



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE AGRONOMIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**EFEITOS DA APLICAÇÃO DE GLIFOSATO NA QUÍMICA
DE SOLOS ALAGADOS**

DANIELLE SILVA BELTRÃO

Orientador:

Prof. Alfredo Borges de Campos

Goiânia

Setembro - 2010

DANIELLE SILVA BELTRÃO

**EFEITOS DA APLICAÇÃO DE GLIFOSATO NA QUÍMICA DE
SOLOS ALAGADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Agronomia, da Universidade Federal de Goiás, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Agronomia, área de concentração: Solo e Água.

Orientador:

Prof. Dr. Alfredo Borges de Campos

Co-orientadora:

Profa. Dr(a). Eliana Paula Fernandes

Goiânia, GO – Brasil

2010

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
GPT/BC/UFG**

B453e Beltrão, Danielle Silva.
Efeitos da aplicação de glifosato na química de solos alagados [manuscrito] / Danielle Silva Beltrão. - 2010.
xv, 111 f. : figs, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Borges de Campos;
Coorientadora: Prof^a Dr^a Eliana Paula Fernandes.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás,
Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, 2010.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras e tabelas.

1. Solos – Uso de herbicida. 2. Glifosato. I. Título.

CDU:631.4:661.162.2

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e, especialmente o apoio dos meus queridos familiares.

Agradecimentos sinceros à orientação do professor Alfredo Borges de Campos, acessível, compreensivo e incentivador. Agradeço pelas ricas discussões sobre a pesquisa, pelo exemplo de trabalhar com seriedade, disciplina, minúcia e inovação e pelas portas abertas ao convívio diário para o trabalho.

Agradeço a co-orientação da professora Eliana Paula Fernandes e ao suporte do Laboratório de Análise de Solos e Foliar. Ao apoio fundamental do professor Wilson Mozena Leandro, ao qual é necessário enfatizar minha gratidão por sua disposição em ensinar e orientar, além da providência e suporte à pesquisa. Ao professor Affonso Celso Gonçalves Júnior pela colaboração à pesquisa, apoio com as análises de solo, receptividade e por acreditar no trabalho. A todas essas relevantes contribuições, agradeço.

À professora Selma Simões de Castro pelo acolhimento à equipe do Labogef, pelo apoio financeiro e pelo exemplo de dedicação, produtividade e qualidade no trabalho.

Ao Danillo, graduando em química, pela boa convivência, pelo auxílio na operacionalização do trabalho e por ampliar o acesso aos professores, técnicos e laboratórios do Instituto de Química.

Aos colegas do Labogef pela relação amistosa e pelo ambiente saudável e colaborativo e à Helenice e à Cláudia pela amizade e apoio às disciplinas e trabalhos que realizamos, bem como aos demais colegas de pós-graduação e graduandos.

À coordenação do PPGA pelo suporte financeiro e mediação nos trâmites de outros recursos, fundamentais ao trabalho e também pela boa vontade em colaborar.

À Universidade Federal de Goiás e à Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos pelo acolhimento na graduação, especialização e mestrado, evoluindo no ensino de qualidade e na ampliação do acesso à educação superior.

A CAPES pela bolsa concedida e aos coordenadores do Projeto Veredas pelo enquadramento da pesquisa sob a alçada da temática deste importante projeto e pelo financiamento deste trabalho. Ao CNPq pelo financiamento desta pesquisa enquadrada no projeto Veredas.

Aos demais professores e técnicos e a todos que contribuíram, meus agradecimentos.

Para minha família e aos estudiosos das questões
concernentes à proteção do meio ambiente.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	7
LISTA DE FIGURAS	10
RESUMO GERAL	14
ABSTRACT	15
1 INTRODUÇÃO GERAL	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 CARACTERÍSTICAS DE SOLOS ALAGADOS EM AMBIENTES NATURAIS E ANTROPIZADOS.....	19
2.1.1 Ambientes de solos alagados.....	19
2.1.2 Considerações sobre áreas úmidas de veredas e várzeas.....	22
2.2 AGROTÓXICOS E INTERAÇÕES COM O AMBIENTE.....	24
2.2.1 Informações gerais sobre agrotóxicos.....	25
2.2.2 Classificação dos agrotóxicos.....	26
2.2.3 Propriedades físico-químicas e interações com o ambiente.....	27
2.3 O HERBICIDA GLIFOSATO.....	30
2.3.1 Aspectos genéricos e características físico-químicas.....	30
2.3.2 Interações do glifosato no ambiente.....	32
2.3.3 Impacto ambiental.....	34
3 REFERÊNCIAS	35
4 EFEITOS DA APLICAÇÃO DE GLIFOSATO EM ATRIBUTOS QUÍMICOS DA FRAÇÃO SÓLIDA DE SOLOS ALAGADOS	40
RESUMO	40
ABSTRACT	41
4.1 INTRODUÇÃO	42
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	44
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.4 CONCLUSÕES	72

4.5	REFERÊNCIAS	73
5	EFEITOS DA APLICAÇÃO DE GLIFOSATO EM ATRIBUTOS QUÍMICOS DA SOLUÇÃO DE SOLOS ALAGADOS	76
	RESUMO	76
	ABSTRACT	77
5.1	INTRODUÇÃO	78
5.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	79
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
5.4	CONCLUSÕES	106
5.5	REFERÊNCIAS	107
6	CONCLUSÕES GERAIS	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.	Resultados das análises granulométricas e químicas dos solos de uma área de várzea de cultivo de arroz irrigado e de uma área de vereda no cerrado goiano.	45
Tabela 4.2.	Comparação de médias para potencial redox Eh (mV) em solo de várzea de cultivo de arroz irrigado com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	49
Tabela 4.3.	Comparação de médias para potencial redox Eh (mV) em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	49
Tabela 4.4.	Comparação de médias para o pH do solo em CaCl ₂ em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	52
Tabela 4.5.	Comparação de médias para a acidez potencial em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	54
Tabela 4.6.	Comparação de médias para a CTC em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	55
Tabela 4.7.	Comparação de médias para concentração de Fe (mg Kg ⁻¹) em solo de várzea de cultivo de arroz irrigado com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	60
Tabela 4.8.	Comparação de médias para o teor de Cu em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	62
Tabela 4.9.	Comparação de médias para o teor de Zn em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	64
Tabela 4.10.	Comparação de médias para o teor de Mn em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	65
Tabela 4.11.	Diferenças estatísticas em diferentes variáveis, considerando variações devidas aos períodos de saturação do solo e devidas às doses de glifosato, em solo de várzea de cultivo de arroz irrigado.	68
Tabela 4.12.	Diferenças estatísticas em diferentes variáveis, considerando variações devidas aos períodos de saturação do solo e devidas às doses de glifosato, em solo de vereda.	69
Tabela 4.13.	Coefficiente de correlação Pearson entre variáveis relacionadas à química do solo de várzea com arroz irrigado tratado com glifosato	70

em cinco períodos de saturação do solo.

Tabela 4.14.	Coeficiente de correlação Pearson entre variáveis relacionadas à química do solo de vereda tratado com glifosato em cinco períodos de saturação do solo.	71
Tabela 4.15.	Resultado da análise de variância em solo de várzea com arroz irrigado.	71
Tabela 4.16.	Resultado da análise de variância em solo de vereda.	72
Tabela 5.1.	Resultados das análises granulométricas e químicas dos solos de uma área de várzea de cultivo de arroz irrigado e de uma área de vereda no cerrado goiano.	81
Tabela 5.2.	Comparação de médias para potencial redox Eh (mV) em solo de várzea de cultivo de arroz irrigado com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	85
Tabela 5.3.	Comparação de médias para potencial redox Eh (mV) em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	85
Tabela 5.4.	Comparação de médias para pH em solução de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	88
Tabela 5.5.	Comparação de médias para pH em solução de um solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	89
Tabela 5.6.	Comparação de médias para teor de Ca em solução de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	91
Tabela 5.7.	Comparação de médias para teor de Ca em solução de um solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	91
Tabela 5.8.	Comparação de médias para teor de Mg em solução de um solo de várzea com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	93
Tabela 5.9.	Comparação de médias para teor de Mg em solução de um solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	93
Tabela 5.10.	Comparação de médias para teor de Mn em solução de um solo de várzea de arroz irrigado com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	97
Tabela 5.11.	Comparação de médias para teor de Fe em solução de um solo de várzea de arroz irrigado com efeito da interação tempo x dose de	99

glifosato.

Tabela 5.12.	Comparação de médias para teor de Fe em solução de um solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	99
Tabela 5.13.	Comparação de médias para teor de Al em solução de um solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.	101
Tabela 5.14.	Diferenças estatísticas em diferentes variáveis, considerando variações devidas aos períodos de saturação do solo e devidas às doses de glifosato, em solução de solo de várzea de cultivo de arroz irrigado.	103
Tabela 5.15.	Diferenças estatísticas em diferentes variáveis, considerando variações devidas aos períodos de saturação do solo e devidas às doses de glifosato, em solução de solo de vereda.	103
Tabela 5.16.	Coefficiente de correlação Pearson entre variáveis relacionadas à química da solução do solo de várzea com arroz irrigado tratado com glifosato em cinco períodos de saturação do solo.	104
Tabela 5.17.	Coefficiente de correlação Pearson entre variáveis relacionadas à química da solução do solo de vereda tratado com glifosato em cinco períodos de saturação do solo.	105
Tabela 5.18.	Resultado da análise de variância em solução de solo de várzea com arroz irrigado.	105
Tabela 5.19.	Resultado da análise de variância em solução de solo de vereda.	106

LISTA DE FIGURAS

- Figura 4.1.** Variação do potencial redox (Eh) em solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 48
- Figura 4.2.** Variação do potencial redox (Eh) em solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 49
- Figura 4.3.** Variação do pH de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 51
- Figura 4.4.** Variação do pH de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 52
- Figura 4.5.** Variação da acidez potencial de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 53
- Figura 4.6.** Variação da acidez potencial de um solo de vereda em diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato. 53
- Figura 4.7.** Variação da CTC de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo. 55
- Figura 4.8.** Variação da CTC de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 55
- Figura 4.9.** Variação da matéria orgânica de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo. 56
- Figura 4.10.** Variação do teor de P de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de 57

diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação.

- Figura 4.11.** Variação do teor de P de um solo de vereda em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 58
- Figura 4.12.** Variação do teor de K de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo. 59
- Figura 4.13.** Variação do teor de Fe de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 60
- Figura 4.14.** Variação do teor de Fe de um solo de vereda em função do tempo de saturação do solo. 60
- Figura 4.15.** Variação do teor de Cu de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 62
- Figura 4.16.** Variação do teor de Cu de um solo de vereda em diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato. 62
- Figura 4.17.** Variação do teor de Zn de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo. 63
- Figura 4.18.** Variação do teor de Zn de um solo de vereda em diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato. 63
- Figura 4.19.** Variação do teor de Mn de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo. 64
- Figura 4.20.** Variação do teor de Mn de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 65
- Figura 4.21.** Variação do teor de Al de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo. 66
- Figura 4.22.** Variação do teor de Al de um solo de vereda em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de 66

glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação.

- Figura 5.1.** Variação do potencial redox (Eh) em solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 84
- Figura 5.2.** Variação do potencial redox (Eh) em solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 84
- Figura 5.3.** Variação do pH em solução de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 88
- Figura 5.4.** Variação do pH em solução de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 88
- Figura 5.5.** Variação do teor de Ca em solução de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 90
- Figura 5.6.** Variação do teor de Ca em solução de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 91
- Figura 5.7.** Variação do teor de Mg de um solo de várzea de arroz irrigado em diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato. 92
- Figura 5.8.** Variação do teor de Mg em solução de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 93
- Figura 5.9.** Variação da concentração de K da solução de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo. 94
- Figura 5.10.** Variação da concentração de K da solução de um solo de vereda em 95

função do tempo de saturação do solo.

- Figura 5.11.** Variação do teor de Cu de um solo de várzea de arroz irrigado em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 96
- Figura 5.12.** Variação do teor de Mn em solução de um solo de várzea de arroz irrigado em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 97
- Figura 5.13.** Variação do teor de Fe em solução de um solo de várzea de arroz irrigado em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 98
- Figura 5.14.** Variação do teor de Fe em solução de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 98
- Figura 5.15.** Variação da concentração de Al da solução de um solo de várzea de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo. 100
- Figura 5.16.** Variação do teor de Al em solução de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 100
- Figura 5.17.** Variação da alifaticidade da matéria orgânica dissolvida em solução de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo. 102
- Figura 5.18.** Variação da alifaticidade da matéria orgânica dissolvida de solução de solo de vereda em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. 102

RESUMO GERAL

BELTRÃO, D. S. **Efeitos da aplicação de glifosato na química de solos alagados**. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia: Solo e Água)-Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.¹

O presente trabalho teve por objetivo avaliar os efeitos do herbicida glifosato na química de solos alagados de duas áreas tropicais úmidas inseridas no bioma Cerrado, observando esses efeitos na fração sólida e na solução dos solos. Foram utilizados solos de uma área de várzea de cultivo de arroz irrigado e de uma área preservada de vereda, constituindo, respectivamente, uma área antropizada com agricultura e uma área preservada com vegetação natural. Os solos foram submetidos a períodos variados de saturação e aplicação de diferentes doses de glifosato. Os tratamentos foram: a) Doses: Dose 0; Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹) e b) períodos de saturação com as soluções: 1, 7, 15, 30 e 60 dias. Os solos foram previamente saturados com as soluções de glifosato, preparadas com água destilada e deionizada, e somente água destilada e deionizada para a dose 0, por período de 2 horas. Após esse tempo o volume foi completado com água destilada, deionizada e desoxigenada. Ao final de cada período de saturação o potencial redox dos solos foi determinado nas unidades experimentais íntegras, assim como o pH das soluções após separação por centrifugação. Procedeu-se o congelamento a - 20° C do solo e das soluções para as análises químicas e uma fração das soluções foi acondicionada e refrigerada a 4° C para, posteriormente, realizar as análises de matéria orgânica dissolvida. O congelamento e o resfriamento foram realizados para inibir a atividade biológica na degradação de glifosato e matéria orgânica conforme a literatura. Antes das análises das soluções procedeu-se a filtração em membrana filtrante para seringa de 0,45 µm de PVDF (fluoreto de polivinilideno), 33 mm de diâmetro. As análises químicas dos solos foram realizadas para a determinação de pH CaCl₂ 0,01 M, micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn), P, K, Ca e Mg disponíveis, Al, H+Al e matéria orgânica. As análises químicas das soluções foram realizadas para as determinações de Cu, Fe, Mn, Zn, K, Ca, Mg e Al e foi realizada a determinação do índice E₄/E₆ para a humificação da MOD em espectrômetro de UV-Vis. Os efeitos do glifosato foram diferentes conforme o solo utilizado, evidenciando a influência das características e atributos dos solos na interação com o herbicida. As análises na fração sólida destacaram os efeitos das doses 2 e 3 em solo de várzea e da dose 3 em solo de vereda. O glifosato conferiu resistência à redução dos metais em solo de várzea e apresentou maior efeito que o Eh na disponibilização de elementos sensíveis ao redox como Fe e Mn. Em solo de vereda o herbicida favoreceu a redução dos metais do solo e disponibilizou esses elementos. Na solução dos solos, para as doses mais concentradas, houve solubilização de Fe e diminuição de Mn e outros elementos, além de afetar de forma diferenciada a matéria orgânica nos solos, ocorrendo na vereda maior alifaticidade da MOD, ou seja, menor degradação biológica por efeito da dose 3. As doses 2 e 3 de glifosato e, pontualmente, a dose 1, influenciaram a química do solo de várzea. A dose 3 apresentou efeitos mais expressivos no solo de vereda. Os efeitos das dosagens 1 e 2, correspondentes às doses utilizadas em campo, são destacados como importantes resultados deste estudo.

Palavras-chave: solos úmidos, solos tropicais, impacto ambiental, agrotóxicos, poluição do solo.

1 Orientador: Prof. Dr. Alfredo Borges de Campos, UFG.
Co-orientadora: Prof^a Dr^a Eliana Paula Fernandes, UFG.

GENERAL ABSTRACT

BELTRÃO, D. S. **Effects of glyphosate on the chemistry of flooded soils.** 2010. 111 f. Dissertation (Master in Agronomy: Soil and Water) Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

This study aimed to evaluate the effects of the herbicide glyphosate in the chemistry of the flooded soils in two humid tropical areas included in the Brazilian savanna, observing these effects in the solid fraction and the soil solution. We used soil from an area of lowland irrigated rice cultivation and a preserved area of path, constituting, respectively, a disturbed area under agriculture and a preserved area with natural vegetation. The soils were subjected to varying periods of saturation, and applying different doses of glyphosate. The treatments were: a) Dosage: Dose 0, dose 1 (1.6 mg L^{-1}), Dose 2 (16.0 mg L^{-1}), Dose 3 (1600.0 mg L^{-1}) and b) periods of saturation solutions: 1, 7, 15, 30 and 60 days. The soils were previously saturated with solutions of glyphosate prepared with distilled and deionized water, and only distilled and deionized water to dose 0, for 2 hours. After that time the volume was completed with distilled deionized and deoxygenated water. At the end of each period of saturation of soil redox potential was determined in intact experimental units, as well as the pH of the solutions after separation by centrifugation. Proceeded to freezing at -20°C of the soils and soil solutions for chemical analysis and a fraction of the solutions was wrapped and refrigerated at 4°C for later, perform the analysis of dissolved organic matter. The freezing and cooling were performed to inhibit the biological activity in the degradation of glyphosate and organic matter according to the literature. Before the analysis of the solutions we proceeded to filter membrane syringe filter to 0.45 mm in PVDF (polyvinylidene fluoride), 33 mm in diameter. Chemical analysis of soil were taken for determination of pH 0.01 M CaCl_2 , micronutrients (Cu, Fe, Mn and Zn), P, K, available Ca and Mg, Al, H + Al and organic matter. Chemical analysis of the solutions were limited to the determinations of Cu, Fe, Mn, Zn, K, Ca, Mg and Al and was carried out to determine the E_4/E_6 ratio for the humification of DOM in UV-Vis spectrometer. The different effects of glyphosate were used as the ground, showing the influence of soil characteristics and attributes in the interaction with the herbicide. The solid fraction in the analysis highlighted the effects of doses 2 and 3 in lowland soil and dose 3 in solo path. Glyphosate conferred resistance to the reduction of metals in soil and floodplain had the highest effect on the availability Eh redox sensitive elements as Fe and Mn. In the path the herbicide soil favored the reduction of metals from soil and has provided these elements. In soil solution, for the more concentrated doses, there was decreased solubilization of Fe and Mn and other elements, and affect differently the organic matter in soils, occurring in the path of higher aliphatic DOM, ie, less degradation of biological effect of dose 3. The two three doses of glyphosate and, occasionally, the first dose, influenced the chemistry of the lowland soil. The dose 3 showed more significant effects on the soil of trail. The effects of doses 1 and 2, corresponding to the doses used in the field, are highlighted as important outcomes of this study.

Key words: wet soils, tropical soils, environmental impact, pesticides, soil pollution.

Advisor: Prof. Dr. Alfredo Borges de Campos, UFG.

Co-supervisor: Prof. Dr. Eliana Paula Fernandes, UFG.

1. INTRODUÇÃO GERAL

Solos úmidos são ecossistemas transicionais que representam a continuidade entre ecossistemas estritamente aquáticos e estritamente terrestres (Brinson, 1993). Um tratado internacional decorrente da Convenção Ramsar (1971) sobre a conservação de áreas úmidas de importância internacional realizado em Ramsar, no Irã, as define como: “áreas de pântano, charco, turfeiras ou superfícies cobertas por água de regime natural ou artificial, permanentes ou temporárias, estagnadas ou correntes, doces, salobras ou salgadas, com a inclusão das extensões de águas marinhas com profundidade não excedendo seis metros na maré baixa” (Convenção de Ramsar, 2006). No Brasil oito locais fazem parte de uma lista internacional de áreas úmidas a serem protegidas, sendo estas áreas pertencentes a parques nacionais, estaduais, reservas ecológicas públicas e particulares, a Ilha do Bananal, o Pantanal Matogrossense e outras (Ramsar, 2010).

De forma geral, solos hidromórficos ao longo dos cursos d’água e drenagens também constituem áreas úmidas importantes tanto para a preservação, como para o uso. Esses solos em geral estão nas depressões do relevo e o acúmulo de água reflete em arejamento deficiente, com decomposição lenta da matéria orgânica e reações de redução de Fe e Mn e solubilização e lixiviação destes elementos sensíveis às condições anóxicas e de outros afetados indiretamente pelas condições redutoras e neutras de pH (Camargo et al., 1999; De-Campos, 2006).

Das áreas úmidas manejadas têm-se, por exemplo, sistemas de cultivo de arroz irrigado ao longo de várzeas que compõe as áreas de margem ao longo dos cursos d’água (Fageria, 2003). As veredas são importantes áreas úmidas, destinadas à preservação, e constituem uma fitofisionomia particular do bioma cerrado. Ocupam vales ou áreas planas que acompanham linhas de drenagem, e ocorrem em locais de nascentes com a presença característica da palmeira arbórea *Mauritia flexuosa*, de nome popular buriti (Ribeiro & Walter, 1998).

A respeito das áreas úmidas há ainda a observação relevante de que essas áreas estão sujeitas à proteção da legislação ambiental brasileira, sendo consideradas áreas de proteção permanente e seu uso é restrito devido à conservação dos recursos hídricos, sendo

locais de mitigação dos efeitos das atividades humanas na interface entre áreas produtivas e nascentes e cursos d'água, ou ainda, em alguns casos, áreas de desenvolvimento de certos sistemas agrícolas. Áreas úmidas se diferenciam em distintas fisionomias e tipos de solos, com algumas características comuns e outras específicas que merecem considerações e estudos diferenciados.

O Brasil é um dos grandes consumidores mundiais de agrotóxicos que são utilizados como suporte à produção agrícola, especialmente das principais culturas de mercado internacional como a soja, algodão e café (SINDAG, 2010). Na classificação desses produtos, estes são divididos em diversas classes: inseticidas, fungicidas e herbicidas, havendo ainda outros produtos como os nematicidas, rodenticidas, moluscicidas e acaricidas. Em geral, os componentes desses produtos podem ser chamados de xenobióticos, que são substâncias antropogênicas exógenas que chegam a um ambiente, ou seja, sem que sejam produzidas naturalmente naquele meio (Silva & Fay, 2004).

Os diferentes extratos ambientais como a atmosfera, o solo e os recursos hídricos têm sido utilizados, comumente, como receptores de substâncias e poluentes antropogênicos. No caso dos agrotóxicos, estes possuem diferentes condições de mobilidade e dissipação no ambiente, e as diferentes condições destes no solo relacionadas à persistência, degradação e movimentação destes compostos, são determinantes no potencial poluente “*in loco*” e no transporte e contaminação de outros locais.

A matriz tecnológica da agricultura mundial apresenta a predominância da utilização de agrotóxicos e isso já denota a necessidade de estudos, monitoramento e remediação dos impactos decorrentes desse uso, havendo ainda o agravante da ocorrência comum da utilização indiscriminada sem recomendação técnica desses produtos (Coutinho et al., 2005). Alguns países já apresentam normas para o controle da quantidade máxima permitida de uma série de substâncias no ambiente, mas no Brasil o monitoramento é dificultado, existe um alto custo de análises químicas voltadas para detecção destas substâncias e, segundo Amarante Júnior et al. (2002), pela fragilidade de uma legislação específica e por estudos ainda deficientes nas determinações de alguns compostos no ambiente.

Os herbicidas são largamente utilizados e dentre estes se destaca o princípio ativo glifosato, de amplo espectro, com aplicação também em culturas transgênicas resistentes a essa substância, controle de plantas infestantes em culturas perenes, para a dessecação no pré-plantio ou para a uniformização da colheita de sementes e grãos. O

glifosato é o produto mais comercializado no mercado mundial de herbicidas refletindo a necessidade de conhecimento acerca do comportamento dessa substância nos diferentes componentes ambientais: solo, água, ar e biota.

Apesar do grande aporte de estudos sobre os processos envolvendo o herbicida glifosato no ambiente, há ainda vertentes pouco exploradas envolvendo nichos específicos. Em solos úmidos a saturação de água cria condições diferenciadas nos atributos físicos, químicos e biológicos, que podem potencialmente influenciar a sorção, mobilidade e degradação do herbicida e, portanto, sua atuação como poluente. O glifosato estabelece fortes ligações com a fração mineral, metais e com a fração orgânica do solo e possui alta solubilidade em água. As frações do solo apresentam comportamento especial em solos saturados, com ocorrência de redução de alguns metais e moléculas orgânicas, tendência de aumento do pH e acúmulo de matéria orgânica. Considerando as interações deste herbicida com o solo, é esperado que o glifosato influencie os atributos de solos úmidos e os mesmos também interfiram nos processos envolvendo a dinâmica do glifosato no solo e outros componentes ambientais.

Este trabalho teve o objetivo de avaliar os efeitos de diferentes doses de glifosato na química da fração sólida e da solução de solos alagados, oriundos de uma área preservada e uma área antropizada com agricultura.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CARACTERÍSTICAS DOS SOLOS ALAGADOS EM AMBIENTES NATURAIS E ANTROPIZADOS

2.1.1 Ambientes de solos alagados

Solos saturados com água, solos úmidos ou solos hídricos são solos formados em condições de saturação em período suficiente para desenvolver condições de respiração anaeróbica e condições anóxicas na superfície do solo (De-Campos, 2006). Uma convenção internacional para a definição e registro de áreas úmidas a serem protegidas foi realizada em dois de fevereiro de 1971 na cidade iraniana de Ramsar e recebeu a denominação de Convenção Ramsar. A Convenção determina que áreas úmidas são áreas de pântano, charco, turfeiras ou superfícies cobertas por água de regime natural ou artificial, permanentes ou temporárias, estagnadas ou correntes, doces, salobras ou salgadas, com a inclusão das extensões de águas marinhas com profundidade não excedendo seis metros na maré baixa (Convenção de Ramsar, 2006). No Brasil oito locais fazem parte da lista internacional de áreas úmidas, sendo estas áreas pertencentes a parques nacionais como Abrolhos, parques estaduais, reservas ecológicas públicas e particulares, a Ilha do Bananal, o Pantanal Matogrossense e outras (Ramsar, 2010).

No Brasil as áreas úmidas predominam em áreas topograficamente mais baixas, onde, em geral, ocorrem solos sob condições de hidromorfismo. Estes solos estão presentes em veredas, áreas de cultivo de arroz inundado, no Pantanal, regiões costeiras e subáridas do Nordeste, entre outros; ou seja, em áreas que apresentam distinções de solos e vegetação (Rezende et al. 2007).

As condições de saturação do solo promovem mudanças químicas, físicas e biológicas no solo e caracterizam esses aspectos nesses ambientes. Nos solos hidromórficos brasileiros predominam acúmulo de matéria orgânica devido à sua decomposição lenta, podendo, nesses solos, haver ou não a presença de horizonte B textural, como Hidromórfico Cinzento, Planossolo, Solonetz-Solodizado, Solo Orgânico,

Gleissolos (Húmico, Pouco Húmico, Tiomórfico) e Plintossolo (Resende et al., 2007). Algumas classes específicas de solos como os plintossolos, apresentam limitações físicas à percolação de água pela presença de plintita (Rezende et al., 2007). Solos úmidos também podem apresentar maior propensão à erodibilidade devida à redução ou dissolução dos agregados estáveis (De-Campos, 2006).

As alterações eletroquímicas são fator de destaque em solos inundados. As mais pronunciadas ocorrem no sistema oxi-redutor, com o potencial de oxi-redução (Eh) sendo um indicador do estado de oxidação ou redução do solo. O Eh apresenta uma ampla faixa de variações representando a mudança química em elementos como oxigênio, ferro, manganês, nitrogênio, enxofre e carbono (Camargo et al., 1999).

Quando os solos são inundados a respiração microbiana aeróbica consome o estoque de oxigênio no solo saturado e então passa a haver respiração anaeróbica (Ponnamperuma, 1972). O oxigênio tem baixa difusão na água e após a diminuição do oxigênio, os microrganismos anaeróbios utilizam outros compostos como receptores de elétrons do processo respiratório ou da fermentação. As reações envolvem simultaneamente redução e oxidação, ocorrendo na redução um ganho de elétrons enquanto na oxidação há perda de elétrons. A ordem termodinâmica sequencial demonstra, após o consumo do oxigênio, a redução primeiramente do nitrato, seguido do manganês, ferro, enxofre e finalmente, extratos orgânicos, em faixas de redução de cada elemento que em parte se sobrepõem. Os íons e compostos reduzidos exercem efeito tampão nos valores de Eh no solo, e as faixas de tamponamento dependem do teor dos mesmos no solo, até que sequencialmente, cada composto seja reduzido em sua maior parte, quando então a faixa de estabilização do Eh é exercida pelo correspondente seguinte. Os valores de Eh se referem ao potencial de elétrons no solo (pe), e indica as condições de redução no solo e é possível efetuar a correspondência às faixas de redução de cada elemento ou composto. O Eh é dado em milivolts em equipamentos medidores de potencial redox utilizando eletrodos de medição de platina simultaneamente a um eletrodo referência e ligados ao potenciômetro, que mede a diferença de potencial entre os dois eletrodos (Sousa et al., 2009).

Associada às alterações do Eh, ocorrem variações do pH dos solos, com tendência à neutralidade (Camargo et al., 1999). Em solos ácidos o pH aumenta devido ao consumo de H^+ (Ponnamperuma, 1972), e em solos alcalinos há decréscimo do pH pela acumulação de CO_2 . Outros elementos, inclusive nutrientes para as plantas, são afetados pelo alagamento

e pela variação redox com a liberação de cátions presentes nos sítios de troca da matriz coloidal, e a concentração elevada em alguns casos pode levar à toxidez para as plantas, como o arroz irrigado. Ferro e manganês são solubilizados na redução e seus teores na solução do solo são aumentados, assim como o fósforo e o silício que são solubilizados. O fósforo fica mais disponível às plantas pela hidrólise dos fosfatos de ferro e alumínio, pela troca aniônica nos sítios sortivos nas argilas e hidróxidos de Fe^{3+} e Al^{3+} e pela redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} com liberação do fósforo adsorvido e fixado pelo Fe^{3+} . O zinco ao contrário, tem sua concentração em solução diminuída, podendo ser devida à precipitação em $\text{Zn}(\text{OH})_2$ pelo aumento do pH ou em ZnCO_3 pelo acúmulo do CO_2 (Ponnamperuma, 1972; Camargo et al., 1999).

Sousa et al. (2002) observaram a composição da solução de um planossolo alagado e verificaram que os teores de Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} aumentaram em profundidade e o K^+ apresentou variações embora também tendência de maiores concentrações na maior profundidade (profundidades 2 cm, 5 cm e 10 cm). Esses valores condizem com as maiores condições redutoras em profundidade abaixo da zona de influência do oxigênio, próxima à superfície.

Outros fatores de interesse podem ser estudados com relação ao estado redox em solos alagados. Prata (2002) verificou menor sorção do herbicida glifosato em gleissolo com destruição prévia da matéria orgânica que no mesmo solo sem a destruição da matéria orgânica. O resultado foi atribuído à importância da matéria orgânica como sítio sortivo de glifosato em solos com baixos teores de óxidos de Fe e Al, que são importantes sítios de sorção do fósforo em solos oxidicos, com o qual o glifosato apresenta comportamento semelhante no solo. Acuña Guzman (2009) não verificou efeitos do uso de glifosato em solos inundados na concentração usual de campo do herbicida. Entretanto, na literatura corrente, não há relatos em solos inundados tropicais avaliando os efeitos do uso do glifosato sobre a química dos solos e solução de solos sob saturação prolongada e condições redutoras.

