialmente presente no solo em quantidades elevadas, as amostras foram coletadas em áreas adjacentes a matas nativas, o que minimiza a possibilidade de escolha de áreas que tenham sofrido efeito antrópico (SINGH; STEINNES, 1994).

Após a coleta, as amostras de solos foram secas ao ar, passadas em peneira de malha de 2 mm, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA).

## 3.2 Análises físico-químicas e mineralógicas do solo

### 3.2.1 – Análises físicas

A caracterização granulométrica dos solos, foi realizada nos laboratórios do Departamento de Ciência do Solo e no Núcleo de Pesquisa em Geologia (NUPEGEL) da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” **-** ESALQ/USP.

A granulometria foi avaliada, após dispersão química, empregando-se o método do densímetro (EMBRAPA, 1997). Foram tomados 20 g de terra e adicionados 100 mL da solução dispersante, preparada a partir da dissolução de 20 g de hidróxido e sódio em 5 L de água destilada e posterior adição de 50 g de hexametafosfato de sódio. Em seguida, a suspensão (solo + dispersante) foi agitada por 16 h em agitador rotatório a 30 rpm. Transferiu-se a suspensão para uma proveta, completando o volume com água destilada até atingir 1L. Com um agitador manual, a amostra foi agitada por 40 segundos. Ao término dessa agitação, introduziu-se o densímetro na suspensão, realizando a primeira leitura, correspondente às frações argila + silte. Após 2 h, realizou-se a segunda leitura, correspondente à fração argila. A areia total foi fracionada em conjunto de peneiras, obtendo-se a areia muito grossa, areia grossa, areia média, areia fina e areia muito fina

### 3.2.2 Análises químicas

Para a caracterização química, foram utilizadas as metodologias propostas em Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997). As análises realizadas foram:

- pH em água (pH $H_2O$), $CaCl_2$ 0,01 mol $L^{-1}$ (pH $CaCl_2$) e KCl 1 mol $L^{-1}$ (pH KCl), com relação solo solução1:2,5 (m/v). A partir dos valores obtidos, calculou-se o índice Δ pH dado por $\Delta pH = pH\ KCl - pH\ H_2O$

- Acidez potencial (H+Al): extração do H+Al pelo acetato de cálcio (CaOAc 0,5 mol $L^{-1}$) a pH 7;

- Al trocável: extração com solução de KCl 1mol $L^{-1}$ e titulação com NaOH 0,05 mol $L^{-1}$, em presença de azul de bromotimol.

- Cátions trocáveis (K, Ca, Mg): extração dos elementos com resina trocadora de íons e quantificação por meio de espectrofotometriasde absorção (Ca e Mg) e de emissão (K) atômicas. A partir dos resultados obtidos, calcularam-se:

a) Soma de bases (SB) = $Ca^{+}$ $Mg^{+}$ K
b) CTC efetiva (CTCe) = SB + Al;
c) CTC total (CTCt) = SB + H+Al;
d) Saturação por bases (V%) = (SB/CTC total)*100;
e) Saturação por alumínio (m%) = (Al*100)/CTC efetiva.

Carbono orgânico: oxidação da matéria orgânica com solução de dicromato de potássio em presença ácido sulfúrico e titulação do excesso dicromato com sulfato ferroso amonialcal.

- Fósforo (P): extração dos teores disponíveis de P pela resina trocadora de íons e quantificação por espectrofotometria de absorção molecular.

Os teores de Mn disponível foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica após extrações com as soluções de DTPA (LINDSAY; NORVELL, 1978) e Mehlich-1 como descrito por Cox (1968).

### 3.2.3 Análises complementares

A solubilização de subamostras de TFSA com $H_2SO_4$ 9 mol $L^{-1}$ à quente permitiu a extração e quantificação dos teores de Fe, Al, Mn e Ti vinculados a minerais secundários do solo . A determinação do teor de silício foi efetuada por meio de espectrofotmetria de absorção molecular após a solubilização com NaOH 30% (m/v) à quente do Si derivado do ataque sulfúrico ( EMBRAPA, 1997). À partir dos resultados analíticos foram calculados os índices de intemperismo Ki e Kr , dados, respectivamente, por:

$$K_i = 1{,}7 \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \quad (1)$$

$$K_r = 1{,}7 \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + 0{,}64Fe_2O_3} \quad (2)$$

em que $SiO_2$, $Al_2O_3$ e $Fe_2O_3$ correspondem, respectivamente, aos teores de Si, Al e Fe ( g $kg^{-1}$) expressos sob a forma de óxidos.

## 3.3 Determinação da faixa de concentrações de manganês das soluções utilizadas no estudo de adsorção

Para verificar a faixa ideal de concentração de manganês a ser utilizada no processo de adsorção foram testadas várias concentrações de manganês na forma de sulfato de manganês ($MnSO_4$). Para o Latossolo foram testadas as seguintes concentrações 0; 13; 26; 39; 65; 91; 117 ; 143; 182; 221e 260 mg $L^{-1}$ de manganês .Para o Neossolo as doses utilizadas foram 0 ;7,5;15 ;22,5 ;37,5; 52,5; 67,5

82,5;105;127,5 e 150 mg $L^{-1}$ de Mn.As soluções foram preparadas em $CaCl_2$ 0,01 mol $L^{-1}$ à fim de minimizar a variação da força iônica .

**3.4 Determinação das doses de glifosato e EDTA nos estudos de adsorção.**

As doses foram padronizadas em termos de concentração molar, eliminando assim o efeito de massa entre os compostos, possibilitando um estudo mais detalhado do fenômeno da adsorção. Para o glifosato foi utilizada uma concentração molar de 0,0006 mol $L^{-1}$ , valor duas vezes superior a dose recomendada de campo 0,48 mg $L^{-1}$ e campo (ANDREI, 2005) A concentração de EDTA utilizada foi equivalente ao glifosato .Esses valores foram calculados previamente com base nas concentrações de manganês utilizadas de maneira a favorecer a complexação desse compostos com o manganês livre na solução. Todas as soluções foram preparadas em $CaCl_2$ 0,01 mol $L^{-1}$ a fim de minimizar a variação da força iônica.

**3.5 Ensaios de adsorção com manganês, glifosato e EDTA**

Objetivando avaliar o comportamento adsortivo do manganês nos solos a serem estudados, a saber, Latossolo Vermelho (LE) e Neossolo Quartzarênico ( RQ ), diversos ensaios de adsorção foram conduzidos com o glifosato e EDTA devido a suas propriedades complexantes. A utilização do EDTA foi escolhida uma vez que a adição de um ligante orgânico, com uma constante de estabilidade termodinâmica maior que a do complexo Mn-glifosato, pode causar o seqüestro do metal pelo complexante. Segundo Miyazawa (1993) a constante de estabilidade termodinâmica (log K) do Mn-EDTA é 14,04, valor superior a constante Mn-Gly de 5,50. Dessa maneira é esperado que o EDTA seqüestre o Mn dos principais ligantes presente no solo.

Os tratamentos utilizados nos ensaios de sorção foram:

- Manganês;
- Manganês x Glifosato;
- Manganês x Glifosato x EDTA;

Nas amostras com os tratamentos descritos anteriormente foram realizadas os ensaios de sorção pelo método *batch*. Para isso foram pesados, em triplicata, 2g de terra (base seca) em tubos de centrífuga com capacidade de 35 mL e adicionados 20 mL de solução contendo diferentes concentrações de manganês ( relação 1:10)

As misturas foram agitadas horizontalmente durante 24 horas a 180 ocilações por minuto em mesa agitadora . Após este período, os frascos foram centrifugados a 5.000 rpm por 10 minutos. Terminada a centrifugação, os sobrenadantes foram filtrados e as soluções obtidas analisadas quanto às concentrações de Mn por espectrofotometria de absorção atômica.

A partir da diferença entre as quantidades iniciais de manganês nas soluções aplicadas e suas quantidades remanescentes na solução de equilíbrio, foram calculadas as quantidades adsorvidas (q) do referido cátion. Os resultados experimentais de adsorção foram utilizados para ajuste da equação de Freundlich, dada por:

$$q = kc^{1/n} \qquad (4)$$

em que:

q = quantidade adsorvida de manganês, mg $kg^{-1}$

k = constante, ($mg^{1-1/n}$ $kg^{-1}$ $L^{1/n}$)

c = concentração de manganês na solução de equilíbrio, mg $L^{-1}$

n = constante, adimensional.

A estimativa dos parâmetros *k* e *n* da equação (4) foi realizada por meio de análise de regressão não-linear utilizando-se o software Statistical Analysis System – SAS®- versão 6.11..

À partir dos valores estimados para os parâmetros *k* e *n* da equação de Freundlich, foi calculada a variável $k_u$ proposta por Chen et al. (1999) visando-se à obtenção de um índice de adsorção de manganês que, ao contrário da constante k, apresentasse unidade independente do valor do parâmetro n. A variável $k_u$ foi calculada utilizando-se a seguinte equação ( Equação 5)

$$k_U = k / c^{(n-1/n)} \quad (5)$$

em que :

$k_u$ = variável uniformizadora, L $kg^{-1}$;

k= constante, ($mg^{1-1/n}$ $kg^{-1}$ $L^{1/n}$)

c = concentração do íon na solução de equilíbrio, mg $L^{-1}$;

n = constante, adimensional.