A umidade do solo é um fator importante na dinâmica da matéria orgânica do solo. Em solos secos os produtos da decomposição microbiana da matéria orgânica se acumulam no solo e são liberados no ciclo seguinte de reumedecimento. Em solos com saturação de água, a taxa de decomposição é mais lenta em processos anaeróbicos e há maior quantidade de compostos orgânicos solúveis. Segundo Kalbitz et al. (2000), analisando diversos estudos realizados em campo e laboratório, os ciclos de seca e umedecimento bem

como a saturação de água no solo apresentaram, respectivamente, forte influência e influência positiva no conteúdo de matéria orgânica dissolvida e no fluxo de matéria orgânica dissolvida, nos horizontes superficiais em solos de floresta e solos de alto conteúdo de carbono. Os estudos analisados por Kalbitz et al. (2000) demonstram que os fatores hidrológicos superam os fatores bióticos que controlam o conteúdo de matéria orgânica dissolvida.

2.1.2 Considerações sobre áreas úmidas de veredas e várzeas

Os solos alagados estão relacionados ao fluxo de água vindo de canais e rios a montante para as áreas adjacentes que, ocasionalmente, são secas. É um processo que ocorre em todos os sistemas fluviais em praticamente todo o tempo geológico. São áreas muito importantes de concentração humana, que por isso, estão sujeitas aos acidentes e desastres comuns nessas áreas (Hamblin & Christiansen, 1998).

As áreas de solos úmidos representam ecossistemas complexos e diversos, com diferenças entre os constituintes numa mesma paisagem ou bacia hidrográfica, além de diferentes tipos de áreas úmidas. Diferentes estudos demonstram variáveis, como diferentes ordens de canais, na posição das wetlands (terras úmidas) ao longo da paisagem e outras variáveis conforme seus recursos (fontes de água e aporte de nutrientes e sedimentos). Essas variáveis, respectivamente, vão se relacionar com as propriedades de um tipo de wetland (ou wetlands semelhantes) ao longo das transições da paisagem, ou com propriedades de tipos diferentes de wetlands conforme o tipo de aporte de água, nutrientes e sedimentos (Brinson, 1993).

Ainda segundo Brinson (1993), avaliar a complexidade das áreas úmidas, além de considerá-las como fonte ou reservatório de água, nutrientes e sedimentos, permite conhecer mais profundamente a importância relativa das variáveis presentes na qualidade da água e no funcionamento biogeoquímico. Diferentes fontes de água revelam a importância e a vulnerabilidade dessas fontes em relação aos diferentes tipos de impactos no ambiente. Do mesmo modo, as diferenças no funcionamento biogeoquímico de wetlands diferentes vão demonstrar a funcionalidade de cada área como doadora, receptora ou transferidora de água, sedimentos e nutrientes conforme as entradas e saídas destes materiais.

Uma importante observação feita por Brinson (1993) é sobre a influência da ordem dos canais na qualidade da água. Apesar de menores larguras e comprimentos, os canais de pequena ordem têm maior número e, assim, maior participação no comprimento de uma wetland (em uma bacia) pela soma dos comprimentos. Além disso, os canais de pequena ordem e suas áreas úmidas estão mais sujeitos aos efeitos do transporte ripário de sedimentos e substâncias, sendo este aspecto relevante para a qualidade da água.

Solos úmidos são comumente encontrados nas baixadas próximas aos cursos d'água (Rezende et al., 2007). O cerrado brasileiro é constituído por um conjunto de fitofisionomias, na maior parte, relacionadas a solos bem drenados e profundos, embora apresente também a ocorrência de áreas úmidas e solos encharcados – cerca de 2,5 % das áreas de cerrado são constituídas por solos hidromórficos - como várzeas, campos higrófilos e hidrófilos e veredas (Correia et al., 2004). Essas áreas representam um papel importante no que diz respeito à dinâmica hidrológica do bioma cerrado e à diversidade de processos ecológicos que ocorrem nestas, sendo por isso, protegidas pela legislação e definidas como área de preservação permanente (Brasil, 1965).

Os solos das baixadas apresentam acúmulo de matéria orgânica e boa fertilidade, especialmente se comparadas aos solos secos e das partes superiores do relevo (Rezende et al., 2007). Em algumas dessas áreas podem ser realizados cultivos como o do arroz inundado, ou, em locais de saturação intermitente, outros sistemas de produção como hortaliças e pastagens (Correia et al., 2004).

A definição de várzeas considera o tipo de solo, sendo essas áreas constituídas de solos aluviais e/ou hidromórficos, geralmente planos e ricos em matéria orgânica, facilmente irrigáveis, na maioria dos casos por gravidade, inundados temporariamente ou não (margens de córregos, rios, vales úmidos) apresentando muitas vezes umidade excessiva e assim, necessitando de drenagem (Rassini et al., 1984). No Brasil esses solos apresentam uma importância especial por constituírem um sistema de produção de arroz irrigado. O cultivo de arroz de várzeas corresponde a 31% da área de arroz e representa 68% da produção nacional; isso denota a importância de conhecer melhor esses solos, seus atributos físicos e químicos para o manejo apropriado da fertilidade dessas áreas que veem apresentando indícios de degradação desses atributos, particularmente da matéria orgânica, com reflexos em queda de produção (Fageria et al., 2003). Os sistemas de produção de arroz também são fundamentados na utilização de agrotóxicos para o controle de plantas daninhas, insetos e doenças (Embrapa, 2010), sendo possível a detecção de agrotóxicos nas

águas a jusante dos cultivos (Mattos et al., 2002). A detecção de outros agrotóxicos relacionados a outras culturas como a cana-de-açúcar, também ocorre em águas superficiais (Armas et al., 2007).

As veredas constituem uma fitofisionomia do cerrado, ou seja, um dos tipos de vegetação típica desse bioma. São constituídas por agrupamentos mais ou menos densos de espécies herbáceas e arbustivas e a presença característica da palmeira arbórea *Mauritia flexuosa* de nome popular buriti. As veredas ocupam geralmente vales ou áreas planas que acompanham linhas de drenagem mal definidas, além da ocorrência em partes intermediárias do relevo, sendo comum a ocorrência nas proximidades de nascentes e bordas das matas de galeria (Ribeiro & Walter, 1998).

A legislação brasileira define as áreas de vereda como áreas de preservação permanente – APP's e seu uso é restrito. A importância das APP's é determinada pela função ambiental de preservação dos recursos hídricos, da paisagem, da estabilidade geológica, da biodiversidade, do fluxo gênico de fauna e flora, de proteção do solo e por assegurar o bem-estar das populações humanas (Brasil, 1965, 2001).

2.2 AGROTÓXICOS E INTERAÇÕES COM O AMBIENTE

O uso de insumos permitiu um salto de desenvolvimento em produção e produtividade agrícola. No percurso das revoluções agrícolas, a Revolução Verde, com o advento do uso de pesticidas, possibilitou o cultivo em grandes áreas com o controle de eventos limitantes como o ataque de insetos e outros organismos, doenças e a presença de plantas espontâneas que não pertencem à cultura principal (Kimati, 1995; Ehlers, 1997; Pentead, 2000).

A utilização ampla e crescente destes insumos pelos principais países produtores ao redor do mundo revela a necessidade de monitoramento e estudos sobre os impactos das substâncias exóticas, sintéticas, persistentes ou não, especialmente também pela ocorrência de um mercado ilegal de produtos proibidos (SINDAG & ANDAV, 2010) que continuam a ser utilizados indiscriminadamente. O fato de esses produtos poderem se acumular no ambiente, migrar para outros locais, interagir com a biota e apresentarem efeitos deletérios à saúde humana reforça a importância do acompanhamento dessas substâncias e dos estudos referentes à sua presença no ambiente, conhecimento e mitigação dos seus efeitos

danosos, proibição das mais nocivas e desenvolvimento de produtos menos impactantes (Oliveira Júnior & Regitano, 2009).

2.2.1 Informações gerais sobre agrotóxicos

O termo pesticida abrange uma série de diferentes substâncias de efeito nocivo para o controle e extermínio de organismos que venham a causar danos e prejuízos aos seres humanos (FAO, 2003). Os agrotóxicos são desenvolvidos para o controle de organismos infestantes e causadores de danos – insetos e outros organismos, microrganismos, plantas infestantes e outros – nos ecossistemas, sistemas agrícolas e ambientes urbanos. Existem muitos produtos utilizados também como dessecantes, desfolhantes, estimuladores e inibidores de crescimento (Brasil, 1989). O desenvolvimento da agricultura e os patamares e potenciais de produção e produtividade das culturas representam resultados da matriz tecnológica da produção agrícola. A matriz vigente foi fundamentada no uso de agroquímicos e tecnologias que permitem maior controle das variáveis ambientais e interações ecológicas indesejáveis, possibilitando a produção em extensas áreas e em larga escala, mas ao mesmo tempo, gerando efeitos ecológicos prejudiciais (Kimati, 1995; Caporal & Costabeber, 2007).

As vendas de agrotóxicos no mundo movimentam, anualmente, um enorme mercado, com valores superiores a 32 bilhões de dólares por ano, sendo os Estados Unidos os maiores produtores, consumidores e exportadores (Moreira & Siqueira, 2006). O Brasil se destaca como um dos maiores consumidores, somente o faturamento do mercado brasileiro de agrotóxicos em 2005 foi de US\$ 4.243.748.000 (MAPA, 2010). Os sistemas de produção intensivos utilizam frequentemente em cada ciclo e cultura diferentes tipos de agrotóxicos como herbicidas, fungicidas, bactericidas, inseticidas, entre outros, variando entre uma e várias aplicações de um mesmo produto ou de vários (Embrapa, 2010).

Um aspecto problemático é a utilização indevida de muitos agrotóxicos, seja pelo mercado clandestino de produtos proibidos (SINDAG & ANDAV, 2010), seja pelo uso sem acompanhamento técnico com riscos à saúde humana e ao ambiente. Existe também uma flexibilidade na classificação da toxicidade de agrotóxicos, variando conforme o país e a legislação, deixando dúvidas acerca da toxidez destes compostos. Os efeitos adversos no ambiente, na segurança dos alimentos e contaminação humana justificam a importância

de maiores estudos e monitoramento dos mecanismos de ação e transformação dos pesticidas agrícolas (Coutinho et al., 2005; Moreira & Siqueira, 2006).

2.2.2 Classificação dos agrotóxicos

Os agrotóxicos são classificados em grupos principais conforme o organismo alvo e outras classificações como o tipo de substância - orgânica ou inorgânica - e seus grupos, pela forma de ação - sistêmica ou de contato, pelo estágio em que são aplicados e ainda outros fatores importantes para a aplicação e conjugação de produtos como o tipo de formulação (Silva & Fay, 2004). Há ainda outras classificações com a finalidade de informar a classe toxicológica e a periculosidade ambiental (Brasil, 1989).

Os grupos principais dos agrotóxicos são constituídos por herbicidas para plantas infestantes, fungicidas e bactericidas para fungos e bactérias causadores de doenças, inseticidas para insetos que causam danos, moluscicidas para moluscos que podem se tornar pragas, nematicidas para nematóides que infectam raízes e acaricidas para ácaros que são importantes causadores de doenças. Estes produtos diferem quanto à forma de ação, podendo ser sistêmicos quando são absorvidos e transitam pela planta, ou não-sistêmicos ou de contato, quando sua ação é imediata no organismo alvo e não é absorvido ou não transita pela planta. Podem ainda ser discriminados como seletivos quando se destinam a uma ou poucas espécies, ou de amplo espectro ou ainda não seletivos, quando afetam amplamente muitas espécies. Cada categoria dessas substâncias apresenta ainda variações e classificações específicas, a exemplo dos herbicidas que podem ser de pré-plantio, pré-emergentes e pós-emergentes considerando a emergência e estabelecimento da cultura principal. Há ainda diferentes formulações classificadas em líquidas (solúveis em água, emulsionáveis) e sólidas (pó seco, pó molhável, grânulos) que dependem de diferentes fatores, inclusive das propriedades físico-químicas da substância e são consideradas na utilização conjugada de produtos, nas condições desejáveis de aplicação e possuem diferentes toxicidades e riscos, vantagens e desvantagens (Silva & Fay, 2004).

Quanto aos tipos de compostos e moléculas têm-se as substâncias inorgânicas muito utilizadas no passado e orgânicas mais utilizadas atualmente, especialmente as sintéticas como, por exemplo, os inseticidas carbamatos, organoclorados, organofosforados, clorofosforados; e os diferentes compostos herbicidas como as amidas, carbamatos, triazinas; os compostos fungicidas e etc., com toxicidades e persistências

distintas (Silva & Fay, 2004; Moreira & Siqueira, 2006). Essas diferentes moléculas são classificadas conforme normas da OMS - Organização Mundial da Saúde e, no Brasil, em quatro classes toxicológicas: Classe I – Altamente tóxico, Classe II – Medianamente Tóxico, Classe III – Pouco tóxico, Classe IV – Praticamente não tóxico (Brasil, 1989).

2.2.3 Propriedades físico-químicas e interações com o ambiente

As diferentes moléculas de agrotóxicos apresentam propriedades físico-químicas que se relacionam com sua persistência e degradação. Essas propriedades são utilizadas para determinar o comportamento destes produtos no ambiente. As principais propriedades são densidade, solubilidade em água, pressão de vapor, coeficiente de partição em n-octanol-água, constante de equilíbrio de ionização ácido ou base, constante da lei de Henry e meia-vida (Prata, 2002).

A natureza e o comportamento de cada agrotóxico dependem de sua estrutura molecular expressa pelo tamanho molecular, ionizabilidade, solubilidade em água, lipofilicidade, polarizabilidade e volatilidade. Outras propriedades como a estrutura química, ponto de fusão, calor da solução, peso específico, volume molecular, área molecular superficial, etc. estão disponíveis na literatura para muitas substâncias, mas não para todas (Silva & Fay, 2004).

Genericamente a presença de grupos funcionais mais reativos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre geralmente tornam as moléculas mais solúveis em água e menos voláteis que os hidrocarbonetos com o mesmo número de carbono. Muitos desses grupos funcionais também podem tornar o composto ácido ou básico. Por outro lado a presença de halogênios torna o agrotóxico menos solúvel em água, mais volátil e mais persistente no ambiente. Uma mesma molécula pode apresentar mais de um grupo funcional em sua estrutura e assim haver uma influência competitiva de grupos de natureza antagônica no comportamento químico e ambiental de um composto. O isomerismo, ou seja, moléculas com fórmula molecular igual, mas com orientação diferenciada dos átomos também é fator de diferenciação nas propriedades dos compostos (Silva & Fay, 2004).

Como citado por Prata (2002), basicamente, as descrições das principais propriedades físico-químicas dos agrotóxicos são:

- Densidade

A densidade de um composto orgânico é a relação entre sua massa por unidade de volume normalmente dada em g cm^{-3} ou g ml^{-1} em uma determinada temperatura. A densidade se relaciona com o potencial de lixiviação em uma dada situação, juntamente com outros fatores como o volume e quantidade aplicada do agrotóxico e das propriedades do meio geológico.

A maioria dos compostos orgânicos e todos os hidrocarbonetos alifáticos têm densidades menores que a água, mas compostos orgânicos halogenados têm densidades maiores, contribuindo para o comportamento comum de maior e menor persistência no ambiente, respectivamente.

- Solubilidade em água (S_w)

A solubilidade em água pode ser definida como a quantidade máxima do composto orgânico que se dissolve em água pura a uma dada temperatura e pH. Indica o potencial de carreamento de um agrotóxico pela água, seja superficialmente por escoamento, seja verticalmente por lixiviação. Em relação à movimentação vertical este parâmetro é relativizado pela partição solo/água do composto.

Geralmente os compostos muito solúveis apresentam baixos coeficientes de sorção. A exceção da regra são os compostos que, embora solúveis, apresentem elementos de alta afinidade para adsorção no solo a exemplo dos grupos fosfonato, carboxilato e amino do herbicida glifosato, permitindo ao composto formar complexos tridentados com íons metálicos, além da ligação por pontes de hidrogênio com a matéria orgânica (Subramanian & Hoggard, 1988; Piccolo et al., 1996).

- Pressão de vapor (P)

A pressão de vapor é uma medida de tendência à volatilização de um composto em relação à temperatura sem, no entanto, determinar a taxa de volatilização. São considerados muito voláteis em temperatura ambiente, os compostos com $P > 10^{-2}$ mm Hg, medianamente voláteis com $10^{-4} \leq P \leq 10^{-3}$, pouco voláteis com $10^{-7} \leq P \leq 10^{-5}$ e não

voláteis com $P < 10^{-8}$. A volatilização tem relação com a transformação e o destino dos compostos no ambiente.

- Coeficiente de partição n-octanol-água (K_{ow})

Este coeficiente tem relação com a solubilidade e lipofilicidade das substâncias e o balanço dessas substâncias hidrofílicas e lipofílicas é normalmente determinado pelo K_{ow} em concentração do composto na fase de n-octanol saturado com água e na fase aquosa em água saturada com n-octanol.

$$K_{ow} = \frac{\text{concentração na fase n-octanol}}{\text{concentração na fase aquosa}}$$

Os pesticidas com $K_{ow} > 4,0$ tendem a um maior acúmulo nos lipídios e matéria orgânica do solo e com $K_{ow} < 1,0$ são hidrofílicos e apresentam geralmente baixa sorção no solo e baixa bioacumulação na vida aquática. O herbicida glifosato é uma exceção já que, embora seja altamente hidrofílico, apresenta alto coeficiente de sorção devido à formação de complexos metálicos e interação com a matéria orgânica do solo. A literatura cita diferentes tipos de ligações físicas e químicas dos xenobióticos ao solo justificando os estudos e outros índices mesmo para as substâncias solúveis, já que fatores como o teor de matéria orgânica podem alterar o comportamento destes produtos no ambiente, além de situações específicas como compostos ionizáveis cujos valores dependem do pH e este neste caso deve sempre estar associado ao K_{ow} (Prata & Lavorenti, 2000; Prata, 2002).

- Constante de ionização ácido/base (K_a e K_b)

A constante de ionização ácido/base é utilizada em moléculas que apresentem características de ácido fraco ou base fraca, sendo respectivamente, doadoras ou receptoras de prótons. Os valores dessas constantes determinam em qual faixa de pH um composto pode se ionizar, podendo mudar seu comportamento no solo em relação à molécula em estado neutro. A constante de ionização ácido K_a e a constante de ionização base K_b podem também ser convertidas em funções logarítmicas. $p K_a$ e $p K_b$. Há ainda o caso de

substâncias de caráter zwitterion que podem se ionizar como ácido ou base conforme o pH do meio, como é o caso do herbicida glifosato.

- Constante da lei de Henri (K_H)

A constante da lei de Henri mede a partição ar-líquido, ou vapor-líquido, mensurando a taxa de volatilização pela relação entre pressão na interface ar-líquido e a concentração da substância no líquido.

$$K_H = \frac{P_i}{C_i}$$

P_i = pressão do ar na interface ar-água
 C_i = concentração da substância na solução

- Meia-vida

A meia-vida é um indicador da longevidade de uma molécula orgânica e é o tempo requerido para que a metade da concentração da molécula original desapareça por degradação. A degradação de um agrotóxico é muito influenciada pelas condições específicas como o tipo de solo, teor de matéria orgânica, clima, atividade biológica e outros, havendo na literatura diferentes índices para uma mesma substância, por isso deve ser determinada conforme as especificidades locais.

As propriedades citadas acima vão ter relação direta com o destino dos agrotóxicos no ambiente pela persistência, degradação e migração das substâncias. Chegando ao solo esses produtos podem ser adsorvidos de forma lábil e não lábil (resíduo ligado), volatilizados, lixiviados, carregados pela enxurrada, absorvidos pelas plantas ou biota e sofrerem degradação química, biológica e fotólise (Moreira & Siqueira, 2006; Oliveira Júnior & Regitano, 2009).

2.3 O HERBICIDA GLIFOSATO

2.3.1 Aspectos genéricos e características físico-químicas

O glifosato é um herbicida amplamente utilizado no mundo por ser considerado de baixa toxicidade para os humanos, de pouco impacto ambiental e alta eficiência

agronômica (Galli & Montesuma, 2005). É um herbicida pós-emergente do grupo químico das glicinas substituídas, não-seletivo e de ação sistêmica. Seu amplo espectro de ação permite que seja utilizado no controle de plantas infestantes anuais, perenes, de folha estreita e folha larga, além do uso em lavouras transgênicas e controle de plantas aquáticas em reservatórios de água. É registrado para o uso em várias culturas como controle químico de plantas infestantes e como maturador na cana-de-açúcar. As dosagens variam de 1 litro até cerca de 10 litros de produto comercial/ha, podendo ocorrer doses maiores (Galli & Montesuma, 2005; Monsanto, 2009).

O modo de ação do glifosato na planta é como inibidor da atividade da 5-enolpiruvilshiquimato-3-fosfato sintase – EPSPS, enzima catalizadora da síntese de aminoácidos aromáticos como a fenilalanina, tirosina e triptofano e controla outros processos como a inibição da síntese de clorofila, estimulação da produção de etileno, redução da síntese de proteínas e elevação da concentração de IAA – ácido indol acético (Cole, 1985). As plantas pulverizadas morrem lentamente, em poucos dias ou semanas, mas a ausência da enzima EPSPS nos humanos reduz sua toxicidade (Coutinho et al., 2005).

O registro do glifosato no MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil apresenta a classificação toxicológica e a classificação potencial de periculosidade ambiental do glifosato e dos adjuvantes das diferentes formulações no mercado. Apesar de ser considerado pouco tóxico, o glifosato apresenta em sua bula uma série de informações médicas para intoxicações descrevendo sintomas digestivos, cutâneos, oculares e respiratórios dos mais simples até o óbito por essas vias de absorção (Monsanto, 2009).

A fórmula molecular do glifosato é $C_3H_8NO_5P$ e nas formulações comerciais encontra-se acrescido de outros grupos relacionados a seus sais, como o sal isopropilamônio. O glifosato apresenta propriedades físico-químicas como massa molecular de 169,1 g, solubilidade em água S_w de 12 g L⁻¹ a 25 °C, pressão de vapor praticamente nula e pode atuar como ácido fraco ou base fraca ao mesmo tempo já que é um zwitterion, tem ponto de fusão a 200 °C, possui densidade aparente de 0,5 g/cm³ e é bastante estável à luz, inclusive em temperaturas superiores a 60 °C. Essas características conferem ao glifosato alta solubilidade em água, ao mesmo tempo em que possui grupos funcionais que formam complexos com íons metálicos (Sprankle et al., 1975), além de sorção em substâncias húmicas (Piccolo et al., 1996).

Um aspecto particular é a meia-vida do glifosato que é bastante variável na literatura: $\leq 14,2$ dias (Zablotowicz et al., 2009), 14,5 e 25,8 dias para latossolos brasileiros (Prata et al., 2005), 18 dias, 48 dias, 11,2 anos e 22,7 anos extrapolados por Nomura & Hilton (1977) em diferentes solos, com maiores períodos em solos vulcânicos. Os valores de meia-vida tão contrastantes se devem ao tipo de solo, com maior ou menor capacidade de sorção de fósforo inorgânico (Nomura & Hilton, 1977) e pela matéria orgânica do solo, que pode ser responsável pela retenção do composto como resíduo ligado (Prata, 2002).

2.3.2 Interações do glifosato no ambiente

No ambiente o glifosato pode chegar à água e solo e ser degradado, sorvido ou transportado (Pessagno et al., 2005). É metabolizado por algumas plantas (Carlisle & Trevors, 1988), mas geralmente chega ao solo na sua forma original (Prata, 2002).

- Degradação

Por ser estável à luz, apresentar alto ponto de fusão, e ligações muito estáveis, a degradação não ocorre por fotólise, hidrólise ou evaporação (Rueppel, 1977), embora a fotólise possa ser importante em sistemas aquáticos (Bronstad & Friestad, 1985 apud Carlisle & Trevors, 1988). A degradação biológica é citada como a principal forma de dissipação (Rueppel, 1977).

A principal via de degradação citada é a transformação do glifosato em AMPA (ácido aminometilfosfônico) pela ação da *Anthrobacter atrocyaneus* *Flavobacterium* sp. e a geração de outros metabólitos decorrentes. Outra via possível, porém menos citada é a da transformação do glifosato em sarcosina por ação da enzima C-P líase pelas bactérias *Agrobacterium radiobacter* ou da *Enterobacter aerogenes*, em que a sarcosina se degrada no organismo destes indivíduos (Amarante Júnior et al., 2002).

- Sorção

Um aspecto interessante do glifosato é a capacidade de interações químicas e físicas no solo fazendo com que tenha altos coeficientes de sorção e baixos coeficientes de dessorção (Cheah, 1997; Prata, 2002). A sorção do glifosato ocorre por ligações iônicas de

cátions e ânions com superfícies com cargas negativas ou positivas, respectivamente – esse caso é comum em ligações com a argila e com a matéria orgânica; pontes de hidrogênio com a matéria orgânica, inclusive essa forma de sorção ocorre para vários herbicidas polares não iônicos; na fração mineral por ligações covalentes com íons metálicos, por forças eletrostáticas com as argilas e a matéria orgânica; forças físicas de Van der Waals com dipolos de orientação, indução e forças de dispersão (Gallo & Montezuma, 2005; Prata, 2002).

O pH do solo é fator relevante na dinâmica de sorção do glifosato no solo, havendo constantes de dissociação do composto bem estabelecidas em determinadas faixas de pH, demonstrando também o caráter zwitteriônico do herbicida. Com pH abaixo de 0,8 a maior parte do glifosato apresenta uma protonação no sítio amina; na primeira constante de dissociação em pH 0,8 50% das moléculas apresentam essa conformação e a outra metade apresenta uma desprotonação no grupo fosfato; a partir do pH 2,2 ocorre a segunda dissociação em 50% das moléculas; a partir do pH 5,5 50% das moléculas passam a ter três dissociações; a partir do pH 10,2 ocorrem moléculas com três e quatro desprotonações e acima do pH 11 o glifosato fica totalmente dissociado (Sprankle, 1975; Amarante Júnior et al., 2002).

- Transporte

A presença de glifosato em águas naturais e residuárias demonstra o potencial de transporte do composto por lixiviação ou por escoamento superficial (Armas et al., 2007; Mattos et al., 2002). A alta solubilidade do glifosato pode estar envolvida em transporte por lixiviação, especialmente em períodos chuvosos (Klier et al., 2008; Armas et al., 2007), além do maior volume de macroporos ou transporte vertical por arraste junto aos colóides (Jonge et al., 2000).

A mobilidade do glifosato também pode ocorrer por erosão com partículas de solo, sedimento ou complexos com íons aos quais pode estar sorvido (Jonge et al., 2000; Armas et al., 2007). O transporte por volatilização é desconsiderado por ser um composto não volátil.

2.3.3 Impacto ambiental

Além das interações já citadas no solo e na água o glifosato pode apresentar efeitos decorrentes dessas interações. A mobilidade de um composto torna possível a contaminação de outras áreas e a intoxicação de plantas de sítios não-alvo, bem como a possível remobilização da molécula ligada (Prata & Lavorenti, 2000).

O glifosato é classificado no Brasil como perigoso ao ambiente (Monsanto, 2009). Pesquisas relatam tanto uma interação positiva do glifosato com a microbiota, estimulando a atividade microbiana, quanto negativa inibindo a respiração (Roslycky, 1982). Alguns organismos da macrofauna como peixes e invertebrados podem ser sensíveis ao herbicida, especialmente às formulações comerciais (Carlisle & Trevors, 1988). Sintomas leves e graves decorrentes da intoxicação por glifosato são relatados na bula do herbicida (Monsanto, 2009).

O herbicida ainda influencia na química do solo concorrendo pelos mesmos sítios sortivos do fósforo inorgânico (Prata, 2002), além de afetar a dinâmica de outros elementos como o carbono e nitrogênio por aumentar ou inibir a atividade biológica (Haney et al 2002).

3 REFERÊNCIAS

AMARANTE JÚNIOR, O. P. de; SANTOS, T. C. R. dos; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: Propriedades, Toxicidade, Usos e Legislação. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

ARMAS, E. D. de; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F. dos; CAMARGO, P. B. de. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007.

BRASIL. Lei nº 4771, de 15 de setembro de 1965.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989.

BRASIL. Medida Provisória nº 2166-67, de 24 de agosto de 2001.

BRINSON, M. M. Changes in the functioning of wetlands along environmental gradients. **Wetlands**, McLean, v. 13, n. 2, Special Issue, p. 65-74, 1993.

CAMARGO, F. A. de O.; SANTOS, G. de A.; ZONTA, E. Alterações eletroquímicas em solos inundados. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 29, n. 1, p. 171-180, 1999.

CAPORAL, F. R.; COSTABEBER, J. A. **Agroecologia e Extensão Rural: contribuições para a promoção do desenvolvimento rural sustentável**. Brasília: MDA/SAF/DATER, p. 17-21, 2007. 166 p.

CARLISLE, S. M.; TREVORS, J. T. Glyphosate in the environment. **Water, Air, and Soil Pollution**, Netherlands, v. 39, p. 409-420, 1988.

CHEAH, U.; KIRKWOOD, R. C.; LUM, K. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian Agricultural Soils. **Pesticide Science**, Oxford, v. 50, p. 53-63, 1997.

COLE, D. J. Mode of action of glyphosate – a literature analysis. In: GROSSBARD, 3.; ATKINSON, D. (Ed.). **The herbicide glyphosate**, London: Butterworths, p. 48-54, 1985.

CONVENÇÃO DE RAMSAR. **The Ramsar Convention Manual: a guide to the Convention on Wetlands (Ramsar, Iran, 1971)**. 4. ed. Gland: Ramsar Convention Secretariat, 2006. Disponível em: http://www.ramsar.org/lib/lib_manual2006e.htm. Acesso em junho de 2010.

CORREIA, J. R.; REATTO, A.; SPERA, S. T. Solos e suas relações com o uso e o manejo. In: EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Cerrado: correção do solo e adubação**. SOUSA, D. M. G. de; LOBATO, E. (Ed.), Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, p. 29-62, 2004. 416 p.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R. B. do; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Pesticidas: Mecanismo de ação, degradação e toxidez. **Pesticidas: Revista ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v. 15, p. 65-72, 2005.

DE CAMPOS, A. B. “**Effects of redox on the solution chemistry and aggregate stability of midwest upland soils**”. 2006. 232 f. Thesis (Doctor Philosophy) – Purdue University, West Lafayette, Indiana. 2006.

EHLERS, E. **Agricultura Sustentável: origem e perspectivas de um novo paradigma**. São Paulo: Livros da Terra, 1997. 175 p.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistemas de produção**. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/>. Acesso em junho de 2010.

FAGERIA, N. K.; STONE, L. F.; SANTOS, A. B. dos. **Manejo da Fertilidade do Solo para o Arroz Irrigado**. Santo Antônio de Goiás : Embrapa Arroz e Feijão, p. 13-34, 2003. 250 p.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Código internacional de conducta para la distribución y utilización de plaguicidas**. Version Revisada. Roma, 2003. 35 p.

GALLI, A. J. B.; MONTEZUMA, M. C. **Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura**. São Paulo: ACADCOM Gráfica e Editora Ltda. 2005. 66 p.

HAMBLIN, W. K.; CHRISTIANSEN, E. H. **Earth’s Dynamic Systems**. 8th ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1998. P. 300-301. 740p.

HANEY, R. L.; SENSEMAN, S. A.; HONS, F. M. Effect of Roundup Ultra on microbial activity and biomass from selected soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 730-735, 2002.

JONGE, H. de; JONGE, L. W. de; JACOBSEN, O. H. [14 C] Glyphosate transport in undisturbed topsoil columns. **Pest Management Science**, Sussex, v. 56, p. 909-915, 2000.