### 3.6 Especiações químicas das soluções utilizadas nos estudos de adsorção

As especiações químicas das soluções utilizadas nos estudos de adsorção foram realizadas com o software Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 2009). Para tanto foi necessária a adição das constantes de formação dos complexos de Mn com o glifosato uma vez que tais constantes não são contempladas no banco de dados original do programa. A adição das constantes foi feita utilizando a base de dados NIST 46 versão 7.0 (National Institute of Standards and Technology)

#### 3.6.1 Adição de componentes

A adição do glifosato (componente) na base de dados do MinteQ foi feita com inclusão do composto no arquivo comp.mdb (c: arquivos de programas/vminteq/comp). Os dados foram adicionados da seguinte maneira:

*192, "GLY$^{-3}$",-3,0,0,166*

em que os três primeiros dígitos significam que é um componente , entre aspas o composto adicionado, neste caso o glifosato com os grupamentos ácidos totalmente desprotonados, -3 a carga do composto, os números seguintes se referem as constantes de Debye-Huckell e a massa molar do composto.,respectivamente.

Após a inclusão do componente as espécies desejadas foram incluídas no Visual MINTEQ com seus respectivos valores de log K. Os compostos adicionados estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Constantes de estabilidade para o glifosato

| Cátion | Espécie | Reação | *log K* | Complexo |
|---|---|---|---|---|
| $H^+$ | Glifosato | $L^*$ + H | 10,14 | $HGly^{-2}$ |
| | | L+2H | 5,46 | $H_2Gly^{-1}$ |
| | | L+3H | 2,34 | $H_3Gly$ |
| $Mn^{2+}$ | Glifosato | $M^{**}$ + L | 5,50 | $Mn(Gly)^-$ |
| | | M +2L | 7,80 | $Mn(Gly)_2^{-4}$ |
| | | ML+H | 6,83 | MnH(Gly) |

$^*$ L :espécie totalmete desprotonada $M^{**}$ : metal

### 3.7 Delineamento experimental e análise dos dados

O delineamento experimental adotado foi o inteiramente casualizado. Todas as análises foram realizadas utilizando-se o software Statistical Analysis System - SAS® - versão 6.11.

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 Caracterização das amostras de solo

Os resultados das análises granulométricas e químicas dos solos são apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2 - Caracterização física das amostras do Latossolo Vermelho (LV) 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 3 – Caracterização química das amostras do Latossolo Vermelho (LV) e do Neossolo Quartzarênico (RQ)

| Solo | LE | RQ |
|---|---|---|
| $pH_{H2O}$ | 4,26 | 4,32 |
| $pH_{KCl}$ | 3,77 | 3,85 |
| ΔpH | -0,49 | -0,47 |
| | mg $dm^{-3}$ | |
| P | 4,20 | 3,70 |
| | mmolc $dm^{-3}$ | |
| $K^+$ | 2,07 | 0,84 |
| $Ca^{2+}$ | 1,00 | 1,00 |
| $Mg^{2+}$ | 2,00 | 1,00 |
| $Al^{3+}$ | 21,80 | 7,10 |
| S(1) | 5,07 | 2,84 |
| t(2) | 26,87 | 9,94 |
| T(3) | 140,07 | 50,44 |
| H+Al | 135,00 | 47,60 |
| | % | |
| V(4) | 3,62 | 5,63 |
| m(5) | 81,13 | 71,43 |
| | g $kg^{-1}$ | |
| CO(6) | 23,30 | 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.

Conforme a composição mineralógica do solo, este pode apresentar, simultaneamente, cargas elétricas positivas e cargas elétricas negativas (MEURER, 2000). Segundo o mesmo autor, solos que apresentam cargas elétricas dependentes de pH, permitem avaliar o predomínio de cargas positivas ou negativas através do índice ΔpH. Quando o valor de ΔpH for positivo, então, a carga líquida na superfície será positiva; logo, quando o ΔpH for negativo, a carga líquida das partículas será negativo Os valores de ΔpH determinados nos dois solos indicam balanço de carga negativa, o que favorece a adsorção de cátions metálicos ao solo. Isto se deve principalmente a presença de matéria orgânica na camada superficial do solo. A matéria orgânica pode

se ligar aos argilominerais presentes no solo, como a caulinita e os óxidos de ferro, diminuindo as cargas positivas, resultando num aumento das cargas negativas.

Os teores iniciais de manganês disponivel nos solos estudados foram determinados. Para o DTPA os valores para o Latossolo e Neossolo foram de 26 e 30 mg $kg^{-1}$, respectivamente. Para a extração com Mehlich 1 os valores foram de 78 e 65 mg $kg^{-1}$ . Observa-se que o Mn contido nos solos foi sensível às variações do pH das soluções extratoras. O quelato DTPA-Mn é muito estável em pH 7,0 (NORVELL, 1991). Por outro lado, as soluções com caráter mais ácido (Melihch 1) têm capacidade de abaixar o pH e solubilizar o Mn, o que não ocorre com o DTPA de reação alcalina (ABREU, 1996). Desse modo, a acidez das soluções extratoras prevaleceu na solubilização do Mn sobre a capacidade de quelação do DTPA.

Segundo Borkert (1991), as soluções ácidas extraem mais Mn do que as alcalinas, salinas ou de complexos orgânicos. Outros autores também observaram maior extração pelas soluções ácidas (ABREU et al., 1996, 2004; PEREIRA et al., 2001; ANJOS; MATTIAZZO, 2001; MOREIRA et al., 2006). Os extratores ácidos extraem os metais, principalmente, pela dissolução dos minerais de argila, sendo a quantidade dependente da concentração do ácido, do tempo de extração e da relação solo/solução. As soluções quelantes combinam-se com o íon metálico em solução formando complexos solúveis, diminuindo a sua atividade iônica na solução do solo. Em conseqüência, os íons dessorvem da superfície do solo ou da fase sólida para restabelecer o equilíbrio das formas iônicas na solução (ABREU et al., 2002).

Os teores dos óxidos de ferro, alumínio, titânio e manganês e os valores de Ki e Kr estão relacionados na tabela 4

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

| **Solo** | **$SiO_2$** | **$Al_2O_3$** | **$Fe_2O_3$** | **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 |

O índice Ki das amostras indica que os solos utilizados encontram-se em estágio avançado de intemperização, sendo este potencialmente desprovido de materiais primários ou secundários menos resistentes ao intemperismo. Os valores do índice Kr maiores que 0,75 indicam que os solo estudados são cauliníticos (EMBRAPA, 1999).

## 4.2 - Determinação da faixa de concentrações de manganês nas soluções empregadas nos estudos de adsorção

Procurou-se determinar a faixa de concentração de manganês adequada para condução dos ensaios de adsorção. A definição das concentrações de manganês foi realizada de maneira semelhante a proposta por Alvarez et al. (2000).

Para o Latossolo foram testadas as seguintes concentrações 0; 13; 26; 39; 65; 91; 117 ; 143; 182; 221e 260 mg $L^{-1}$ de manganês na forma de sulfato de manganês. Para o Neossolo as doses utilizadas foram 0 ;7,5; 15 ; 22,5 ; 37,5; 52,5; 67,5 ; 82,5; 105; 127,5 e 150 mg $L^{-1}$ de Mn.

A diferença observada entre os valores obtidos no estudo de adsorção, sugere que o manganês possa estar ligado aos colóides orgânicos e inorgânicos do solo sob duas ou mais formas distintas. Essa divisão no processo de adsorção é baseada na hipótese de que cada porção surge de diferentes tipos de sítios de adsorção na superfície adsorvente (HARTER; SMITH, 1981), ou seja, o processo de adsorção de manganês ocorre, provavelmente, em dois estágios, com a saturação dos diferentes tipos de sítios de adsorção Para este estudo a adsorção de manganês apresentou um comportamento semelhante nas concentrações de 0 a 70 mg $L^{-1}$ de manganês, tanto para o Latossolo Vermelho , quanto para o Neossolo Quartzarênico. (Figura 3)

Dessa maneira as concentrações utilizadas nos ensaios de adsorção foram 0; 10,5; 21; 31,5; 42; 59,5 e 70 mg $L^{-1}$ de manganês

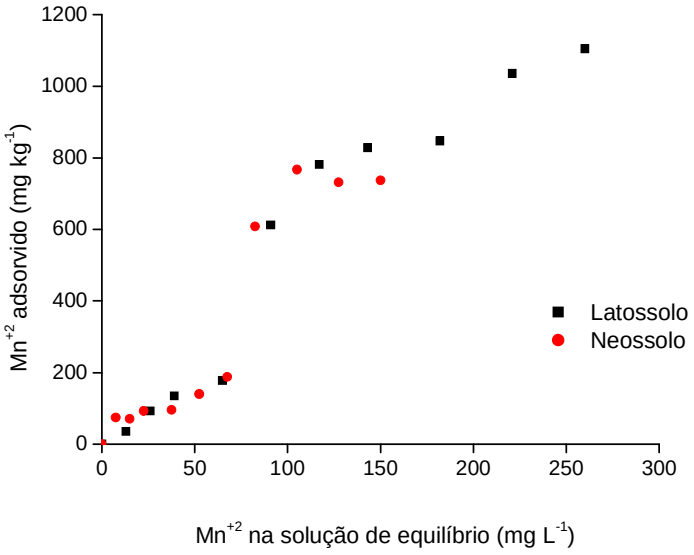



Figura 3 - Avaliação da faixa de concentração de manganês para o estudo de adsorção em Neossolo Quartzarênico) e Latossolo Vermelho

### 4.3 Isotermas de adsorção

Os resultados referentes à adsorção do manganês e as interações com o glifosato e o EDTA estão expressos nas Figuras 4 a 10.

#### 4.3.1 Adsorção de manganês

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos no presente trabalho foi a isoterma de Freundlich. Esse modelo não permite estimar a adsorção máxima, mas os valores mais elevados de adsorção obtidos no presente estudo foram de 182 mg $kg^{-1}$ para o Latossolo enquanto que para o Neossolo Quartzarênico foi de 162 mg $kg^{-1}$ (Figuras 4 e 5).

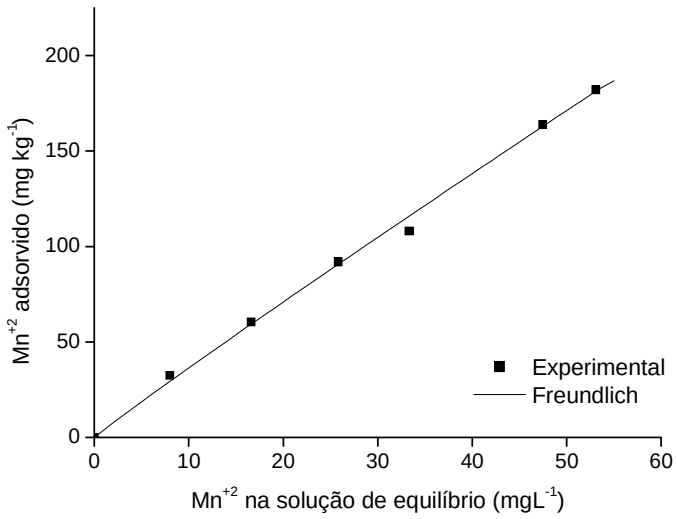



Figura 4 – Isoterma de adsorção de manganês para Latossolo Vermelho

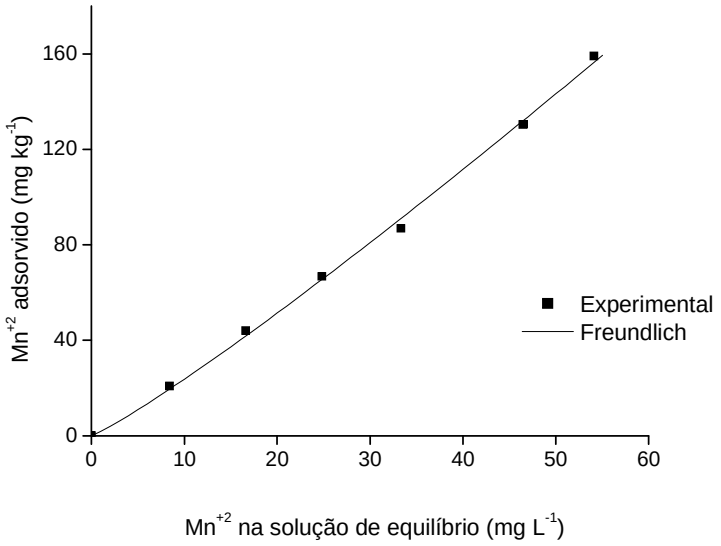



Figura 5 – Isoterma de adsorção de manganês para Neossolo Quartzarênico

A capacidade de adsorção de manganês pelo LV foi maior provavelmente por este apresentar maior teor de argila e de óxidos de ferro (Tabelas 1, 2 e 4 ), o que representa um diferencial em termos de cargas e retenção de metais no solo em

relação ao Neossolo . Portanto, esse resultado era esperado, visto que solos com maior teor de argila apresentam maior potencial de troca catiônica e a presença de óxidos de Fe e de Al, resultam em maior adsorção de metais (ALLOWAY, 1995; HAYES; TRAINA, 1998).

A fração orgânica do solo tambem pode ter contribuido uma vez que esta apresenta propriedades adsortivas. Ela tem uma afinidade muito grande pelos cátions e normalmente se correlaciona com a quantidade desses no solo (HODGSON, 1963). A matéria orgânica oferece sítios para a troca de cátions, mas sua grande afinidade com os metais é devida a ligantes ou grupos que formam quelatos ou complexos com esses metais. O Mn retido pela matéria orgânica pode estar associado aos grupos funcionais da mesma, na forma de complexos de esfera externa e interna. No caso dos complexos de esfera externa, o Mn é adsorvido apenas por atração eletrostática (LAKATOS et al., 1977), permanecendo solvatado às moléculas de água, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (NOVOTNY, 2002). Esse tipo de interação é relativamente fraca e o metal complexado pode ser facilmente trocado por outros cátions não-específicos (EVANGELOU; MARSI, 2001) e encontra-se disponível às plantas (CANELLAS et al., 1999). Quando as moléculas de água, que solvatam o cátion são trocadas pelos grupamentos funcionais da matéria orgânica, e o cátion passa a se coordenar diretamente aos grupos funcionais, por meio de ligações covalentes mais fortes que aquelas existentes entre o Mn e as moléculas de $H_2O$ no íon $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, é formado um complexo chamado esfera interna (CANELLAS et al., 1999). Nesses complexos, forma-se um quelato em que o ligante precisa ter, no mínimo, dois centros doadores de elétrons, capazes de se ligar ao mesmo íon metálico, formando-se um anel ou pinça denominada quelato (EVANGELOU; MARSI, 2001). Os principais grupos funcionais envolvidos na quelatilização seriam o carboxílico, as hidroxilas fenólicas e alcoólica, a carbonila e a metoxila (SCHNITZER; KHAN, 1978; NOVOTNY, 2002). Desses grupos, o carboxílico é o mais importante (EVANGELOU; MARSI, 2001).

### 4.3.2 Adsorção de manganês na presença de glifosato

As isotermas de adsorção de manganês na presença do herbicida glifosato para os solos estudados são mostradas nas figuras 6 e 7.

A adsorção de Mn pelos solos estudados diminuiu consideravelmente com a adição do glifosato . A adsorção do manganês no último ponto da isoterma pelo LV foi de 66 mg $kg^{-1}$, valor 63% inferior quando comparado ao ensaio com ausência do herbicida. Para o RQ observou-se para o último ponto da isoterma uma redução ainda mais significativa, sendo a quantidade retida pelo solo de apenas 34 mg $kg^{-1}$, valor que representa uma redução de 79% na adsorção. O pH de equilíbrio é um dos fatores responsáveis pela redução da adsorção de manganês na presença do glifosato devido ao fato da solução do herbicida apresentar valor de pH em torno de 3.

Buchter et al. 1989 verificaram que entre as propriedades do solo o pH é o parâmetro que mais influencia a partição do metal entre o solo e a solução solo, ou seja, na adsorção e dessorção do metal. Quando o pH diminui, a carga superficial da partícula sólida é aumentada positivamente devido a competição do metal com os íons hidrogênio pelos sítios de troca, conseqüentemente, a adsorção dos metais é desfavorável nesta região do pH (GRASSI et al., 2000).

O mesmo comportamento foi observado por Morillo (2002),estudando a influência do glifosato na adsorção de cobre em três solos distintos. A fim de saber se o pH foi a única variável determinante na adsorção de Cu na presença do glifosato o mesmo autor conduziu estudos de adsorção com o Cu livre em diferentes valores de pH. Os resultados mostraram que fatores diferente do pH estavam atuando na adsorção de cobre. O autor sugeriu que a redução na adsorção do metal foi possivelmente devida à formação do complexo Cu(II)-glifosato ($CuL^-$ e CuHL), ou devido à superfície carregada do glifosato estar obstruindo a adsorção interlamelar de Cu(II).

Vários trabalhos tem relatado a formação de complexos entre glifosato e diversos metais ($Ca^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Al^{3+}$, $Co^{3+}$, $Fe^{3+}$) principalmente em solução aquosa. Subramaniam e Hoggard observaram que, em pH 7,0, diversos metais ($Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$) formavam compostos insolúveis com o glifosato e os espectros infravermelhos destes compostos mostravam que os grupos fosfato, amino e carboxílico estavam envolvidos. Por outro lado, Barja et al.,2001 estudando a formação de complexos entre glifosato e diversos metais ($Fe^{3+}$, $Al^{3+}$ e $Co^{3+}$), observaram que no estado sólido somente o grupo fosfato se liga aos metais e em solução o grupo carboxílico também participa. Sheals et al. (2001). e Undabeytia et al. (2002) estudaram

a formação de complexos de $Cu^{2+}$ com glifosato em diversos valores de pH. Segundo estes autores o glifosato forma complexo com o $Cu^{2+}$ do tipo 1:1 e todos os grupos do glifosato estão envolvidos.

Do ponto de vista prático, a aplicação de glifosato não tem contribuído para a deficiência de manganês no solo, contradizendo o relato de alguns pesquisadores. Segundo Cakmak, (2007), em regiões com uso extensivo de glifosato , tem sido observado o aumento do uso de fertilizantes foliares com micronutrientes, bem como sintomas de deficiências dos mesmo , principalmente de ferro e manganês, possivelmente pela formação de complexos pouco solúveis com estes cátions.