KALBITZ, K.; GEYER, S.; GEYER, W. A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances. **Chemosphere**, Oxford, v. 40, p.1305-1312, 2000.

KIMATI, H. Controle químico. In: FILHO, A.B.; KIMATI, H.; AMORIM, L. **Manual de Fitopatologia**, Volume 1: Princípios e Conceitos. Ed.: 3. Ed. São Paulo: Agronômica Ceres, p. 761-785, 1995. 919 p.

KLIER, C.; GRUNDMANN, S.; GAYLER, S.; PRIESACK, E. Modelling the environmental fate of the herbicide glyphosate in soil lysimeters. **Water, Air, Soil Pollution: Focus**, Netherlands, v. 8, p.187-207, 2008.

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Estatísticas**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em junho de 2010.

MATTOS, M. L. T.; PERALBA, M. do C.; DIAS, S. L. P.; PRATA, F.; CAMARGO, L. Monitoramento ambiental do glifosato e do seu metabólito (ácido aminometilfosfônico) na água de lavoura de arroz irrigado. **Pesticidas: Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 145-154, 2002.

MONSANTO. **Bula Roundup Original**. 2009.

MOREIRA, F. M de S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. 2. Ed. Atualizada e ampliada. Lavras: Editora UFLA, p. 263-312, 2006. 729 p.

NOMURA, N. S.; HILTON, H. W. The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaiian sugarcane soils. **Weed Research**, Oxford, v. 17, p.113-121, 1977.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. S de; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. 2 v, v. 2, Viçosa, MG: SBCS, p. 187-248, 2009. 685 p.

PENTEADO, S. R. Utilização dos defensivos alternativos na agricultura – Histórico e perspectivas. In: HEIN, M. (Org.). **Resumos do 1º Encontro de Processos de Proteção de Plantas : controle ecológico de pragas e doenças**; Botucatu : Agroecológica, p. 13-21, 2001. 196 p.

PESSAGNO, R. C.; DOS SANTOS AFONSO, M. N-(phosphonomethyl)glycine interactions with soils. **The Journal of the Argentine Chemical Society**, Buenos Aires, v. 93, nº 4/6, p. 97-108, 2005.

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

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista Biociências**, Taubaté, v. 6, n 2, p. 17-22, 2000.

PRATA, F. “**Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**”. 2002. 149 f. Tese (Doutorado em Agronomia: Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2002.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; VEREECKEN, H.; TORNISIELO, V. L.; PELISSARI, A. Glyphosate behavior in a rhodic oxisol under no-till and conventional agricultural systems. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 29, p. 61-69, 2005.

RAMSAR. **The list of wetlands of international importance**. 22 may 2010. The Secretariat of the Convention on Wetlands (Ramsar, Iran, 1971). Gland, 2010. 42 p.

RASSINI, J. B.; REIS, A. E. G. dos; MACEDO, J.; LEITE, J. C. **Caracterização de várzeas nas regiões dos cerrados**. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, (EMBRAPA-CPAC - Boletim de Pesquisa, 22), 1984. 16 p.

REZENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B. de; CORRÊA, G. F. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. 5. Ed. Ver. Lavras: Editora UFLA, p. 128, 197-199, 2007. 322 p.

RIBEIRO, J. F.; WALTER, B. M. T. Fitofisionomias do bioma Cerrado. In: SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P. (Ed.). **Cerrado: ambiente e flora**. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, p. 89-166, 1998. 556 p.

ROSLYCKY, E. B. Glyphosate and the response of the soil microbiota. **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v. 14, p. 87-92, 1982.

RUEPPEL, M. L.; BRIGHTWELL, B. B.; SCHAEFER, J.; MARVEL, J. T. Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 25, n. 3, p. 517-528, 1977.

SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E. F. Agrotóxicos: Aspectos gerais. In: SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E. F.(Ed.) **Agrotóxicos e Ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, p.17-28, 2004. 400 p.

SINDAG – SINDICATO DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA; ANDAV – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS DISTRIBUIDORES DE INSUMOS AGRÍCOLAS E VETERINÁRIOS. **Informativo**. Ano III, n. 11, ed. Bimestral. Disponível em: <http://www.sindag.com.br> acesso em 18 de junho de 2010.

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

STRATTON, G. W. Effects of the herbicide glyphosate on nitrification in four soils from Atlantic Canada. **Water, Air, and Soil Pollution**, Netherlands, v. 51, P. 373-383, 1990.

SOUSA, R. O.; BOHNEN, H.; MEURER, E. J. Composição da solução de um solo alagado conforme a profundidade e o tempo de alagamento, utilizando novo método de coleta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 26, p. 343-348, 2002.

SOUZA, R. O. de; VAHL, L. C.; OTERO, X. L. Química dos solos alagados. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. 2 v, v.2, Viçosa, MG: SBCS, p. 485-528, 2009. 685 p.

SUBRAMANIAN, V.; HOGGARD, P. E. Metal complexes of glyphosate. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, New York, v. 36, p. 1326-1329, 1988.

ZABLOTOWICZ, R. M.; ACCINELLI, C.; KRUTZ, L. J.; REDDY, K. N. Soil depth and tillage effects on glyphosate degradation. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, New York, v. 57, p. 4867-4871, 2009.

4 EFEITOS DA APLICAÇÃO DE GLIFOSATO EM ATRIBUTOS QUÍMICOS DA FRAÇÃO SÓLIDA DE SOLOS ALAGADOS

RESUMO

Dois solos tropicais sujeitos a inundações foram utilizados para estudos do impacto do herbicida glifosato nas suas características químicas. O experimento foi conduzido em laboratório com solo de uma área de várzea de cultivo de arroz irrigado e solo de uma área de vereda após secagem ao ar e peneiramento para a fração < 2mm. Os tratamentos consistiram de: a) Doses: 0; 1,6; 16,0; 1600,0 mg L⁻¹ e b) tempos de saturação de água e glifosato: 1, 7, 15, 30 e 60 dias. Foram adicionados 200 g de solo em frascos de vidro de 340 mL, os quais foram saturados com 100 mL da solução de glifosato correspondente por período de 2 h. A saturação foi completada com 50 mL de água destilada, deionizada e desoxigenada, mantendo uma lâmina d'água de 1 cm até o final do período de saturação. Ao final dos tempos de incubação foram realizadas medidas do potencial redox. As amostras da fase sólida foram separadas por centrifugação, congeladas e, posteriormente, secas ao ar e submetidas a análises químicas para metais, fósforo, matéria orgânica e capacidade de troca de cátions, utilizando extratores químicos, espectrofotômetro de UV-VIS e espectrômetro de absorção atômica. Os solos apresentaram resultados diferenciados para o potencial redox decorrentes da reatividade de cada um. De forma geral as doses de glifosato podem influenciar o Eh e o pH, aumentando a disponibilidade de metais suscetíveis às reações redox, especialmente o Fe, com efeito mais significativo das doses mais concentradas. As doses 16,0 e 1600,0 mg L⁻¹ de glifosato e, pontualmente, a dose 1,6 mg L⁻¹, influenciaram a química do solo de várzea estudado e a maior concentração apresentou efeitos mais expressivos no solo de vereda. Em solo de várzea as doses 16,0 e 1600,0 mg L⁻¹ apresentaram maior efeito, conferindo resistência à redução dos metais do solo e foram mais efetivas que o Eh na disponibilização elementos sensíveis ao redox como Fe e Mn. Em solo de vereda a dose 1600 mg L⁻¹ favoreceu a redução dos metais e aumentou sua disponibilidade nessa fração. O efeito das duas concentrações mais baixas é destacado por essas concentrações serem recomendadas para várias culturas. Como o glifosato estabelece interações de sorção aos metais no solo, variações nas concentrações e forma iônica são de interesse para verificar mudanças na dinâmica do herbicida no solo.

Palavras-chave: solos úmidos, solos tropicais, impacto ambiental, agrotóxicos.

ABSTRACT

Two tropical soils subject to flooding were used to study the impact of the herbicide glyphosate in their chemical characteristics. The experiment was conducted in the laboratory with soil in a floodplain area of cultivation of rice and soil of an area highway after air drying and sieving for the fraction <2mm. Treatments consisted of: a) Doses: 0, 1.6, 16.0, 1600.0 mg L⁻¹ and b) times of glyphosate and water saturation: 1, 7, 15, 30 and 60 days. Were added 200 g of soil in glass jars of 340 mL, which were saturated with 100 mL of glyphosate for the corresponding period of 2 h. The saturation was supplemented with 50 mL of distilled water, deionized and deoxygenated, maintaining a water depth of 1 cm by the end of the period of saturation. At the end of the incubation times were measured redox potential. Samples of the solid phase were separated by centrifugation, frozen and then air-dried and subjected to chemical analysis for metals, phosphorus, organic matter and cation exchange capacity, using chemical extractants, UV-VIS spectrophotometer and absorption spectrometer atomic. The soils showed different results for the redox potential resulting from the reactivity of each. Generally doses of glyphosate can influence the pH and Eh, increasing the availability of metals susceptible to redox reactions, especially Fe, with most significant effect of more concentrated doses. The doses 16.0 and 1600.0 mg L⁻¹ of glyphosate and, occasionally, the dose 1.6 mg L⁻¹, influenced the chemistry of the lowland soil and the highest concentration studied showed more significant effects on the soil of trail. In lowland soil doses 16.0 and 1600.0 mg L⁻¹ showed the greatest effect conferring resistance to the reduction of metals from soil and were more effective in providing the Eh redox sensitive elements as Fe and Mn. Ground path of the dose 1600.0 mg L⁻¹ favoreceu the reduction of metals and their availability increased in this fraction. The effect of the two lower concentrations is highlighted by these concentrations are recommended for various crops. As glyphosate sorption interactions establishes the metals in the soil, variations in the concentrations and ionic form are of interest for changes in the dynamics of the herbicide in the soil.

Key words: wet soils, tropical soils, environmental impact, pesticides.

4.1 INTRODUÇÃO

Várzeas e veredas são áreas úmidas onde há ocorrência de solos hidromórficos (Resende et al., 2007) e definidas como áreas de proteção permanente pela legislação brasileira. As várzeas ainda são áreas agrícolas relevantes, manejadas para a produção de arroz irrigado (Fageria et al., 2003). As veredas constituem uma fitofisionomia do bioma Cerrado, ocupando vales e drenagens mal definidas, junto às nascentes e olhos d'água e devem ser destinadas à preservação (Ribeiro & Walter, 1998).

Muitas substâncias antropogênicas podem atingir o ambiente e serem depositadas no solo e grande parte dessa contaminação é gerada por pesticidas agrícolas (Moreira & Siqueira, 2006). Além da aplicação direta, áreas não-alvo, incluindo áreas úmidas de preservação permanente, podem ser contaminadas por meio da chegada de sedimentos e solutos em água vindos de locais à montante (Brinson, 1993; Chaim, 2004; Fay & Silva, 2004).

A maioria dos pesticidas compreende moléculas orgânicas com massas moleculares maiores que as dos íons inorgânicos e as interações destas com o solo são muitas vezes distintas, denotando a importância de se conhecer os princípios que regem a dinâmica destes produtos no solo (Oliveira Jr. & Regitano, 2009).

O glifosato é um dos herbicidas mais comercializados no mundo, e por isso é bastante estudado. Suas características físico-químicas e interações no ambiente são alvo de estudos diferenciados quanto aos processos de sorção, dessorção, lixiviação, transporte e degradação. Alguns estudos demonstraram que o glifosato não é facilmente detectado no ambiente ao longo do tempo por ser fortemente adsorvido e complexado ao solo ligado a metais e óxidos, argila e matéria orgânica, além de ser bastante solúvel em água sendo rapidamente degradado (Regitano, 2009). Contudo, muitos estudos (Nomura & Hilton, 1977; Roy et al., 1989; Smith & Aubin, 1993; Mattos et al., 2002; Araújo et al., 2003) também apresentaram evidências da presença de glifosato e seus metabólitos ativos no ambiente por períodos diferenciados, com diferenças na meia vida do herbicida conforme essas especificidades.

Em estudos com aplicação de glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos (Nitossolo, Latossolo e Gleissolo) com e sem oxidação da matéria orgânica, Prata et al. (2002) verificaram que a sorção ocorreu independente da matéria orgânica, sendo que esta desempenhou um papel secundário com maior efeito no Gleissolo. A conclusão foi que o herbicida ficou fortemente sorvido pela fração mineral, não ocorrendo dessorção.

Piccolo et al. (1996) verificaram a ocorrência significativa de ligações do glifosato com substâncias húmicas em proporção igual ou maior que em minerais de argila. Piccolo & Celano (1994) em estudos espectroscópicos verificaram ligações de glifosato com a matéria orgânica por meio de ligações de pontes de hidrogênio. Complexos da matéria orgânica com metais ligando glifosato também foram estudados por Morillo et al. (2000).

A CTC e o conteúdo de argila (Glass, 1987) e o pH (Pessagno & Dos Santos Afonso, 2005) também podem influenciar na sorção do glifosato. O herbicida ainda interage com cátions monovalentes formando sais solúveis, e com cátions divalentes e trivalentes formando complexos pouco solúveis ou insolúveis (Wills & Mc Whorter, 1985 apud Coutinho & Mazo, 2005).

Estes resultados demonstram que o comportamento deste herbicida pode ser distinto conforme as condições ambientais e, decorrente disto, há necessidade de maiores pesquisas em condições específicas. Solos de áreas úmidas (Prata, 2002; Mattos et al., 2002), sedimentos e água (Armas et al., 2007) de rios e lagos foram alvo de pesquisas de sorção, dessorção, meia-vida e de monitoramento de resíduos de glifosato, mas nenhum desses estudos avaliou o efeito da saturação do solo na dinâmica das interações do herbicida com suas partículas.

Solos sob saturação de água apresentam transformações físicas, químicas e biológicas que os levam a um novo estado de equilíbrio distinto das condições anteriores ao alagamento, especialmente transformando espécies químicas em formas mais solúveis e reduzidas (Ponnampertuma, 1972; De-Campos, 2006; Sousa et al., 2009). Estes solos constituem ambientes distintos, sendo ecossistemas transicionais entre o ambiente estritamente seco e o estritamente aquático, e suas variações e funções são distintas (Brinson, 1993).

Este trabalho teve o objetivo de avaliar os impactos do herbicida glifosato em atributos químicos da fração sólida de um solo de várzea, cultivado com arroz irrigado, e

de um solo de vereda preservada, para diferentes períodos de saturação, sob condições redutoras.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos consistiram da incubação sob saturação de dois tipos de solo com variações de doses do herbicida glifosato. O glifosato utilizado foi na forma do produto comercial Roundup Original da empresa Monsanto, 480 g L⁻¹ de princípio ativo. A profundidade considerada de interação do glifosato com o solo, em condições de campo, foi de 5 cm.

Solos e caracterização das áreas

Foram utilizados dois solos hidromórficos do tipo Gleissolo provenientes de uma área de várzea de produção de arroz irrigado e de uma área de vereda preservada. As áreas são originalmente úmidas com variação do lençol freático ao longo do tempo. A variação natural do lençol freático na área de vereda é devida às variações climáticas do período de seca e do período chuvoso característicos do cerrado. Já na várzea a elevação ou rebaixamento do nível de água se deve ao sistema de produção do arroz sendo controlado e determinado conforme o período produtivo da cultura.

A área de várzea fica localizada no município de Formoso do Araguaia, estado do Tocantins, nas coordenadas S114749 e W493144, a 240 m de altitude, clima classificado como tropical chuvoso, tipo Aw, segundo a classificação de Köppen, com precipitação média anual de 1700 mm.

A área de vereda fica localizada no município de Bela Vista de Goiás, nas coordenadas S170059.7 e W484707.2. a 910,2 m de altitude. O clima nessa região é classificado como tropical chuvoso, tipo Aw, segundo classificação de Köppen. A precipitação média anual é da ordem de 1500 mm, com marcante estacionalidade no regime de precipitações, com estação chuvosa (outubro a abril) e estação seca (maio a setembro) bem definidas (INMET, 2009; CPRM, 2001).

Para o solo de várzea a amostragem ocorreu na profundidade de 0-20 cm. Para a vereda a amostragem ocorreu em profundidade variável de até cerca de 20 cm com a finalidade de coletar material mais rico em matéria orgânica, observado por meio da

visualização de manchas de deposição de material orgânico que foram o alvo da amostragem. As amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas para a utilização da fração < 2 mm.

As análises químicas e granulométrica dos solos foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Unioeste – Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Tabela 3.1). A granulometria foi realizada pelo método da pipeta (Embrapa, 1997). As análises químicas consistiram de determinações de pH em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} ; micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn), K e P disponíveis pelo método de extração por solução duplo ácida (extrator Mehlich 1), os metais foram determinados por espectrômetro de absorção atômica e o P por espectrofotômetro de UV-VIS; Ca e Mg disponíveis e teor de Al extraídos com KCl 1 mol L^{-1} e determinados por espectrômetro de absorção atômica; H+Al (acidez potencial) pela leitura do pH SMP e teor de matéria orgânica do solo com uso de solução de dicromato de potássio em meio sulfúrico (IAPAR, 1992).

Tabela 4.1. Resultados das análises granulométricas e químicas dos solos de uma área de várzea de cultivo de arroz irrigado e de uma área de vereda no cerrado goiano.

	Areia	Silte	Argila	M.O.	pH CaCl_2	H + Al	CTC	Ca	Mg
	dag dm^{-3}				$\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$				
Várzea	41,39	29,5	29,10	3,2	4,26	8,47	13,09	3,49	0,99
Vereda	36,79	24,2	39,0	3,07	3,98	8,36	9,0	0,5	0,08
	K	Al			Cu	Fe	Mn	Zn	P
	$\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$		mg dm^{-3}						
Várzea	0,14	1,35			8,80	419,0	71,0	2,8	55,58
Vereda	0,08	1,4			2,80	162,0	0,20	0,70	1,34

O experimento foi realizado no Labogef – Laboratório de Geomorfologia, Pedologia e Geografia Física do IESA – Instituto de Estudos Sócio-Ambientais da Universidade Federal de Goiás. O delineamento foi inteiramente casualizado em esquema fatorial 4x5x3 (doses x tempo x repetições) para cada solo. Os tratamentos foram constituídos com três doses de glifosato e tratamento controle sem herbicida (doses 0; 1,6; 16,0 e 1600,0 mg L^{-1} , com diluição em água destilada e deionizada), com única aplicação e cinco períodos de saturação do solo (1, 7, 15, 30 e 60 dias). As doses utilizadas representaram duas utilizadas em campo, com diferença de dez vezes entre estas concentrações e uma concentração mil vezes acima da menor dose para verificar se

ocorreria comportamento linear do efeito dessas doses. Cada unidade experimental consistiu de um frasco de vidro de capacidade para 340 mL, preenchido com 200 g de solo seco ao ar, fração < 2mm. Em seguida procedeu-se a saturação parcial do solo com 100 ml de cada solução de glifosato e 100 ml de água destilada e deionizada para o tratamento controle por período de duas horas com a finalidade de garantir tempo suficiente para o processo de sorção do herbicida ao solo. Embora tenha cinética de sorção rápida a sorção do glifosato apresenta algumas variações conforme o tipo de solo e atributos, como por exemplo, teor de matéria orgânica em gleissolo e presença de óxidos (Prata, 2002). Após 2 h a saturação foi completada com 50 ml de água destilada e deionizada, desoxigenada em momento próximo à saturação por meio de bomba de vácuo para favorecer o desenvolvimento de condições anóxicas. O solo na unidade experimental permaneceu inundado durante os períodos de incubação com lâmina d'água de aproximadamente 1 cm. Ao final de cada período de saturação, procedeu-se a medição do potencial redox (Eh) por meio de eletrodos de platina associados ao eletrodo de referência preenchido com solução de cloreto de potássio na profundidade de 5 cm até a estabilização do valor para a leitura. Os valores medidos foram corrigidos com a adição de + 199 mV. Em seguida o solo foi homogeneizado juntamente com a solução de saturação e centrifugado em frascos de 500 ml lacrados, em velocidade de 3000 rpm por 30 minutos. Após a centrifugação, a solução do solo foi coletada procedendo-se a determinação do pH e o fracionamento para análises posteriores. O solo precipitado foi homogeneizado e congelado em temperatura de - 20° C até o momento das análises químicas, para inibir a atividade biológica. Para as análises o solo foi seco ao ar e novamente passado em peneira de 2 mm. A fração < 2 mm foi utilizada para as determinações de matéria orgânica oxidada em solução de dicromato de potássio (Walkley-Black) e analisada colorimetricamente, pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹; micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn), K e P disponíveis pelo método de extração por solução duplo ácida (extrator Mehlich 1) e analisados respectivamente por espectrômetro de absorção atômica e espectrofotômetro de UV-VIS, Ca e Mg disponíveis e teor de Al extraídos com KCl 1 mol L⁻¹, analisados por espectrofotômetro de absorção atômica; H+Al (acidez potencial) em padrão SMP (IAPAR, 1992).

Análises estatísticas

Os experimentos foram analisados pelo SAS em esquema fatorial 4x5x3 (doses x tempo x repetições). Procedeu-se para cada solo a análise de variância e a verificação do teste F significativo a 1% ou 5%. Para F significativo procedeu-se a comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% para efeitos de tempo, doses e para efeitos de interação. Quando houve efeito de interação, procedeu-se o desdobramento por meio da análise de variância e do teste de Tukey a 5%.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados analisados apresentaram baixo coeficiente de variação para as variáveis com diferenças significativas, conforme a Tabela 4.15 para solo de várzea e Tabela 4.16 para solo de vereda.

Em solo de várzea a diminuição do potencial redox (Eh) ocorreu ao longo do tempo com decréscimo mais expressivo aos 30 dias e novo aumento aos 60 dias (Figura 4.1A; Tabela 4.11). Em solos alagados o Eh é mais baixo que em solos aerados e os valores tendem a diminuir ao longo do tempo, correspondendo às faixas de redução de determinados compostos e metais no solo (De-Campos, 2006; Sousa et al., 2009). Quanto à influência das doses (Figura 4.1B, Tabela 4.11), a dose 2 de glifosato apresentou efeito e conferiu maior resistência à diminuição do Eh em relação ao tratamento controle, que apresentou valores menores de Eh, sendo essa dose correspondente a uma das maiores concentrações do herbicida utilizadas em campo (cerca de 10 L ha⁻¹). As doses 1 e 3 não apresentaram diferença significativa do controle e da dose 2. Para o efeito de interação das variáveis tempo x dose, o período de 60 dias foi crítico (Figura 4.1A). O efeito do tempo foi diferente para as doses em relação ao tratamento controle, que só apresentou diminuição significativa após 15 dias de saturação e novamente aos 30 dias, ficando estável até os 60 dias (Tabela 4.2). Já as doses de glifosato, comparando os períodos de saturação, apresentaram diminuição do Eh ocorrendo aos 7 dias, com nova diminuição aos 15 dias e aos 30 dias, sendo que para as doses 2 e 3 a diminuição aos 30 dias foi maior, atingindo os menores valores de Eh nesse período, voltando a aumentar de forma significativa aos 60 dias e para a dose 1 houve estabilização do Eh dos 30 aos 60 dias.

Conforme a Figura 4.1A e Tabela 4.2, embora as doses de glifosato tenham influenciado o Eh ao longo dos períodos de saturação, o tratamento controle apresentou maior diminuição do potencial redox. O efeito das doses foi significativo aos 60 dias,

quando houve aumento do Eh em relação ao período anterior e efeito significativo das doses 2 e 3 (sem diferença entre si) e com valores maiores de Eh em relação ao controle e dose 1 (sem diferença entre si). Houve uma tendência à maior resistência à diminuição do Eh decorrente da aplicação das doses de glifosato, nas dosagens 2 e 3 em relação ao controle e dosagem 1. A influência do tempo na dose 1 ocorreu até 15 dias, enquanto nas doses 2 e 3 ocorre durante todo o período de saturação. Isso demonstra que o efeito do glifosato na aplicação com dose mais alta de campo persistiu por tempo mais longo afetando o Eh por mais tempo. A diferença fica mais visível entre as doses aos 60 dias, quando o controle e dose 1 formam um grupo e doses 2 e 3 formam outro grupo.

O potencial redox é afetado pela presença de oxigênio e pela atividade microbiana na degradação da matéria orgânica (Sousa et al., 2009) e influencia concentração e forma iônica de alguns compostos e elementos no solo. Variações do Eh decorrentes da aplicação de glifosato podem ter se relacionado com efeitos na solubilização destes metais, sua concentração na fase sólida e na solução do solo, bem como na atividade microbiana. Essa relação pode ser observada pela alta correlação negativa com o aumento do pH da solução do solo, o pH do solo seco e com aumento nos teores de P, Mn e Fe evoluindo ao longo do tempo de saturação do solo e diminuição do Eh (Tabela 4.13).

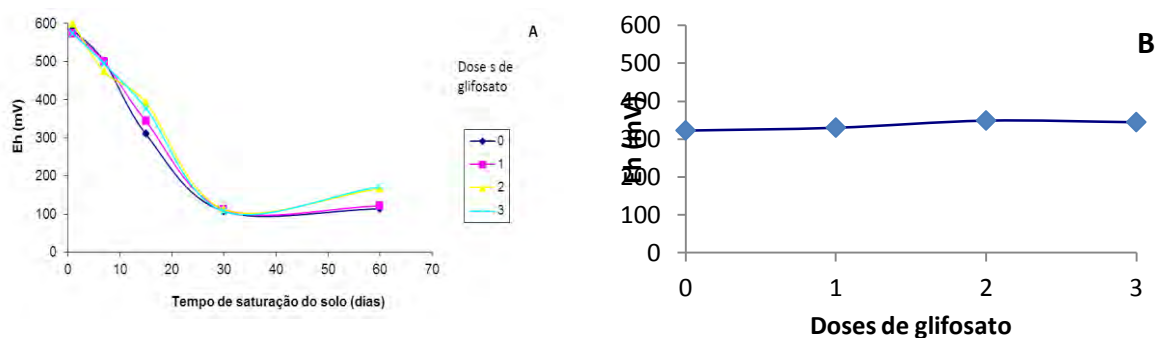


Figura 4.1. Variação do potencial redox (Eh) em solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 ($1,6 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 2 ($16,0 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 3 ($1600,0 \text{ mg L}^{-1}$).

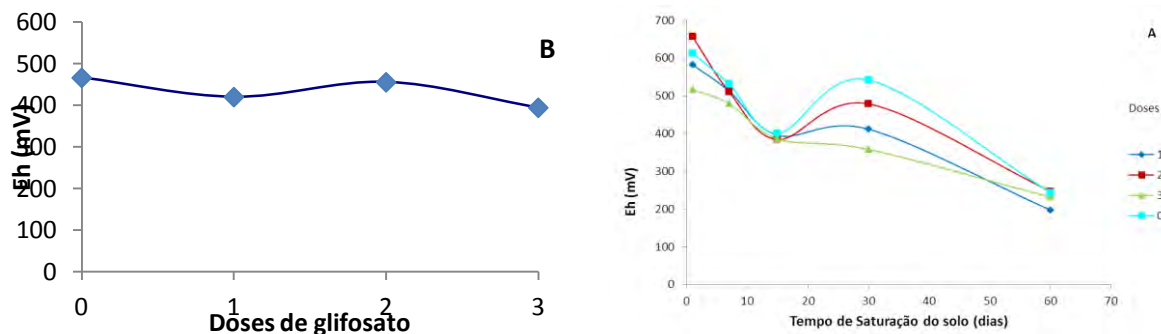


Figura 4.2. Variação do potencial redox (Eh) em solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

Tabela 4.2. Comparação de médias para potencial redox Eh (mV) em solo de várzea de cultivo de arroz irrigado com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	582.67 A a	499.67 A a	309.67 B a	107.00 C a	113.67 C b	322.53
1	574.00 A a	499.33 B a	343.67 C a	111.67 D a	121.00 D b	329.93
2	599.33 A a	473.00 B a	392.67 C a	112.00 E a	166.50 D a	348.70
3	573.00 A a	493.33 B a	377.33 C a	106.67 E a	172.00 D a	344.47
Média	582.25	491.33	355.83	109.33	143.29	336.41

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Tabela 4.3. Comparação de médias para potencial redox Eh (mV) em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	613.00 A a	531.33 BA a	401.00 BC a	541.67 BA a	243.33 C a	466.07
1	582.33 A a	513.00 A a	395.33 B ba	411.67 B bc	197.33 C a	419.93
2	656.67 A a	511.00 B a	384.33 C b	478.67 B ba	246.67 D a	455.47
3	516.33 A a	479.33 BA b	386.00 BC b	358.00 C c	231.67 D a	394.27
Média	592.08	508.67	391.67	447.50	229.75	433.93

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Em solo de vereda o potencial redox diminuiu ao longo do tempo, com oscilação e diminuição entre 15 e 30 dias, decrescendo aos 7 dias, aos 15 dias,

apresentando aumento aos 30 dias e atingindo os menores valores aos 60 dias (Figura 4.2A, Tabela 4.12). As variações devidas à dose (Figura 4.2B) foram significativas (Tabela 4.12), sendo que os menores valores corresponderam à dose 3 em relação ao tratamento controle. Doses 1 e 2 não apresentaram diferenças entre si e tiveram valores intermediários relativos ao controle e dose 3. O efeito da interação tempo x dose apresentou variação devido ao tempo em todas as doses, com diminuição gradativa do Eh ao longo do tempo (Figura 4.2A, Tabela 4.3). O tratamento controle e as doses 1 e 3 apresentaram diminuição significativa do Eh a partir do período de 15 dias, já a dose 2 apresentou diminuição a partir dos 7 dias de saturação e aos 15 dias, aos 30 dias houve aumento do Eh para novamente diminuir aos 60 dias. Os menores valores de Eh foram alcançados aos 60 dias para todos os tratamentos relacionados ao glifosato. O efeito das doses foi significativo aos 7 dias em que a dose 3 apresentou o menor valor de Eh, já aos 15 e 30 dias o Eh diminuiu com o aumento das doses, ocorrendo aos 15 dias diminuição nas doses 2 e 3 nas mesmas proporções em relação ao controle, com a dose 1 apresentando comportamento intermediário ao controle e às demais doses. Aos 30 dias ocorreu diminuição significativa na dose 1 e na dose 3 em relação ao controle e, somente as doses 2 e 3 apresentaram diferenças entre si.

As doses de glifosato favoreceram a diminuição do Eh no solo de vereda. A diminuição do potencial redox dos solos pode ser explicada se houver aumento da atividade microbiana. Embora as doses de glifosato tenham favorecido a diminuição do Eh, as condições redutoras não avançaram muito ao longo do tempo, ficando o Eh na faixa de redução do Mn ainda que o solo apresentasse baixo teor do elemento. O baixo teor de matéria orgânica do solo pode ter interferido na evolução das reações redox. Esses resultados demonstram como os solos podem se comportar de forma diferenciada. Em estudos realizados por De Campos (2006) com solos cultivados e não cultivados sob saturação, os solos não cultivados apresentaram-se mais reativos e a explicação seria uma maior atividade microbiana, com resultados condizentes com os apresentados nesta pesquisa, onde o solo de várzea, mais rico em matéria orgânica, teve uma maior diminuição do Eh ao longo do tempo, em relação ao solo de várzea. O glifosato também pode ter motivado a ação de microrganismos neste solo.

A literatura demonstra que o glifosato estabelece ligações com os metais, formando sais solúveis com metais monovalentes e insolúveis ou pouco solúveis com os trivalentes. As concentrações dos metais no solo que foram modificadas com a aplicação

de glifosato podem indicar modificações na retenção e degradação do herbicida no solo, já que estes metais são importantes sítios de sorção.