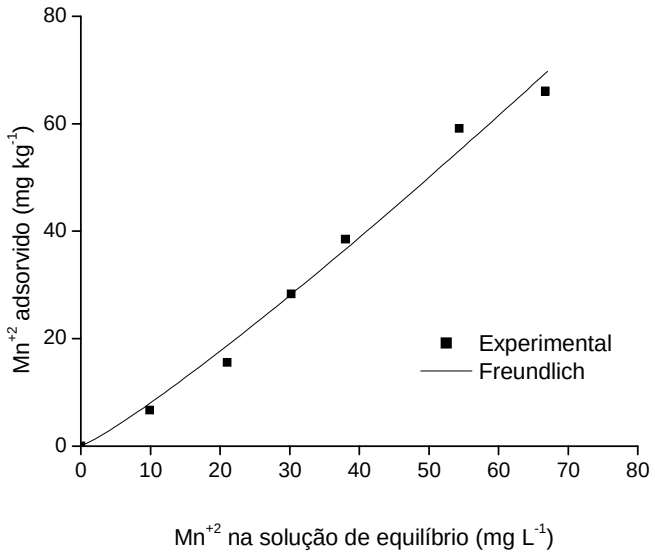



Figura 6 – Isoterma de adsorção de manganês na presença de glifosato para Latossolo Vermelho (LV)

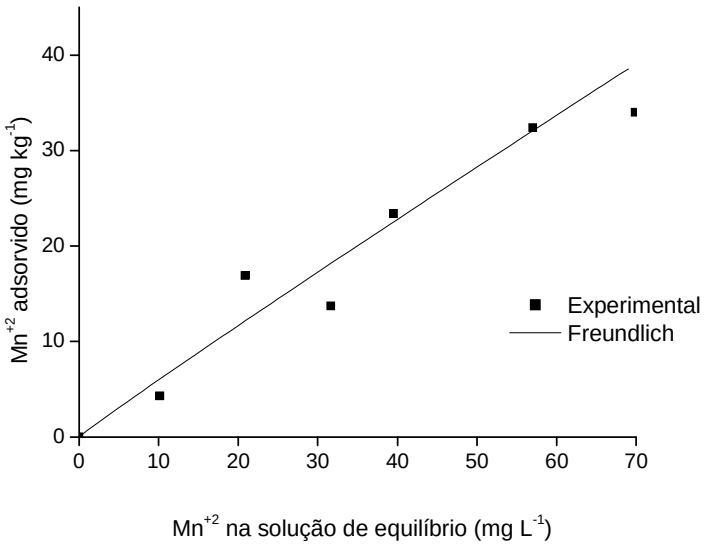
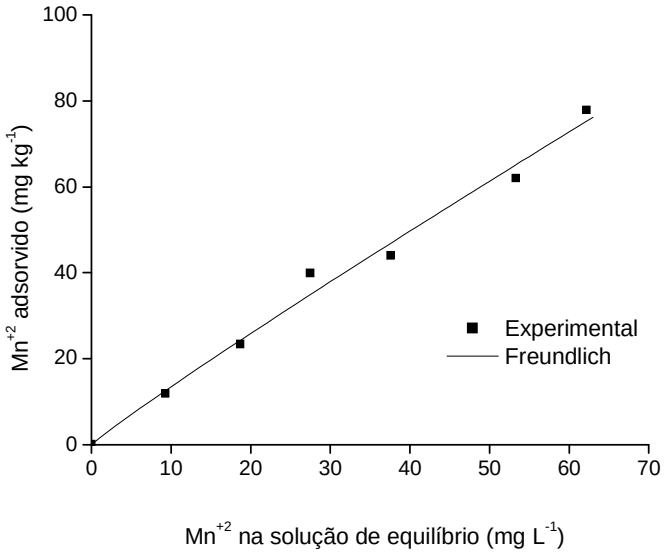



Figura 7 – Isoterma de adsorção de manganês na presença de glifosato para Neossolo Quartzarênico (RQ)

### 4.3.3 Adsorção de manganês na presença glifosato e EDTA

A adsorção de manganês na presença de glifosato e EDTA apresentou valores inferiores ao ensaio com ausência desses compostos. Para o Latossolo a adsorção reduziu em 57 % ( 77 mg $kg^{-1}$ de Mn adsorvido) enquanto que para o Neossolo a redução foi de 69 % ( 69 mg $kg^{-1}$ de Mn adsorvido) ( Figuras 8 e 9 ). Houve um pequeno aumento na adsorção do metal quando comparado ao ensaio contendo glifosato. A presença do EDTA pode ter provocado a liberação de sítios de ligação nos colóides do solo devido a capacidade extratora do composto. Alguns autores têm sugerido a utilização de agentes quelantes que, segundo Shen et al. (2002), podem dessorver o metal da matriz do solo para formar complexo solúvel, na solução do solo. A formação do complexo metálico é muito estável e, normalmente, não libera o íon metálico para a forma livre, a menos que haja uma queda significativa no pH do solo (KHAN et al., 2000). Por isso, a formação do complexo quelato/metal previne a precipitação e a adsorção do metal e mantém sua disponibilidade para as plantas (GARBISU; ALCORTA, 2001)

No entanto Chen et. al. (2001) estudando o processo de adsorção e dessorção de cádmio em solo vermelho na presença de EDTA mostraram que na presença do complexante a adsorção aumentou em meio ácido.




.

Figura 8 – Isoterma de adsorção de manganês na presença de glifosato e EDTA para Latossolo Vermelho

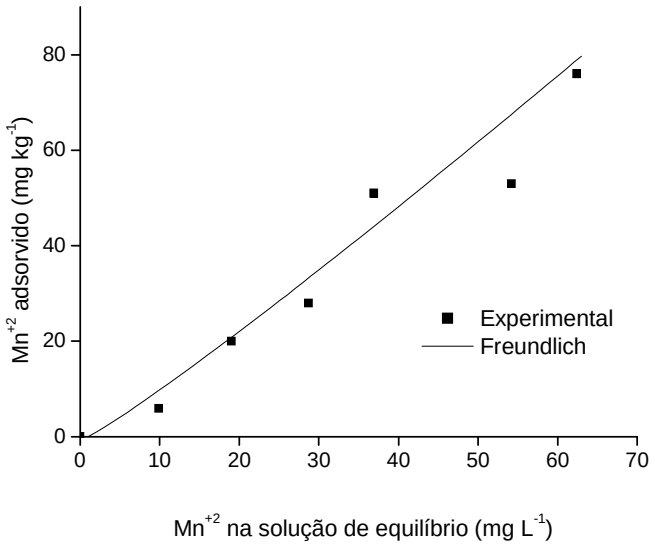



Figura 9 – Isoterma de adsorção de manganês na presença de glifosato e EDTA para Neossolo Quartzarênico

Os parâmetros obtidos para equação de Freundlich estão relacionados na tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros da Equação de Freundlich avaliados nos ensaios de sorção

| Tratamento | *k* | | *n* | |
|---|---|---|---|---|
| | LE | RQ | LE | RQ |
| | $mg^{1-1/n}kg^{-1}\ L^{1/n}$ | | | |
| Mn | 3,98 | 1,80 | 1,04 | 0,89 |
| Mn + Gly | 1,17 | 1,12 | 0,94 | 1,16 |
| Mn + Gly + EDTA | 1,06 | 0,83 | 0,95 | 0,94 |

A variável $k_u$ (CHEN et al., 1999), utilizada como um índice de adsorção de manganês em substituição ao parâmetro k de Freundlich, apresentou valores para Mn, Mn + Gly ; Mn + Gly + EDTA que variaram entre 4,47; 1,25 e 0,95 para o Latossolo e valores de 1,74; 0,56 e 1,09 para o Neossolo que foram calculados de acordo com a equação (5) adotando-se o valor de 53 mg $L^{-1}$ de manganês como sendo máxima

concentração de manganês comum a todas as soluções de equilíbrio observadas após elaboração das isotermas de adsorção.

### 4.3.3 Especiação com Visual MINTEQ

A especiação do glifosato e as possíveis interações com o manganês e EDTA foram realizadas com o software Visual MINTEQ versão 2.6 (GUSTAFSON, 2009) O programa apresenta uma abrangente base de dados com as constantes de formação de várias substâncias inorgânicas, mas quando se trata de compostos orgânicos , na maioria das vezes estas devem ser adicionadas

Segundo Freuze et al. (2007) valores precisos de constantes de desprotonação de ligantes são exigidos para os estudos de complexação no Visual MINTEQ , sendo que os dados relatados na literatura, considerando uma temperatura de 25º C apresentam grande discrepância.

O glifosato apresenta uma seqüência de equilíbrios de ionização ácida com as seguintes constantes : pK1 2,10-2,56; pK2 5,17-5,86 e pK3 9,75-10,86 (WAUCHOPE 1976, PASCHEVSKAYA, 2006).

#### 4.3.3.1 Adição de componentes

Após a adição dos compostos no programa as simulações foram feitas considerando as concentrações de manganês , glifosato e EDTA utilizadas no estudo de sorção, um sistema aberto (adição de $CO_2$) e os valores de pH foram fixados de acordo com o pH medido nas soluções. O balanço de cargas estimado pelo programa foi próximo a zero, demonstrando que o sistema estava equilibrado em termos de cargas negativas e positivas (Tabela 6).

Tabela 6 - Valores médios de pH, força iônica, quantidade de cátions e ânions e balanço de cargas nas soluções

| Tratamento | pH | força iônica | cátions | ânions | balanço de carga |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | ----------$mmol_c$ $kg^{-1}$---------- | | % |
| Mn | 5,90 | 0, 0330 | 2,09E-02 | 2,09E-02 | 0, 000003 |
| Mn + Gly | 3,42 | 0, 0318 | 2,04E-04 | 2,04E-04 | 0, 000204 |
| Mn + Gly + EDTA | 3,30 | 0, 0327 | 2,20E-02 | 2,20E-02 | 0, 000068 |

Na especiação da solução contendo apenas o manganês houve predominância das formas iônicas livres de $SO_4^{-2}$, $Ca^{+2}$, $Cl^{-1}$, $Mn^{+2}$, devido ao pH dessas soluções apresentarem um valor médio de 5,8. O manganês livre teve uma pequena redução em função das doses crescentes do metal. (Tabela 7).

Na presença de glifosato não foi observado a formação de complexos (Tabela 8). A forma predominante de glifosato na solução foi o $HGly^{-2.}$ Isso se deve ao fato do baixo pH da solução, em torno de 3,5. A figura 10 mostra as proporções relativas das principais espécies de glifosato (Gly-3; HGly-2) em função do valor de pH da solução.

do glifosato em diferentes valores de pH e o comportamento das principais espécies do mesmo. As

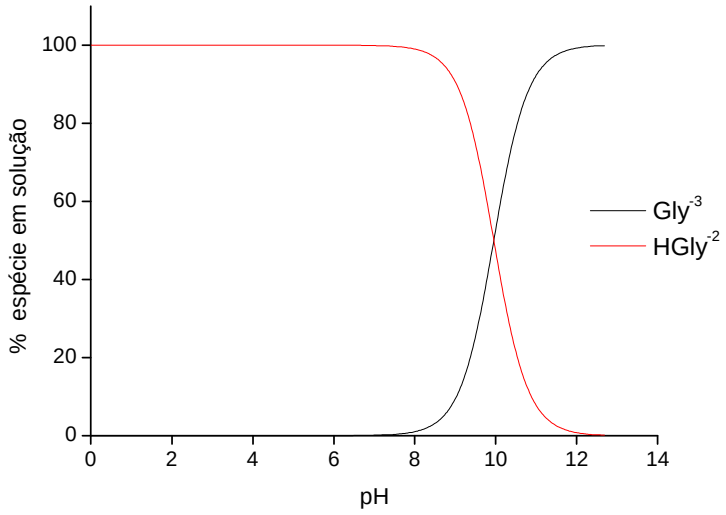



Figura 10 - Proporções relativas das espécies mais expressivas de glifosato em diferentes valores de pH

Tabela 7 - Porcentagem das principais espécies iônicas na solução com diferentes doses de manganês

| Íon | Espécie Iônica | Doses de Mn (mg $L^{-1}$) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10,5 | 21 | 31,5 | 42 | 59,5 | 70 |
| | | % | | | | | |
| $SO_4^{-2}$ | $SO_4^{-2}$ | 62,2 | 62,2 | 62,2 | 62,2 | 62,2 | 62,2 |
| | $MnSO_4$ (aq) | 0,6 | 1,1 | 1,6 | 2,1 | 3,0 | 3,5 |
| | $CaSO_4$ (aq) | 37,2 | 36,7 | 36,1 | 35,6 | 34,7 | 34,2 |
| $Ca^{+2}$ | $Ca^{+2}$ | 96,8 | 96,1 | 95,5 | 94,9 | 93,8 | 93,2 |
| | $CaCl^+$ | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| | $CaSO_4$ (aq) | 0,7 | 1,4 | 2,0 | 2,7 | 3,8 | 4,4 |
| $Cl^{-1}$ | $Cl^{-1}$ | 98,7 | 98,7 | 98,7 | 98,7 | 98,8 | 98,8 |
| | $CaCl^+$ | 1,3 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| | MnCl+ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,1 |
| $Mn^{+2}$ | $Mn^{+2}$ | 98,4 | 97,9 | 97,4 | 96,8 | 96,0 | 95,5 |
| | $MnCl_2$ (aq) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | $MnCl^+$ | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| | $MnSO_4$ (aq) | 0,6 | 1,1 | 1,6 | 2,1 | 3,0 | 3,5 |
| $CO_3^{-2}$ | $HCO_3^-$ | 18,0 | 18,0 | 18,1 | 18,1 | 18,2 | 18,2 |
| | $H_2CO_3$* (aq) | 80,9 | 80,8 | 80,7 | 80,6 | 80,5 | 80,5 |
| | $MnHCO_3^+$ | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 |
| | $CaHCO_3^+$ | 1,2 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |

De acordo com Freuze 2007, complexos com glifosato são formados em valores mais elevados de pH. A especiação do glifosato em valores mais altos de pH possibilita a observação da formação do complexo com o manganês, bem como o aparecimento de novas espécies do glifosato, evidenciando assim a importância do pH no comportamento do mesmo(Tabela 10).

Tabela 8 – Porcentagem das principais espécies de glifosato em diferentes valores de pH

| Espécie | pH3 | pH 5 | pH 7 | pH 9 |
|---|---|---|---|---|
| | | % | | |
| Gly | 0,0 | 00,09 | 0,0 | 5,97 |
| HGly-2 | 100 | 99,97 | 97,21 | 66,48 |
| MnGly-1 | 0,0 | 00,03 | 2,69 | 27,05 |
| Mn(Gly2)-4 | 0,0 | 00,00 | 0,0 | 0,50 |

Tabela 9 - Porcentagem das principais espécies iônicas na solução com diferentes doses de manganês na presença de glifosato

| Íon | Espécie Iônica | Doses de Mn (mg $L^{-1}$) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10.5 | 21 | 31.5 | 42 | 59.5 | 70 |
| | | | | % | | | |
| Glifosato $^{-3}$ | $HGly^{-2}$ | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| $Ca^{+2}$ | $Ca^{+2}$ | 96,8 | 96,2 | 95,6 | 95,0 | 94,0 | 93,3 |
| | $CaCl^{+}$ | 2,5 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,3 |
| | $CaSO_4$ (aq) | 0,7 | 1,4 | 2,0 | 2,6 | 3,7 | 4,3 |
| $Cl^{-1}$ | $Cl^{-1}$ | 98,8 | 98,8 | 98,8 | 98,8 | 98,8 | 98,8 |
| | $CaCl^{+}$ | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| | MnCl+ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,1 |
| $Mn^{+2}$ | $Mn^{+2}$ | 98,4 | 97,9 | 97,4 | 96,9 | 96,1 | 95,6 |
| | $MnCl_2$ (aq) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | $MnCl^{+}$ | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| | $MnSO_4$ (aq) | 0,5 | 1,1 | 1,6 | 2,1 | 2,9 | 3,4 |
| $SO_4^{-2}$ | $SO_4^{-2}$ | 61,8 | 62,1 | 61,7 | 61,7 | 61,6 | 61,8 |
| | $HSO_4^{-1}$ | 1,6 | 1,1 | 1,8 | 1,7 | 1,9 | 1,5 |
| | $MnSO_4$ (aq) | 0,5 | 1,1 | 1,6 | 2,1 | 2,9 | 3,4 |
| | $CaSO_4$ (aq) | 0 | 35,8 | 34,9 | 34,5 | 33,6 | 33,2 |
| $CO_3^{-2}$ | $HCO_3^{-}$ | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| | $H_2CO_3$* (aq) | 99,9 | 99,8 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 |

Para as simulações contendo manganês, glifosato e EDTA não foi verificado também a formação de complexos com glifosato devido ao baixo valor de pH da solução (3,30) no entanto a presença de EDTA foi bastante significativa no

comportamento do manganês. (Tabela 10). A presença de EDTA influenciou a concentração de íons na solução estudada. De maneira geral, verificou-se que manganês apresenta alta afinidade com o complexante tendo sua concentração alterada em função das doses de Mn aplicadas. Na presença do EDTA, 85% do manganês encontra-se complexado na menor dose de manganês aplicada, sendo que esse valor foi reduzido com o aumento da concentração do metal. Comportamento semelhante foi observado em simulações feitas por Pereira (2005) avaliando o potencial de complexação de EDTA com o chumbo. O autor verificou que na presença do quelante, aproximadamente 99% das espécies iônicas do Pb em solução, encontravam-se complexados ao EDTA ( $PbEDTA^{2-}$).

Tabela 10 - Porcentagem das principais espécies iônicas na solução com diferentes doses de manganês na presença de glifosato e EDTA

| Íon | Espécie Iônica | Doses de Mn (mg $L^{-1}$) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10.5 | 21.0 | 31.5 | 42.0 | 59.5 | 70.0 |
| | | | | % | | | |
| $EDTA^{-4}$ | $HEDTA(ii)^{-3}$ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | - | - | - |
| | $H_2EDTA^{-2}$ | 33,0 | 21,7 | 14,5 | 10,3 | 6,5 | 5,3 |
| | $H_3EDTA$- | 27,6 | 20,7 | 15,0 | 11,2 | 7,3 | 6,0 |
| | $H_4EDTA$ (aq) | 4,0 | 3,4 | 2,7 | 2,1 | 1,4 | 1,2 |
| | $H_5EDTA^{+}$ | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| | $MnEDTA^{-2}$ | 8,7 | 14,4 | 17,7 | 19,6 | 21,3 | 22,0 |
| | $MnHEDTA^{-}$ | 18,9 | 35,4 | 47,5 | 55,1 | 62,4 | 64,8 |
| | $CaEDTA^{-2}$ | 2,4 | 1,2 | 0,7 | 0,4 | 0,2 | 0,2 |
| | CaHEDTA- | 5,2 | 3,0 | 1,8 | 1,2 | 0,7 | 0,6 |
| $Ca^{+2}$ | $Ca^{+2}$ | 96,4 | 96,0 | 95,5 | 95,0 | 94,0 | 93,5 |
| | $CaCl^{+}$ | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 2,3 | 2,3 |
| | $CaSO_4$ (aq) | 0,7 | 1,3 | 1,9 | 2,5 | 3,6 | 4,2 |
| | $CaEDTA^{-2}$ | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | $CaHEDTA^{-}$ | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 |
| $Cl^{-1}$ | Cl-1 | 98,7 | 98,7 | 98,7 | 98,8 | 98,8 | 98,8 |
| | $CaCl^{+}$ | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| | $MnCl^{+}$ | - | - | - | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | NaCl (aq) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| $Mn^{+2}$ | $Mn^{+2}$ | 12,8 | 20,9 | 30,7 | 39,8 | 52,2 | 57,4 |
| | $MnCl_2$ (aq) | - | - | - | - | 0,0 | 0,0 |
| | $MnCl^{+}$ | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |
| | $MnSO_4$ (aq) | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 0,8 | 1,5 | 2,0 |
| | $MnEDTA^{-2}$ | 27,5 | 22,7 | 18,6 | 15,4 | 11,6 | 10,1 |
| | $MnHEDTA^{-}$ | 59,5 | 56,0 | 49,9 | 43,5 | 34,0 | 29,9 |
| $SO4^{-2}$ | $SO_4$-$^{2}$ | 61,1 | 60,9 | 60,7 | 60,6 | 60,5 | 60,5 |
| | $HSO_4$ | 3,8 | 4,3 | 4,7 | 4,9 | 5,1 | 5,1 |
| | $MnSO_4$ (aq) | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 0,8 | 1,5 | 2,0 |
| | $CaSO_4$ (aq) | 34,8 | 34,4 | 33,9 | 33,4 | 32,6 | 32,2 |
| | $NaSO_4^{-}$ | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| $Na^{+1}$ | $Na^{+1}$ | 99,3 | 99,2 | 99,2 | 99,2 | 99,1 | 99,1 |
| | NaCl (aq) | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| | $NaSO_4$- | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 |
| $CO3^{-2}$ | $HCO_3$- | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | $H2CO_3$* (aq) | 99,9 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| $Glifosato^{-3}$ | HGly-2 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

## 5 CONCLUSÕES

As isotermas de adsorção de manganês obtidas para solos estudados sugerem a existência de pelo menos dois mecanismos e/ou de dois grupos de sítios responsáveis pela retenção desse elemento. Futuros estudos visando à elucidação desse comportamento são recomendados.