Para o pH do solo em solo de várzea (Figura 4.3A), os valores aumentaram significativamente ao longo de cada período estabilizando de 30 a 60 dias (Tabela 4.11). O aumento do pH do solo (Figura 4.3B) foi significativo na dose 3 (Tabela 4.11). O pH do solo teve alta correlação positiva com o teor de Fe no solo (Tabela 4.13). A dose mais concentrada de glifosato representou aumento no pH do solo mas não correspondeu ao maior teor de Fe e, possivelmente, o glifosato poderia tanto ter estabelecido ligações com Fe na forma de resíduo ligado quanto ter disponibilizado o metal na solução, diminuindo o Fe extraível do solo.

Segundo Morillo (2000) e Pessagno (2005), o glifosato é adsorvido ao solo na forma aniônica estabelecendo ligações com as cargas positivas dos solos em pH mais ácido. Por outro lado, o aumento do pH favorece o decréscimo da adsorção e aumenta a mobilidade do glifosato no solo pelo aumento de cargas negativas tanto no solo quanto no herbicida (Sprankle et al., 1975). A adsorção de glifosato ao solo poderia ter elevado o pH dessa fração já que o pH 4,26 do solo no início do experimento já favorecia a perda de íons H^+ por dissociação da molécula do herbicida, ou ter aumentado o pH por meio de algum outro processo de consumo de H^+ do solo.

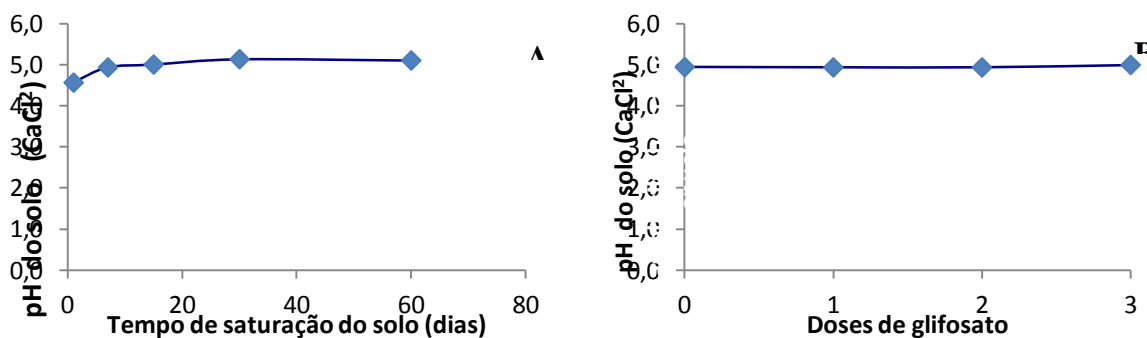


Figura 4.3. Variação do pH de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 ($1,6 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 2 ($16,0 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 3 ($1600,0 \text{ mg L}^{-1}$).

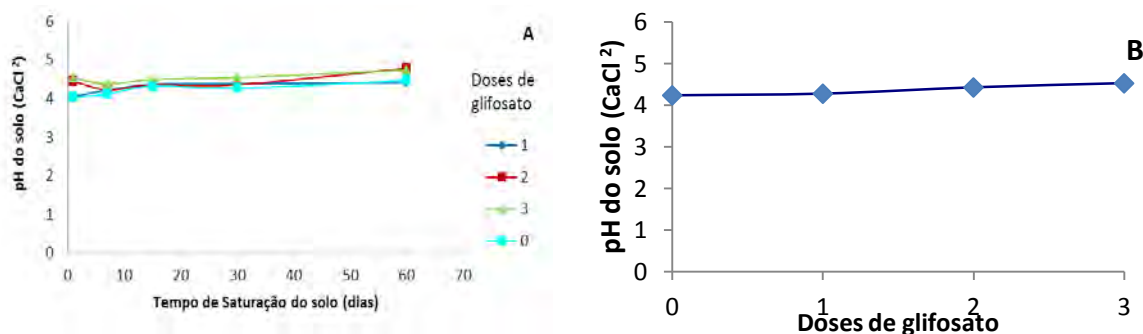


Figura 4.4. Variação do pH de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

Tabela 4.4. Comparação de médias para o pH do solo em CaCl₂ em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	4.03 C b	4.11 BC b	4.32 BA a	4.27 BAC b	4.47 A b	4.24
1	4.05 B b	4.21 BA b	4.37 A a	4.39 A ba	4.42 A b	4.29
2	4.46 B a	4.22 B b	4.36 B a	4.36 B ba	4.78 A a	4.44
3	4.53 B a	4.38 B a	4.49 B a	4.55 B a	4.73 A a	4.54
Média	4.27	4.23	4.39	4.39	4.60	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

O pH do solo em solo de vereda, com o efeito do tempo (Figura 4.4), ocorreu aumento significativo a partir de 15 dias e novo aumento aos 60 dias (Tabela 4.12). Para a variação do pH devido às doses de glifosato houve aumento igual nas doses 1 e 2 e maior valor de pH na dose 3 (Figura 4.4B, Tabela 4.12). Para o efeito da interação tempo x dose a variação devida ao tempo (Figura 4.4A) foi significativa em todas as doses (Tabela 4.4). Para o controle e dose 1, o pH do solo apresentou aumento significativo aos 15 dias. Para as doses 2 e 3 o pH só aumentou aos 60 dias. A variação devida às doses foi significativa nos períodos de 1, 7, 30 e 60 dias. Nos períodos de 1 e 60 dias somente as doses 2 e 3 foram diferentes do controle e apresentaram valores semelhantes de pH mais elevado. Para os períodos de 7 e 30 dias, somente a dose 3 diferiu do controle apresentando maior pH. Aos 30 dias as doses 1 e 2 apresentaram comportamento intermediário não significativo ao controle e dose 3.

O solo de vereda apresentou maior pH para as doses mais concentradas de glifosato. Este fato se relaciona bem com a maior diminuição do Eh nessas concentrações do herbicida e a correlação negativa que normalmente ocorre com essas variáveis em condições redutoras no solo (De Campos, 2006). Assim as maiores doses de glifosato podem ter contribuído para o aumento das condições redutoras deste solo de vereda, Conforme atestado pelos dados do redox e pH e também verificado no solo de várzea.

A acidez potencial (H+Al) em solo de várzea diminuiu com o tempo, sendo mais baixa aos 7 e 15 dias quando permaneceu estável, voltando a subir aos 30 dias e estabilizando aos 60 dias em valor intermediário a 1 e 7 dias (Figura 4.5A, Tabela 4.11). A variação devida às doses (Figura 4.5B) foi menor na dose 3 e a dose 1 não apresentou diferença significativa dos outros tratamentos (Tabela 4.11). A acidez potencial diminuiu se o pH aumentar, o que ocorreu para o pH do solo ao longo do tempo.

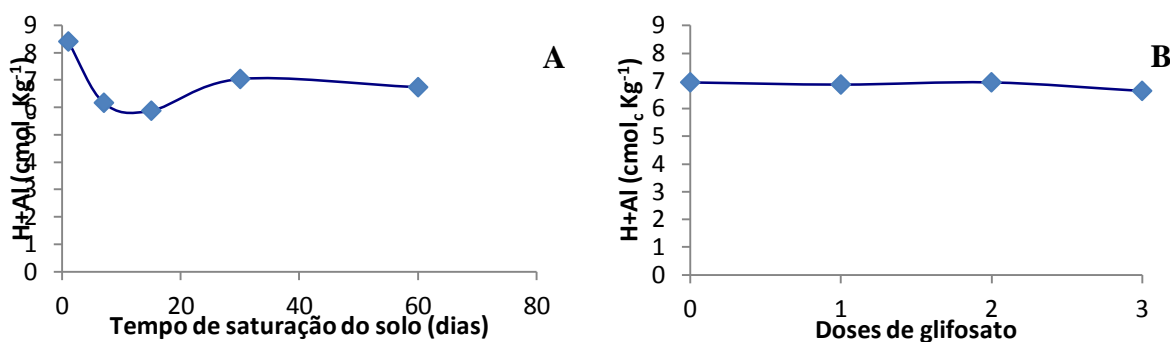


Figura 4.5. Variação da acidez potencial de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

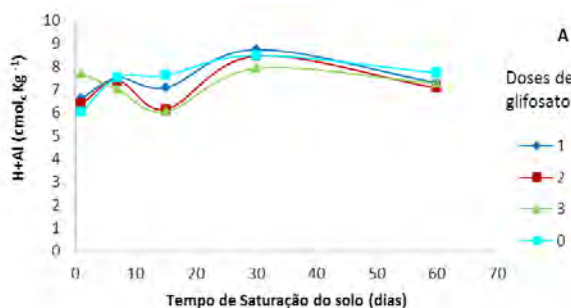


Figura 4.6. Variação da acidez potencial de um solo de vereda em diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

Tabela 4.5. Comparação de médias para a acidez potencial em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	6.02 B a	7.52 A a	7.62 A a	8.48 A ba	7.73 A a	7.47
1	6.61 B a	7.52 BA a	7.09 B ba	8.73 A a	7.30 B a	7.45
2	6.37 BA a	7.39 BA a	6.14 B b	8.45 A ba	7.07 BA a	7.08
3	7.69 A a	7.01 BA a	6.04 B b	7.91 A b	7.27 A a	7.19
Média	6.67	7.36	6.72	8.39	7.34	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Em solo de vereda, para a acidez potencial (H+Al), ocorreu variação devida ao tempo (Figura 4.6) que foi significativa aumentando aos 7 dias e 30 dias e diminuindo aos 60 dias ao mesmo nível que esteve em 7 dias (Tabela 4.12). Aos 15 dias o comportamento foi semelhante a 1 e 7 dias. Não houve efeito das doses na acidez potencial, mas a interação tempo x dose foi significativa (Tabela 4.5). Os valores foram distintos em cada tratamento com aumento da acidez potencial no tratamento controle aos 7 dias, permanecendo nessa faixa até o maior período de saturação; doses 1 e 2 apresentando maiores valores aos 30 dias e diminuição aos 60 dias e dose 3 apresentando diminuição aos 15 dias e novo aumento aos 30 dias. O efeito de variação devido às doses foi significativo aos 15 dias, quando as doses 2 e 3 foram distintas das demais apresentando menores valores. Já aos 30 dias houve diferença entre as doses 1 e 3 com a dose 3 apresentando menor acidez potencial.

A acidez potencial aumentou com o tempo de saturação do solo até os 30 dias (Tabela 4.12). O aumento do pH não refletiu na diminuição da acidez, mas esta teve alta correlação com a CTC (Tabela 4.14). As ligeiras variações no pH e nos teores de Al não foram suficientes para interferirem na acidez potencial. Em solos alagados a tendência é que o Al diminua consideravelmente pelo pH próximo à neutralidade (De-Campos, 2006). As condições redutoras evoluíram mais lentamente neste solo de vereda, não ocorrendo grandes alterações em Al e pH.

Em solo de várzea, para a CTC, a variação (Figura 4.7) foi significativa (Tabela 4.11) somente devido ao tempo apresentando comportamento variável ao longo dos períodos de saturação. O maior valor significativo ocorreu no primeiro dia de saturação e o menor aos 15 dias de saturação. A CTC depende da acidez e variou em uma curva

semelhante à da acidez, com média correlação segundo o coeficiente Pearson (Tabela 4.13).

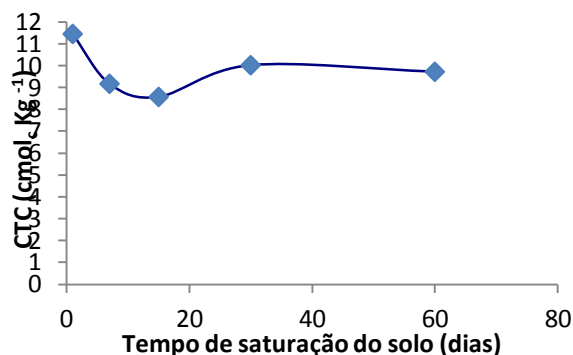


Figura 4.7. Variação da CTC de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo.

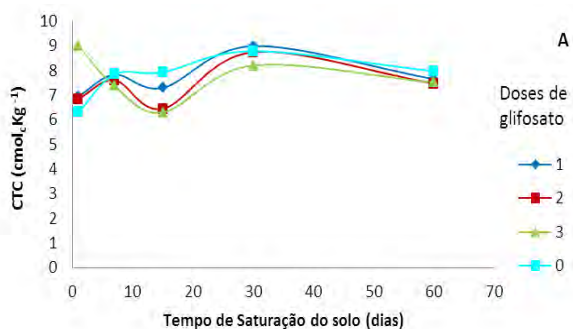


Figura 4.8. Variação da CTC de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

Tabela 4.6. Comparação de médias para a CTC em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	6.31 B a	7.84 A a	7.92 A a	8.78 A ba	7.97 A a	7.76
1	6.94 B a	7.82 BA a	7.29 B ba	8.98 A a	7.65 BA a	7.74
2	6.84 A a	7.60 A a	6.44 A b	8.74 A ba	7.47 A a	7.42
3	8.99 A a	7.36 BA a	6.30 B b	8.20 BA b	7.51 BA a	7.67
Média	7.27	7.66	6.99	8.67	7.65	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Para a CTC em solo de vereda não houve variação devido às doses de glifosato e sim, devida ao tempo de saturação do solo (Figura 4.8, Tabela 4.12). Houve aumento aos 30 dias e aos 60 dias diminuição ao nível anterior. Ocorreu variação decorrente da interação tempo x dose com efeito do tempo sendo significativo (Tabela 4.6) para o tratamento controle, dose 1 e dose 3. O tratamento controle e a dose 1 apresentaram aumento da CTC ocorrendo respectivamente aos 7 e 30 dias. A dose 3 apresentou comportamento diferenciado com diminuição da CTC aos 15 dias. O efeito das doses foi significativo aos 15 e 30 dias. Aos 15 dias ocorreu diminuição significativa nas doses 2 e 3 na mesma proporção em relação ao controle e aos 30 dias ocorreu diminuição da CTC na dose 3 em relação à dose 1. A curva de variação da CTC foi semelhante à curva de variação da acidez potencial, com correlação positiva entre as duas variáveis (Tabela 4.14). Com o estabelecimento de condições redutoras a CTC tende a aumentar (De-Campos, 2006), mas no solo de vereda utilizado os processos redox ocorreram mais lentamente.

Para a matéria orgânica, em solo de várzea, somente o tempo (Figura 4.9) apresentou influência significativa (Tabela 4.11), sendo o teor variável ao longo do tempo, com maiores teores em 1 dia de saturação, os menores teores aos 15 dias e teores intermediários nos outros períodos. A variação do teor de matéria orgânica ocorre pela atividade biológica. A curva de variação da M.O. foi semelhante à variação da CTC e da acidez. Isso indica que mais acidez pode levar à adsorção/retenção de M.O. no solo, possivelmente pelo aumento de cargas positivas no solo para reter M.O., ao contrário do que ocorre quando a acidez diminui. Em solo de vereda não houve efeito significativo dos tratamentos (Tabela 4.12). Este solo apresentou teor de matéria orgânica ligeiramente menor, e menor reatividade para a redução, sendo um fator que pode ter relação com a atividade biológica e o teor de matéria orgânica.

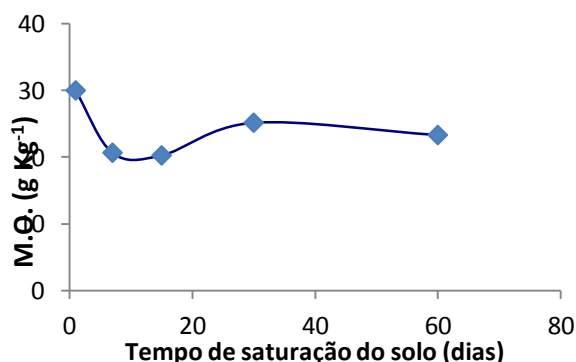


Figura 4.9. Variação da matéria orgânica de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo.

Para o P, em solo de várzea, (Figura 4.10A) houve variação significativa devida ao tempo com aumento do teor a partir de 15 dias e estabilização nos períodos de 30 a 60 dias (Tabela 4.11). Para efeito das doses (Figura 4.10B) a diferença foi significativa com aumento na dose 2 em relação ao controle (Tabela 4.11). O glifosato é ligado ao solo também pelo grupo fosfonato ocupando os mesmos sítios de ligação do P (Prata, 2002). O maior teor de P foi encontrado na dose 2. Essas doses podem ter contribuído com o aumento do teor de P pelo glifosato conter este elemento e, dessa forma estaria ligado mas não como resíduo ligado. Por outro lado, essas doses mais concentradas podem ter afetado indiretamente a disponibilidade de P já presente no solo, tornando-o mais lábil, talvez pelo aumento do pH, ocorrendo precipitação de Al. Houve alta correlação positiva entre o aumento no teor de Fe e de P (Tabela 4.13). O P pode tanto ser imobilizado pelos óxidos do solo, quanto ser disponibilizado com a solubilização do fosfato de ferro pela redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} (Fageria et al., 2003). No experimento, o aumento do P ao longo do tempo é explicado pelo aumento do Fe^{2+} .

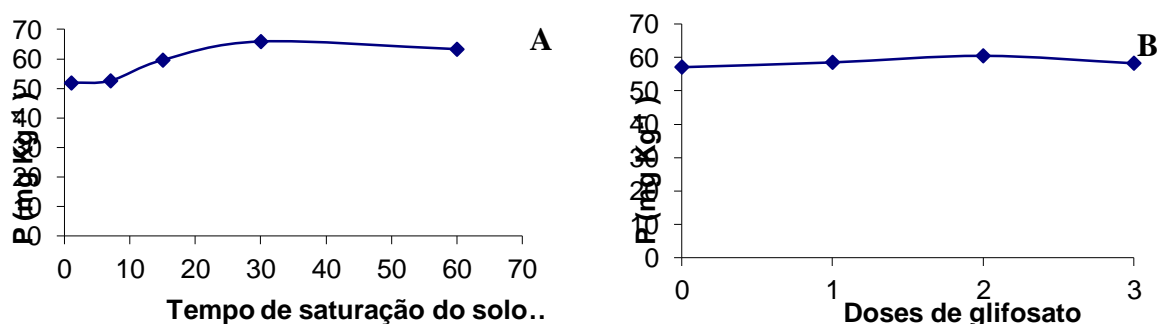


Figura 4.10. Variação do teor de P de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 ($1,6 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 2 ($16,0 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 3 ($1600,0 \text{ mg L}^{-1}$).

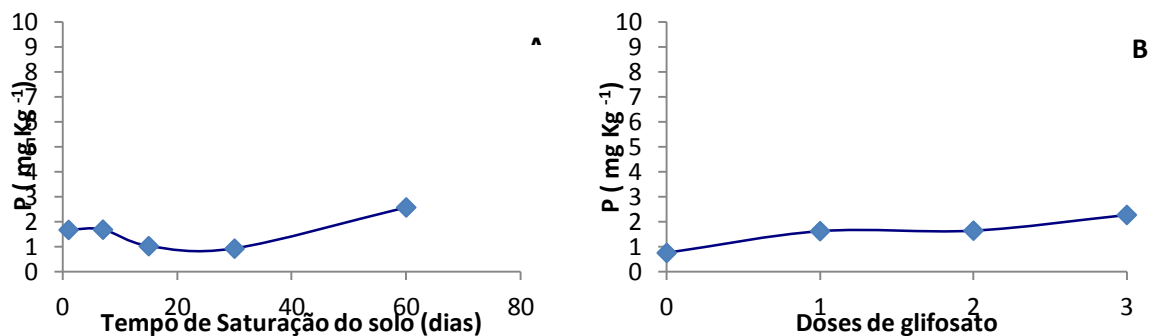


Figura 4.11. Variação do teor de P de um solo de vereda em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

Para o P, em solo de vereda, houve variações devidas ao tempo de saturação do solo com aumento do teor aos 60 dias (Figura 4.11A, Tabela 4.12). O aumento do teor de P pode aumentar com o tempo de saturação do solo pela solubilização de Fe, mas as condições redutoras do solo de vereda não evoluíram o suficiente para solubilizar grandes quantidades de Fe, embora o teor deste metal no solo tenha aumentado ligeiramente com o tempo de saturação. As variações devidas às doses apresentaram aumento de P na dose 3 (Figura 4.11B, Tabela 4.12). O glifosato pode ser uma fonte de P no solo se não estiver na forma de resíduo ligado, mas o herbicida pode ter influenciado indiretamente por meio da influência em outros fatores envolvidos na disponibilização de P, como solubilização de óxidos e aumento do pH que ocorrem em solos saturados (De-Campos, 2006).

Para o K, em solo de várzea, houve variação somente devida ao tempo com diminuição do teor aos 7 dias permanecendo estável nos outros períodos sucessivos (Figura 4.12, Tabela 4.11). Conforme os resultados de De-Campos (2006), o K e outras bases como Ca e Mg podem aumentar em solos alagados. Isso ocorre pelo aumento do pH e pelas variações nos sítios de troca alterados pela redução dos metais sensíveis às condições anóxicas (Fageria, 2003). O solo de vereda não apresentou variações de efeitos dos tratamentos (Tabela 4.12).

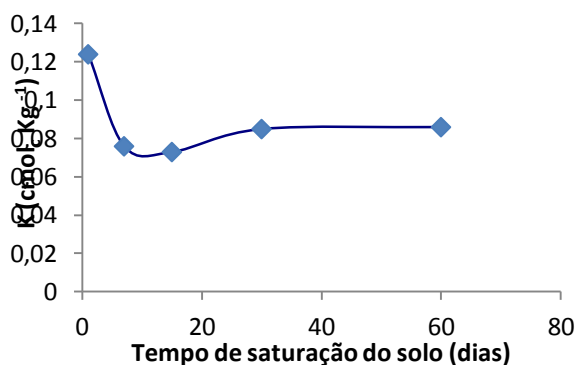


Figura 4.12. Variação do teor de K de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo.

Em solo de várzea, houve aumento significativo no teor total de Fe ao longo de cada período, estabilizando de 30 a 60 dias (Figura 4.13A, Tabela 4.11). A variação devida às doses (Figura 4.13B) foi significativa com aumento do teor de Fe na dose 2 (Tabela 4.11). Na interação tempo x dose em todas as doses o teor de Fe aumentou com o tempo de saturação estabilizando de 30 a 60 dias (Figura 4.13A, Tabela 4.7). O menor teor de Fe ocorreu na dose 3 em relação às demais doses. Já aos 60 dias o maior teor de Fe ocorreu na dose 1 em relação ao controle. O Fe é um metal reduzido em condições anóxicas e é solubilizado com a saturação do solo ficando mais disponível ao longo do tempo de saturação na faixa de redução deste no potencial redox do solo (Sousa et al, 2009). Teores afetados por doses de glifosato podem significar formação de resíduo ligado, formando complexos insolúveis com o herbicida, evidenciando a dose que mais formou estes complexos e a dose que não ocupou todo esse sítio de ligação, deixando-o livre para a redução. A dose 2 aumentou o teor de Fe no solo mesmo essa dose favorecendo variáveis que limitam a solubilização deste metal, como o aumento do pH e resistência à diminuição do Eh. Essa dose de campo mais concentrada poderia ter atuado diretamente formando complexos lábeis com o metal, impedindo que este migrasse para a solução. O Fe correlacionou positivamente com o teor de P (Tabela 4.13).

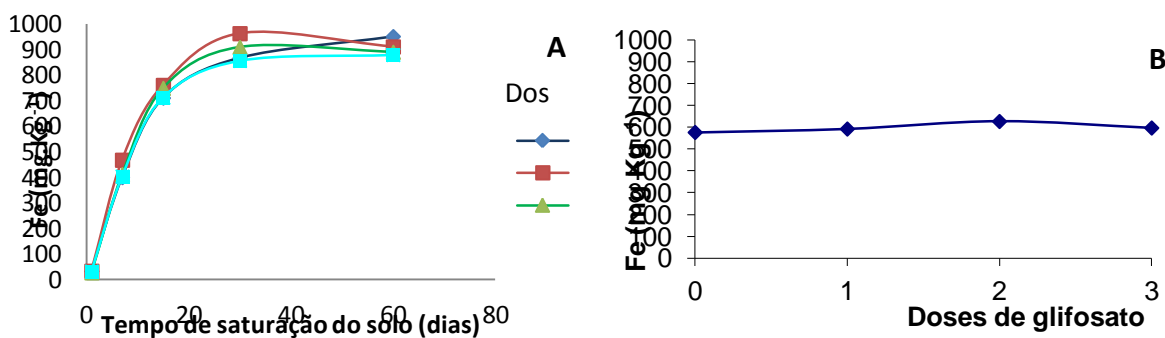


Figura 4.13. Variação do teor de Fe de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

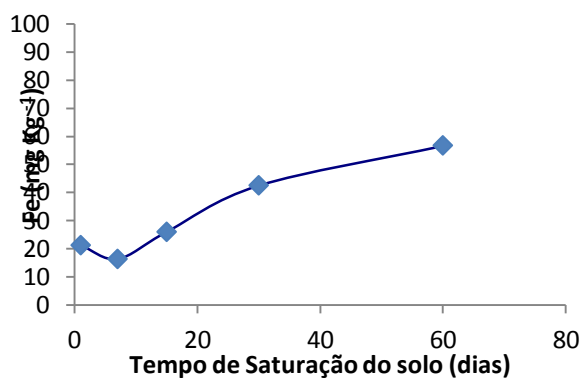


Figura 4.14. Variação do teor de Fe de um solo de vereda em função do tempo de saturação do solo.

Tabela 4.7. Comparação de médias para concentração de Fe (mg Kg⁻¹) em solo de várzea de cultivo de arroz irrigado com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	32.33 D a	404.00 C a	712.33 B a	856.00 A a	879.00 A b	576.73
1	33.13 D a	399.67 C a	710.67 B a	867.67 A a	951.33 A a	592.49
2	33.43 D a	467.67 C a	760.33 B a	962.67 A a	910.70 A ba	626.96
3	27.20 D b	411.00 C a	748.67 B a	909.00 A a	890.00 A ba	597.17
Média	31.52	420.59	733.00	898.84	907.76	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Para o Fe, em solo de vereda, as variações ocorreram somente pelo efeito do tempo (Figura 4.14), com aumentos nos teores aos 30 e 60 dias (Tabela 4.12).

Para o Cu, em solos de várzea (Figura 4.15A), os teores variaram ao longo do tempo com aumentos significativos (Tabela 4.11) aos 7 dias e aos 15 dias permanecendo estáveis nos demais períodos. As doses (Figura 4.15B) promoveram aumento significativo (Tabela 4.11) de Cu em relação ao controle a partir da dose 2, estabilizando na dose 3. Não houve diferença significativa entre as doses nem entre a dose 1 e o controle. As maiores doses de glifosato aumentaram o Cu no solo. Em solos inundados o aumento do pH indisponibiliza o Cu pela diminuição da concentração e complexação deste com a M.O., mas as doses mais concentradas de glifosato aumentaram sua retenção na fração solo. O glifosato interage com o Cu formando complexos de baixa solubilidade, com o Cu tendo o papel importante na ligação do herbicida ao solo (Morillo et al., 2000). O aumento da quantidade de Cu ao longo do tempo e com as dosagens de glifosato pode indicar que parte do glifosato foi retida na fração sólida e formou complexos com Cu, favorecendo a retenção do metal no solo.

A dinâmica do Cu no solo sob influência do glifosato pode variar em relação ao conteúdo de argila, CTC e pH (Glass, 1984), matéria orgânica, presença de óxidos de Fe e Al (Morillo et al., 2000) O glifosato forma complexos pouco solúveis com o Cu (Subramanian & Hoggard, 1988). Estudos realizados por Morillo et al. (1994, 2000) demonstraram que a presença de Cu favorece a sorção do glifosato no solo, podendo apresentar comportamento lábil como visto na sorção em montmorilonita e também ser adsorvido nos compostos húmicos pela complexação do herbicida com o metal. Cu em solução também poderia atuar de forma contrária, diminuindo a sorção de glifosato pela formação de complexos em solução. Em pH mais alto a sorção junto com Cu pode ser diminuída (Morillo et al., 2000), mas as doses mais altas apresentaram maior teor de Cu e pH também mais alto. Houve também correlação positiva entre o teor de Cu e os valores de pH do solo e da solução do solo e com os teores de Fe e Zn, além de correlação negativa com o Al (Tabela 4.13).

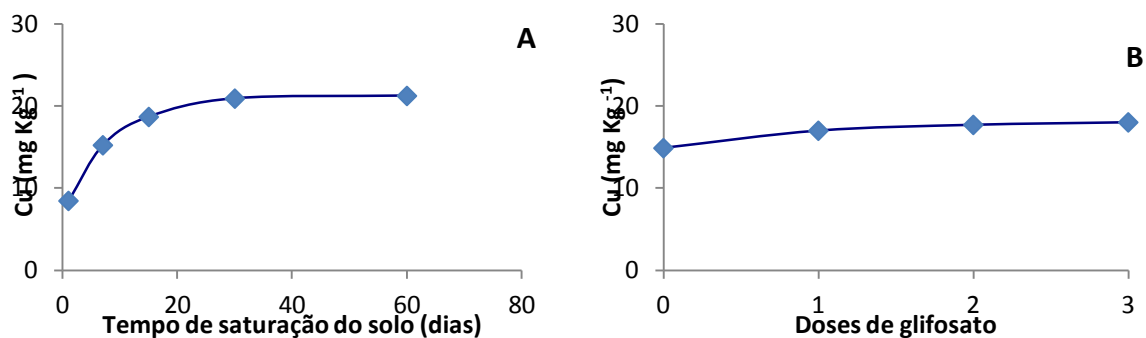


Figura 4.15. Variação do teor de Cu de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

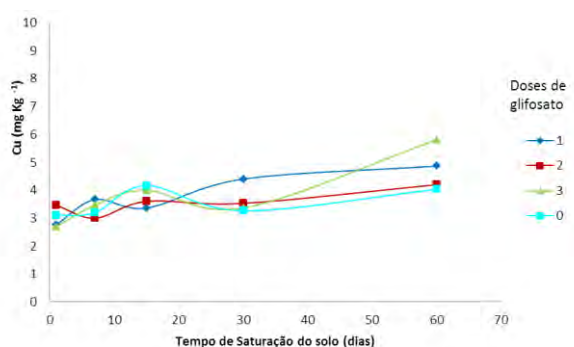


Figura 4.16. Variação do teor de Cu de um solo de vereda em diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato. Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

Tabela 4.8. Comparação de médias para o teor de Cu em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	3.10 A a	3.20 A ba	4.17 A a	3.27 A b	4.03 A a	3.55
1	2.77 C a	3.67 BAC a	3.37 BC a	4.40 BA a	4.87 A a	3.81
2	3.47 A a	3.00 A b	3.60 A a	3.53 A ba	4.20 A a	3.56
3	2.70 C a	3.47 CB ba	4.00 B a	3.37 CB ba	5.80 A a	3.87
Média	3.01	3.33	3.78	3.64	4.73	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Para o Cu, em solo de vereda, houve efeito do tempo de saturação do solo ocorrendo aumento do Cu aos 15 dias e aos 60 dias, em concordância com o que também

ocorreu com o solo de várzea (Figura 4.16, Tabela 4.12). Para a interação tempo x dose o aumento do teor de Cu devido ao tempo (Figura 4.16) foi significativo (Tabela 4.8) para as doses 1 e 3. Para a dose 1 houve aumento significativo aos 30 e 60 dias frente ao período inicial, e para a dose 3 nos períodos de 15 e 60 dias. O efeito das doses foi significativo para 7 e 30 dias. As O comportamento das doses de glifosato foi variável para o teor de Cu no solo ao longo do tempo de saturação. Com a dose 1 houve aumento no teor de Cu no solo aos 7 e 30 dias. Com a redução, em solos alagados, os teores de Cu tendem a aumentar (Fageria, 2003, De-Campos, 2006). A menor concentração de glifosato pode ter favorecido o aumento do teor de Cu formando complexos lábeis no solo (Amarante Júnior et al., 2002; Wills & Mc Whorter, 1985 apud Coutinho & Mazo, 2005).

Para o Zn, em solo de várzea, a variação ocorreu devido ao tempo com aumento do teor a partir de 7 dias, permanecendo estável no restante dos períodos (Figura 4.17, Tabela 4.11). Geralmente o Zn se torna deficiente em solos inundados pelo aumento do pH e por antagonismo ao aumento de P (Fageria, 2003), mas no experimento realizado o comportamento foi diferenciado.

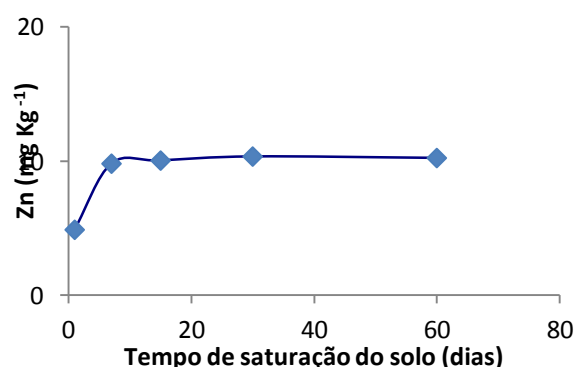


Figura 4.17. Variação do teor de Zn de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo.

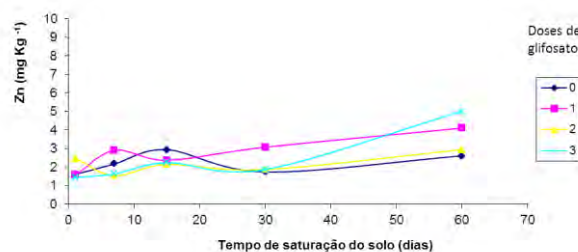


Figura 4.18. Variação do teor de Zn de um solo de vereda em diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato. Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

Tabela 4.9. Comparação de médias para o teor de Zn em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	1.60 A a	2.17 A ba	2.93 A a	1.73 A b	2.60 A a	2.21
1	1.57 B a	2.90 BA a	2.37 BA a	3.07 BA a	4.10 A a	2.80
2	2.47 A a	1.53 A b	2.13 A a	1.87 A ba	2.93 A a	2.19
3	1.43 B a	1.63 B b	2.23 B a	1.87 B ba	5.00 A a	2.43
Média	1.77	2.06	2.42	2.13	3.66	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Em solo de vereda, para o Zn ocorreu efeito do tempo de saturação do solo com aumento no teor aos 60 dias (Figura 4.18, Tabela 4.12). Houve interação tempo x doses com efeito do tempo para as doses 1 e 3 ocorrendo aumento do teor de Zn aos 60 dias (Figura 4.18, Tabela 4.9). O efeito das doses foi significativo, sendo que aos 7 dias a dose 1 apresentou maior teor de Zn que as doses 2 e 3 e aos 30 dias a dose 1 apresentou maior teor de Zn que o controle. O comportamento das doses de glifosato na disponibilização de Zn no solo foi variável com predominância do efeito da dose 1 no aumento do teor de Zn. O teor de Zn aumentou no solo mesmo com aumento do pH, apesar de ser relatado decréscimo de Zn em solos alagados devido aumento do pH (Fageria et al., 2003).

Para o Mn, em solo de várzea (Figura 4.19), a variação devido ao tempo ocorreu com aumento aos 7 dias, permanecendo estável até 15 dias, aumentando significativamente (Tabela 4.11) aos 30 dias e permanecendo estável aos 60 dias.

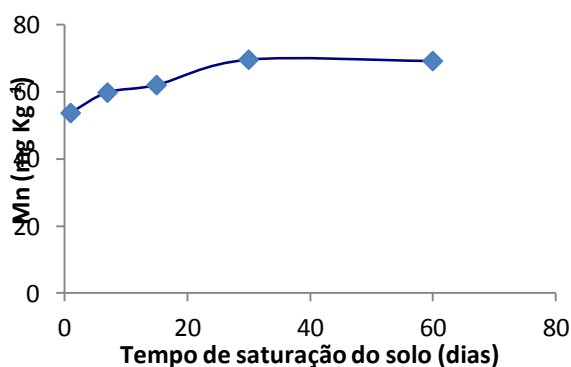


Figura 4.19. Variação do teor de Mn de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo.

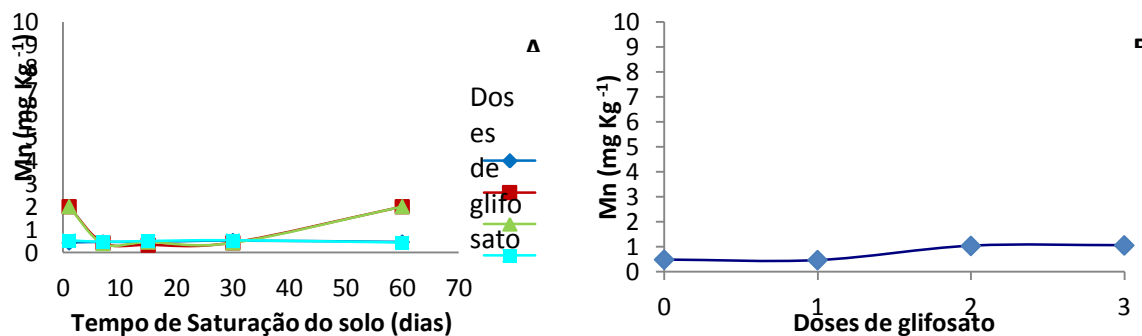


Figura 4.20. Variação do teor de Mn de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

Tabela 4.10. Comparação de médias para o teor de Mn em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	0.533 A b	0.467 A a	0.500 A a	0.533 A a	0.433 A b	0.493
1	0.433 A b	0.467 A a	0.467 A a	0.533 A a	0.467 A b	0.473
2	2.000 A a	0.433 B a	0.333 B a	0.433 B a	2.000 A a	1.040
3	2.000 A a	0.400 B a	0.467 B a	0.433 B a	2.000 A a	1.060
Média	1.2417	0.4417	0.4417	0.4833	1.2250	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Em solo de vereda, para o Mn, as variações devidas ao tempo foram significativas e o teor de Mn diminuiu aos 7 dias e aumentou para o nível inicial aos 60 dias (Figura 4.21A, Tabela 4.12). As variações devidas às doses ocorreram nas doses 2 e 3 (Figura 4.21B, Tabela 4.12). Para as variações devidas à interação tempo x dose as doses 2 e 3 apresentaram diminuição de Mn aos 7 dias e aumento aos 60 dias para o patamar inicial (Figura 4.21A, Tabela 4.10). As variações devidas às doses foram significativas em 1 dia e 60 dias, com os maiores teores obtidos nas doses 2 e 3 na mesma proporção para os dois períodos. Os teores de Mn variaram ao longo do tempo apresentando diminuição e retornando aos 60 o teor igual ao período inicial. As doses 2 e 3 foram responsáveis pelas variações nos teores de Mn. Mesmo o potencial redox estando na faixa de redução do Mn não houve correlação entre as duas variáveis. As doses mais concentradas do glifosato podem ter atuado diretamente aumentando a taxa de redução do Mn, já que as mesmas doses promoveram maior diminuição do Eh, especialmente aos 60 dias. O glifosato pode

ser complexado com o Mn^{2+} como ocorre com outros cátions divalentes, o que pode ter influenciado na diminuição da disponibilidade do Mn no solo. Neste caso o Mn solubilizado ficaria retido em solução pelas moléculas de glifosato. Em solos alagados o Mn pode aumentar pela solubilização por meio de redução, mas também pode diminuir com o aumento do pH (Fageria et al., 2003).

O Al diminuiu em solo de várzea pelo efeito do tempo de saturação do solo aos 7 dias e permaneceu estável nos demais períodos (Figura 4.21, Tabela 4.11). A concentração diminuiu cerca de 3 vezes ao longo de 60 dias de incubação.

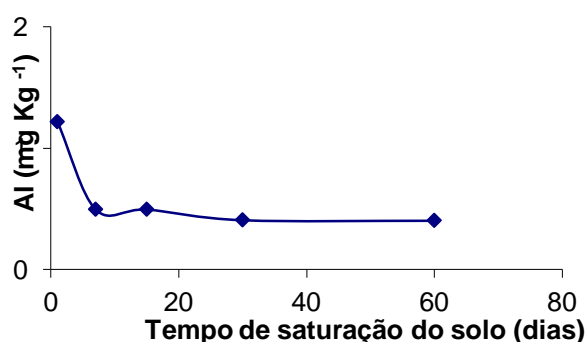


Figura 4.21. Variação do teor de Al de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo.

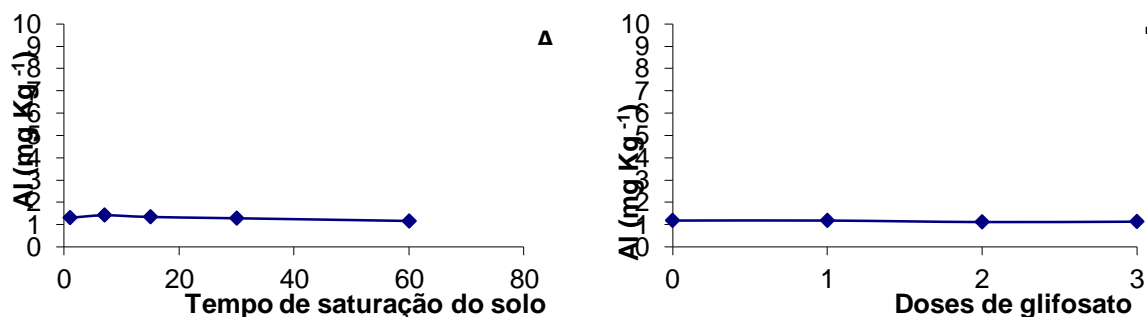


Figura 4.22. Variação do teor de Al de um solo de vereda em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

O teor de Al em solo de vereda diminuiu com o tempo de saturação (Figura 4.22A, Tabela 4.12). O maior teor de Al ocorreu aos 7 dias e diminuiu novamente aos 60 dias para o patamar anterior. A dose 3 apresentou efeito com o menor teor de Al (Figura 4.22B, Tabela 4.12). O teor de Al pode ter diminuído por efeito do aumento do pH (Fageria et al., 2003) ou por complexação com o glifosato no solo.

Nos dois solos os teores de Ca e Mg não foram suscetíveis a efeitos da saturação do solo e das doses de glifosato utilizadas (Tabela 4.11, Tabela 4.12), embora o herbicida possa estabelecer ligações em forma de sais solúveis, pouco solúveis ou solúveis com estes elementos, conforme a valência (Amarante Júnior et al., 2002; Wills & Mc Whorter, 1985 apud Coutinho & Mazo, 2005). Estes elementos também podem ser sensíveis às condições redox, embora não sejam passíveis de redução, pela concorrência com outros elementos que têm sua concentração elevada pela redução e as alterações nos sítios de troca, aumento do pH e das cargas negativas no solo, mudanças na solubilidade de fosfatos e carbonatos e decomposição da matéria orgânica (Fageria, 2003; De-Campos, 2006).

Tabela 4.11. Diferenças estatísticas em diferentes variáveis, considerando variações devidas aos períodos de saturação do solo e devidas às doses de glifosato, em solo de várzea de cultivo de arroz irrigado.

	Períodos de saturação (dias)					Doses de glifosato mg L ⁻¹			
	1	7	15	30	60	0	0,16	1,6	160,0
Eh									
(mV)	582,25 A	491,33 B	355,83 C	109,33 E	143,29 D	322,53 b	329,93 ba	348,70 a	344,47 ba
pH									
CaCl ²	4,58 A	4,95 B	5,02 C	5,14 A A	5,12 A	4,96 b	4,94 b	4,94 b	5,0 a
H+Al									
(cmol _c Kg ⁻¹)	8,41 A	6,17 C	5,88 C	7,04 B	6,74 B	6,94 a	6,86 ba	6,95 a	6,63 b
CTC									
(cmol _c Kg ⁻¹)	11,46 A	9,17 CB	8,58 C	10,02 B	9,72 CB	9,99 a	9,68 a	9,98 a	9,51 a
M.O.									
(g Kg ⁻¹)	30,02 A	20,68 CB	20,28 C	25,18 B	23,32 CB	24,11 a	23,19 a	23,58 a	24,70 a
P									
(mg Kg ⁻¹)	51,84 C	52,56 C	59,58 B	65,86 A	63,26 A	57,13 b	58,56 ba	60,50 a	58,28 ba
K									
(mg Kg ⁻¹)	0,12 A	0,07 B	0,07 B	0,08 B	0,08 B	0,08 a	0,08 a	0,08 a	0,09 a
Fe									
(mg Kg ⁻¹)	31,52 D	420,59 C	733,00 B	898,84 A	907,76 A	576,73 b	592,49 b	626,96 a	597,17 b
Cu									
(mg Kg ⁻¹)	8,47 C	15,25 B	18,71 A	20,93 A	21,26 A	14,91 b	17,03 ba	17,73 a	18,04 a
Zn									
(mg Kg ⁻¹)	4,89 B	9,82 A	10,05 A	10,34 A	10,24 A	7,70 a	9,48 a	9,70 a	9,39 a
Mn									
(mg Kg ⁻¹)	53,75 C	59,83 B	62,08 B	69,66 A	69,25 A	62,53 a	62,93 a	62,40 a	63,80 a
Al									
(cmol _c Kg ⁻¹)	1,21 A	0,49 B	0,49 B	0,40 B	0,40 B	0,61 a	0,58 a	0,59 a	0,63 a
Ca									
(cmol _c Kg ⁻¹)	2,42 A	2,44 A	2,38 A	2,40 A	2,48 A	2,40 a	2,41 a	2,48 a	2,40 a
Mg									
(cmol _c Kg ⁻¹)	0,77 A	0,79 A	0,75 A	0,78 A	0,81 A	0,78 a	0,77 a	0,78 a	0,79 a

Tratamentos com quatro doses de glifosato: 0; 1,6; 16,0 e 1600,0 mg L⁻¹, aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias de mesma letra na linha não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha=0,05$.

Tabela 4.12. Diferenças estatísticas em diferentes variáveis, considerando variações devidas aos períodos de saturação do solo e devidas às doses de glifosato, em solo de vereda.

	Períodos de saturação (dias)					Doses de glifosato mg L ⁻¹			
	1	7	15	30	60	0	0,16	1,6	160,0
Eh (mV)	592.08 A	508.67 B	391.67 D	447.50 C	229.75 E	466.07 a	419.93 bc	455.47 ba	394.27 c
pH									
CaCl ₂ H+Al (cmol _c Kg ⁻¹)	4.27 C	4.23 C	4.39 B	4.39 B	4.60 A	4.24 c	4.29 c	4.44 b	4.54 a
CTC (cmol _c Kg ⁻¹)	4.27 C	4.23 C	4.39 B	4.39 B	4.60 A	7.76 a	7.74 a	7.42 a	7.67 a
M.O. (g Kg ⁻¹)	28.25 A	28.19 A	27.91 A	30.76 A	29.05 A	29.48 a	29.21 a	28.66 a	27.98 a
P (mg Kg ⁻¹)	1.68 BA	1.69 BA	1.04 BA	0.93 B	2.59 A	0.77 b	1.64 ba	1.65 ba	2.29 a
K (mg Kg ⁻¹)	0.05 A	0.17 A	0.04 A	0.06 A	0.05 A	0.06 a	0.06 a	0.15 a	0.05 a
Fe (mg Kg ⁻¹)	21.19 C	16.29 C	25.94 C	42.51 B	56.71 A	29.23 a	30.45 a	31.53 a	38.91 a
Cu (mg Kg ⁻¹)	3.01 C	3.33 CB	3.78 B	3.64 CB	4.73 A	3.55 a	3.81 a	3.56 a	3.87 a
Zn (mg Kg ⁻¹)	1.77 B	2.06 B	2.42 B	2.13 B	3.66 A	2.21 a	2.80 a	2.19 a	2.43 a
Mn (mg Kg ⁻¹)	1.24 A	0.44 B	0.44 B	0.48 B	1.23 A	0.49 b	0.47 b	1.04 a	1.06 a
Al (cmol _c Kg ⁻¹)	1.31 BA	1.43 A	1.35 BA	1.28 BA	1.15 B	1.37 a	1.34 a	1.33 ba	1.17 b
Ca (cmol _c Kg ⁻¹)	0.43 A	0.22 A	0.20 A	0.22 A	0.24 A	0.20 a	0.24 a	0.24 a	0.36 a
Mg (cmol _c Kg ⁻¹)	0.12 A	0.06 A	0.05 A	0.05 A	0.05 A	0.05 a	0.05 a	0.07 a	0.09 a

Tratamentos com quatro doses de glifosato: 0; 1,6; 16,0 e 1600,0 mg L⁻¹, aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias de mesma letra na linha não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha=0,05$.

Tabela 4.13. Coeficiente de correlação Pearson entre variáveis relacionadas à química do solo de várzea com arroz irrigado tratado com glifosato em cinco períodos de saturação do solo.

	Eh	pH	P	MO	pH CaCl ²	H+Al	Al	K	Ca	Mg	CTC	Cu	Zn	Mn	Fe
Eh	100,000	-0.81612 <.0001	-0.85152 <.0001	0.13269 0.3122	-0.84463 <.0001	0.25945 0.0453	0.71026 <.0001	0.34807 0.0064	-0.03520 0.7894	-0.15692 0.2312	0.19453 0.1364	-0.77188 <.0001	-0.46835 0.0002	-0.82327 <.0001	-0.92383 <.0001
P	-0.85152 <.0001	0.70680 <.0001	100,000	-0.18798 0.1503	0.71978 <.0001	-0.20506 0.1160	-0.60385 <.0001	-0.33634 0.0086	0.10189 0.4386	0.14008 0.2857	-0.09277 0.4808	0.79270 <.0001	0.55119 <.0001	0.73484 <.0001	0.83261 <.0001
MO	0.13269 0.3122	-0.50468 <.0001	-0.18798 0.1503	100,000	-0.42107 0.0008	0.61719 <.0001	0.54918 <.0001	0.60655 <.0001	0.03899 0.7674	0.12921 0.3251	0.37051 0.0036	-0.42675 0.0007	-0.51914 <.0001	-0.12875 0.3269	-0.34381 0.0072
pH CaCl ²	-0.84463 <.0001	0.96938 <.0001	0.71978 <.0001	-0.42107 0.0008	100,000	-0.66518 <.0001	-0.90247 <.0001	-0.60252 <.0001	0.00954 0.9424	0.16397 0.2106	-0.44006 0.0004	0.86530 <.0001	0.68796 <.0001	0.79001 <.0001	0.94086 <.0001
H+Al	0.25945 0.0453	-0.71603 <.0001	-0.20506 0.1160	0.61719 <.0001	-0.66518 <.0001	100,000	0.74299 <.0001	0.71344 <.0001	0.12638 0.3359	0.03462 0.7928	0.72632 <.0001	-0.53723 <.0001	-0.56512 <.0001	-0.34283 0.0073	-0.55018 <.0001
Al	0.71026 <.0001	-0.94404 <.0001	-0.60385 <.0001	0.54918 <.0001	-0.90247 <.0001	0.74299 <.0001	100,000	0.67515 <.0001	-0.02845 0.8291	-0.15951 0.2235	0.49849 <.0001	-0.80110 <.0001	-0.69928 <.0001	-0.69295 <.0001	-0.86096 <.0001
K	0.34807 0.0064	-0.65316 <.0001	-0.33634 0.0086	0.60655 <.0001	-0.60252 <.0001	0.71344 <.0001	0.67515 <.0001	100,000	0.08350 0.5259	-0.06369 0.6288	0.49331 <.0001	-0.47468 0.0001	-0.46151 0.0002	-0.23119 0.0755	-0.54373 <.0001
Ca	-0.03520 0.7894	0.03898 0.7675	0.10189 0.4386	0.03899 0.7674	0.00954 0.9424	0.12638 0.3359	-0.02845 0.8291	0.08350 0.5259	100,000	0.57934 <.0001	0.17309 0.1860	0.14561 0.2670	0.18476 0.1576	0.09020 0.4931	0.01225 0.9260
Mg	-0.15692 0.2312	0.15551 0.2354	0.14008 0.2857	0.12921 0.3251	0.16397 0.2106	0.03462 0.7928	-0.15951 0.2235	-0.06369 0.6288	0.57934 <.0001	100,000	0.08280 0.5294	0.23933 0.0655	0.18766 0.1511	0.25996 0.0449	0.14995 0.2528
CTC	0.19453 0.1364	-0.50950 <.0001	-0.09277 0.4808	0.37051 0.0036	-0.44006 0.0004	0.72632 <.0001	0.49849 <.0001	0.49331 <.0001	0.17309 0.1860	0.08280 0.5294	100,000	-0.28523 0.0272	-0.25573 0.0486	-0.22178 0.0886	-0.39560 0.0018
Cu	-0.77188 <.0001	0.86659 <.0001	0.79270 <.0001	-0.42675 0.0007	0.86530 <.0001	-0.53723 <.0001	-0.80110 <.0001	-0.47468 0.0001	0.14561 0.2670	0.23933 0.0655	-0.28523 0.0272	100,000	0.89210 <.0001	0.73209 <.0001	0.87464 <.0001
Zn	-0.46835 0.0002	0.70199 <.0001	0.55119 <.0001	-0.51914 <.0001	0.68796 <.0001	-0.56512 <.0001	-0.69928 <.0001	-0.46151 0.0002	0.18476 0.1576	0.18766 0.1511	-0.25573 0.0486	0.89210 <.0001	100,000	0.48511 <.0001	0.63537 <.0001
Mn	-0.82327 <.0001	0.75572 <.0001	0.73484 <.0001	-0.12875 0.3269	0.79001 <.0001	-0.34283 0.0073	-0.69295 <.0001	-0.23119 0.0755	0.09020 0.4931	0.25996 0.0449	-0.22178 0.0886	0.73209 <.0001	0.48511 <.0001	100,000	0.80708 <.0001
Fe	-0.92383 <.0001	0.95084 <.0001	0.83261 <.0001	-0.34381 0.0072	0.94086 <.0001	-0.55018 <.0001	-0.86096 <.0001	-0.54373 <.0001	0.01225 0.9260	0.14995 0.2528	-0.39560 0.0018	0.87464 <.0001	0.63537 <.0001	0.80708 <.0001	100,000

Tratamentos tempos de saturação do solo x doses de glifosato. Tempos de saturação: 1, 7, 15, 30 e 60 dias. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1.

Tabela 4.14. Coeficiente de correlação Pearson entre variáveis relacionadas à química do solo de vereda tratado com glifosato em cinco períodos de saturação do solo.

	Eh	pH	P	MO	pH CaCl ²	H+Al	Al	K	Ca	Mg	CTC	Cu	Zn	Mn	Fe
Eh	100,000	-0.76632 <.0001	-0.19969 0.1261	-0.05654 0.6679	-0.62057 <.0001	-0.11104 0.3983	0.34677 0.0066	0.09582 0.4665	0.15220 0.2457	0.18009 0.1685	-0.02741 0.8353	-0.61388 <.0001	-0.54857 <.0001	-0.05595 0.6711	-0.63635 <.0001
pH	0.76632 <.0001	100,000	0.12763 0.3312	0.15590 0.2342	0.67005 <.0001	0.34085 0.0077	-0.46006 0.0002	-0.16493 0.2079	-0.06537 0.6197	-0.11728 0.3722	0.27111 0.0361	0.55382 <.0001	0.40437 0.0014	0.10847 0.4094	0.81305 <.0001
P	-0.19969 0.1261	0.12763 0.3312	100,000	-0.01717 0.8964	0.37744 0.0029	-0.15452 0.2385	-0.23455 0.0713	-0.08888 0.4995	0.13662 0.2979	0.05666 0.6672	-0.08917 0.4981	0.21015 0.1070	0.28137 0.0294	0.45643 0.0002	0.19523 0.1350
MO	-0.05654 0.6679	0.15590 0.2342	-0.01717 0.8964	100,000	-0.00963 0.9418	0.08619 0.5126	0.14860 0.2572	0.11732 0.3720	-0.22669 0.0816	-0.18833 0.1496	-0.01437 0.9132	0.18471 0.1577	0.18912 0.1478	-0.12169 0.3543	0.07155 0.5870
pH CaCl ²	-0.62057 <.0001	0.67005 <.0001	0.37744 0.0029	-0.00963 0.9418	100,000	0.02320 0.8603	-0.49035 <.0001	-0.11069 0.3998	0.14877 0.2566	0.06915 0.5996	0.05421 0.6808	0.47428 0.0001	0.40115 0.0015	0.59935 <.0001	0.62953 <.0001
H+Al	-0.11104 0.3983	0.34085 0.0077	-0.15452 0.2385	0.08619 0.5126	0.02320 0.8603	100,000	-0.05498 0.6765	0.04623 0.7258	0.10130 0.4412	0.05843 0.6575	0.92898 <.0001	-0.00128 0.9922	-0.01440 0.9131	-0.09009 0.4936	0.33408 0.0091
Al	0.34677 0.0066	-0.46006 0.0002	-0.23455 0.0713	0.14860 0.2572	-0.49035 <.0001	-0.05498 0.6765	100,000	0.15574 0.2347	-0.63427 <.0001	-0.57252 <.0001	-0.26934 0.0374	-0.30171 0.0191	-0.23042 0.0765	-0.37464 0.0032	-0.72391 <.0001
K	0.09582 0.4665	-0.16493 0.2079	-0.08888 0.4995	0.11732 0.3720	-0.11069 0.3998	0.04623 0.7258	0.15574 0.2347	100,000	-0.12285 0.3497	0.20312 0.1196	-0.00133 0.9919	-0.10975 0.4039	-0.09950 0.4494	-0.10577 0.4212	-0.11777 0.3701
Ca	0.15220 0.2457	-0.06537 0.6197	0.13662 0.2979	-0.22669 0.0816	0.14877 0.2566	0.10130 0.4412	-0.63427 <.0001	-0.12285 0.3497	100,000	0.91035 <.0001	0.44694 0.0003	-0.14106 0.2824	-0.10627 0.4190	0.38776 0.0022	0.42300 0.0008
Mg	0.18009 0.1685	-0.11728 0.3722	0.05666 0.6672	-0.18833 0.1496	0.06915 0.5996	0.05843 0.6575	-0.57252 <.0001	0.20312 0.1196	0.91035 <.0001	100,000	0.39231 0.0019	-0.20411 0.1178	-0.17963 0.1697	0.27186 0.0356	0.37327 0.0033
CTC	-0.02741 0.8353	0.27111 0.0361	-0.08917 0.4981	-0.01437 0.9132	0.05421 0.6808	0.92898 <.0001	-0.26934 0.0374	-0.00133 0.9919	0.44694 0.0003	0.39231 0.0019	100,000	-0.06740 0.6089	-0.06876 0.6016	0.04473 0.7343	0.44697 0.0003
Cu	-0.61388 <.0001	0.55382 <.0001	0.21015 0.1070	0.18471 0.1577	0.47428 0.0001	-0.00128 0.9922	-0.30171 0.0191	-0.10975 0.4039	-0.14106 0.2824	-0.20411 0.1178	-0.06740 0.6089	100,000	0.93528 <.0001	0.21201 0.1039	0.45575 0.0003
Zn	-0.54857 <.0001	0.40437 0.0014	0.28137 0.0294	0.18912 0.1478	0.40115 0.0015	-0.01440 0.9131	-0.23042 0.0765	-0.09950 0.4494	-0.10627 0.4190	-0.17963 0.1697	-0.06876 0.6016	0.93528 <.0001	100,000	0.26898 0.0377	0.37377 0.0033
Mn	-0.05595 0.6711	0.10847 0.4094	0.45643 0.0002	-0.12169 0.3543	0.59935 <.0001	-0.09009 0.4936	-0.37464 0.0032	-0.10577 0.4212	0.38776 0.0022	0.27186 0.0356	0.04473 0.7343	0.21201 0.1039	0.26898 0.0377	100,000	0.29570 0.0218
Fe	-0.63635 <.0001	0.81305 <.0001	0.19523 0.1350	0.07155 0.5870	0.62953 <.0001	0.33408 0.0091	-0.72391 <.0001	-0.11777 0.3701	0.42300 0.0008	0.37327 0.0033	0.44697 0.0003	0.45575 0.0003	0.37377 0.0033	0.29570 0.0218	100,000

Tratamentos tempos de saturação do solo x doses de glifosato. Tempos de saturação: 1, 7, 15, 30 e 60 dias. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1.

Tabela 4.15. Resultado da análise de variância em solo de várzea com arroz irrigado.

Fonte de variação	Fe	Eh	P	pH CaCl ²	H+Al	Cu	MO	K	CTC	Zn	Mn	Al	Ca	Mg
tempo	1863,97**	776,65**	69,11**	488,49**	120,88**	54,3**	11,17**	23,46**	11,62**	14,06**	31,08**	224,46**	0,47 ns	2,02 ns
doses	7,37**	3,36*	4,3*	9,69**	3,34*	4,82**	0,38 ns	0,87 ns	0,68 ns	2,7 ns	0,34 ns	0,95 ns	0,48 ns	0,47 ns
tempo x doses	2,34*	2,06*	1,17 ns	1,86 ns	1,37 ns	0,69 ns	0,54 ns	1,88 ns	1,32 ns	0,44 ns	0,75 ns	1,76 ns	0,72 ns	1,14 ns
CV%	5	7.63	4.46	0.72	4.54	14.71	17.2	16.31	11.25	23.88	6.62	13.21	8.37	6.52

Tratamentos tempos de saturação do solo x doses de glifosato. Tempos de saturação: 1, 7, 15, 30 e 60 dias. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. $\alpha = 1\%$ e 5%

Tabela 4.16. Resultado da análise de variância em solo de vereda.

Fonte de variação	Eh	pH	CaCl ²	Mn	P	H+Al	CTC	Cu	Zn	Fe	MO	Ca	Mg	K	Al
	teste F														
tempo	127,78**	36,68**	409,06**	2,81*	18,25**	10,19**	15,43**	11,87**	31,21**	1,71 ns	1,57 ns	1,42 ns	0,93 ns	4,04**	
doses	9,37**	40,65**	301,42**	3,12*	1,78 ns	0,79 ns	1,26 ns	2,22 ns	2,64 ns	0,70 ns	1,14 ns	0,96 ns	0,90 ns	4,43**	
tempo x doses	2,35*	4,5**	146,73**	1,38 ns	2,77**	3,23**	2,58*	2,65*	0,79 ns	1,10 ns	1,34 ns	1,23 ns	0,97 ns	0,85 ns	
CV%	9.62	1.89	9.52	86.38	7.7	9.05	15.42	30.78	31.89	10.63	100.24	141.81	247.68	13.1	

Tratamentos tempos de saturação do solo x doses de glifosato. Tempos de saturação: 1, 7, 15, 30 e 60 dias. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. $\alpha = 1\%$ e 5%

4.4 CONCLUSÕES

Os solos apresentaram respostas distintas aos períodos de saturação e às doses de glifosato utilizadas. Diferenças nos atributos e propriedades dos solos podem causar respostas diferentes às mudanças químicas provocadas pela saturação com água e glifosato.

O solo de várzea apresentou, antes do experimento, maiores teores de matéria orgânica, P, Mn, Fe e bases, maior CTC, e foi mais reativo que o solo de vereda, ocorrendo maior diminuição do Eh e, conseqüentemente, maior redução de metais e aumento na disponibilidade de P, Zn e Cu.

Doses de glifosato podem alterar a dinâmica química dos solos em condições anóxicas em diferentes períodos de saturação. Conforme as características inerentes de cada solo, o herbicida intensificou ou limitou a diminuição do potencial redox, o aumento do pH e a disponibilidade de P e metais no solo, sendo estes nutrientes para as plantas ou apresentando efeito tóxico como o Al.

Com exceção do Al, que diminuiu a concentração no solo ao longo do tempo, e da M.O., Ca e Mg, o glifosato pode aumentar a disponibilidade de P e metais no solo no período considerado para a estabilização das condições redutoras, com efeito diferenciado das doses, embora as doses mais concentradas tenham apresentado maior efeito.

Para o solo de várzea as doses 1 e 2 apresentaram comportamento linear ascendente ou descendente conforme a variável estudada, com tendência a maior predominância do efeito da dose 2, e a dose 3 saiu desse padrão para Eh, pH, P, Fe e acidez potencial. Houve um padrão ascendente com o aumento das doses para o Cu.

Para o solo de vereda as maiores concentrações de glifosato (doses 2 e 3) apresentaram efeito ascendente ou descendente para as variáveis Eh, pH, P, Fe, Mn e Al.

O efeito das doses de glifosato na disponibilidade de metais, pH, Eh, CTC e acidez potencial não permite concluir claramente sobre a sorção do herbicida nesses solos. Não é

possível afirmar que o efeito do glifosato foi devido a pouca sorção ou à dessorção do herbicida, ou por este estar ligado aos metais na forma de complexos lábeis, especialmente em relação ao aumento nos teores dos metais e P.

O efeito das doses de glifosato nos solos pode indicar mudanças na dinâmica de sorção e, conseqüentemente, na degradação do herbicida em solos alagados em comparação a solos de terras altas.

4.5 REFERÊNCIAS

ARAÚJO, A. S. F. de; MONTEIRO, R. T. R.; ABAKERLI, R. B.; SOUZA, L. S. de. Biodegradação de glifosato em dois solos brasileiros. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.13, p. 157-164, 2003.

ARMAS, E. D. de; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F. dos; CAMARGO, P. B. de. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007.

BRINSON, M. M. Changes in the functioning of wetlands along environmental gradients. **Wetlands**, McLean, v. 13, n. 2, Special Issue, p. 65-74, 1993.

CHAIM, A. Tecnologia de aplicação de agrotóxicos: fatores que afetam a eficiência e o impacto ambiental. In: SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E. F. (Ed.). **Agrotóxicos e Ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. p.289-317. 400 p.

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

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. BAÊTA Jr, J. D. A. (org.). **Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil**. Brasília: CPRM, 2001. (Folha SE.22 Goiânia). Disponível em: <ftp://ftp.cprm.gov.br/pub/pdf/goiania/goiania_introducao.pdf> Acesso em: 09 de fevereiro de 2009.

DE CAMPOS, A. B. **Effects of redox on the solution chemistry and aggregate stability of midwest upland soils**. 2006. 232 f. Thesis (Doctor Philosophy) – Purdue University, West Lafayette, Indiana. 2006.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. Ed., Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.

FAGERIA, N. K.; STONE, L. F.; SANTOS, A. B. dos. **Manejo da Fertilidade do Solo para o Arroz Irrigado**. Santo Antônio de Goiás : Embrapa Arroz e Feijão, p. 13-34, 2003. 250 p.

FAY, E. F.; SILVA, C. M. M. de S. Comportamento e destino de agrotóxicos no ambiente solo-água. In: SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E. F. (Ed.). **Agrotóxicos e Ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, p.107-143, 2004. 400 p.

GLASS, R. L. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. **Journal of the Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 35, n.4, p. 497-500, 1987.

IAPAR. **Manual de análise química do solo e controle de qualidade**. PAVAN, M.A. e outros. Londrina : IAPAR, 1992. 40 p.

INMET – INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Gráficos e normais climatológicas**. Brasília: INMET, 2009. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/html/clima.php>. Acesso em: 27 de junho de 2009.

MATTOS, M. L. T.; PERALBA, M. do C.; DIAS, S. L. P.; PRATA, F.; CAMARGO, L. Monitoramento ambiental do glifosato e do seu metabólito (ácido aminometilfosfônico) na água de lavoura de arroz irrigado. **Pesticidas: Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 145-154, 2002.

MOREIRA, F. M. de S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. 2. Ed. Atualizada e ampliada. Lavras: Editora UFLA, p.263-312, 2006. 729 p.

MORILLO, E.; MAQUEDA, C.; BEJARANO, M.; MADRID, L.; UNDABEYTIA, T. Cu (II)-glyphosate system: a study by anodic stripping voltammetry and influence on Cu adsorption by montmorillonite. **Chemosphere**, Oxford, v. 28, p.2185, 1994.

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

NOMURA, N. S.; HILTON, H. W. The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaiian sugarcane soils. **Weed Research**, Oxford, v. 17, p.113-121, 1977.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. S de; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. 2 v, v. 2, Viçosa, MG: SBCS, p. 187-248, 2009. 685 p.

PESSAGNO, R. C.; DOS SANTOS AFONSO, M. N-(Phosphonomethyl)glycine interactions with soils. **The Journal of the Argentine Chemical Society**, Buenos Aires, v. 93, n.4/6, p. 97-108, 2005.

PICCOLO, A.; CELANO, G.; ARIENZO, M.; MIRABELLA, A. Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. **Journal of Environmental Science and Health**, Part. B, New York, v. 29, p. 1105, 1994.

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

PONNAMPERUMA, F. N. The chemistry of submerged soils. **Advances in Agronomy**, New York, v. 24, p. 29-96, 1972.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. 149 p. Tese (Doutorado em Agronomia: Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B. de; CORRÊA, G. F. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. Lavras: Editora UFLA, p. 128, 197 e 198, 2007. 322 p.

RIBEIRO, J. F.; WALTER, B. M. T. Fitofisionomias do bioma Cerrado. In: SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P. (Ed.). **Cerrado: ambiente e flora**. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, p. 89-166, 1998. 556 p.

ROY, D. N.; KONAR, S. K.; BANERJEE, S.; CHARLES, D. A.; THOMPSON, D. G.; PRASAD, R. Persistence, movement, and degradation of glyphosate in selected Canadian Boreal Forest soils. **Journal of the Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 37, p. 437, 1989.

SMITH, A. E.; AUBIN, A. J. Degradation of C-glyphosate in Saskatchewan Soils. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 50, p. 499-505, 1993.

SOUSA, R. O. de; VAHL, L. C.; OTERO, X. L. Química dos solos alagados. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo**. 2v, v.2, Viçosa, MG: SBCS, p. 485-528, 2009. 685 p.

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

SUBRAMANIAN, V.; HOGGARD, P. E. Metal complexes of glyphosate. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, New York, v. 36, p. 1326-1329, 1988.

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

5 EFEITOS DA APLICAÇÃO DE GLIFOSATO EM ATRIBUTOS QUÍMICOS DA SOLUÇÃO DE SOLOS ALAGADOS

RESUMO

Dois solos de áreas úmidas tropicais sujeitos a inundações foram utilizados para estudos dos impactos do herbicida glifosato na química da solução de solos alagados. O experimento foi conduzido em laboratório utilizando amostras em triplicata de solo de várzea de cultivo de arroz irrigado e de solo de vereda preservada após secagem ao ar e peneiramento (<2mm). Os tratamentos consistiram de: a) Doses: 0; 1,6; 16,0; 1600,0 mg L⁻¹ e b) tempos de saturação de água e glifosato: 1, 7, 15, 30 e 60 dias. Cada unidade foi preparada em frascos de vidro de 340 mL, com adição de 200 g de solo e saturação com 100 mL de solução de glifosato por 2 h, com posterior adição de 50 mL de água destilada, deionizada e desoxigenada, mantendo uma lâmina de 1 cm até o final de cada período. Foi determinado o Eh no solo ao final de cada período, e centrifugação para determinação do pH na fração líquida. As duas primeiras doses de glifosato representaram concentrações mínima e máxima utilizadas em campo. As soluções foram congeladas a - 20 °C e descongeladas no momento das análises químicas. As soluções dos solos apresentaram resultados diferenciados para o potencial redox decorrentes da reatividade de cada um. A disponibilidade dos metais analisados variou com o tipo de solo, refletindo a maior reatividade do solo de várzea. A aplicação de glifosato pode afetar o potencial de redução dos solos bem como a disponibilidade dos metais analisados e a humificação da matéria orgânica do solo. A dose de 1600 mg L⁻¹ promoveu maior efeito nas variáveis estudadas para os dois solos. Na solução dos solos de várzea a dose 16,0 mg L⁻¹ teve efeito significativo no Eh e a dose 1,6 mg L⁻¹ apresentou efeito pontual.

Palavras-chave: solos úmidos, impacto de agrotóxicos, glifosato, solos tropicais.

ABSTRACT

Two soils of humid tropical areas subject to flooding have been used for studies of the impacts of the herbicide glyphosate in soil solution chemistry of wetlands. The experiment was conducted in the laboratory using soil samples in triplicate lowland irrigated rice cultivation and soil path preserved after air drying and sieving (<2mm). Treatments consisted of: a) Doses: 0, 1.6, 16.0, 1600.0 mg L⁻¹ and b) times of glyphosate and water saturation: 1, 7, 15, 30 and 60 days. Each unit was prepared in glass bottles of 340 mL, with the addition of 200 g of soil saturation and 100 ml of glyphosate for 2 h with subsequent addition of 50 mL of distilled water, deionized and deoxygenated, keeping a blade 1 cm by the end of each period. Eh was determined in the soil at the end of each period, and centrifuged for determination of pH in the liquid fraction. The first two doses of glyphosate accounted for minimum and maximum concentrations used in the field. The solutions were frozen at - 20 ° C and thawed at the time of chemical analysis. The soil solutions showed different results for the redox potential resulting from the reactivity of each. The availability of the metals analyzed varied with soil type, reflecting the higher reactivity of the lowland soil. The application of glyphosate can affect the reduction potential of the soils and the availability of the metals analyzed and humification of soil organic matter. The dose of 1600.0 mg L⁻¹ promoted a greater effect on the variables for both soils. In the solution of the lowland soils dose 16.0 mg L⁻¹ had significant effect on the Eh and the dose 1.6 mg L⁻¹ had an effect on time.

Key words: wet soils, impact of pesticides, glyphosate, tropical soils.

5.1 INTRODUÇÃO

Solos úmidos compreendem as variações de solos hidromórficos (Resende et al., 2007) e sua importância é destacada por serem áreas de transição de ecossistemas terrestre e aquático (Brinson, 1993). Nestes solos ocorrem importantes transformações químicas decorrentes da saturação por meio de reações redox alterando a matéria orgânica e a fase mineral, solubilizando metais. Essas transformações podem ter efeitos catalisando a redução e degradação de contaminantes orgânicos (Borch et al., 2010), e conseqüentemente a persistência, o transporte e o destino desses compostos na fase sólida e líquida do solo (Silva & Fay, 2004).

Diversas substâncias antropogênicas de aplicações domésticas e industriais atingem ampla distribuição e concentração na biosfera. O solo recebe grandes quantidades desses diferentes compostos químicos não naturais do ambiente, chamados xenobióticos (Moreira & Siqueira, 2006). Os agrotóxicos são xenobióticos de grande interesse pelo uso em larga escala no ambiente. A combinação dos componentes químicos, físicos e biológicos do solo, a estrutura química que determina as propriedades físicas, químicas e biológicas dos agrotóxicos e as condições ambientais resulta no comportamento dessas moléculas e seu efeito no ambiente. Assim, o transporte e o destino dos agrotóxicos dependem de processos de lixiviação, degradação, sorção, volatilização e absorção pela planta e sua presença no ambiente pode criar problemas ambientais decorrentes de sua persistência, toxicidade e bioacumulação (Fay & Silva, 2004).

O glifosato é um dos herbicidas mais utilizados mundialmente. É um produto não seletivo utilizado no controle de plantas infestantes em cultivos agrícolas, maturação de cana-de-açúcar (Monsanto, 2009) e controle de plantas em reservatórios de água (Mogadati et al., 2006 apud Mattos et al., 2002). Devido à grande utilização do produto, diversos estudos têm sido realizados para identificar impactos e monitorar a presença do herbicida no ambiente. Alguns trabalhos de monitoramento têm identificado a molécula original ou metabólitos (Dores & De-Lamonica-Freire, 2001; Mattos et al., 2002; ARMAS et al., 2007)

Grande parte da literatura relata altos coeficientes de sorção relacionados à capacidade do solo em adsorver fósforo e à presença de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} (Glass, 1987; Milles & Moye, 1988; Prata, 2002) e a característica de baixa dessorção (Milles & Moye, 1988; Prata, 2000). No entanto diferentes estudos demonstraram que pode ocorrer dessorção após eventos de chuva (Feng et al., 1990; Cheah et al., 1997; Jonge et al., 2000), concentração de P inorgânico (Prata, 2002), macroporosidade (Jonge et al., 2000) e conteúdo de matéria orgânica (Cheah et al., 1997). Em solução o glifosato pode ser degradado ou pode ocorrer ressorção (Miles & Moye, 1988). Esses estudos abrangem diferentes condições de matéria orgânica e fração mineral, para solos, sedimentos e água.

De forma geral em solos são citados altos coeficientes de sorção do glifosato, com as diferenças de dessorção citadas acima. Em solos inundados há pouca informação disponível. Esses solos foram trabalhados em experimentos de sorção e dessorção e não apresentaram diferenças de sorção (Cheah, 1997; Prata, 2002). Feng et al. (1990) monitoraram o glifosato, aplicado em doses recomendadas em campo, em solos úmidos de uma mata ciliar e no curso d'água canadense e detectaram que a mata ciliar funcionou como uma barreira ao transporte do glifosato por escoamento superficial, embora, após evento de chuva tenha ocorrido a presença do herbicida na água. Acuña Guzman (2009) aplicou glifosato em dose de campo, após a saturação do solo, em laboratório e não verificou nenhuma diferença significativa na química do solo. De-Campos et al. (2010), em estudos preliminares aos do presente artigo, verificaram que o glifosato afetou Fe e Mn, diminuindo seus teores em solução de solos de área preservada saturado até 30 dias, sendo esse efeito mais pronunciado em solo com maior teor de matéria orgânica.

O presente estudo teve o objetivo de avaliar os efeitos da aplicação de diferentes doses de glifosato na química da solução do solo em diferentes períodos de saturação em condições redutoras, e solos distintos quanto ao uso. O trabalho abrangeu as relações das variáveis dependentes com as doses e tempos de saturação, além de relacionar com os efeitos esperados da variação do potencial redox e pH de solos alagados.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos consistiram da incubação de dois tipos de solo com variações de doses do herbicida glifosato ao longo de períodos diferentes de saturação do solo com água. O glifosato utilizado foi na forma do produto comercial Roundup Original da

empresa Monsanto, 480 g L⁻¹ de princípio ativo. A profundidade considerada de interação do glifosato com o solo, em condições de campo, foi de 5 cm.

Solos e caracterização das áreas

Foram dois solos hidromórficos do tipo gleissolo provenientes de uma área de várzea de produção de arroz irrigado e outro de uma área de vereda preservada. As áreas são originalmente úmidas com variação do lençol freático ao longo do tempo. A variação natural do lençol freático na área de vereda é devida às variações climáticas do período de seca e do período chuvoso característicos do cerrado. Já na várzea a elevação ou rebaixamento do nível de água se deve ao sistema de produção do arroz sendo controlado e determinado conforme o período produtivo da cultura.

A área de várzea fica localizada no município de Formoso do Araguaia, estado do Tocantins, nas coordenadas S114749 e W493144, a 240 m de altitude, clima classificado como tropical chuvoso, tipo Aw, segundo a classificação de Köppen, com precipitação média anual de 1700 mm.

A área de vereda fica localizada no município de Bela Vista de Goiás, nas coordenadas S170059.7 e W484707.2. a 910,2 m de altitude. O clima nessa região é classificado como tropical chuvoso, tipo Aw, segundo classificação de Köppen. A precipitação média anual é da ordem de 1500 mm, com marcante estacionalidade no regime de precipitações, com estação chuvosa (outubro a abril) e estação seca (maio a setembro) bem definidas (INMET, 2009; CPRM, 2001).

Para o solo de várzea a amostragem ocorreu na profundidade de 0-20 cm. Para a vereda a amostragem ocorreu em profundidade variável a até cerca de 20 cm com a finalidade de coletar material mais rico em matéria orgânica observado pela visualização de manchas de deposição de material orgânico que foram o alvo da amostragem. As amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas para a utilização da fração < 2 mm.

As análises químicas e granulométrica dos solos foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Unioeste – Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Tabela 4.1). A granulometria foi realizada pelo método da pipeta (Embrapa, 1997). As análises químicas consistiram de determinações de pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹; micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn), K e P disponíveis pelo método de extração por solução duplo ácida (extrator Mehlich 1), os metais foram determinados por espectrômetro

de absorção atômica e o P por espectrofotômetro de UV-VIS; Ca e Mg disponíveis e teor de Al extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ e determinados por espectrômetro de absorção atômica; H+Al (acidez potencial) pela leitura do pH SMP e teor de matéria orgânica do solo com uso de solução de dicromato de potássio em meio sulfúrico (IAPAR, 1992).

Tabela 5.1. Resultados das análises granulométricas e químicas dos solos de uma área de várzea de cultivo de arroz irrigado e de uma área de vereda no cerrado goiano.

	Areia	Silte	Argila	M.O.	pH CaCl ²	H + Al	CTC	Ca	Mg
	dag dm ⁻³				cmol _c dm ⁻³				
Várzea	41,39	29,5	29,10	3,2	4,26	8,47	13,09	3,49	0,99
Vereda	36,79	24,2	39,0	3,07	3,98	8,36	9,0	0,5	0,08
	K	Al	Cu		Fe	Mn	Zn	P	
	cmol _c dm ⁻³		mg dm ⁻³						
Várzea	0,14	1,35	8,80		419,0	71,0	2,8	55,58	
Vereda	0,08	1,4	2,80		162,0	0,20	0,70	1,34	

O experimento foi realizado no Labogef – Laboratório de Geomorfologia, Pedologia e Geografia Física do IESA – Instituto de Estudos Sócio-Ambientais da Universidade Federal de Goiás. O delineamento foi inteiramente casualizado em esquema fatorial 4x5x3 (doses x tempo x repetições) para cada solo. Os tratamentos foram constituídos com três doses de glifosato e tratamento controle sem herbicida (doses 0; 1,6; 16,0 e 1600,0 mg L⁻¹, com diluição em água destilada e deionizada), com única aplicação e cinco períodos de saturação do solo (1, 7, 15, 30 e 60 dias). As doses utilizadas representaram duas utilizadas em campo, com diferença de dez vezes entre estas concentrações e uma concentração mil vezes acima da menor dose para verificar se ocorreria comportamento linear do efeito dessas doses. Cada unidade experimental consistiu de um frasco de vidro de capacidade para 340 mL preenchido com 200 g de solo seco ao ar, fração < 2mm. Em seguida procedeu-se a saturação parcial do solo com 100 ml de cada solução de glifosato e 100 ml de água destilada e deionizada para o tratamento controle por período de duas horas com a finalidade de garantir tempo suficiente para o processo de sorção do herbicida ao solo. Embora tenha cinética de sorção rápida a sorção do glifosato apresenta algumas variações conforme o tipo de solo e atributos, como por exemplo, teor de matéria orgânica em gleissolo e presença de óxidos (Prata, 2002). Após 2 h a saturação foi completada com 50 ml de água destilada e deionizada, desoxigenada em

momento próximo à saturação por meio de bomba de vácuo para favorecer o desenvolvimento de condições anóxicas. O solo na unidade experimental permaneceu inundado durante os períodos de incubação com lâmina d'água de aproximadamente 1 cm. Ao final de cada período de saturação, procedeu-se a medição do potencial redox (Eh) por meio de eletrodos de platina associados ao eletrodo de referência preenchido com solução de cloreto de potássio na profundidade de 5 cm até a estabilização do valor para a leitura. Os valores medidos foram corrigidos com a adição de + 199 mV. Em seguida o solo foi homogeneizado juntamente com a solução de saturação e centrifugado em frascos de 500 ml lacrados, em velocidade de 3000 rpm por 30 minutos. Após a centrifugação, a solução do solo foi coletada procedendo-se a determinação do pH e o fracionamento para análises posteriores. A solução do solo foi fracionada em 20 ml para análises de matéria orgânica dissolvida (MOD) e 20 ml para as análises químicas. As frações para a análise da MOD foram armazenadas em refrigerador e mantidas em temperatura de cerca de 4° C até o momento das determinações, inibindo a atividade microbiana e a degradação da matéria orgânica. Antes das determinações para MOD, as amostras foram filtradas em filtro de seringa membrana de PVDF (fluoreto de polivinilideno), de 33 mm de diâmetro e 0,45 µm. As amostras para as determinações químicas foram armazenadas em temperatura de - 20° C até o momento das análises, também com a finalidade de evitar a degradação da matéria orgânica e alteração química das soluções. Antes das análises químicas as amostras também passaram pelo mesmo filtro de seringa, de 0,45 µm. As determinações químicas foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental da Unioeste – Universidade Estadual do Oeste do Paraná e consistiram de análise direta da solução do solo em espectrômetro de absorção atômica para Cu, Fe, Mn, Zn, K, Ca, Mg e Al. A determinação do índice E_4/E_6 para a humificação da MOD foi realizada em espectrofotômetro de UV-Vis Perkin Elmer Lambda nos comprimentos de onda de 465 nm e 665 nm no Laboratório de Química da Pontifícia Universidade Católica de Goiás.

- Análises estatísticas

Os experimentos foram analisados pelo SAS em esquema fatorial 4x5x3 (doses x tempo x repetições). Procedeu-se para cada solo a análise de variância e a verificação do teste F significativo a 1% ou 5%. Para F significativo procedeu-se a comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% para efeitos de tempo, doses e para efeitos de interação. Quando

houve efeito de interação, procedeu-se o desdobramento por meio da análise de variância e do teste de Tukey a 5%.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da análise de variância constam na Tabela 5.18 para solução de solo de várzea e Tabela 5.19 para solução de solo de vereda.

A diminuição do potencial redox em solução de solo de várzea ocorreu ao longo do tempo com diminuição mais expressiva aos 30 dias e novo aumento aos 60 dias (Figura 5.1A, Tabela 5.14). A dose 2 de glifosato apresentou efeito e conferiu maior resistência à diminuição do Eh em relação ao tratamento controle, que apresentou valores menores de Eh, sendo essa dose correspondente a uma das maiores concentrações do herbicida utilizadas em campo – cerca de 10 L ha⁻¹. As doses 1 e 3, correspondentes à menor e maior concentração de glifosato, não apresentaram diferença significativa do controle e da dose 2 (Figura 5.1B, Tabela 5.14). A dose 3 se igualou à dose 1 nas menores resistências à diminuição do Eh pelo efeito do glifosato. Para o efeito de interação das variáveis tempo x dose o efeito do tempo foi diferente para as doses em relação ao tratamento controle, que só apresentou diminuição significativa após 15 dias de saturação e novamente aos 30 dias, ficando estável até os 60 dias (Figura 5.1A, Tabela 5.2), sendo 30 dias um período crítico. Já as doses de glifosato, comparando os períodos de saturação, apresentaram diminuição do Eh ocorrendo aos 7 dias, novamente aos 15 dias e aos 30 dias, sendo que para as doses 2 e 3 a diminuição aos 30 dias foi maior, atingindo os menores valores de Eh nesse período, voltando a aumentar de forma significativa aos 60 dias e para a dose 1 houve estabilização do Eh dos 30 aos 60 dias.

Embora as doses de glifosato tenham apresentado variações com diminuição do Eh diferenciada ao longo dos períodos de saturação, o tratamento controle apresentou maior diminuição do potencial redox. O efeito das doses foi significativo aos 60 dias, quando houve aumento do Eh em relação ao período anterior e efeito significativo das doses 2 e 3 (sem diferença entre si) e com valores maiores de Eh em relação ao controle e dose 1 (sem diferença entre si). Houve uma tendência à maior resistência à diminuição do Eh decorrente da aplicação das doses de glifosato, nas dosagens 2 e 3 em relação ao controle e dosagem 1. A influência do tempo na dose 1 ocorre até 15 dias, enquanto nas doses 2 e 3 ocorre durante todo o período de saturação. Isso demonstra que o efeito do

glifosato na aplicação com dose mais alta de campo persiste por tempo mais longo afetando o Eh por mais tempo. A diferença fica mais visível entre as doses aos 60 dias, quando o controle e dose 1 formam um grupo e doses 2 e 3 formam outro grupo.

O potencial redox reflete diretamente na concentração e forma iônica de alguns compostos e elementos no solo e, variações do Eh decorrentes da aplicação de glifosato podem se relacionar com variações na solubilização destes, sua concentração na fase sólida e na solução do solo. Essa relação pode ser observada pela alta correlação negativa (Tabela 5.16) com o aumento do pH da solução do solo, e correlação média positiva com a diminuição nos teores de Mn.

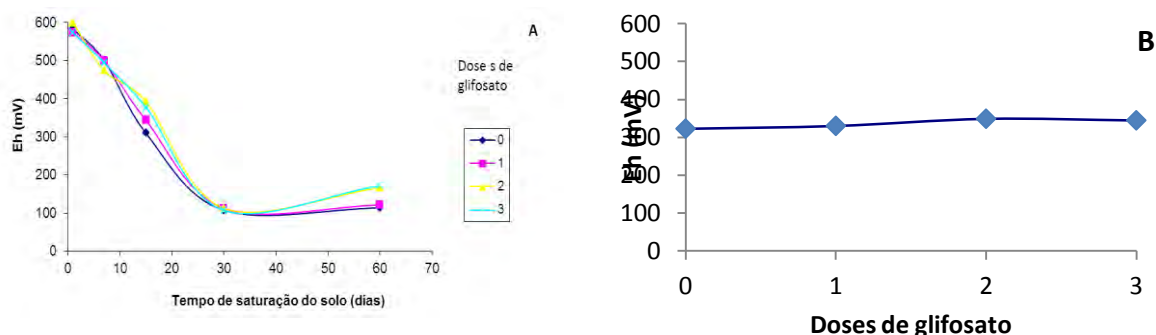


Figura 5.1. Variação do potencial redox (Eh) em solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 ($1,6 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 2 ($16,0 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 3 ($1600,0 \text{ mg L}^{-1}$).

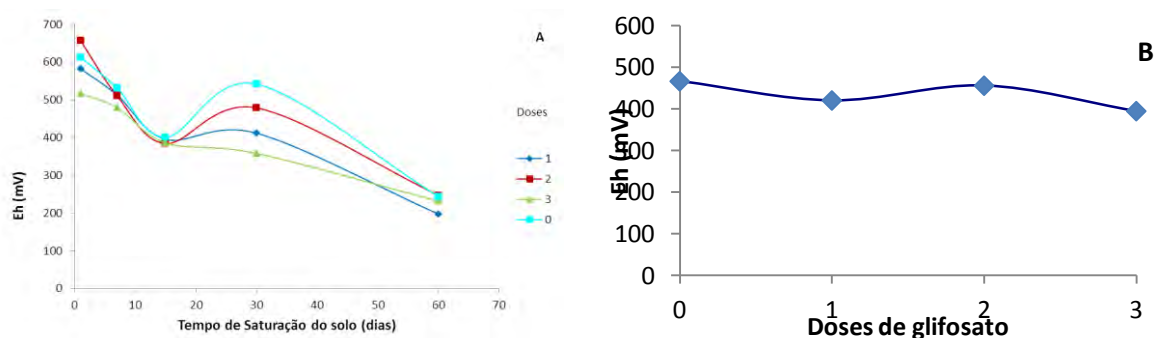


Figura 5.2. Variação do potencial redox (Eh) em solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 ($1,6 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 2 ($16,0 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 3 ($1600,0 \text{ mg L}^{-1}$).

Tabela 5.2. Comparação de médias para potencial redox Eh (mV) em solo de várzea de cultivo de arroz irrigado com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	582.67 A a	499.67 A a	309.67 B a	107.00 C a	113.67 C b	322.53
1	574.00 A a	499.33 B a	343.67 C a	111.67 D a	121.00 D b	329.93
2	599.33 A a	473.00 B a	392.67 C a	112.00 E a	166.50 D a	348.70
3	573.00 A a	493.33 B a	377.33 C a	106.67 E a	172.00 D a	344.47
Média	582.25	491.33	355.83	109.33	143.29	336.41

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Tabela 5.3. Comparação de médias para potencial redox Eh (mV) em solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	613.00 A a	531.33 BA a	401.00 BC a	541.67 BA a	243.33 C a	466.07
1	582.33 A a	513.00 A a	395.33 B ba	411.67 B bc	197.33 C a	419.93
2	656.67 A a	511.00 B a	384.33 C b	478.67 B ba	246.67 D a	455.47
3	516.33 A a	479.33 BA b	386.00 BC b	358.00 C c	231.67 D a	394.27
Média	592.08	508.67	391.67	447.50	229.75	433.93

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

O potencial redox em solução de solo de vereda diminuiu ao longo do tempo, diminuindo aos 7 dias, aos 15 dias, apresentando aumento aos 30 dias em valor intermediário aos períodos anteriores e atingindo os menores valores aos 60 dias (Figura 5.2A, Tabela 5.15). As variações devidas à dose (Figura 4.2B) foram significativas (Tabela 5.15), sendo que os menores valores corresponderam à dose 3 em relação ao tratamento controle. Doses 1 e 2 não apresentaram diferenças entre si e tiveram valores intermediários ao controle e dose 3. O efeito da interação tempo x dose (Figura 5.2A, Tabela 5.3) apresentou variação devido ao tempo em todas as doses, com diminuição gradativa do Eh ao longo do tempo. O tratamento controle e as doses 1 e 3 apresentaram diminuição significativa do Eh a partir do período de 15 dias, já a dose 2 apresentou diminuição a partir dos 7 dias de saturação e aos 15 dias, aos 30 dias houve aumento do Eh para novamente diminuir aos 60 dias. Os menores valores de Eh foram alcançados aos 60 dias para todos os tratamentos com uso de glifosato. O efeito das doses foi significativo aos 7

dias em que a dose 3 apresentou o menor valor de Eh, já aos 15 e 30 dias o Eh diminuiu com o aumento das doses, ocorrendo aos 15 dias diminuição nas doses 2 e 3 nas mesmas proporções em relação ao controle, com a dose 1 apresentando comportamento intermediário ao controle e às demais doses. Aos 30 dias ocorreu diminuição significativa na dose 1 e na dose 3 em relação ao controle e, somente as doses 2 e 3 apresentaram diferenças entre si.

As doses de glifosato favoreceram a diminuição do Eh no solo de vereda. A diminuição do potencial redox dos solos pode ser explicada se houver aumento da atividade microbiana. Embora as doses de glifosato tenham favorecido a diminuição do Eh, as condições redutoras não avançaram muito ao longo do tempo, ficando o Eh na faixa de redução do Mn ainda que o solo apresentasse baixo teor do elemento, não aumentando muito a redução do Fe. O baixo teor de matéria orgânica do solo pode ter interferido na evolução das reações redox. Embora não tenha ocorrido correlação entre Eh e humificação da MOS (Tabela 5.17), aos 30 dias ocorreu aumento do Eh e nesse mesmo período houve uma menor humificação da MOS. Esses resultados demonstram como os solos podem se comportar de forma diferenciada. Em estudos realizados por De-Campos (2006) com solos cultivados e não cultivados sob saturação, os solos não cultivados apresentaram-se mais reativos e a explicação seria uma maior atividade microbiana, com resultados condizentes com outros estudos desenvolvidos.

O pH medido na solução de solo de várzea aumentou gradativamente ao longo do tempo, ficando próximo à neutralidade aos 60 dias de saturação (Figura 5.3A, Tabela 5.14). Para o efeito das doses, em relação ao controle somente a dose 2 teve aumento significativo e esse aumento não se relaciona com a evolução das condições redutoras já que a mesma dose promoveu resistência à diminuição do Eh (Figura 5.2B, Tabela 5.14). Entre si as doses apresentaram diferenças significativas com a dose 1 apresentando pH da solução do solo mais baixo e dose 2 apresentando pH da solução do solo mais alto. A dose 3 apresentou diferença significativa com valor intermediário às demais doses. Para efeito de interação os tempos de saturação apresentaram diferenças significativas em todas as doses (Figura 5.2A, Tabela 5.3). Quanto maior o período de saturação, maior foi o valor do pH da solução do solo. As doses 1 e 3 tiveram comportamento igual ao controle, em que o pH aumentou ao longo do tempo, estabilizando aos 30 dias sem ocorrer variação aos 60 dias. Para dose 2 houve diferença significativa crescente em todos os períodos. As doses apresentaram diferenças significativas em 1, 7, 30 e 60 dias. O comportamento do pH da

solução do solo devido às diferentes doses de glifosato foi variável conforme o período de saturação. No período de 15 dias não houve variação significativa. Nos períodos de 1, 30 e 60 dias houve aumento significativo em relação ao controle a partir da dose 2. Em 1 dia de saturação houve aumento do pH da solução do solo nas doses 2 e 3 em relação ao controle e na dose 3 em relação à dose 1. Aos 7 dias de saturação somente ocorreu aumento do pH da solução do solo da dose 2 em relação à dose 1. Aos 30 dias os valores de pH da solução do solo do controle e dose 1 não variaram e houve aumento nas doses 2 e 3 (sem diferença significativa entre si). Aos 60 dias somente a dose 2 apresentou maior valor significativo. Esses resultados demonstram o efeito das maiores concentrações de glifosato no aumento do pH correspondentes às doses 2 e 3, havendo efeito mais expressivo da dose 2. O glifosato pode se comportar como ácido ou base, sendo considerado um zwitterion. Com o aumento do pH do meio o glifosato tende à aumentar a dissociação de íons H^+ apresentando cargas mais negativas e ficando menos ácido (Sprankle, 1975), o que poderia ter contribuído para o aumento do pH verificado para as doses mais altas. O pH original do solo de 4,26 também representa uma faixa em que ocorreriam duas dissociações de H^+ no herbicida. Extrações e análise da concentração do herbicida no solo e na solução poderiam esclarecer se o efeito na elevação do pH ocorreu por adsorção ou pela presença do glifosato na solução do solo. O aumento do pH não teve correlação com o aumento das bases em solução e sim pode ter havido algum processo de consumo de H^+ além do processo de redução, já que a dose 2 foi desfavorável à diminuição do potencial redox e favoreceu o aumento do pH. Foi observada média correlação (Tabela 5.16) com o aumento da MOD menos humificada, indicando menor degradação da matéria orgânica. O pH aumentou mesmo com a diminuição da atividade biológica e da maior resistência aos processos redox, reforçando o efeito do glifosato no pH da solução de saturação do solo. O pH da solução do solo teve ainda alta correlação negativa com a concentração de Mn em solução, podendo ter efeito na complexação do Mn no solo ou precipitado em complexos insolúveis (Tabela 5.16). O efeito da dose 2 no pH é relevante, considerando que corresponde à uma das maiores doses agrônômicas do herbicida.

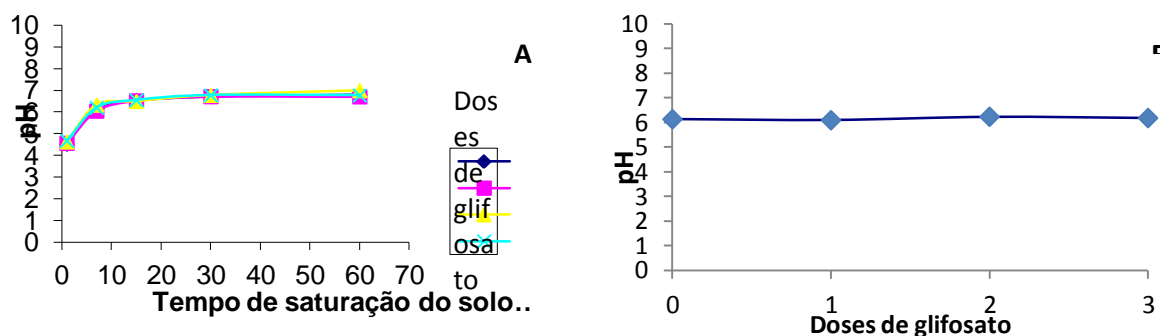


Figura 5.3. Variação do pH em solução de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

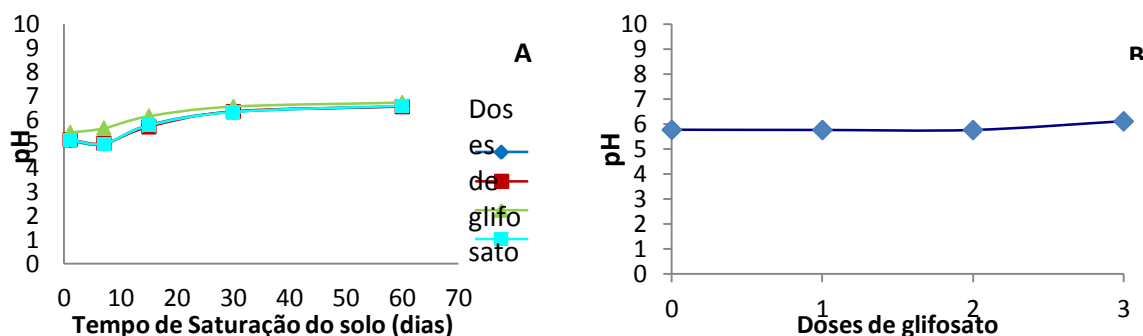


Figura 5.4. Variação do pH em solução de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

Tabela 5.4. Comparação de médias para pH em solução de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	4.53 D c	6.17 C ba	6.53 B a	6.72 A b	6.80 A b	6.15
1	4.56 D bc	6.05 C b	6.52 B a	6.71 A b	6.71 A b	6.11
2	4.63 E ba	6.32 D a	6.49 C a	6.77 B a	6.99 A a	6.24
3	4.68 D a	6.20 C ba	6.55 B a	6.77 A a	6.77 A b	6.19
Média	4.60	6.18	6.52	6.74	6.82	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Tabela 5.5. Comparação de médias para pH em solução de um solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	5.15 D b	5.00 E b	5.77 C b	6.34 B b	6.60 A b	5.77
1	5.14 D b	5.00 E b	5.79 C b	6.34 B b	6.57 A b	5.77
2	5.17 D b	5.02 E b	5.71 C b	6.35 B b	6.55 A b	5.76
3	5.48 E a	5.66 D a	6.16 C a	6.56 B a	6.73 A a	6.12
Média	5.24	5.17	5.86	6.40	6.61	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Em solução de solo de vereda o pH da solução do solo diminuiu ao menor valor aos 7 dias e aumentou gradativamente nos demais períodos (Figura 5.4A, Tabela 5.15). O pH da solução (Figura 5.4B) teve aumento significativo na dose 3 (Tabela 5.15). Na interação tempo x dose o efeito devido ao tempo de saturação (Figura 5.4A) foi significativo com aumento do pH em todas as doses (Tabela 5.5). Para o controle, doses 1 e 2 o pH da solução diminuiu aos 7 dias e aumentou nos demais períodos em relação aos tempos anteriores. Na dose 3 o pH da solução aumentou significativamente em todos os períodos. O efeito das doses foi significativo em todos os períodos, com aumento do pH ocorrendo somente na dose 3. O glifosato é um composto que apresenta caráter zwitteriônico, podendo atuar como ácido ou base, além de apresentar variações na protonação conforme o pH. O aumento do pH na dose 3 poderia tanto representar efeito de formas mais aniônicas do herbicida na solução, quanto algum efeito no consumo de H⁺. O pH teve média correlação negativa com o Eh e as duas variáveis foram afetadas pela dose mais concentrada de glifosato, com a possibilidade de consumo de H⁺ com o avanço da redução no solo (Tabela 5.17).

Em solução de solo de várzea a concentração de Ca foi variável ao longo do tempo de saturação, diminuindo aos 7 dias, aumentando aos 30 dias e voltando novamente à valores próximos aos 7 dias (Figura 5.5, Tabela 5.14). Por efeito de interação tempo x doses as doses de glifosato apresentaram comportamento diferenciado ao longo do tempo (Figura 5.5, Tabela 5.6). O tratamento controle e a dose 3 apresentaram semelhanças com diminuição de Ca aos 7 dias, aumento aos 30 dias e diminuição aos 60 dias em valores intermediários aos 7 e 30 dias. A dose 1 apresentou diminuição dos teores aos 7 dias e não variou mais. A dose 2 apresentou diminuição dos teores aos 7 dias, aumento aos 15 dias e

diminuição aos 60 dias. Observando a diferença das doses em cada período, em 1 dia de saturação a dose 3 apresentou o menor teor de Ca, aos 15 dias as doses 2 e 3 apresentaram os maiores teores em relação ao controle e dose 1 que não apresentaram diferenças. As doses mais concentradas de glifosato favoreceram o aumento da concentração de Ca em solução aos 15 dias de saturação do solo e a dose 3 em 1 dia de saturação diminuiu a solubilização do Ca. O glifosato pode formar complexos pouco solúveis com cátions divalentes como o Ca (Subramanian & Hoggard, 1988) e isso pode ter refletido em uma dinâmica de retenção ou solubilização do metal no solo e na solução por um efeito direto do herbicida, ou pode ter ocorrido algum efeito indireto não identificado do glifosato na solubilização de Ca, embora a redução de metais sensíveis ao potencial redox afete a retenção de Ca no solo pela concorrência de sítios de sorção (Fageria et al., 2003). A concentração de Ca na solução não refletiu em aumento do pH apresentando somente uma média correlação negativa, diminuindo a concentração à medida que o pH aumentou. Uma correlação média positiva com o aumento da concentração de Mn na solução poderia representar que a dinâmica destes cátions foi coordenada da mesma maneira (Tabela 5.16).

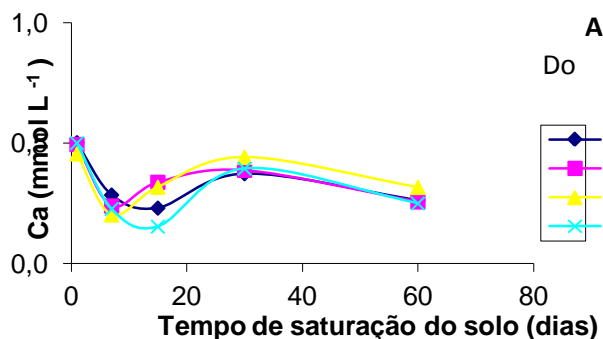


Figura 5.5. Variação do teor de Ca em solução de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

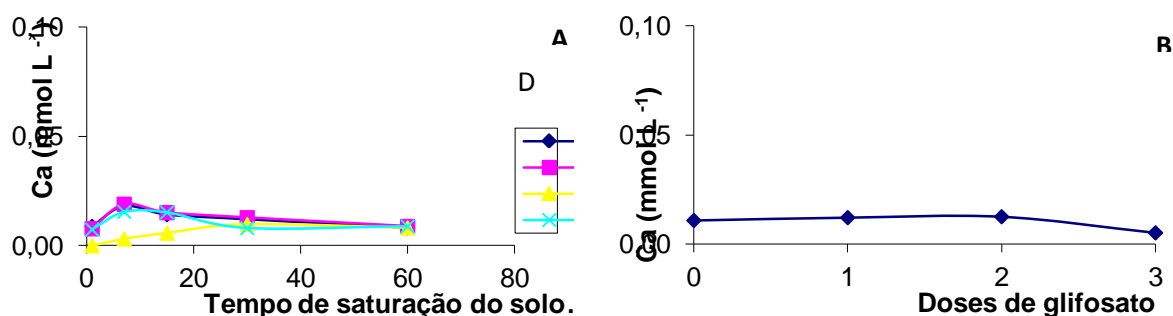


Figura 5.6. Variação do teor de Ca em solução de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

Tabela 5.6. Comparação de médias para teor de Ca em solução de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	0.500 A a	0.226 DC a	0.153 D b	0.394 B a	0.250 C a	0.305
1	0.502 A a	0.285 B a	0.230 B ba	0.373 BA a	0.262 B a	0.330
2	0.494 A a	0.239 C a	0.337 B a	0.387 B a	0.256 C a	0.343
3	0.455 A b	0.202 B a	0.317 B a	0.441 A a	0.316 B a	0.346
Média	0.4879	0.2380	0.2595	0.3989	0.2709	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Tabela 5.7. Comparação de médias para teor de Ca em solução de um solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	0.007 B a	0.015 A a	0.015 A a	0.008 B a	0.009 B a	0.011
1	0.009 B a	0.018 A a	0.014 BA a	0.012 BA a	0.008 B a	0.012
2	0.008 B a	0.019 A a	0.015 BA a	0.013 BA a	0.009 B a	0.013
3	0.000 C b	0.003 BC b	0.006 BA b	0.010 A a	0.008 A a	0.005
Média	0.0060	0.0139	0.0126	0.0106	0.0085	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Em solução de solo de vereda o Ca (Figura 5.6A, Tabela 5.15) apresentou variações ao longo do tempo, com aumento da concentração bem pronunciada aos 7 dias,

diminuindo novamente aos 30 e 60 dias em relação ao maior teor, apresentando os teores mais baixos como os ocorridos em 1 dia de saturação. A dose 3 reduziu a concentração de Ca (Figura 5.6B, Tabela 5.15). A interação tempo x doses também teve comportamento diferenciado das doses de glifosato ao longo do tempo (Figura 5.6A, Tabela 5.7). Até os 7 dias, o controle, doses 1 e 2 elevaram o teor de Ca na solução do solo enquanto na dose 3 não teve alteração. Aos 15 dias nenhum tratamento afetou a concentração de Ca. Já aos 30 dias somente o controle apresentou redução de Ca em solução, ficando estáveis os demais tratamentos. De 30 a 60 dias nenhum tratamento alterou a concentração de Ca. Os efeitos da dose 3 de glifosato foram significativos nos períodos iniciais de saturação, de 1 a 15 dias, com diminuição de Ca em solução.

Para o Mg, em solução de solo de várzea, as variações foram bem distintas em cada período (Figura 5.7, Tabela 5.14). Aos 7 dias a concentração de Mg diminuiu, aumentou aos 15 dias e aos 30 dias aumentou para a concentração igual à 1 dia, ocorrendo diminuição aos 60 dias. Para o efeito da interação tempo x doses o comportamento também variou ao longo do tempo (Figura 5.7, Tabela 5.8). Em geral todas as doses apresentaram diminuição de Mg aos 7 dias, controle, doses 1 e 2 apresentaram aumento aos 15 dias, controle e dose 1 apresentaram aumento aos 30 dias e para todos os tratamentos ocorreu diminuição aos 60 dias. Observando cada período, a diferença entre as doses foi significativa em 1 dia de saturação, com efeito da dose 3 na diminuição da concentração de Mg em solução. A maior dose de glifosato pode ter afetado a sorção de Mg ao solo ou em compostos insolúveis na solução no primeiro dia de saturação. A formação de complexos de glifosato com o Mg ocorre de forma semelhante para os cátions bivalentes, ocorrendo complexos com baixa solubilidade (Subramanian & Hoggard, 1988).

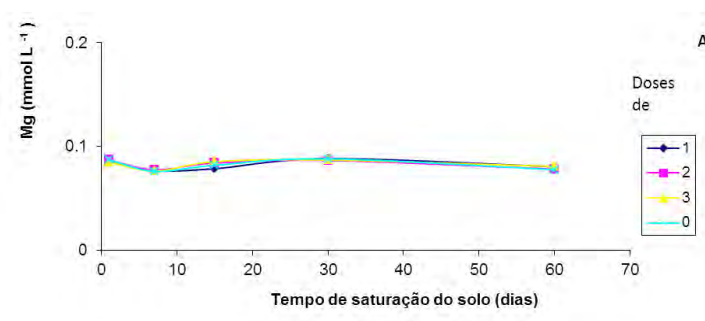


Figura 5.7. Variação do teor de Mg de um solo de várzea de arroz irrigado em diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato. Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 ($1,6 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 2 ($16,0 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 3 ($1600,0 \text{ mg L}^{-1}$).

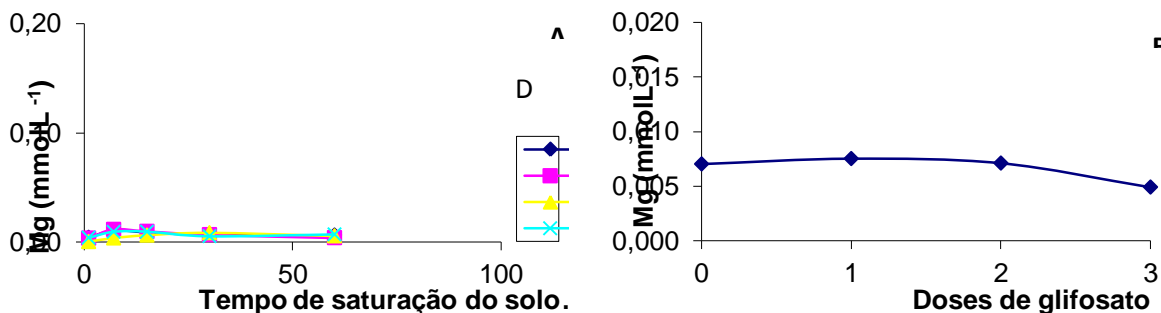


Figura 5.8. Variação do teor de Mg em solução de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

Tabela 5.8. Comparação de médias para teor de Mg em solução de um solo de várzea com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	0.087 A a	0.076 C a	0.082 B a	0.088 A a	0.078 CB a	0.082
1	0.087 BA a	0.077 C a	0.079 C a	0.088 A a	0.081 BC a	0.082
2	0.087 A a	0.078 B a	0.084 A a	0.086 A a	0.078 B a	0.083
3	0.085 A b	0.076 C a	0.085 A a	0.087 A a	0.081 B a	0.083
Média	0.0865	0.0767	0.0825	0.0874	0.0793	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Tabela 5.9. Comparação de médias para teor de Mg em solução de um solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	0.004 B a	0.009 A a	0.009 A ba	0.005 B a	0.007 BA a	0.007
1	0.004 C a	0.011 A a	0.009 BA ba	0.007 BC a	0.006 BC a	0.008
2	0.004 B a	0.012 A a	0.010 A a	0.007 BA a	0.004 B a	0.007
3	0.000 C a	0.004 BC b	0.006 BA b	0.009 A a	0.006 BA a	0.005
Média	0.0031	0.0089	0.0087	0.0069	0.0057	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

O Mg variou em solução de solo de vereda ao longo do tempo, ocorrendo aumento dos teores aos 7 dias e diminuindo aos 30 dias em níveis intermediários às variações anteriores (Figura 5.8A, Tabela 5.15). A dose 3 diminuiu a concentração de Mg na solução (Figura 5.8B, Tabela 5.15). Para o efeito de interação tempo x doses (Figura 5.8A, Tabela 5.9) até os 15 dias as doses apresentaram comportamento semelhante com aumento de Mg aos 7 dias e estabilização aos 15 dias. Aos 30 dias as doses apresentaram comportamento distinto do controle, ocorrendo nesses tratamentos a estabilização dos níveis de Mg, enquanto para o controle ocorreu diminuição. Dos 30 aos 60 dias não houve variações significativas. Aos 7 dias a dose 3 promoveu diminuição no teor de Mg em relação aos outros tratamentos. Aos 15 dias não houve diferenças das doses de glifosato em relação ao controle, mas a dose 3 apresentou valores mais baixos de Mg que a dose 2. Os menores teores de Mg nos períodos iniciais refletem o efeito da dose mais concentrada de glifosato, podendo ter a ocorrência de solubilização que igualou os efeitos de todos os tratamentos aos 30 dias.

Para o K, em solução de solo de várzea, as variações ocorreram somente por efeito significativo dos períodos de saturação do solo (Figura 5.9, Tabela 5.14). O K variou ao longo do tempo, com diminuição significativa aos 15 dias, aumento aos 30 dias estável aos 60 dias com valores intermediários aos 15 e 30 dias. A ligação do glifosato com cátions monovalentes como o K é mais instável e suscetível à solubilização (Wills & McWhorter, 1985 apud Coutinho & Mazo, 2005). Os teores de K em solos alagados são deficientes pela presença de ácidos e excesso de Fe e por isso pode ser transportado no solo lixiviado pela solução (Fageria et al., 2003).

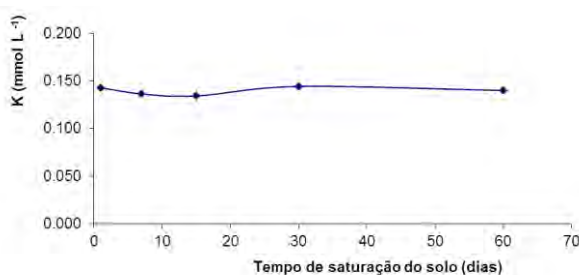


Figura 5.9. Variação da concentração de K da solução de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo.

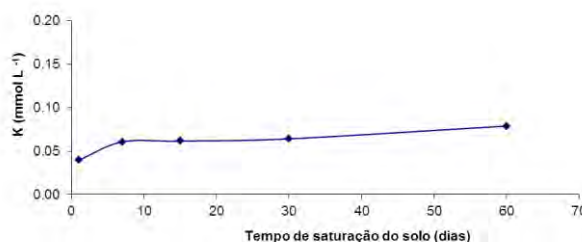


Figura 5.10. Variação da concentração de K da solução de um solo de vereda em função do tempo de saturação do solo.

O K em solução de solo de vereda variou somente por efeito do tempo de saturação do solo. Com aumento das concentrações aos 7 e aos 60 dias (Figura 5.10, Tabela 5.15). O deslocamento de bases do solo como o K é comum em condições de inundação, especialmente pelo K ser uma base monovalente, e nessas condições fica bastante móvel no solo junto à solução (Fageria et al., 2003). O K teve uma média correlação negativa com o Eh, demonstrando ser suscetível aos efeitos indiretos da redução dos metais no solo (Tabela 5.17).

Em solução de solo de várzea o Cu apresentou variação ao longo do tempo de saturação com aumento significativo da concentração aos 15 dias e diminuição aos 30 dias, permanecendo estável até os 60 dias (Figura 5.11A, Tabela 5.14). Houve efeito diferenciado das doses, com aumento na concentração de Cu em solução na dose 3 em relação ao controle e dose 1, não diferenciando da dose 2 (Figura 5.11B, Tabela 5.14). O glifosato tem alta afinidade por Cu e as interações entre eles são bastante estudadas, formando complexos de baixa solubilidade no solo (Morillo et al., 2000) ou em solução (Subramanian & Hoggard, 1988). A solubilização do Cu é favorecida pelo aumento do pH, mas sua disponibilidade em solução pode ser afetada pela precipitação ou formação de complexos com a matéria orgânica.

A solução de solo de vereda não apresentou teores de Cu nos limites de detecção.

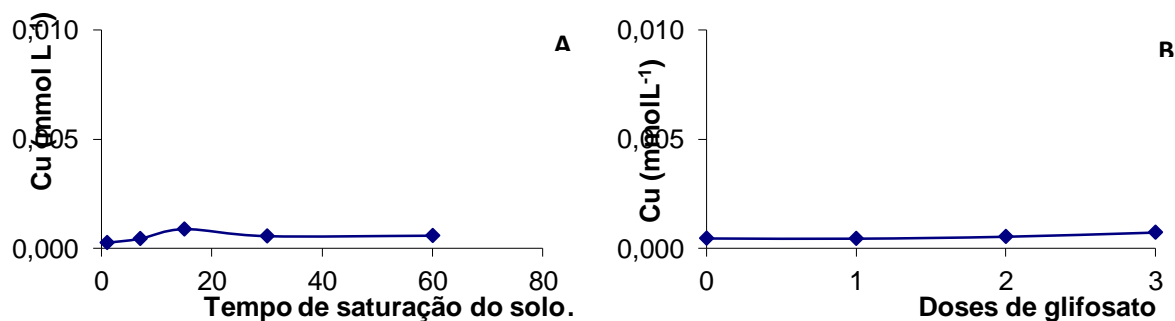


Figura 5.11. Variação do teor de Cu de um solo de várzea de arroz irrigado em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 ($1,6 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 2 ($16,0 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 3 ($1600,0 \text{ mg L}^{-1}$).

A concentração de Mn diminuiu ao longo do tempo, sendo bem marcante já no sétimo dia de saturação do solo, estabilizando aos 30 dias (Figura 5.12A, Tabela 5.14). As doses de glifosato não apresentaram diferenças em relação ao controle para a concentração de Mn, embora a dose 3 tenha promovida a diminuição em relação à dose 2 (Figura 5.12B, Tabela 5.14). Para o efeito de interação tempo x doses o comportamento foi variável ao longo do tempo com diferenças ocorrendo após 7 dias de saturação com diminuição dos teores em todos os tratamentos (Figura 5.12A, Tabela 5.10). Aos 15 dias a concentração diminuiu para o tratamento controle e não houve variação para as doses em relação ao período anterior. Aos 30 dias o controle e dose 1 apresentaram diminuição nos teores e as doses mais concentradas não variaram. Ocorreu estabilização dos teores de Mn após 30 dias de saturação. A dose 3 apresentou maior efeito diminuindo o teor de Mn na solução em 1 dia de saturação e aos 7 dias diminuiu os teores em relação ao controle e dose 2, enquanto a dose 1 não diferenciou dos demais tratamentos. A dose mais concentrada de glifosato pode ter tanto ter sido desfavorável à solubilização de Mn nos primeiros períodos da saturação quanto ter estabilizado esses teores nos períodos mais longos em uma dinâmica própria neste estudo já que isso implica em menor complexação do glifosato com o Mn em solução na dose 3. A formação destes complexos apresenta a mesma estabilidade que os complexos com outros cátions bivalentes (Sundaram & Sundaram, 1997 apud Coutinho & Mazo, 2005). Uma média correlação positiva com o Eh indica que o aumento da concentração de Mn em solução foi de certa forma independente da diminuição do Eh (Tabela 5.16). Por outro lado houve uma alta correlação negativa com o pH da solução que não pode ser explicada. O Mn apresentou média correlação negativa com a humificação da MOS. Os teores de Mn diminuíram com a menor degradação da MOS. Uma média correlação positiva ocorreu com o Ca podendo indicar que os dois íons podem ter variado pelos mesmos fatores já que a complexação de glifosato com cátions bivalentes ocorre de forma semelhante.

A solução de solo de vereda não apresentou teores de Mn nos limites de detecção.

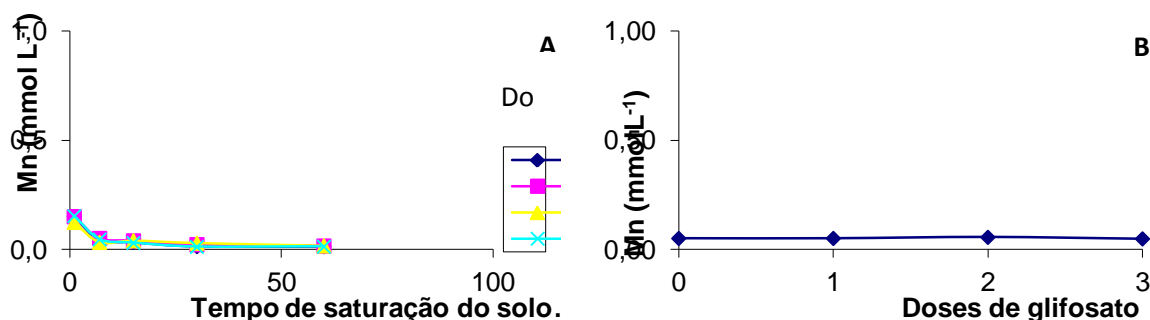


Figura 5.12. Variação do teor de Mn em solução de um solo de várzea de arroz irrigado em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

Tabela 5.10. Comparação de médias para teor de Mn em solução de um solo de várzea de arroz irrigado com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	0.154 A a	0.047 B a	0.031 C a	0.013 D a	0.014 D a	0.052
1	0.150 A a	0.045 B ba	0.033 B a	0.015 C a	0.014 C a	0.052
2	0.151 A a	0.051 B a	0.040 CB a	0.023 CD a	0.017 D a	0.057
3	0.125 A b	0.034 B b	0.041 B a	0.030 CB a	0.018 C a	0.049
Média	0.1450	0.0443	0.0363	0.0201	0.0156	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Em solução de solo de várzea as concentrações de Fe aumentaram aos 7 e 15 dias. Aos 30 dias houve diminuição dos teores de Fe (Figura 5.13A, Tabela 5.14). As doses não apresentaram diferenças em relação ao controle mas a dose 3 promoveu aumento da concentração de Fe em relação à dose 1 (Figura 5.13B, Tabela 5.14). Houve efeito de interação tempo x doses, com comportamento semelhante do controle, doses 1 e 2 ao longo do tempo (Figura 5.13A, Tabela 5.11). Ocorreu para esses tratamentos aumento significativo do Fe aos 15 dias diminuição aos 30 dias ao valor inicial, estabilizando neste período. A dose 3 apresentou um comportamento diferenciado ao longo do tempo ocorrendo aumento da concentração de Fe aos 15 dias, não ocorrendo a partir daí nenhuma variação. O efeito mais marcante da dose 3 ocorreu aos 30 dias, apresentando maiores teores de Fe em relação à dose 2, embora as doses não tenham variado em relação ao controle. O efeito da dose 3 é interessante porque motivou a menor disponibilidade de Fe

na solução no período inicial da saturação mas a partir de 15 dias promoveu aumento de Fe em solução. Esse aumento pode estar relacionado com a solubilização dos complexos de Fe e glifosato, bem como de algum efeito de redução de Fe promovido pela dose mais concentrada do herbicida.

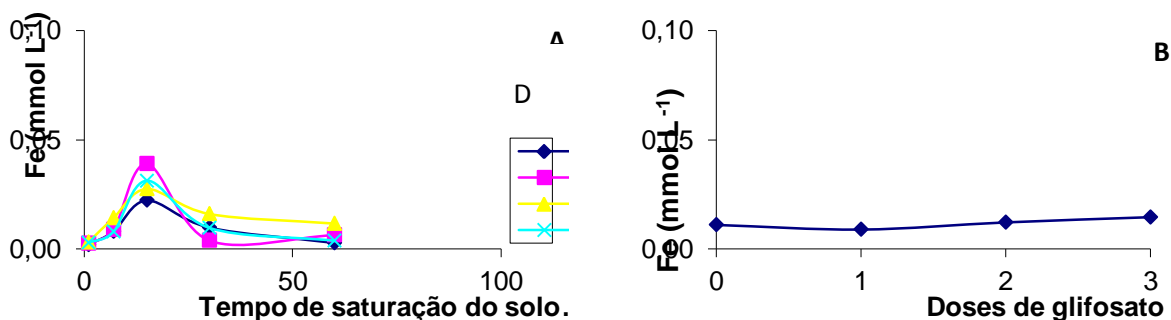


Figura 5.13. Variação do teor de Fe em solução de um solo de várzea de arroz irrigado em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

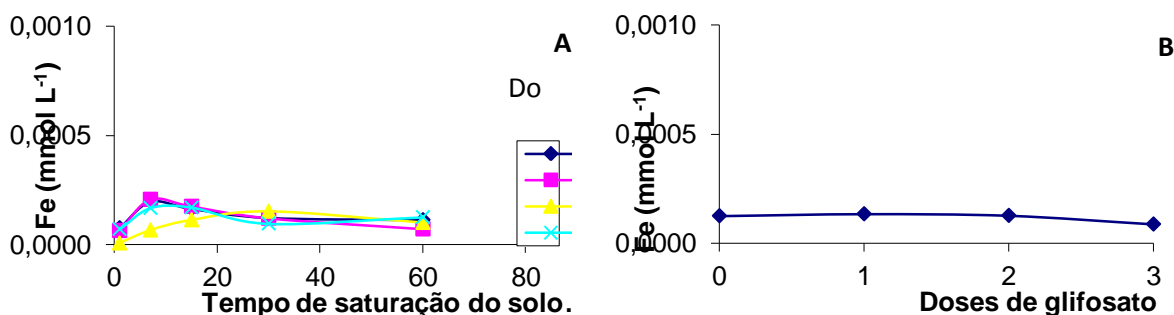


Figura 5.14. Variação do teor de Fe em solução de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹).

Tabela 5.11. Comparação de médias para teor de Fe em solução de um solo de várzea de arroz irrigado com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	0.00287 B a	0.00794 B a	0.03116 A a	0.00967 B ba	0.00382 B a	0.01109
1	0.00197 B a	0.00806 B a	0.02232 A a	0.00985 B ba	0.00281 B a	0.00900
2	0.00263 B a	0.00895 B a	0.03904 A a	0.00400 B b	0.00645 B a	0.01221
3	0.00316 B a	0.01427 BA a	0.02758 A a	0.01612 BA a	0.01170 BA a	0.01456
Média	0.00266	0.00980	0.03002	0.00991	0.00619	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

Tabela 5.12. Comparação de médias para teor de Fe em solução de um solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	0.00007 B a	0.00017 A a	0.00017 A ba	0.00010 B a	0.00013 BA a	0.00013
1	0.00008 C a	0.00020 A a	0.00016 BA ba	0.00012 BC a	0.00011 BC a	0.00013
2	0.00006 B a	0.00021 A a	0.00017 A a	0.00012 BA a	0.00007 B a	0.00013
3	0.00001 C a	0.00007 BC b	0.00011 BA b	0.00015 A a	0.00010 BA a	0.00009
Média	0.00005	0.00016	0.00016	0.00012	0.00010	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

A concentração de Fe em solução de solo de vereda foi bem variável ao longo do tempo (Figura 5.14A, Tabela 5.15), com aumento aos 7 dias e diminuição aos 30 dias em valor intermediário aos dois períodos iniciais. A dose 3 promoveu diminuição da concentração de Fe em solução (Figura 5.14B, Tabela 5.15). Para a interação tempo x doses a influência das doses foi distinta ao longo do tempo (Figura 5.14A, Tabela 5.12). Até os 15 dias todos os tratamentos apresentaram aumento de Fe aos 7 dias em níveis estáveis até os 15 dias. Aos 30 dias o controle promoveu diminuição de Fe em solução. Para todos os tratamentos os teores de Fe estabilizaram de 30 a 60 dias. Aos 7 dias a dose 3 apresentou efeito sobre as demais diminuindo Fe em solução e aos 15 dias as doses não diferiram do controle, mas a dose 3 apresentou menor teor de Fe em solução que a dose 2. A concentração de Fe apresentou alta correlação positiva com as concentrações de Ca e Mg em solução (Tabela 5.17). Cátions bivalentes apresentam comportamento semelhante quanto à formação de complexos com o glifosato, embora em solos úmidos haja diferenças entre esses metais, sendo alguns como Fe e Mn suscetíveis à solubilização pelas reações

redox. Ca e Mg são afetados indiretamente pelas variações no potencial redox. Fe e Mn solubilizados em quantidade competem com essas bases pelos mesmos sítios de sorção no solo e podem deslocá-las para a solução (Fageria et al., 2003). O aumento de Fe, Ca e Mg na solução pode ser reflexo da redução do Fe e as interações destes com o glifosato podem formar complexos de baixa solubilidade no solo ou na solução.

O Al em solução de solo de várzea apresentou variações decorrentes somente do tempo de saturação do solo, não ocorrendo efeito do glifosato (Figura 5.15, Tabela 5.14). Os teores diminuíram aos 7 dias e aumentaram aos 60 dias em valor intermediário aos períodos de 1 e 7 dias.

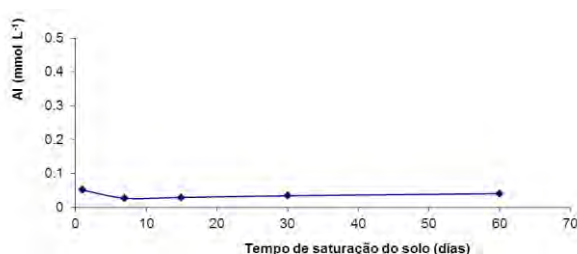


Figura 5.15. Variação da concentração de Al da solução de um solo de várzea de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo.

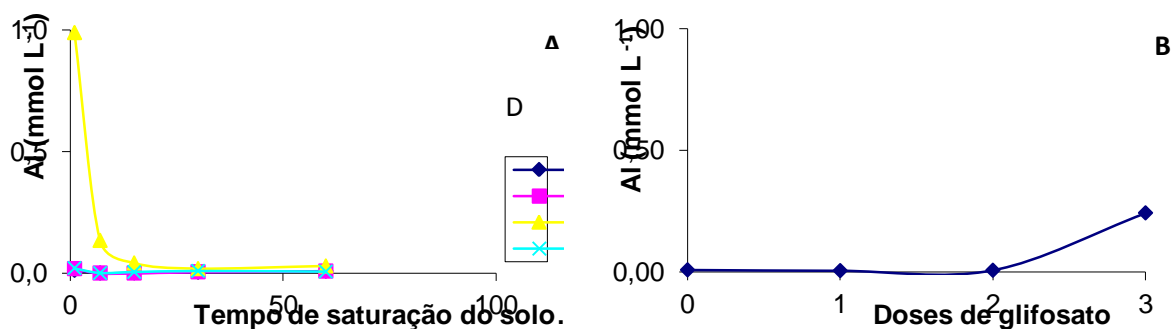


Figura 5.16. Variação do teor de Al em solução de um solo de vereda em: A) diferentes períodos de saturação do solo, com efeito da interação tempo e doses de glifosato e B) efeito de diferentes doses do herbicida glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 ($1,6 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 2 ($16,0 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 3 ($1600,0 \text{ mg L}^{-1}$).

Tabela 5.13. Comparação de médias para teor de Al em solução de um solo de vereda com efeito da interação tempo x dose de glifosato.

Dose	Tempo de saturação do solo (dias)					Média
	1	7	15	30	60	
0	0.020 A b	0.000 B b	0.004 B b	0.009 BA ba	0.006 B b	0.008
1	0.011 A b	0.000 B b	0.001 B b	0.003 BA b	0.008 BA ba	0.005
2	0.018 A b	0.000 B b	0.000 B b	0.005 B ba	0.008 BA ba	0.006
3	0.988 A a	0.134 B a	0.041 B a	0.018 B a	0.029 B a	0.242
Média	0.2593	0.0335	0.0115	0.0088	0.0127	

Tratamentos com quatro doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na mesma linha e minúscula na mesma coluna não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha = 0,05$. teste F $\alpha = 0,01^{**}$ e $\alpha = 0,05$.

O Al em solução de solo de vereda diminuiu em solução por efeito do tempo de saturação do solo aos 7 dias, permanecendo estável mesmo com o aumento do pH (Figura 5.16A, Tabela 5.15). A dose 3 aumentou a concentração de Al na solução (Figura 5.16B, Tabela 5.15). Para a correlação tempo x dose aos 7 dias ocorreu diminuição dos teores de Al em solução para todos os tratamentos, permanecendo estáveis nos demais períodos de saturação (Figura 5.16A, Tabela 5.13). Em 1, 7 e 15 dias de saturação a dose 3 apresentou os maiores teores de Al. Aos 30 dias não ocorreu variações das doses em relação ao controle mas a dose 3 apresentou maiores níveis de glifosato em solução que a dose 1. Aos 60 dias a dose 3 também apresentou maior teor de Al em solução que a dose 1. A dose mais concentrada de glifosato parece não ter complexado com o Al, embora a literatura indique alta sorção na formação deste complexo, geralmente insolúvel.

Em solução de solo de várzea a MOD (matéria orgânica dissolvida) apresentou variações decorrentes do tempo de saturação do solo (Figura 5.17, Tabela 5.14). A humificação diminuiu ao longo do tempo demonstrando a diminuição da atividade biológica e a resistência à degradação da matéria orgânica. A menor humificação da MOS teve efeito na diminuição da concentração de Mn, embora tenha havido apenas uma média correlação (Tabela 5.16).

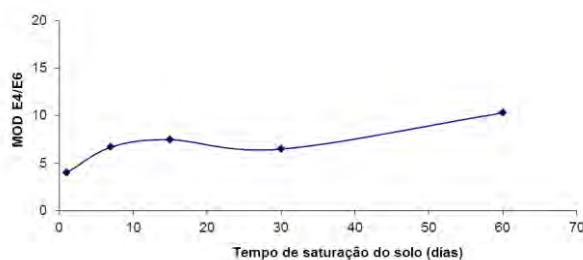


Figura 5.17. Variação da alifaticidade da matéria orgânica dissolvida em solução de um solo de várzea de cultivo de arroz irrigado em função do tempo de saturação do solo.

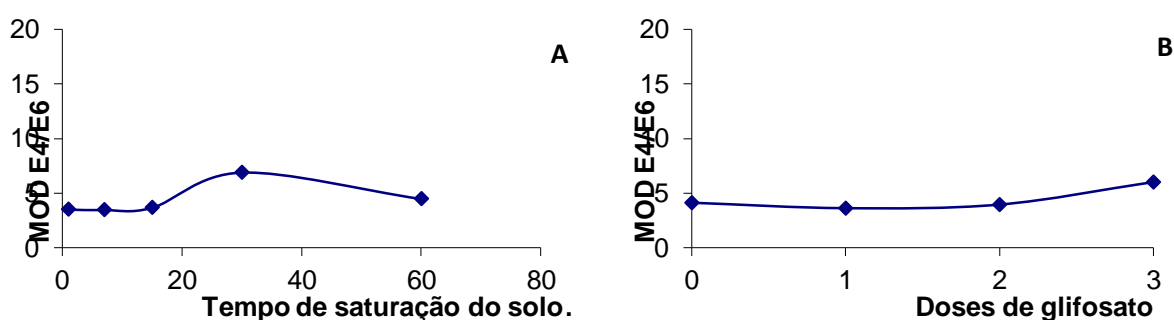


Figura 5.18. Variação da alifaticidade da matéria orgânica dissolvida de solução de solo de vereda em: A) função do tempo de saturação do solo e B) função de diferentes doses de glifosato, com valores médios após 60 dias de incubação. Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 ($1,6 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 2 ($16,0 \text{ mg L}^{-1}$); Dose 3 ($1600,0 \text{ mg L}^{-1}$).

Em solução de solo de vereda MOD variou ao longo do tempo, com valores mais altos correspondendo à menor humificação ou menor degradação da matéria orgânica (Figura 5.18A, Tabela 5.15). Aos 30 dias ocorreu essa menor humificação podendo representar efeito da diminuição da atividade biológica neste período. A dose 3 do glifosato também teve efeito, inibindo a humificação (Figura 5.18B, Tabela 5.15). Essa dose mais concentrada pode ter afetado a atividade biológica, diminuindo a degradação da matéria orgânica, representada pelas variações na fração solúvel. O glifosato também pode se complexar à matéria orgânica por pontes de hidrogênio ou da formação de complexos junto aos metais sorvidos na MOS, havendo a possibilidade de deixá-la menos disponível à degradação biológica.

Tabela 5.14. Diferenças estatísticas em diferentes variáveis, considerando variações devidas aos períodos de saturação do solo e devidas às doses de glifosato, em solução de solo de várzea de cultivo de arroz irrigado.

	Períodos de saturação (dias)					Doses de glifosato mg L ⁻¹			
	1	7	15	30	60	0	0,16	1,6	160,0
Eh (mV)	582,25 A	491,33 B	355,83 C	109,33 E	143,29 D	322,53 b	329,93 ba	348,70 a	344,47 ba
pH	4.60 E	6.18 D	6.52 C	6.74 B	6.82 A	6.148 cb	6.10933 c	6.24067 a	6.192 b
Fe									
mmol L ⁻¹	0.00266 C	0.00980 B	0.03002 A	0.00991 B	0.00619 CB	0.01109 ba	0.009 b	0.01221 ba	0.01456 a
K									
mmol L ⁻¹	0.1429 A	0.1363 BA	0.1342 B	0.1443 A	0.1400 BA	0.13702 a	0.13979 a	0.13937 a	0.14195 a
Ca									
mmol L ⁻¹	0.4879 A	0.2380 C	0.2595 C	0.3989 B	0.2709 C	0.30473 a	0.33036 a	0.34287 a	0.3463 a
Mg									
mmol L ⁻¹	0.0865 A	0.0767 D	0.0825 B	0.0874 A	0.0793 C	0.0822 a	0.08218 a	0.08267 a	0.08288 a
Cu									
mmol L ⁻¹	0.000262 C	0.000446 CB	0.000879 A	0.000564 B	0.000584 B	0.00046 b	0.00045 b	0.00054 ba	0.00073 a
Mn									
mmol L ⁻¹	0.14497 A	0.04434 B	0.036344 C	0.020114 D	0.0156235 D	0.05154 ba	0.0515 ba	0.05659 a	0.04949 b
Al									
mmol L ⁻¹	0.0513 A	0.02733 C	0.029372 C	0.034221 CB	0.0405833 B	0.03583 a	0.03612 a	0.03528 a	0.03901 a
MOD									
E4 / E6	3.99175 C	6.69168 B	7.458325 B	6.483325 B	10.29175 A	6.08 a	7.13346 a	7.69994 a	7.02006 a

Tratamentos com doses aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1.

Médias de mesma letra na linha não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha=0,05$.

Tabela 5.15. Diferenças estatísticas em diferentes variáveis, considerando variações devidas aos períodos de saturação do solo e devidas às doses de glifosato, em solução de solo de vereda.

	Períodos de saturação (dias)					Doses de glifosato mg L ⁻¹			
	1	7	15	30	60	0	0,16	1,6	160,0
Eh (mV)	592.0825 A	508.667 B	391.667 D	447.503 C	229.75 E	466.067 a	419.933 bc	455.469 ba	394.2666 c
pH	5.236665 D	5.16917 E	5.85833 C	6.39833 B	6.6125 A	5.772 b	5.76867 b	5.76133 b	6.118 a
Fe									
mmol L ⁻¹	0.00005 C	0.00016 A	0.00016 A	0.00012 B	0.0001 B	0.00013 a	0.00013 a	0.00013 a	8.793E-05 b
K									
mmol L ⁻¹	0.0394308 C	0.06053 B	0.06138 B	0.06401 BA	0.07873 A	0.05951 a	0.06222 a	0.05954 a	0.0619914 a
Ca									
mmol L ⁻¹	0.0059883 D	0.01391 A	0.01258 BA	0.01065 BC	0.00848 DC	0.01098 a	0.01228 a	0.01269 a	0.0053396 b
Mg									
mmol L ⁻¹	0.0030515 C	0.00888 A	0.00867 A	0.00686 B	0.00573 B	0.00702 a	0.00752 a	0.0071 a	0.0049098 b
Al									
mmol L ⁻¹	0.25925 A	0.03351 B	0.01149 B	0.00883 B	0.01269 B	0.00781 b	0.00467 b	0.00623 b	0.2419184 a
MOD									
E4 / E6	3.5276 B	3.48335 B	3.69075 B	6.89425 A	4.4875 B	4.11276 b	3.6126 b	3.94012 b	6.00128 a

Tratamentos com doses aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1.

Médias de mesma letra na linha não apresentam diferença significativa pelo teste Tukey para $\alpha=0,05$.

Tabela 5.16. Coeficiente de correlação Pearson entre variáveis relacionadas à química da solução do solo de várzea com arroz irrigado tratado com glifosato em cinco períodos de saturação do solo.

	Eh	pH	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Al	MOD E ₄ /E ₆
Eh	100,000	-0.81612 <.0001	-0.09786 0.4569	0.21616 0.0971	-0.09068 0.4908	-0.28752 0.0259	-0.04729 0.7197	0.79018 <.0001	0.19242 0.1408	-0.50272 <.0001
pH	-0.81612 <.0001	100,000	-0.13287 0.3115	-0.60677 <.0001	-0.30563 0.0176	0.45377 0.0003	0.35240 0.0058	-0.97747 <.0001	-0.55972 <.0001	0.61889 <.0001
K	-0.09786 0.4569	-0.13287 0.3115	100,000	0.53964 <.0001	0.39661 0.0017	0.09472 0.4716	-0.34849 0.0064	0.15184 0.2468	0.33327 0.0093	-0.09639 0.4638
Ca	0.21616 0.0971	-0.60677 <.0001	0.53964 <.0001	100,000	0.79871 <.0001	-0.20912 0.1088	-0.34908 0.0063	0.66355 <.0001	0.65129 <.0001	-0.48796 <.0001
Mg	-0.09068 0.4908	-0.30563 0.0176	0.39661 0.0017	0.79871 <.0001	100,000	0.06473 0.6232	-0.03325 0.8009	0.36716 0.0039	0.43291 0.0006	-0.39054 0.0020
Cu	-0.28752 0.0259	0.45377 0.0003	0.09472 0.4716	-0.20912 0.1088	0.06473 0.6232	100,000	0.48396 <.0001	-0.42983 0.0006	-0.20255 0.1206	0.24428 0.0600
Fe	-0.04729 0.7197	0.35240 0.0058	-0.34849 0.0064	-0.34908 0.0063	-0.03325 0.8009	0.48396 <.0001	100,000	-0.30882 0.0164	-0.36559 0.0041	0.12508 0.3410
Mn	0.79018 <.0001	-0.97747 <.0001	0.15184 0.2468	0.66355 <.0001	0.36716 0.0039	-0.42983 0.0006	-0.30882 0.0164	100,000	0.59039 .0001	-0.61428 <.0001
Al	0.19242 0.1408	-0.55972 <.0001	0.33327 0.0093	0.65129 <.0001	0.43291 0.0006	-0.20255 0.1206	-0.36559 0.0041	0.59039 <.0001	100,000	-0.19056 0.1447
MOD E ₄ /E ₆	-0.50272 <.0001	0.61889 <.0001	-0.09639 0.4638	-0.48796 <.0001	-0.39054 0.0020	0.24428 0.0600	0.12508 0.3410	-0.61428 <.0001	-0.19056 0.1447	100,000

Tratamentos tempos de saturação do solo x doses de glifosato. Tempos de saturação: 1, 7, 15, 30 e 60 dias. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1.

Tabela 5.17. Coeficiente de correlação Pearson entre variáveis relacionadas à química da solução do solo de vereda tratado com glifosato em cinco períodos de saturação do solo.

	Eh	pH	K	Ca	Mg	Fe	Al	MOD E ₄ /E ₆
Eh	100,000	-0.76632 <.0001	-0.61544 <.0001	0.04593 0.7275	-0.11127 0.3973	-0.11197 0.3944	0.14237 0.2779	-0.10171 0.4394
pH	-0.76632 <.0001	100,000	0.52079 <.0001	-0.25326 0.0509	-0.11862 0.3667	-0.11732 0.3720	-0.13366 0.3086	0.44689 0.0003
K	-0.61544 <.0001	0.52079 <.0001	100,000	0.26959 0.0372	0.35534 0.0053	0.35613 0.0052	-0.41061 0.0011	0.20003 0.1254
Ca	0.04593 0.7275	-0.25326 0.0509	0.26959 0.0372	100,000	0.90200 <.0001	0.90191 <.0001	-0.52312 <.0001	-0.23047 0.0765
Mg	-0.11127 0.3973	-0.11862 0.3667	0.35534 0.0053	0.90200 <.0001	100,000	0.99999 <.0001	-0.51105 <.0001	-0.18497 0.1571
Fe	-0.11197 0.3944	-0.11732 0.3720	0.35613 0.0052	0.90191 <.0001	0.99999 <.0001	100,000	-0.51236 <.0001	-0.18426 0.1587
Al	0.14237 0.2779	-0.13366 0.3086	-0.41061 0.0011	-0.52312 <.0001	-0.51105 <.0001	-0.51236 <.0001	100,000	-0.05415 0.6811
MOD E ₄ /E ₆	-0.10171 0.4394	0.44689 0.0003	0.20003 0.1254	-0.23047 0.0765	-0.18497 0.1571	-0.18426 0.1587	-0.05415 0.6811	100,000

Tratamentos tempos de saturação do solo x doses de glifosato. Tempos de saturação: 1, 7, 15, 30 e 60 dias. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1.

Tabela 5.18. Resultado da análise de variância em solução de solo de várzea com arroz irrigado.

Fonte de variação	Fe	Eh	pH	K	Ca	Mg	Cu	Mn	Al	MOD E ₄ /E ₆
	Teste F									
tempo	51,27**	776,65**	4540,97**	4,14**	73,47**	70,97**	13,08**	1033,07**	24,19**	17,30**
doses	3,03*	3,36*	21,79**	1,17 ns	2,8 ns	0,51ns	5,55**	4,20*	0,90 ns	1,91 ns
tempo x doses	2,03*	2,06*	6,12**	1,21 ns	3,51**	2,7**	1,95 ns	6,46**	0,81 ns	0,78 ns
CV%	44.019	7.69	0.76	5.19	13.17	2.28	39.44	10.95	18.67	26.97

Tratamentos tempos de saturação do solo x doses de glifosato. Tempos de saturação: 1, 7, 15, 30 e 60 dias. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. $\alpha = 1\%$ e 5%

Tabela 5.19. Resultado da análise de variância em solução de solo de vereda.

Fonte de variação	Fe	Eh	pH	K	Ca	Mg	Al	MOD E ₄ /E ₆
Teste F								
tempo	31,51**	127,78**	3136,76**	14,20**	20,90**	31,65**	58,91**	7,18**
doses	9,46**	9,37**	280,22**	0,20 ns	30,03**	9,49**	86,17**	5,00**
tempo x doses	5,14**	2,35*	17,98**	1,51 ns	5,05**	5,17**	53,17**	1,69 ns
CV%	22,25	9,62	0,69	21,22	23,28	22,2	75,46	42,23

Tratamentos tempos de saturação do solo x doses de glifosato. Tempos de saturação: 1, 7, 15, 30 e 60 dias. Doses de glifosato: Dose 0 (sem glifosato); Dose 1 (1,6 mg L⁻¹); Dose 2 (16,0 mg L⁻¹); Dose 3 (1600,0 mg L⁻¹), aplicadas em 200 g de solo na proporção solo:solução de 2:1. $\alpha = 1\%$ e 5%

5.4 CONCLUSÕES

O efeito das doses de glifosato foi distinto em cada solo estudado. As diferenças mais marcantes desses solos são relacionadas aos maiores teores de matéria orgânica, P e bases no solo de várzea.

O solo de várzea também se apresentou mais reativo, com maior diminuição do potencial de redução atingindo valores de redução do Fe. O solo de vereda apresentou menor variação do potencial redox, ficando este na faixa de redução do Mn.

O herbicida glifosato apresentou efeito nos metais suscetíveis à redução em solos inundados. Esse efeito ocorreu em menor grau para as duas doses utilizadas em campo e foi mais expressivo na dose correspondente à mil vezes a dose usual de 480 g ha⁻¹.

A dose 2 foi a maior dose utilizada em campo e seu efeito foi significativo no solo de várzea. Já a dose 3 apresentou efeitos nos dois solos.

Em solo de várzea o efeito do glifosato superou as mudanças no potencial redox, já que as doses mais concentradas diminuíram o processo de redução desse solo, mas aumentaram a concentração de Fe em solução, por exemplo. O Mn em solução foi inibido pela maior dose utilizada indicando a formação de complexo na fração sólida ou em solução. Ca e Cu aumentaram em solução por efeito da maior dose e Mg diminuiu a concentração.

O aumento do pH pode indicar se o glifosato ficou mais solúvel, diminuindo a complexação.

A menor concentração de Mn pode significar a formação de complexos com o glifosato em maior grau que os outros cátions.

Ocorreram variações antagônicas dos períodos iniciais e os maiores períodos de inundação na dinâmica do Eh, Ca, Mg, Cu, Mn e MOS. O período de 7 dias foi

marcante para o pH e o Al. Mesmo o Al não variando com as doses de glifosato, suas variações podem ter decorrido de efeitos indiretos resultantes de variações em outras variáveis.

Em solo de vereda a maior concentração de glifosato favoreceu a redução, o aumento do pH e a disponibilidade de Fe e Al. A dose 2 somente teve efeito no aumento da redução, sendo importante por ser uma das maiores doses utilizada em campo. A dose 3 ainda teve efeito antagônico, diminuindo Ca, Mg e a humificação da MOS.

Neste solo o período de saturação também teve influência, sendo o período de 7 dias marcante para as variações de pH, Fe, Ca, Mg, K; 15 dias para pH e Ca; 30 dias para Eh, Fe, Ca, Mg e MOS; 60 dias para o Ca.

Os efeitos das doses de glifosato e do tempo de saturação do solo, bem como as especificidades de cada solo podem interferir na sorção, dessorção e degradação do glifosato, bem como na disponibilidade de nutrientes e metais de interesse agrícola e ambiental.

5.5 REFERÊNCIAS

ACUÑA GUZMAN, S. F. **Nutrient availability as affected by periodic saturation and amending the soil.** 2009. 203 f. Thesis (Doctor Philosophy) – Purdue University, West Lafayette, Indiana. 2009.

BRINSON, M. M. Changes in the functioning of wetlands along environmental gradients. **Wetlands**, McLean, v. 13, n. 2, Special Issue, p. 65-74, Junho de 1993.

CHEAH, U.; KIRKWOOD, R. C.; LUM, K. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian Agricultural Soils. **Pesticides Science**, Oxford, v. 50, p. 53-63, 1997.

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

DE-CAMPOS, A. B. **Effects of redox on the solution chemistry and aggregate stability of midwest upland soils.** 2006. 232 f. Thesis (Doctor Philosophy) – Purdue University, West Lafayette, Indiana. 2006.

DE-CAMPOS, A. B.; BELTRÃO, D. S., MOURA, D. B. de; SOUSA, R. F. de. Effects of Surface-Applied Glyphosate on the Solution Chemistry of Tropical Wetland Soils. 2010. In: VII International Symposium AgroEnviron 2010, Cancún, 2010.

FENG, J. C.; THOMPSON, D. G.; REYNOLDS, P. E. Fate of a glyphosate in a Canadian forest watershed. 1. Aquatic residues and off-target deposit assessment. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, New York, v. 38, n. 4, p. 1110-1118, 1990.

GLASS, R. L. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 35, n.4, p. 497-500, 1987.

JONGE, H. de; JONGE, L. W. de; JACOBSEN, O. H. [14 C] Glyphosate transport in undisturbed topsoil columns. **Pest Management Science**, Sussex, v. 56, p. 909-915, 2000.

MATTOS, M. L. T.; PERALBA, M. do C.; DIAS, S. L. P.; PRATA, F.; CAMARGO, L. Monitoramento ambiental do glifosato e do seu metabólito (ácido aminometilfosfônico) na água de lavoura de arroz irrigado. **Pesticidas: Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 145-154, 2002.

MILLES, C. J.; MOYE, H. A. Extraction of glyphosate herbicide from soil and clays minerals and determination of residues in soils. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.36, p. 486-491, 1988.

MOGADATI, P. S.; LUIS, J. B.; ROSEN, J. D. Determination of glyphosate and its metabolite, (aminomethyl) phosphonic acid, in river water. **Journal of AOC International**, Gaithersburg, v. 79, n. 1, p. 157-162, 1996.

MONSANTO. **Bula Roundup Original**. 2009.

MOREIRA, F. M de S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. 2. Ed. Atualizada e ampliada. Lavras: Editora UFLA, 2006. p. 263-312. 729 p.

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

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista Biociências**, Taubaté, v.6, n. 2, p.17-22, 2000.

REGITANO, J. B.; CASTRO, N. R. A. Sorção e dessorção do glyphosate no solo. In: VELINI, E. D.; MESCHEDÉ, D. K.; CARBONARI, C. A.; TRINDADE, M. L. **Glyphosate**. Botucatu, FEPAF, p. 153-178, 2009. 496 p.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B. de; CORRÊA, G. F. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. Lavras: Editora UFLA, p. 128, 197 e 198, 2007. 322 p.

SILVA, C. M. M. de SOUZA; FAY, E. F. Comportamento e Destino de Agrotóxicos no Ambiente Solo e Água. In: SILVA, C. M. M. de SOUZA; FAY, E. F.(Ed.). **Agrotóxicos e Ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, p.107-131, 2004.

SUBRAMANIAN, V.; HOGGARD, P. E. Metal complexes of glyphosate. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 36, p. 1326-1329, 1988.

SUNDARAM, A.; SUNDARAM, K. M. S. **Journal of Environment Science and Health**, London, Part B., New York, v. 32, p. 583, 1997.

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

6 CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados dos estudos sobre os efeitos do glifosato em solos alagados, abordando a química da fração sólida e da solução de saturação do solo, permitem concluir que o herbicida interage com solos inundados e apresenta diferenças relacionadas às propriedades químicas desses solos.

É possível verificar que o teor de matéria orgânica e a biota dos solos conferem propriedades ao solo que interferem no potencial de redução e no comportamento desses solos com a utilização de diferentes doses de glifosato.

A resposta às doses de glifosato foi distinta para cada solo, com algum efeito da dose 1 e maior efeito das doses 2 e 3, correspondentes à 0,16 mg.L⁻¹, 1,6 mg.L⁻¹ e 160 mg.L⁻¹ de glifosato para o solo de várzea, e maior efeito da dose 3 para o solo de vereda.

Para o efeito das doses é importante destacar que a dose 1 se refere à dose mínima recomendada em campo e a dose 2 corresponde a uma das maiores doses utilizadas em campo, demonstrando alguma possibilidade de correspondência com a ocorrência desses efeitos em áreas úmidas manejadas com glifosato, especialmente em cultivos como o do arroz.

O uso de diferentes doses demonstra, em alguns casos, comportamento linear entre as doses, ou comportamento totalmente distinto, revelando a superação da capacidade tampão dos solos aos efeitos do herbicida. Para o solo de várzea essa resiliência é superada também pela dose 2 e pontualmente pela dose 1. Já em solo de vereda o efeito foi significativo somente pela dose 3.

Para as soluções de saturação do solo o efeito do glifosato também foi variável conforme o solo. Em solução de solo de várzea a dose 3 inibiu a diminuição do Eh mas solubilizou Fe, Ca e Cu e aumentou o pH. O efeito da dose 3 foi variável também conforme o tempo de saturação. Em solução de solo de vereda o glifosato favoreceu o processo de redução dos metais e disponibilizou mais Fe e Al em solução. As doses 2 e 3 alternaram seus efeitos conforme o período de saturação do solo.

As variações do comportamento das doses de glifosato, conforme o período de saturação do solo, podem indicar mudanças nas interações com os solos, as formas de

ligação com as frações e até mesmo a remobilização e a degradação do herbicida, embora os resultados não sejam conclusivos quanto a determinação dessas mudanças.

Este estudo considerou doses utilizadas em campo e uma alta concentração que não é recomendada, além de considerar a sorção do glifosato em todo o volume de solo. O uso de uma alta dose do herbicida possibilita superestimar os efeitos do produto comercial utilizado, com a finalidade de observar um efeito cumulativo ou de superdosagem.