O modelo de Freundlich ajustou-se satisfatoriamente aos dados da primeira etapa de adsorção do manganês em ambos os solos estudados..

A adsorção de manganês foi maior no LV em relação ao RQ.

A complexação de $Mn^{2+}$ pelo glifosato é irrelevante na dosagem usual do herbicida e desse modo não se constitui na principal causa de diminuição da adsorção desse cátion pelo solo quando da aplicação conjunta do herbicida com o referido micronutriente vegetal.

A redução do pH do solo pela adição do glifosato consiste no fator responsável pelo decréscimo na adsorção de manganês em ambos os solos estudados.

## REFERÊNCIAS


ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, M.S. Análise química de solo para metais pesados. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v. 2, p. 645-692.

ABREU, C.A.; NOVAIS, R.F.; RAIJ, B. van; RIBEIRO, A.C. Comparação de métodos para avaliar a disponibilidade do manganês em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 18, p. 81-90, 1994.

ALLEONI, L.R.F. **Adsorção de boro em podzólicos e latossolos paulistas.** 1996. 127 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1996.

ALLEONI, L. R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados a adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientarum Agronomica**, Maringá, v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 2.ed. Glasgow, 1995. 368p

ALVAREZ V, V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J. A. Determinação e uso do fósforo remanescente. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo,** Viçosa, v. 25, n. 1, p. 24–32, 2000.

AMARANTE JÚNIOR, O.P.; SANTOS, T.C.R.; BRITO, N.M.; RIBEIRO, M.L. Glifosato: propriedades, toxicidade, uso e legislação. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas**: guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola. 7. ed. São Paulo: Organização Andrei, 2005. 1141 p.

ANJOS, A.R.M.; MATTIAZZO, M.E. Extratores para Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn em latossolos tratados com biossólido e cultivados com milho. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, p. 337-344, 2001.

BACKES, C.A.; McLAREN, R.G.; RATE, A.W.; SWIFT, R.S. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, p. 778-785, 1995.

BAILEY, W.; POSTON, A.D.; WILSON, H.P.; HINES T.E. Glyphosate interactions with manganese. **Weed Technology**, Champaign, v. 16, p 792–799, 2002

BARCELOUX, D.G. Manganese. **Clinical Toxicology,** New York, v. 37, n. 2, p. 293-307, 1999.

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

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

_____. The description of sorption curves. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 59, p. 900-910, 2008

BARROW, N.J.; BOWDEN, J.W.; POSNER, A.M.E.; QUIRK, J.P. Describing the adsorption of cooper, zinc and lead on a variable mineral surface. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 19, p. 309-321, 1981.

BELLALOUI, N.; REDDY, K.N.; ZABLOTOWCZ, R.M.; MENGISTU, A. Simulated Glyphosate drift influences nitrate assimilation and nitrogen fixation in non-glyphosate-resistante soybean. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 3357-3364, 2006.

BERNARDS M. L., THELEN K.; PENNER, D. Glyphosate efficacy is antagonized by manganese. **Weed Technology**, Champaign, v. 19, p 27–34, 2005.

BIBAK, A. Cobalt, copper anda manganese adsorption by aluminum and iron oxides and humic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 25, p. 3229-3239, 1994.

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley, 1979. 329 p.

BORGES, M.R.; COUTINHO, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I- Fracionamento. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p.543-555, 2004a.

_____. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. II- Disponibilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 557-568, 2004b.

BORKERT, C.M. Manganês. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. (Ed.). **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: POTAFOS; CNPQ, 1991. p. 115-136.

BREMMER, I.M.; HEINTZE, S.G.; MANN, P.J.G.; LEE, H. Metallo-organic complex in soil. **Nature**, London, v. 158, p. 390-791, 1946.

BUCHTER, B.; DAVIDOFF, B.; AMACHER, M.C.; HINZ, C.; ISKANDAR, I.K.; SELIM, H.M. Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. **Soil Science**, New Brunswick, v. 148, n. 5, p. 370-379, 1989.

CAKMAK, I. Efeitos do glifosato na nutrição de micronutrientes de plantas . . Disponível em: <http://www.inpi.org>. Acesso em: 10 mar. 2008.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M. C.P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. de (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap. 5, p. 89-124.

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: IAC, 1986. 94 p. (IAC. Boletim Técnico, 106).

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. & AMARAL SOBRINHO, N.M.B. **Reações da matéria orgânica**. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O., ed. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre, Genesis, 1999. p.69-90.

CANTARELLA, H.; ABREU, C.A.; BERTON, R.S. Fornecimento de nutrientes pela matéria orgânica. In: GUERRINI, I.A. (Ed.) **Encontro sobre matéria orgânica do solo:** problemas e soluções. Botucatu: UNESP, Faculdade de Ciências Agronômicas, 1992. cap. 1, p. 1-73.

CARMO, A.M.; HUNDAL, L.S.; THOMPSON, M.L. Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: application of unit equivalent Freundlich coefficients. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 34, p. 4363-4369, 2000.

CHANG, T.W.; WANG, M.K.; LIN, C. Adsorption of cooper in the different sorbent/water ratios of soil systems. **Water, Air, and Soil Pollution,** Dordrecht, v. 138, p. 199- 209, 2002.

CHEAH, U.B.; KIRKWOOD, R.C.; LUM, K.Y. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malasyan agricultural soils. **Pesticide Science**, London, v. 50, p. 53-63, 1997.

CHEN, Z.; XING, B.; McGILL, W.B. A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation. **Journal of Environmental Quality,** Madison, v.28, n. 5, p.1422–1428, 1999.

CHIMELLO, M.A. **Efeito do pH do solo e da aplicação de manganês na distribuição e disponibilidade do micronutriente para a soja (*Glycine max*.(L.) Merrill)**. 2001. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2001.

COMFORT, S.D.; SHEA, P.J.; HUNDAL, L.S.; LI, Z.; WOODBURY, B.L.; MARTIN, J.L.; POWERS, W.L. TNT transport and fate in contaminated soil. **Journal of Environmental Quality,** Madison, v. 24, n. 6, p. 1174–1182, 1995.

COWAN, C.E.; ZACHARA,J.M.; SMITH, S.C.; RESCH, C.T. Individual sorbent contributions to cadmium sorption on Ultisols of mixed mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, p. 1084-1094, 1992.

COX, C. Glyphosate: human exposure and ecological effects. **Journal of Pesticide Reform**, Eugene, v. 15, p. 14-20, 1995.

COX, F.R.; SHUMAM, L.M.; WELCH, R. M. (Ed.) **Micronutrients in agriculture**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. 760 p.

CUNHA, R.C.A.; CAMARGO, O.A.; KINJO, T. Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em Oxissolos, Alfissolos e Ultissolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Viçosa, v. 18, p. 15-20, 1994.

DANIELE, P.G.; STEFANO, C.; PRENESTI, E.; SAMMARTANO, S. Copper(II) complexes of N-(phosphonomethyl)glycine in aqueous solution: a thermodynamic and spectrophotometric study. **Talanta,** Amsterdan, v. 45, n.˙2, p. 425-443, 1997

EDDY, M.R.; PERKINS, H.F. Fixation of manganese by clay minerals. **Soil Science**, Baltimore, v. 121, p. 21-24, 1976.

EKER, S.; OZTURK,L.; YAZICI,A.;ERENOGLU,B.;ROMHELD,V.;CAKMAK,I. Foliar-Applied Glyphosate substantially reduced uptake and transport od Iron an Manganese in Sunflower ( *Hellianthus annus* L.) plants. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 54, p. 10019-10025, 2006

EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, CNPS, 1997. 212 p.

_____. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** Rio de Janeiro: EMBRAPA, CNPS, 1999. 412 p.

EVANGELOU, V.P. & MARSI, M. Composition and metal ion complexation behavour of humic factions derived from corn tissue. **Plant and Soil**, Dordrecht v.229, p.13-24, 2001.

FOLONI, J.M.M.A.; ALBUQUERQUE, C.E.; SCHAEFER, L.R.; CARDOSO; J.C.; PEDROSO, L.R. Adsorção de atrazina pelos constituintes mineralógicos e orgânicos de um Latossolo Roxo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOLOS**,** 27., 1997, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBCS, 1997. p. 387.

FONTES, M.P.F; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 72, n. 1, p. 37-51, 1996.

FORBES, E.A., POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite. **Journal of Soil Science**, London, v. 27, p. 154-166, 1976.

FORD, R.G.; SCHINOST, A.C.; SPARKS, D.L. Fronties in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, New York, v. 74, p. 41-62, 2001.

FRANZ, J.E. Discovery, development and chemistry of glyphosate. In: GROSSBARD, E.; ATKINSON, D. (Ed.). **The herbicide glyphosate**. London: Butterworths, 1985. chap. 1, p. 3-17.

GALLI, A.J.B.; MONTEZUMA, M.C. **Alguns aspectos da utilização do glifosato na agricultura**. São Paulo: Monsanto, 2005. 66 p.

GARBISU, C.; ALKORTA, I. Phytoextraction: a cost effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. **Bioresource Technology***,* Essex, v. 77, p. 229 -236, 2001.
GEERING, H.R.; HODGSON, J.F.; SDANO, C. Micronutrient cation complexes in soil solution. IV. The chemical state of manganese in soil solution. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 33, p. 81-55, 1969.

GHIORSE, W. C. Biology of iron and manganese-depositing bacteria. **Annual Review of Microbiology**, Palo Alto, v. 38, p. 515-550, 1984.

GIESY, J.P.; DOBSON, S.; SOLOMON, K.R. Ecotoxicological risk assessment for Roundup herbicide. **Reviews of Environmental Contamination & Toxicology**, New York, v. 167, p. 35-120, 2000.

GILES, C.H.; SMITH, D.; HUÍTSON, A. A general treatment and classification of solute adsorption isotherm. I: Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science,** New York, v. 47, p. 755-765, 1974.

GLASS, R.L. Metal-complex formation by gliphosate. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 32, n. 6, p. 1249- 1253, 1984

GODO, G.H.; REISENAUER, H.M. Plant effects on soil manganese availability. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, p. 993-995, 1980.

GOLDBERG, S. Use of complexation models in soil chemical systems. **Advances in Agronomy**, New York, v. 47, p. 323-329, 1992.

_____. Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models. **Soil Science Society of America Proceedings,** Madison, v. 42, p. 75-95, 1995.

GOLDBERG, S.; JOHNSTON, C.T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy and

surface complexation modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 234, p. 204-216, 2001.

GRUYS, K.J.; SIKORSKI, A. Inhibitors of tryptophan, phenylalanine, and tyrosine biosynthesis as herbicides. In: SINGH, B.K. (Ed.). **Plant amino acids:** biochemistry and biotechnology. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 357-365.

GUNARY, D. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. **The Journal of Soil Science**, Oxford, v. 21, p. 72-77, 1970.

GUSTAFSSON, J.P. **Visual MINTEQ.** Disponível em: <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/Vminteq>. Acesso em: 26 out. 2008

HAMMES, J.K.;BERGER, K. C. Chemical extraction and crop removal of manganese from air dried and moist soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison v. 24, p. 361-364, 1960.

HAQUE, R.; FREED, V.H. **Environmental dynamics of pesticides**. New York: Plenum Press, 1975. 376 p.

HARTER, R.D.; SMITH, G. Chemistry in the soil environment. **Journal of the American Society of Agronomy**, Madison, v. 40, p. 167-182, 1981.

HASSET, J.J.; BANWART, W.L.; WOOD, S.G.; MEANSM J.C. Sorption of $\alpha$-naphtahol: Implications corcerning the limits of hydrophobic sorption. **Soil Science Society of America Journal,** Madison, v. 45, n. 1, p. 38–42, 1983.

HAYNES, K.F.;TRAINA, S.J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: HUANG, P.M., ed. Soil chemistry and ecosystem health. Madison, Soil Science Society of America, 1998 p. 45-84

HEINTZE, S.G.; MANN, P.J.G. Soluble complexes of manganic manganese. **Journal of Agricultural Science**, Cambridge, v. 37, p. 23-26, 1947.

HENNAN. D.P.; CAMPBELL, L.C Soybean nitrate redutase activity infuencied by manganese nutrition **Plant and Cell Physiology**, Tokyo, v. 21 n. 4, p. 731-736 June 1980.

HODGSON, J.F. Chemistry of the micronutrient elements in soils. **Advances in Agronomy**, New York, v. 15, p.119-159, 1963.

HUANG, J.W.; CHEN, J.; BERTI, W.R.; CUNNINGHAM, S.D. Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 31, p. 800-805, 1997

JACKSON, L.M. **Soil chemical analysis:** advanced course. Madison: American Society of Agronomy, 1969. 894 p.

JENNE, E.A. Adsorption of metals by geomedia: Data analysis, models, controlling factors, and related issues. In: _____. (Ed.) **Adsorption of metals by geomedia:** variables, mechanisms, and model applications. San Diego: Academic Press, 1998. p. 285-351

KAMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS; R.F.; ALVAREZ, V.H. V.; SCHAEFER; C.E.G.R. (Org.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1, p. 107-138.

KHAN, A.G.; KUEK, C.; CHAUDHRY, T.M.; KHOO, C.S; HAYES, W.J. Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. **Chemosphere,** Oxford, v. 41, p. 197-207, 2000

KHANA, P.K.; MISHRA, B. Behavior of manganese in some acid soils in Western Germany in relation to pH and air-drying, **Geoderma**, Amesterdan, v. 20, p. 289-297,1978.

KOSKINEN, W.C.; HARPER, S.S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H.H.; BAILEY, G.W.; GREEN, R.E.; SPENCER, W.F. (Ed.). **Pesticides in the soil environment:** processes, impacts, and modeling. Madison: SSSA, 1990. p. 51-77.

KRUGER, E.L.; SOMASUNDARAN, L.; KANWAR, R.S.; COATS, J.R. Persistence and degradation of C-14 atrazine and C-14 deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions, **Environmental Toxicology and Chemistry.** Elmsford, v. 12, p. 1959-1967, 1993.

LAKATOS, B.; TIBAI, T; MEISEL, J. EPR espectra of humic acids and their metal complexes. **Geoderma**, Amesterdan v.19, p. 319-338, 1977.

LEHMAN, D.S. Some principles of chelation chemistry**. Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 27, p. 167-170, 1963.

LIMA, M.C., GIACOMELLI, M.B.O., STÜPP, V., ROBERGE, F.D.; Especiação de cobre e chumbo em sedimento do rio tubarão (sc) pelo método tessier. **Química Nova,** São Paulo, v. 24, n. 6, p. 734-739, 2001 .

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley, 1979. 449 p.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 42, n. 3, p. 421-428, 1978.

MA, Y.B.; UREN, N.C. Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York v. 26, p. 3291-3303, 1995.

MAGUIRRE, M.; SLAVECK, J.; VIMPANY, I.; HIGGINSON, F.R.; PICKERING, W.F. Influence of pH on copper and zinc uptake by soil clays. **Australian Journal of Soil Research,** Melbourne, v. 19, p. 217-229, 1981.

MANN, P.J.G.;QUASTEL, J.H. Manganese metabolism in soils. **Nature**, London, v. 150, p. 154-156, 1946.

MARCHI, G. **Interações de ânions orgânicos e inorgânicos com solos de carga variável**. 2001. 75 p. Dissertação (Mestrado em Solos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2001.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2nd ed. London: Academic Press, 1995. 889 p.

MARSCHNER, P.; ASCHER, J. S.; GRAHAM, R. D. Effect of manganese-reducing rhizosphere bacteria on the growth of *Gaeumannomyces graminis* var. *tritici* and on manganese uptake by wheat (*Triticum aestivum* L.) **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 12, p. 33-38, 1991.

MATTIGOD, S.V.; GIBALDIA, S.; PAGE, A. L. Effect of ionic strength and ion pair formation on the adsorption of nickel on kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, Lawrence, v. 27, p. 411-416, 1979.

McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Soil Science**, New Brunswick, v. 10, p. 1-56, 1989.

_____. Electron spin resonance study of copper ion complexation by glyphosate and related ligands **Soil Science Society of America Journal,** Madison, v. 55, p. 979–985, 1991

_____. **Environmental chemistry of soils.** New York: Oxford University Press, 1994. 415 p.

McBRIDE, M.B.; SWIF, R.F. Micronutrient adsorption by soils and soils colloid s. In: BOLT, G.H.; DE BOODT, M.F.; HAYES, M.H.B.; McBRIDE, M.B. (Ed.). **Interactions at the soil colloid-soil solution interface.** Dordrecht: Kluwer Academic, 1991. chap. 9, p. 257-292

McCONNEL, J.S.; HOSSNER, L.R. pH-Dependent adsorption isotherms of glyphosate. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 33, p. 1075-1078, 1985.

McGRATH, S.; CUNLIFFE, C.H. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 36, p. 794-798, 1985.

MEKARU, T.; UEHARA, G. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. **Soil Science of America Proceedings**, Madison, v. 36, n. 2, p. 296 -300, 1972.

MENA, I. Manganese. In: WALDRON, H.A. (Ed.). **Metals in the environment**. London: Academic Press, 1980. p. 199-220.

MESQUITA, M.E.; SILVA, J.M.V. Preliminary study of pH effect in application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu-Zn competitive adsorption. **Geoderma,** Amsterdam, v. 106, p. 219-234, 2002.

MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Genesis, 2000. 173 p.

MILES, C.J.; MOYE, H.A. Extraction of glyphosate herbicide from soil and clay minerals and determination of residues in soil., **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 36, p. 486-491, 1988.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; MARTIN NETO, L. Provável mecanismo de liberação do manganês no solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 28, n. 6, p. 725-731, 1993.

MOREAU, C.; MOVET, C.; Adsorption e desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. **Journal of Environmental Quality,** Madison, v. 27, p. 46-53, 1998

MOREIRA, S.G.; PROCHNOW, L.I.; KIEHL, J.C.; NETO, L.M.; PAULETTI, V. Formas químicas, disponibilidade de manganês e produtividade de soja em solos sob semeadura direta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 121-136, 2006.

MOREL, F.; MORGAN, J.J. A numerical method for computing equilibria in aqueous solutions. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 6, p. 58-67, 1972.

MORILLO, E.; UNDABEYTIA, T.; MAQUEDA, C. Adsorption of glyphosate on the clay mineral montmorillonite: effect of cu(ii) in solution and adsorbed on the mineral. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 31, n. 12, p. 3588-3592, 1997.

MORILLO, E.; UNDABEYTIA, T.; MAQUEDA, C.; RAMOS, A. Glyphosate adsorption on soils of different characteristics.: Influence of copper addition. **Chemosphere**, Oxford, v. 40, n. 1, p. 103-107, 2000.

MORILLO, E.; UNDABEYTIA, T.; MAQUEDA, C.; RAMOS, A. The effect of dissolved glyphosate upon the sorption of copper by three selected soils. **Chemosphere,** Oxford, v. 47, n. 7, p. 747-752, 2002.

MOTEKAITIS, R.J., MARTELL, A.E., Metal chelate formation by N-phosphonomethylglycine and related ligands. **Journal of Coordination Chemistry,** New York, v. 14, p. 139–149, 1985

MUELLER, T.C.; MAIN, C.L.; THOMPSON, M.A.; STECKEL, L.E. Comparison of glyphosate salts (isopropylamine, diammonium and potassium) and calcium and magnesium concentrations on the control of various weeds. **Weed Technology**, Champaign, v. 20, p. 164-171, 2006.

NICHOLLS, P.H.; WALKER, A.; BAKER, R.J. Measurement and simulation of the movement and degradation of atrazine in a fallow soil. **Pesticide Science**, Oxford, v. 12, p. 484-494, 1982.

NORVELL, W. A. In reactions of metal chelates insoil and nutrient solutions. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.). **Título.** Madison: Soil Science Society of America, 1991. chap. 5, p 234-275

NOVOTNY, E.H. **Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas do solo sob diferentes sistemas de preparo**. São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002. 215p. (Tese de Doutorado)

OKAZAKI, M.; TAKAMIDOH, K.; YAMANE, I. Adsorption of heavy metal cations on hidrated oxides and oxides of iron and aluminum with different crypto limits. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 32, p. 523-533, 1986.

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

PEREIRA, B.F.F. **Potencial fitorremediador das culturas de feijão de porco, girassol e milho cultivadas em Latossolo Vermelho contaminado com chumbo.** 2005. 68 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agronômico, Campinas, 2005.

PEREIRA, M.G.; PÉREZ, D.V.; VALLADARES, G.S.; SOUZA, J.M.P.F.; ANJOS, L.H.C. Comparação de métodos de extração de cobre, zinco, ferro e manganês em solos do estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 655-660, 2001.

PICCOLO, A.; CELANO, G.; CONTE, P. Adsorption glyphosate by humic substances. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 44, p. 2442-2446, 1996.

PIETANGELI M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M.; COSTA, E.T.S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 523-532, 2005.

QUINN, J.P. Interactions of the herbicides glyphosate and glufosinate (phosphinothricin) with the soil microflora. In: ALTMAN, J. (Ed.) **Pesticides interactions in crop production:** beneficial and deleterious effects. Boca Raton: CRC Press, 1993. p. 245-265.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Ceres, 1991. 343 p

RODELLA, A.A. **Introdução à especiação iônica em solução aquosa.** Piracicaba: FEALQ, 2006. 141 p.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. de. **Guia de pesticidas.** 4. ed. Londrina: IAPAR, 1998. 648 p.

ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S.M. (Ed.). **Toxic metals in soil-plant systems**. New York: Wiley, 1994. p. 63-152.

RUSSEL, E.J.; PRESTCOTT, J.A. The reaction between dilute acids and the phosphorus compounds of the soil. **Journal of Agricultural Science**, Cambridge, v. 8, p. 65-110, 1916

SCHINDLER, P.W.; LIECHTI, P.; WESTALL, J.C. Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/waterinterface. **Netherland Journal of Agricultural Science,** Wageningen, v. 35, p. 219-230, 1987

SCHNITZER, M. ; KHAN, S.U. **Soil organic matter**. Amsterdam, Elsevier, 1978. 319p.

SHEALS, J.; PERSSON, P.; HEDMAN, B. I R and EXAFS Spectroscopic studies of copper (ii) complexes of glyphosate in aqueous solution. **Inorganic Chemistry,** Easton, v. 40, p. 4302–4309, 2001

SHEN, Z.G.;LI, X.D.; WANG, C.C.; CHEN, H.M.; CHUA, H. Lead phytoextraction from contaminated soil with high-biomass plant species. **Journal of Environmental Quality,** Madison, v. 31, p. 1893-1900, 2002

SHUMAN, L.M. Effect of soil properties on manganese adsorption isotherms for four soils. **Soil Science**, Baltimore, v.124, p.77-81, 1977.

_____. Zinc, manganese and copper in soil fractions. **Soil Science**, Baltimore v. 127, p.10-17, 1979.

_____. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, Baltimore v.140, p.11- 22, 1985.

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

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Energia livre da reação de

adsorção de cobre em latossolos ácricos. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 56, p. 1117-1122, 1999.

SIMS, J.L.; PATRICK, W.H. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and Ph. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 42, p. 258-262, 1978.

SIMS, J.L.; PIYA DUANGPATRA, J.H.; ELLIS, J.H.; PHILLIPS, R.E. Distribution of available manganese in Kentucky soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 127, p. 270-274, 1979.

SIMS, J.T. Soil pH effects on the distribution and plant availability of manganese, copper and zinc. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, p. 367-373, 1986.

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

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 276 p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford, 1984. 277 p

_____. **The chemistry of soils.** 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1989. 277 p.

SPOSITO, G.; MATTIGOD, S.V. **Geochem:** a computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems. Riverside: The Kcarney Foundation of Soil Science; University of California, 1980. 92 p.

SPRANKLE, P.; MEGGITT, W. F.; PENNER, D. Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil. **Weed Science**, Champaign, v. 23, n. 3, p. 229-234, 1975.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry:** genesis, compostion, reactions. 2nd ed. New York: John Wiley, 1994. 496 p.

STEVENSON, F.J. Organic matter-micronutrient reactions in soil. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAM, L.M.; WELCH, R. M. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 145-186.

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface**. New York: John Wiley, 1992. 428 p.

SUBRAMANIAM, V.; HOGGARD, P. Metal complexes of glyphosate. **Journal of Agricuture and Food Chemistry**, Washington, v. 36, p. 1326–1329, 1988.

SUNDARAM, A..; SUNDARAM, K.M.S. Solubility products of six metal-glyphosate complexes in water and forestry soils, and their influence on glyphosate toxicity to plants. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v. 32, p 583–598, 1997

SWIFT, R.S.; McLAREN, R.G. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In BOLT, G.H.; DE BOODT, M.F.; HAYES, M.H.B.; McBRIDE, M.B. (Ed.). **Interactions at the soil colloid-soil solution interface.** Dordrecht: Kluwer Academic, 1991. chap. 9, p. 257-292.

TAKAHASHI,Y.; IMAI, H. Adsorption of heavy metal cations in montmorillonite. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 29, p. 111-122, 1983.

TANDY, S.; BOSSART, K.; MUELLER, R.; RITSCHEL, J.; HAUSER, L.; SCHULIN, R.; NOWACK, B. Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 38, p. 937-944, 2004.

TAZISONG, I.A.; SENWO, Z.N.; TAYLOR, R.W.; MBILA, M.O.; WANG, Y. Concentration and distribution of iron and manganese fractions in Alabama Ultisols. **Soil Science**, Baltimore, v.169, p.489-496, 2004.

THORNTON, I. **Metals in the global environment**. Ottawa: Int. Council on Metal and the Environment, 1995. 209 p

TSUI, M.T.K.; WANG, W.X.; CHU, L.M. Influence of glyphosate and its formulation (Roundup®) on the toxicity and bioavailability of metals to *Ceriodaphnia dubia*. **Environmental Pollution**, Barking, v. 138, p. 59-68, 2005.

UNDABEYTIA, T.; MORILLO, E.; MAQUEDA, C. FTIR study of glyphosate-copper complexes. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 50, p. 1918-1921, 2002

UREN, N.C. Forms, reactions and availability of nickel in soils. **Advances in Agronomy**, New York, v. 48, p. 141-203, 1992.

VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A. Manganês em solos do estado de São Paulo **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 7, p. 123-130, 1983

VELINI, E.D. Comportamento de Herbicidas no solo; In: SIMPOSIO NACIONAL SOBRE MANEJO INTEGRADO DE PLANTAS DANINHAS EM HORTALIÇAS, 1992, Botucatu. Botucatu: UNESP, 1992. p. 223-224.

WILKINSON, H.F. Movement of micronutrients to plant roots. In: MORTVEDT, J J.; GIORDANO, P.M.; LINDS AY, W.L.(Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1972. p. 139-169.

WILLS, G.D.; MCWHORTER, C.G. Effect of inorganic salts on the toxicity and translocation of glyphosate and MSMA in purple nutsedge (Cyperus rotundus). **Weed Technology,** Champaign, v. 33, p. 755, 1985.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Manganese**. Geneva, 1981. (Environmental Health Criteria, 17).

YAMADA, T; CASTRO, P.R.C **Glifosato, herbicida com singular modo de ação: efeitos secundários e implicações fisiológicas e agronômicas**. 2004. Disponível em: <http://www.inpi.org>. Acesso em: 10 mar. 2009.

YOUNG, B.G.; KNEPP, A.W.; WAX, L.M.; HART, S.E. Glyphosate translocation in common lambsquarters (*Chenopodium album*) and velvetleaf (*Abutilon theophrasti*) in response to ammonium sulfate. **Weed Science**, v. 51, p. 151-156, 2003.

ZACHARA, J.M.; SMITH, S.C.; MACAKNLEY, J.P.; RESCH, C.T. Cadmium sorptionon pecimen and soil smectites in sodium and calcium electrolytes. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 57, p. 1491-1501, 1993

ZHOU DM, WANG SQ, CHEN HM. Interaction of Cd and citric acid, EDTA in red soil. **Journal of Environmental Sciences,** Los Angeles, v. 13, n. 2, p. 153- 159, 2001

# Livros Grátis

( http://www.livrosgratis.com.br )

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo