

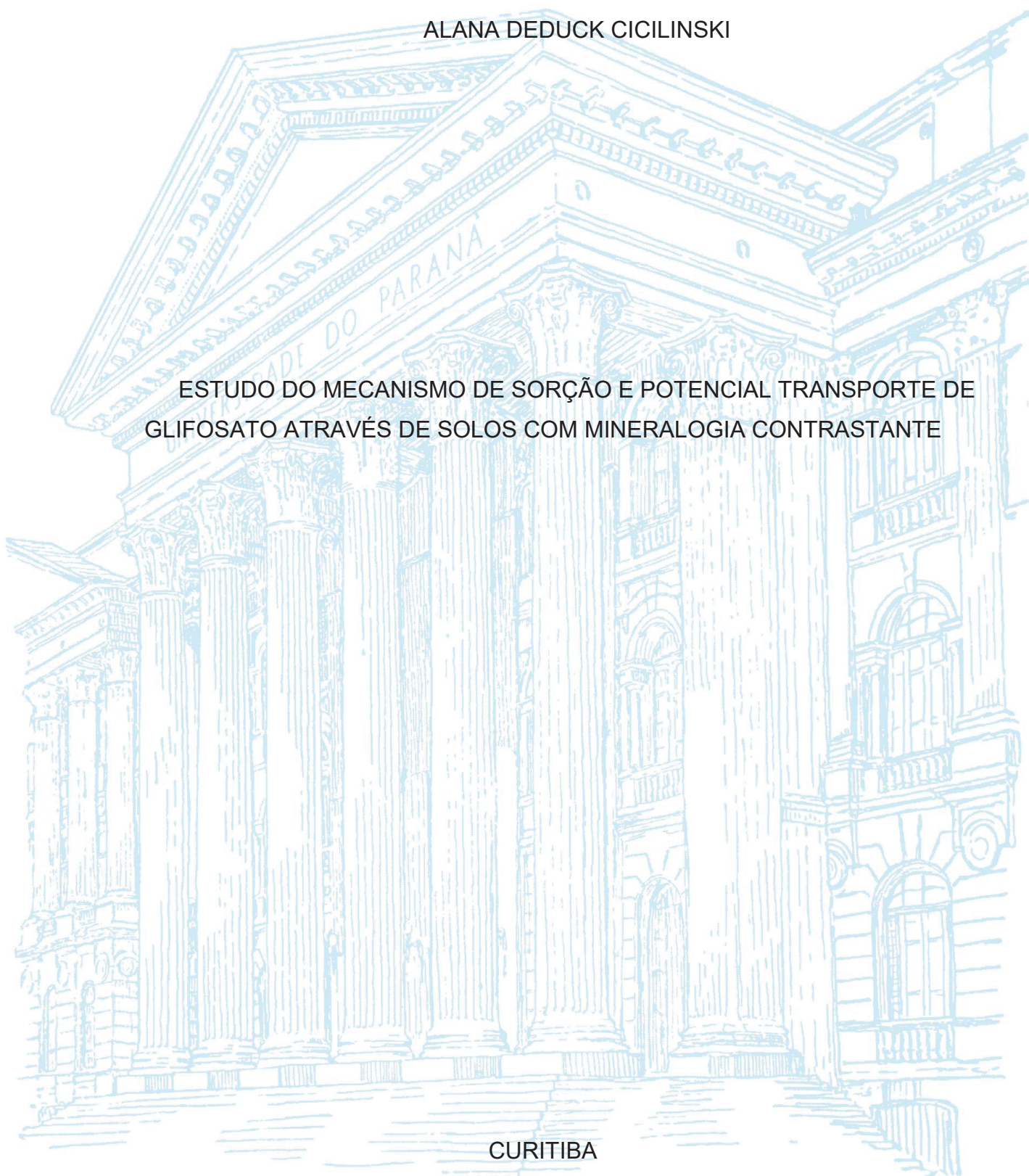
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALANA DEDUCK CICILINSKI

ESTUDO DO MECANISMO DE SORÇÃO E POTENCIAL TRANSPORTE DE
GLIFOSATO ATRAVÉS DE SOLOS COM MINERALOGIA CONTRASTANTE

CURITIBA

2023



ALANA DEDUCK CICILINSKI

ESTUDO DO MECANISMO DE SORÇÃO E POTENCIAL TRANSPORTE DE
GLIFOSATO ATRAVÉS DE SOLOS COM MINERALOGIA CONTRASTANTE

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora

Coorientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Cicilinski, Alana Deduck

Estudo do mecanismo de sorção e potencial transporte de glifosato através de solos com mineralogia contrastante / Alana Deduck Cicilinski. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Patricio Peralta-Zamora – Coorientador: Vander de Freitas Melo

1. Argilominerais. 2. Óxidos de ferro. 3. Glifosato. 4. Cromatografia a líquido.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Peralta-Zamora, Patricio. III. Melo, Vander de Freitas. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ALANA DEDUCK CICILINSKI** intitulada: **Estudo do mecanismo de sorção e potencial transporte de glifosato através de solos com mineralogia contrastante**, sob orientação do Prof. Dr. PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Outubro de 2023.

Assinatura Eletrônica

06/11/2023 17:50:37.0

PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

01/11/2023 09:22:23.0

ANTONIO CARLOS VARGAS MOTTA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

01/11/2023 09:49:03.0

GLAUCIA PANTANO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

06/11/2023 16:06:40.0

LARISSA MACEDO DOS SANTOS TONIAL

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

01/11/2023 10:20:02.0

GILBERTO ABATE

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

CENTRO POLITÉCNICO - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3006 - E-mail: cpgquim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 325302

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 325302

Dedico a todas as almas benevolentes e caridosas que de alguma maneira tocaram minha vida e colaboraram para meu desenvolvimento moral e intelectual.

AGRADECIMENTOS

Estes agradecimentos são literalmente a última coisa que escrevo, e assim que terminá-los terei o benefício de alguns dias de quietação. Eu poderia tê-los tido em outros momentos do processo de escrita, mas, sinceramente, eu sempre pensava: “Preciso *mesmo* interromper o fluxo de atividades tão perto do prazo de entrega?”

Definitivamente devo muito a muitas pessoas por terem me ajudado e apoiado nessa jornada intensa que é o ato de doutorar-se.

Em primeiro lugar, agradeço a meu orientador, prof. Dr. Patricio Peralta-Zamora. Para uma bela carreira acadêmica é imprescindível um mentor incrível, e o meu é o melhor do ramo. Obrigada por tantos ensinamentos, científicos e morais, por ser um exemplo de profissional, de uma ética indiscutível e uma didática inspiradora. Obrigada pela oportunidade, pela confiança e pelo apoio. Agradeço também a meu coorientador prof. Dr. Vander de Freitas Melo pelas contribuições geniais, pois sem elas, este trabalho não teria o formato que tomou. Obrigada ainda por sempre ter um sorriso a oferecer e por lecionar com uma combinação de sabedoria e entusiasmo exemplares.

Agradeço aos membros da banca, prof^a Dr^a Larissa Macedo dos Santos Tonial, prof. Dr. Antônio Carlos Vargas Motta, prof^a Dr^a Glaucia Pantano e prof. Dr. Gilberto Abate. Que sorte a minha ter tantas mentes brilhantes contribuindo para a produção do documento final. Obrigada pela disponibilidade e gentileza em aceitar esse convite.

Um agradecimento especial aos professores do Departamento de Química, seja por ensinamentos em sala de aula ou conversas dos mais diversos temas, acompanhadas por um cafezinho e boas risadas.

Muito obrigada também aos funcionários e técnicos da UFPR, em especial à Maria Aparecida, técnica do laboratório de mineralogia do solo, e ao Geraldo Batista de Paiva, da Oficina de Hialotecnia, por todo auxílio prestado, pela gentileza e criatividade.

Agradeço aos funcionários de limpeza, segurança e do restaurante universitário da UFPR, por proporcionarem, com muito zelo, um ambiente seguro, principalmente no que diz respeito ao período pandêmico. Sem vocês, o andamento do meu trabalho e de meus colegas, não seria possível.

Falando em colegas, dividir um espaço de pesquisa pode ser desafiador, mas tive o privilégio de integrar um grupo solidário e compreensivo, por isso agradeço aos membros do grupo Tecotrater, obrigada por tanto aprendizado. Agradeço também aos colegas de laboratório dos grupos, GAQQ, DataLab, GQA e Crome, por dividir momentos cotidianos e tornar a rotina mais leve.

Tenho alguns amigos sensacionais que precisam ser agradecidos. Carol, De e Gi, obrigada por serem meu farol. Caso eu me perca, é só olhar para vocês e sei o caminho para voltar. Doug, obrigada por fazer parte da minha caminhada a tantos anos e, além de tudo, me auxiliar no processo de admissão no doutorado. Cami, praticamente uma irmã gêmea de almas, obrigada por me mostrar que pode existir amizade verdadeira em todos os lugares.

Agradeço muito a minha família, em especial minha mãe Miriam, que sempre me encorajou a seguir meu sonho na carreira acadêmica. Sem você nada disso seria possível. Obrigada pelo amor, incentivo e tantas coisas que jamais serei capaz de retribuir cem por cento. Agradeço aos membros da família que, de modo não convencional, me motivaram por meio de latidos e abanos de rabo. Sirius e Nikita, que se tornaram lindas estrelinhas no céu e não puderam acompanhar o fim dessa etapa (mas eu sei que vibram comigo em outra esfera); e Logan, meu lobo, agradeço imensamente o suporte emocional que vocês representam e peço desculpa pela minha ausência em tantos momentos.

Todo meu amor e gratidão ao meu companheiro de jornada, Leonardo. De todas as pessoas, você foi quem acompanhou intimamente todo esse processo, e eu sou muito grata por ter você em minha vida (parece estranho pensar que houve um tempo sem você). Obrigada por tornar os dias mais felizes, repletos de risadas e rituais só nossos, mas principalmente por ser sido minha base sólida. Você acredita tanto no meu potencial que eu sinto que sou capaz de conquistar o mundo. Obrigada por me (re)apresentar a mim mesma, por meio dos seus olhos. Sim, desde que eu te vi...sim.

E, por fim, toda minha gratidão à Deus e a espiritualidade superior, que indubitavelmente me auxiliaram e deram forças para que eu chegasse até aqui.

Não é o fim, mas o começo de uma nova etapa. Muito obrigada.

I know I was born and I know that I'll die

The in between is mine

I am mine

(Pearl Jam)

RESUMO

O aumento da produtividade agrícola no Brasil e no mundo tem sido acompanhado de uma grande explosão no consumo de pesticidas, com claro destaque para o glifosato, que é um dos ingredientes ativos mais vendidos no mundo. Após aplicação, o glifosato entra em contato com o solo, sendo submetido a uma dinâmica que é influenciada, não apenas pelas suas características físico-químicas, mas principalmente pelas características próprias do solo. Objetivando contribuir com o entendimento do transporte de glifosato (N-(fosfometil)glicina) e do seu principal metabólito (AMPA, ácido aminometilfosfônico) no solo, particularmente da mobilidade mediada por coloides, no presente trabalho de pesquisa foi avaliada a sorção destas espécies em solos contendo elevado teor de argila e em frações minerais características, incluindo óxidos de ferro, caulinita e gibbsita. O estudo da dinâmica da sorção do glifosato e AMPA em frações inorgânicas compostas por óxidos de ferro (ferrihidrita, goethita e hematita) indicou processos cineticamente favorecidos, envolvendo difusão intrapartícula e interações químicas e físicas, estas últimas influenciadas pela carga superficial positiva que estes óxidos apresentaram nos valores de pH avaliados (4,00 e 6,50). Para a caulinita e gibbsita, a adsorção também se deu majoritariamente por meio de difusão intrapartícula, sendo que a interação entre as cargas do mineral e dos compostos é crucial para o processo sortivo. O estudo da dinâmica de sorção e dessorção do glifosato em amostras reais de solo (Latosolo Vermelho - LV e Cambissolo - CS), em diferentes valores de pH, demonstrou que em pH 4,00 parece haver uma predominância de processos físicos de sorção, principalmente para o LV, enquanto que em pH 6,50 os dois solos apresentaram clara intervenção de interações químicas e físicas. Foi possível observar que a presença de Matéria Orgânica (MO) influencia fortemente o processo sortivo no CS, sendo o efeito observado com menor intensidade no LV. O estudo do transporte de glifosato em amostras de solos não impactados pela agricultura, simulando eventos hídricos após aplicação do herbicida em colunas de 20 cm de solo deformado, indicou que esse composto pode ser lixiviado nas condições experimentais avaliadas, o que dá suporte à hipótese do transporte facilitado por coloides. Quando há procedimento de correção do pH do solo, essa lixiviação é intensificada para o CS.

Palavras-chave: Argilominerais; óxidos de ferro; processos sortivos; transporte mediado por coloides; cromatografia a líquido.

ABSTRACT

The increase in agricultural productivity in Brazil and around the world has been accompanied by a huge explosion in the consumption of pesticides, with a clear emphasis on glyphosate, which is one of the best-selling active ingredients in the world. After application, glyphosate comes into contact with the soil, being subjected to dynamics that are influenced not only by its physical-chemical characteristics but mainly by the soil's own characteristics. Aiming to contribute to the understanding of the transport of glyphosate (N-(phosphonomethyl)glycine) and its main metabolite (AMPA, aminomethylphosphonic acid) in the soil, particularly the mobility mediated by colloids, the present research work evaluated the sorption of these species in soils containing a high content of clay and characteristic mineral fractions, including iron oxides, kaolinite, and gibbsite. The study of the dynamics of glyphosate and AMPA sorption on inorganic fractions composed of iron oxides (ferrihydrite, goethite, and hematite) indicated kinetically favored processes, involving intraparticle diffusion and chemical and physical interactions, the latter influenced by the positive surface charge that these oxides present at the evaluated pH values (4.00 and 6.50). For kaolinite and gibbsite, adsorption also occurred mainly through intraparticle diffusion, with the interaction between the charges of the mineral and the compounds being crucial for the assortative process. The study of the sorption and desorption dynamics of glyphosate in real soil samples (Red Oxisol - LV and Cambisol - CS), at different pH values, demonstrated that at pH 4.00 there appears to be a predominance of physical sorption processes, mainly for LV, while at pH 6.50 the two soils show clear intervention of chemical and physical interactions. It was possible to observe that the presence of MO strongly influences the assortative process in the CS, with the effect being observed with less intensity in the LV. The study of glyphosate transport in soil samples not impacted by agriculture, simulating water events after application of the herbicide in 20 cm columns of deformed soil, indicated that this compound can be leached under the experimental conditions evaluated, which supports the hypothesis of transport facilitated by colloids. When there is a soil pH correction procedure, this leaching is intensified towards CS.

Keywords: Clay minerals; iron oxides; colloid-mediated transport; sorption processes; liquid chromatography.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO, PRODUTIVIDADE E ÁREA CULTIVADA COM GRÃOS NO BRASIL NO PERÍODO 1974 A 2021.	20
FIGURA 1.2 - EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE ARROZ, FEIJÃO, MILHO, SOJA E TRIGO NO PERÍODO DE 1974 A 2020.....	20
FIGURA 1.3 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO GLIFOSATO E SEU PRINCIPAL METABÓLITO, AMPA.....	23
FIGURA 1.4 - REPRESENTAÇÃO DA VIA METABÓLICA DA ENZIMA CHIKIMATO E DA SUA INIBIÇÃO POR GLIFOSATO.....	24
FIGURA 1.5 – GLIFOSATO E SUAS FORMAS IONIZADAS, COM SUAS RESPECTIVAS CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO (pKa) INDICADAS.....	26
FIGURA 1.6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TRANSPORTE DE COMPOSTOS POR PORTADORES COLOIDAIIS DO SOLO.	31
FIGURA 1.7 - GRANULOMETRIA DO SOLO.	33
FIGURA 1.8 - EXEMPLOS DE ALGUMAS SEQUÊNCIAS DE HORIZONTES PRINCIPAIS EM PERFIS DE SOLOS.	35
FIGURA 1.9 - MAPA SIMPLIFICADO DOS SOLOS DO BRASIL.	37
FIGURA 1.10 - MAPA SIMPLIFICADO DOS SOLOS DO ESTADO DO PARANÁ. ...	38
FIGURA 1.11 – MODELO ESTRUTURAL DA GOETHITA.	41
FIGURA 1.12 – MODELO ESTRUTURAL DA HEMATITA.....	42
FIGURA 1.13 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA CAULINITA.	43
FIGURA 1.14 - ESTRUTURA CRISTALINA IDEAL DA GIBBSITA, MOSTRANDO COORDENAÇÃO OCTAÉDRICA DE Al^{3+} E ÍONS HIDRÓXIDO.	44
FIGURA 1.15 – REPRESENTAÇÃO DOS MODELOS DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR E FREUNDLICH.....	48
FIGURA 1.16 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS QUATRO ETAPAS DO PROCESSO DE SORÇÃO, CONFORME HO ET AL. (2000), ONDE S É O SOLUTO.	49
FIGURA 1.17 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DO MODELO DE HELMHOLTZ.	52
FIGURA 1.18 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DO MODELO DE GOUY-CHAPMAN. ...	52

FIGURA 1.19 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DO MODELO DE STERN.....	53
FIGURA 1.20 – ESQUEMA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA QUE ENVOLVE A SUPERFÍCIE DA PARTÍCULA.....	54
FIGURA 2.1 - REAÇÃO DE DERIVATIZAÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA UTILIZANDO FMOC-Cl, MOSTRANDO OS COMPOSTOS FORMADOS.	65
FIGURA 2.2 – REGRESSÃO LINEAR, COM DESVIOS, PARA AS CURVAS ANALÍTICAS DE GLIFOSATO E AMPA NAS FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO 0,05 À 1,00 mg L ⁻¹ (A e B) 1,00 À 5,00 mg L ⁻¹ (C e D) E 0,50 À 10,00 mg L ⁻¹ (E e F).....	66
FIGURA 2.3 - CROMATOGRAMAS OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS DE FILTRAÇÃO COM DIFERENTES MEMBRANAS E PRESENÇA/AUSÊNCIA DE ELETRÓLITOS NA SOLUÇÃO DE GLI/AMPA.	68
FIGURA 2.4 – DIFRATOGRAFAS OBTIDOS PARA OS ÓXIDOS DE FERRO SINTETIZADOS.....	69
FIGURA 2.5 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO DOS COMPOSTOS GLIFOSATO E AMPA COM FERRI-HIDRITA (Fh) EM pH 4,00 e 6,50.	72
FIGURA 2.6 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO DOS COMPOSTOS GLIFOSATO E AMPA COM HEMATITA (Hm) EM pH 4,00 e 6,50....	72
FIGURA 2.7 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO DOS COMPOSTOS GLIFOSATO E AMPA COM GOETHITA (Gt) EM pH 4,00 e 6,50.....	73
FIGURA 2.8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE SORÇÃO POR DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA.....	75
FIGURA 2.9 – ISOTERMAS DE SORÇÃO DOS COMPOSTOS GLIFOSATO E AMPA COM FERRI-HIDRITA (Fh), HEMATITA (Hm) E GOETHITA (Gt) EM pH 4,00 e 6,50.	78
FIGURA 2.10 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE GOETHITA E GLIFOSATO ADSORVIDO EM GOETHITA (pH 4,00 E 6,50) E REPRESENTAÇÃO DA POSSÍVEL INTERAÇÃO.....	84
FIGURE 2.11 - ESPECTRO RAMAN DE GOETHITA E GLIFOSATO ADSORVIDO EM GOETHITA (pH 4,00 E 6,50).	85
FIGURA 2.12 - DIFRATOGRAFAS OBTIDOS PARA CAULINITA E GIBBSITA.	86

FIGURA 2.13 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO DOS COMPOSTOS GLIFOSATO E AMPA COM CAULINITA (Ct) E GIBBSITA (Gb) EM pH 4,00 e 6,50.	88
FIGURA 2.14 - ISOTERMAS DE SORÇÃO DOS COMPOSTOS GLIFOSATO E AMPA COM CAULINITA (Ct) E GIBBSITA (Gb) EM pH 4,00 E 6,50.	92
FIGURA 2.15 - ESQUEMA ILUSTRATIVO COM POSSÍVEIS FORMAÇÕES DE CARGAS NA SUPERFÍCIE DA CAULINITA.	94
FIGURA 2.16 - REPRESENTAÇÃO DA INTERAÇÃO ELETROSTÁTICA ENTRE ÓXIDO DE ALUMÍNIO E GLIFOSATO.	95
FIGURA 2.17 – ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE CAULINITA E GLIFOSATO ADSORVIDO EM CAULINITA (pH 4,00 E 6,50).	96
FIGURA 2.18 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE CAULINITA E GLIFOSATO ADSORVIDO EM CAULINITA (pH 4,00 E 6,50).	97
FIGURA 2.19 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS POSSÍVEIS INTERAÇÕES SORTIVAS ENTRE O GLIFOSATO E OS ARGILOMINERAIS.	100
FIGURA 3.1 - MAPA COM A LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS AMOSTRADAS NOS MUNICÍPIOS DE IPORÃ E SÃO JOSÉ DOS PINHAIS, NO ESTADO DO PARANÁ.	104
FIGURA 3.2- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA RESINA DE TROCA IÔNICA ACONDICIONADA EM MODELO DE COLUNA.	109
FIGURA 3.3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO DE APLICAÇÃO DO HERBICIDA NO SOLO, COM POSTERIOR SIMULAÇÃO DE EVENTO DE CHUVA, FILTRAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DO COMPOSTO.	111
FIGURA 3.4 – REGRESSÃO LINEAR, COM DESVIOS, PARA AS CURVAS ANALÍTICAS DE GLIFOSATO FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO 0,10 À 1,00 mg L ⁻¹ (A) E 0,70 À 4,00 mg L ⁻¹ (B).	112
FIGURA 3.5 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA OS SOLOS NATURAIS E COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO.	113
FIGURA 3.6 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DE REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR) DAS AMOSTRAS DE SOLO NATURAIS E COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO (TMOR).	114

FIGURA 3.7 – REPRESENTAÇÃO DA EVOLUÇÃO DOS DESVIOS EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES DE INTERESSE (TROMBETA DE HORWITZ).	116
FIGURA 3.8 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO GLIFOSATO NO LATOSSOLO VERMELHO EM pH 4,00 e 6,50. MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA.	117
FIGURA 3.9 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO GLIFOSATO NO LATOSSOLO VERMELHO EM pH 4,00 e 6,50. MODELOS DE PSEUDOPRIMEIRA E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM.	117
FIGURA 3.10 – ISOTERMAS DE SORÇÃO DE GLIFOSATO EM LATOSSOLO VERMELHO (LV) EM pH 4,00 e 6,50.	119
FIGURA 3.11 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO DO GLIFOSATO NOS HORIZONTES A E B DO CAMBISSOLO EM pH 4,00 e 6,50. MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA.	122
FIGURA 3.12 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO GLIFOSATO NO CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB) EM pH 4,00 e 6,50. MODELOS DE PSEUDOPRIMEIRA E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM.	123
FIGURA 3.13 – CURVAS DE ISOTERMA DE SORÇÃO DE GLIFOSATO NO CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB) EM pH 4,00 e 6,50.	125
FIGURA 3.14 – GRÁFICO DE BARRAS INDICANDO A CONCENTRAÇÃO DE GLIFOSATO ENCONTRADA NO LIXIVIADO DO LATOSSOLO VERMELHO, COM E SEM CALAGEM, FILTRADO EM DIFERENTES POROSIDADES.	144
FIGURA 3.15 – GRÁFICO DE BARRAS INDICANDO A CONCENTRAÇÃO DE GLIFOSATO ENCONTRADA NO LIXIVIADO DO CAMBISSOLO, COM E SEM CALAGEM, FILTRADO EM DIFERENTES POROSIDADES.	146
FIGURA 3.16 - GRÁFICO DE BARRAS COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE GLIFOSATO ENCONTRADA NO LIXIVIADO DO LATOSSOLO E DO CAMBISSOLO, COM E SEM CALAGEM, FILTRADO EM DIFERENTES POROSIDADES.	147

FIGURA 3.17 – IMAGENS OBTIDAS DAS MEMBRANAS DE FILTRAÇÃO DE DIFERENTES POROSIDADES POR MICROSCÓPIO DIGITAL.....	148
FIGURA 3.18 – MODELO CONCEITUAL PARA O TRANSPORTE DE GLIFOSATO ASSOCIADO A COLOIDES DO SOLO POR FLUXOS PREFERENCIAIS.	150

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1.1 - DEFINIÇÕES DOS HORIZONTES DO SOLO.	36
QUADRO 1.2 – VALORES DE PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) E VARIAÇÃO DA CARGA LÍQUIDA DOS PRINCIPAIS COLOIDES.....	55

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - RANKING DOS 10 INGREDIENTES ATIVOS MAIS VENDIDOS NO BRASIL EM 2021.....	21
TABELA 1.2 - PRODUÇÃO, IMPORTAÇÃO, EXPORTAÇÃO E VENDAS DE INGREDIENTES ATIVOS NO BRASIL EM 2021.....	22
TABELA 1.3 - PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO GLIFOSATO.	25
TABELA 1.4 - CLASSIFICAÇÃO DO POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO CONFORME ÍNDICE GUS.	28
TABELA 2.1 – MEMBRANAS DE FILTRAÇÃO E SOLUÇÕES TESTADAS.....	62
TABELA 2.2 – TEMPOS DE COLETA (EM TRIPLICATA) PARA CADA MINERAL.	64
TABELA 2.3 – COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2), LIMITES DE DETECÇÃO (LOD) E LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ) PARA AS CURVAS ANALÍTICAS DE GLIFOSATO E AMPA NAS FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO 0,05 À 1,00 mg L ⁻¹ , 1,00 À 5,00 mg L ⁻¹ , E 0,50 À 10,00 mg L ⁻¹	67
TABELA 2.4- CONCENTRAÇÕES FINAIS (mg L ⁻¹) DOS ANALITOS APÓS FILTRAÇÃO COM DIFERENTES MEMBRANAS NA PRESENÇA/AUSÊNCIA DE NaCl 0,01 mol L ⁻¹	68
TABELA 2.5 - COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA SORÇÃO DE GLIFOSATO (GLI) E AMPA EM EXPERIMENTOS COM ÓXIDOS DE FERRO, FERRIHIDRITA (Fh), HEMATITA (Hm) E GOETHITA (Gt).....	73
TABELA 2.6 – PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM OS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH OU LANGMUIR-FREUNDLICH PARA OS ESTUDOS DE SORÇÃO ISOTÉRMICA DE GLIFOSATO E AMPA NOS ÓXIDOS DE FERRO.	79
TABELA 2.7 - COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA SORÇÃO DE GLIFOSATO (GLI) E AMPA EM EXPERIMENTOS COM CAULINITA (Ct) E GIBBSITA (Gb).	88
TABELA 2.8 - PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM OS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH OU LANGMUIR-	

	FREUNDLICH PARA OS ESTUDOS DE SORÇÃO ISOTÉRMICA DE GLIFOSATO E AMPA NA CAULINITA (Ct) E NA GIBBSITA (Gb).....	93
TABELA 3.1 –	COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2), LIMITES DE DETECÇÃO (LOD) E LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ) DAS CURVAS ANALÍTICAS DE GLIFOSATO NAS FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO 0,10 À 1,00 mg L ⁻¹ E 0,70 À 4,00 mg L ⁻¹	112
TABELA 3.2 -	COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA SORÇÃO DE GLIFOSATO (GLI) COM LATOSSOLO VERMELHO (LV).	117
TABELA 3.3 –	PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM OS MODELOS DE PSEUDOPRIMEIRA E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM PARA OS ESTUDOS CINÉTICOS DE SORÇÃO DE GLIFOSATO COM LATOSSOLO VERMELHO (LV).	118
TABELA 3.4 –	PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM OS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH OU LANGMUIR-FREUNDLICH PARA OS ESTUDOS DE SORÇÃO ISOTÉRMICA DE GLIFOSATO COM LATOSSOLO VERMELHO (LV).....	120
TABELA 3.5 -	COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA SORÇÃO DE GLIFOSATO (GLI) NO CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB).	122
TABELA 3.6 –	PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM OS MODELOS DE PSEUDOPRIMEIRA E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM PARA OS ESTUDOS CINÉTICOS DE SORÇÃO DE GLIFOSATO COM HORIZONTES A E B DO CAMBISSOLO.	123
TABELA 3.7 –	PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM OS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH OU LANGMUIR-FREUNDLICH PARA OS ESTUDOS DE SORÇÃO ISOTÉRMICA DE GLIFOSATO NO CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB).....	126
TABELA 3.8 –	DESSORÇÃO DE GLIFOSATO DO LATOSSOLO VERMELHO (LV) CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA) E CAMBISSOLO	

HORIZONTE B (CS HzB) UTILIZANDO ÁGUA ULTRAPURA E SOLUÇÃO MEHLICH COMO EXTRATORES.	133
TABELA 3.9 - COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA SORÇÃO DE GLIFOSATO (GLI) COM SOLOS COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO- LATOSSOLO VERMELHO (LV_{TMOR}), CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA $_{TMOR}$) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB $_{TMOR}$).	136
TABELA 3.10 – PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM OS MODELOS DE PSEUDOPRIMEIRA E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM PARA OS ESTUDOS CINÉTICOS DE SORÇÃO DE GLIFOSATO COM SOLO COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO- LATOSSOLO VERMELHO (LV_{TMOR}), CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA $_{TMOR}$) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB $_{TMOR}$).	137
TABELA 3.11 – PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM O MODELO DE FREUNDLICH PARA OS ESTUDOS DE SORÇÃO ISOTÉRMICA DE GLIFOSATO COM SOLO COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO- LATOSSOLO VERMELHO (LV_{TMOR}), CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA $_{TMOR}$) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB $_{TMOR}$).	139
TABELA 3.12 – DESSORÇÃO DE GLIFOSATO DO SOLO COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO- LATOSSOLO VERMELHO (LV_{TMOR}), CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA $_{TMOR}$) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB $_{TMOR}$) UTILIZANDO ÁGUA ULTRAPURA E SOLUÇÃO MEHLICH COMO EXTRATORES.	141
TABELA 3.13 – CONCENTRAÇÃO DE GLIFOSATO ENCONTRADA NO LIXIVIADO DO LATOSSOLO VERMELHO, COM E SEM CALAGEM, FILTRADO EM DIFERENTES POROSIDADES.	144
TABELA 3.14 – CONCENTRAÇÃO DE GLIFOSATO ENCONTRADA NO LIXIVIADO DO CAMBISSOLO, COM E SEM CALAGEM, FILTRADO EM DIFERENTES POROSIDADES.	145

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ACN	- Acetonitrila
AMPA	- Ácido aminometilfosfônico
ANVISA	- Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
CS	- Cambissolo
Ct	- Caulinita
DAD	- <i>Diode Array Detector</i> - Detector de arranjo de diodos
DRX	- Difração de Raios X
EPSP	- Enzima 5-enolpiruvil shikimato-3-fosfato
Fh	- Ferrihidrita
FMOC-Cl	- Cloroformiato de 9-fluorenilmetila
Gb	- Gibbsita
GLI	- Glifosato
Gt	- Goethita
Hm	- Hematita
HZA	- Horizonte A
HZB	- Horizonte B
IBAMA	- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais
Renováveis	
IR	- <i>Infrared Spectroscopy</i> – Espectroscopia Infravermelho
K _{oc}	- Coeficiente de partição entre água e carbono orgânico do solo
K _{ow}	- Coeficiente de partição octanol-água
LC	- <i>Liquid Chromatography</i> – Cromatografia em fase líquida
LC-DAD	- <i>Liquid Chromatography Diode Array Detector</i> – Cromatografia em fase líquida acoplada com Detector de Arranjo de Diodos
LC-FLD	- <i>Liquid Chromatography Fluorescence Detector</i> – Cromatografia em fase líquida acoplada com detector de fluorescência
LOD	- <i>Limit of Detection</i> – Limite de detecção
LOQ	- <i>Limit of Quantification</i> – Limite de quantificação
LV	- Latossolo Vermelho
MO	- Matéria Orgânica
TMOR	- Teor de Matéria Orgânica Reduzido

SUMÁRIO

PREFÁCIO	16
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	17
1.1 PRODUÇÃO AGRÍCOLA E PESTICIDAS.....	18
1.2 GLIFOSATO: DINÂMICA NO AMBIENTE.....	23
1.2.1 TRANSPORTE DE GLIFOSATO POR COLOIDES DO SOLO	30
1.3 SOLOS.....	32
1.3.1 PERFIL E HORIZONTES DO SOLO.....	34
1.3.2 SOLOS BRASILEIROS	36
1.3.2.1 COMPOSIÇÃO ARGILOMINERAL DAS PRINCIPAIS CLASSES DE SOLOS BRASILEIROS	39
1.3.2.1.1. ÓXIDOS DE FERRO	39
1.3.2.1.2. CAULINITA.....	42
1.3.2.1.3. GIBBSITA	44
1.4 FENÔMENOS INTERFACIAIS.....	45
1.4.1 ADSORÇÃO.....	45
1.4.1.1 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.....	45
1.4.1.1.1. LANGMUIR.....	46
1.4.1.1.2. FREUNDLICH.....	46
1.4.1.1.3. MODELO COMBINADO LANGMUIR-FREUNDLICH	47
1.4.1.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	49
1.4.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	51
1.4.2.1 DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....	51
1.4.2.2 PONTO DE CARGA ZERO	54
1.5 OBJETIVOS	56
1.5.1 OBJETIVO GERAL.....	56
1.5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	56
2 CAPÍTULO 2 - ADSORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA EM COMPONENTES MINERAIS DO SOLO	57
2.1 INTRODUÇÃO	57
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
2.2.1 REAGENTES E INSUMOS	57
2.2.2 SÍNTESE DOS ÓXIDOS DE FERRO	58

2.2.2.1 SÍNTESE DA FERRIHIDRITA	58
2.2.2.2 SÍNTESE DA GOETHITA	58
2.2.2.3 SÍNTESE DA HEMATITA	58
2.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS/ MINERAIS	59
2.2.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (XRD).....	59
2.2.3.2 DETERMINAÇÕES DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (SSA-BET) E TAMANHO DE POROS	59
2.2.3.3 PONTO DE CARGA ZERO (PH _{PCZ})	60
2.2.3.4 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS: FTIR E RAMAN	60
2.2.4 DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE GLIFOSATO E AMPA	60
2.2.4.1 DEFINIÇÃO DO PROCESSO DE FILTRAÇÃO PRÉVIO DAS AMOSTRAS	61
2.2.5 SORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA.....	62
2.2.5.1 ISOTERMA DE SORÇÃO	62
2.2.5.2 ENSAIOS CINÉTICOS	63
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
2.3.1 DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE GLIFOSATO E AMPA	64
2.3.2 DEFINIÇÃO DA METODOLOGIA DE FILTRAÇÃO	67
2.3.3 ESTUDOS ENVOLVENDO ÓXIDOS DE FERRO	69
2.3.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO.....	69
2.3.3.2 ENSAIOS CINÉTICOS DE SORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA NOS ÓXIDOS DE FERRO	71
2.3.3.3 ISOTERMA DE SORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA NOS ÓXIDOS DE FERRO.....	77
2.3.3.4 ANÁLISE DA SORÇÃO DE GLIFOSATO NOS ÓXIDOS DE FERRO POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO E RAMAN	84
2.3.4 ESTUDOS ENVOLVENDO OS MINERAIS CAULINITA E GIBBSITA	86
2.3.4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA E DA GIBBSITA	86
2.3.4.2 ENSAIOS CINÉTICOS DE SORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA NA CAULINITA E NA GIBBSITA.....	87
2.3.4.3 ISOTERMA DE SORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA NA CAULINITA E NA GIBBSITA.....	91
2.3.4.4 ANÁLISE DA SORÇÃO DE GLIFOSATO NA CAULINITA E NA GIBBSITA POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO.....	96
2.3.5 ASPECTOS GERAIS DA SORÇÃO DE GLIFOSATO EM ARGILOMINERAIS	98

2.4 CONCLUSÕES	100
3 CAPÍTULO 3 - ESTUDO DE MECANISMOS DE INTERAÇÃO ENTRE GLIFOSATO E SOLOS E SEU POTENCIAL TRANSPORTE POR COLOIDES DO SOLO.....	102
3.1 INTRODUÇÃO	102
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	102
3.2.1 REAGENTES E INSUMOS	102
3.2.2 DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE GLIFOSATO	104
3.2.3 SORÇÃO DE GLIFOSATO: ESTUDOS EM BATELADA	105
3.2.3.1 OXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	105
3.2.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIO-X (XDR).....	105
3.2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	106
3.2.3.4 ISOTERMA DE SORÇÃO	106
3.2.3.5 ENSAIOS CINÉTICOS	106
3.2.4 DESSORÇÃO DE GLIFOSATO	107
3.2.5 SORÇÃO E DESLOCAMENTO DE GLIFOSATO: ESTUDOS EM COLUNAS DE SOLO DEFORMADO	108
3.2.5.1 MÉTODO DE CONCENTRAÇÃO POR EXTRAÇÃO EM RESINA DE TROCA IÔNICA	108
3.2.5.2 SIMULAÇÃO DA APLICAÇÃO DO HERBICIDA EM CONTATO COM O SOLO E EVENTOS DE PRECIPITAÇÃO	109
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	111
3.3.1 DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE GLIFOSATO	111
3.3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS	113
3.3.3 ESTUDOS DE SORÇÃO EM BATELADA.....	115
3.3.3.1 SORÇÃO DE GLIFOSATO NO LATOSSOLO VERMELHO.....	116
3.3.3.2 SORÇÃO DE GLIFOSATO NO CAMBISSOLO.....	121
3.3.3.3 ANÁLISE COMPARATIVA DA SORÇÃO DE GLIFOSATO NO LATOSSOLO VERMELHO x CAMBISSOLO HzB	127
3.3.4 ESTUDOS DE DESSORÇÃO DE GLIFOSATO DOS SOLOS.....	132
3.3.5 ESTUDOS DE SORÇÃO/ DESSORÇÃO EM BATELADA NOS SOLOS COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO	136

3.3.6 ESTUDOS DE SORÇÃO E DESLOCAMENTO DE GLIFOSATO EM COLUNAS DE SOLO DEFORMADO	143
3.4 CONCLUSÃO.....	152
4 CONCLUSÃO GERAL.....	154
5 REFERÊNCIAS.....	156
APÊNDICE A - CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO DO GLIFOSATO NOS SOLOS COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO EM PH 4,00 E 6,50. MODELOS DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA, PSEUDO PRIMEIRA E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM.....	170
APÊNDICE B - CURVA DE ISOTERMA DE SORÇÃO GLIFOSATO NO LATOSSOLO VERMELHO COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO EM PH 4,00 E 6,50. MODELOS DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA, PSEUDO PRIMEIRA E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM.....	172

PREFÁCIO

Com o intuito de facilitar a construção e a apreciação deste documento, o mesmo foi disposto em três capítulos.

O Capítulo 1 trata-se de uma revisão bibliográfica direcionada a contextualizar a proposta de trabalho, destacando-se tópicos como a produção agrícola e o uso de pesticidas, em especial a dinâmica do herbicida glifosato no ambiente e seu potencial transporte por associação à coloides do solo. Também são apresentados conceitos essenciais acerca da matriz de estudo desse trabalho, os solos, dando-se destaque aos solos brasileiros e seus principais constituintes. Por fim, para melhor compreensão de como se dá a interação do glifosato com as frações coloidais presentes no solo, são apresentados alguns conceitos de fenômenos interfaciais, em especial aspectos termodinâmicos e cinéticos do processo de sorção; bem como propriedades elétricas que são determinantes para o entendimento dos fenômenos físico-químicos que ocorrem nos constituintes do solo.

Levando em consideração a complexidade da matriz de estudo, com intuito de tornar a compreensão mais didática, os objetos de estudo foram divididos da seguinte forma: no Capítulo 2 foram avaliadas as interações do glifosato e seu principal metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), com alguns dos principais coloides inorgânicos do solo, os minerais hematita, goethita, ferrihidrita, caulinita e gibbsita. Este capítulo apresenta resultados dos ensaios cinéticos e isotérmicos de sorção realizados em batelada, assim como análise de caracterização por espectroscopia de na região do Infravermelho e Raman dos minerais após o processo de sorção.

O Capítulo 3 aborda o estudo de sorção do glifosato em duas classes de solo (Latossolo e Cambissolo). Foram realizados estudos cinéticos e isotérmicos de sorção em batelada, bem como estudos de dessorção. Os mesmos procedimentos foram executados nestes solos após redução da presença de matéria orgânica nas amostras, a fim de demonstrar o efeito da mesma nos processos de sorção/dessorção. Além disso, este capítulo apresenta resultados de ensaios efetuados em amostras de 20 cm de coluna de solo deformado, com simulação de aplicação do herbicida e eventos hídricos, com a finalidade de compreender o possível transporte de glifosato em solos com e sem procedimento de correção de pH.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a disponibilização de instrumentos, métodos e estratégias de análise permitiram alcançar baixíssimos limites de detecção de diversos analitos, o que viabilizou a determinação de inúmeros poluentes ambientais em também numerosas matrizes de relevância. Assim, é frequente o relato de contaminação por micropoluentes (substâncias tóxicas, orgânicas ou minerais, com propriedades persistentes, podendo ser bioacumulativas - o processo no qual os organismos podem adquirir contaminantes mais rapidamente do que seus corpos podem eliminá-los e biomagnificantes - o aumento na concentração de um contaminante a cada nível da cadeia alimentar, que podem causar danos ao meio ambiente e à saúde humana) em praticamente todos os compartimentos ambientais, principalmente em decorrência da geração e do inadequado gerenciamento de grandes volumes de resíduos urbanos, industriais e agrícolas.

Dentro do contexto do monitoramento ambiental, particularmente difícil se mostra o estudo da dinâmica dos poluentes inseridos no ambiente, a qual depende tanto das características físico-químicas do poluente, como das peculiaridades e complexidades da matriz ambiental contaminada. Esta complexidade se mostra particularmente crítica nos estudos envolvendo solos, em razão da diversidade de frações (divisão das partículas em grupos pelas suas dimensões) com capacidade para interagir com os poluentes orgânicos, afetando a sua mobilidade.

Dentro do contexto da contaminação de solos, importante destaque deve ser dado à presença de pesticidas e seus produtos de transformação (metabólitos). Estes poluentes orgânicos são especialmente relevantes no Brasil, que apresenta uma vocação agrícola consolidada e que utiliza grandes quantidades de insumos químicos que objetivam o aumento da produtividade.

O Brasil se consolidou como um dos maiores produtores mundiais de grãos, principalmente soja e milho, o que também permitiu a sua classificação como um dos maiores consumidores de pesticidas no mundo. Dentro da grande variedade de pesticidas de uso autorizado se destacam os herbicidas, que respondem por praticamente 60% de todos os pesticidas utilizados no país (IBAMA, 2023). Dentro deste contexto, grande destaque tem sido dado ao glifosato, herbicida sistêmico de

venda praticamente “casada” com sementes transgênicas de soja que mostram resistência frente a este ingrediente ativo.

A partir de 2015, ano em que glifosato foi relatado como “provavelmente cancerígeno para humanos”, uma grande controvérsia foi estabelecida, com resultados que se mostram inconclusivos a este respeito. De qualquer forma, existem muitos relatos acerca da presença de glifosato no solo, na água, em alimentos e, inclusive, em leite materno, o que tem servido de incentivo para a realização de estudos mais aprofundados em relação a sua toxicidade e relevância ambiental.

A este respeito, é relevante salientar que, apesar da sua elevada solubilidade em água, o glifosato tende a ficar fortemente adsorvido na fração argila do solo, o que usualmente reduz consideravelmente a sua mobilidade. Entretanto, o glifosato é frequentemente encontrado em águas superficiais e subterrâneas, o que levanta algumas dúvidas em relação à sua real mobilidade no solo.

Em função do anteriormente exposto, a presente proposta de trabalho objetiva avaliar a mobilidade de glifosato através de solos com elevado teor de argila, enfatizando o estudo de processos associados ao transporte via coloides.

1.1 PRODUÇÃO AGRÍCOLA E PESTICIDAS

A agricultura tem por objetivo o cultivo de plantas e vegetais, bem como outras formas biológicas, destinadas à produção de alimentos, fibras e outros produtos úteis e necessários ao ser humano. Porém, para atender toda a demanda global, procedimentos de otimização, principalmente voltados ao aumento de produtividade, foram necessários. Assim sendo, a partir do século XX, foram introduzidas técnicas de mecanização, irrigação e, especialmente, de combate às pragas, com uso de defensivos agrícolas. Essas pragas, ou pestes, são os organismos nocivos que prejudicam as colheitas, disputam por alimentos e interferem nas atividades humanas. Podem ser plantas, como é o caso das ervas daninhas (que competem pela disponibilidade de água, nutrientes e luz), insetos, organismos patogênicos e animais vertebrados, que de alguma maneira geram perdas na produtividade e qualidade da cultura (SILVA e COSTA, 2012).

O uso de pesticidas orgânicos sintéticos na agricultura ampliou as possibilidades de produção e beneficiou agricultores, processadores e

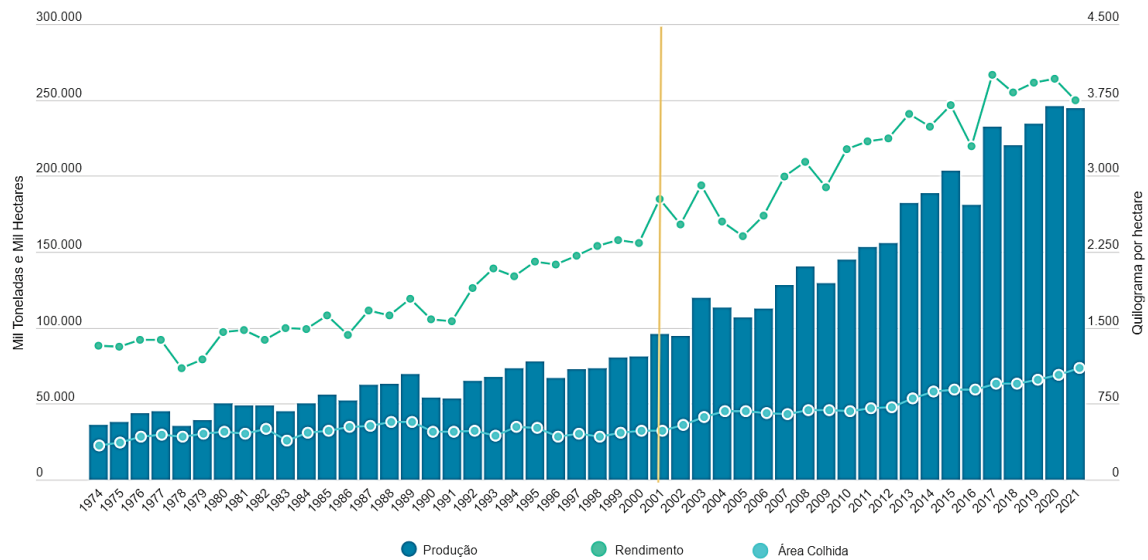
consumidores. Houve um crescimento explosivo no uso de pesticidas no momento pós-Segunda Guerra Mundial. Nesse período, foram descobertos novos compostos que produziram expressivos impactos na agricultura e na saúde pública mundial. Em 1991, Zilberman et al. (1991), estimaram que um aumento de US \$ 1 nos gastos com agrotóxicos aumentava a produção agrícola bruta de US \$ 3 para US \$ 6,50 (ZILBERMAN et al., 1991; SILVA e COSTA, 2012). Desta maneira, o mercado agroquímico mostrou-se muito lucrativo, apesar de monopolizado por determinadas indústrias.

Nos anos 90, a venda global de pesticidas permaneceu entre 270 e 300 bilhões de dólares, entre herbicidas, inseticidas, fungicidas / bactericidas e demais produtos; sendo os maiores consumidores/produtores a China, os Estados Unidos, França, Brasil e Japão (ZHANG et al., 2011). Até o início dos anos 2000, os Estados Unidos dominavam globalmente o mercado de defensivos; porém o consumo de pesticidas neste país foi reduzido, principalmente com o objetivo de proteger o meio ambiente. Conseqüentemente, em 2008, o Brasil ultrapassou os Estados Unidos e assumiu o posto de maior mercado mundial de agrotóxicos, devido, principalmente, a extensa área de plantio (CARNEIRO et al., 2015).

No que diz respeito a trajetória da agricultura brasileira, dados informados publicamente pela EMBRAPA (2022) mostram que, entre 1974 e 2021, a produção de grãos no Brasil cresceu 4,11% ao ano, ao passo que a área colhida aumentou 1,42% e o rendimento 2,69% ao ano. Pode-se observar que patamares mais elevados são alcançados na virada do século (período de 2000 a 2021). Esse comportamento pode ser observado na FIGURA 1.1.

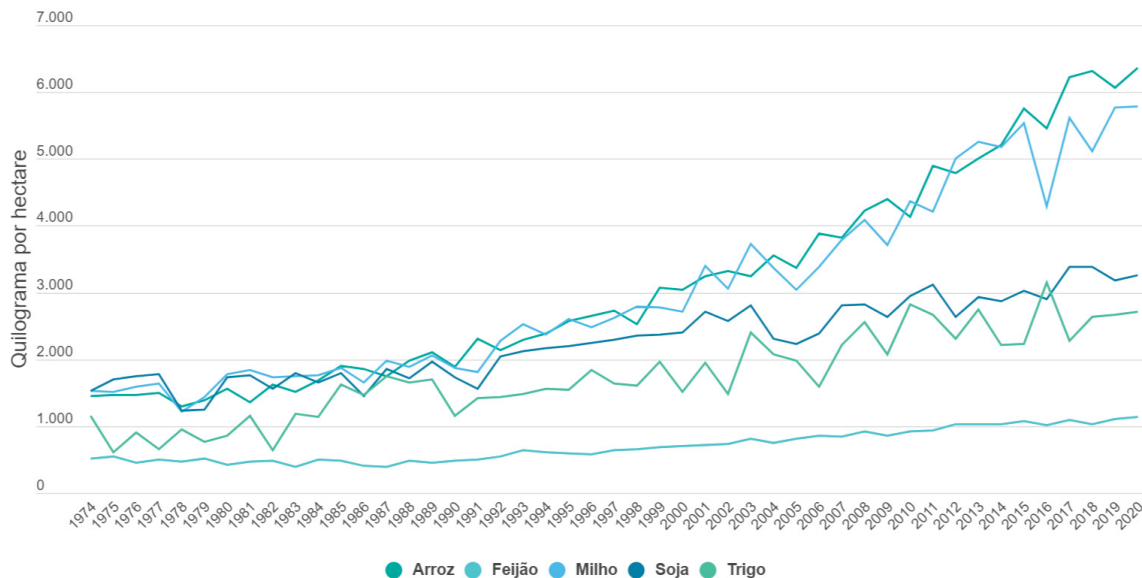
O rendimento médio (quilogramas por hectare) também é uma importante ferramenta para a avaliação do crescimento da produção em comparação à área plantada. Por meio do gráfico apresentado na FIGURA 1.2, pode-se destacar o aumento de rendimento dos cultivos de arroz (439%), milho (384%) e trigo (234%). Soja e feijão, que apresentaram os menores crescimentos (213% e 218%, respectivamente), mais que dobraram o rendimento no período analisado (EMBRAPA, 2022).

FIGURA 1.1 - EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO, PRODUTIVIDADE E ÁREA CULTIVADA COM GRÃOS NO BRASIL NO PERÍODO 1974 A 2021.



Fonte: IBGE (2022c, 2022d). Disponível em < <https://www.embrapa.br/visao-de-futuro/trajetoria-do-agro/desempenho-recente-do-agro/principais-graos> > Acesso em: 30 ago. 2023.

FIGURA 1.2 - EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE ARROZ, FEIJÃO, MILHO, SOJA E TRIGO NO PERÍODO DE 1974 A 2020.



Fonte: IBGE (2022c, 2022d). Disponível em < <https://www.embrapa.br/visao-de-futuro/trajetoria-do-agro/desempenho-recente-do-agro/principais-graos> > Acesso em: 30 ago. 2023.

Essa alta produtividade agrícola brasileira acarreta um maior consumo de agrotóxicos, de modo que os cultivos de soja, milho e cana respondem por

aproximadamente 70% de todo seu uso no Brasil (BOMBARDI, 2012). Em concordância, estudo conduzido por Pignati et al. (2017), constatou que os três cultivos citados por Bombardi (2012) (soja, milho e cana), corresponderam a 82% de todo o volume de agrotóxicos utilizados no país no ano de 2015. Segundo os autores, o princípio ativo mais utilizado para as culturas de soja e de cana de açúcar foi o glifosato, sendo empregados cerca de 5,5 e 1,3 litros por hectare (L ha⁻¹), respectivamente. No plantio de milho, o uso de glifosato chega a marca de 0,4 L ha⁻¹. Uma vez que, em 2015, a área plantada de soja foi estimada em 32.206.787 ha, a área plantada de milho em 15.846.517 ha e a área de cana de açúcar em 10.161.622 ha, pode-se concluir que, naquele ano, foram utilizados pelo menos 196.686.043,9 L do princípio ativo glifosato no Brasil, considerando apenas esses três cultivos.

Conforme dados disponibilizados pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, que consolidou dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto n° 4.074/2002, o ingrediente ativo mais vendido no Brasil em 2021 foi o glifosato e seus sais, totalizando 219.585,51 toneladas (3,5 vezes mais que o segundo colocado, o 2,4-D). O ranking dos 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil, elaborado pelo IBAMA, pode ser conferido na TABELA 1.1.

TABELA 1.1 - RANKING DOS 10 INGREDIENTES ATIVOS MAIS VENDIDOS NO BRASIL EM 2021.

Ingrediente Ativo	Vendas (toneladas)	Ranking
Glifosato e seus sais	219.585,51	1º
2,4-D	62.165,70	2º
Mancozebe	50.340,24	3º
Clorotalonil	38.320,40	4º
Atrazina	37.298,57	5º
Acefato	35.856,00	6º
Malationa	13.291,23	7º
Cletodim	9.750,70	8º
Enxofre	9.434,95	9º
S-metalocloro	9.374,02	10º

Fonte: IBAMA. Disponível em <<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>> Acesso em: 30 ago. 2023.

Ainda de acordo com o boletim anual sobre produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos, componentes e afins no Brasil, elaborado pelo IBAMA, em 2021 a produção nacional de produtos técnicos (produto obtido diretamente de matérias-primas por processo químico, físico ou biológico, destinado à obtenção de produtos formulados ou de pré-misturas e cuja composição contenha teor definido de ingrediente ativo e impurezas, podendo conter estabilizantes e produtos relacionados, tais como isômeros) foi de 73.993,37 toneladas, enquanto que de produtos formulados (agrotóxico ou afim obtido a partir de produto técnico ou de pré-mistura, por intermédio de processo físico, ou diretamente de matérias-primas por meio de processos físicos, químicos ou biológicos) foi de 534.369,48 toneladas. Estes dados, bem como os valores de importação, exportação e vendas internas, podem ser conferidos na TABELA 1.2.

TABELA 1.2 - PRODUÇÃO, IMPORTAÇÃO, EXPORTAÇÃO E VENDAS DE INGREDIENTES ATIVOS NO BRASIL EM 2021.

Atividade	Produtos Técnicos (ton)	Produtos Formulados (ton)
Produção Nacional	73.993,37	534.369,48
Importação	305.730,93	191.927,16
Exportação	5.034,53	6.655,19
Vendas Internas	275.574,59	719.507,44

Fonte: IBAMA. Disponível em <<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>> Acesso em: 30 ago. 2023.

O aumento expressivo no consumo de agrotóxicos na última década, não só no Brasil, como no mundo todo, pode ser justificado em função de dois elementos, além da produção para consumo direto: um é a transformação do alimento em combustível, e o outro é transformação de alguns destes produtos em commodities, como é o caso da soja (BOMBARDI, 2012). Além disso, culturas geneticamente modificadas tolerantes à herbicidas representam cerca de 56% do uso global de glifosato. Nos EUA, nenhum pesticida se aproximou remotamente desse uso intensivo e generalizado. Este é também é o caso a nível global, especialmente no Brasil, que é um dos grandes produtores mundiais de culturas resistentes ao glifosato, como a soja (BENBROOK, 2016).

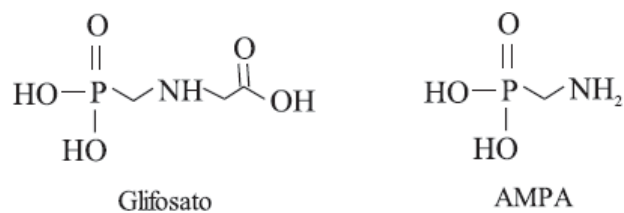
Contudo, este significativo aumento no uso de defensivos agrícolas traz consigo diversas preocupações, principalmente no que remete à problemas ambientais e à saúde humana. Não há um sistema de controle eficiente, e os dados disponíveis a respeito do consumo de agrotóxicos, bem como seus tipos e volumes, são insuficientes. Nem o Estado, nem a sociedade desempenham seu papel na ação de vigilância sobre o uso de agrotóxicos no sentido de avaliar, mediar e diminuir possíveis impactos (NETO et al., 2014).

Apesar de os pesticidas aumentarem a produtividade agrícola, os efeitos colaterais relativos ao meio ambiente e à saúde humana justificam a necessidade de uma regulamentação governamental (ZILBERMAN et al., 1991) e a importância deste tema como objeto de estudo científico.

1.2 GLIFOSATO: DINÂMICA NO AMBIENTE

O glifosato [N-(fosfometil) glicina] é um herbicida de amplo espectro usado tanto na agricultura quanto no controle de plantas daninhas aquáticas. É classificado como herbicida não-seletivo (afeta todas as plantas não transgênicas), sistêmico (transloca-se na planta) e pós-emergente (atua em plantas que já germinaram e passaram do solo). As estruturas do glifosato e de seu principal metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), são apresentadas na FIGURA 1.3.

FIGURA 1.3 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO GLIFOSATO E SEU PRINCIPAL METABÓLITO, AMPA.



Fonte: Amarante Jr et al. (2002).

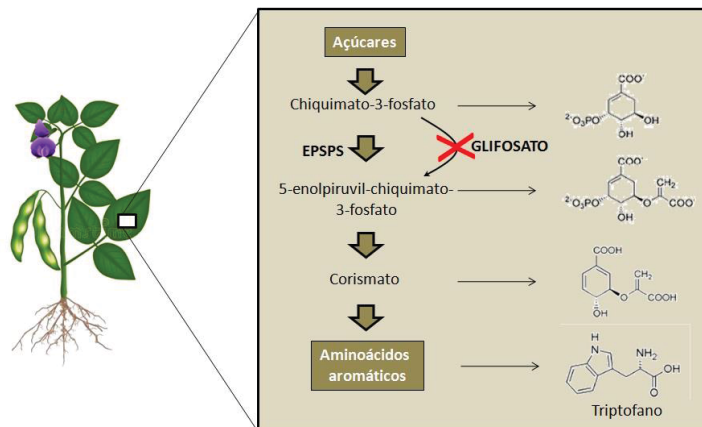
O glifosato é um sólido cristalino branco e inodoro, constituído por um aminoácido básico e três sítios ácidos ionizáveis. Foi desenvolvido em 1950 na Suíça, pelo químico Dr. Henri Martin, que trabalhava para uma pequena empresa farmacêutica. Contudo, o produto não teve aplicação na área farmacológica e nunca

foi relatado na literatura. A molécula foi vendida para diversas companhias e testada para variadas possibilidades de uso. Somente em maio de 1970, o glifosato foi sintetizado pela Monsanto, pelo Dr. John Franz, que identificou a atividade herbicida da molécula. Esta foi vendida comercialmente pela primeira vez em 1974 como herbicida Roundup® pela Monsanto Company (DUKE e POWLES, 2008; DILL et al., 2010; BENBROOK, 2016).

Este herbicida atua como um potente inibidor da atividade da 5-enolpiruvilshiquimato-3-fosfato sintase (EPSPS) (STEINRUCKEN e AMRHEIN, 1980). Essa enzima, encontrada apenas em plantas e determinados tipos de bactérias, catalisa a transferência da parte enolpiruvil do composto fosfoenolpiruvato para shiquimato-3-fosfato. Este é um passo fundamental na síntese de aminoácidos aromáticos, e por consequência, de hormônios e outros metabólitos vegetais críticos, incluindo flavonóides, ligninas e outros compostos fenólicos (AMRHEIN, SCHAB e STEINRUCKEN, 1980; DILL, 2005).

Considera-se o glifosato um análogo do estado de transição do fosfoenilpiruvato (PEP), portanto, inibe a EPSPS por competição com o substrato PEP, impedindo a transformação do shiquimato em corismato. A inibição da EPSPS leva a uma desregulação do fluxo de carbono, acumulando shiquimato-3-fosfato, que é convertido em altos níveis de shiquimato; inibindo assim a síntese de triptofano, fenilalanina e tirosina (DUKE e POWLES, 2008). Esse mecanismo de ação da glifosato pode ser visto no esquema apresentado na FIGURA 1.4.

FIGURA 1.4 - REPRESENTAÇÃO DA VIA METABÓLICA DA ENZIMA CHIQUIMATO E DA SUA INIBIÇÃO POR GLIFOSATO.



Fonte: autoria própria.

No ambiente, a via primária de degradação do glifosato está associada a bactérias do solo, em particular *Pseudomonas*, o que resulta na produção do seu principal metabolito, o AMPA, e de ácido glioxílico. Uma via de degradação alternativa e menos comum foi identificada na presença de espécies específicas de bactérias do solo, as quais metabolizam o glifosato em fosfato inorgânico e sarcosina e, posteriormente, convertem a sarcosina em glicina (DICK e QUINN, 1995; BORGGAARD et al., 2008).

Uma vez que, após aplicado, o glifosato pode entrar em contato diretamente no solo, o seu transporte é fortemente influenciado pelas propriedades do mesmo, incluindo a biodiversidade e tipo de cobertura vegetal, a biomassa e atividade microbiana, a mineralogia da fração argila, a matéria orgânica, além de outras características, como temperatura, umidade e aeração (OLIVEIRA Jr e REGITANO, 2019). Por outro lado, o transporte também depende das características físico-químicas do glifosato, dentre as que destacam as salientadas na TABELA 1.3.

TABELA 1.3 - PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO GLIFOSATO.

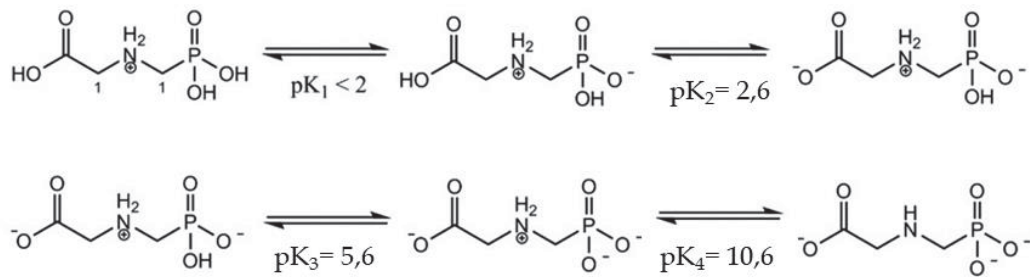
Propriedade	Valor
K_H	$1,41 \times 10^{-5} \text{ Pa m}^3/\text{mol}$ (25°C)
$\log K_{ow}$	(-4,59) – 0,94
$\log K_{oc}$	(-0,43) – 4,38
pK_a	< 2,0; 2,6 ; 5,6 ; 10,6
$t_{1/2}$ solo	20 – 100 dias
$t_{1/2}$ águas superficiais	49 – 70 dias
PV	$2,59 \times 10^{-5}$ – 0,001 Pa
S_w	10000 – 15700 mg L ⁻¹ (25°C)

Fonte: adaptado de Mackay (2006).

Nota: K_H : constante da Lei de Henry, K_{ow} : coeficiente de partição octanol-água, K_{oc} : coeficiente de sorção, pK_a : constante de dissociação ácida, $t_{1/2}$: tempo de meia vida, PV: Pressão de Vapor, S_w : Solubilidade em água.

O glifosato é um composto zwitteriônico, com característica predominante ácida, assim como o AMPA, apresentando 4 valores de pK_a (FIGURA 1.5). Dessa maneira, o pH é o fator determinante no comportamento desses produtos, uma vez que determina a forma iônica predominante na solução do solo. De forma geral, quanto maior o pH, menor a sorção do produto. Além do mais, a substituição de um grupo funcional na estrutura química traz, em paralelo, mudanças na sua solubilidade, volatilidade e forças e mecanismos de sorção, além de mudanças na sua atividade herbicida (OLIVEIRA Jr e REGITANO, 2019).

FIGURA 1.5 – GLIFOSATO E SUAS FORMAS IONIZADAS, COM SUAS RESPECTIVAS CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO (pKa) INDICADAS.



Fonte: adaptado de Pereira et al. (2019 B)

Com base nos valores da constante da Lei de Henry (K_H) e de pressão de vapor (PV), o potencial de volatilização do glifosato pode ser considerado de nível baixo a muito baixo, o que indica que esta é uma das formas menos eficazes de mobilidade deste herbicida. A partir dos valores do coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) e da solubilidade em água (S_w), infere-se que o glifosato é um herbicida hidrofílico de alta solubilidade, o que indica pronta dissolução. Por outro lado, os valores do coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico do solo (K_{oc}) são bastante divergentes (-0,43 e 4,38), principalmente porque este parâmetro é inerente às propriedades do solo. Entretanto, estudos realizados por Sprankle, Meggitt e Penner (1975), Hance (1976), Glass (1987), Roy et al. (1989), Piccolo, Celano e Pietramellara (1992) e Autio et al. (2004) demonstraram uma alta tendência pela adsorção de glifosato no solo, o que implica reduzida mobilidade. A este respeito, Spranke, Meggitt e Penner (1975) observam que a mobilidade do glifosato no solo é muito limitada, sendo afetada pelo pH, teor de fosfato e tipo de solo. Conforme observações de Roy et al. (1989), o glifosato tem um potencial muito limitado de lixiviar verticalmente através da coluna do solo nas condições avaliadas, o que fez com que nenhum resíduo de glifosato ou AMPA tenha sido encontrado em profundidades entre 15-30 cm na coluna de solo.

De acordo com Glass (1987), a adsorção de glifosato se relaciona com processos de troca iônica envolvendo a fração argila, enquanto que Piccolo, Celano e Pietramellara (1992) sugerem que a retenção de glifosato é devida a um mecanismo de troca de ligantes que envolve a fração metal-ácido húmico, neste caso, Fe-HA. Embora o mecanismo de sorção dependa das propriedades do solo, a

baixa mobilidade do glifosato é muito bem documentada, o que sugere pouca disponibilidade para plantas ou outros organismos do solo.

Tendo em vista as características acima expostas, importante questão a ser avaliada é o possível risco de poluição de águas superficiais e subterrâneas pelo glifosato e AMPA. O deslocamento do glifosato e seu metabólito do local de aplicação para águas subterrâneas e superficiais pode, de fato, usar vários caminhos dependendo da configuração do campo (tipo de solo, presença de drenos e/ou descontinuidades como macroporos, coloides de solo, etc.), práticas agrícolas (aplicação, plantio direto) e condições meteorológicas (intensidade e magnitude da chuva).

O escoamento superficial, ou runoff, é o movimento dos pesticidas na superfície do solo, junto com partículas do mesmo, após chuvas intensas. De maneira geral, os pesticidas que apresentam maior persistência e maior sorção às partículas do solo, revelam maior potencial de escoamento superficial. De acordo com o método proposto por Goss (1992), os compostos que mostram alto potencial de transporte associado aos sedimentos são aqueles que apresentam longa persistência ($t_{1/2} \geq 40$ dias) associada à uma sorção ao solo muito alta ($K_{OC} \geq 1000$ L/kg), ou então uma alta sorção ($K_{OC} \geq 500$ L/kg) associada à baixa solubilidade em água ($S_w \leq 0,5$ mg/L) (GOSS, 1992; OLIVEIRA Jr e REGITANO, 2019). Portanto, de acordo com os dados expostos na TABELA 1.3, o glifosato se enquadra na primeira situação, ao apresentar longa persistência e alta sorção ao solo, o que justifica afirmar preliminarmente que este herbicida possui significativa tendência a escoar superficialmente.

A absorção pelas plantas também participa de forma limitada na remoção do total de herbicidas aplicados ao solo. Segundo Shaner (1989), no campo, as plantas podem remover apenas de 2 a 5% do total de herbicida aplicado (SHANER, 1989; OLIVEIRA Jr e REGITANO, 2019).

O transporte por meio de lixiviação leva em consideração as propriedades de persistência ($t_{1/2}$) e sorção ao solo (K_{OC}). Em 1989, Gustafson propôs um índice para classificar pesticidas de acordo com seu potencial de lixiviação, o índice GUS (*Groundwater ubiquity score*) (Eq. 1), que permite a classificação apresentada na TABELA 1.4.

$$GUS = \log t_{1/2} (4 - \log K_{OC})$$

Eq. (1)

Onde: GUS: número empírico adimensional, $t_{1/2}$: persistência (dias), K_{oc} : sorção ao solo (L/ kg).

TABELA 1.4 - CLASSIFICAÇÃO DO POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO CONFORME ÍNDICE GUS.

Índice GUS	Avaliação
< 1,8	Não- lixiviável
$\geq 1,8$ e $\leq 2,8$	Intermediário
> 2,8	Lixiviável

Fonte: adaptado de Gustafson (1989).

Em seu trabalho original, Gustafson avaliou o potencial de lixiviação de 44 pesticidas, porém, o glifosato não consta entre os produtos estudados. Contudo, é fácil obter o índice GUS, uma vez que os valores de $t_{1/2}$ e K_{oc} do glifosato estão disponíveis na literatura e constam da TABELA 1.3. Utilizando os extremos das faixas de $t_{1/2}$ e K_{oc} , tem-se $GUS = 5,76$ para os menores valores, o que acarreta uma classificação do glifosato como lixiviável, e $GUS = -0,76$ para os limites superiores das faixas apresentadas, classificando o herbicida como não lixiviável. As diferenças nas classificações existem em decorrência do comportamento do glifosato no solo, que é influenciado por diversas condições ambientais, como descrito anteriormente.

Em decorrência das características acima descritas, o risco de poluição de águas superficiais e subterrâneas pelo glifosato e AMPA é considerado baixo, uma vez que a lixiviação do glifosato é limitada em solos uniformes e não estruturados com menor proporção de macroporos. Contudo, a ocorrência de chuvas intensas logo após a aplicação do herbicida no plantio é apontada como o fator mais decisivo no transporte do mesmo para corpos hídricos, por meio do escoamento superficial. A ocorrência de glifosato na água de drenagem não significa necessariamente lixiviação para as águas subterrâneas, porque as camadas mais profundas do solo podem sorver e até mesmo degradar o herbicida antes que este atinja a água subterrânea (BORGGAARD et al., 2008; COUPE et al., 2012).

Em contraposição aos argumentos apresentados no parágrafo anterior, existem alguns estudos que relatam presença de glifosato (e AMPA) em águas subterrâneas. Um dos poucos trabalhos relacionados à determinação do glifosato em amostras de águas subterrâneas foi realizado na Espanha, por Sanchis et al. (2012); e os dados apresentados confirmam que, embora tenha baixa mobilidade nos solos, o glifosato é capaz de atingir as águas subterrâneas. Neste estudo, o

glifosato foi encontrado em 41% das amostras analisadas, em concentração média de 200 ng/L, com valores máximos de 2,5 µg/L. Concentrações médias da ordem de 500 ng/L também foram reportadas por Mortl et al. (2013), em trabalho envolvendo a análise de amostras de águas subterrâneas na Hungria.

Um amplo estudo referente a ocorrência ambiental de glifosato e AMPA nos Estados Unidos foi conduzido por Battaglin et al. (2014). Amostras de diversas matrizes foram coletadas em 38 estados, entre 2001 e 2010, sendo que 1.171 amostras foram de água subterrânea. Destas, 68 apresentaram resultados positivos para a presença de glifosato (valor máximo detectado 2,03 µg/L e média dos resultados < 0,02 µg/L) e 168 testaram positivamente para AMPA (valor máximo 4,88 µg/L e média dos resultados < 0,02 µg/L). De acordo com os autores, com fundamento nesses e nos demais resultados apresentados na pesquisa, o glifosato e o AMPA são compostos móveis, que ocorrem amplamente no ambiente e têm fontes agrícolas e urbanas. Também verificaram que não era comum o glifosato ser detectado sem AMPA, enquanto que o AMPA foi detectado sem glifosato em 17,9% do total de amostras de todas as matrizes analisadas.

Amostras de águas subterrâneas de cinco localidades no Canadá foram analisadas por Van Stempvoort et al. (2014), sendo que o glifosato e o AMPA foram detectados em 4 dos locais e em pouco mais de 10% do total de 281 amostras. Segundo os autores, os resultados sugerem que as águas subterrâneas ribeirinhas que contêm glifosato e AMPA podem ser comuns em algumas áreas ao longo dos córregos urbanos e, portanto, podem contribuir para a carga de pesticidas do córrego.

Osten e Dzul-Caamal (2017) conduziram estudos no México referentes à presença de glifosato e AMPA em águas subterrâneas em localidades de agricultura intensiva, totalizando 29 amostras. O glifosato foi detectado em todas as comunidades agrícolas estudadas sendo que a detecção de glifosato nas amostras de águas subterrâneas apresentou variações, que dependiam dos locais de amostragem. A maior concentração obtida foi de 1,41 µg L⁻¹, enquanto o nível mais baixo foi 0,44 µg L⁻¹.

Nesse aspecto, é relevante destacar que, no que concerne à legislação ambiental brasileira, são aceitáveis concentrações de até 65 µg L⁻¹ de glifosato em águas doces superficiais de classe I e II pela Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005), enquanto que a Portaria do Ministério da Saúde n°888 de 2021, determina

para águas utilizadas no abastecimento, o limite aceitável é de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato e AMPA (BRASIL, 2021). Considerando a legislação em outros países, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, por exemplo, estabelece como aceitáveis concentrações de até $700 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato em água de consumo (USEPA, 2022b). Já nas diretrizes da União Europeia são encontrados valores com limite de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para glifosato na água potável (UE, 2020).

Tendo em vista os resultados apresentados nos trabalhos acima mencionados, corrobora-se a conclusão obtida por Sanchis et al. (2012), de que o glifosato é capaz de atingir as águas subterrâneas; o que levanta algumas dúvidas em relação à sua real mobilidade no solo. Em função do anteriormente exposto, faz-se necessária maior investigação acerca da mobilidade do glifosato e do AMPA no solo, enfatizando o estudo de processos associados ao transporte via coloides.

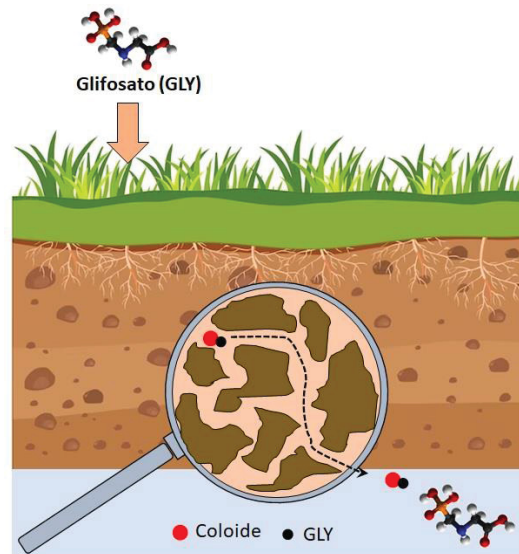
1.2.1 TRANSPORTE DE GLIFOSATO POR COLOIDES DO SOLO

Os coloides do solo compreendem principalmente a fração argila (tamanho de partícula menor que $2 \mu\text{m}$) e silte fino (tamanho de partícula $2 - 10 \mu\text{m}$), com uma grande variedade de formas e tamanhos, incluindo minerais argilosos, óxidos e matéria orgânica (substâncias húmicas) (MOLINA, 2014).

Em meios porosos, como solos e águas subterrâneas, os coloides competem com as fases sólidas e imóveis pela sorção de contaminantes. Enquanto partículas maiores podem ser removidas do sistema através do bloqueio de poros, os coloides podem ser transportados através do solo, facilitando o transporte de metais, poluentes orgânicos e nutrientes. Este transporte facilitado por colóide pode ser importante para aumentar as distâncias percorridas por poluentes e patógenos, em relação àqueles previstos para componentes não coloidais (LEAD e WILKINSON, 2006).

Na FIGURA 1.6 apresenta-se um esquema que representa o transporte de espécies químicas (pequenos círculos pretos) por portadores coloidais (grandes círculos vermelhos), em meios porosos. O veículo coloidal pode ser uma partícula inorgânica, uma macromolécula orgânica, uma entidade biológica (vírus, bactéria, picoplâncton, detritos biológicos), ou um agregado destes.

FIGURA 1.6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO TRANSPORTE DE COMPOSTOS POR PORTADORES COLOIDAIS DO SOLO.



Fonte: autoria própria.

Os coloides são reconhecidamente grandes contribuintes na migração de contaminantes com tendência de permanecer fortemente sorvidos, como é o caso do glifosato. Em pesquisa realizada na China, Zhang et al. (2016) avaliaram a liberação e o transporte de coloides naturais via escoamentos superficiais e subsuperficiais em eventos de resposta a chuva. Os autores observaram que a concentração de coloides no escoamento superficial foi sempre 1 a 2 ordens de grandeza maior do que nos fluxos subsuperficiais. Concluíram também que a dinâmica dos coloides nos fluxos de escoamento superficial e subsuperficial foi regida pela intensidade da precipitação e sua distribuição temporal e que as partículas coloidais com tamanhos menores que 10 μm dominaram o escoamento superficial. De acordo com os autores, esses resultados indicam a necessidade de evitar a aplicação de agroquímicos fortemente susceptíveis à processos de sorção, como o glifosato, imediatamente antes da chuva, pois seu transporte em associação com coloides pode ocorrer rapidamente por longas distâncias, tanto por escoamento superficial quanto subsuperficial.

Em concordância, estudos anteriores demonstraram que o fluxo preferencial e o transporte coloidal representam mecanismos importantes na transferência desse herbicida para corpos hídricos. A contribuição do transporte facilitado por colóide (partículas com diâmetro menor do que 0,24 μm) foi avaliada por de Jonge et al. (2000). Os autores verificaram que o transporte total de glifosato foi na faixa de <1 a

27% para o solo argilo-arenoso e de <1 a 52% para o solo arenoso, dependendo do tratamento do solo. Concluíram ainda que o risco de lixiviação do glifosato a partir dos solos está limitado às condições de fluxo nos macroporos que ocorre logo após a sua aplicação.

Resultados obtidos por Gjettermann et al. (2009) demonstraram que as condições estruturais podem ser muito importantes para o modo de transporte do glifosato, sendo que a maior parte do glifosato lixiviado (em média 68%) estava ligada a partículas menores que 20 nm. Kjaer et al. (2011) observaram que o transporte facilitado por partículas menores que 0,24 µm foi responsável por 13–16% da lixiviação do glifosato, sendo que este foi transportado apenas verticalmente em solos com macroporos. O transporte de glifosato coloidal e AMPA em solos argilosos estruturados com macroporos também foi demonstrado por Borgaard (2011) em vários estudos lisimétricos e em ensaios de campo; o autor concluiu que a lixiviação é aumentada por fortes chuvas logo após a aplicação do glifosato.

Conforme Daouk et al. (2013), a transferência do glifosato dos campos para a superfície adjacente ocorre principalmente por escoamento superficial, em estado dissolvido ou ligado a pequenos coloides. Lupi et al. (2015), destaca que o transporte vertical de glifosato também pode estar associado às partículas coloidais.

Em função dos antecedentes apresentados, considera-se de grande relevância avaliar a mobilidade do glifosato em solos característicos da região sul do país, enfatizando-se aspectos relacionados ao transporte facilitado por coloides.

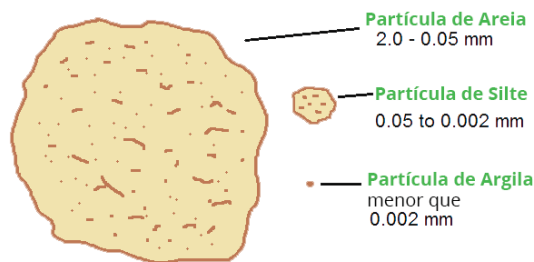
1.3 SOLOS

Os solos são misturas heterogêneas de ar, água, sólidos inorgânicos (como os argilominerais) e orgânicos (ácidos húmicos, fúlvicos e humina) e microrganismos (de natureza vegetal e animal) (SPARKS, 2003). A formação do solo se dá a partir de material original (resíduo ou sedimentos) sob uma variedade de influências locais - relevo, clima e comunidade biológica - por um período de séculos. Assim, não é de surpreender que a composição do solo seja amplamente herdada do material original (BLEAM, 2017).

Apresentam importantes propriedades físicas, como a distribuição de tamanho e o arranjo de partículas em agregados, constituindo assim a textura e a estrutura do solo, respectivamente. Podem apresentar caráter coloidal, compreendendo

principalmente a fração argila do solo - isto é, a fração com tamanho de partícula menor que 2 μm - e também a fração de silte fino, 2 - 10 μm . Uma representação esquemática das frações que compõe o solo, de acordo com a granulometria, pode ser observada na FIGURA 1.7. Há uma grande variedade de formas e tamanhos e os principais componentes são minerais argilosos, óxidos e matéria orgânica (MOLINA, 2014).

FIGURA 1.7 - GRANULOMETRIA DO SOLO.



Fonte: centralflorestal.com.br

Além do exposto, existem outras características importantes no solo, como diâmetro e espessura dos poros, ou a proporção entre ar e água nos poros. Essa porosidade é responsável por um conjunto de fenômenos e desenvolve uma série de mecanismos de importância na física de solos, tais como retenção e fluxo de água e de ar. Assim sendo, pode-se considerar que o solo atua como um filtro, com capacidade de imobilização de grande parte das impurezas depositadas (REINERT e REICHERT, 2006; MARQUES, 2012).

No que concerne à química do solo, o entendimento em termos de disponibilidade vegetal e biológica, de constituintes inorgânicos e orgânicos, e em termos de interações e reações ambientais, aumentou muito nas últimas três décadas, conforme descrito por Conklin Jr (2014). Os constituintes inorgânicos do solo são bem conhecidos e facilmente analisados e serão abordados adiante. Quanto aos constituintes orgânicos do solo, muitos são conhecidos; contudo, ainda há muito a aprender sobre sua ocorrência e reatividade (CONKLIN Jr, 2014).

A matéria orgânica do solo pode ser definida como a soma de todo material orgânico biologicamente derivado, natural e termicamente alterado encontrado no solo ou na superfície do solo, independentemente de sua origem ou estágio de decomposição e se está vivo ou morto, mas excluindo a parte aérea de plantas

vivas. A maior fração da matéria orgânica do solo (até 80%) é constituída por substâncias húmicas, um conjunto de substâncias refratárias, de massa relativamente alta, de cor molecular escura, formadas a partir dos restos de plantas e outros organismos biológicos pela degradação e reações de síntese secundária. Não são compostos químicos bem definidos, descritos por uma estrutura química comum, mas uma coleção quimicamente heterogênea de compostos. Consistem em carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, fósforo e enxofre. Esses coloides naturais da matéria orgânica comportam-se como partículas permeáveis, permitindo que pequenos íons e moléculas penetrem e se liguem a sítios internos, o que constitui, de certa forma, absorção. O material não-húmico é constituído por proteínas, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos graxos e outros compostos orgânicos de características físicas e químicas bem definidas (JONES e BRYAN, 1998; MOLINA, 2014).

Em decorrência dessa natureza heterogênea dos constituintes do solo e seus agregados coloidais, existem inúmeros locais de ligação em potencial para uma ampla gama de materiais de diversas características químicas. Podem ocorrer diversos tipos de interações com outros componentes do solo, como partículas de argila, bem como podem ocorrer ligações com íons metálicos de rochas e minerais dissolvidos, poluentes provenientes de atividades antropogênicas e agroquímicos utilizados para fins de aumento de produtividade agrícola. Para melhor compreensão dessas possíveis interações, faz-se necessário o conhecimento de algumas características, conceitos e definições do solo e seus componentes; que serão abordados na sequência.

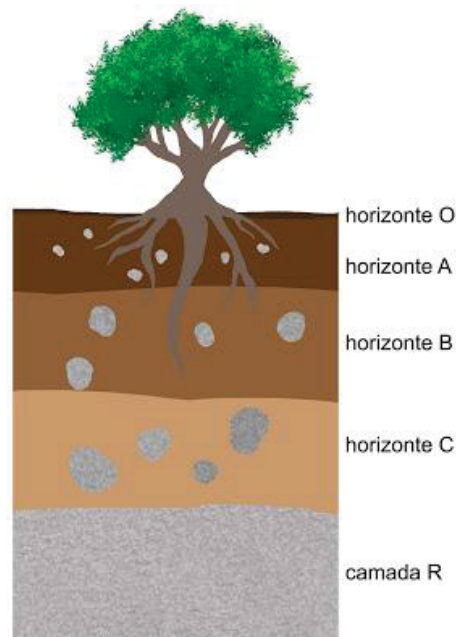
1.3.1 PERFIL E HORIZONTES DO SOLO

A unidade básica de estudo do solo denomina-se “perfil do solo”: é uma seção vertical que inicia na superfície do solo e termina na rocha, podendo ser constituído por um ou mais horizontes (LIMA e MELO, 2007). Por horizonte do solo deve-se entender uma seção de constituição mineral ou orgânica, à superfície do terreno ou aproximadamente paralela a esta, parcialmente exposta no perfil e dotada de propriedades geradas por processos formadores do solo que lhe confere características de inter-relacionamento com outros horizontes componentes do perfil, dos quais se diferencia em virtude de diversidade de propriedades, resultantes da

ação da pedogênese (IBGE, 2007). Para a designação dos horizontes e camadas do solo, usam-se letras maiúsculas, minúsculas e números arábicos. As letras minúsculas são usadas como sufixos para qualificar distinções específicas dos horizontes ou camadas principais, enquanto as maiúsculas são usadas para designar horizontes ou camadas principais, horizontes transicionais ou combinações destes. Sufixos numéricos são usados para subdivisão de horizontes principais em profundidade.

Na FIGURA 1.8 são apresentados alguns exemplos de horizontes principais em perfis de solos. É importante ressaltar que existem outros tipos e sequências de horizontes, até mesmo transições e combinações dos mesmos, que não foram aqui explorados por não se tratar do objetivo do trabalho.

FIGURA 1.8 - EXEMPLOS DE ALGUMAS SEQUÊNCIAS DE HORIZONTES PRINCIPAIS EM PERFIS DE SOLOS.



Fonte: sogeografia.com.br

O QUADRO 1.1 contém as definições dos horizontes acima mencionados, de acordo com o Manual técnico de pedologia (IBGE, 2007).

QUADRO 1.1 - DEFINIÇÕES DOS HORIZONTES DO SOLO.

Horizonte	Descrição
O	Horizonte ou camada superficial de cobertura, de constituição orgânica, sobreposto a alguns solos minerais, podendo estar ocasionalmente saturado com água.
A	Horizonte mineral, superficial ou em sequência a horizonte ou camada O, de concentração de matéria orgânica decomposta e perda ou decomposição principalmente de componentes minerais. (Fe, Al e argila).
B	Horizonte subsuperficial de acumulação de argila, Fe, Al, Si, húmus, CaCO ₃ , CaSO ₄ , ou de perda de CaCO ₃ , ou de acumulação de sesquióxidos; ou com bom desenvolvimento estrutural.
C	Horizonte ou camada mineral de material inconsolidado sob o solum, relativamente pouco afetado por processos pedogenéticos, a partir do qual o solum pode ou não ter se formado, sem ou com pouca expressão de propriedades identificadoras de qualquer outro horizonte principal.
R	Camada mineral de material consolidado, que constitui substrato rochoso contínuo ou praticamente contínuo, a não ser pelas poucas e estreitas fendas que pode apresentar.

Nota: Solum- Horizontes superiores de mais intensa alteração pedogenética

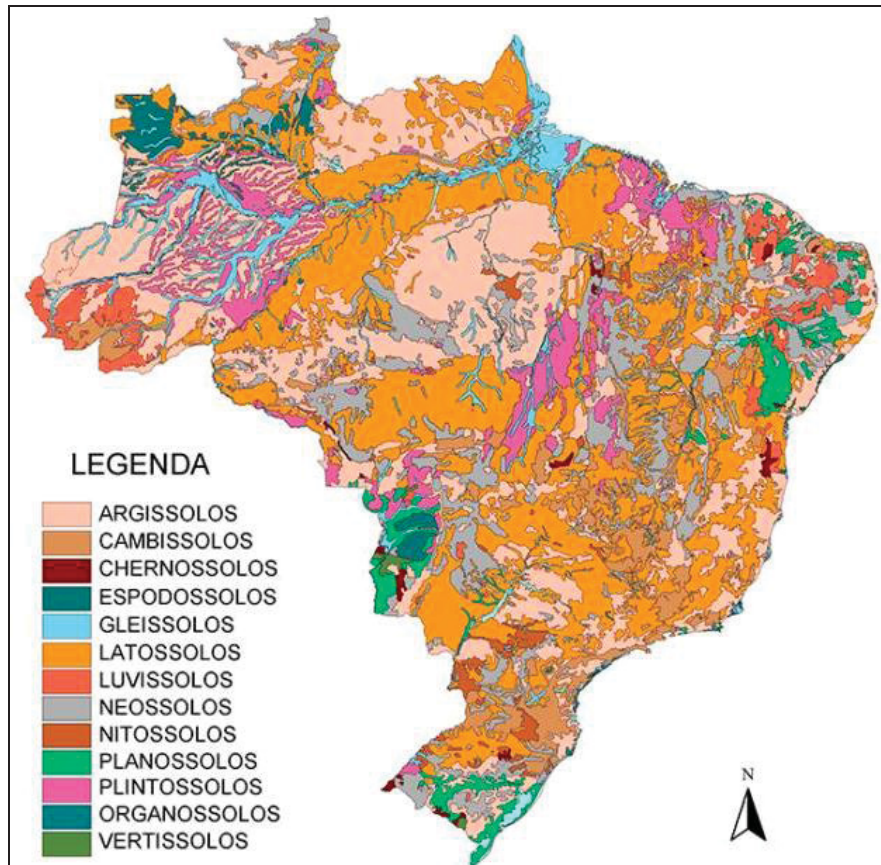
Fonte: adaptado de Manual técnico de pedologia - 2ª edição- IBGE

1.3.2 SOLOS BRASILEIROS

Os solos brasileiros são classificados pelo Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SiBCS); sendo agrupados em categorias de acordo com as propriedades resultantes dos seus processos de gênese (ou seja, como foram formados). Este sistema é dividido em 13 ordens: Argissolos, Cambissolos, Chernossolos, Espodossolos, Gleissolos, Latossolos, Luvisolos, Neossolos, Nitossolos, Planossolos, Plintossolos, Organossolos e Vertissolos. As características herdadas por cada uma dessas ordens estão intimamente ligadas à diversos fatores como: material de origem, clima, relevo, organismos vivos e tempo cronológico. O mapa

simplificado com os principais tipos de solo brasileiros pode ser observado na FIGURA 1.9.

FIGURA 1.9 - MAPA SIMPLIFICADO DOS SOLOS DO BRASIL.



Fonte: embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2062813/solo-brasileiro-agora-tem-mapeamento-digital
 acesso em: 31 mar 2020.

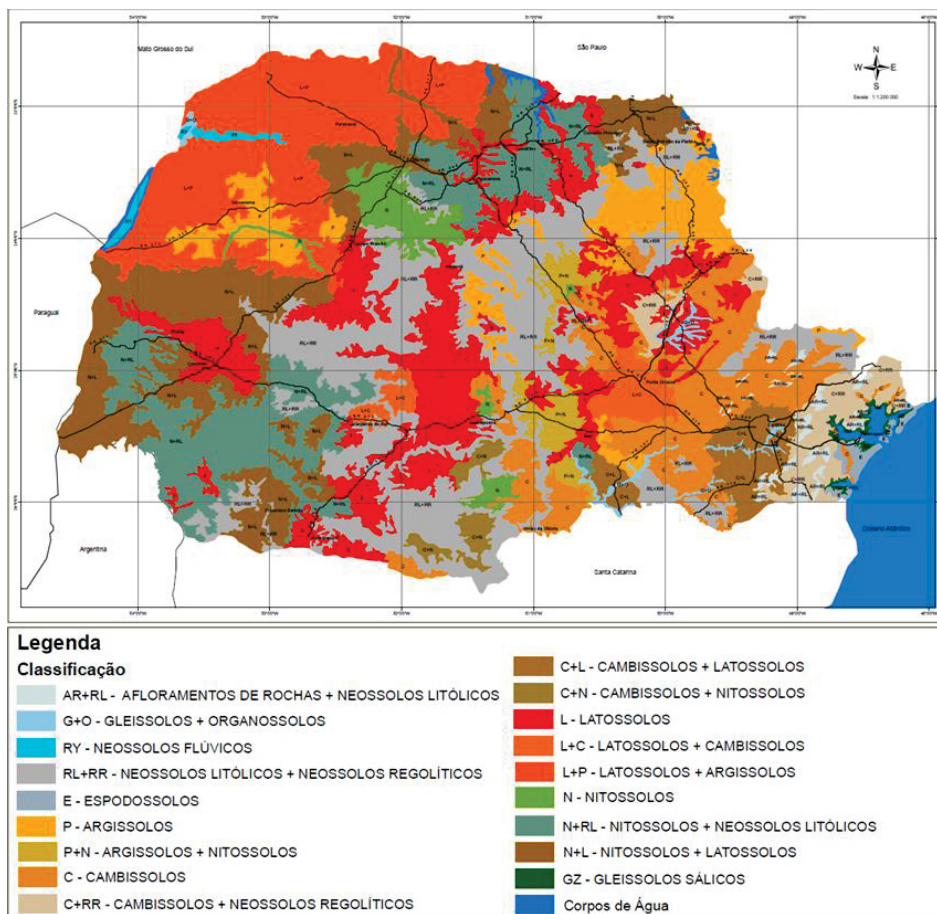
De acordo com Santos et al. (2011), as classes que possuem maior ocorrência no Brasil são os Latossolos e Argissolos, com cobertura de 31,6% e 26,9% da área do país, respectivamente. Esse predomínio de classes é refletido no estado do Paraná (FIGURA 1.10), onde 31% do território estadual é classificado como Latossolo e 15,5% como Argissolo. Ainda, no Estado paranaense, cerca de 11% do território é classificado como Cambissolo (LIMA, LIMA e MELO, 2012).

O conceito das classes argissólicas, latossólicas, e cambissólicas, é apresentado de maneira técnica pelo SiBCS e didaticamente resumido por Lima; Lima e Melo (2012): Os Argissolos apresentam acúmulo de argila no horizonte B, ou seja, o horizonte mais superficial do solo (horizonte A) possui mais areia que o horizonte subsuperficial (horizonte B). Além disso, apresentam reduzida capacidade

de reter nutrientes para as plantas no horizonte A, sendo quimicamente pobres. Os Latossolos são solos profundos, bastante intemperizados (velhos e alterados em relação à rocha) e geralmente de baixa fertilidade. Ocupam, normalmente, os topos de paisagens, em relevos mais planos. De maneira geral, são muito porosos, permeáveis, com boa drenagem (não tem excesso de água) e são muito profundos (mais de 2 metros de espessura). Essas características fazem com que sejam os mais utilizados na produção rural; sendo sua baixa fertilidade contornada por práticas de adubação e correção do solo, tornando-os muito produtivos. Já os Cambissolos são solos geralmente pouco espessos e que apresentam horizonte B incipiente (ainda em estágio inicial de formação). Quando férteis são intensamente usados, apesar do relevo mais acidentado.

Tendo em vista o anteriormente exposto, e buscando avaliar a interação do glifosato com solos agricultáveis, neste trabalho dar-se-á destaque às classes de Latossolo e Cambissolo.

FIGURA 1.10 - MAPA SIMPLIFICADO DOS SOLOS DO ESTADO DO PARANÁ.



Fonte: SBCS – NEPAR (2012).

1.3.2.1 COMPOSIÇÃO ARGILOMINERAL DAS PRINCIPAIS CLASSES DE SOLOS BRASILEIROS

Diversos são os minerais que podem compor as diferentes classes de solos. A alteração, nucleação e crescimento dessas fases minerais é altamente afetada por uma série de fatores denominados intemperismo químico; sendo que os minerais afetados por esse processo são distinguidos em minerais primários e secundários. Os minerais primários são de origem magmática, hidrotermal e metamórfica. Geralmente ocorrem nas rochas e nas frações areia e silte do solo. Já os minerais secundários, são resultado da intemperização de minerais primários ou mesmo de outros minerais secundários, predominando na fração argila dos solos (por esse motivo, são designados como argilominerais) (KÄMPF, CURI e MARQUES, 2019).

Tendo em vista que os coloides do solo (objeto de estudo deste trabalho) compreendem principalmente a fração argila do solo - isto é, a fração com tamanho de partícula menor que 2 μm - faz-se necessária a compreensão dos minerais secundários que constituem essa fração.

A fração argila do solo é composta comumente por três a cinco minerais dominantes. Solos velhos, como os principais tipos de solo do Brasil, altamente intemperizados, apresentam em abundância minerais relativamente resistentes ao intemperismo. Note-se que, no contexto de intemperização, a idade do solo não está relacionada com idade temporal, e sim com a quantidade de água que lixiviou através do perfil do solo (KÄMPF, CURI e MARQUES, 2019).

De acordo com escala proposta por Jackson (1958), os minerais com maior resistência à intemperização e, portanto, mais comuns em solos altamente intemperizados, são: caulinita, haloisita, gibbsita, óxidos de ferro e óxidos de titânio. Dentre eles, os mais comuns em ambientes de solos brasileiros são a caulinita, a gibbsita e os óxidos de ferro (hematita e goethita); justificando o porquê da escolha destes minerais para o desenvolvimento desse estudo.

1.3.2.1.1. ÓXIDOS DE FERRO

Originalmente, o ferro encontra-se na forma de Fe^{2+} na estrutura de minerais primários, então é oxidado a Fe^{3+} , antes ou depois de sua liberação do mineral fonte pela intemperização, e precipita como óxidos e oxihidróxidos de Fe^{3+} . Esses

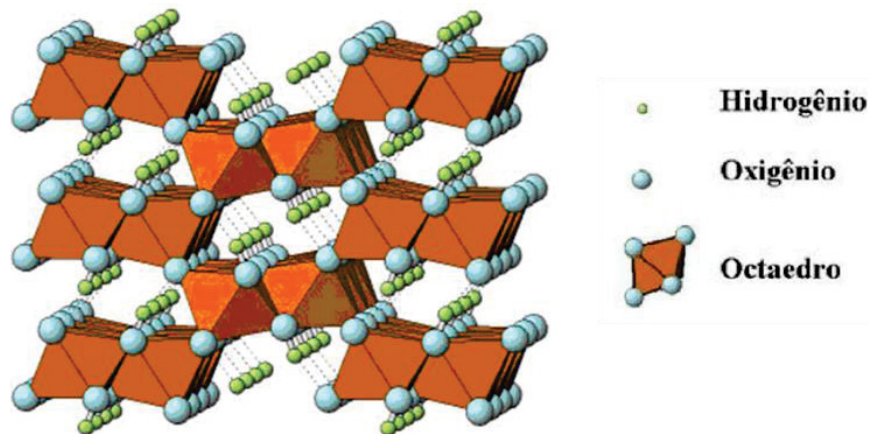
compostos são tratados coletivamente pelo termo geral “óxidos” de ferro e estão presentes em quase todos os solos, representados principalmente por goethita e hematita (KÄMPF e CURI, 2000; KÄMPF, CURI e MARQUES, 2019). Os óxidos de Fe têm como estrutura básica um octaedro, no qual cada átomo de Fe (2+ ou 3+) é rodeado por seis O^{2-} [$(FeO_6)^{9-}$ ou $^{10-}$] ou por seis OH^- [$Fe(OH)_6^{3-}$ ou $^{4-}$]. Suas superfícies apresentam sítios com cargas elétricas que favorecem a sorção de cátions, ânions e outros materiais em solução. O caráter anfótero dos grupos superficiais de óxidos de Fe torna-os capazes de agir ou como ácidos ou como bases, de acordo com as condições químicas do meio, especialmente o pH (COSTA e BIGHAM, 2019).

O ponto de carga zero dos óxidos de ferro, de acordo com Schwertmann e Taylor (1989), ocorre em valores de pH que variam de 7 a 9. Assim sendo, nas condições prevalentes na maioria dos solos ($5,0 < pH < 7,0$), os óxidos de Fe devem apresentar carga superficial positiva e, conseqüentemente, elevada capacidade de troca aniônica (CTA). Por este motivo, a capacidade de troca catiônica (CTC) é muito baixa, praticamente nula (COSTA e BIGHAM, 2019). No que diz respeito à área superficial específica (ASE), dentre os óxidos de ferro, os valores variam enormemente. Conforme Cornell e Schwertmann (1996), valores de ASE para óxidos de ferro sintéticos variam de 2 a $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para hematita, 8 a $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para goethita e 100 a $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para ferrihidrita.

A goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é o óxido de ferro mais comum e frequente nos solos. Sua formação é favorecida em ambientes mais úmidos, com teores relativamente elevados de matéria orgânica; pH mais baixo; baixo teor de Fe na rocha original; vegetação nativa de cerrado, floresta ou caatinga, terrenos côncavos (favorecendo maior residência da água e taxa mais baixa de liberação de Fe), além de longo tempo de exposição dos minerais com Fe na sua estrutura aos agentes bioclimáticos. Esse mineral apresenta cor amarelada a marrom (KÄMPF e CURI, 2000; COSTA e BIGHAM, 2019; KÄMPF, CURI e MARQUES, 2019).

Tem estrutura do tipo empacotamento hexagonal compacto e, diferentemente da hematita, não há compartilhamento de faces entre octaedros vizinhos; pertence ao sistema cristalino ortorrômbico. Um modelo estrutural desse mineral pode ser observado na FIGURA 1.11.

FIGURA 1.11 – MODELO ESTRUTURAL DA GOETHITA.

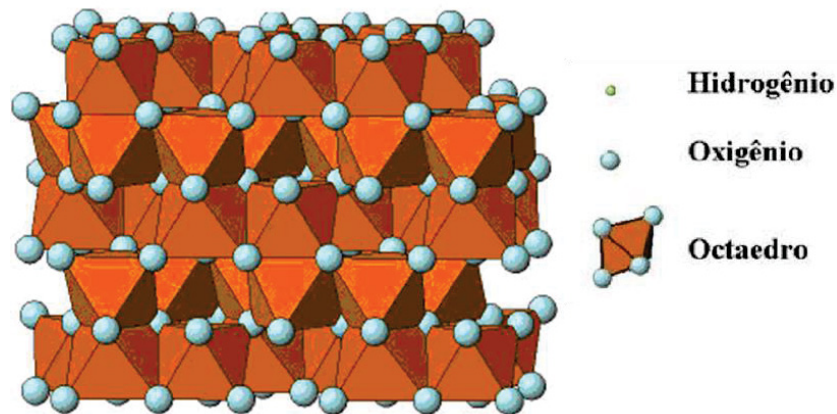


Fonte: adaptado de Costa e Bigham (2019).

Para a formação da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), faz-se necessária a ocorrência de um precursor denominado ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). A fim de originar esta, e sua consequente transformação em hematita, requerem-se ambientes mais secos, com baixa concentração de matéria orgânica; clima com temperaturas mais elevadas; pH próximo de 7; alto teor de ferro na rocha original; vegetação nativa de cerrado, floresta ou caatinga; relevo suavizado resultando elevada taxa de liberação de Fe e longo tempo de intemperismo de minerais com Fe na sua estrutura. A coloração da hematita altera com o tamanho de partículas, variando de um vermelho vívido, para violeta e cinza, de acordo com o aumento no tamanho dos cristalitos de microscópicos a cristais visíveis a olho nu (KÄMPF e CURI, 2000; COSTA e BIGHAM, 2019; KÄMPF, CURI e MARQUES, 2019).

No que diz respeito à estrutura, a hematita apresenta estrutura do tipo empacotamento hexagonal compacto (EHC) representada por um arranjo compacto de 18 átomos de O associados ao longo das faces, com íons Fe^{3+} ocupando 2/3 dos sítios octaedrais (estrutura dioctaedral), conforme FIGURA 1.12. Cada octaedro FeO_6 compartilha suas arestas com outros três octaedros, no mesmo plano, e uma face é comum com um octaedro no plano adjacente.

FIGURA 1.12 – MODELO ESTRUTURAL DA HEMATITA.



Fonte: adaptado de Costa e Bigham (2019).

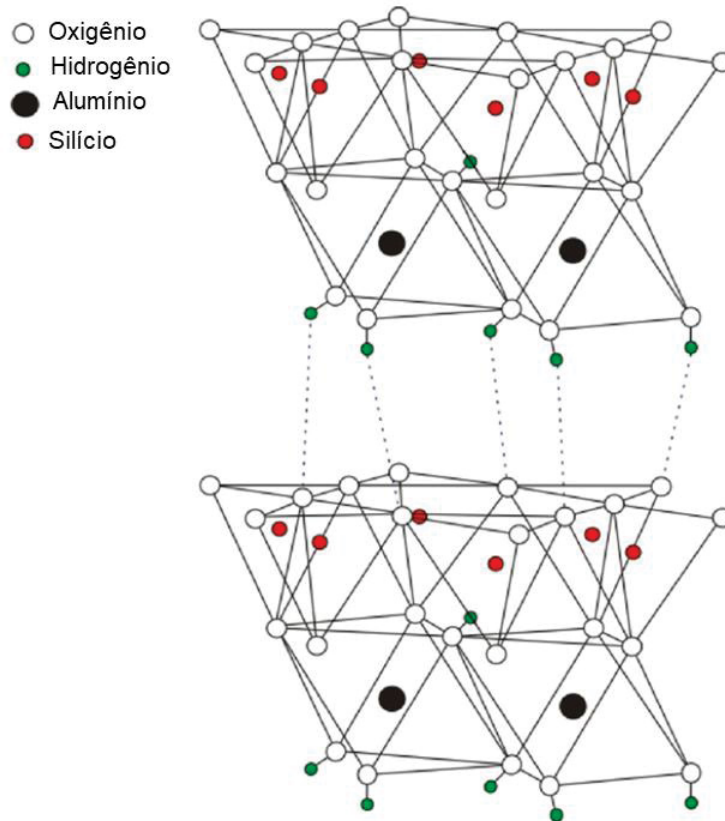
A ferrihidrita, por sua vez, apresenta indefinições em sua estrutura, mas presume-se que essa poderia estar associada à da hematita. Contudo, diferenças entre essas estruturas ainda não foram completamente esclarecidas (COSTA e BIGHAM, 2019).

1.3.2.1.2. CAULINITA

A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é o argilomineral mais abundante e comum em solos brasileiros, ocorrendo praticamente em todas as classes de solos, sendo abundante em Latossolos, Nitossolos, Argissolos, Plintossolos e Cambissolos. Isso ocorre porque o processo de dessilicação parcial (que transcorre predominantemente nas regiões de clima quente e úmido), favorece a formação e estabilização desse mineral. Outras condições que favorecem sua formação são os diversos materiais de origem; vegetação nativa variável; relevo que propicie remoção parcial de cátions básicos e de sílica, e tempo mediano de intemperismo de diversos minerais (KÄMPF e CURI, 2003; KÄMPF, CURI e MARQUES, 2019).

Apresenta estrutura do tipo 1:1, sendo formada por uma folha tetraédrica de Si coordenado por átomos de oxigênio, e uma folha octaédrica, constituída de Al coordenado a átomos oxigênio e grupamentos OH, representado na FIGURA 1.13.

FIGURA 1.13 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA CAULINITA.



Fonte: Adaptado de Cheng et al. (2012).

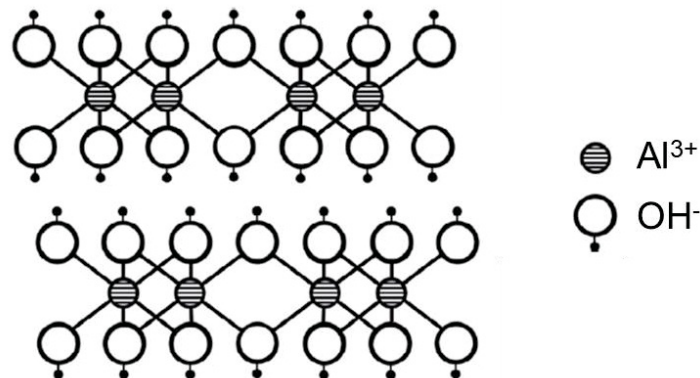
Como consequência de sua estrutura, a capacidade de troca de cátions (CTC) da caulinita decorre de cargas dependentes de pH que surgem nas hidroxilas ao longo das bordas do mineral. Dependendo da concentração de H^+ ou OH^- da solução do solo, as hidroxilas superficiais podem ser protonadas, originando cargas positivas que se refletem na capacidade de troca aniônica (CTA), ou desprotonadas, originando cargas negativas (CTC) (MELO e WYPYCH, 2019). De acordo com Grim (1968), a CTC da caulinita varia de 30 a 150 $mmol\cdot kg^{-1}$. A caulinita também se destaca na adsorção de cátions, característica decorrente do baixo valor de ponto de carga zero (PCZ). Sua área superficial específica varia de 10 a 20 $m^2\ g^{-1}$ (MELO e WYPYCH, 2019).

1.3.2.1.3. GIBBSITA

Forma-se a partir da dissolução de qualquer aluminossilicato em ambiente de forte intemperização (alta pluviosidade e fluxo livre da água), com intensa lixiviação de Si (dessilicação extrema). Sua ocorrência é favorecida em condições de clima quente e úmido; vegetação nativa de cerrado ou floresta; relevo suavizado; materiais de origem bastante envelhecidos e alterados, resultando Argissolos, além de longo tempo de exposição do material do solo aos agentes bioclimáticos (KÄMPF, CURI e MARQUES, 2019).

A estrutura cristalina da gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (FIGURA 1.14) consiste em planos atômicos compostos por ânions oxigênio (O^{2-}) em um arranjo compactado, sendo que um plano de cátions (alternam-se cátions H^+ com cátions Al^{3+}) encontra-se entre os planos compostos por oxigênio. Cada Al^{3+} está coordenado a seis OH, e cada OH está unido a dois Al^{3+} , dessa forma, os íons Al ocupam 2/3 dos sítios octaédricos formados (BLEAM, 2017; KÄMPF, CURI e MARQUES, 2019).

FIGURA 1.14 - ESTRUTURA CRISTALINA IDEAL DA GIBBSITA, MOSTRANDO COORDENAÇÃO OCTAÉDRICA DE Al^{3+} E ÍONS HIDRÓXIDO.



Fonte: adaptado de Bleam (2017).

De maneira geral, os óxidos de alumínio apresentam elevada área superficial específica (100 a 200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), pH_{PCZ} aproximadamente entre 9,5 e 10 e carga superficial variável (GOLDBERG, DAVIS e HEM, 1996). De acordo com análise de Rajj e Peech (1972), a CTC e a CTA da gibbsita em um Latossolo oxidico foram estimadas, respectivamente, em ~ 10 e $\sim 30 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

1.4 FENÔMENOS INTERFACIAIS

1.4.1 ADSORÇÃO

A adsorção é essencialmente um processo de superfície que envolve a transferência de moléculas (adsorvato) do *bulk* do fluido (líquido ou gasoso) à superfície de um meio sólido (adsorvente), em razão de forças físicas (fisissorção) ou ligações químicas (quimissorção) (QI et al., 2017; PRASAD E SRIVASTAVA, 2009; NOURI et al., 2007; SIMS et al., 2019; AL-GHOUTI E DA'ANA, 2020).

A fisissorção ocorre devido a interações eletrostáticas fracas, incluindo forças de London, forças dipolo-dipolo e interações de van der Waals. Por outro lado, a quimissorção ocorre quando a ligação covalente se forma entre o adsorvato e o adsorvente, seja por compartilhamento ou transferência de elétrons. Na quimissorção, forma-se uma monocamada de adsorvato no adsorvente, enquanto na fisissorção ocorre a formação de multicamada de adsorvato no adsorvente (SINGH e KAUSHAL, 2017).

As interações que mais ocorrem entre os solutos e a fase sólida do solo são as eletrostáticas, as quais são dependentes da carga da superfície dos colóides (ALLEONI et al., 2019). Essa investigação pode se dar por meio da isoterma de adsorção, a qual descreve o desempenho de equilíbrio dos adsorventes quando a temperatura é constante. Esse estudo envolve diversos parâmetros e depende das espécies do adsorvato e do adsorvente, além de várias propriedades físicas da solução, incluindo pH, força iônica e temperatura (YAN et al., 2017). É importante destacar que em ambientes naturais, devido à presença de mistura de substâncias, a associação sorvato-sorvente é regida por uma combinação de interações.

1.4.1.1 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

De maneira usual, a previsão do comportamento geral de adsorção pode ser feita modelando os dados isotérmicos por análise linear como uma abordagem matemática alternativa. Apesar de pesquisadores concluírem que a estimativa de parâmetros por análise linear é mais fácil, verificou-se que existe uma discrepância entre os dados experimentais e as previsões teóricas. Em consequência do viés inerente criado pela linearização, várias funções de erro foram usadas para resolver

esse déficit. Concomitante com a evolução da tecnologia computacional, o uso de modelagem isotérmica não linear tem sido amplamente utilizado (CHEN, 2015; AYAWEI, EBELEGI e WANKASI, 2017). Diante do exposto, optou-se por utilizar modelagem não linear no presente trabalho de pesquisa.

1.4.1.1.1. LANGMUIR

De acordo com a teoria de Langmuir, o processo de adsorção em uma superfície sólida é baseado em um princípio cinético no qual há um bombardeamento contínuo de moléculas na superfície, com consequente dessorção das moléculas previamente adsorvidas, acarretando uma taxa de acumulação zero na superfície (LANGMUIR, 1916). Em outras palavras, as taxas de adsorção e dessorção devem ser iguais, sendo a adsorção proporcional à fração da superfície do adsorvente que está disponível e a dessorção à fração da superfície do adsorvente que é recoberta. A isoterma de Langmuir se fundamenta na proposta da adsorção aplicada a superfícies homogêneas, alicerçada na ideia de que cada sítio ativo acomoda apenas uma unidade adsorvida (FIGURA 1.15), formação de uma camada monomolecular, e que a energia é distribuída igualmente para todos os sítios (MORAIS, 2014).

A forma não linearizada da equação desse modelo isotérmico é apresentada na Equação 2:

$$N = \frac{NmK_L C}{1 + K_L C} \quad \text{Eq (2)}$$

Onde: N é a massa do elemento adsorvido por unidade de massa da fase sólida adsorvente (mg g^{-1}); N_m (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção máxima; K_L é a constante relacionada com a afinidade do adsorvente pelo adsorvato e C é a concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mg L^{-1}).

O diferencial do modelo de Langmuir, se o ajuste dos dados for satisfatório, é a possibilidade de obtenção da adsorção máxima e da constante de afinidade.

1.4.1.1.2. FREUNDLICH

O modelo isotérmico de Freundlich segue a teoria de aproximação homotática proposta por Ross e Olivier (1964). Ele divide a superfície heterogênea do

adsorvente em pequenos pontos homogêneos, nos quais a distribuição de energia dos sítios de adsorção é conhecida.

Este modelo isotérmico descreve o processo de adsorção reversível e não ideal, e aponta que o calor de adsorção e as afinidades não precisam ser uniformemente distribuídos na superfície heterogênea (ADAMSON E GAST, 1997). Além disso, propõe que a quantidade de soluto adsorvida corresponde a somatória da adsorção em cada sítio. Primeiro, os sítios de ligação mais fortes serão ocupados e então ocorrerá um declínio exponencial na energia de adsorção ao completar o processo de adsorção, levando a formação de multicamadas (FIGURA 1.15) (ZELDOWITSCH, 1934).

A forma não linearizada da equação desse modelo isotérmico é apresentada na Equação 3 e seus parâmetros podem ser encontrados quando q_t é plotado vs C , resultando $1/n$ como inclinação (*slope*) e K_F como intercepto (AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020).

$$q_t = K_F \cdot C^{1/n} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde: q_t é a quantidade de composto adsorvida (mg g^{-1}), K_F é a capacidade de adsorção do adsorvente, n é a afinidade dos sítios de adsorção (intensidade de adsorção) e C é a concentração.

Ambos parâmetros, K_F e n , são dependentes da temperatura, sendo $1/n$ a intensidade da adsorção ou heterogeneidade de superfície, indicando a distribuição relativa de energia e a heterogeneidade dos sítios de adsorvato. Quando $1/n$ é maior que zero ($0 < (1/n) < 1$) a adsorção é favorável, quando $1/n$ é maior que 1, o processo de adsorção é desfavorável, e é irreversível quando $1/n = 1$. A irreversibilidade da isoterma pode ser atribuída ao fato de que a pressão ou concentração deve diminuir extremamente para um valor baixo antes da dessorção das moléculas de adsorvato da superfície (AYAWEI et al., 2017; CHEN, 2015; DO, 1998).

1.4.1.1.3. MODELO COMBINADO LANGMUIR-FREUNDLICH

De maneira similar, a isoterma de Langmuir-Freundlich, também conhecida por Sips, inclui o conhecimento de superfícies heterogêneas de adsorção,

descrevendo a distribuição da energia de adsorção na superfície heterogênea do adsorvente (KOBLE E CORRIGAN, 1952).

Em baixas concentrações de adsorvato este modelo tende a comportar-se como o modelo de isoterma de Freundlich. Em contrapartida, quando se tem altas concentrações de adsorvato ele se procede como a isoterma de Langmuir. A isoterma de Langmuir-Freundlich (Equação 4) pode ser expressa da seguinte forma:

$$qt = \frac{Nm.K_{LF}.C^n}{(1+K_{LF}.C^n)} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde: qt é a quantidade de analito adsorvida (mg g^{-1}), N_m é a capacidade máxima de adsorção prevista, K_{LF} é a constante de Langmuir-Freundlich, n é a constante de heterogeneidade e C é a concentração de equilíbrio.

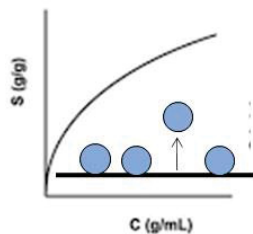
FIGURA 1.15 – REPRESENTAÇÃO DOS MODELOS DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR E FREUNDLICH.

Irving Langmuir
(1881-1957)



<https://fineartamerica.com/featured/irving-langmuir-american-chemist-humanities-and-social-sciences-librarynew-york-public-library.html>

- Sítios de adsorção homogêneos
- Formação de monocamada
- Equilíbrio dinâmico
- Sem interações moleculares

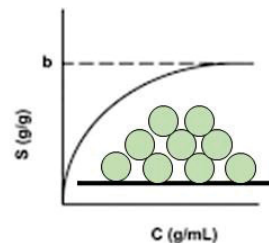


Herbert M. F. Freundlich
(1880-1941)



<https://www.spektrum.de/lexikon/biologie/freundlich-herbert-max-finlay/25671>

- Sítios de adsorção heterogêneos
- Formação de multi-camadas
- Com interações moleculares

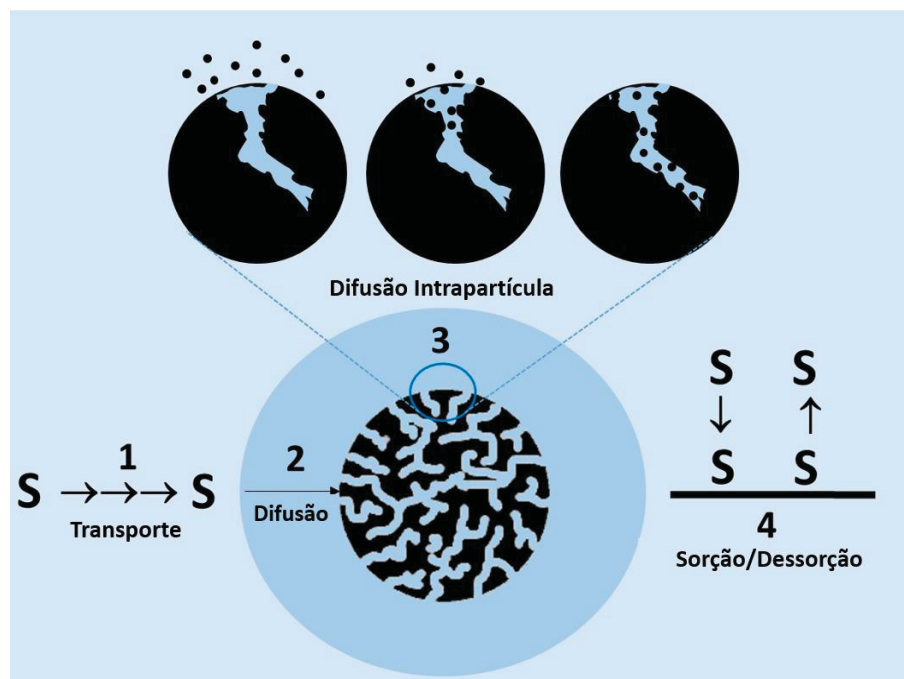


Fonte: autoria própria.

1.4.1.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

De acordo com o Ho et al. (2000), do ponto de vista cinético, o processo de sorção pode ser descrito pelas seguintes etapas consecutivas: (1) transporte do soluto no volume da solução; (2) difusão do soluto através do chamado filme líquido que envolve as partículas sorventes; (3) difusão de partículas no líquido contido nos poros e no sorbato ao longo das paredes dos poros (difusão intrapartícula); (4) adsorção e dessorção de moléculas de soluto na/da superfície sorvente. Uma representação esquemática desse processo pode ser observada na FIGURA 1.16. Qualquer uma das quatro etapas anteriores ou qualquer combinação das etapas pode ser o fator de controle da taxa de sorção.

FIGURA 1.16 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS QUATRO ETAPAS DO PROCESSO DE SORÇÃO, CONFORME HO ET AL. (2000), ONDE S É O SOLUTO.



Fonte: autoria própria.

A fim de determinar a contribuição das etapas, vários modelos cinéticos foram comparados para prever o comportamento dos dados experimentais. Os mais utilizados são aqueles que assumem que a etapa (4) contribui significativamente na cinética de um processo. Essa etapa é referida como a “reação de superfície”, embora não necessariamente implique a ocorrência de uma reação química real, envolvendo a formação de ligações químicas. Interações de natureza física (forças

de van der Waals, por exemplo) também podem desempenhar um papel fundamental no processo de sorção. A suposição crucial por trás deste modelo é que a taxa de transferência de moléculas de soluto da solução (localizada na vizinhança direta da superfície) para a fase adsorvida governa a taxa geral do processo de sorção ou, pelo menos, está parcialmente envolvida nele.

Sua principal vantagem é a simplicidade e facilidade de aplicação para correlacionar os dados sem a necessidade de utilizar procedimentos computacionais avançados. Na maioria das vezes, muitas equações são testadas em paralelo e os procedimentos de melhor ajuste são usados para verificar se uma é melhor que a outra.

Para compreensão da cinética de adsorção dos analitos sobre os óxidos de ferro, três modelos cinéticos foram escolhidos para o tratamento dos dados: difusão intrapartícula, pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

Conforme ampla revisão bibliográfica realizada por Plazinski, Rudzinski e Plazinska (2009), as interpretações teóricas acerca da equação de pseudoprimeira ordem têm em comum a suposição de que todo o processo de sorção é controlado pela taxa de processos de adsorção/dessorção, vistos em termos de uma reação química na superfície adsorvente.

De maneira similar, a cinética de pseudossegunda ordem é geralmente associada à situação em que a taxa do processo de adsorção/dessorção direta (visto como um tipo de reação química) controla a cinética geral de sorção. Foi aceita a suposição de que a velocidade da reação de troca iônica que ocorre na superfície é responsável pela cinética de remoção e que a ordem cinética desta reação é dois em relação ao número de sítios de adsorção disponíveis para a troca (PLAZINSKI, RUDZINSKI E PLAZINSKA, 2009).

De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. A Equação 5 demonstra a expressão matemática utilizada para o estudo da difusão intrapartícula:

$$q_t = K_D \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde: q_t é a quantidade de composto adsorvida (mg g^{-1}), t é o tempo de agitação (min) e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

O valor de K_D ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico qt versus $t^{0,5}$.

1.4.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

A compreensão dos fenômenos físico-químicos que ocorrem nos constituintes do solo é dependente do entendimento da distribuição de cargas elétricas nos mesmos. Essa carga elétrica influencia a adsorção de cátions e ânions e está relacionada com a superfície do coloide.

Essas cargas podem ser classificadas como permanentes (produtos de substituições iônicas nas estruturas dos minerais) ou variáveis (dependentes do pH e da força iônica do meio). Caulinita, goethita, hematita e gibbsita (como anteriormente citado, predominantes na maioria dos solos brasileiros) são os principais minerais do solo que apresentam carga variável. Os óxidos de ferro e alumínio mostram superfície hidroxilada, que pode gerar cargas positivas ou negativas de acordo com o pH. Minerais silicatados 1:1, como a caulinita, apresentam arestas quebradas com exposição dos grupos silanol e aluminol, que podem sofrer protonação/desprotonação conforme a atividade iônica do meio (ALLEONI et al., 2019).

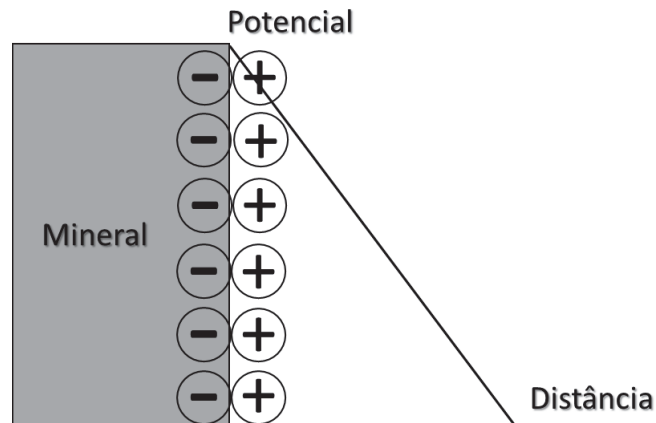
1.4.2.1 DUPLA CAMADA ELÉTRICA

A presença de cargas elétricas nos coloides do solo gera campos elétricos, atraindo os íons da solução do solo. A presença dos contraíons nas proximidades da superfície dá origem à formação da chamada dupla camada elétrica (DCE), onde uma das camadas tem excesso de carga positiva e a outra tem excesso de carga negativa.

A investigação acerca dessa distribuição iônica em torno do sólido teve sua primeira teoria proposta em 1879 por Helmholtz. Conforme o pesquisador alemão, esses íons mantinham-se rigidamente fixos nas proximidades da superfície do sólido, separados por uma fina película de moléculas de água, formando uma espécie de condensador de placas paralelas. Trata-se de um dos modelos mais simples, contudo, não leva em consideração o movimento browniano dos íons. O potencial elétrico é máximo na superfície da partícula e decresce linearmente com a

distância da superfície do coloide (ALLEONI et al., 2019; SHAW, 1975). O esquema ilustrativo do modelo de Helmholtz com a distribuição de cátions na superfície de uma partícula carregada negativamente, e variação do potencial elétrico em função da distância, pode ser observado na FIGURA 1.17.

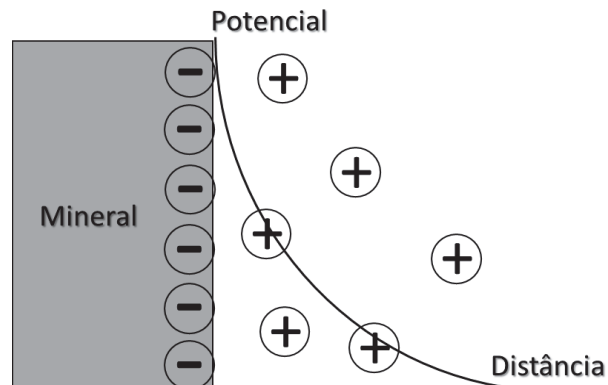
FIGURA 1.17 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DO MODELO DE HELMHOLTZ.



Fonte: autoria própria.

Alguns anos mais tarde, Gouy (1910) e Chapman, de maneira independente, modificaram o conceito original de Helmholtz, concebendo um produto final de distribuição de cargas que corresponde à uma distribuição difusa e recíproca de ânions e de cátions em torno de partículas carregadas eletricamente. De acordo com a teoria de Gouy-Chapman, o potencial inicial é máximo na superfície do coloide e decresce exponencialmente com a distância da superfície do coloide, como pode ser observado na FIGURA 1.18 (ALLEONI et al., 2019; SHAW, 1975).

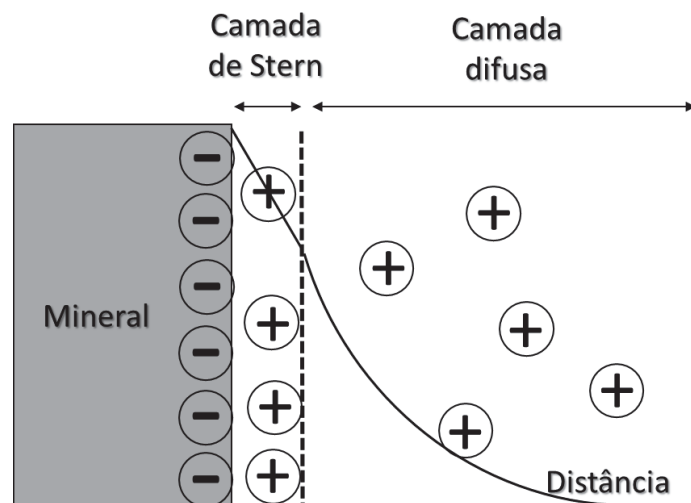
FIGURA 1.18 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DO MODELO DE GOUY-CHAPMAN.



Fonte: autoria própria.

Uma das limitações da teoria de Gouy-Chapman é que o modelo considera os íons como cargas puntiformes. Visando contornar esse problema, Stern, em 1924, unindo as teorias de Helmholtz e Gouy-Chapman, estabeleceu que íons de tamanho finito não podem se aproximar indefinidamente da superfície coloidal, sendo a concentração limitada por seu raio iônico hidratado. No modelo de Stern, a região próxima à superfície da partícula eletricamente carregada é dividida em duas partes: uma região linear, denominada camada de Stern, onde os íons permanecem fixos nas proximidades da superfície sólida (de maneira similar ao modelo de Helmholtz); e uma região exponencial, correspondendo aos íons que se movimentam na camada difusa sob a influência da energia térmica (essencialmente como na teoria de Gouy-Chapman) (ALLEONI et al., 2019; SHAW, 1975). Como pode-se observar na FIGURA 1.19, o potencial eletroquímico diminui linearmente com a distância da superfície, ao passo que, na camada difusa, o potencial diminui exponencialmente. Stern ainda assumiu que uma isoterma de adsorção do tipo Langmuir poderia ser usada para descrever o equilíbrio entre os íons adsorvidos na camada de Stern e aqueles na parte difusa da camada dupla (SHAW, 1975).

FIGURA 1.19 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DO MODELO DE STERN.

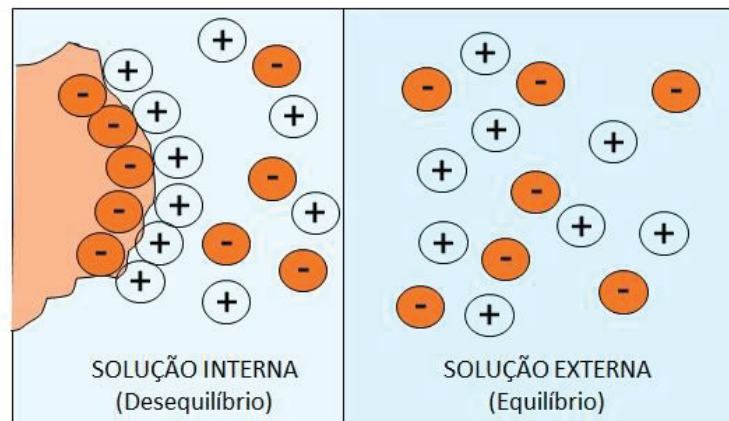


Fonte: autoria própria

Levando esse conceito para os processos que ocorrem no solo, tomando como exemplo uma partícula de argila com cargas negativas, os cátions presentes na solução do solo assumirão uma concentração máxima na proximidade da superfície, enquanto a concentração de ânions será mínima. Conforme a distância

da superfície aumenta, a concentração de cátions diminui e a de ânions aumenta, atingindo o equilíbrio a uma distância suficientemente grande. Essa estrutura é dita dupla camada difusa (DCD) porque os íons adsorvidos encontram-se difusamente distribuídos. Esse comportamento pode ser observado na FIGURA 1.20

FIGURA 1.20 – ESQUEMA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA QUE ENVOLVE A SUPERFÍCIE DA PARTÍCULA.



Fonte: autoria própria.

1.4.2.2 PONTO DE CARGA ZERO

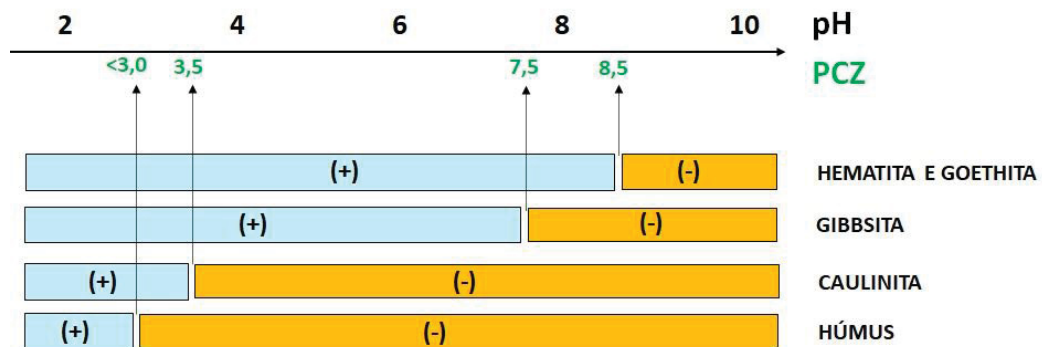
O ponto de carga zero (PCZ) pode ser considerado o atributo mais importante para a descrição dos fenômenos que ocorrem na dupla camada elétrica. O PCZ corresponde ao valor de pH no qual a carga líquida de todas as fontes da superfície de um coloide reduz-se a zero. Desempenha importante papel na formação dos agregados dos solos e na retenção de íons adsorvidos (ALLEONI et al., 2019; RAIJ, 1973).

Esse valor é definido pelos radicais de superfície dos coloides, mais especificamente, por sua acidez, que é a responsável pela formação de cargas variáveis. Conforme Fontes (2001), quanto mais eletronegativo for o cátion, mais ácido será o radical. Logo, ele desprotona mais facilmente e forma carga negativa em pH mais ácido. Levando em consideração os grupos silanol (-SiOH), alumínol (-AlOH) e ferrol (-FeOH), a ordem decrescente de eletronegatividade do cátion se dá: Si > Al > Fe. Assim sendo, o radical -SiOH é o mais ácido dentre eles, com PCZ resultante na faixa de 2. Para o -AlOH, com acidez intermediária, esse valor

encontra-se entre 7 e 8. Por fim, para o grupo $-\text{FeOH}$, grupo de menor acidez, o PCZ varia de 8 a 9 (ALLEONI et al., 2019; FONTES, 2001).

Quando o mineral apresenta apenas um tipo de radical de superfície, como é o caso de óxidos de ferro e de alumínio, o valor PCZ torna-se facilmente previsível. Apesar disso, variações podem ocorrer, devido principalmente a diferenças de cristalinidade e substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} nos óxidos de Fe. Quando há presença de dois radicais de superfície, como é o caso da caulinita, o PCZ será um valor conjugado entre o PCZ do grupo aluminol e do grupo silanol (ALLEONI et al., 2019; RAIJ, 1973). Valores de PCZ e variação de carga líquida dos principais colóides podem ser observados no QUADRO 1.2.

QUADRO 1.2 – VALORES DE PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) E VARIAÇÃO DA CARGA LÍQUIDA DOS PRINCIPAIS COLOIDES.



Fonte: Adaptado de ALLEONI et al., 2019.

É importante ressaltar que, a partir dos valores expostos no Quadro 1.2, é possível prever o PCZ do solo. Por exemplo, um Latossolo caulínico, com baixo teor de matéria orgânica, provavelmente apresentará PCZ na faixa de 3,5 a 4,5, conferindo predomínio de cargas negativas na faixa de pH prevalecente na maioria dos solos (5,0 a 7,0). Em horizontes superficiais, por sua vez, pode-se esperar predomínio da capacidade de troca de cátions, ou seja, superfície negativamente carregada para valores de pH acima de 4,0, em razão do baixo valor PCZ da fração húmica.

Levando em consideração os precedentes expostos, é de grande relevância a compreensão da interação do herbicida glifosato e seu metabólito (AMPA) com os materiais coloidais do solo. O presente trabalho encontra-se inserido nesse contexto,

dando importância à inter-relação desses compostos com os minerais mais abundantes nos solos brasileiros e com os solos propriamente ditos, bem como levando em consideração o comportamento elétrico superficial dos mesmos, por meio da avaliação de diferentes valores de pH.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 OBJETIVO GERAL

No presente trabalho de pesquisa, tem-se como objetivo o estudo da dinâmica do glifosato (N-(fosfonometil)glicina) e do seu principal metabólito (AMPA, ácido aminometilfosfônico) em solos contendo elevado teor de argila, enfatizando a avaliação da mobilidade mediada por colóides do solo.

1.5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estabelecer métodos de síntese e caracterização dos principais óxidos e minerais que compõem os solos brasileiros.

Estabelecer rotinas de extração e análise cromatográfica para determinação de glifosato e AMPA usando cromatografia a líquido acoplada a detector de fluorescência (LC-FLD).

Estabelecer método de concentração de glifosato, utilizando-se técnica de extração em fase sólida (com resina de troca iônica).

Estudo da dinâmica de sorção do glifosato e AMPA em frações coloidais inorgânicas do solo, sintetizadas/ obtidas comercialmente, em diferentes valores de pH.

Estudo da dinâmica de sorção e dessorção do glifosato em amostras reais de solo, em diferentes valores de pH. Reavaliação dessa dinâmica após reduzir o teor de matéria orgânica das amostras.

Determinação do transporte de glifosato em amostras de solos não impactados pela agricultura, simulando eventos hídricos após aplicação do herbicida em colunas de solo deformado.

2 CAPÍTULO 2 - ADSORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA EM COMPONENTES MINERAIS DO SOLO

2.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as interações entre contaminantes dissolvidos e coloides móveis em meios porosos têm sido foco de atenção, principalmente porque o transporte facilitado por coloides envolve riscos de contaminação do sistema de águas subterrâneas (DEB e CHAKMA, 2023). Partículas coloidais, como argilominerais e óxidos metálicos, possuem elevada área superficial, o que favorece a sorção de contaminantes e seu transporte durante eventos de infiltração (DEB e CHAKMA, 2023).

Como o glifosato e o AMPA são capazes de atingir águas subterrâneas, o que levanta algumas dúvidas quanto à sua real mobilidade no solo, são necessárias mais investigações sobre a mobilidade destes compostos no solo, com ênfase no estudo dos processos associados aos coloides, que são elementos-chave para possível transporte em longas distâncias. Neste contexto, destaque deve ser dado aos coloides geológicos naturais, incluindo oxihidróxidos à base de ferro (goethita (Gt, α -FeOOH), hematita (Hm, α -Fe₂O₃) e ferrihidrita (Fh, Fe₅HO₈.4H₂O) e argilominerais (caulinita, Al₂Si₂O₅(OH)₄ e Gibbsita, Al(OH)₃), que são abundantes nos solos brasileiros.

Considerando a relevância do transporte facilitado pelos coloides, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a interação do glifosato e do AMPA com os minerais mencionados, por meio de experimentos em batelada.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 REAGENTES E INSUMOS

Os padrões analíticos glifosato (GLY Pestanal® 99,7% pureza) e ácido aminometilfosfônico (AMPA Aldrich chemistry 99,0% pureza) foram adquiridos da Sigma-Aldrich®. A caulinita foi adquirida da Sigma Aldrich® e a gibbsita foi doada pelo Laboratório de Química de Materiais Avançados (LAQMA). Acetonitrila Cromasol® (grau HPLC 100%) foi adquirido da Honeywell. Diclorometano (DCM),

cloroformato de 9-fluorenilmetil (Fmoc-Cl) e ácido fosfórico com grau de pureza cromatográfico e foram adquiridos da Sigma-Aldrich®. Água ultrapura, com resistividade de 18,2 M Ω cm, foi obtida por meio de um sistema de purificação UV Millipore Simplicity®.

As membranas filtrantes utilizadas, todas com porosidade 0,22 μ m, eram compostas por: ésteres de celulose mistos (Filtrilo), acetato de celulose (Unifil), fibra de vidro (Macherey-Nagel) e fluoreto de polivinilideno (Filtrilo).

2.2.2 SÍNTESE DOS ÓXIDOS DE FERRO

2.2.2.1 SÍNTESE DA FERRIHIDRITA

A ferrihidrita foi sintetizada de acordo com procedimento descrito por Schwertmann e Cornell (2000). Foram dissolvidos 160 g de nitrato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em 2,0 L de água ultrapura, com posterior adição de solução de KOH 3,5 mol L^{-1} até pH 7,0 - 8,0, agitando vigorosamente com agitador magnético. A suspensão foi centrifugada, o sólido recuperado (rendimento de aproximadamente 20 g) foi lavado com água ultrapura até neutralização, seco a temperatura de 25 °C e macerado para posterior peneiramento.

2.2.2.2 SÍNTESE DA GOETHITA

Foram misturados 200 mL de solução de nitrato de ferro 1,0 mol L^{-1} e 360 mL de solução de KOH 3,5 mol L^{-1} , completando-se o volume a 4000 mL com água ultrapura. A suspensão foi mantida em aquecimento por 60 h a 70 °C em estufa. Após esse período, a suspensão foi centrifugada e o precipitado lavado com água ultrapura cerca de 20 vezes até neutralidade das águas de lavagem. O sólido recuperado (rendimento de aproximadamente 18 g) foi seco em estufa a 50 °C e macerado (SCHWERTMANN E CORNELL, 2000).

2.2.2.3 SÍNTESE DA HEMATITA

Foram misturados 200 mL de solução de cloreto de ferro 1,0 mol L^{-1} e 360 mL de solução de KOH 3,5 mol L^{-1} , completando-se o volume a 4000 mL com água ultrapura. A suspensão foi mantida em aquecimento por 60 h a 70 °C em estufa.

Após esse período, a suspensão foi centrifugada e o precipitado lavado com água cerca de 20 vezes até neutralidade das águas de lavagem. O sólido (rendimento de aproximadamente 12 g) foi calcinado a 400 °C por 3 h, resfriado a temperatura ambiente e então macerado (SCHWERTMANN E CORNELL, 2000).

2.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS/ MINERAIS

Os óxidos e minerais utilizados nessa pesquisa (Ferrihidrita (Fh), Goethita (Gt), Hematita (Hm), Caulinita (Ct) e Gibbsita (Gb)) foram submetidos às análises e identificação e caracterização, conforme descrito a seguir.

2.2.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)

A estrutura cristalina dos óxidos de ferro e da Ct foram avaliadas por difração de raios X (XRD), utilizando-se equipamento Panalytical (DSEA/UFPR) com anti-cátodo de cobre, $K\alpha \lambda$ 1,5418 Å, operando com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2θ de 10 a 60°.

A Gb foi caracterizada por XRD utilizando-se equipamento Shimadzu XRD-6000 com anti-cátodo de cobre, $K\alpha \lambda$ 1,5418 Å, operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Para a análise, a amostra foi dispersa em água ultrapura, depositada no vidro do porta amostras e deixada secar à temperatura ambiente.

2.2.3.2 DETERMINAÇÕES DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (SSA-BET) E TAMANHO DE POROS

A área superficial específica foi avaliada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET). A SSA-BET e o tamanho médio dos poros foram avaliados em equipamento NOVA 4000 e Surface & Pore Size Analyzer (DSEA/UFPR), utilizando-se software Quantachrome Nova Win 11.03. O método fundamenta-se na adsorção de gás nitrogênio a 77 K, utilizando-se aproximadamente 0,10 g de amostra, previamente degaseificada sob vácuo a 90 °C (exceto ferrihidrita que, por apresentar sensibilidade térmica, foi exposta a temperatura de 30 °C) por 3 horas.

2.2.3.3 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado conforme a metodologia adaptada de Prola et al. (2013). Para tanto, foram adicionados $30,0 \pm 0,3$ mg dos materiais a serem caracterizados em 12 Erlenmeyers e 10,0 mL de solução NaCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, cujos valores de pH variaram entre 1,00 e 12,00 (esse ajuste foi realizado pela adição de HCl ou NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, conforme necessário). Os frascos foram vedados e submetidos à agitação em mesa agitadora – shaker - (Tecnal TE-0581) por 24 h (150 rpm e $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Após essa etapa, o conteúdo foi transferido para tubos de centrífuga e submetidos à centrifugação (Eppendorf 5702) por 10 minutos à 4400 rpm . Os valores de pH foram novamente medidos. Os gráficos relacionando os valores pH inicial x pH final foram plotados, sendo que a média aritmética dos pontos da faixa constante de pH final corresponde ao pH_{PCZ} de cada material analisado.

2.2.3.4 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS: FTIR E RAMAN

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada (ATR-FTIR) foram registrados usando um espectrômetro Bruker Vertex 70 Fourier na faixa de 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 264 varreduras.

As análises de espectroscopia Raman nos óxidos de ferro foram realizadas em microscópio Raman Confocal Witec Alpha 300R ($0,1 \text{ mW}$, 532 nm) com grades de difração de 600 mm^{-1} e detector de matriz CCD. Os espectros foram adquiridos usando 100 s de tempo de integração e 5 acumulações. Para a caulinita e gibbsita as condições foram de 10 mW , 785 nm , usando 50 s de tempo de integração e 5 acumulações

2.2.4 DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE GLIFOSATO E AMPA

Uma vez que as moléculas de glifosato e AMPA não apresentam absorção ou fluorescência significativa, a determinação cromatográfica deve ser precedida de uma reação de derivatização. A derivatização dos analitos foi realizada com cloreto de fluorenilmetiloxicarbonil (FMOC-Cl), utilizando-se procedimento descrito por Báez

et al. (2014), com algumas modificações. À 2,00 mL de amostra contendo os analitos, foram adicionados 250 µL de solução tampão borato (0,040 mol L⁻¹, pH 9,0), 500 µL de acetonitrila e 500 µL de solução de FMOC-Cl em acetonitrila (na concentração de 4,00 mg L⁻¹ para as condições em que foram utilizadas menores concentrações dos analitos e 8,00 mg L⁻¹ para maiores concentrações). Agitou-se por 10 segundos em vortex e manteve-se sob reação por 30 minutos. Na sequência, adicionam-se 3 mL de diclorometano, novamente submetendo a agitação em vortex por 10 segundos. O sistema foi mantido em repouso até separação visual entre as fases orgânica e aquosa, coletando-se a fase aquosa para posterior injeção no sistema cromatográfico.

Foram elaboradas curvas analíticas para ambos analitos em diferentes faixas de concentração, conforme necessidade de cada análise realizada: a primeira em concentrações entre 0,05 e 1,00 mg L⁻¹; a segunda entre 1,00 e 5,00 mg L⁻¹, sendo estas aplicadas aos ensaios cinéticos, e uma terceira curva com concentrações entre 0,50 e 10,00 mg L⁻¹, voltada para os estudos envolvendo a avaliação das isotermas de sorção.

A determinação de glifosato e AMPA foi realizada em cromatógrafo à líquido com detector de arranjo de diodos (LC-DAD), Varian LC-920, utilizando-se coluna de fase reversa Hypersil Gold (150 x 4,6 mm, 5 µm) e coluna de guarda de mesma fase. Os procedimentos foram fundamentados em metodologias descritas por Olivo et al., 2015.

O método cromatográfico teve a seguinte programação: como fase móvel foi utilizada solução aquosa de ácido fosfórico 0,05% v/v (pH 3,0) (fase A) e acetonitrila (fase B), seguindo a eluição por gradiente: 20% de B por 5 min; chegando a 45% de B em 21 min, mantendo por 2 min nesta condição; entre 23 e 25 min retornando à condição inicial (20% de B), mantendo durante 2 min para estabilização da coluna, totalizando 27 min de corrida cromatográfica, com vazão de 1,0 mL min⁻¹. O volume injetado foi de 50 µL e a detecção dos padrões derivatizados realizada nos comprimentos de onda de 206 nm e 260 nm e com temperatura da coluna de 30 °C.

2.2.4.1 DEFINIÇÃO DO PROCESSO DE FILTRAÇÃO PRÉVIO DAS AMOSTRAS

Em razão da necessidade de filtração em diversas etapas dos procedimentos experimentais, diversas membranas de filtração (porosidade de 0,22 µm) foram

avaliadas (em duplicata), utilizando-se NaCl ou CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ como eletrólitos (TABELA 2.1). Com este propósito, amostras de 10 mL de GLI/AMPA (1,00 mg L⁻¹) foram filtradas manualmente nas membranas avaliadas, utilizando-se porta filtro (holder), sendo os eluidos analisados por LC-DAD.

TABELA 2.1 – MEMBRANAS DE FILTRAÇÃO E SOLUÇÕES TESTADAS.

MEMBRANAS DE FILTRAÇÃO	SOLUÇÃO
ACETATO DE CELULOSE (AC)	H ₂ O ultrapura NaCl 0,01 mol L ⁻¹ CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹
FIBRA DE VIDRO (FV)	H ₂ O ultrapura NaCl 0,01 mol L ⁻¹ CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹
ESTER DE CELULOSE (EC)	H ₂ O ultrapura NaCl 0,01 mol L ⁻¹ CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹
FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF)	H ₂ O ultrapura NaCl 0,01 mol L ⁻¹ CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹
SEM FILTRO	H ₂ O ultrapura NaCl 0,01 mol L ⁻¹ CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹

Fonte: A autora.

2.2.5 SORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA

A sorção de GLI e AMPA nos óxidos e minerais foi estudada por meio da avaliação das isotermas e cinéticas de sorção, com fundamentação em diversos estudos prévios (Waiman et al., 2013; Ololade et al., 2014; Gros et al., 2017; Orcelli et al., 2018; Pereira et al., 2019; Pereira et al. B, 2019; Hermansen et al., 2020; Guo et al., 2021).

2.2.5.1 ISOTERMA DE SORÇÃO

A isoterma de sorção de GLI/AMPA nos diversos materiais foi realizada em frasco de vidro (capacidade de 20 mL) a partir da adição de 10,00 mL de solução aquosa (NaCl 0,01 mol L⁻¹) de GLI e AMPA (concentrações de 1,00; 3,00; 5,00; 7,00 e 10,00 mg L⁻¹ conforme as pesquisas citadas no item 2.2.5) à 50,0 ± 0,3 mg do mineral, em temperatura de 20 ± 1 °C.

O pH das soluções foi ajustado para 4,00 com hidróxido de sódio e ácido clorídrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, conforme necessário. As suspensões referentes aos óxidos de ferro foram agitadas 1 h, por apresentar uma sorção cineticamente favorecida, sendo os demais minerais agitados por 6 h, ambas condições em mesa agitadora – shaker (Tecnal TE-0581) a 200 rpm na temperatura de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na sequência, o conteúdo foi transferido para tubos Falcon de 15 mL e centrifugados a 4.400 rpm por 10 min. O sobrenadante foi filtrado em membrana de éster de celulose com porosidade $0,22 \text{ }\mu\text{m}$, derivatizado conforme o item 2.2.4., e utilizado para a determinação de GLI/AMPA. O material sólido dos frascos aos quais foram adicionados a solução em maior concentração ($10,00 \text{ mg L}^{-1}$) foram congelados e liofilizados para posterior avaliação por espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia Raman. O mesmo procedimento foi realizado em $\text{pH} = 6,50$.

2.2.5.2 ENSAIOS CINÉTICOS

A cinética de sorção de GLI/AMPA nos materiais foi realizada em frasco de vidro (capacidade de 20 mL) a partir da adição de 10,00 mL de solução aquosa de GLI e AMPA (concentração de $5,00 \text{ mg L}^{-1}$) à $50,0 \pm 0,3 \text{ mg}$ do mineral. As soluções contendo os analitos foram preparadas com $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de sódio. As análises foram realizadas em triplicata para cada um dos tempos de coleta e efetuadas nos valores de $\text{pH} 4,00$ e $6,50$, ajustando-se o meio com hidróxido de sódio ou ácido clorídrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, conforme necessário. As suspensões foram agitadas em mesa agitadora – shaker (Tecnal TE-0581) a 200 rpm e $22 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Os tempos de coleta (uma triplicata para cada tempo, ou seja, três frascos por tempo de coleta) para cada mineral constam a seguir na TABELA 2.2. Para a determinação desses tempos de coleta, foram realizados estudos prévios, com os tempos de 10 min, 1 h, 12h, 24h e 48h.

TABELA 2.2 – TEMPOS DE COLETA (EM TRIPLICATA) PARA CADA MINERAL.

Mineral	Tempo de coleta (min)
Fh	10; 30; 60; 180; 360
Gt	10; 20; 30; 40; 50; 60
Hm	10; 30; 60; 180; 360
Ct	30; 60; 120; 360; 720
Gb	30; 60; 180; 360; 480; 720

Fonte: Autoria própria.

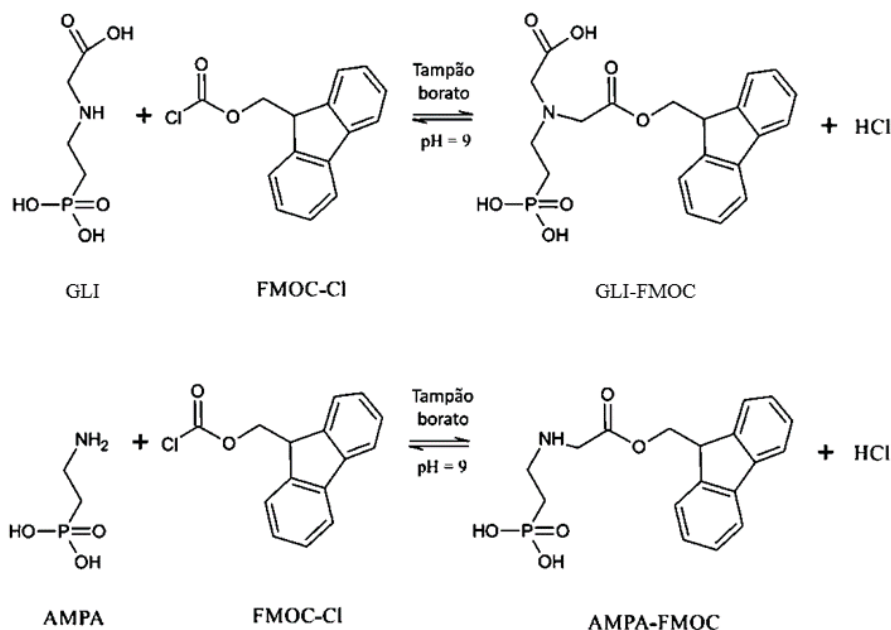
Após cada execução, as amostras foram centrifugadas a 4400 rpm por 10 min e filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade 0,22 μm . O sólido foi descartado e a solução filtrada foi submetida ao processo de derivatização conforme o item 2.2.4, sendo mantida sob refrigeração até o processo de análise cromatográfica.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE GLIFOSATO E AMPA

Em razão das moléculas de glifosato e AMPA não apresentarem absorção na região do ultravioleta ou fluorescência significativa, a determinação cromatográfica deve ser precedida de uma reação de derivatização, neste caso envolvendo cloreto de fluorenilmetiloxicarbonil (FMOC-Cl). Esse composto apresenta fluorescência proveniente dos constituintes aromáticos contendo duplas ligações altamente conjugadas e estruturas rígidas. A reação de aminólise entre o FMOC e glifosato/AMPA ocorre em pH 9,0, envolvendo a reação entre o cloreto de acila (FMOC-Cl) e o grupo amina presente nas moléculas de glifosato e AMPA, com formação de uma amida (FMOC-glifosato/ FMOC-AMPA) que fluoresce intensamente. Uma representação esquemática dessas reações pode ser observada na FIGURA 2.1.

FIGURA 2.1 - REAÇÃO DE DERIVATIZAÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA UTILIZANDO FMOC-Cl, MOSTRANDO OS COMPOSTOS FORMADOS.



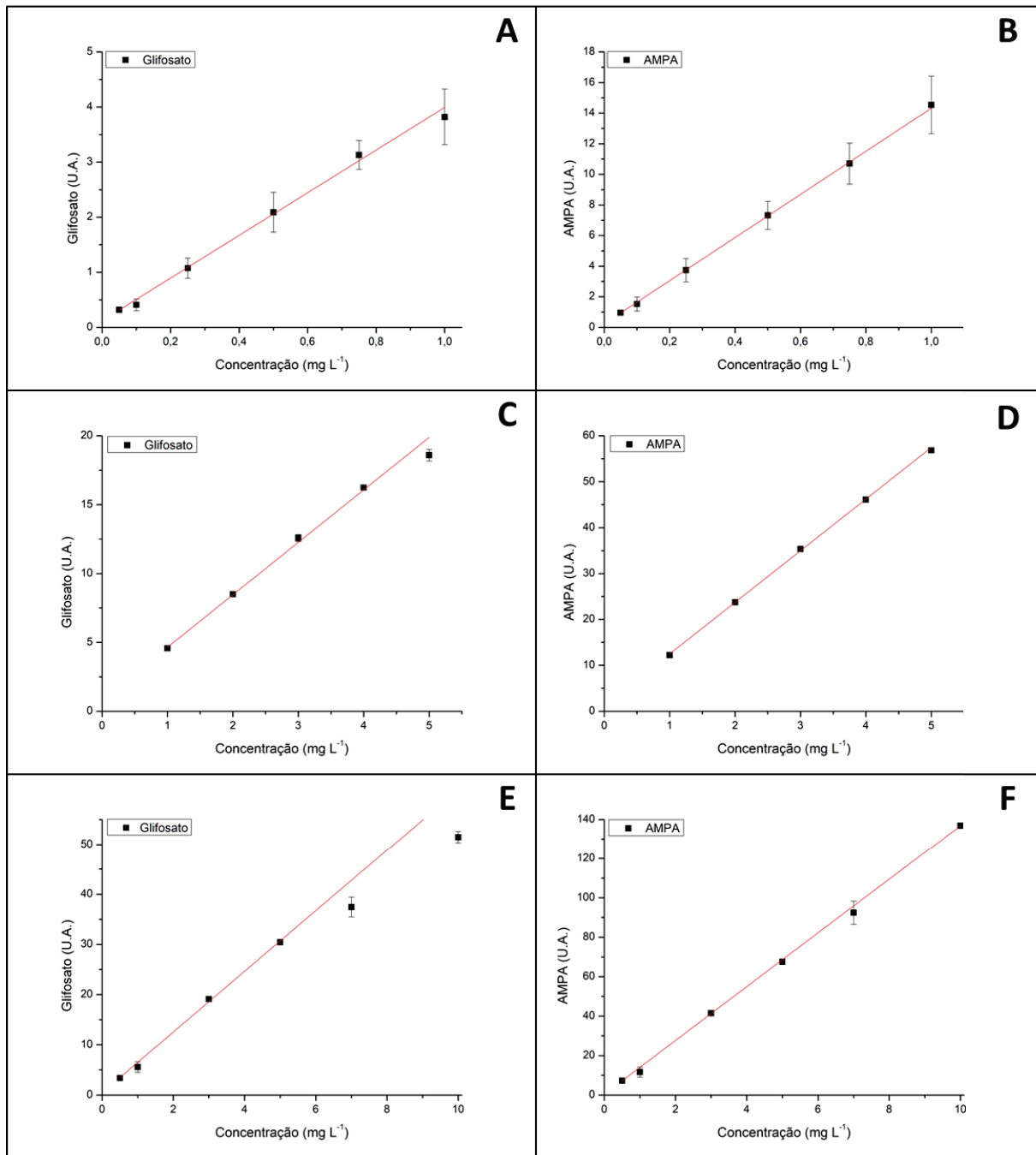
Fonte: Adaptado de Catrinck et.al (2014).

Inicialmente, foram elaboradas três curvas analíticas para glifosato e AMPA, cobrindo-se a faixa de 0,05 a 1,00 mg L⁻¹ (FIGURA 2.2 A e B), 1,00 a 5,00 mg L⁻¹ (FIGURA 2.2 C e D) e 0,50 a 10,00 mg L⁻¹ (FIGURA 2.2 E e F). Em todos os casos foi observada boa linearidade, com valores de R² superiores a 0,99.

Uma repetibilidade adequada também foi observada em determinações realizadas em triplicata, com desvios oriundos, provavelmente, da etapa de derivatização. Em algumas situações, os desvios encontrados são mínimos, fazendo com que sua percepção visual no gráfico seja limitada, como é o caso dos desvios obtidos para o AMPA na curva de calibração de 1,00 à 5,00 mg L⁻¹ (FIGURA 2.2 D).

Os limites de quantificação (LOQ) e detecção (LOD) foram calculados com base nas curvas analíticas como $LOD = 3sd/S$ e $LOQ = 10sd/S$, onde S é a inclinação das curvas de calibração (*slope*) e sd é o desvio padrão de sete medições da área do pico do menor nível da curva analítica, conforme manual de orientação sobre validação de métodos analíticos disponibilizado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO (INMETRO, 2020). Essa abordagem de cálculo também foi realizada por Pereira et al., (2019). Os valores de LOQ, LOD e de R² para ambos compostos, nas três faixas avaliadas, encontram-se na TABELA 2.3.

FIGURA 2.2 – REGRESSÃO LINEAR, COM DESVIOS, PARA AS CURVAS ANALÍTICAS DE GLIFOSATO E AMPA NAS FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO 0,05 À 1,00 mg L⁻¹ (A e B) 1,00 À 5,00 mg L⁻¹ (C e D) E 0,50 À 10,00 mg L⁻¹ (E e F).



Fonte: autoria própria.

TABELA 2.3 – COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2), LIMITES DE DETECÇÃO (LOD) E LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ) PARA AS CURVAS ANALÍTICAS DE GLIFOSATO E AMPA NAS FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO 0,05 À 1,00 mg L⁻¹, 1,00 À 5,00 mg L⁻¹, E 0,50 À 10,00 mg L⁻¹.

CURVA	COMPOSTO	R^2	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)
0,05 à 1,00 mg L ⁻¹	GLI	0,994	0,013	0,044
	AMPA	0,999	0,033	0,112
1,00 à 5,00 mg L ⁻¹	GLI	0,997	0,072	0,241
	AMPA	0,999	0,050	0,167
0,50 à 10,00 mg L ⁻¹	GLI	0,995	0,032	0,108
	AMPA	0,999	0,027	0,092

Fonte: autoria própria.

Tendo em vista os parâmetros de mérito obtidos, conclui-se que as curvas analíticas são satisfatórias para análise qualitativa e quantitativa dos processos sortivos de glifosato e AMPA nos minerais. Além disso, a faixa de estudo contempla o nível máximo de concentração de glifosato estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (65 µg L⁻¹) e pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (US-EPA) (700 µg L⁻¹) como abordado no Item 1.2 no Capítulo 1.

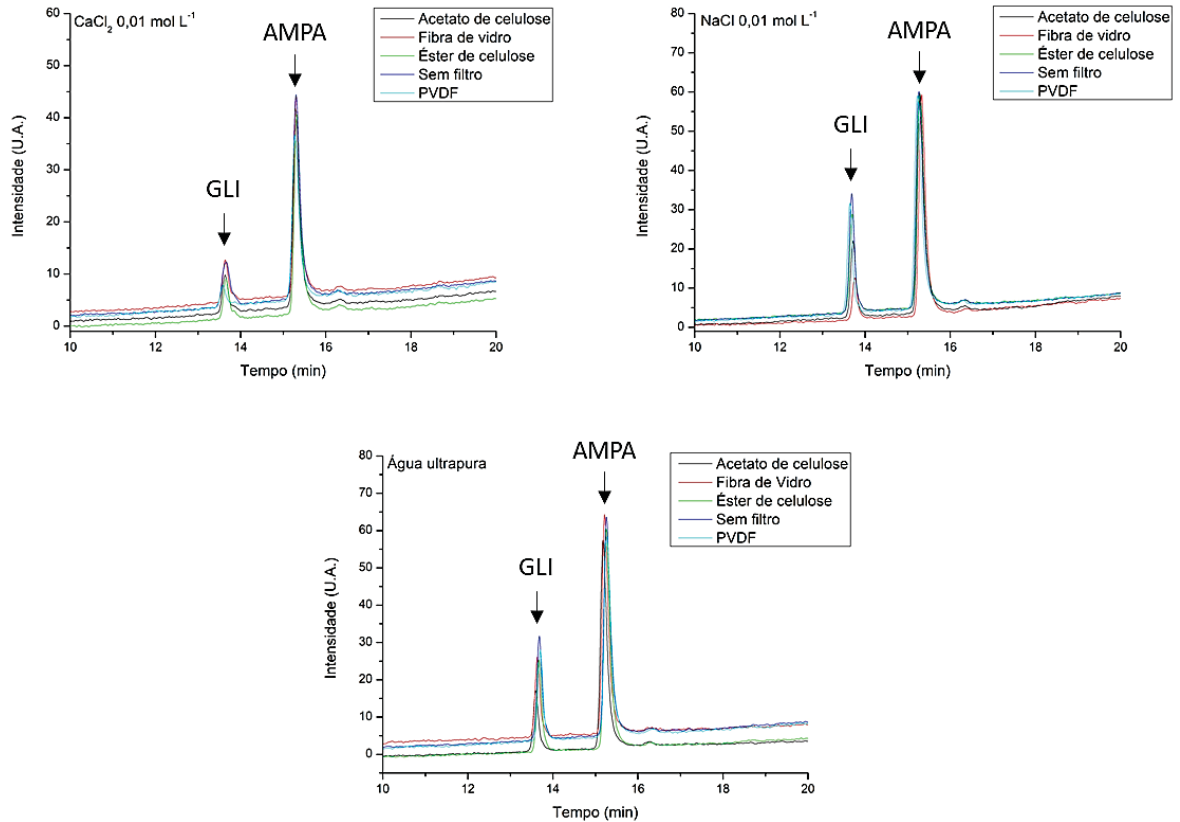
2.3.2 DEFINIÇÃO DA METODOLOGIA DE FILTRAÇÃO

O uso de diversos tipos de meios filtrantes é corriqueiro em rotinas analíticas que envolvem o uso de suspensões. Entretanto, observa-se que pouca atenção é dada à natureza química do meio e, particularmente, ao efeito de sorção das espécies de interesse.

Desta forma, experimentos de recuperação de glifosato e AMPA foram realizados para avaliar o efeito das diferentes membranas disponíveis para filtração, na presença e ausência de eletrólitos. Os resultados (FIGURA 2.3 e TABELA 2.4) indicam pouca influência do tipo de membrana na recuperação de AMPA, assim como efeitos mais pronunciados na recuperação de glifosato, particularmente com o uso de fibra de vidro.

Em função destes resultados, optou-se por utilizar como membrana de filtração o éster de celulose (EC), uma vez que a possível adsorção dos analitos nesse material foi mínima, além de apresentar um menor valor aquisitivo se comparado à membrana de PVDF, que apresentou resultados similares.

FIGURA 2.3 - CROMATOGRAMAS OBTIDOS NOS EXPERIMENTOS DE FILTRAÇÃO COM DIFERENTES MEMBRANAS E PRESENÇA/AUSÊNCIA DE ELETRÓLITOS NA SOLUÇÃO DE GLI/AMPA.



Fonte: Autoria própria.

TABELA 2.4- CONCENTRAÇÕES FINAIS (mg L^{-1}) DOS ANALITOS APÓS FILTRAÇÃO COM DIFERENTES MEMBRANAS NA PRESENÇA/AUSÊNCIA DE $\text{NaCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

ANALITO	AC	FV	EC	PVDF	SOLUÇÃO
GLI	0,92	0,72	0,94	0,90	Água ultrapura
GLI	0,71	0,38	0,94	1,00	$\text{NaCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$
AMPA	0,77	0,74	0,78	0,79	Água ultrapura
AMPA	0,78	0,79	0,77	0,79	$\text{NaCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Nota: concentração inicial Gli = $1,00 \text{ mg L}^{-1}$; concentração inicial AMPA = $0,80 \text{ mg L}^{-1}$.

Fonte: autoria própria.

Nos estudos envolvendo o uso de $\text{CaCl}_2 \text{ } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi observada a formação de um precipitado branco durante a etapa de derivatização, assim como uma pronunciada queda na recuperação dos analitos. Sendo assim, descartou-se a possibilidade de utilização do CaCl_2 como eletrólito.

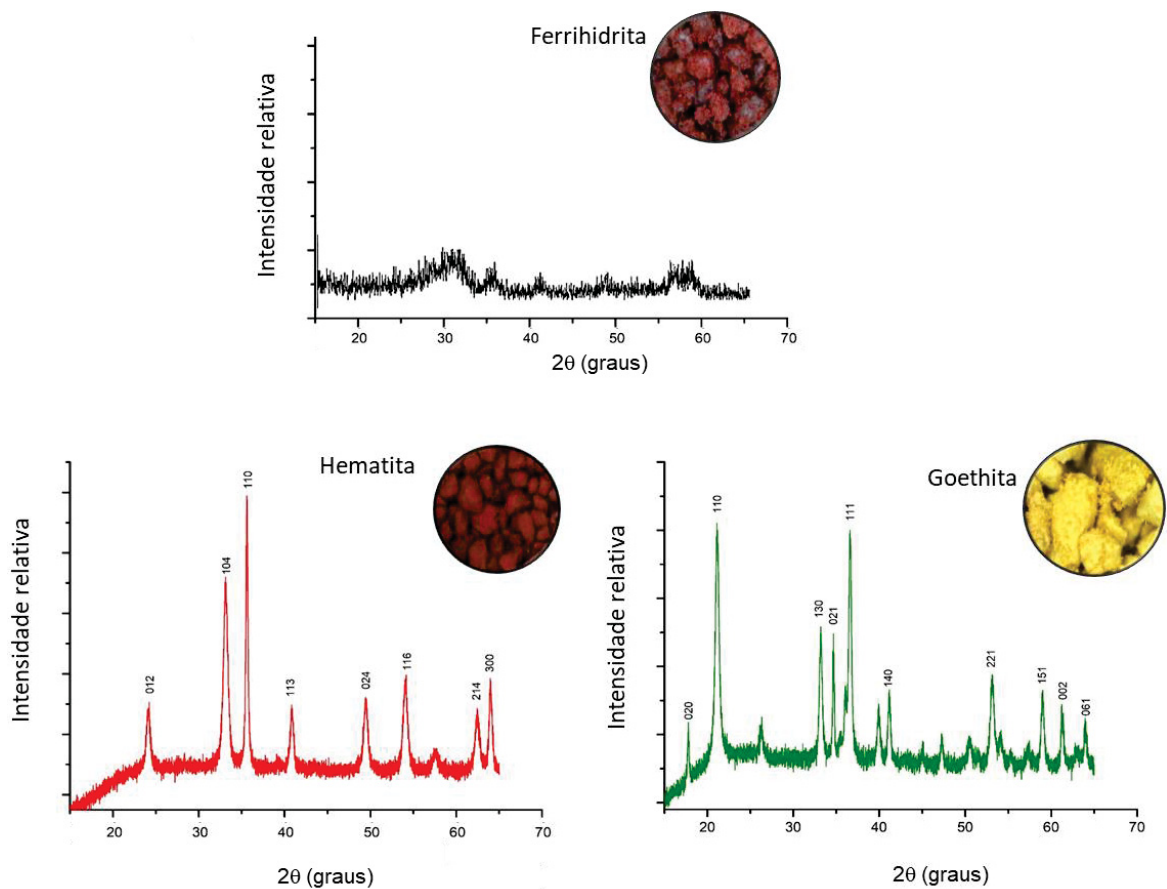
Uma vez que foi verificado que não houve interferência da presença de NaCl no processo de derivatização, optou-se por utilizá-lo como eletrólito nas soluções dos analitos, com a finalidade de manter a força iônica do meio reacional semelhante em todos os experimentos. Sendo assim, todas as soluções de Gli e AMPA foram preparadas na presença de NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e o processo de filtração de todas as amostras nos estudos cinéticos e de isotermas foram conduzidos empregando membrana de éster de celulose de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$.

2.3.3 ESTUDOS ENVOLVENDO ÓXIDOS DE FERRO

2.3.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO

Os óxidos de ferro sintetizados foram submetidos à análise por difração de Raios X, obtendo-se os resultados apresentados na FIGURA 2.4.

FIGURA 2.4 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA OS ÓXIDOS DE FERRO SINTETIZADOS.



Fonte: Autoria própria.

A ausência de picos e a presença de bandas no difratograma da ferrihidrita, confirmam a característica amorfa desse mineral. Esse óxido apresenta maiores áreas superficiais, enquanto que estruturas cristalinas mais bem organizadas como as da hematita e goethita, resultam em menores áreas. Os difratogramas dos óxidos hematita e goethita revelaram diversas linhas de reflexões de acordo com o padrão Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS NO. 89-0598, 81-0598 e 29-0712), as quais são características dos minerais citados (SCHWERTMANN e CORNELL, 2000).

A área superficial específica (ASE) dos três óxidos sintetizados foi determinada pela análise de BET, encontrando-se valores de 80,8; 43,6 e 49,9 m² g⁻¹ para ferrihidrita, goethita e hematita, respectivamente. Conforme Schwertmann e Cornell (2000), as áreas superficiais desses óxidos podem variar conforme a seguir: de 100 a 700 m² g⁻¹ para a Fh, de 8 a 200 m² g⁻¹ para a Gt e de 5 a 200 m² g⁻¹ para a Hm. Essa variação da área superficial específica pode ser atribuída a diversos fatores, como o método de síntese utilizado, pH, agitação, temperatura da calcinação e de secagem, uma vez que estas condições influenciam diretamente no tamanho das partículas e, conseqüentemente, na área superficial (SCHWERTMANN; CORNELL, 2000).

Além disso, foi possível avaliar o tamanho dos poros desses óxidos, sendo que o raio médio dos poros da ferrihidrita corresponde à 12,50 Å, da goethita 47,31 Å, e da hematita 52,62 Å.

No que concerne à ASE, no caso dos óxidos de ferro, que não são minerais expansíveis (alguns minerais podem expandir na presença de água), ocorre apenas a exposição da superfície externa desses compostos. Nesse caso, sua alta ASE está diretamente relacionada com o pequeno tamanho das partículas e também com o baixo grau de cristalinidade (especialmente no caso da Fh), proporcionando elevada reatividade com diversos compostos (COSTA E BIGHAM, 2019).

Ainda no que concerne aos processos de caracterização das amostras, sabe-se que os grupos funcionais de óxidos de Fe apresentam caráter anfótero, portanto, o pH do meio tem influência especial em seu comportamento. Sendo assim, um atributo de grande relevância é o valor de pH no Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), o qual também foi avaliado no presente trabalho. O pH_{PCZ} corresponde a um valor de pH no qual a carga líquida resultante de todas as fontes da superfície de um coloide reduz-se a zero. É um atributo que desempenha importante papel na formação dos

agregados dos solos e na retenção dos íons adsorvidos. Nos óxidos de ferro, esses valores variam entre 7 e 9, conforme Schwertmann e Taylor (1989).

Os resultados obtidos experimentalmente para essa análise foram de 8,10 para a ferrihidrita, 7,71 para a goethita e 7,60 para hematita. Os estudos de adsorção foram realizados em pH 4,0 e 6,5, ambos valores abaixo do valor de PCZ dos óxidos, o que implica uma predominância da capacidade de troca aniônica, ou seja, a superfície do material está carregada positivamente. Em virtude de o glifosato apresentar 2 cargas negativas em pH 4,0 e 3 cargas negativas em pH 6,5, pode-se afirmar que essa interação é favorecida. O mesmo ocorre com o AMPA, que dispõe de 1 e 2 cargas negativas nos valores de pH 4,0 e 6,5, respectivamente.

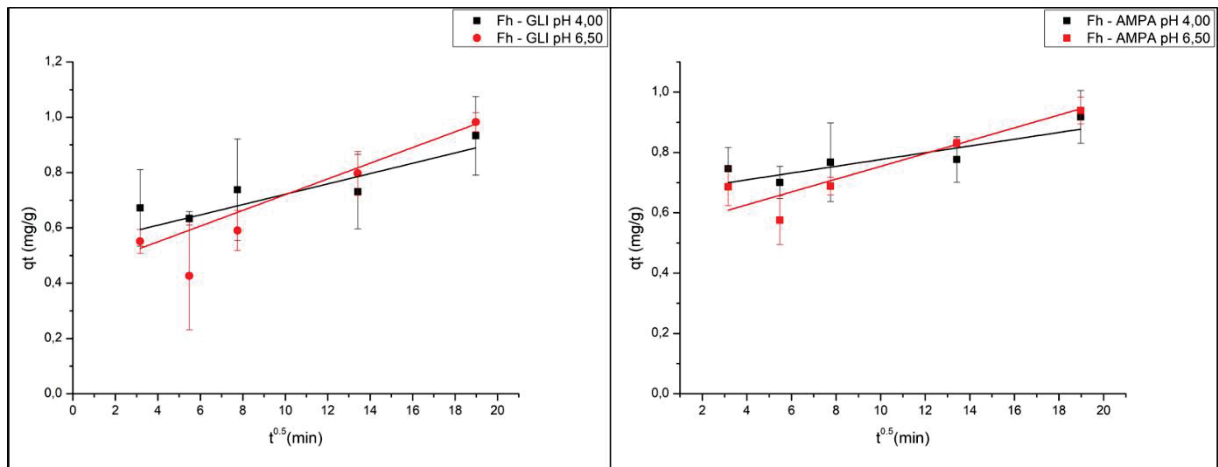
2.3.3.2 ENSAIOS CINÉTICOS DE SORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA NOS ÓXIDOS DE FERRO

Para compreensão da cinética de adsorção dos compostos sobre os óxidos de ferro, três modelos cinéticos foram escolhidos para o tratamento dos dados: difusão intrapartícula, pseudo primeira ordem e pseudossegunda ordem. Estas últimas duas modelagens cinéticas não apresentaram ajustes satisfatórios para explicar os dados obtidos, sendo predominante a modelagem conforme difusão intrapartícula.

De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. A equação 5, apresentada no item 1.4.1.2 do Capítulo 1, demonstra a expressão matemática utilizada para o estudo da difusão intrapartícula, sendo que o valor de K_D ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico da quantidade de sorvato adsorvida por grama do sorvente *versus* a raiz quadrada do tempo (q_t (mg g^{-1}) *versus* $t^{0,5}$ (min)).

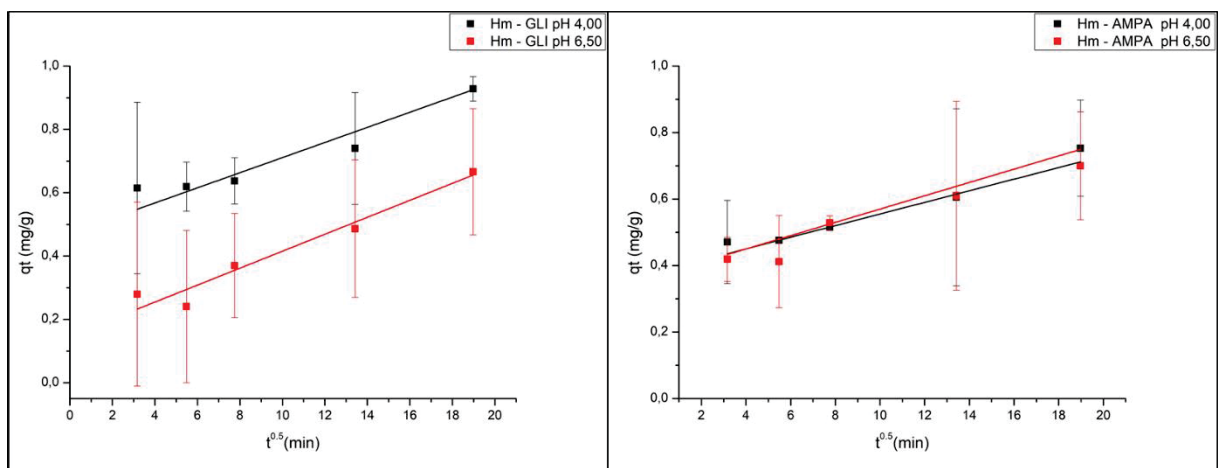
As Figuras 2.5, 2.6 e 2.7 são referentes aos gráficos dos modelos de difusão intrapartícula da ferrihidrita, hematita e goethita, respectivamente. Sendo assim, apenas os coeficientes de determinação das retas (R^2) de ajuste conforme difusão intrapartícula são apresentados na TABELA 2.5, juntamente com os parâmetros cinéticos obtidos por intermédio da expressão gráfica dos resultados.

FIGURA 2.5 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO DOS COMPOSTOS GLIFOSATO E AMPA COM FERRI-HIDRITA (Fh) EM pH 4,00 e 6,50.



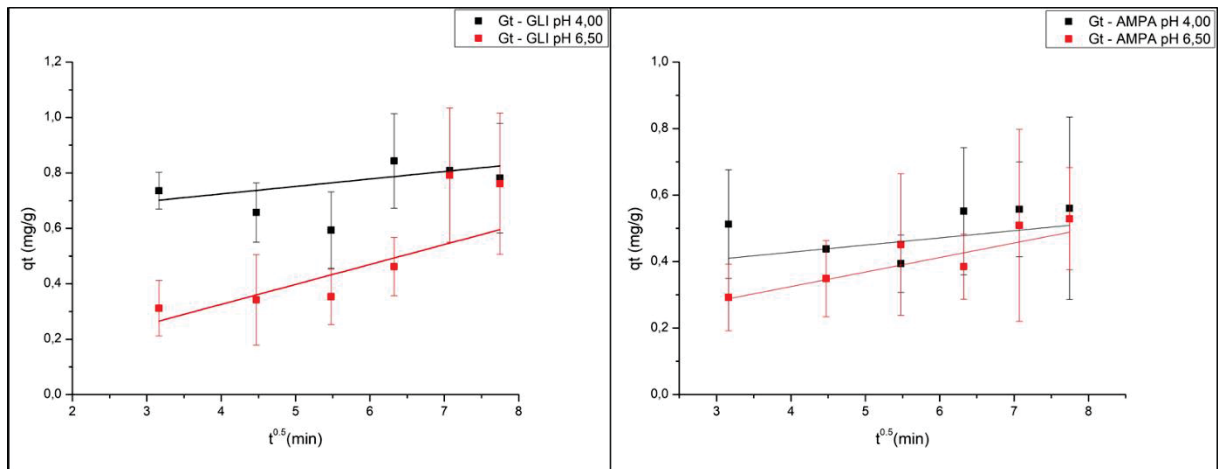
Fonte: autoria própria.

FIGURA 2.6 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO DOS COMPOSTOS GLIFOSATO E AMPA COM HEMATITA (Hm) EM pH 4,00 e 6,50.



Fonte: autoria própria.

FIGURA 2.7 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO DOS COMPOSTOS GLIFOSATO E AMPA COM GOETHITA (Gt) EM pH 4,00 e 6,50.



Fonte: autoria própria.

TABELA 2.5 - COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA SORÇÃO DE GLIFOSATO (GLI) E AMPA EM EXPERIMENTOS COM ÓXIDOS DE FERRO, FERRIHIDRITA (Fh), HEMATITA (Hm) E GOETHITA (Gt).

Mineral	Composto	pH	R^2	K_D ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$)	C (mg g^{-1})
Fh	GLI	4,00	0,862	0,0187	0,5350
	GLI	6,50	0,973	0,0284	0,4360
	AMPA	4,00	0,753	0,0112	0,6646
	AMPA	6,50	0,925	0,0213	0,5114
Hm	GLI	4,00	0,987	0,0239	0,4724
	GLI	6,50	0,961	0,0268	0,1478
	AMPA	4,00	0,994	0,0175	0,3806
	AMPA	6,50	0,906	0,0200	0,3701
Gt	GLI	4,00	0,536	0,0269	0,6165
	GLI	6,50	0,608	0,0720	0,0378
	AMPA	4,00	0,190	0,0216	0,4536
	AMPA	6,50	0,824	0,0437	0,1503

K_D : constante de difusão; C : constante de resistência à difusão

Fonte: autoria própria.

Efetivamente, se considerarmos um transporte dos compostos da solução para a fase sólida por difusão intrapartícula, as equações de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem não podem ser utilizadas para identificar o mecanismo de

difusão (KANNAN, 2001; JUANG, 2001). Assim sendo, pode-se inferir que, de acordo com as etapas cinéticas propostas por Ho et al. (2000), o processo de adsorção não se dá por meio da etapa 4 do processo sortivo –conforme item 1.4.1.2 apresentado no Capítulo 1 (ou esta apresenta pouquíssima relevância no processo como um todo). Essa informação também corrobora que a sorção por complexação em esfera interna, a qual considera que a adsorção química é a etapa determinante do processo, apresenta pouca influência nas condições avaliadas.

Com exceção da Gt, que não apresentou um bom ajuste cinético para a sorção de GLI (em pH 4,00 e 6,50) e AMPA (em pH 4,00), os demais óxidos apresentaram melhores resultados quando modelados conforme difusão intrapartícula. Logo, é indicativo que a etapa 3 do processo de adsorção proposto por Ho et al. (2000) (conforme item 1.4.1.2 apresentado no Capítulo 1) pode ser o fator de controle de taxa de sorção.

Contudo, pode-se observar na TABELA 2.5 que o coeficiente linear C (mg g^{-1}) difere de zero em todos os cenários avaliados, sugerindo que o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme (na camada limite) cuja espessura é atribuída ao próprio valor de C (mg g^{-1}), conforme Webber e Morris (1963). Essa constatação pode ser um indicativo de que a etapa 2 do processo de adsorção proposto por Ho et al. (2000) também tem grande influência no processo de sorção.

A sorção de glifosato em pH 4,00 apresentou valor de C equivalente a 0,5350 mg g^{-1} para a Fh e 0,4724 mg g^{-1} para Hm, e K_D de 0,0187 $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ e 0,0239 $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ para Fh e Hm, respectivamente. Os parâmetros cinéticos desse mesmo composto, em pH 6,50 apresentaram um menor valor de C, (0,4360 mg g^{-1} para Fh e 0,1478 mg g^{-1} para Hm) sendo essa diminuição mais acentuada para a Hm, e em contrapartida, foi verificado um aumento dos valores de K_D (0,0284 $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ para Fh e 0,0268 $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ para Hm). Tal situação pode indicar que uma menor camada intrafilme representa uma menor resistência à difusão dos compostos nos poros do sorvente avaliado, levando a uma sorção cineticamente mais favorável. Esse comportamento pode ser observado nos parâmetros obtidos para a sorção de AMPA na Gt em pH 6,50, que apresentou o maior valor de K_D 0,0437 $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ e menor valor de C 0,1503 mg g^{-1} . Como esse óxido não apresentou uma modelagem satisfatória, essa comparação não pode ser realizada nas demais situações de estudo. Contudo, uma vez que dentre os minerais

avaliados, a Gt foi o que apresentou processo cinético mais fortemente favorecido (a sorção acontecia de modo mais intenso nos primeiros 30 min) é razoável inferir que o modelo de difusão intrapartícula pode não ser eficiente para avaliar essa condição, tendo em vista que o mesmo usa como base de cálculo a raiz quadrada do tempo.

No que concerne à sorção do AMPA, comportamento similar pôde ser observado. Ao comparar os parâmetros cinéticos em pH 4,00 e pH 6,50, os valores de C diminuíram, de 0,6645 mg g⁻¹ para 0,5114 mg g⁻¹ para Fh, sendo essa queda menos pronunciada para Hm que passou de 0,3806 mg g⁻¹ para 0,3701 mg g⁻¹. Os valores de K_D resultaram em 0,0112 mg g⁻¹ min^{-0,5} em pH 4,00 na Fh, aumentando para 0,0175 mg g⁻¹ min^{-0,5} em pH 6,50 e de 0,0213 mg g⁻¹ min^{-0,5} para Hm, com redução à 0,0200 mg g⁻¹ min^{-0,5} em pH 6,50.

Faz-se relevante salientar que os maiores valores de C foram observados na sorção dos compostos na Fh, o que pode ser relacionado à estrutura amorfa desse mineral, que acarreta em uma maior ASE (80,8 m² g⁻¹) e menor tamanho de poro (12,5 Å), conforme resultados experimentais apresentados no item 2.3.3.1. Estruturas cristalinas mais bem organizadas, como as da Hm e da Gt, por sua vez, parecem proporcionar uma cinética de sorção mais favorecida, tendo em vista que os grupos OH estão prontamente disponíveis para sorção.

Conforme Ho e Mackay (1998), materiais caracterizados por grande área de superfície, como é o caso dos óxidos de ferro aqui estudados, resultam em difusão intrapartícula. Isso sugere que os compostos estão, predominantemente, adsorvidos internamente nos poros dos minerais, e não superficialmente por meio de ligações químicas. Outrossim, os resultados obtidos também indicam que pode haver também forte influência da sorção na camada limite. Uma representação esquemática desse mecanismo de sorção pode ser observada na FIGURA 2.8.

FIGURA 2.8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE SORÇÃO POR DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA.



Fonte: autoria própria.

Contrariamente à rápida adsorção observada experimentalmente neste trabalho (em 360 min), Gimsing e Borggaard (2007) observaram uma adsorção bastante lenta de glifosato em ferrihidrita e que parecia continuar além de 6 dias. Os autores atribuíram esse fato à lenta difusão das volumosas moléculas de glifosato nos sítios internos das partículas de ferrihidrita. Já a cinética para a hematita foi mais favorecida, com duração 2 a 3 horas, sendo esse fato atribuído à disponibilidade dos grupos OH nesse mineral, o que não acontece com a Fh. Em estudo prévio, estes autores também avaliaram a sorção de glifosato em Gt (GIMSING E BORGGAARD, 2001). Segundo os autores, a rápida obtenção do equilíbrio de adsorção (menos de 1 hora) indica que a porosidade da goethita é insignificante e que apenas locais superficiais específicos estão envolvidos no processo de adsorção. Os autores também destacam que possivelmente o glifosato não interage apenas com a goethita pela estrutura relativa ao ácido fosfônico, mas também com a região relativa ao grupo do ácido carboxílico.

Pereira et al. (2019) avaliaram a adsorção de glifosato em ferrihidrita e constataram que o equilíbrio sortivo não havia sido atingido em 180 min (tempo de estudo utilizado). Ainda, perceberam que a adsorção foi reduzida quando houve um aumento do pH, em conformidade com o observado experimentalmente nessa pesquisa. Destacaram também que a adsorção de glifosato pela ferrihidrita foi alta quando comparada a outros óxidos de ferro. Conforme os autores, nas condições avaliadas, o modelo cinético de pseudossegunda ordem mostrou melhor ajuste (R^2 0,991) do que quando modelado conforme difusão intrapartícula (R^2 0,227); indicando de que a adsorção do glifosato na ferrihidrita pode ocorrer por complexação da esfera interna.

Os resultados experimentais obtidos por Orcelli et al. (2018) mostraram que, após 180 min, a maior parte do glifosato foi adsorvida pelo mineral. Os resultados experimentais foram adequadamente ajustados aos modelos de pseudossegunda ordem (R^2 0,997) e de difusão (R^2 0,973). Em concordância com a boa modelagem conforme pseudossegunda ordem, segundo os autores, cerca de 30% do glifosato sorvido estava ligado à goethita através de um complexo de esfera interna (este valor foi estimado pelo estudo de dessorção do glifosato do mineral com água e CaCl_2). No entanto, os resultados experimentais também se ajustaram bem a um modelo limitado por difusão. Os parâmetros do modelo por difusão na camada limite, apresentaram valores de C diferente de zero ($112,36 \text{ mg g}^{-1}$) e K_D equivalente a 1,76

$\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$, que apesar de serem resultados mais elevados, ainda estão em concordância com os valores obtidos no presente estudo. Tendo em vista essa possibilidade de um comportamento ambíguo, para os autores, a adsorção do glifosato na goethita é um processo complexo que pode envolver, dentre outras etapas, a difusão intrapartícula.

Levando em consideração os resultados obtidos, nas condições de estudo aqui apresentadas, a sorção dos compostos nos óxidos de ferro apresentou predominância por difusão intrapartícula, e parece estar relacionada com um processo de complexação de esfera externa, ou seja, resultado da ação de forças eletrostáticas, onde há um equilíbrio dinâmico dos íons com a superfície do mineral presente na suspensão. O processo de complexação por esfera interna não parece ser favorecido, uma vez que os modelos que consideram uma forte interação química (pseudoprimeira e pseudossegunda ordem) não apresentaram bons ajustes. Além disso, os resultados apontam que é provável que a cristalinidade dos materiais desempenhe um papel importante na adsorção do glifosato e AMPA.

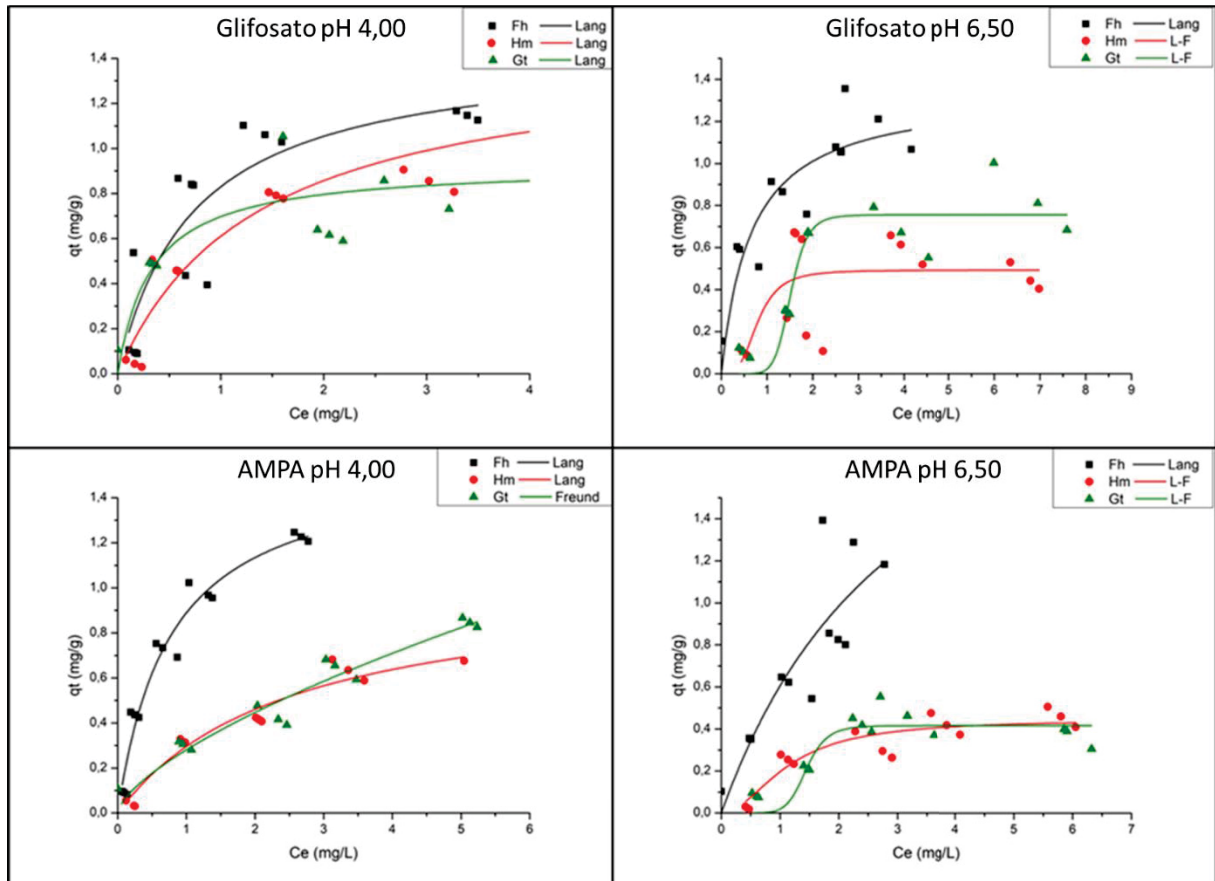
O pH avaliado também exerce influência no processo sortivo dos três óxidos, sendo observada, no mesmo intervalo de tempo, uma taxa de sorção mais elevada para os experimentos realizados em pH 4,00 do que em pH 6,50, porém mais lenta (com menores valores de K_D). Além disso, quando comparadas as taxas de sorção dos compostos entre si, há predileção para sorção de glifosato frente ao AMPA. Esse efeito pode ser decorrente da maior interação eletrostática entre os óxidos (que apresentam superfície positivamente carregada em ambos valores de pH avaliados) e o glifosato, uma vez que o glifosato apresenta mais cargas negativas (2 cargas negativas em pH 4,00 e 3 cargas negativas em pH 6,50) do que o AMPA (1 e 2 cargas negativas nos valores de pH 4,00 e 6,50, respectivamente). Esse fato está em concordância com a inferência de Gimsing e Borggaard (2001) de que o grupo carboxílico da molécula do glifosato influencia o processo sortivo.

2.3.3.3 ISOTERMA DE SORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA NOS ÓXIDOS DE FERRO

Para melhor compreensão da sorção dos analitos sobre os óxidos de ferro, três modelos de isotermas foram escolhidos para o tratamento dos dados: Langmuir, Freundlich e o modelo combinado Langmuir-Freundlich. Os melhores ajustes podem

ser observados na FIGURA 2.9 e os coeficientes de determinação, bem como os parâmetros obtidos graficamente, constam na TABELA 2.6.

FIGURA 2.9 – ISOTERMAS DE SORÇÃO DOS COMPOSTOS GLIFOSATO E AMPA COM FERRI-HIDRITA (Fh), HEMATITA (Hm) E GOETHITA (Gt) EM pH 4,00 e 6,50.



Nota: Lang – Isotherma de Langmuir; L-F – Isotherma de Langmuir-Freundlich; Freund – Isotherma de Freundlich. Fonte: autoria própria.

TABELA 2.6 – PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM OS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH OU LANGMUIR-FREUNDLICH PARA OS ESTUDOS DE SORÇÃO ISOTÉRMICA DE GLIFOSATO E AMPA NOS ÓXIDOS DE FERRO.

Langmuir					
Mineral	Composto	pH	R ²	N _{mm} (mg g ⁻¹)	K _L (L g ⁻¹)
Fh	GLI	4,00	0,781	1,44	1,35
	GLI	6,50	0,858	1,34	1,51
	AMPA	4,00	0,958	1,56	1,30
	AMPA	6,50	0,802	2,63	0,29
Hm	GLI	4,00	0,900	1,43	0,73
	AMPA	4,00	0,951	1,03	0,39
Gt	GLI	4,00	0,818	0,92	3,03
Freundlich					
Mineral	Composto	pH	R ²	1/n	K _F (mg g ⁻¹)
Gt	AMPA	4,00	0,920	0,66	0,28
Langmuir-Freundlich					
Mineral	Composto	pH	R ²	N _m (mg g ⁻¹)	K _{LF} (L mg ⁻¹)
Hm	GLI	6,50	0,440	0,49	2,15
	AMPA	6,50	0,870	0,44	0,78
Gt	GLI	6,50	0,866	0,75	0,02
	AMPA	6,50	0,800	0,41	0,04

N_{mm}: capacidade máxima de adsorção na monocamada; K_L: constante de particionamento de Langmuir; K_F: capacidade de adsorção (mg g⁻¹); n: afinidade dos sítios de adsorção; N_m: capacidade máxima de adsorção; K_{LF}: Constante de Langmuir-Freundlich.

Fonte: autoria própria.

A sorção de glifosato nos três óxidos de ferro, em pH 4,00, apresentou como modelo mais satisfatório a isoterma de Langmuir. Em pH 6,50, esse composto também demonstrou melhor resposta quando modelado conforme Langmuir para a Fh. Para os demais óxidos, o modelo que melhor ajustou em pH 6,50 foi o modelo combinado Langmuir-Freundlich.

Já para a sorção de AMPA, em pH 4,00, foi observada uma melhor modelagem conforme Langmuir, quando se trata da Fh e da Hm, e quando se analisa a Gt, o melhor modelo foi conforme a isoterma de Freundlich. A sorção de AMPA em pH 6,50 foi melhor ajustada de acordo com o modelo de Langmuir para a Fh e segundo o modelo combinado Langmuir-Freundlich para Hm e Gt.

A partir dos parâmetros presentes na TABELA 2.6, pode-se observar que para a sorção de glifosato na Fh, em ambos valores de pH, foi obtido um bom ajuste conforme a isoterma de Langmuir, sugerindo a formação de uma camada monomolecular, alicerçada na ideia de que cada sítio ativo acomoda apenas uma unidade adsorvida e que a energia é distribuída igualmente para todos os sítios (MORAIS, 2014). Essa interação é regida por um processo químico de adsorção, o que aponta para uma complexação de esfera interna, onde os íons penetram na estrutura do mineral e ligam-se por meio de ligações covalentes ou iônicas com os grupos OH da superfície (YONG et al., 1992). Pode-se observar também que a capacidade máxima de adsorção (N_{mm}) apresentou pouca diferença em pH 4,00 ($1,44 \text{ mg g}^{-1}$) e em pH 6,50 ($1,34 \text{ mg g}^{-1}$), podendo indicar que a diferença de cargas elétricas negativas do glifosato nesses valores de pH não influencia fortemente o processo. Comportamento similar pode ser observado para a sorção de AMPA na Fh, contudo, para esse composto, o efeito da presença de mais cargas elétricas negativas em pH 6,50, parece exercer maior influência no processo sortivo, resultando em uma capacidade máxima de adsorção de $2,63 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 6,50, enquanto que em pH 4,00 esse valor foi de $1,56 \text{ mg g}^{-1}$. Além disso, nota-se que a constante de particionamento de Langmuir, K_L , diminui sensivelmente com o aumento da N_{mm} , sendo equivalente a $1,30 \text{ L g}^{-1}$ em pH 4,00 e $0,29 \text{ L g}^{-1}$ em pH 6,50. A constante K_L indica a extensão da interação entre o adsorvato e a superfície. Se o valor de K for relativamente maior, indica que existe uma forte interação entre o adsorvato e o adsorvente, enquanto um valor menor implica uma interação fraca. Dessa maneira, pode-se inferir que a interação entre o AMPA e a ferrihidrita é mais fraca do que a interação do glifosato com esse mesmo óxido.

A sorção de GLI e AMPA na Hm, por sua vez, apresentou comportamento bem distinto quando os diferentes valores de pH foram avaliados. Quando em pH 4,00, tanto o glifosato (baixa variância dos dados explicado pelo modelo) quanto o AMPA, apresentaram melhor ajuste conforme o modelo de Langmuir, demonstrando maior N_{mm} ($1,43 \text{ mg g}^{-1}$) e maior K_L ($0,73 \text{ L g}^{-1}$) para o GLI do que para o AMPA (N_{mm} $1,03 \text{ mg g}^{-1}$ e K_L $0,39 \text{ L g}^{-1}$), sugerindo uma interação mais forte com a molécula de glifosato. Além disso, a conformidade com o modelo de Langmuir sugere que o processo é predominantemente influenciado pela forte interação das ligações químicas, levando a um complexo de esfera interna, o que é coerente com a estrutura cristalina desse óxido. Já em pH 6,50, ambos compostos passaram a

apresentar um melhor ajuste conforme o modelo combinado de Langmuir-Freundlich. Como mencionado no Capítulo 1, em baixas concentrações de adsorvato este modelo tende a comportar-se como o modelo de isoterma de Freundlich. Em contrapartida, quando se tem altas concentrações de adsorvato ele se procede como a isoterma de Langmuir. O fato de ambos compostos apresentarem maior número de cargas negativas em pH 6,50, enquanto a superfície da Hm permanece positivamente carregada, parece influenciar, a princípio, uma sorção física por interação eletrostática. Posteriormente, com aumento da concentração dos compostos, o processo de sorção passa então a se comportar predominantemente por ligações químicas. Aparentemente, essa condição leva a uma menor capacidade sorviva dos compostos, resultando em N_m 0,49 mg g⁻¹ para o GLI e N_m 0,44 mg g⁻¹ para o AMPA. De acordo com os valores de K_{LF} obtidos, há uma interação mais forte entre a Hm e o glifosato (2,15 L mg⁻¹) do que a Hm e AMPA (0,78 L mg⁻¹).

A sorção dos compostos na Gt, no que lhe concerne, parece ser a mais sensível em termos de ajustes matemáticos em decorrência da mudança de pH. Primeiramente, é importante ressaltar que esse óxido é o que apresenta a estrutura mais cristalina dos óxidos de ferro aqui avaliados e também o que resultou em um processo cinético mais favorecido, ocorrendo um equilíbrio aparente em menos de 60 min. Ao avaliar a sorção de GLI em pH 4,00, o modelo que melhor se ajustou foi o modelo de Langmuir, indicando o predomínio de ligações químicas entre o composto e a superfície do óxido. Esse comportamento seria esperado, uma vez que os grupos OH da Gt estão disponíveis para uma ligação química devido à alta cristalinidade da estrutura. O valor de N_{mm} foi de 0,92 mg g⁻¹ e K_L resultou em 3,03 L g⁻¹, o maior valor de coeficiente de Langmuir dentre todos os cenários avaliados, indicando uma fortíssima interação entre o glifosato e a Gt. Já em pH 6,50, o ajuste passa a ser melhor conforme o modelo de Langmuir-Freundlich, assim como ocorreu com a Hm, com discreta redução da capacidade máxima de sorção, a qual resultou em 0,75 mg g⁻¹.

No que diz respeito à sorção de AMPA na Gt, em pH 4,00, o melhor ajuste foi obtido quando modelado conforme a isoterma de Freundlich, que se fundamenta em uma interação eletrostática entre o composto e o mineral. Esse comportamento é caracterizado por uma complexação de esfera externa e condiz com os resultados obtidos por meio de ensaios cinéticos. Uma vez que na adsorção de esfera externa

existem camadas de hidratação entre o adsorvente e o adsorvato, há uma distância relativa entre os locais de sorção específica no mineral e a molécula de AMPA, podendo impedir a formação de uma ligação química, sobressaindo-se a interação física. Os parâmetros obtidos nesse modelo resultaram em $1/n = 0,66$ e $K_F = 0,28 \text{ mg g}^{-1}$. Uma vez que o valor de $1/n$ resultou em um número entre 0 e 1, deduz-se que o processo de adsorção é favorável; sendo que o valor de K_F aponta que há menor sorção de AMPA quando compara-se com os valores de sorção máxima do glifosato nesse óxido de ferro.

Quando a sorção de AMPA em Gt foi avaliada em pH 6,50, de maneira análoga ao que foi observado com o glifosato, o modelo que proporcionou melhor ajuste foi o de Langmuir-Freundlich. Dessa maneira, pode-se depreender que no processo de sorção, quando em baixas concentrações do composto, prevalecem interações físicas provenientes das cargas elétricas, ao passo que quando há aumento na concentração, o processo é mais influenciado por ligações químicas. Em contrapartida, é válido destacar que, conforme os parâmetros obtidos, $N_m 0,41 \text{ (mg g}^{-1})$ e $K_{LF} 0,04 \text{ (L mg}^{-1})$, é plausível que a interação entre AMPA e Gt seja a menos favorecida dentre as circunstâncias aqui apresentadas.

Ressalta-se que outros autores estudaram a adsorção do glifosato em óxidos de ferro utilizando modelos isotérmicos de Freundlich e de Langmuir e obtiveram resultados satisfatórios, mesmo não estando em consenso.

Pessagno et al. (2008) avaliaram a adsorção de glifosato em goethita em pH 7,00 e pH 4,00, ajustando os resultados ao modelo de Langmuir. Os autores observaram que houve um efeito do pH no mecanismo de sorção e que este pode ser devido à influência das cargas elétricas da molécula GLI e da carga superficial do adsorvente. Conforme os autores, os resultados sugerem que a parte fosfonada do GLI se coordena com o sítio de adsorção da superfície externa de sólidos do óxido de ferro, contudo, também sugerem a formação de complexos superficiais da esfera interna.

Em estudo conduzido por Gimsing e Borggaard (2007), a sorção de glifosato em Fh e Hm foi avaliada por meio da equação de Langmuir, sendo a capacidade de adsorção de glifosato determinada em 635 mmol kg^{-1} para ferrihidrita e 86 mmol kg^{-1} para hematita. De acordo com os autores, a capacidade máxima de sorção relativamente pequena para Fh foi atribuída principalmente à lenta difusão do glifosato em partículas de Fh, em contraste com a rápida adsorção pela Hm. Além

disso, diferentes coordenações dos complexos superficiais, mono ou bidentados, também podem contribuir para as diferenças observadas, embora a natureza precisa dos complexos superficiais ainda seja incerta.

Estudos de adsorção de glifosato em goethita em pH 5,0 foram conduzidos por Orcelli et al. (2018), onde os resultados foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Segundo os autores, em presença de NaCl 0,01 mol L⁻¹ como eletrólito, os resultados mostraram um melhor ajuste ao modelo de isoterma de Freundlich (R² 0,984) do que ao modelo de Langmuir (R² 0,858); sendo estes resultados de acordo com o estudo de dessorção conduzido pelos autores, que indicou a presença de pelo menos dois locais de adsorção: complexos da esfera externa (61% de locais de adsorção) e complexos da esfera interna (até 30% de locais de adsorção). O parâmetro K_F resultou em 2,06 mg g⁻¹ e n foi igual a 1,39, o que indica uma sorção favorável.

Pereira et al. (2019) avaliaram a adsorção de glifosato em ferrihidrita em pH 5,0 e diferentes concentrações de NaCl (0,01 e 0,1 mol L⁻¹). Os resultados foram ajustados a modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich. Conforme os autores, o melhor ajuste foi obtido para os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich, o que indica que a maior parte da adsorção de glifosato na Fh ocorreu em um único local. Ainda segundo os autores, este resultado foi consistente com o estudo de dessorção descrito no mesmo trabalho, que indicou a presença de adsorção apenas através de complexos de esfera interna. Ainda aponta que foi obtida maior capacidade máxima de adsorção com maior concentração de NaCl (54,88 mg g⁻¹), enquanto que para a menor concentração de NaCl foi obtido 32,83 mg g⁻¹, ambos resultados bem acima dos valores encontrados no presente trabalho.

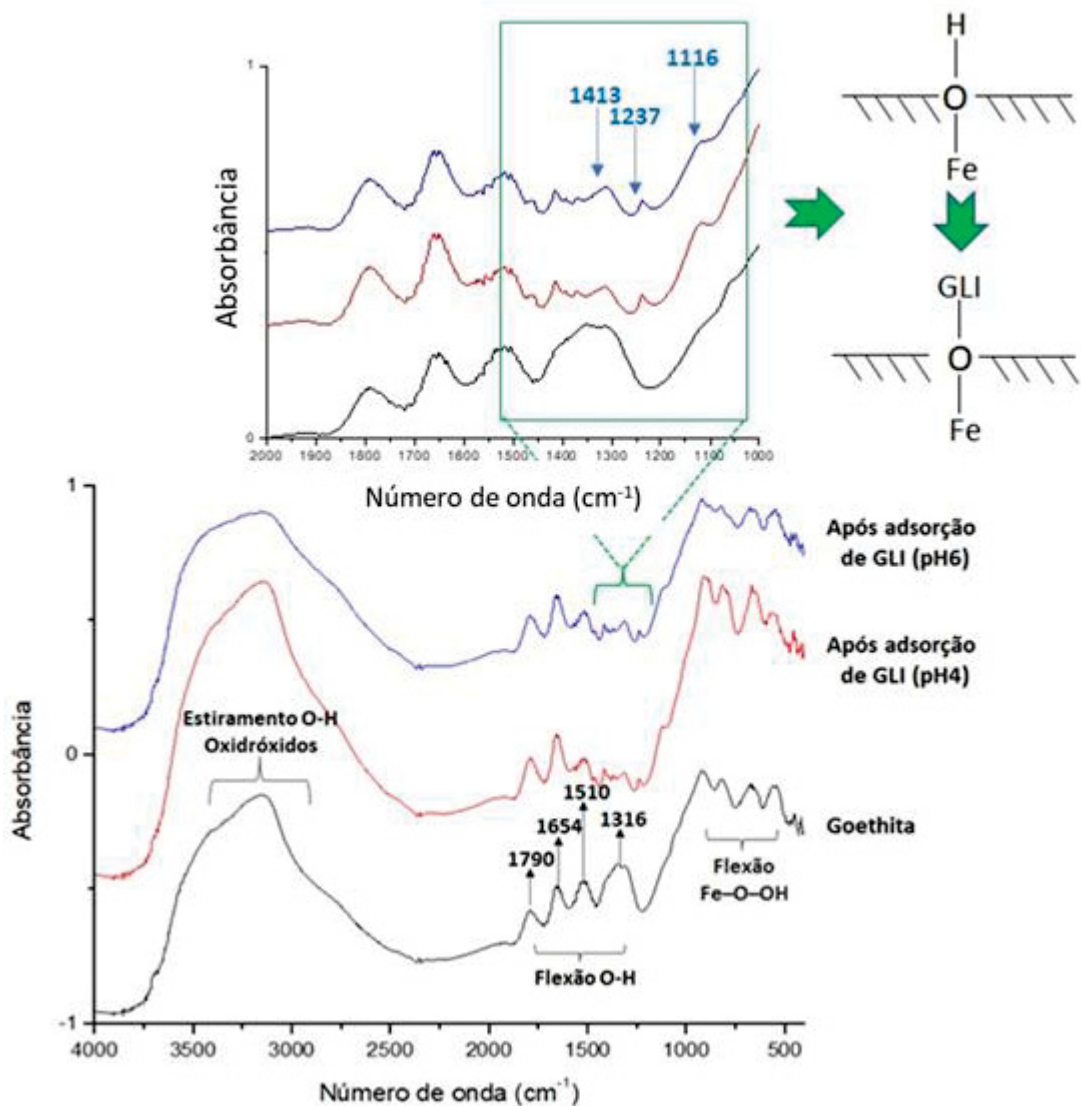
Levando em consideração o anteriormente exposto, pode-se pressupor que o mecanismo de sorção do glifosato nos óxidos de ferro é profundamente dependente das condições de análise, como tempo de contato, concentração dos compostos, pH e força iônica do meio, estrutura dos minerais, etc. Assim como no presente estudo, é comum encontrar trabalhos que apontam mais de uma modelagem satisfatória, como mencionado anteriormente, que sugerem um mecanismo regido por mais de uma forma de sorção. É importante destacar que em ambientes naturais, devido à presença de ampla gama de substâncias, a associação sorvato-sorvente pode ser regida por uma combinação de interações.

2.3.3.4 ANÁLISE DA SORÇÃO DE GLIFOSATO NOS ÓXIDOS DE FERRO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO E RAMAN.

Inicialmente, aspectos qualitativos da adsorção do glifosato nos minerais estudados foram avaliados por espectroscopia na região do infravermelho. Em geral, a baixa concentração relativa de glifosato não permitiu a observação de bandas características do adsorvato. Porém, modificações na região associada à flexão do grupo hidroxila sugerem interações do tipo (P-OFe).

Para ilustração, apresenta-se na FIGURA 2.10 o espectro na região do infravermelho de goethita, antes e após a adsorção de GLI em pH 4,00 e 6,50.

FIGURA 2.10 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE GOETHITA E GLIFOSATO ADSORVIDO EM GOETHITA (pH 4,00 E 6,50) E REPRESENTAÇÃO DA POSSÍVEL INTERAÇÃO.

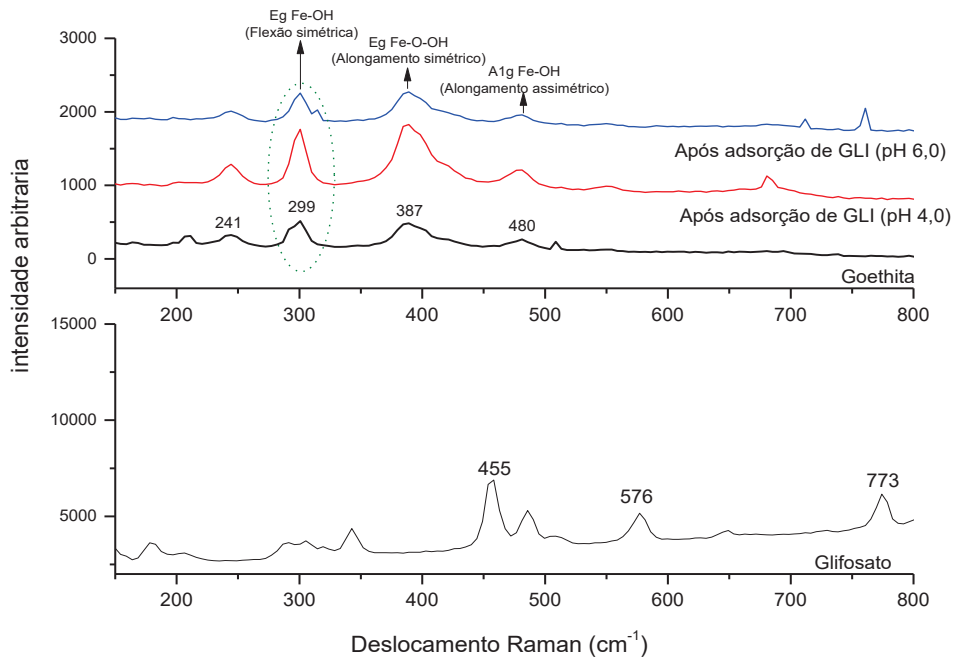


Fonte: autoria própria.

Na sequência de espectros apresentados na Figura 2.10 é possível observar os sinais característicos da goethita entre 1100 e 1400 cm^{-1} , assim como a evidente modificação da banda centrada em 1316 cm^{-1} após o processo de adsorção. De acordo com relatos da literatura, a interação entre GLI e minerais como a goethita envolve a porção ácido fosfônico, com participação praticamente nula dos grupos amina e carboxilato (Orcelli et al., 2018). Além disso, estima-se que o grupo fosfonato se liga diretamente à superfície da goethita, formando complexos de esfera interna predominantemente monodentados (Sheals et al., 2002; Barja et al., 2005; Ahmed et al., 2018).

Resultados similares foram observados nos estudos de caracterização por espectroscopia Raman. Na sequência de espectros apresentados na FIGURA 2.11 se observam sinais característicos da goethita (Rout et al., 2014; Sklute et al., 2018) e evidentes mudanças em bandas associadas a grupamentos Fe-OH após o processo de adsorção. Trata-se de mais uma evidência da interação que ocorre entre a molécula de glifosato e os grupamentos ferrol dos óxidos em estudo.

FIGURE 2.11 - ESPECTRO RAMAN DE GOETHITA E GLIFOSATO ADSORVIDO EM GOETHITA (pH 4,00 E 6,50).



Fonte: autoria própria.

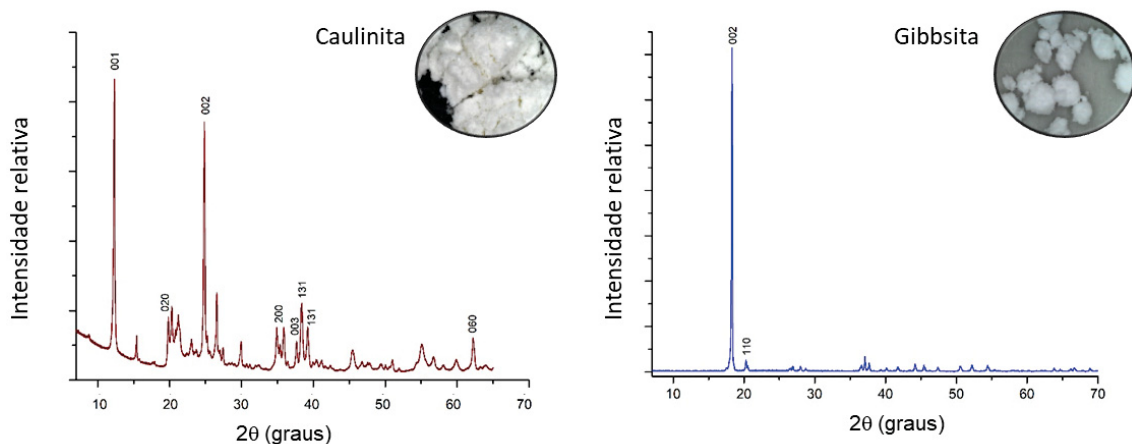
O conjunto de resultados apresentados indica que o transporte de GLI e AMPA nos solos pode ser fortemente influenciado pela fase mineral do solo, particularmente constituída por óxido e hidróxidos de ferro, fator este que deve ser considerado em estudos que almejam prever a mobilidade e a biodisponibilidade do GLI em locais contaminados. Assim, em solos com alto teor de óxidos de ferro, o glifosato provavelmente será sorvido rapidamente, com uma interação mais forte do que o AMPA, podendo ser transportado juntamente com o coloide quando este sofrer deslocamento.

2.3.4 ESTUDOS ENVOLVENDO OS MINERAIS CAULINITA E GIBBSITA

2.3.4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA E DA GIBBSITA

As amostras de caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) foram submetidas à análise por difração de Raios X, obtendo-se os resultados apresentados na FIGURA 2.12, que revelaram diversas linhas de reflexões características dos minerais citados.

FIGURA 2.12 - DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA CAULINITA E GIBBSITA.



Fonte: autoria própria.

A caulinita é um mineral que se destaca na adsorção de cátions, característica decorrente do baixo valor de ponto de carga zero (PCZ). O valor experimental do pH_{PCZ} da Ct resultou em um valor $<2,00$. Esse valor indica uma

provável carga negativa na superfície do mineral nas condições de análise, resultando em uma maior capacidade de troca catiônica (CTC).

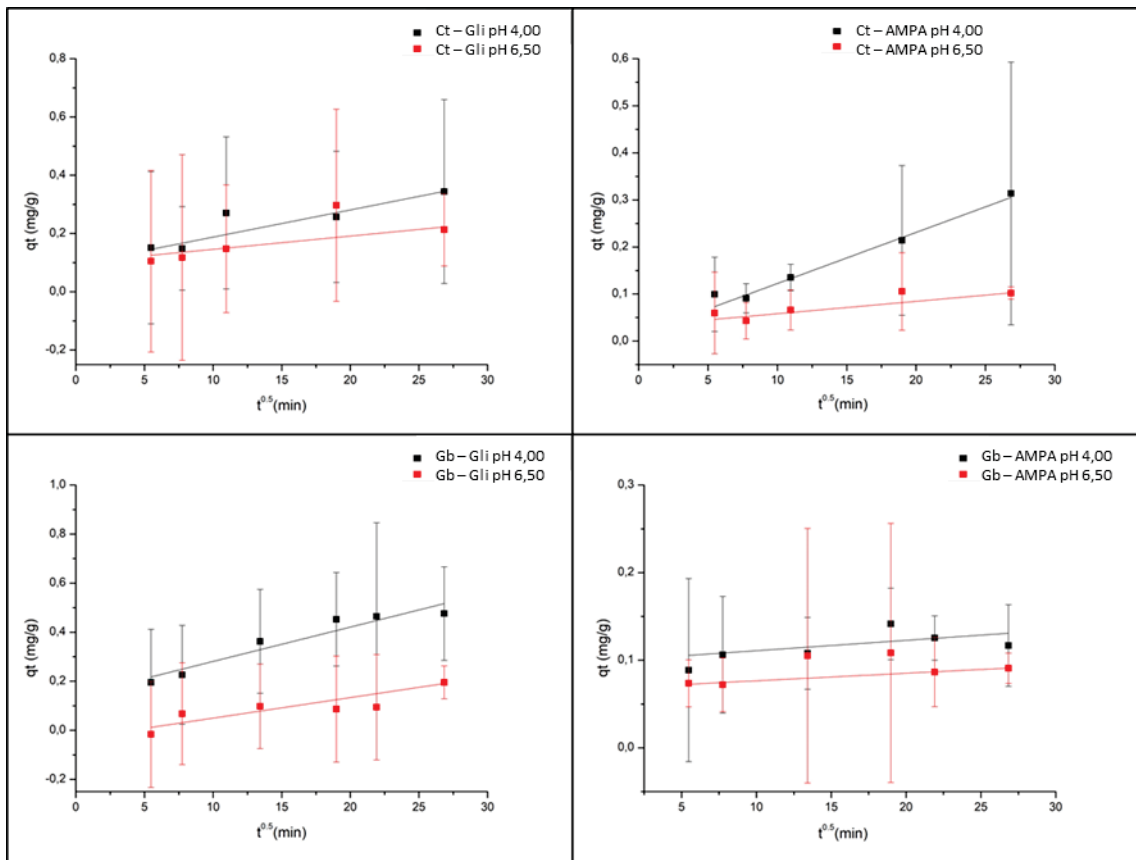
O pH_{PCZ} da Gb, conforme Goldberg, Davis e Hem (1996) é aproximadamente entre 9,5 e 10, mas pode atingir a faixa de 7,5, de acordo com Alleoni et al. (2019), e sua carga superficial é variável. O resultado obtido para o pH_{PCZ} da Gb foi de 6,53, bem abaixo do relatado por Goldberg, Davis e Hem (1996), mas não tão distante do valor apontado por Alleoni et al. (2019). Esse resultado aponta para uma superfície positivamente carregada quando a condição de análise se deu em pH 4,00, e quando em pH 6,50, pode haver predomínio de cargas negativas.

A análise de BET permitiu avaliar o raio médio dos poros (46,32 Å para Ct e 32,87 Å para Gb) e também a área superficial específica dos materiais, encontrando-se valores de 9,12 e 1,20 $m^2 g^{-1}$ para caulinita e gibbsita, respectivamente. Os resultados obtidos para caulinita foram ligeiramente menores do que relata a literatura, sendo que para a Ct a área superficial específica varia de 10 a 20 $m^2 g^{-1}$ (Melo e Wypych, 2019). Porém, para a Gb o valor foi muito abaixo do esperado, uma vez que, de maneira geral, os óxidos de alumínio apresentam elevada área superficial específica (100 a 200 $m^2 g^{-1}$) (Goldberg, Davis e Hem, 1996). Gimsing, Borggaard e Sestoft (2004) em estudo de adsorção de glifosato encontraram ASE de 45 $m^2 g^{-1}$ para gibbsita.

2.3.4.2 ENSAIOS CINÉTICOS DE SORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA NA CAULINITA E NA GIBBSITA

De maneira análoga ao item 2.3.3.2, três modelos foram escolhidos para análise da cinética de adsorção dos compostos sobre a Ct e a Gb: difusão intrapartícula, pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem. Novamente, os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem não proporcionaram ajustes aos dados, podendo-se, em um primeiro momento, descartar a predominância de interações químicas no processo cinético de sorção. Tendo isso em vista, apenas os gráficos do ajuste conforme difusão intrapartícula são apresentados na FIGURA 2.13. Os coeficientes de determinação das retas (R^2) de ajuste conforme difusão intrapartícula são apresentados na TABELA 2.7, juntamente com os parâmetros cinéticos obtidos graficamente.

FIGURA 2.13 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO DOS COMPOSTOS GLIFOSATO E AMPA COM CAULINITA (Ct) E GIBBSITA (Gb) EM pH 4,00 e 6,50.



Fonte: autoria própria.

TABELA 2.7 - COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA SORÇÃO DE GLIFOSATO (GLI) E AMPA EM EXPERIMENTOS COM CAULINITA (Ct) E GIBBSITA (Gb).

Mineral	Composto	pH	R^2	K_D ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$)	C (mg g^{-1})
Ct	GLI	4,0	0,802	0,0093	0,0947
	GLI	6,5	0,574	0,0046	0,1004
	AMPA	4,0	0,917	0,0109	0,0139
	AMPA	6,5	0,934	0,0026	0,0319
Gb	GLI	4,0	0,909	0,0140	0,1408
	GLI	6,5	0,887	0,0084	0,0338
	AMPA	4,0	0,275	0,0012	0,0991
	AMPA	6,5	0,870	8,6E-4	0,0679

K_D : constante de difusão; C : constante de resistência à difusão

Fonte: autoria própria.

De maneira similar aos resultados obtidos para os óxidos de ferro, o modelo de difusão intrapartícula é o que melhor se adequa aos dados obtidos experimentalmente para Ct e Gb; com exceção da Ct, que não apresentou um bom ajuste cinético para a sorção de GLI (em pH 6,50) e da Gb que não apresentou um bom ajuste cinético para a sorção AMPA (em pH 4,00). Logo, pode-se deduzir que o fator predominante de taxa de sorção é a etapa 3 (difusão intrapartícula) do processo de adsorção proposto por Ho et al. (2000) (conforme item 1.4.1.2 apresentado no Capítulo 1).

É interessante observar que o processo sortivo na Ct é mais lento do que aquele observado para os óxidos de ferro, resultando em valores de K_D equivalentes à $0,0093 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ para a sorção de glifosato em pH 4,00 e $0,0109 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ e $0,0026 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ para a sorção de AMPA em pH 4,00 e 6,50, respectivamente. Isso pode estar relacionado à carga superficial da Ct, que apresentou $\text{pH}_{\text{PCZ}} < 2,00$, indicando a predominância de cargas negativas na superfície desse mineral. Como os compostos também estão negativamente carregados nessa condição de análise, é razoável deduzir que há uma repulsão eletrostática que dificulta o processo sortivo. Comportamento similar também pode ser observado na sorção dos compostos na Gb, com valores de K_D resultando em $0,0140 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ e $0,0084 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ para sorção de glifosato em pH 4,00 e 6,50, respectivamente, e $8,6 \times 10^{-4} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ para sorção de AMPA em pH 6,50. Essa atuação é mais evidente para a Gb em pH 6,50, uma vez que nessa condição esse mineral apresenta a superfície negativamente carregada, enquanto que em pH 4,00, pode haver prevalência de cargas superficiais positivas. Nota-se que em pH 4,00, a constante C é maior ($0,1408 \text{ mg g}^{-1}$) do que em pH 6,50 ($0,0338 \text{ mg g}^{-1}$), novamente apontando para uma possível repulsão eletrostática entre as cargas negativas superficiais e dos compostos avaliados.

Ressalta-se que os minerais Ct e Gb apresentam estrutura cristalina bem definida e apresentam área superficial específica ($9,12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Ct e $1,20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Gb) sensivelmente menores quando comparadas com os óxidos de ferro. Essa característica, além das cargas superficiais, colabora para o entendimento da menor capacidade sortiva desses minerais. A quantidade dos compostos sorvida por grama do mineral, expressa por q_t (mg g^{-1}) nos gráficos apresentados anteriormente na FIGURA 2.10, também denota que para a Ct, a sorção de glifosato foi pouco influenciada pelo pH, apresentando comportamento similar em pH 4,00 e 6,50. Essa

inferência é coerente quando se leva em consideração o pH_{PCZ} desse mineral, que indica a prevalência de cargas negativas em sua superfície nas condições de análise. Já para a Gb, a sorção de glifosato em pH 4,00 parece ser ligeiramente mais favorável, apresentando valores de qt mais elevados nessa circunstância do que em pH 6,50. Novamente, essa informação é coerente com a prevalência de cargas superficiais positivas na Gb em pH 4,00 e negativas em pH 6,50, como citado anteriormente. A sorção de AMPA na Gb, por sua vez, parece apresentar comportamento similar em ambos valores de pH, sugerindo ainda uma tendência a ser constante em relação ao tempo de sorção, e substancialmente inferior aos valores de qt obtidos para os demais cenários.

Guo et al. (2021) examinaram a adsorção de glifosato em caulinita e compostos de caulinita associados à ácidos húmicos (caulinita-HA). Com relação à cinética, a adsorção do GLI em ambos os tipos de sorventes é rápida, com o equilíbrio de adsorção atingido em menos de 1 h, porém parâmetros cinéticos não foram apresentados. Assim como nos experimentos isotérmicos, os compósitos caulinita-HA apresentaram maior capacidade de adsorção do que a caulinita sozinha, provavelmente devido à existência de mais sítios de adsorção na caulinita-HA do que na caulinita pura.

Utilizando simulações moleculares, Galicia-Andrés et al. (2019) avaliaram as contribuições de duas espécies de glifosato (neutro e com carga -1) para o processo de adsorção com a superfície de aluminol (AlOH) do argilomineral caulinita na presença de água em escala molecular. Conforme os autores, o estudo revelou que o glifosato, especificamente em sua forma aniônica, se liga com uma afinidade significativa à caulinita. Além disso, os autores sugerem que a força de adsorção do glifosato à superfície da caulinita é fortemente dependente do pH, sugerindo que em valores de pH mais elevados o glifosato pode ser fortemente adsorvido. Essa conclusão encontra-se em desacordo com os resultados experimentais obtidos nessa pesquisa, onde a sorção de glifosato apresentou-se pouco influenciada pelo pH.

Gimsing, Borggaard e Sestoft (2004) estudaram a adsorção do glifosato, do ponto de vista da competição de adsorção entre glifosato e fosfato em uma amostra de gibbsita (ASE de $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Até o presente momento, foi o único estudo encontrado em que a interação entre glifosato e gibbsita foi avaliada. Contudo, não foram apresentados parâmetros de isoterma ou avaliação cinética convencional, e

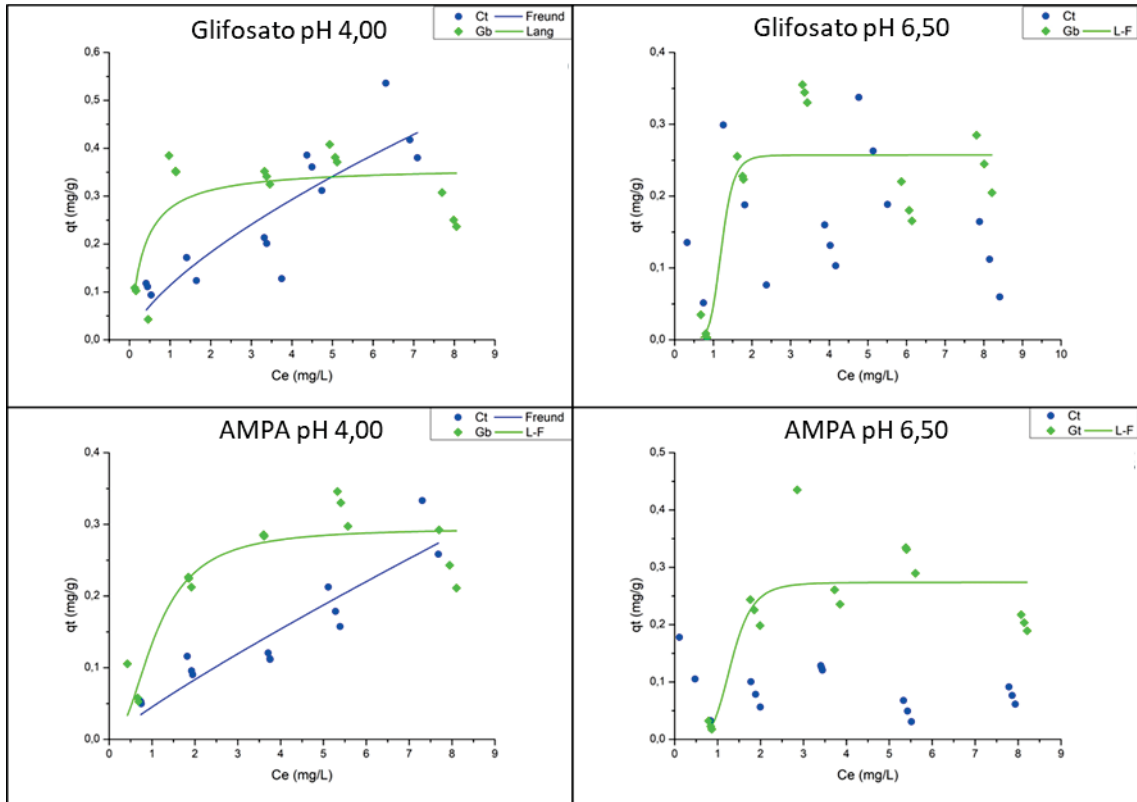
sim uma proposta de modelagem cinética; sendo que os autores relatam uma afinidade de sorção do glifosato pela gibbsita. As escassas informações acerca da interação do glifosato com argilominerais como a Ct e a Gb apontam uma lacuna na literatura, a qual o presente trabalho pode colaborar para que seja preenchida.

Haja vista os resultados obtidos, nas condições de estudo aqui apresentadas, a sorção dos compostos na Ct e na Gb apresenta predominância por difusão intrapartícula. Os resultados apontam que é provável que a cristalinidade dos materiais desempenhe um papel importante na adsorção do glifosato e AMPA, principalmente em decorrência da baixa ASE desses minerais. Notou-se também que o pH não exerceu influência de maneira relevante na cinética do processo sortivo.

2.3.4.3 ISOTERMA DE SORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA NA CAULINITA E NA GIBBSITA

De forma similar ao item 2.3.3.3, para melhor compreensão da adsorção dos analitos sobre a caulinita e a gibbsita, três modelos de isothermas foram escolhidos para o tratamento dos dados: Langmuir, Freundlich e o modelo combinado Langmuir-Freundlich. A sorção de glifosato em pH 4,00, apresentou como modelo mais satisfatório a isoterma de Freundlich para a Ct, e a isoterma de Langmuir para a Gb. Em pH 6,50, esse composto demonstrou melhor resposta quando modelado conforme Langmuir-Freundlich para a Gb, não sendo possível um bom ajuste para nenhum dos modelos para a Ct. O AMPA, por sua vez, apresentou melhor ajuste conforme a isoterma de Freundlich para a Ct, e a isoterma de Langmuir-Freundlich para a Gb. Em pH 6,50, analogamente ao comportamento sortivo do glifosato, apresentou melhor ajuste quando modelado conforme Langmuir-Freundlich para a Gb, não sendo possível um bom ajuste para nenhum dos modelos para a Ct. Esses ajustes podem ser observados na FIGURA 2.14 e os coeficientes de determinação, bem como os parâmetros obtidos graficamente, constam na TABELA 2.8.

FIGURA 2.14 - ISOTERMAS DE SORÇÃO DOS COMPOSTOS GLIFOSATO E AMPA COM CAULINITA (Ct) E GIBBSITA (Gb) EM pH 4,00 E 6,50.



Nota: Lang – Isotherma de Langmuir; L-F – Isotherma de Langmuir-Freundlich; Freund – Isotherma de Freundlich. Fonte: autoria própria.

A partir dos parâmetros presentes na TABELA 2.8, pode-se observar um adequado ajuste para a sorção de glifosato na Ct em pH 4,00 quando modelado conforme a isoterma de Freundlich. A mesma circunstância foi observada na sorção de AMPA em pH 4,00 nesse mineral. Como mencionado anteriormente, esse modelo fundamenta-se em uma interação eletrostática entre o composto e o mineral, sobressaindo-se a interação física. Contudo, nos valores de pH avaliados, a Ct encontra-se majoritariamente com cargas negativas em sua superfície, uma vez que seu valor de pH_{PCZ} resultou abaixo de 2,00. Tendo em vista que os grupos da parte fosfônica do glifosato e do AMPA encontram-se com parcial carga negativa em pH 4,00, é de se esperar uma repulsão eletrostática entre o mineral e os compostos. Uma interpretação para esse resultado é a possível interação entre o grupo amina do GLI, positivamente carregado, com os grupos superficiais negativamente carregados do mineral. Em um estudo de dinâmica molecular sobre interações

superficiais de glifosato-caulinita, Galicia-Andrés et al. (2020) observaram que os átomos de oxigênio superficiais do grupo aluminol atuaram como doadores/aceitadores de prótons, e quando a distância do glifosato da superfície do aluminol era inferior a 0,39 nm, os átomos de O do glifosato atuaram como aceitadores de prótons, enquanto o N atuou como um doador de prótons.

TABELA 2.8 - PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM OS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH OU LANGMUIR-FREUNDLICH PARA OS ESTUDOS DE SORÇÃO ISOTÉRMICA DE GLIFOSATO E AMPA NA CAULINITA (Ct) E NA GIBBSITA (Gb).

Langmuir					
Mineral	Composto	pH	R ²	N _{mm} (mg g ⁻¹)	K _L (L g ⁻¹)
Gb	GLI	4,0	0,556	0,36	3,15
Freundlich					
Mineral	Composto	pH	R ²	n	K _F (mg g ⁻¹)
Ct	GLI	4,0	0,754	0,68	0,11
	AMPA	4,0	0,848	0,88	0,04
Langmuir-Freundlich					
Mineral	Composto	pH	R ²	N _m (mg g ⁻¹)	K _{LF}
Gb	GLI	6,5	0,754	0,25	0,22
	AMPA	4,0	0,822	0,29	0,83
	AMPA	6,5	0,721	0,27	0,67

N_{mm}: capacidade máxima de adsorção na monocamada; K_L: constante de particionamento de Langmuir; K_F: capacidade de adsorção (mg g⁻¹); n: afinidade dos sítios de adsorção; N_m: capacidade máxima de adsorção; K_{LF}: Constante de Langmuir-Freundlich.

Fonte: autoria própria.

A sorção de glifosato e AMPA em pH 6,50 na Ct não ajustou a nenhum modelo avaliado, podendo-se relacionar esse fato à forte repulsão eletrostática, uma vez que os compostos se encontram com mais cargas negativas do que em pH 4,00. Pode-se observar que os valores de q_t para sorção do AMPA nessa situação são baixíssimos, enquanto que o q_t do GLI parece comportar-se aleatoriamente em função da concentração em equilíbrio.

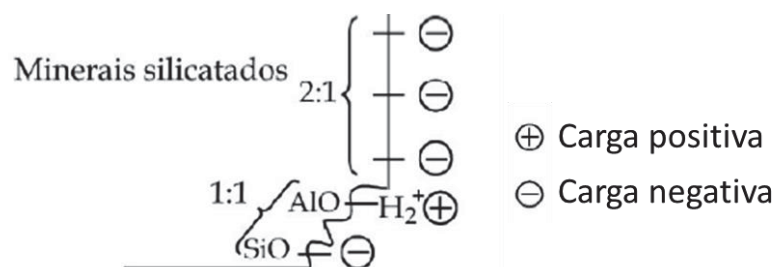
Contrariamente aos resultados obtidos nesse trabalho, Dion, Harsh e Hill Jr (2001) em estudo objetivando a quantificação da adsorção de glifosato tanto em solo caulinitico, quanto no mineral puro, caracterizaram os processos isotérmicos como

sendo do tipo Langmuir, indicando uma diminuição na inclinação da isoterma de sorção, consistente com a sorção em material com número limitado de sítios de sorção.

Cruz et al. (2007) não apresentaram parâmetros cinéticos ou isotérmicos, porém observaram diminuição da adsorção de GLI em solos caulíníficos e em argilas (caulinita) quando o pH do meio reacional foi aumentado. Além disso, os autores mostraram que a adsorção de glifosato é diretamente dependente da área superficial do mineral.

Novamente faz-se necessário ressaltar que a carga superficial dos coloides influencia diretamente a adsorção de íons. No que diz respeito à caulinita, um mineral silicatado do grupo 1:1, devido à quebra de suas arestas, são expostos grupos silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH) (FIGURA 2.15), os quais podem sofrer tanto protonação quanto desprotonação. Dessa forma, esse mineral apresenta sítios de carga variável (Alleoni et al. 2019). Por apresentar uma carga superficial negativa em decorrência do pH do meio, pode haver uma repulsão eletrostática dos sorvatos, que apresentam cargas negativas nos valores de pH estudados. Assim sendo, possivelmente o processo de adsorção não é exclusivamente por fisissorção, mesmo que o modelo que apresenta o melhor ajuste indique esse comportamento.

FIGURA 2.15 - ESQUEMA ILUSTRATIVO COM POSSÍVEIS FORMAÇÕES DE CARGAS NA SUPERFÍCIE DA CAULINITA.



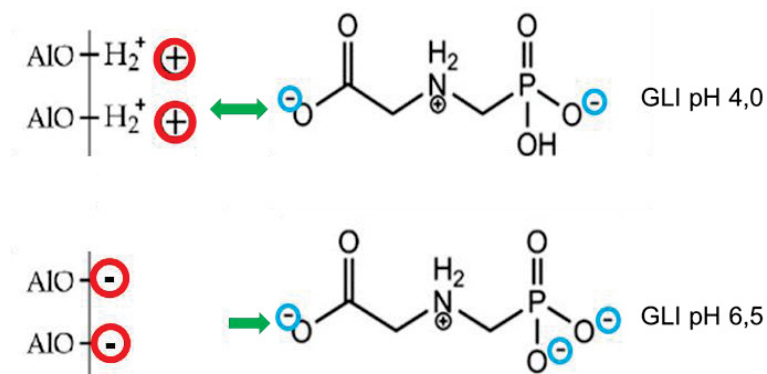
Fonte: Adaptado de Alleoni et al. (2019).

No que diz respeito à sorção do glifosato na Gb, em pH 4,00 baixa variância dos dados é explicada pelo modelo de Langmuir, sendo essa a melhor resposta obtida dentre os modelos. Os valores de q_t parecem estabilizar rapidamente, indicando uma possível saturação dos sítios sortivos. Nessa mesma condição de pH, a sorção de AMPA ajustou-se conforme modelo combinado Langmuir-Freundlich. O mesmo modelo foi o que melhor ajustou para sorção de glifosato e

AMPA em pH 6,50. Os valores de sorção máxima obtidos para essas condições foram similares, resultando em 0,29 mg g⁻¹ para o AMPA em pH 4,00, e 0,25 mg g⁻¹ e 0,27 mg g⁻¹ para o glifosato e o AMPA em pH 6,50, respectivamente. Dessa maneira, infere-se que com o aumento da concentração, há uma redução da influência das cargas elétricas e passa existir uma predominância do comportamento das possíveis ligações químicas.

A Gb pode sofrer protonação e desprotonação de acordo com a atividade dos íons H⁺ na solução do solo. Essa carga variável é decorrente da acidez do grupo aluminol, que situa-se entre 7 e 8, como previamente mencionado. Como o pH_{PCZ} da Gb resultou 6,53, sabe-se que a superfície do material está carregada positivamente quando o meio é avaliado em pH 4,0. Em virtude de o glifosato apresentar 2 cargas negativas nesse pH, é indicativo que essa interação é favorecida. O mesmo ocorre com o AMPA, que dispõe de 1 carga negativa. Por outro lado, em pH 6,5, cargas negativas podem estar presentes na superfície da Gb, resultando em uma repulsão eletrostática do glifosato (que apresenta 3 cargas negativas nesse pH) e do AMPA (2 cargas negativas). Essa condição pode justificar a falta de ajuste do modelo de Freundlich para o glifosato e o AMPA em Gb. Isso demonstra que a carga superficial do mineral interfere no processo de adsorção. Uma representação esquemática da possível interação eletrostática entre o grupo aluminol da Gb e o glifosato, em pH 4,00 e 6,50, é apresentada na FIGURA 2.16.

FIGURA 2.16 - REPRESENTAÇÃO DA INTERAÇÃO ELETROSTÁTICA ENTRE ÓXIDO DE ALUMÍNIO E GLIFOSATO.

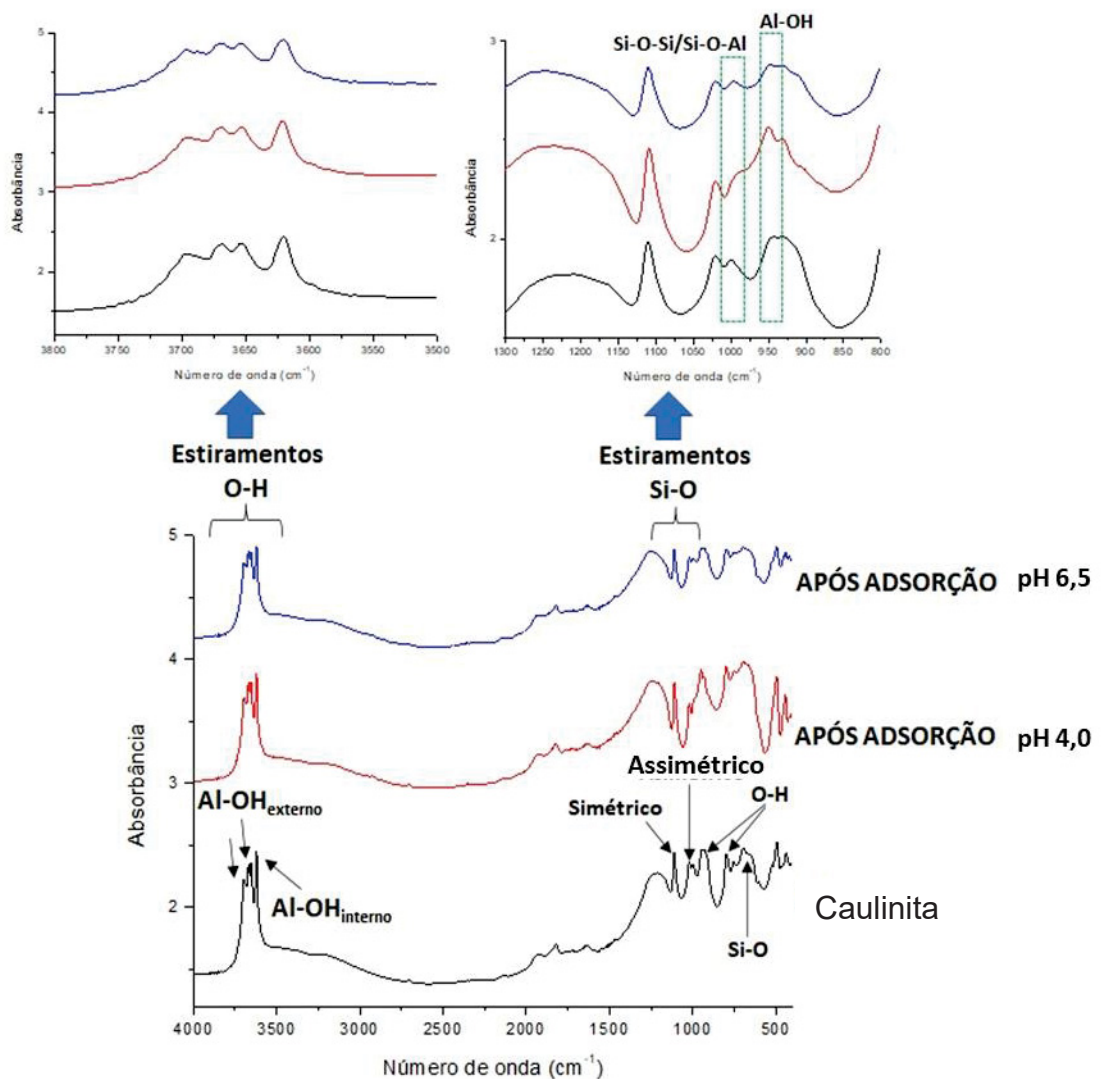


Fonte: autoria própria.

2.3.4.4 ANÁLISE DA SORÇÃO DE GLIFOSATO NA CAULINITA E NA GIBBSITA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.

O processo de sorção de glifosato em caulinita e gibbsita foi avaliado por espectroscopia na região do infravermelho, obtendo-se os resultados apresentados nas Figuras 2.17 e 2.18. Assim como nos estudos anteriores, sinais de glifosato não foram observados em nenhuma caracterização, em decorrência da sua baixa concentração relativa.

FIGURA 2.17 – ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE CAULINITA E GLIFOSATO ADSORVIDO EM CAULINITA (pH 4,00 E 6,50).



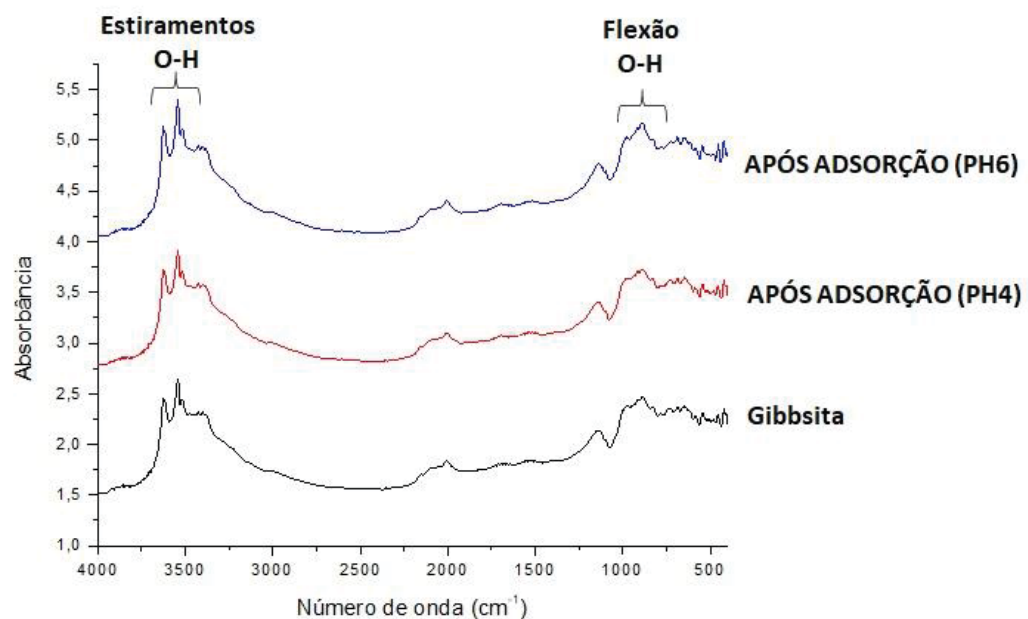
Fonte: autoria própria.

No espectro IR da caulinita é possível observar sinais característicos de grupos aluminos (região centrada em 3600 cm^{-1}), alguns dos quais são associados à

presença de grupos O-H externos ($3698, 3671, 3655 \text{ cm}^{-1}$). Na região compreendida entre 900 e 1100 cm^{-1} se observa um conjunto de sinais, normalmente atribuídos a vibração de grupos Si-O (1111 cm^{-1}), estiramento de grupos Si-O-Si (1006 cm^{-1}) e a flexão de grupos Al-OH (917 cm^{-1}) (Tironi et al., 2012). Após o processo de adsorção, algumas alterações são observadas na região atribuída a grupos Al-OH. De acordo com estudos realizados por Galicia-Andrés et al. (2020), grupos polares da molécula de glifosato podem formar ligações de hidrogênio com grupos hidroxila superficiais da caulinita, o que favorece a adsorção de glifosato, particularmente na sua forma aniônica.

Estudos similares foram realizados para avaliar o processo de adsorção em gibbsita (FIGURA 2.18). Entretanto, neste caso não foram observadas substanciais modificações nos espectros IR.

FIGURA 2.18 - ESPECTRO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE CAULINITA E GLIFOSATO ADSORVIDO EM CAULINITA (pH 4,00 E 6,50).



Fonte: autoria própria.

Diante dos resultados adquiridos nesta pesquisa, pode-se perceber que o transporte de GLI e AMPA nos solos pode ser influenciado pela presença de Ct e Gb. Assim sendo, em solos com alto teor desses minerais, o glifosato provavelmente será sorvido de maneira mais lenta em comparação com os óxidos de ferro, e

também com menor capacidade sortiva, mas sendo capaz de apresentar fortes interações com a Gb quando em altas concentrações, podendo ser transportado juntamente com o coloide quando este sofrer deslocamento.

2.3.5 ASPECTOS GERAIS DA SORÇÃO DE GLIFOSATO EM ARGILOMINERAIS

Levando em consideração os resultados apresentados nos itens 2.3.3 e 2.3.4, foi possível observar que o processo sortivo é altamente complexo, onde várias interações podem ocorrer em sequências distintas. A sorção do glifosato mostrou-se dependente das condições de análise, como tempo de contato, concentração dos compostos, estrutura dos minerais (cristalinidade, área superficial específica, tamanho de poro, etc), pH e força iônica do meio.

Ademais do anteriormente exposto, é de fundamental importância a compreensão da distribuição de cargas elétricas para o entendimento do processo de adsorção aqui investigado. A carga elétrica das partículas coloidais influencia a adsorção de cátions e ânions, e esta é relativa à superfície do coloide. Nessa pesquisa, foram avaliados minerais com diferentes características superficiais, podendo-se comparar a influência da carga superficial.

Os óxidos de ferro caracterizam-se por apresentar interface sólido-líquido com carga reversível ou variável, que depende, dentre outros atributos, do pH e da força iônica do meio (ALLEONI et al., 2019). Cargas positivas prevalecem na superfície destes óxidos de acordo com os valores de pH avaliados, sendo que óxidos amorfos (ou com baixa cristalinidade), como é o caso da ferrihidrita, apresentam maior quantidade de sítios de cargas positivas (ALLEONI et al., 2019). Para os três óxidos de ferro estudados, a cinética de sorção ocorre predominantemente por difusão intrapartícula (com influência da difusão na camada limite). Conforme Ho e Mackay (1998), materiais caracterizados por grande área de superfície, como é o caso dos óxidos de ferro aqui estudados, resultam em difusão intrapartícula. Isso sugere que os compostos estão predominantemente adsorvidos internamente nos poros dos minerais, e não superficialmente por meio de ligações químicas. Contudo, de acordo com os resultados obtidos pelo estudo de isotermas, existem situações em que a interação é regida por um processo químico de adsorção, o que indica uma possível complexação de esfera interna, onde os íons penetram na estrutura do mineral e

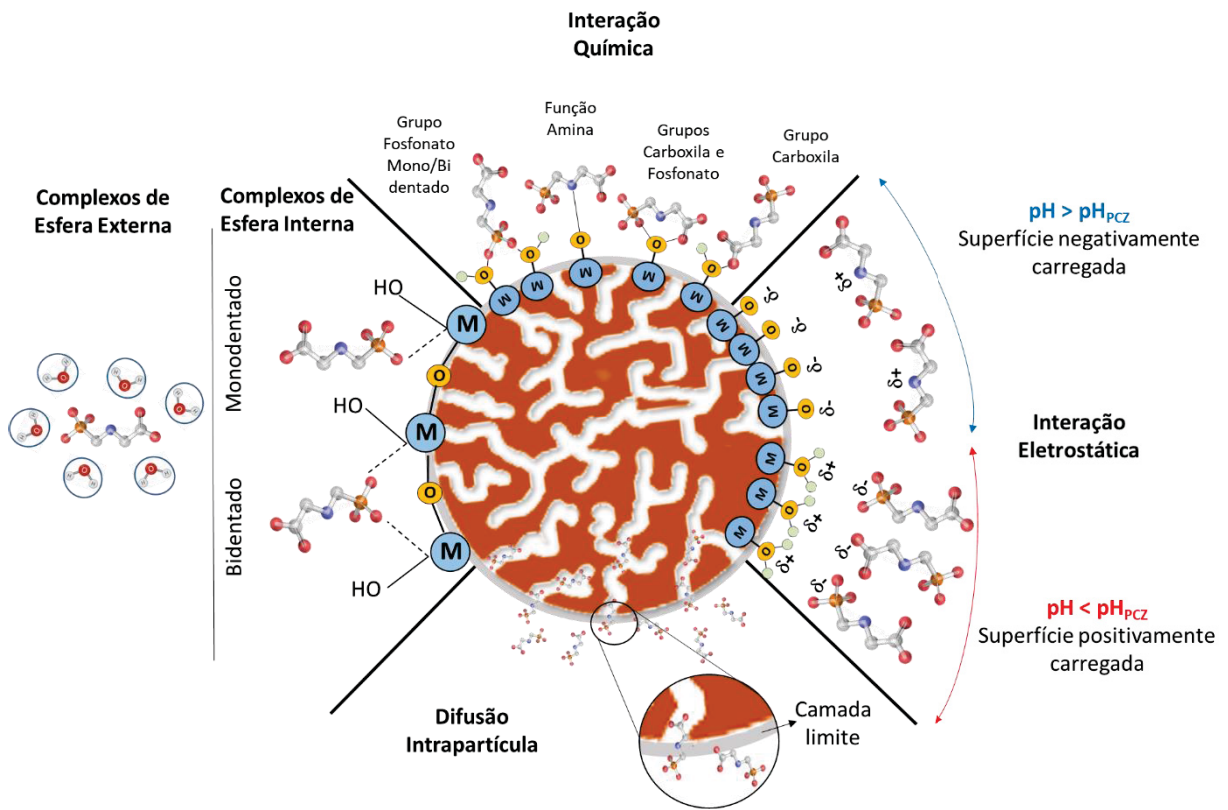
ligam-se por meio de ligações covalentes ou iônicas com os grupos OH da superfície.

Já a caulinita, que apresenta predominância de cargas negativas em sua superfície, de acordo com os valores de pH avaliados, demonstra uma interação mais fraca com o glifosato do que os óxidos de ferro, fundamentada em uma interação eletrostática entre o composto e o mineral, sobressaindo-se a interação física. Assim como para os óxidos de ferro, apresenta processo cinético de sorção predominante a difusão intrapartícula, com tendência à formação de complexos de esfera externa.

A gibbsita, por sua vez, apesar de apresentar tanto cargas negativas quanto cargas positivas nos valores de pH analisados, por se tratar de um mineral com alta cristalinidade, ostenta uma menor densidade superficial de grupos Al—OH, reduzindo a reatividade por área superficial do composto (Kämpf, Curi e Marques, 2019). Assim como foi observado nas interações do glifosato com os óxidos de ferro, parece haver uma ambiguidade no comportamento sortivo desse composto com a Gb, onde interações físicas prevalecem quando avaliada a cinética de sorção (podendo indicar a formação de um complexo de esfera externa), enquanto interações químicas predominam quando avalia-se a isoterma de sorção. Com o aumento da concentração, há uma redução da influência das cargas elétricas e passa existir uma predominância do comportamento das possíveis ligações químicas.

Diante do exposto, é coerente a percepção de que o processo sortivo não pode ser determinado com exclusividade por um único modelo, sendo este melhor representado por uma combinação de interações. Tendo em vista as múltiplas vias pelas quais o glifosato pode aderir à superfície do mineral, a FIGURA 2.19 expõe uma representação esquemática das possíveis interações que podem participar do processo sortivo, conforme os resultados obtidos nesse trabalho.

FIGURA 2.19 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS POSSÍVEIS INTERAÇÕES SORTIVAS ENTRE O GLIFOSATO E OS ARGILOMINERAIS.



Fonte: Autoria própria.

2.4 CONCLUSÕES

A sorção dos compostos nos óxidos de ferro apresenta-se cineticamente favorecida, predominantemente por difusão intrapartícula, com contribuição de interações físicas e químicas, com influência das interações eletrostáticas das cargas positivas que esses óxidos apresentam em sua superfície nos valores de pH avaliados. Para a caulinita e gibbsita, a adsorção também se deu majoritariamente por meio de difusão intrapartícula, e novamente a interação entre as cargas do mineral e dos compostos é crucial para o processo sortivo.

Pode-se pressupor que o mecanismo de sorção do glifosato e do AMPA nos óxidos de ferro, na Ct e na Gb é dependente intimamente das condições de análise; sendo que os cenários aqui avaliados indicam uma interação mais intensa do glifosato com os óxidos de ferro.

A interpretação dos resultados obtidos, extrapolando a condição de ensaios de bancada, apresenta grande importância prática: devido ao elevado potencial de

complexação do glifosato com componentes inorgânicos (minerais argilosos) parece ser improvável encontrá-lo em sua forma livre na solução do solo. Dessa maneira, é possível que haja o transporte de GLI através de perfis de solo em sua forma complexada com partículas de minerais argilosos de tamanho coloidal. Estes mecanismos de ligação e possíveis transportes explicam plausivelmente a detecção de GLI em compartimentos ambientais onde, teoricamente, não deveriam estar.

3 CAPÍTULO 3 - ESTUDO DE MECANISMOS DE INTERAÇÃO ENTRE GLIFOSATO E SOLOS E SEU POTENCIAL TRANSPORTE POR COLOIDES DO SOLO.

3.1 INTRODUÇÃO

Como mencionado anteriormente, o aumento da produtividade agrícola no Brasil (EMBRAPA, 2022) tem sido acompanhado por uma grande explosão no consumo de pesticidas (BOMBARDI, 2012), com claro destaque para glifosato, que é o ingrediente ativo mais vendido no Brasil (IBAMA, 2023).

Após sua aplicação, o glifosato entra em contato direto com o solo, o que faz com que a sua dinâmica neste compartimento seja influenciada, não apenas pelas suas características físico-químicas, mas principalmente pelas características próprias do solo.

De acordo com Sprankle, Meggitt e Penner (1975), a mobilidade do GLI através do solo é muito limitada e afetada pelo pH, nível de fosfato e tipo de solo. Assim, o GLI tem um potencial muito limitado para lixiviar verticalmente através da coluna do solo (Roy et al., 1989), o que, em primeira instância, minimiza a contaminação das águas subterrâneas. No entanto, existem muitos relatos sobre a presença de GLI em águas subterrâneas (SUCIU ET AL., 2023; HARTMANN ET AL., 2021; GENG ET AL., 2021), o que implica que o seu transporte pode ser favorecido em algumas circunstâncias, incluindo a presença de macroporos, fissuras e partículas coloidais. Além disso, estima-se que a lixiviação do GLI pode ser mais comum do que o esperado, devido à presença de surfactantes e outros adjuvantes em produtos comerciais.

Considerando a relevância do transporte facilitado pelos coloides, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a interação do GLI com dois tipos de solos brasileiros contrastantes, utilizando-se experimentos em batelada.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 REAGENTES E INSUMOS

O padrão analítico de glifosato (GLY Pestanal® 99,7% pureza) foi adquirido da Sigma-Aldrich®. A amostra comercial contendo glifosato como ingrediente ativo

foi da marca Nufosato®. Acetonitrila, cloroformato de 9-fluorenilmetil (FMOC-Cl) e ácido fosfórico, todos de grau de pureza cromatográfica, foram adquiridos da Sigma-Aldrich®. Água ultrapura, com resistividade de 18,2 M Ω cm, foi obtida através de um sistema de purificação UV Millipore Simplicity®.

As membranas filtrantes de ésteres de celulose mistos com porosidade 0,22 μ m eram da marca Filtrilo, membranas de acetato de celulose 0,45 μ m da marca Analítica e membranas de fibra de vidro 0,70 μ m Macherey-Nagel.

Para a realização dos estudos de interação com o glifosato foram estabelecidos dois tipos de solo: Latossolo Vermelho distroférico húmico (LV) e Cambissolo (CS), sendo o primeiro formado por óxidos de ferro, gibbsita e caulinita e o segundo abundante em caulinita, representando duas condições contrastantes.

A amostra de LV, proveniente de rochas eruptivas basálticas, textura argilosa, foi coletado em Cascavel-PR e selecionado o horizonte Bw (70-90 cm). O CS foi coletado no município de São José dos Pinhais (PR), 4,7 km após o pedágio da Rodovia BR 227 (sentido Curitiba-Paranaguá), em barranco ao lado de acesso a antiga pedreira. Foram coletados os horizontes A (HzA 0-45 cm, com predominância de matéria orgânica e menores concentrações minerais) e Bi (HzB 45-70 cm, de textura argilosa, com maior concentração de argilominerais), sendo a coloração deste classificada como amarelo brunado e daquele como preta. Essas amostras foram secas ao sol, manualmente desagregadas e peneiradas em malha de 2 mm. Os locais de amostragem podem ser visualizados na FIGURA 3.1.

FIGURA 3.1 - MAPA COM A LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS AMOSTRADAS NOS MUNICÍPIOS DE IPORÃ E SÃO JOSÉ DOS PINHAIS, NO ESTADO DO PARANÁ.



Fonte: autoria própria.

3.2.2 DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE GLIFOSATO

A determinação cromatográfica foi precedida por uma etapa de derivatização, como mencionado no Capítulo 2.

Foram elaboradas duas curvas analíticas em diferentes faixas de concentração: a primeira em concentrações entre 0,10 e 1,00 mg L⁻¹ e a segunda entre 0,70 e 4,00 mg L⁻¹. A determinação de glifosato foi realizada em cromatógrafo à líquido com detector de fluorescência (LC-FLU), utilizando-se um equipamento da marca Agilent 1260 Infinity, coluna de fase reversa Hypersil Gold (150 x 4,6 mm, 5 µm) e coluna de guarda de mesma fase. Os procedimentos foram fundamentados em metodologias descritas por Olivo et al., 2015.

O método cromatográfico teve a seguinte programação: como fase móvel foi utilizado solução aquosa de ácido fosfórico 0,05% v/v (pH 3,00) (fase A) e acetonitrila (fase B), seguindo a eluição por gradiente: 20% de B por 5 min; chegando a 45% de B em 21 min, mantendo por 2 min nesta condição; entre 23 e 25 min retornando à condição inicial (20% de B), mantendo durante 2 min para estabilização da coluna, totalizando 27 min de corrida cromatográfica, com vazão de 1,0 mL min⁻¹. O volume injetado foi de 50 µL e a detecção do composto derivatizado

foi realizada nos comprimentos de onda de 296 nm (excitação) e 310 nm (emissão), com temperatura da coluna de 30 °C.

3.2.3 SORÇÃO DE GLIFOSATO: ESTUDOS EM BATELADA

Com o intuito de avaliar o efeito da matéria orgânica sobre a sorção de glifosato nas amostras de solo, os estudos em batelada foram realizados nas amostras naturais e nas amostras após procedimento de redução do teor de matéria orgânica.

3.2.3.1 OXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A oxidação da matéria orgânica em amostras de LV, CS-HzA e CS-HzB foi realizada conforme Teixeira et al. (2017). Foram pesados aproximadamente 20,0 g de solo e transferido para béquer de 600 mL. A amostra foi umedecida com água destilada e adicionada de H₂O₂ (concentração equivalente a 30 volumes). Colocou-se o béquer em banho-maria com temperatura controlada a, no máximo, 70 °C. Adicionou-se H₂O₂ gradativamente até que a decomposição da matéria orgânica fosse completa, o que é evidenciado pelo fim da efervescência e mudança da coloração da amostra. Para eliminar o H₂O₂ residual, levou-se o béquer à estufa por aproximadamente 8 h, a temperatura de 60 °C. Essas amostras de solo com teor de matéria orgânica reduzido foram nomeadas LV_{TMOR}, CS-HzA_{TMOR} e CS-HzB_{TMOR}. As amostras antes e após o procedimento de oxidação foram caracterizadas por FTIR e XRD.

3.2.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XDR)

Os difratogramas de raios X foram adquiridos em equipamento Shimadzu (XRD-7000) com alvo de cobre, K α λ 1,5418 Å, operando com voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA, localizado no Departamento de Física da UFPR, na faixa de 2 θ de 10 a 100 graus. As medidas foram realizadas com velocidade de 2 graus por minuto, passo de 0,02 graus.

3.2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada (ATR-FTIR) foram registrados usando um espectrômetro Bruker Vertex 70 Fourier na faixa de 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 264 varreduras, localizado no Departamento de Química da UFPR.

3.2.3.4 ISOTERMA DE SORÇÃO

A isoterma de sorção de GLI nos diversos solos foi realizada em triplicata em frasco de vidro (capacidade de 20 mL) a partir da adição de 10,00 mL de solução aquosa de GLI (concentrações de 0,10; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 7,00; 9,00 e 12,00 mg L^{-1}) à $50,0 \pm 0,3$ mg do solo, em temperatura de 22 ± 1 °C.

O pH das soluções foi ajustado para 4,00 com hidróxido de sódio e ácido clorídrico 0,01 mol L^{-1} , conforme necessário. As suspensões foram agitadas por 3 h em mesa agitadora – shaker (Tecnal TE-0581) a 200 rpm na temperatura de 22 ± 1 °C.

Na sequência, o conteúdo foi transferido para tubos Falcon de 15 mL e centrifugados a 4.400 rpm por 10 min. O sobrenadante foi filtrado em membrana de éster de celulose com porosidade 0,22 μm , derivatizado conforme o item 2.2.4. (Capítulo 2), e utilizado para a determinação de GLI. O mesmo procedimento foi realizado em pH 6,50.

É importante destacar que amostras com concentração acima de 4 mg L^{-1} foram diluídas em água ultrapura (1:10) para determinação cromatográfica, uma vez que acima deste valor, há saturação do detector de fluorescência.

3.2.3.5 ENSAIOS CINÉTICOS

A cinética de sorção de GLI nos solos foi realizada em frasco de vidro com capacidade de 20 mL, a partir da adição de 10,00 mL de solução aquosa de GLI em concentração de 5,00 mg L^{-1} , à $50,0 \pm 0,3$ mg do solo.

As análises foram realizadas em triplicata para cada um dos tempos de coleta e efetuadas nos valores de pH 4,00 e 6,50, ajustando-se o meio com hidróxido de sódio ou ácido clorídrico 0,01 mol L^{-1} , conforme necessário. As

suspensões foram agitadas em mesa agitadora – shaker (Tecnal TE-0581) a 200 rpm e 22 ± 2 °C. Os tempos de agitação (em triplicata) foram: 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240 e 360 minutos.

Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 4400 rpm por 10 min e filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade 0,22 μm . O sólido foi descartado e a solução filtrada foi submetida ao processo de derivatização conforme o item 2.2.4 do Capítulo 2. Assim como no item 2.2.5.1, amostras com concentração acima de 4 mg L^{-1} foram diluídas em água ultrapura (1:10).

3.2.4 DESSORÇÃO DE GLIFOSATO

Visando avaliar a força de interação do glifosato com os solos naturais e com os solos com teor de matéria orgânica reduzido (ou seja, com predominância de material inorgânico), foram realizados estudos de dessorção do glifosato. Foram testados como extratores água ultrapura e solução Mehlich. O extrator Mehlich foi preparado pela mistura de HCl 0,05 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1} , com pH resultante entre 1,00 e 2,00.

Primeiramente realizou-se a sorção de GLI nos solos a partir da adição de 10,00 mL de solução aquosa de GLI em concentração de 10,00 mg L^{-1} , em pH 4,00, à $50,0 \pm 0,3$ mg do solo. As suspensões foram agitadas em mesa agitadora – shaker (Tecnal TE-0581) a 200 rpm e 22 ± 2 °C, pelo tempo de 3 h. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 4400 rpm por 10 min, o sobrenadante foi coletado em sua totalidade e filtrado em membrana de éster de celulose com porosidade 0,22 μm . A solução filtrada foi submetida ao processo de derivatização conforme o item 2.2.4 do Capítulo 2 e análise cromatográfica. O cálculo para determinar a quantidade de glifosato sorvido ao solo (Q_s) se dá pela diferença da concentração inicial e a concentração de glifosato restante no equilíbrio.

Ao sólido remanescente do processo de centrifugação foram adicionados 2,00 mL do extrator. As amostras foram agitadas por 24 h, em mesa agitadora – shaker (Tecnal TE-0581) a 200 rpm e 22 ± 2 °C, centrifugadas a 4400 rpm por 10 min e filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade 0,22 μm , sendo então submetidas ao processo de derivatização e análise cromatográfica. Por meio dessa análise, obtém-se a quantidade de glifosato dessorvida (Q_D) do solo. O cálculo para determinação da % de dessorção de glifosato foi dado por:

$$\% \text{ dessorção} = (Q_D * 100) / Q_S \quad (\text{Eq 6})$$

Onde: Q_D é a quantidade de glifosato dessorvida do solo (mg) e Q_S é quantidade de glifosato sorvido ao solo (mg).

O mesmo procedimento foi realizado com a etapa de sorção em pH 6,50. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.2.5 SORÇÃO E DESLOCAMENTO DE GLIFOSATO: ESTUDOS EM COLUNAS DE SOLO DEFORMADO

Os estudos em coluna de solo deformado foram realizados com e sem procedimento de correção do pH dos solos. Para avaliar a concentração de glifosato no lixiviado, fez-se necessária etapa prévia de concentração do composto por extração.

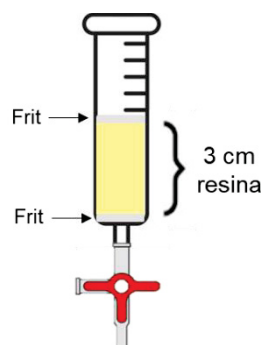
3.2.5.1 MÉTODO DE CONCENTRAÇÃO POR EXTRAÇÃO EM RESINA DE TROCA IÔNICA

A etapa de concentração foi realizada para os ensaios descritos no item 3.2.7.2., utilizando-se resina de troca iônica Amberlite® IRA-900, a qual foi selecionada com base em antecedentes da literatura (CORBERA, HIDALGO e SALVADÓ, 2006; HIDALGO et al., 2004; MALLAT; BARCELÓ, 1998).

O condicionamento da resina deu-se por hidratação com água ultrapura sob agitação pelo período de 2 h, renovando-se a água a cada 30 min. Após esse processo, a resina foi armazenada em frasco de vidro com água ultrapura para posterior utilização.

O sistema foi preparado em modelo de coluna, utilizando-se seringas com capacidade de 6 mL, preenchendo 3 cm da altura da seringa com a resina hidratada. Na extremidade inferior da seringa foi incorporado um sistema de controle de vazão. Uma representação esquemática da coluna com resina pode ser observada na FIGURA 3.2.

FIGURA 3.2- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA RESINA DE TROCA IÔNICA ACONDICIONADA EM MODELO DE COLUNA.



Fonte: autoria própria.

Para avaliar a eficiência do sistema, 100,0 mL de uma solução 10 mg L⁻¹ de Nufosato® foi passada pela coluna, numa vazão de 2,5 mL min⁻¹. Na sequência, lavou-se o sistema com 10,0 mL de água ultrapura, a fim de remover possíveis interferentes. A eluição do composto foi realizada com 15,0 mL de solução de NaCl 1 mol L⁻¹, resultando em um fator de concentração teórico de 6,66. Uma triplicata de 2,0 mL do eluato foi coletada, submetida ao processo de derivatização e análise cromatográfica. Avaliou-se também uma triplicata da solução sem passar pelo sistema, para confirmação da concentração inicial. A concentração pela resina foi considerada satisfatória, sendo possível recuperar cerca de 100% do GLI retido com 15 mL de NaCl 1 mol L⁻¹.

3.2.5.2 SIMULAÇÃO DA APLICAÇÃO DO HERBICIDA EM CONTATO COM O SOLO E EVENTOS DE PRECIPITAÇÃO

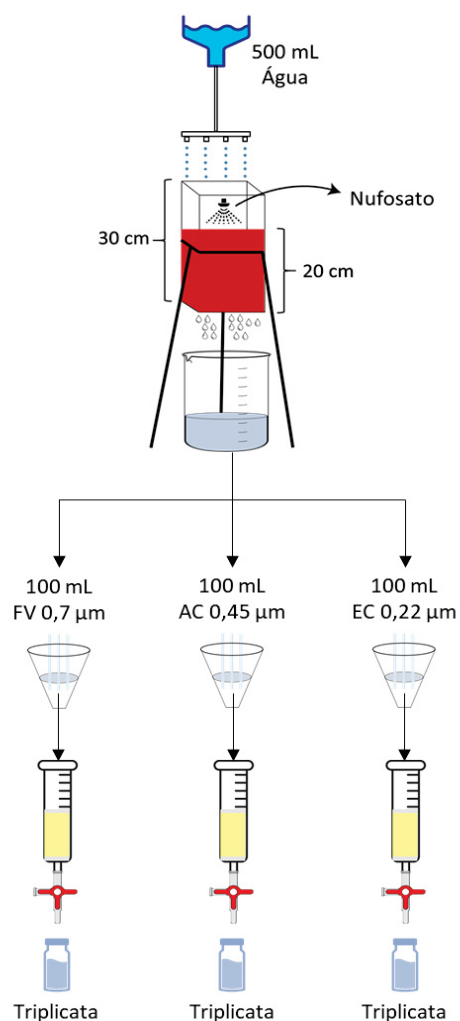
Os solos foram acondicionados, em triplicata, em recipientes de polipropileno de 30 cm de altura e 10 cm de largura, resultando em 20 cm de altura de solo, totalizando três sistemas para o Latossolo e três sistemas para o Cambissolo. Para o Latossolo Vermelho, apenas o horizonte B foi avaliado, uma vez que horizonte A é praticamente inexistente devido às condições climáticas da região, resultando em 1,400 kg deste solo por coluna. Já para o Cambissolo, a proporção de solo proveniente dos horizontes A e B foi de 50% de cada, resultando em cerca de 10 cm de cada horizonte, sendo 0,570 kg do Hz A e 0,560 kg do Hz B, num total de 1,130 kg.

Esses recipientes foram devidamente perfurados em sua base e revestidos com uma camada de tela de nylon (100 mesh), com a intenção de permitir a lixiviação do percolado, sem perda de agregados da amostra. Os solos foram hidratados por ascensão colocando-se um recipiente com água ultrapura na extremidade inferior. Na sequência, uma solução comercial contendo glifosato (Nufosato®) foi aplicada na parte superior do solo, por meio de aplicador spray, em quantidade condizente com os resultados dos experimentos de sorção em batelada. Para o LV foram aplicados 2,43 mL de Nufosato® e 2,36 mL para o CS, valores equivalentes a 700 mg e 680 mg do ingrediente ativo, respectivamente.

Foram simulados 2 eventos de chuva (água ultrapura) de 500 mL cada, totalizando 1000 mL. As duas lixiviações em cada coluna foram realizadas com um intervalo de 4 dias. O lixiviado de cada evento de chuva (~ 500 mL) foi coletado em um frasco de vidro, sendo que 300 mL desse lixiviado foram separados em porções de 100 mL, as quais foram filtradas, isoladamente, em membrana filtrante de ésteres de celulose com porosidade 0,22 µm, membrana de acetato de celulose 0,45 µm e membrana de fibra de vidro 0,70 µm. As amostras filtradas foram então submetidas ao processo de concentração por extração descrito no item 3.2.5.1, derivatizadas e analisadas por cromatografia à líquido, em triplicata, como retratado no item 3.2.2. Um esquema representativo desse procedimento pode ser visualizado na FIGURA 3.3. O mesmo método foi aplicado em solos com correção de pH, em triplicata, resultando em mais três sistemas para o Latossolo e três sistemas para o Cambissolo. Os volumes dessa etapa experimental foram aferidos em provetas calibradas, com variação verificada em $\pm 3\%$.

Uma vez que a presença de solução contendo cálcio ocasionou a formação de um precipitado na etapa de derivatização do GLI, como mencionado no Capítulo 2, optou-se por realizar a correção do pH dos solos (calagem) pela adição de MgCO_3 . À massa final de LV (1400 kg) foram adicionados 1,40 g de MgCO_3 , resultando em pH 6,50. Para atingir esse valor de pH no CS, aos horizontes A e B foram adicionados 0,63 g e 0,95 g de MgCO_3 . O carbonato sólido em forma de pó foi adicionado aos solos e homogeneizado. O solo com pH corrigido foi acondicionado nos respectivos recipientes de polipropileno para posterior análise.

FIGURA 3.3 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCEDIMENTO DE APLICAÇÃO DO HERBICIDA NO SOLO, COM POSTERIOR SIMULAÇÃO DE EVENTO DE CHUVA, FILTRAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DO COMPOSTO.



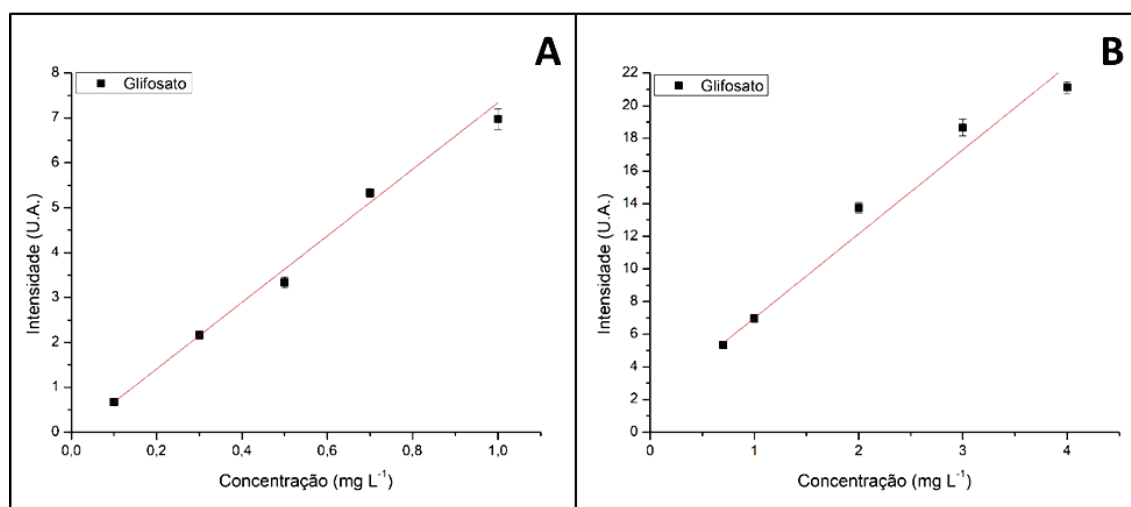
Fonte: autoria própria. Nota: FV- Fibra de vidro; AC – Acetato de celulose; EC – Ésteres de celulose

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE GLIFOSATO

Foram elaboradas duas curvas analíticas para glifosato, cobrindo-se a faixa de 0,10 a 1,00 mg L⁻¹ (FIGURA 3.4 A) e 0,70 a 4,00 mg L⁻¹ (FIGURA 3.4 B). Em todos os casos foi observada boa linearidade, com valores de R² superiores a 0,98.

FIGURA 3.4 – REGRESSÃO LINEAR, COM DESVIOS, PARA AS CURVAS ANALÍTICAS DE GLIFOSATO FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO 0,10 À 1,00 mg L⁻¹(A) E 0,70 À 4,00 mg L⁻¹(B).



Fonte: autoria própria.

Nas determinações realizadas em triplicata foi observada uma repetibilidade adequada, com desvios possivelmente oriundos da etapa de derivatização. Os limites de quantificação (LOQ) e detecção (LOD) foram calculados conforme mencionado no Capítulo 2. Os valores de R², LOQ e LOD das curvas analíticas encontram-se na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 – COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R²), LIMITES DE DETECÇÃO (LOD) E LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ) DAS CURVAS ANALÍTICAS DE GLIFOSATO NAS FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO 0,10 À 1,00 mg L⁻¹ E 0,70 À 4,00 mg L⁻¹.

CURVA	R ²	LOD	LOQ
0,10 à 1,00 mg L ⁻¹	0,994	0,023	0,077
0,70 à 4,00 mg L ⁻¹	0,983	0,058	0,193

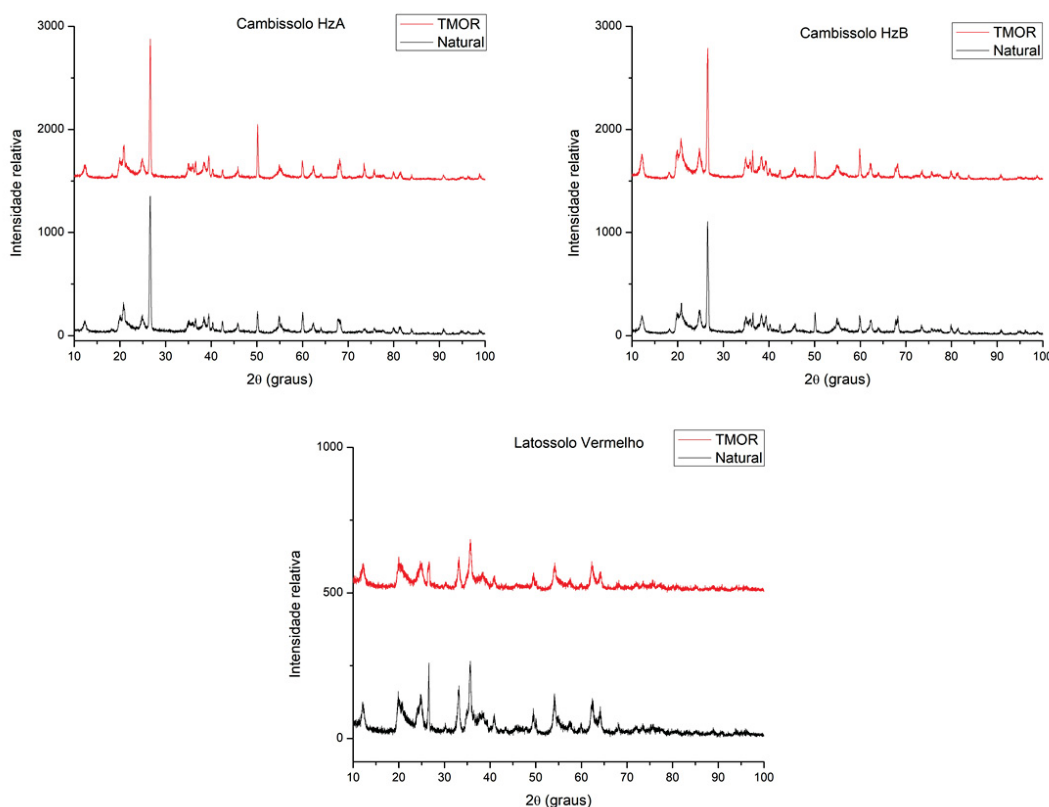
Fonte: autoria própria.

Levando em consideração os parâmetros de mérito obtidos, pode-se inferir que as curvas analíticas foram satisfatórias para análise qualitativa e quantitativa dos processos sortivos de glifosato nas amostras de solo. Ademais, a faixa de estudo contempla o nível máximo de concentração de glifosato estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (65 µg L⁻¹) e pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (US-EPA) (700 µg L⁻¹), como abordado no Item 1.2 no Capítulo 1.

3.3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

As amostras dos solos foram submetidas à análise por difração de Raios X, obtendo-se os resultados apresentados na FIGURA 3.5. Os difratogramas do LV e LV_{TMOR} revelaram diversas linhas de reflexões, indicando a presença de hematita, óxido de ferro presente no material originário. Os difratogramas do CS-HzA, CS-HzB, CS-HzA_{TMOR} e CS-HzB_{TMOR}, por sua vez, indicaram a presença de argilas caulínicas, resultantes do material de origem (rochas graníticas). Os picos presentes nas amostras do horizonte A e do horizonte B são muito similares, como era esperado, pois são constituídos a partir da mesma rocha de origem, com diferenças nas quantidades de materiais orgânicos e inorgânicos.

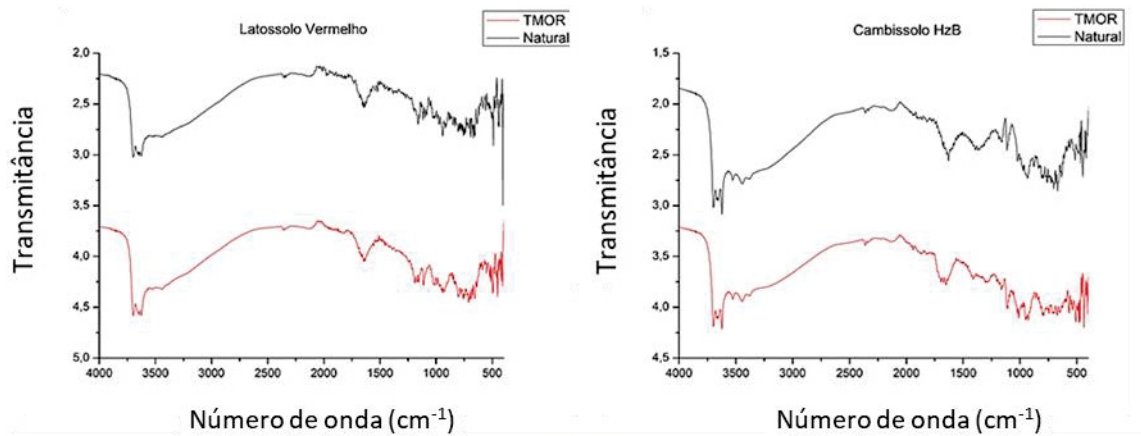
FIGURA 3.5 – DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA OS SOLOS NATURAIS E COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO.



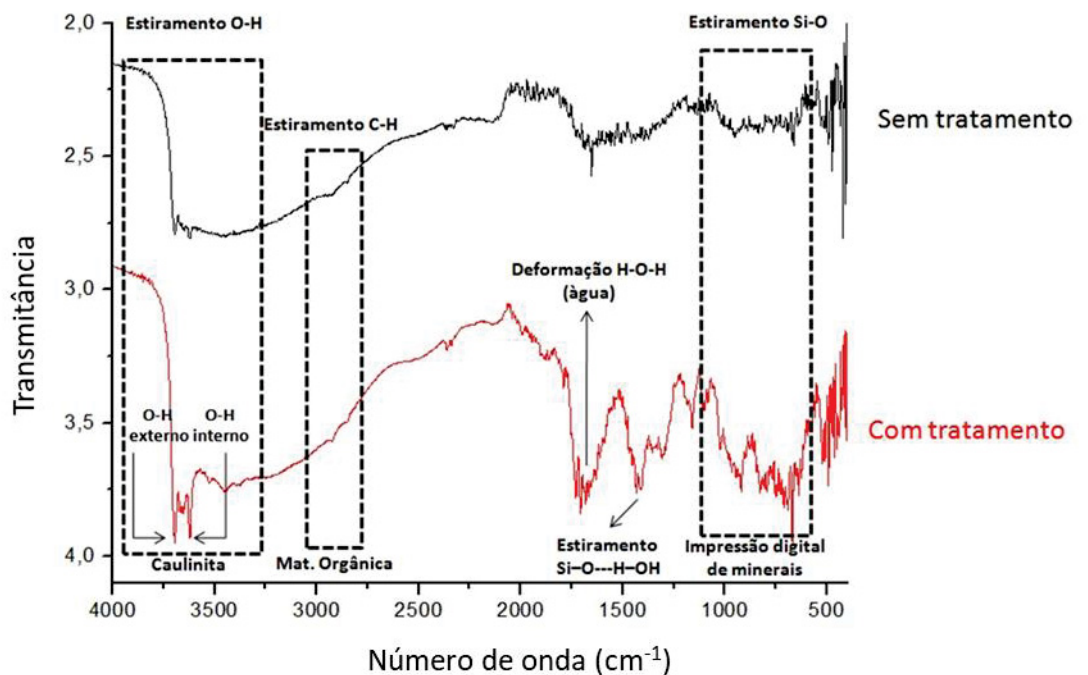
No que concerne à matéria orgânica, nenhuma indicação da presença/ausência da mesma pode ser inferida por meio da técnica de DRX, utilizada para a determinação de estruturas cristalinas em materiais, contudo, pode-se notar que o processo de oxidação não ocasionou mudanças estruturais na fração mineral dos solos.

As amostras também foram submetidas à análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada (ATR-FTIR), obtendo-se os resultados apresentados na FIGURA 3.6. Como pode ser observado nesta Figura, a eliminação da matéria orgânica não introduz significativas mudanças no perfil espectral do latossolo e do horizonte B do cambissolo, principalmente em razão da sua baixa concentração relativa, assim como visto para XRD.

FIGURA 3.6 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DE REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR) DAS AMOSTRAS DE SOLO NATURAIS E COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO (TMOR).



Cambissolo HzA



Fonte: Autoria própria.

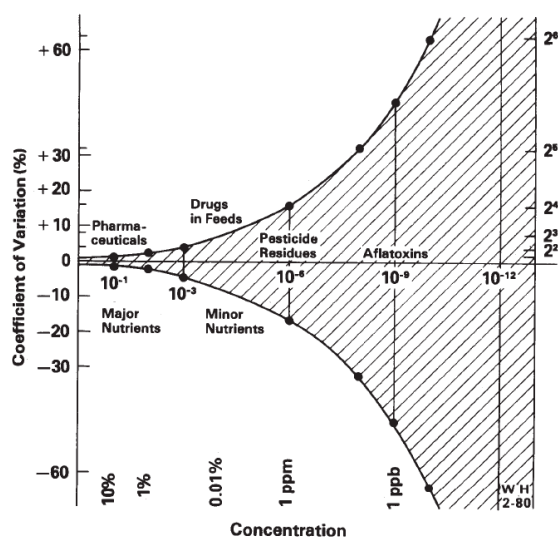
Algumas diferenças podem ser observadas no horizonte A do cambissolo, as quais implicam uma melhor visualização dos sinais atribuídos à fração mineral, provavelmente em decorrência da eliminação da matéria orgânica associada. Neste caso, o sinal atribuído aos grupos hidroxila, internos e externos, e aos grupos Al-OH, típicos de caulinita, se mostram mais evidentes, o que sugere uma eficiente remoção de grupos orgânicos.

A caracterização física (granulometria), química e mineralógica do LV foi realizada por Ghidin (2003). A análise textural indica um solo de textura argilosa, com 760,0 g kg⁻¹ de argila, abundante em ferro, com teor de óxidos de Fe cristalinos (Hm) de 284,0 g kg⁻¹, 322,0 g kg⁻¹ de Gb e 313 g kg⁻¹ de Ct condizente com os difratogramas obtidos. Estes parâmetros conferem uma grande capacidade reativa ao solo. O Cambissolo foi avaliado por da Silva (2006), sendo classificado como argiloso, com 446 g kg⁻¹ de argila, e com composição mineralógica do HzB predominante de caulinita (683g kg⁻¹), com baixíssimos teores Gt e Gb. O valor de CTC encontrado foi de 79 cmol_c dm⁻³, a análise de pH em água resultou em 5,0.

3.3.3 ESTUDOS DE SORÇÃO EM BATELADA

Inicialmente, é relevante salientar que a elevada heterogeneidade das amostras de solo prejudica significativamente a repetibilidade dos resultados, o que se manifesta na forma de elevados valores de desvio. Situações deste tipo foram amplamente discutidas por Horwitz (2006), quem admite desvios que se tornam cada vez maiores, conforme se avança na complexidade da análise (ver FIGURA 3.7).

FIGURA 3.7 – REPRESENTAÇÃO DA EVOLUÇÃO DOS DESVIOS EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES DE INTERESSE (TROMBETA DE HORWITZ).



Fonte: Adaptado de Horwitz (2006).

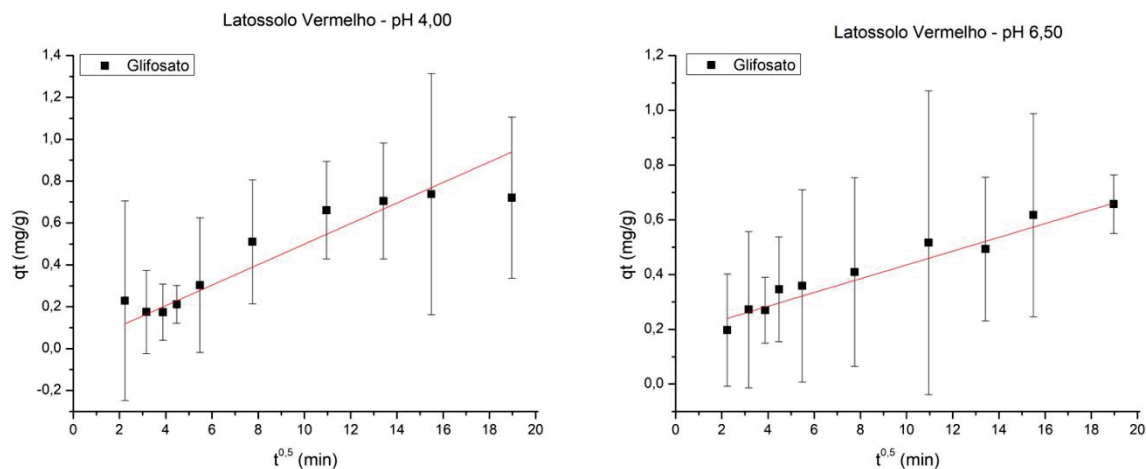
De acordo com Horwitz, a análise de resíduos de pesticidas admite desvios da ordem de 15%, em razão da baixa concentração dos analitos e da usual complexidade do solo. Em função destes argumentos, coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,75 foram considerados satisfatórios na avaliação cinética dos processos de sorção.

De forma similar aos estudos de sorção realizados no Capítulo 2, foram utilizados três modelos cinéticos para avaliar a sorção do glifosato nas amostras de solo (Difusão Intrapartícula- DI, Pseudoprimeira Ordem- PPO e Pseudossegunda Ordem- PSO) e três modelos de isoterma (Freundlich, Langmuir e Langmuir-Freundlich).

3.3.3.1 SORÇÃO DE GLIFOSATO NO LATOSSOLO VERMELHO

As Figuras 3.8 e 3.9 são referentes aos gráficos dos modelos de difusão intrapartícula e pseudoprimeira e pseudossegunda ordem da sorção de GLI no LV, respectivamente. Os coeficientes de determinação das retas (R^2) de ajuste conforme difusão intrapartícula são apresentados na TABELA 3.2, juntamente com os parâmetros cinéticos obtidos por intermédio da expressão gráfica dos resultados. Os coeficientes de determinação (R^2) e parâmetros dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem são apresentados na TABELA 3.3.

FIGURA 3.8 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO GLIFOSATO NO LATOSSOLO VERMELHO EM pH 4,00 e 6,50. MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA.



Fonte: autoria própria.

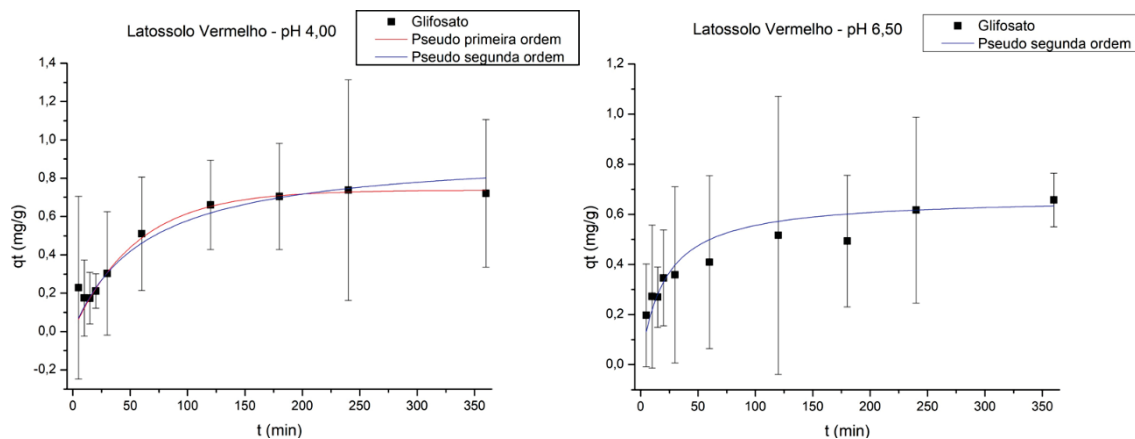
TABELA 3.2 - COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA SORÇÃO DE GLIFOSATO (GLI) COM LATOSSOLO VERMELHO (LV).

Solo	pH	R^2	K_D ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$)	C (mg g^{-1})
LV	4,00	0,9021	0,049	0,008
	6,50	0,9790	0,025	0,183

K_D : constante de difusão; C : constante de resistência à difusão

Fonte: autoria própria.

FIGURA 3.9 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO GLIFOSATO NO LATOSSOLO VERMELHO EM pH 4,00 e 6,50. MODELOS DE PSEUDOPRIMEIRA E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM.



Fonte: autoria própria.

TABELA 3.3 – PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM OS MODELOS DE PSEUDOPRIMEIRA E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM PARA OS ESTUDOS CINÉTICOS DE SORÇÃO DE GLIFOSATO COM LATOSSOLO VERMELHO (LV).

Pseudoprimeira ordem			
pH	R ²	q _e (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)
4,00	0,9759	0,737	0,018
Pseudossegunda ordem			
pH	R ²	q _e (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
4,00	0,9662	0,941	0,016
6,50	0,9453	0,669	0,072

q_e: capacidade de adsorção em equilíbrio; K₁: constante de taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem; K₂: constante de taxa de adsorção de pseudossegunda ordem.

Fonte: autoria própria.

A partir dos parâmetros apresentados nas TABELAS 3.2 e 3.3, pode-se observar um adequado ajuste para a sorção de glifosato no LV, em ambos valores de pH, conforme os três modelos propostos, com exceção da sorção em pH 6,50, que não ajustou conforme modelo de pseudoprimeira ordem. Além disso, é possível observar que os valores de R² são muito satisfatórios, levando em consideração a complexidade da matriz de estudo.

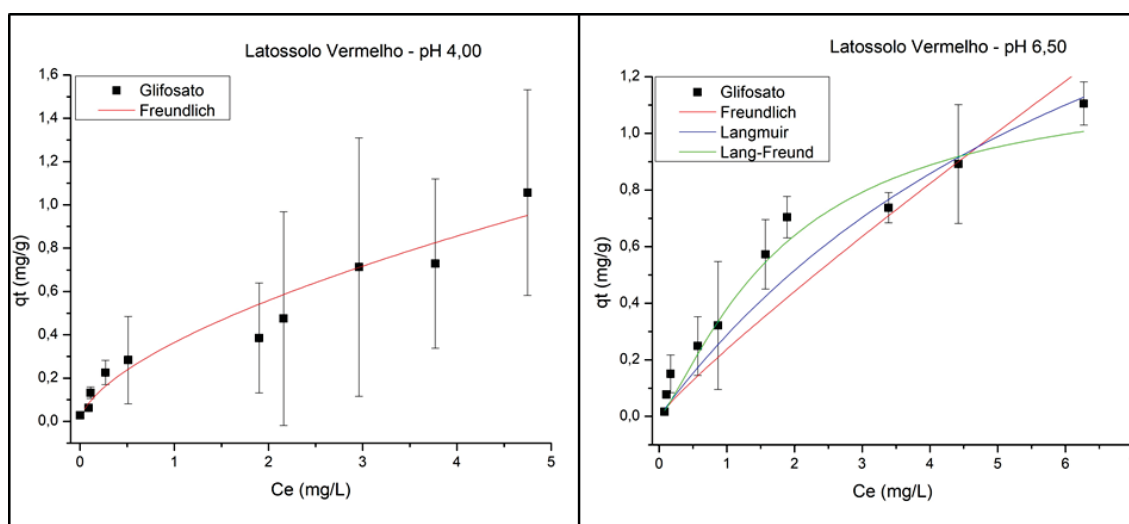
Para a sorção em pH 4,00, o melhor ajuste se deu conforme modelo de pseudoprimeira ordem (R² 0,9759), enquanto que para pH 6,50, o melhor ajuste foi conforme difusão intrapartícula (R² 0,9790). Esses resultados podem indicar que o processo de sorção é profusamente influenciado tanto pela etapa 3, quanto pela etapa 4, de acordo com as etapas cinéticas propostas por Ho et al. (2000). Uma vez que esses processos são consecutivos, pode-se inferir que primeiramente há predominância da difusão de GLI no líquido contido nos poros e no sorvato ao longo das paredes dos poros (difusão intrapartícula), e na sequência, predomina a adsorção e dessorção de moléculas de GLI na/da superfície das partículas do solo. Dessa maneira, processos físicos e químicos estão envolvidos no processo de sorção.

No que concerne aos parâmetros cinéticos obtidos graficamente, os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem apontam para uma sorção no equilíbrio (q_e) entre 0,737 e 0,941 mg g⁻¹ em pH 4,00 e 0,669 mg g⁻¹ em pH 6,50. É interessante observar que a capacidade sorvida no equilíbrio diminui em pH 6,50, ao passo que, neste valor de pH, a constante C proveniente do modelo de difusão

intrapartícula ($0,183 \text{ mg g}^{-1}$) é substancialmente maior do que em pH 4,00 ($0,008 \text{ mg g}^{-1}$), podendo indicar que o processo que controla a adsorção em pH 6,50 pode ser uma difusão intrafilme (na camada limite). Em relação às velocidades de sorção, a taxa de difusão intrapartícula obtida em pH 4,00 foi $0,049 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$, aproximadamente o dobro do valor obtido em pH 6,50 ($0,025 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$). As taxas de sorção de pseudoprimeira ordem, K_1 , e sorção de pseudossegunda ordem, K_2 , apontam valores similares para sorção de GLI no LV, sendo iguais a $0,018 \text{ min}^{-1}$ e $0,016 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Em pH 6,50, conforme K_2 , a taxa de sorção é mais favorecida, resultando em $0,072 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Os dados obtidos nos estudos de sorção isotérmicos corroboram o entendimento de que há influência tanto de processos físicos, quando de processos químicos na sorção do GLI em LV, especialmente em pH 6,50. Os ajustes conforme os modelos de Freundlich, Langmuir e Langmuir-Freundlich podem ser observados na FIGURA 3.10 e os coeficientes de determinação, bem como os parâmetros obtidos graficamente, constam na TABELA 3.4.

FIGURA 3.10 – ISOTERMAS DE SORÇÃO DE GLIFOSATO EM LATOSSOLO VERMELHO (LV) EM pH 4,00 e 6,50.



Fonte: Autoria própria.

TABELA 3.4 – PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM OS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH OU LANGMUIR-FREUNDLICH PARA OS ESTUDOS DE SORÇÃO ISOTÉRMICA DE GLIFOSATO COM LATOSSOLO VERMELHO (LV).

Langmuir			
pH	R ²	N _{mm} (mg g ⁻¹)	K _L (L g ⁻¹)
6,50	0,9448	2,536	0,127
Freundlich			
pH	R ²	1/n	K _F (mg g ⁻¹)
4,00	0,7464	0,615	0,364
6,50	0,9235	0,898	0,236
Langmuir-Freundlich			
pH	R ²	N _m (mg g ⁻¹)	K _{LF} (L mg ⁻¹)
6,50	0,9691	1,215	0,454

N_{mm}: capacidade máxima de adsorção na monocamada; K_L: constante de particionamento de Langmuir; K_F: capacidade de adsorção (mg g⁻¹); n: afinidade dos sítios de adsorção; N_m: capacidade máxima de adsorção; K_{LF}: Constante de Langmuir-Freundlich.

No que diz respeito à sorção de GLI em pH 4,00, o único ajuste foi obtido quando modelado conforme a isoterma de Freundlich, que fundamenta-se em uma interação eletrostática entre o composto e o solo. Esse comportamento é coerente, uma vez que o LV apresenta carga superficial positiva, decorrente da grande quantidade de óxidos de ferro que o compõe; podendo ser caracterizado por um complexação de esfera externa. Os parâmetros obtidos nesse modelo resultaram em 1/n = 0,615 e K_F=0,364 mg g⁻¹. Uma vez que o valor de 1/n resultou em um número entre 0 e 1, deduz-se que o processo de adsorção é favorável.

Quando a sorção foi avaliada em pH 6,50, o modelo que proporcionou melhor ajuste foi o de Langmuir-Freundlich, com R² 0,9691, sendo que os modelos de Freundlich e de Langmuir também forneceram excelentes valores de R², correspondentes à 0,9235 e 0,9448, respectivamente. Essa situação condiz com os resultados obtidos por meio dos ensaios cinéticos, indicando a atuação de fenômenos químicos e físicos no processo sortivo. Conforme o modelo de Langmuir-Freundlich, a capacidade máxima de adsorção (N_m) foi de 1,215 mg g⁻¹ e a constante de Langmuir-Freundlich (K_{LF}) foi 0,454 L mg⁻¹; já para o modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção na monocamada (N_{mm}) foi 2 vezes maior (2,536 mg g⁻¹). O ajuste conforme a isoterma de Freundlich, por sua vez, resultou em 1/n =

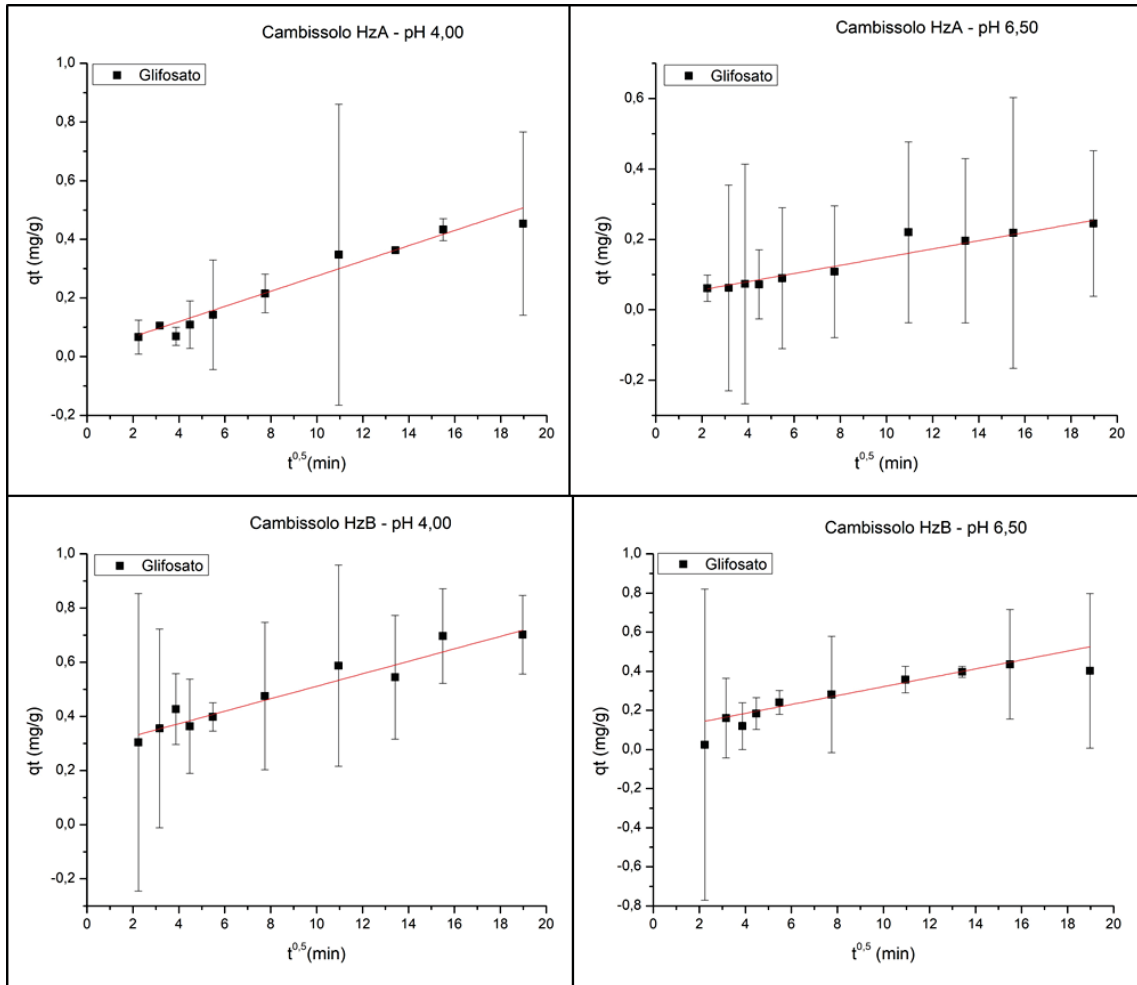
0,898, apontando que o processo é favorável, e $K_F = 0,236 \text{ mg g}^{-1}$, menor do que o valor obtido para sorção do GLI em pH 4,00. Dessa maneira, a sorção em pH 4,00 parece ser levemente favorecida.

Essa dicotomia no comportamento sortivo, ora indicando um processo de sorção predominantemente químico, ora apontando para uma predominância por interações físicas, deixa explícito que o processo sortivo é multifacetado, que não ocorre de maneira única e simples. Diversas etapas e processos ocorrem, se não simultaneamente, de modo sequencial. Assim, os resultados assinalam a possibilidade de formação de complexos de esfera interna e/ou esfera externa, com ligações químicas e interações físicas.

3.3.3.2 SORÇÃO DE GLIFOSATO NO CAMBISSOLO

De maneira análoga ao item 3.3.3.1, os três modelos escolhidos para análise da cinética de adsorção dos GLI sobre os dois horizontes do CS proporcionaram adequados ajustes aos dados, podendo-se, em um primeiro momento, ressaltar a existência de interações químicas e físicas no processo cinético de sorção. Tendo isso em vista, os gráficos do ajuste conforme difusão intrapartícula são apresentados na FIGURA 3.11 e os gráficos do ajuste conforme pseudoprimeira e pseudossegunda ordem são apresentados na FIGURA 3.12. Os coeficientes de determinação das retas (R^2) de ajuste conforme difusão intrapartícula e do ajuste conforme pseudoprimeira e pseudossegunda ordem são apresentados nas TABELAS 3.5 e 3.6, respectivamente, em conjunto com os parâmetros cinéticos obtidos graficamente.

FIGURA 3.11 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO DO GLIFOSATO NOS HORIZONTES A E B DO CAMBISSOLO EM pH 4,00 e 6,50. MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA.



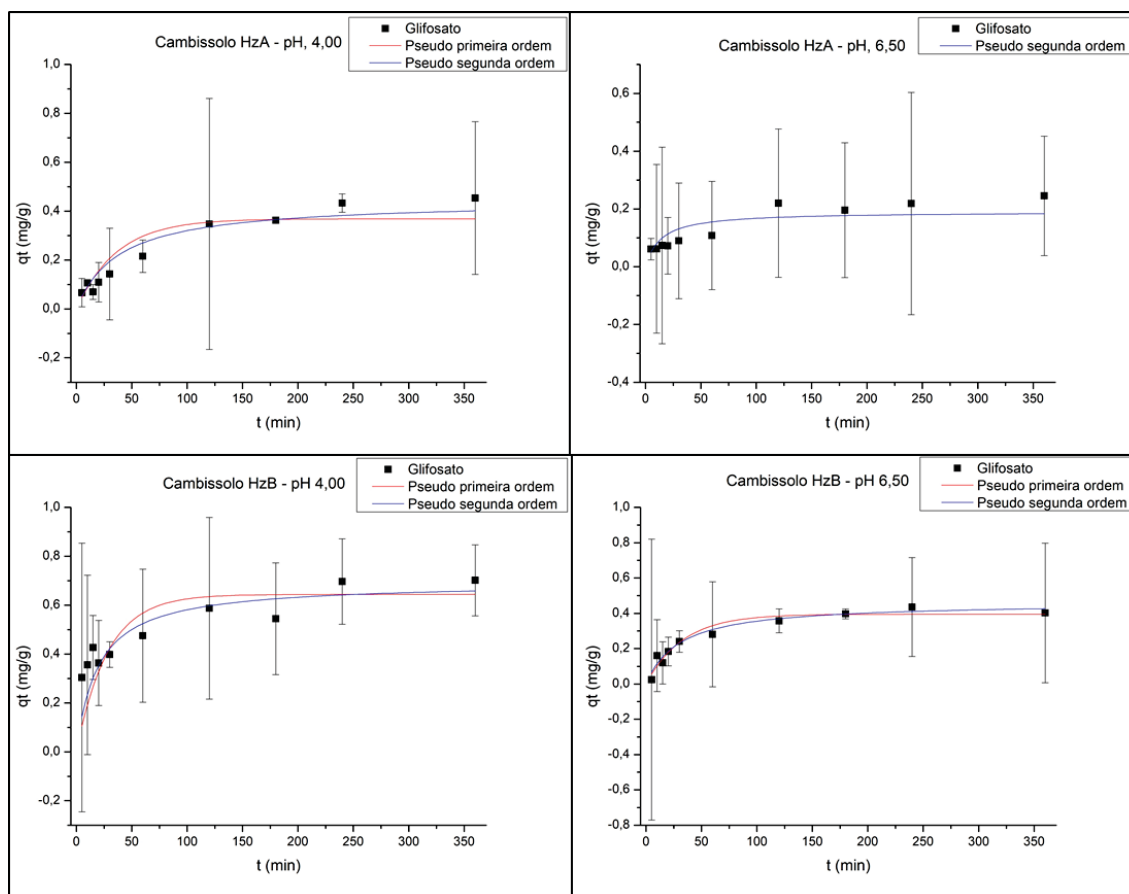
Fonte: autoria própria.

TABELA 3.5 - COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA SORÇÃO DE GLIFOSATO (GLI) NO CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB).

Solo	pH	R^2	K_D ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$)	C (mg g^{-1})
CS HzA	4,00	0,9913	0,025	0,015
	6,50	0,9462	0,011	0,033
CS HzB	4,00	0,9366	0,023	0,280
	6,50	0,9598	0,022	0,093

K_D : constante de difusão; C : constante de resistência à difusão. Fonte: autoria própria.

FIGURA 3.12 – CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO GLIFOSATO NO CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB) EM pH 4,00 e 6,50. MODELOS DE PSEUDOPRIMEIRA E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM.



Fonte: autoria própria.

TABELA 3.6 – PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM OS MODELOS DE PSEUDOPRIMEIRA E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM PARA OS ESTUDOS CINÉTICOS DE SORÇÃO DE GLIFOSATO COM HORIZONTES A E B DO CAMBISSOLO.

Pseudoprimeira ordem				
Horizonte	pH	R ²	q _e (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)
A	4,00	0,7021	*	*
	6,50	0,9703	0,368	0,027
B	4,00	0,6026	0,644	0,0356
	6,50	0,9757	0,395	0,030
Pseudossegunda ordem				
Horizonte	pH	R ²	q _e (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
A	4,00	0,6820	0,190	0,386
	6,50	0,9784	0,443	0,058
B	4,00	0,7536	0,693	0,074
	6,50	0,9855	0,461	0,072

q_e: capacidade de adsorção em equilíbrio; K₁: constante de taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem; K₂: constante de taxa de adsorção de pseudossegunda ordem. * não apresentado Fonte: autoria própria.

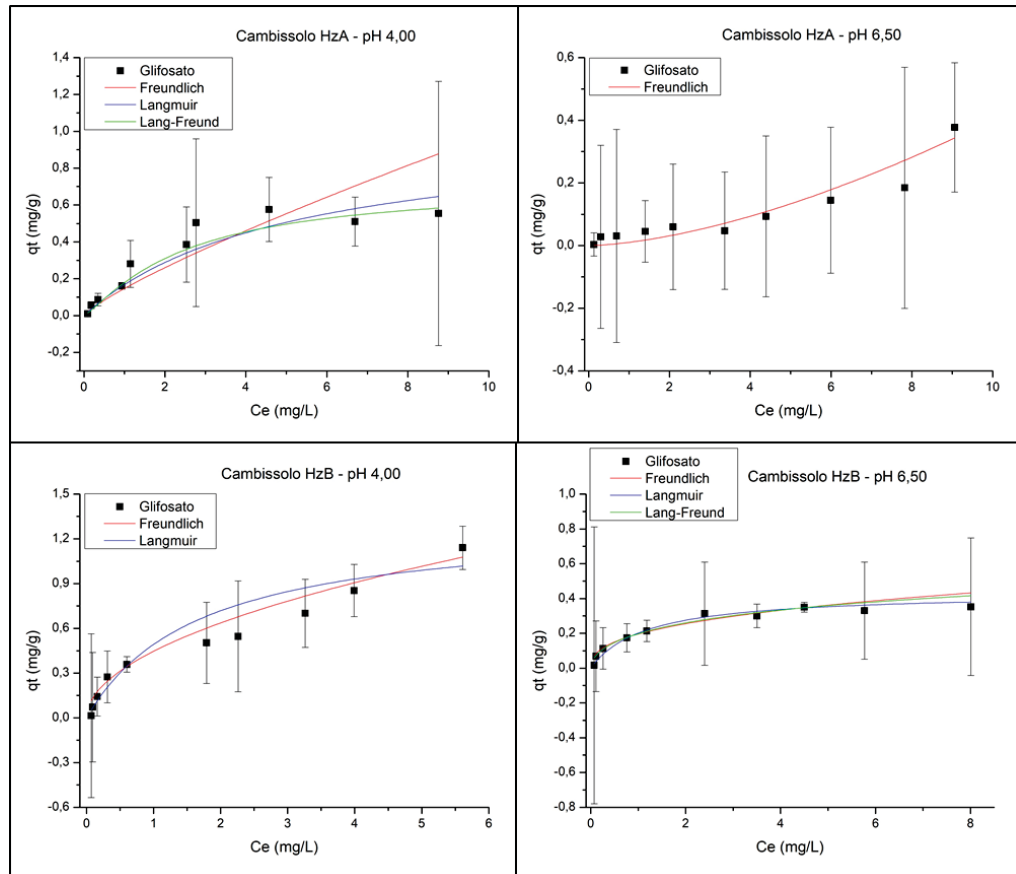
A partir dos parâmetros presentes na TABELA 3.5, pode-se observar que foi obtido um adequado ajuste ao modelo de difusão intrapartícula para a sorção de glifosato no horizonte A do CS em pH 4,00. Quando modelado conforme pseudoprimeira ordem, apesar de apresentar um valor de R^2 satisfatório para explicar os dados, os parâmetros obtidos graficamente resultaram em valores negativos, sendo incoerente a avaliação dos mesmos, como pode ser observado na TABELA 3.6. Dessa maneira, desconsiderou-se esse modelo como aceitável para discussão dos resultados. Os dados também apresentaram ajuste de acordo com o modelo de pseudossegunda ordem, contudo o modelo apresenta baixa variância explicada dos dados, com R^2 equivalente a 0,6820. Assim sendo, o processo com maior influência nesse mecanismo de sorção pode ser por meio de difusão intrapartícula, com menor atuação de interações químicas. Os valores de K_D e C para sorção de GLI no CS HzA em pH 4,00 foram de $0,025 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ e $0,015 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Ao comparar com os valores obtidos para sorção e pH 6,50, cujos resultados foram de $0,011 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ e $0,033 \text{ mg g}^{-1}$, observa-se uma taxa de sorção favorecida quando em pH 4,00, com menor valor da camada difusa, podendo-se entender que a sorção é mais rápida em pH 4,00. Contudo, ao contrário do que foi observado na condição de análise em pH 4,00, em pH 6,50 os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem são muito influentes no processo, com valores de R^2 de 0,9703 e 0,9784, respectivamente, conforme TABELA 3.6. O modelo de pseudossegunda ordem indica uma maior sorção de GLI no equilíbrio ($0,443 \text{ mg g}^{-1}$), quando comparada ao valor obtido por pseudoprimeira ordem ($0,368 \text{ mg g}^{-1}$), além de uma constante mais elevada.

A sorção de GLI no horizonte B do CS, analogamente ao comportamento de sorção no HzA, apresentou melhor como melhor modelo cinético para sorção em pH 4,00 a difusão intrapartícula (TABELA 3.5). Contudo, a influência de interações químicas é mais evidente do que no horizonte A, como pode ser observado na TABELA 3.6, uma vez que os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem apresentaram ajustes aos dados e parâmetros coerentes. Em pH 6,50 os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem são muito influentes no processo, com valores de R^2 superiores ao de difusão intrapartícula. Os modelos apontam, por meio dos valores de K_1 e K_2 , para uma velocidade de sorção semelhante em pH 4,00 e 6,50, com maior capacidade de sorção de GLI no equilíbrio em pH 4,00.

Comparando-se o comportamento cinético de sorção dos horizontes A e B do CS, é possível observar uma similaridade no processo sortivo, porém os valores de q_t calculados em todas as situações demonstraram-se sutilmente superiores para o horizonte B. Conforme o modelo de difusão intrapartícula, esse horizonte apresentou maiores valores de camada difusa, e os parâmetros de pseudosegunda ordem apontam uma velocidade de sorção mais lenta, porém uma maior capacidade de sorção no equilíbrio. Esse resultado pode ser consequência da diferença na composição desses horizontes, uma vez que o HzB apresenta menor porcentagem de matéria orgânica e maior concentração de argilominerais.

Assim como na sorção de GLI no LV, os dados obtidos pelo estudo das isotermas de sorção do GLI no CS assinalam uma influência tanto de interações físicas, quanto de interações químicas neste processo, principalmente para o HzB. A FIGURA 3.13 apresenta os gráficos dos ajustes conforme os modelos de Freundlich, Langmuir e Langmuir-Freundlich para o CS. Os coeficientes de determinação, bem como os parâmetros obtidos graficamente, constam na TABELA 3.7.

FIGURA 3.13 – CURVAS DE ISOTERMA DE SORÇÃO DE GLIFOSATO NO CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB) EM pH 4,00 e 6,50.



Fonte: autoria própria.

TABELA 3.7 – PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM OS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH OU LANGMUIR-FREUNDLICH PARA OS ESTUDOS DE SORÇÃO ISOTÉRMICA DE GLIFOSATO NO CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB).

Langmuir				
Solo	pH	R ²	N _{mm} (mg g ⁻¹)	K _L (L g ⁻¹)
CS HzA	4,00	0,9474	1,020	0,196
	6,50	0,9727	0,434	0,860
CS HzB	4,00	0,9388	1,323	0,592
	6,50	0,9727	0,434	0,860
Freundlich				
Solo	pH	R ²	1/n	K _F (mg g ⁻¹)
CS HzA	4,00	0,8943	0,823	0,146
	6,50	0,9387	1,591	0,010
CS HzB	4,00	0,9750	0,510	0,446
	6,50	0,9846	0,380	0,195
Langmuir-Freundlich				
Solo	pH	R ²	N _m (mg g ⁻¹)	K _{LF} (L mg ⁻¹)
CS HzA	4,00	0,9609	0,713	0,334
CS HzB	6,50	0,9860	0,966	0,256

N_{mm}: capacidade máxima de adsorção na monocamada; K_L: constante de particionamento de Langmuir; K_F: capacidade de adsorção (mg g⁻¹); n: afinidade dos sítios de adsorção; N_m: capacidade máxima de adsorção; K_{LF}: Constante de Langmuir-Freundlich.

Fonte: autoria própria.

Conforme os parâmetros da TABELA 3.7, pode-se observar uma consistente diferença entre as condições de pH no andamento da sorção para o HzA. Em pH 4,00, os três modelos apresentam bons ajustes para os dados, com o melhor R² para o modelo de Langmuir-Freundlich (0,9609), indicando a coexistência de interações químicas e físicas. Já em pH 6,50, o único ajuste obtido foi conforme a isoterma de Freundlich, sugerindo que há predomínio de interações físicas. Entretanto, pode-se salientar que para essa condição, o valor do parâmetro 1/n resultou em 1,591, o que aponta um desfavorecimento no processo sortivo, que também indicou um baixo valor de capacidade sortiva (0,010 mg g⁻¹). Em pH 4,00, os valores de capacidade máxima de sorção, de acordo com os modelos que levam em conta a sorção por interação química, foram de N_{mm} 1,020 mg g⁻¹ e N_m 0,713 mg g⁻¹.

Para a sorção no HzB, ambos valores de pH apresentaram bons ajustes aos modelos de Freundlich e de Langmuir, sendo que em pH 6,50 também houve bom ajuste ao modelo Langmuir-Freundlich. Esse resultado reforça a concepção de que diversos fatores influenciam a sorção de GLI neste solo. De acordo com o modelo de Freundlich, em ambos valores de pH o processo é favorável, com valores de $1/n$ iguais a 0,510 e 0,380 para pH 4,00 e 6,50, respectivamente, com maior capacidade de sorção em pH 4,00 ($0,446 \text{ mg g}^{-1}$) comparado ao pH 6,50 ($0,195 \text{ mg g}^{-1}$). O parâmetro de sorção máxima do modelo de Langmuir está em concordância com essa análise, contudo os valores são mais elevados, sendo N_{mm} $1,323 \text{ mg g}^{-1}$ para o HzB em pH 4,00 e $0,434 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 6,50.

Assim como na avaliação do processo cinético de sorção, ao comparar os horizontes A e B do CS, os parâmetros obtidos por meio dos modelos de isoterma apontam para uma maior capacidade sorviva em no HzB, com maiores valores de constante de particionamento, sinalizando que a sorção de GLI nesse horizonte é mais favorável do que no HzA.

3.3.3.3 ANÁLISE COMPARATIVA DA SORÇÃO DE GLIFOSATO NO LATOSSOLO VERMELHO x CAMBISSOLO HzB

Levando em consideração que apenas o horizonte B do LV foi avaliado (em decorrência da quase inexistência de um horizonte A nesse solo), a análise comparativa do comportamento de sorção do GLI foi realizada com o HzB do CS. Como mencionado anteriormente, estes são dois solos em situações contrastantes: o LV é um solo com baixa CTC, muito rico em óxidos de ferro (amorfo e cristalino), com superfície predominantemente positivamente carregada, com textura média. Já o CS apresenta textura argilosa, com predominância de argilominerais cauliníticos, tendo sua superfície negativamente carregada.

Foi possível perceber que, em ambos solos, há possibilidade tanto de formação de complexos de esfera interna, quanto de esfera externa, com interações químicas e físicas. Contudo, é possível apontar algumas diferenças nas condições de sorção, conforme as TABELAS 3.2 e 3.5.

Em pH 4,00, os parâmetros de DI para o LV indicam uma maior constante de difusão K_D $0,049 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$, enquanto que para o CS HzB o valor obtido foi de $0,023$, sendo a espessura da camada de difusão significativamente menor para o LV

(0,008 mg g⁻¹) quando comparada ao CS HzB (0,280 mg g⁻¹). O valor de C é proporcional à espessura da camada limite que representa a adsorção inicial em locais externos (INOUE et al., 2004). Uma vez que C > 0, a DI não é a única etapa de controle da taxa. Assim, o primeiro passo deve ser atribuído a transferência de massa através da camada limite. Os interceptos positivos são o resultado do maior efeito da camada limite, indicando uma rápida adsorção em adsorventes com ampla distribuição de tamanhos de poros (WU et al., 2009). Em pH 6,50 essas diferenças são mais sutis, sendo encontrados valores de K_D iguais a 0,025 mg g⁻¹ min^{-0,5} para o LV e 0,022 mg g⁻¹ min^{-0,5} para o CS HzB e valores de C de 0,183 mg g⁻¹ e 0,093 mg g⁻¹ para o LV e CS HzB, respectivamente. Conforme Villaverde et al. (2009), levando em consideração o modelo de DI, pode-se prever que o equilíbrio de adsorção seja alcançado mais tarde em solos com maior capacidade de adsorção. Já os valores de K₂, obtidos pelo modelo de pseudosegunda ordem (TABELAS 3.3 e 3.6), indicaram maior taxa de sorção para o CS HzB em pH 4,00 (0,07459 g mg⁻¹ min⁻¹) do que para o LV (0,016 g mg⁻¹ min⁻¹). Novamente, em pH 6,50 essa diferença não é relevante, sendo igual a 0,07263 g mg⁻¹ min⁻¹ para o LV e 0,07 g mg⁻¹ min⁻¹ para o CS HzB. Além disso, este modelo assume que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no solo (HO, 2016).

Dessa maneira, é possível deduzir que em pH 6,50 a cinética de sorção não difere drasticamente entre os solos, ao contrário do que se pode observar em pH 4,00, onde o LV parece apresentar uma etapa de difusão intrapartícula mais rápida e favorecida do que o CS HzB. Este, por sua vez, parece ser favorecido (maior velocidade) no que diz respeito à etapa do processo cinético que é regida por mecanismos químicos de sorção.

No que concerne aos parâmetros obtidos pelas isotermas de sorção, conforme as TABELAS 3.4 e 3.7, pode-se observar que em pH 4,00, o modelo prevalecente para o LV foi a isoterma de Freundlich, indicando a predominância de um processo físico de sorção, com grande tendência à formação de complexos de esfera externa. Para o CS HzB, neste pH, a influência do modelo de Freundlich também está presente, mas há uma grande relevância das interações químicas, com possibilidade de formação de complexos de esfera interna, como pode ser inferido pelo modelo de Langmuir. Os valores de q_t (mg g⁻¹) são similares para os dois solos, como pode ser observado nas FIGURAS 3.10 e 3.13, e os parâmetros obtidos pelo modelo de Freundlich indicam uma sorção favorável (1/n= 0,615 para o LV e 0,510

para o CS HzB), com K_F ligeiramente maior para o CS HzB, sendo equivalente à $0,446 \text{ mg g}^{-1}$.

Em pH 6,50, as diferenças apresentadas são menos sutis do que aquelas denotadas em pH 4,00. Nessa condição experimental, ambos solos exibiram excelentes ajustes aos três modelos propostos, todos com R^2 superiores a 0,920. De acordo com os parâmetros obtidos pela isoterma de Langmuir, a capacidade de sorção máxima na monocamada (N_{mm}) para o LV foi de $2,536 \text{ mg g}^{-1}$, aproximadamente seis vezes maior do que o valor de N_{mm} para o CS HzB, que resultou em $0,434 \text{ mg g}^{-1}$. Essa diferença na capacidade de sorção também pode ser observada a partir dos parâmetros calculados usando como base o modelo de Langmuir-Freundlich, porém com menor discrepância, sendo N_m para o LV de $1,215 \text{ mg g}^{-1}$ e para o CS HzB $0,966 \text{ mg g}^{-1}$. Essa análise é coerente com os valores de q_t , expressos graficamente, que apontam para valores muito superiores para o LV.

Tendo em vista o anteriormente exposto, pode-se entender que a maior diferença de comportamento entre o LV e o CS HzB, levando em consideração os dados obtidos pelo estudo isotérmico, se dá em pH 6,50, onde a capacidade de sorção do LV foi superior. Em pH 4,00, principalmente para o LV, parece haver uma predominância de processos físicos de sorção, enquanto que em pH 6,50 os dois solos apresentaram clara intervenção de interações químicas e físicas.

Diversos estudos acerca da sorção de GLI em diferentes tipos de solos substanciam a complexidade desse processo, indicando a presença de mais de uma etapa predominante, e com forte interferência das características da matriz de estudo.

Caceres-Jensen et al. (2019) avaliaram a cinética de adsorção de GLI em dez solos agrícolas derivados de cinzas vulcânicas (VADS) do Chile. Os solos estudados apresentaram pH ácido (4,1–5,7), com ponto isoelétrico inferior ao pH em H_2O , indicando carga líquida negativa. Os Ultissolos estudados apresentaram carga superficial negativa no pH do solo e maior percentual de argilominerais, menor teor de carbono orgânico e menor ponto isoelétrico que os Andissolos. O modelo PSO ajustou-se bem aos dados cinéticos ($R^2 > 0,9632$), confirmando a quimissorção do GLI nas partículas do solo. O modelo DI indicou diferenças na extensão da adsorção para as fases rápida e lenta. Os autores sugerem que a transferência de massa através da camada limite e a difusão da matéria intra-orgânica em macro e microporos foram os dois processos que controlam a cinética de adsorção do GLI

nos VADS. Além disso, os autores apontam que a sorção de GLI se dá por duas etapas diferenciadas devido à presença de diferentes tipos de locais de adsorção nos VADS (orgânico/mineral), sendo que o GLI se difunde rapidamente dentro dos microporos nos Andissolos. O maior teor de carbono orgânico e alofana (uma argila mineraloide de baixa cristalinidade típica de solos vulcânicos) são os fatores que regem a DI em Andissolos. Já a presença de caulinita, haloisita e óxidos de Al/Fe no Ultissolo é significativa no mecanismo de DI. Os dados de equilíbrio, ajustados pelo modelo de Freundlich ($R^2 \geq 0,9580$), confirmaram a heterogeneidade das partículas VADS.

Dois solos superficiais comumente cultivados da Louisiana (EUA) foram estudados por Padilla e Selim (2019): Commerce (30% areia, 54% silte, 16% argila, pH 6,98) e Sharkey (3% areia, 36% silte, 61% argila, pH 6,52), sendo que o primeiro apresentava maior teor de ferro extraível, enquanto que o segundo apresentava maior CTC e teor de carbono orgânico. Segundo os autores, os estudos cinéticos em batelada indicam uma alta afinidade de ambos os solos pelo GLI, embora Sharkey tenha exibido uma afinidade maior. As isotermas de Freundlich para ambos os solos foram geralmente caracterizadas por não linearidade nos primeiros tempos de amostragem, mas tornaram-se mais lineares durante os experimentos de sorção. Ainda conforme os autores, a alta afinidade do solo Commerce pode ser atribuída ao teor relativamente alto de óxidos amorfos de Fe e Al, que são materiais com alta afinidade demonstrada para GLI, e a alta capacidade de troca catiônica do solo de Sharkey provavelmente permite a formação de complexos GLI com cátions polivalentes trocáveis na superfície. Uma observação muito interessante feita pelos autores foi que o metabólito primário do GLI, AMPA, foi detectado em solução em vários tempos de amostragem, indicando que a degradação do glifosato foi significativa durante os estudos. Essa circunstância não foi observada no presente estudo.

Doze solos representativos de diferentes regiões da Argentina, sem histórico de aplicação de glifosato, foram estudados por Gerónimo et al. (2018). Os solos utilizados nas avaliações de sorção de glifosato apresentaram grande variabilidade em suas origens e propriedades, fornecendo uma ampla gama de teores de argila para estudo da sorção de glifosato (de 6 a 69,5%) e a maior parte dos solos apresentou pH ácido. O modelo matemático de Freundlich foi aplicado para simular as isotermas de adsorção do glifosato nos solos e estimar os parâmetros de sorção.

Segundo os autores, este modelo ajustou as isotermas de adsorção com altos coeficientes de correlação (0,991–0,975). Os autores ainda destacam que a sorção do glifosato pareceu ser controlada principalmente pelo pH e pelo teor de argila, sugerindo que os minerais argilosos eram responsáveis pela sorção. Esta interação parece ser governada por mecanismos de ligação de H e troca iônica no caso de argilas saturadas com cátions, evidências sugerem que o glifosato é adsorvido nos espaços intercamadas dos minerais argilosos. Além disso, foi apontada a existência de uma correlação negativa do K_F com o pH do solo, significando que a sorção do glifosato no solo foi favorecida em pH mais baixo. Esse comportamento se deve à diferente carga elétrica que tanto os componentes do solo quanto a molécula de glifosato apresentam à medida que o pH muda, o que tem efeito direto na interação eletrostática.

Em estudo realizado na Espanha, Maqueda et al. (2017) analisaram a sorção de GLI em quatro solos agrícolas, com teor muito elevado de carbonatos, pH básico, textura franco-argilosa e valores típicos de matéria orgânica em solos semiáridos mediterrânicos, com teores variáveis de óxidos amorfos. Conforme os autores, os dados experimentais foram bem ajustados à equação de Freundlich, com coeficientes de correlação acima de 0,98. Eles sugerem que o pH não foi responsável pelos diferentes comportamentos de adsorção e atribuem a alta capacidade de adsorção de GLI devido ao seu alto teor de óxidos amorfos e argilominerais. Apontam que a adsorção do glifosato segue a mesma sequência do conteúdo total de óxido amorfo, quanto maior o conteúdo de óxidos amorfos, maior a sorção de GLI.

Sidoli et al. (2016) objetivaram avaliar propriedades do solo que governam a adsorção de glifosato em vários solos agrícolas com baixo teor de matéria orgânica (<2%). Dezesete solos superficiais foram amostrados em diferentes regiões agrícolas na França, com usos variáveis da terra e práticas de fertilização sob agricultura intensiva, sendo classificados como cambissolo crômico. São solos argilosos a arenosos, caracterizados por um estado de descarbonatação na superfície e grandes quantidades de óxidos amorfos de ferro e alumínio emitidos pelo intemperismo de minerais primários. De acordo com os autores, a equação da isoterma de Freundlich ajusta com precisão aos dados experimentais ($R^2 > 0,99$), sendo observada uma forte adsorção nos solos estudados, bastante empobrecidos em carbono orgânico, que ocorre nas frações minerais.

Um estudo em diferentes horizontes de solo derivado de sedimentos loéssicos, na Argentina, foi conduzido por Tevez e Afonso (2015). Amostras foram coletadas até 130 cm de profundidade de três horizontes muito bem diferenciados classificados como Ap (0 – 18 cm), AB (18 – 50 cm) e BC (105 – 130 cm). O Ap é o horizonte mineral superior, perturbado pela aragem ou outras práticas agrícolas. AB e BC são horizontes de transição, em que as propriedades do horizonte são dominadas pelas propriedades do horizonte A, mas também possuem características do horizonte B (AB) ou pelas propriedades do horizonte B, mas também possuem características do horizonte C (BC). Foi constatado que o modelo de adsorção de Langmuir é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais de adsorção nestes solos, embora o modelo de Freundlich tenha um bom ajuste para alguns valores de pH. Em relação à capacidade relativa de adsorção do solo, os autores observaram que o processo de adsorção apresenta um perfil de comportamento diferenciado, sendo que o horizonte mais profundo (BC) apresenta maior capacidade de retenção para este herbicida. Conforme os autores, a menor adsorção nos horizontes AB e Ap poderia ser influenciada pelo maior teor de fósforo. Porém, eles verificaram que a força da interação, dada pela Constante K_L do Modelo de Langmuir, é maior no horizonte AB e estaria ligada ao teor de ilita e óxido de ferro que possuem melhor distribuição em AB.

Tendo em vista os estudos mencionados e os resultados obtidos experimentalmente, é razoável afirmar que a sorção de GLI nos solos não pode ser facilmente explicada por apenas um mecanismo. Esse processo está intimamente relacionado às características do solo, em especial o pH e sua composição (% de matéria orgânica, argilominerais, óxidos amorfos, etc.), mas também à concentração de GLI e o tempo de contato.

3.3.4 ESTUDOS DE DESSORÇÃO DE GLIFOSATO DOS SOLOS

Com o intuito de obter informações acerca da força de interação do GLI com os solos, foram realizados ensaio de dessorção desse composto com água ultrapura e solução Mehlich como dessorventes. A dessorção com água ultrapura visa avaliar as moléculas que estão sorvidas como camada de esfera externa, ao passo que a solução Mehlich tem sua ação fundamentada na dissolução ácida parcial dos coloides inorgânicos, de onde pode ser extraído o fósforo ligado ao mineral,

podendo deslocar e indicar uma parcela das moléculas de GLI que estão complexadas por esfera interna (BRASIL e MURAOKA, 1997).

A dessorção foi avaliada após procedimento de sorção de GLI tanto em pH 4,00 quanto em pH 6,50, como descrito no item 3.2.4. Os resultados de dessorção, em porcentagem, podem ser observados na TABELA 3.8.

TABELA 3.8 – DESSORÇÃO DE GLIFOSATO DO LATOSSOLO VERMELHO (LV) CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB) UTILIZANDO ÁGUA ULTRAPURA E SOLUÇÃO MEHLICH COMO EXTRATORES.

Solo	pH sorção	Extrator	Dessorção
LV	4,00	Água ultrapura	35,92%
	6,50		68,33%
	4,00	Mehlich	93,63%
	6,50		95,82%
CS HzA	4,00	Água ultrapura	125,66%
	6,50		202,54%
	4,00	Mehlich	164,29%
	6,50		138,89%
CS HzB	4,00	Água ultrapura	38,81%
	6,50		74,16%
	4,00	Mehlich	89,55%
	6,50		117,69%

Fonte: autoria própria.

Por meio dos resultados exibidos na TABELA 3.8, pode-se observar que a dessorção no CS HzA utilizando-se tanto água ultrapura quanto extrator Mehlich resultam em valores acima de 100%, superestimando a concentração de GLI dessorvida. Esta classe é a que apresenta menor capacidade de sorção do GLI, conforme os estudos de sorção em batelada. Uma possível explicação para esse comportamento é a adição de GLI muito acima da capacidade sortiva do solo, saturando a sua superfície e poros, sendo facilmente removido ao entrar em contato com os extratores.

Para o LV, a porcentagem de dessorção com água ultrapura em pH 4,00 foi quase duas vezes menor do que em pH 6,50, podendo indicar que no pH mais baixo, a interação entre o GLI e o solo é mais forte. A dessorção usando o extrator Mehlich nesse solo resultou em 93,63%, quando a sorção ocorreu em pH 4,00, e 95,82% em pH 6,50. Esses resultados apontam que cerca de 36% do glifosato sorvido em pH 4,00 apresenta-se em forma de complexo de esfera externa, sendo a

maior parte do GLI (aproximadamente 64%), sorvido em complexo de esfera interna. Quando a sorção se dá em pH 6,50, a sorção de glifosato passa a ser majoritariamente regida por complexos de esfera externa (~68%), e uma menor parcela liga-se ao solo por complexos de esfera interna. A complexação da esfera interna entre um óxido metálico e um ânion pode ser classificada como uma reação ácido-base. O átomo central do óxido de Fe nessa reação se comporta como um ácido de Lewis (um receptor de par de elétrons), enquanto os oxigênios do glifosato se comportam como doadores de pares de elétrons (bases de Lewis) (Acelas et al., 2013). O princípio da complexação da esfera interna é que o oxianion (possivelmente grupo fosfônico do glifosato) é básico o suficiente, de acordo com sua densidade de carga negativa, para quebrar a ligação metal-oxigênio e formar um complexo superficial e liberar água (Kubicki et al., 2007). Depois de quebrar essa ligação, o oxianion se liga diretamente ao Fe através do compartilhamento de pares de elétrons com o oxigênio do oxianion (complexação da esfera interna). Essa adsorção depende do nível de protonação do grupo ferrol, que é variável em função do pH. Dessa maneira, os resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que em pH 4,00 há maior protonação do grupo ferrol do que em pH 6,50, por consequência, maior possibilidade de complexação por esfera interna. É relevante destacar que as moléculas que permanecem adsorvidas, ligadas como camada de esfera interna, dificilmente retornam para a solução do solo. Do ponto de vista ambiental, essa situação pode indicar duas possibilidades: imobilização do glifosato no solo ou potencial transporte associado aos coloides, atingindo distâncias ainda maiores do que o composto isoladamente.

A dessorção de GLI no CS HzB utilizando água ultrapura, resultou em 38,81% quando sorvido em pH 4,00 e 74,16% em pH 6,50. Novamente há um aumento na quantidade de glifosato complexado por esfera externa com o aumento do pH. Quando o extrator mehlich foi utilizado, cerca de 90 e 100% do glifosato foi dessorvido nos valores de sorção de pH 4,00 e 6,50, respectivamente. Para esse solo, observa-se se a formação de complexos de esfera externa é superior ao LV, mas a ligação por complexos de esfera interna é relevante, principalmente em pH mais baixo.

Caceres-Jensen et al. (2019) avaliaram a dessorção de GLI em solos agrícolas derivados de cinzas vulcânicas, utilizando KCl 0,01 mol L⁻¹. Conforme os autores, os dados de dessorção foram bem ajustados pelo modelo de Freundlich (R²

$\geq 0,5191$) com o coeficiente de histerese (H) para todos os solos próximo de 0, enquanto os valores de % dessorção variaram entre 12 e 19. Segundo os autores, isso sugere que a reincorporação do GLI à solução do solo deve ser insignificante. A adsorção marcadamente irreversível do GLI nestes solos indica que este processo pode ser atribuído às fortes interações através da ligação do metal, e não às interações hidrofóbicas e iônicas mais fracas.

A dessorção de GLI utilizando água destilada como extrator, em quatro solos agrícolas (Espanha), foi avaliada por Maqueda et al. (2017). Em conformidade com os autores, a dessorção GLI dos solos foi muito pequena, com porcentagens totais de GLI dessorvido (após três ciclos de dessorção) 3; 5 e 10 mg L⁻¹. Os autores sugerem que a adsorção foi quase irreversível nos quatro solos, indicando uma forte histerese. Contudo, os autores não avaliaram a dessorção utilizando mehlich ou outros extratores que pudessem remover o GLI sorvido em complexos de esfera interna, sendo que os resultados por eles apresentados indicam apenas a dessorção do GLI ligado em esfera externa.

Estudos de dessorção de GLI utilizando CaCl₂ em dois solos norte-americanos, realizados por Padilla e Selim (2019), indicam que a adsorção de GLI em cada solo pode ser considerada um processo irreversível, com apenas 2,3 a 3,4 e 1,9 a 2,5% do composto recuperado dos solos de Commerce e Sharkey, respectivamente. Segundo os autores, baixas recuperações durante a dessorção podem ser atribuídas tanto à sorção irreversível quanto à degradação do GLI da fase sorvida. Novamente não houve avaliação com um extrator capaz de remover o GLI complexado por esfera interna.

De maneira geral, pode-se inferir que solos com pH mais ácido, maior CTC e/ou teor relativamente alto de óxidos amorfos de Fe e Al, tendem a ligar-se mais fortemente ao glifosato, enquanto que solos mais básicos (ou com procedimentos de correção do pH do solo), podem ligar-se mais fracamente a esse composto. Em decorrência disso, o risco de poluição de águas superficiais e subterrâneas pelo glifosato deve ser levado em consideração, sendo que a ocorrência de chuvas intensas logo após a aplicação do herbicida no plantio é apontada como o fator mais decisivo no transporte do mesmo para corpos hídricos, por meio do escoamento superficial (BORGGAARD et al., 2008).

3.3.5 ESTUDOS DE SORÇÃO/ DESSORÇÃO EM BATELADA NOS SOLOS COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO

Com o objetivo de analisar o efeito da matéria orgânica na sorção de glifosato nos solos, os estudos de sorção e dessorção em batelada foram realizados nas amostras após procedimento de oxidação da matéria orgânica (MO). Sendo assim, as amostras passam a apresentar característica predominantemente inorgânica, uma vez que os argilominerais que compõe o solo não são afetados pelo procedimento de queima da matéria orgânica. Dessa maneira, a influência da MO pode ser indiretamente avaliada.

Os estudos acerca da cinética de sorção para os três solos obtiveram ajustes aos três modelos propostos: DI, PPO e PSO. Os coeficientes de determinação (R^2) e parâmetros cinéticos são apresentados nas TABELAS 3.9 e 3.10. Os gráficos de ajuste conforme difusão intrapartícula e pseudoprimeira e pseudossegunda ordem podem ser encontrados no APÊNDICE A.

TABELA 3.9 - COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) E PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA SORÇÃO DE GLIFOSATO (GLI) COM SOLOS COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO- LATOSSOLO VERMELHO (LV_{TMOR}), CAMBISSOLO HORIZONTE A ($CS HzA_{TMOR}$) E CAMBISSOLO HORIZONTE B ($CS HzB_{TMOR}$).

Solo	pH	R^2	K_D ($mg\ g^{-1}\ min^{-0,5}$)	C ($mg\ g^{-1}$)
LV_{TMOR}	4,0	0,9719	0,024	0,322
	6,5	0,9800	0,023	0,302
$CS HzA_{TMOR}$	4,0	0,5678	0,004	0,717
	6,5	0,8519	0,005	0,671
$CS HzB_{TMOR}$	4,0	0,9721	0,023	0,310
	6,5	0,9369	0,007	0,634

K_D : constante de difusão; C: constante de resistência à difusão

Fonte: autoria própria.

TABELA 3.10 – PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM OS MODELOS DE PSEUDOPRIMEIRA E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM PARA OS ESTUDOS CINÉTICOS DE SORÇÃO DE GLIFOSATO COM SOLO COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO-LATOSSOLO VERMELHO (LV_{TMOR}), CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA_{TMOR}) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB_{TMOR}).

Pseudoprimeira ordem				
Solo	pH	R ²	qe (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)
LV _{TMOR}	4,00	0,7450	0,770	0,051
	6,50	0,6226	0,649	0,071
CS HzB _{TMOR}	4,00	0,4911	0,634	0,065
	6,50	0,1819	0,743	0,371
Pseudossegunda ordem				
Solo	pH	R ²	qe (mg g ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
LV _{TMOR}	4,00	0,8559	0,802	0,097
	6,50	0,7992	0,690	0,149
CS HzA _{TMOR}	4,00	0,1935	0,761	4,998
	6,50	0,5499	0,750	1,635
CS HzB _{TMOR}	4,00	0,7238	0,675	0,153
	6,50	0,6640	0,756	0,826

qe: capacidade de adsorção em equilíbrio; K₁: constante de taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem; K₂: constante de taxa de adsorção de pseudossegunda ordem. Fonte: Autoria própria.

A partir dos dados apresentados na TABELA 3.9, é possível observar que o modelo de difusão intrapartícula resultou em ótimos ajustes para os dados do LV_{TMOR}. Se comparado ao LV (TABELA 3.2) é possível observar uma diminuição no valor de K_D quando o processo se dá em pH 4,00, resultando em 0,024 mg g⁻¹ min^{0,5}, enquanto que para o LV esse valor foi de 0,049 mg g⁻¹ min^{0,5}. Em contrapartida, houve um expressivo aumento na espessura da camada limite, C, que para o LV_{TMOR} resultou em 0,322 mg g⁻¹ e para o LV o valor obtido foi de 0,008 mg g⁻¹. Em pH 6,50 também há significativo aumento no valor de C para o LV_{TMOR}, resultando em 0,302 mg g⁻¹, enquanto que o LV resultou 0,183 mg g⁻¹.

Apesar dos dados do CS HzA_{TMOR} apresentarem ajuste ao modelo DI, este apresenta pouca explicação da variância dos dados em pH 4,00, como pode ser visualizado na TABELA 3.9. Já em pH 6,5, o R² apresenta melhor explicação dos dados, com valor de 0,8519. Quando comparado com o CS HzA (TABELA 3.5)

pode-se observar uma diminuição no valor de K_D e aumento da camada limite C. Para o CS HzA K_D resultou em $0,011 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ e C $0,033 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto que esses valores para o CS HzA_{TMOR} foram de $0,005 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ e $0,671 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Para o CS HzB_{TMOR}, em pH 4,00, houve pouca diferença entre os parâmetros obtidos por DI quando comparado ao CS HzB, podendo indicar que nesse pH, a matéria orgânica não exerce grande influência nesse horizonte do solo. Contudo, em pH 6,50, de maneira similar ao CS HzA_{TMOR}, foi constatada uma relevante diferença entre o solo com e sem MO, sendo que os valores de K_D e C para o CS HzB foram de $0,022 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ e $0,093 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto para o CS HzB_{TMOR} foram de $0,007 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ e $0,634 \text{ mg g}^{-1}$.

Pode-se constatar que o aumento da camada limite ocorre em todos os cenários avaliados, e pode estar relacionado à maior exposição dos sítios externos de sorção quando há remoção da MO. Também foi verificada uma tendência na diminuição da taxa de sorção, podendo indicar uma interação mais forte entre o GLI e o solo. De acordo com o modelo de difusão para um único pesticida, prevê-se que o equilíbrio de adsorção seja alcançado mais tarde em solos com maior capacidade de adsorção. Da mesma forma, um pesticida fortemente adsorvido levará mais tempo para atingir o equilíbrio de adsorção do que um que seja fracamente adsorvido (Villaverde et al., 2009).

No que concerne aos modelos de PPO e PSO (TABELA 3.10), é interessante observar que os resultados apontam, de maneira geral, uma menor influência da etapa 4 de sorção (conforme Ho et al., 2000), principalmente para o Cambissolo. A sorção de GLI no CS HzA apresentou ajuste conforme modelo PPO em ambos valores de pH, no entanto, o para o CS HzA_{TMOR} não houve ajuste. Quando avaliado o modelo conforme PSO, a sorção de GLI no CS HzA também apresentou ajuste, com valores de R^2 muito superiores aos valores encontrados para CS HzA_{TMOR}. Tendência similar parece ocorrer com o horizonte B deste solo, onde os valores de R^2 para CS HzB_{TMOR}, com exceção do modelo de PSO em pH 6,50, são muito menores do que aqueles encontrados para o CS HzB. Essa diferença no comportamento de sorção pode indicar que, para este solo, a matéria orgânica está intimamente relacionada com a etapa cinética que leva em consideração a interação química como fator predominante de sorção.

No que diz respeito ao LV_{TMOR} , os resultados obtidos indicam que a influência do processo químico de sorção na etapa cinética ainda permanece relevante, uma vez que não difere fortemente dos resultados obtidos para o LV. Sendo assim, no processo cinético de sorção, a ausência da MO não interferiu de maneira expressiva, sugerindo que o processo passa a ser um pouco menos influenciado pelas interações químicas.

De maneira divergente aos resultados de sorção de GLI nos solos naturais, os dados obtidos pelo estudo das isotermas de sorção do GLI nos solos com teor de MO reduzido assinalam uma influência predominante de interações físicas neste processo, sendo que nenhuma das amostras apresentou ajuste aos modelos que levam em consideração a sorção por meio de interações químicas. Os coeficientes de determinação, bem como os parâmetros obtidos graficamente conforme o modelo de Freundlich constam na TABELA 3.11. Os gráficos dos ajustes conforme o modelo de Freundlich para os solos com TMOR podem ser visualizados no APÊNDICE B.

TABELA 3.11 – PARÂMETROS DE AJUSTE EM CONFORMIDADE COM O MODELO DE FREUNDLICH PARA OS ESTUDOS DE SORÇÃO ISOTÉRMICA DE GLIFOSATO COM SOLO COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO- LATOSSOLO VERMELHO (LV_{TMOR}), CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HzA $_{TMOR}$) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HzB $_{TMOR}$).

Solo	pH	R ²	1/n	K _F (mg g ⁻¹)
LV $_{TMOR}$	4,00	0,8578	0,353	0,433
	6,50	0,7755	0,606	0,189
CS HzA $_{TMOR}$	4,00	0,1309	0,620	1,021
	6,50	0,8682	2,086	0,656
CS HzB $_{TMOR}$	4,00	0,1507	0,612	0,560

K_F: capacidade de adsorção (mg g⁻¹); n: afinidade dos sítios de adsorção.

Fonte: autoria própria.

Conforme os dados apresentados na TABELA 3.11, comparando-se com os dados do LV na TABELA 3.4, pode-se observar que o LV_{TMOR} apresenta um comportamento distinto na sorção de GLI nos diferentes valores de pH avaliados. Em pH 4,00, quando comparado ao LV, há diminuição no parâmetro 1/n, que resultou em 0,61596 para o LV e em 0,35308 para o LV_{TMOR} . A capacidade de adsorção, por sua vez, aumentou de 0,36451 mg g⁻¹, para o LV, para 0,43389 mg g⁻¹ para o LV_{TMOR} . Levando em consideração a composição do LV, com predominância

de hematita, ou seja, superfície positivamente carregada em decorrência dos grupos Ferrol, o aumento na capacidade sortiva pode estar relacionado à maior exposição dos sítios reativos na superfície desse solo.

A análise dos dados referentes a sorção de GLI no CS HzA_{TMOR} em pH 4,00 ajustaram apenas conforme o modelo de Freundlich, contudo, o R² obtido desse ajuste foi muito baixo, sendo esse modelo insatisfatório para análise dos dados. A mesma situação é encontrada na sorção de GLI no CS HzB_{TMOR} em pH 4,00, e em pH 6,50, onde não há ajuste. Essa circunstância pode ser explicada pela predominância de cargas negativas no Cambissolo, principalmente após a remoção da MO. Dessa forma, quanto maior a quantidade de cargas negativas no solo, maior a retenção de cátions. Uma vez que o glifosato está negativamente carregado nos valores de pH analisados, pode haver uma forte repulsão eletrostática entre esse composto e os argilominerais do solo, restando apenas a possibilidade de interação por meio da porção amina da molécula de GLI.

Para avaliar o modo de complexação do GLI com esses solos, foi realizada a análise de dessorção utilizando água ultrapura e solução mehlich como extratores, analogamente ao item 3.3.4. Os resultados referentes à dessorção de glifosato nos solos com teor de matéria orgânica reduzido podem ser visualizados na TABELA 3.12.

Conforme os dados apresentados na TABELA 3.12, para o Latossolo, pode-se observar que a dessorção com água foi maior em pH 6,50 do que em pH 4,00, indicando que há predominância de formação de complexo de camada externa em pH mais alto. Além disso, em comparação com os valores de dessorção no LV (TABELA 3.8), há maior dessorção com água no LV_{TMOR} quando a sorção do GLI acontece em pH 4,00, do que no LV. A dessorção utilizando solução Mehlich como extrator resultou em valores menores para o LV_{TMOR}, em ambos valores de pH, quando comparado com o LV. Esse resultado pode indicar que na ausência de MO, ligações mais fortes entre o GLI e os componentes desse solo estão sendo formadas, sendo a solução Mehlich insuficiente para deslocar as moléculas de GLI mais fortemente ligadas.

TABELA 3.12 – DESSORÇÃO DE GLIFOSATO DO SOLO COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO- LATOSSOLO VERMELHO (LV_{TMOR}), CAMBISSOLO HORIZONTE A (CS HZA_{TMOR}) E CAMBISSOLO HORIZONTE B (CS HZB_{TMOR}) UTILIZANDO ÁGUA ULTRAPURA E SOLUÇÃO MEHLICH COMO EXTRATORES.

Solo	pH sorção	Extrator	Dessorção
LV _{TMOR}	4,00	Água ultrapura	44,97%
	6,50		55,99%
	4,00	Mehlich	79,53%
	6,50		85,10%
CS HZA _{TMOR}	4,00	Água ultrapura	18,70%
	6,50		18,19%
	4,00	Mehlich	18,88%
	6,50		25,96%
CS HZB _{TMOR}	4,00	Água ultrapura	20,78%
	6,50		21,58%
	4,00	Mehlich	36,14%
	6,50		52,75%

Fonte: autoria própria.

Para os horizontes A e B do cambissolo, essa diferença na quantidade de GLI dessorvido é ainda mais nítida, sendo que a dessorção com água aponta para valores substancialmente menores, quando comparado aos solos naturais (TABELA 3.8), indicando que pode haver uma menor formação de complexos de esfera externa, em ambos valores de pH. Além disso, a dessorção com extrator Mehlich também resultou em valores muito inferiores para os solos com teor de matéria orgânica reduzida, indicando a formação de complexos de esfera interna fortemente ligados. Tendo isso em vista, pode-se inferir que a presença de MO influencia fortemente o processo sortivo no CS, atuando com protagonismo quando presente, com tendência a formar complexos de esfera externa (ligações mais fracas), gerando um recobrimento dos sítios de sorção específicos da fração inorgânica. Ademais, diversos grupos funcionais na estrutura na MO permitem que ela participe de várias reações no solo. Os principais grupos funcionais que compõem a MO são os grupos carboxílico, enol, OH-fenólico e quinona, com comportamento ácido, enquanto os grupos funcionais nitrogenados são alcalinos. A ampla variedade de grupos funcionais com carbonila e amino presentes na MO propiciam a possibilidade de interação com o glifosato, por meio de interações de hidrogênio, tornando esse mecanismo relativamente forte e relevante. Além disso, o grupo amino protonado

presente na molécula de GLI pode interagir com a carboxila da MO por troca catiônica.

Com respaldo nos resultados anteriormente expostos, pode-se entender que a matéria orgânica, intimamente incorporada aos constituintes minerais do solo, apresenta importância no processo de sorção do glifosato, principalmente no horizonte A do CS. Dessa maneira, pode-se dizer que a influência da MO se dá com maior relevância, em ordem decrescente no CS HzA > CS HzB > LV.

Em estudos realizados em solos arenosos da Austrália, Gerritse et al. (1996) apontam que a adsorção de glifosato aumentou fortemente com o aumento do teor de ferro e alumínio dos solos, enquanto diminuiu com o aumento da matéria orgânica do solo, de maneira similar ao observado nessa pesquisa.

De forma semelhante ao presente estudo, Yu e Zhou (2005), determinaram as contribuições da matéria orgânica e dos minerais do solo para sorção de glifosato. Dois solos superficiais não poluídos (0–20 cm) foram amostrados no nordeste da China: Solo de Argaltoll (mollisol) e Typustalf (alfisol). Ambos os solos eram levemente ácidos, mas o pH do Argaltoll apresentava-se pouco superior ao do Typustalf. O solo de Argaltoll apresentou maior CTC devido ao seu maior teor de carbono orgânico e maior teor de argila (29%), enquanto o solo de Typustalf foi mais rico em óxidos de Fe/Al livres e amorfos, bem como em fração de silte. As isotermas de adsorção do GLI pelos solos com MO removidos, assim como neste estudo, também estavam em boa conformidade com a equação de Freundlich, com R^2 superior a 0,98. Conforme os autores, a remoção da matéria orgânica dos solos reduziu bastante a adsorção de GLI, sendo mais perceptível no solo Argaltoll. Em comparação com os solos originais, houve uma redução nos valores de K_F (medida da capacidade de adsorção) de 75,0% para o Argaltoll e 52,5% para o Typustalf, quando a MO foi removida. Os autores apontaram que a contribuição da matéria orgânica do solo para a adsorção do GLI foi notável. Os resultados encontrados por Yu e Zhou (2005) são consoantes com os desfechos no presente trabalho, em que o solo com menor teor de óxidos de ferro, maior teor de carbono orgânico e maior teor de argila sofreu maior influência da MO no processo de sorção do GLI.

A fim de avaliar a interação do GLI com a MO, Albers et al. (2009) investigaram a dinâmica entre o glifosato e a matéria orgânica do solo por três abordagens. A primeira foi por meio de estudos de sorção com sete frações húmicas purificadas do solo; e segundo os autores, os resultados mostraram que estas

poderiam absorver o glifosato e que o conteúdo aromático, possivelmente grupos fenólicos, parecia auxiliar na sorção.

A segunda abordagem foi dada por meio de estudos de sorção com seis solos naturais e com a MO do solo removida, de maneira similar ao presente trabalho de pesquisa. Segundo os autores, os dados mostraram que vários parâmetros do solo, incluindo a MO, são responsáveis pela forte sorção do glifosato nos solos. A terceira abordagem se deu após um experimento de 80 dias, onde 40% do glifosato adicionado foi associado às frações de ácido húmico e fúlvico nos solos arenosos, enquanto este foi o caso de apenas 10% do glifosato adicionado nos solos argilosos. Conforme os autores, o glifosato sorvido em substâncias húmicas nos solos naturais pareceu ser mais facilmente desorvido do que o glifosato sorvido em óxidos de Fe/Al amorfos.

Em resumo, tendo em vista o acima exposto, parece provável que a sorção de glifosato no solo dependa de vários parâmetros, incluindo MO, óxidos de Fe/Al e teor de argila. Também parâmetros como o pH, que afeta a especiação do glifosato, e o P inorgânico, que compete pelos locais de sorção nos óxidos de Fe/Al, provavelmente influenciarão a sorção do glifosato.

3.3.6 ESTUDOS DE SORÇÃO E DESLOCAMENTO DE GLIFOSATO EM COLUNAS DE SOLO DEFORMADO

Conforme dados apresentados na TABELA 3.13, pode-se observar que o glifosato foi detectado no lixiviado das colunas de LV, ou seja, houve deslocamento desse composto através dos 20 cm da coluna de solo. As concentrações de GLI lixiviadas no LV com e sem correção de pH praticamente não diferem entre si. Os valores encontrados para os solos em pH natural variaram entre 0,012 e 0,018 mg L⁻¹, enquanto que para o solo com correção de pH os resultados encontram-se na faixa de 0,012 e 0,027 mg L⁻¹, sendo os maiores valores encontrados no primeiro evento de chuva.

Os resultados também indicam que não houve diferença significativa da concentração de GLI conforme a porosidade do meio filtrante. A maior divergência encontrada aponta para uma diferença de 0,009 mg L⁻¹ entre as membranas de porosidade 0,7 e 0,22 µm no evento de chuva 1, para o LV com calagem, nas

colunas de solo 2 e 3. Sendo assim, duas hipóteses são levantadas: o GLI está livre em solução ou aderido preferencialmente às partículas < 0,22 µm.

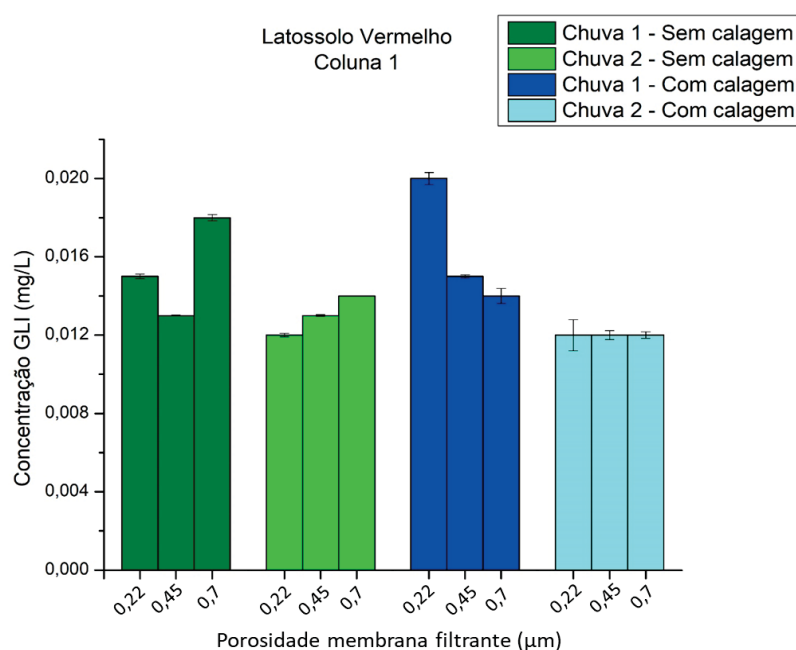
TABELA 3.13 – CONCENTRAÇÃO DE GLIFOSATO ENCONTRADA NO LIXIVIADO DO LATOSSOLO VERMELHO, COM E SEM CALAGEM, FILTRADO EM DIFERENTES POROSIDADES.

Coluna (Replicata)	Porosidade (µm)	Sem calagem				Com calagem			
		Chuva 01		Chuva 02		Chuva 01		Chuva 02	
		c	Desvio	c	Desvio	c	Desvio	c	Desvio
1	0,7	0,018	$1,6 \times 10^{-4}$	0,014	$1,3 \times 10^{-3}$	0,014	$3,8 \times 10^{-4}$	0,012	$1,7 \times 10^{-4}$
	0,45	0,013	$1,5 \times 10^{-5}$	0,013	$4,1 \times 10^{-5}$	0,015	$8,7 \times 10^{-5}$	0,012	$2,3 \times 10^{-4}$
	0,22	0,015	$1,2 \times 10^{-4}$	0,012	$8,5 \times 10^{-5}$	0,020	$3,1 \times 10^{-4}$	0,012	$8,0 \times 10^{-4}$
2	0,7	0,018	$5,7 \times 10^{-4}$	0,012	$4,5 \times 10^{-5}$	0,016	$2,5 \times 10^{-5}$	0,013	$1,4 \times 10^{-4}$
	0,45	0,013	$1,3 \times 10^{-4}$	0,012	$6,9 \times 10^{-5}$	0,019	$3,3 \times 10^{-4}$	0,012	$8,7 \times 10^{-5}$
	0,22	0,016	$1,9 \times 10^{-4}$	0,012	$1,4 \times 10^{-4}$	0,027	$2,0 \times 10^{-3}$	0,016	$4,4 \times 10^{-3}$
3	0,7	0,018	$3,1 \times 10^{-4}$	0,013	$3,3 \times 10^{-4}$	0,014	$2,7 \times 10^{-4}$	0,012	$1,9 \times 10^{-5}$
	0,45	0,013	$1,1 \times 10^{-4}$	0,013	$6,1 \times 10^{-5}$	0,016	$3,9 \times 10^{-4}$	0,012	$1,4 \times 10^{-4}$
	0,22	0,014	$2,4 \times 10^{-4}$	0,013	$7,8 \times 10^{-5}$	0,026	$4,7 \times 10^{-4}$	0,013	$2,8 \times 10^{-4}$

Nota: c – Concentração de Glifosato em mg L⁻¹ Fonte: autoria própria

Uma vez que os resultados das três colunas de LV seguiram a mesma tendência, apenas a representação gráfica dos resultados obtidos do sistema 1 foi apresentada e pode ser observada na FIGURA 3.14.

FIGURA 3.14 – GRÁFICO DE BARRAS INDICANDO A CONCENTRAÇÃO DE GLIFOSATO ENCONTRADA NO LIXIVIADO DO LATOSSOLO VERMELHO, COM E SEM CALAGEM, FILTRADO EM DIFERENTES POROSIDADES.



Fonte: autoria própria.

Os resultados obtidos para o CS, por sua vez, revelam maior diferença no comportamento do GLI nos solos com e sem processo de calagem, sendo que nos solos com correção de pH, especialmente no segundo evento de chuva, houve aproximadamente duas vezes mais lixiviação desse composto nos 20 cm de solo estudados. Esse comportamento pode ser observado por meio dos dados apresentados na TABELA 3.14. De maneira similar ao comportamento observado no LV, não foi constatada diferença na concentração de GLI de acordo com a porosidade do meio filtrante. Além disso, assim como no LV, os desvios apresentados são de ordem ínfima.

Analogamente aos dados apresentados para o LV, apenas os resultados de uma das colunas de solo foram expressos graficamente, e encontram-se apresentados na FIGURA 3.15.

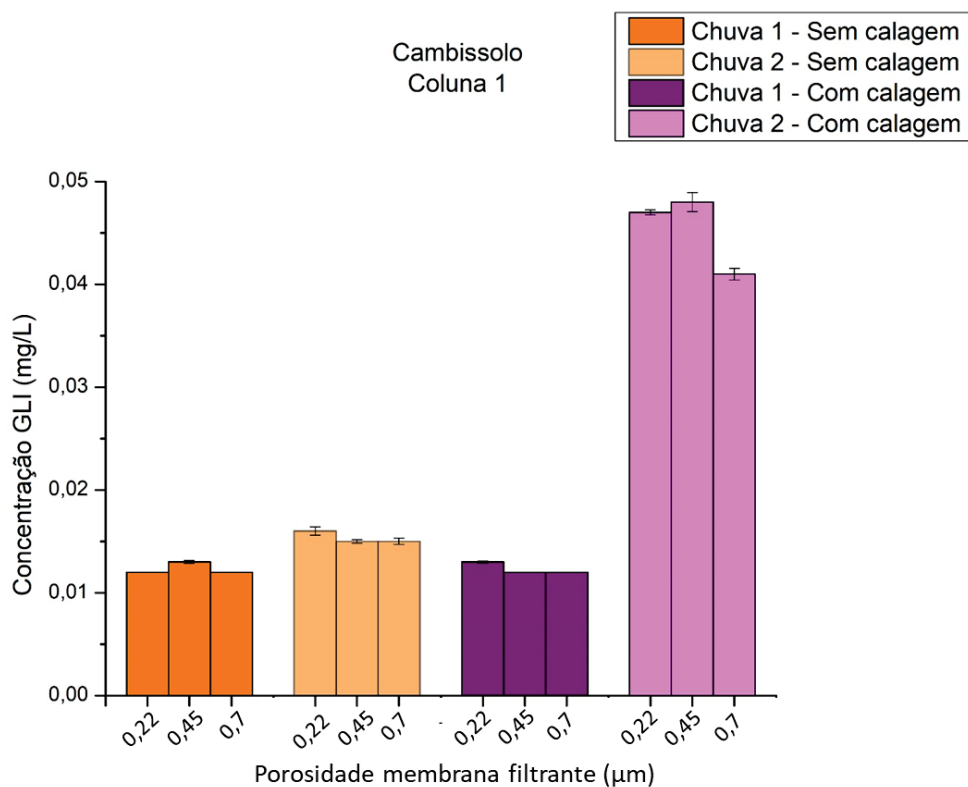
TABELA 3.14 – CONCENTRAÇÃO DE GLIFOSATO ENCONTRADA NO LIXIVIADO DO CAMBISSOLO, COM E SEM CALAGEM, FILTRADO EM DIFERENTES POROSIDADES.

Coluna (Replicata)	Porosidade (μm)	Sem calagem				Com calagem			
		Chuva 01		Chuva 02		Chuva 01		Chuva 02	
		c	Desvio	c	Desvio	c	Desvio	c	Desvio
1	0,7	0,012	2,1E ⁻⁰⁵	0,015	3,0E ⁻⁰⁴	0,012	1,6E ⁻⁰⁵	0,041	5,8E ⁻⁰⁴
	0,45	0,013	1,5E ⁻⁰⁴	0,015	1,6E ⁻⁰⁴	0,012	6,0 E ⁻⁰⁶	0,048	9,1E ⁻⁰⁴
	0,22	0,012	1,7E ⁻⁰⁵	0,016	4,1E ⁻⁰⁴	0,013	8,6E ⁻⁰⁵	0,047	2,6E ⁻⁰⁴
2	0,7	0,012	2,1E ⁻⁰⁵	0,015	2,2E ⁻⁰⁵	0,012	1,2 E ⁻⁰⁴	0,038	5,7E ⁻⁰⁴
	0,45	0,012	1,4E ⁻⁰⁴	0,015	1,6E ⁻⁰⁴	0,013	8,9 E ⁻⁰⁶	0,033	2,9E ⁻⁰⁵
	0,22	0,013	9,9E ⁻⁰⁵	0,017	4,2E ⁻⁰⁴	0,013	6,2 E ⁻⁰⁵	0,034	3,4E ⁻⁰⁵
3	0,7	0,012	5,0E ⁻⁰⁵	0,015	5,4E ⁻⁰⁴	0,012	1,4 E ⁻⁰⁵	0,040	2,3E ⁻⁰⁴
	0,45	0,012	1,2E ⁻⁰⁴	0,015	2,7E ⁻⁰⁴	0,012	2,7 E ⁻⁰⁴	0,037	1,0E ⁻⁰⁴
	0,22	0,013	6,9E ⁻⁰⁵	0,017	3,1E ⁻⁰⁴	0,012	4,1 E ⁻⁰⁵	0,037	4,6E ⁻⁰⁴

Nota: c – Concentração de Glifosato em mg L⁻¹

Fonte: autoria própria

FIGURA 3.15 – GRÁFICO DE BARRAS INDICANDO A CONCENTRAÇÃO DE GLIFOSATO ENCONTRADA NO LIXIVIADO DO CAMBISSOLO, COM E SEM CALAGEM, FILTRADO EM DIFERENTES POROSIDADES.

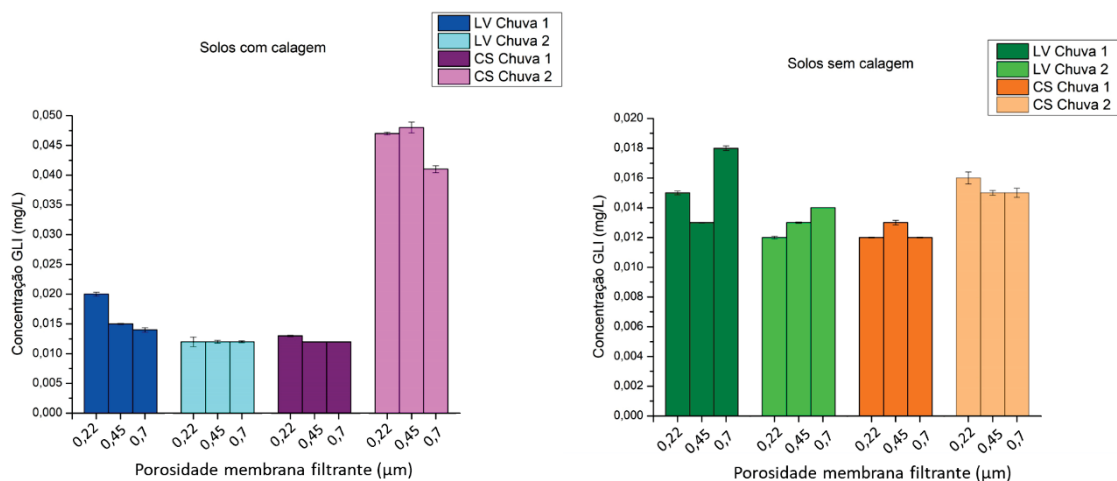


Fonte: autoria própria.

De maneira similar ao presente estudo, Berzins et al. (2019) compararam o comportamento e mobilidade do GLI em dois solos agrícolas contrastantes (arenoso e argilo-arenoso) em experimentos de coluna de laboratório. Segundo os autores, a quantidade total de GLI e AMPA coletada durante três etapas de lixiviação foi maior nas colunas com solo arenoso, em comparação com solo argilo-arenoso.

Levando em consideração os resultados apresentados nas TABELAS 3.13 E 3.14, pode-se inferir que, em condições naturais, o LV apresentou resultados ligeiramente acima daqueles obtidos para o CS, podendo indicar que o GLI apresenta maior capacidade de lixiviação no LV. Contudo, quando há correção do pH, o cenário apresenta uma inversão de comportamento muito nítida, principalmente no segundo evento de chuva para o CS, onde os valores encontrados podem atingir até o triplo da concentração obtida para o LV. Esse desempenho pode ser visualizado na FIGURA 3.16.

FIGURA 3.16 - GRÁFICO DE BARRAS COMPARANDO A CONCENTRAÇÃO DE GLIFOSATO ENCONTRADA NO LIXIVIADO DO LATOSSOLO E DO CAMBISSOLO, COM E SEM CALAGEM, FILTRADO EM DIFERENTES POROSIDADES.



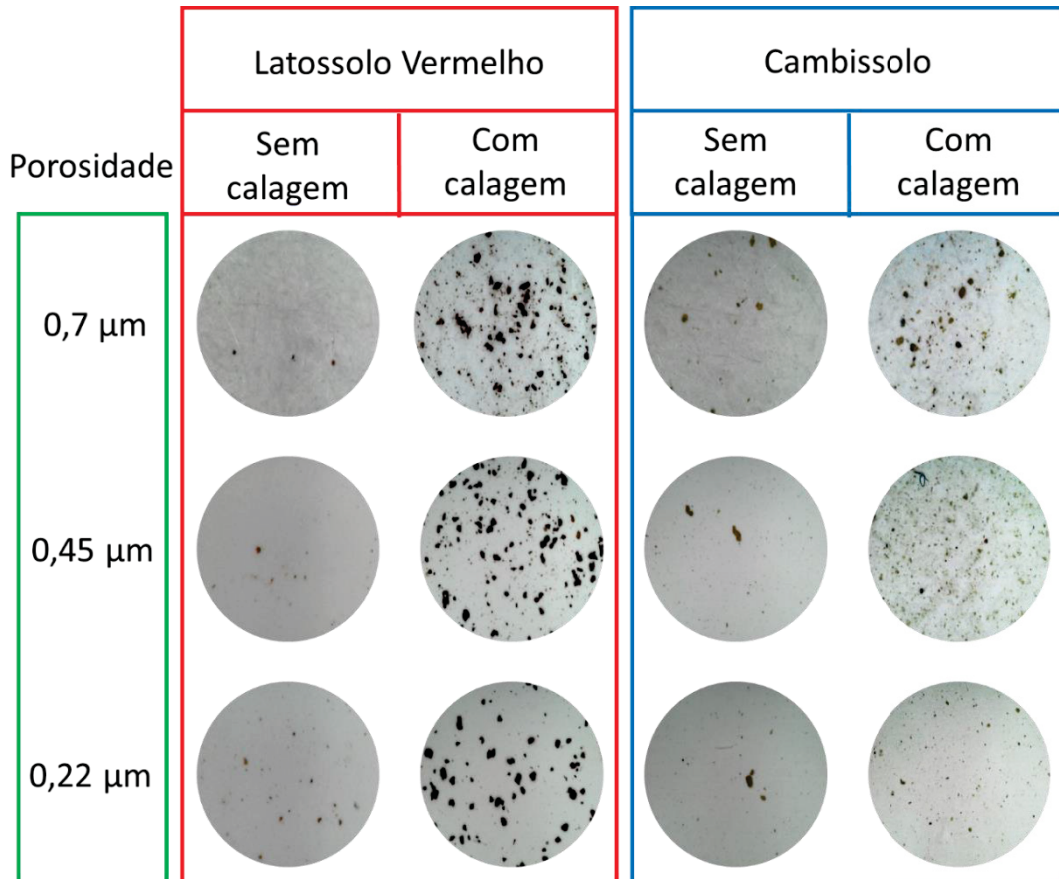
Fonte: autoria própria.

Conforme Pauletti et al. (2000), a calagem é a prática mais utilizada para reduzir os efeitos da acidez do solo e fornecer cálcio às plantas. A aplicação de calcário reduz a concentração de alumínio e manganês tóxicos do solo, além de fornecer cálcio, magnésio e aumentar a disponibilidade de outros nutrientes como o nitrogênio e fósforo. Contudo, a calagem pode influenciar a estabilidade de agregados, alterando a dispersão ou floculação dos colóides e afetando a agregação das partículas do solo, desestruturando esses agregados (SETA e KARATHANASIS, 1997). Esse parâmetro é tão importante que tem sido usado como um indicador da qualidade física do solo, pois é sensível às alterações dos manejos, influenciando a infiltração, retenção de água, aeração e resistência à penetração de raízes (SILVA, 1994).

Essa desagregação das partículas pode estar diretamente relacionada à maior presença de GLI no lixiviado dos solos com calagem, facilitando o transporte do mesmo por macroporos e/ ou caminhos preferenciais na coluna de solo. A análise visual das membranas filtrantes utilizadas neste estudo possibilitou a verificação da maior quantidade de partículas retidas nos solos com correção de pH, indicando que houve o processo de desagregação das partículas. Essa circunstância pode ser observada na FIGURA 3.17, onde são apresentadas imagens

obtidas por microscópio digital (Marca Funien, com ampliação de 1000 ou 1600x) das membranas de diferentes porosidades utilizadas nessa etapa experimental.

FIGURA 3.17 – IMAGENS OBTIDAS DAS MEMBRANAS DE FILTRAÇÃO DE DIFERENTES POROSIDADES POR MICROSCÓPIO DIGITAL.



Fonte: autoria própria.

A percolação de poluentes, associados ou não aos coloides, está associada à presença de poros nos solos. Esse processo de migração ao longo dos perfis de solos em direção ao nível freático se processa principalmente nos macroporos (diâmetro $> 0,05$ mm) que ocorrem entre os agregados do solo. Já os microporos (diâmetro $< 0,05$ mm) são formados entre as partículas minerais e orgânicas no interior dos agregados.

Os agregados são estruturas secundárias formadas através da combinação de partículas minerais com substâncias orgânicas e inorgânicas, em decorrência das cargas elétricas superficiais das partículas coloidais. Ocorrem em várias formas e tamanhos e são, frequentemente, agrupados em macroagregados (> 250 μm) e microagregados (< 250 μm). A formação e estabilização dos agregados se processa

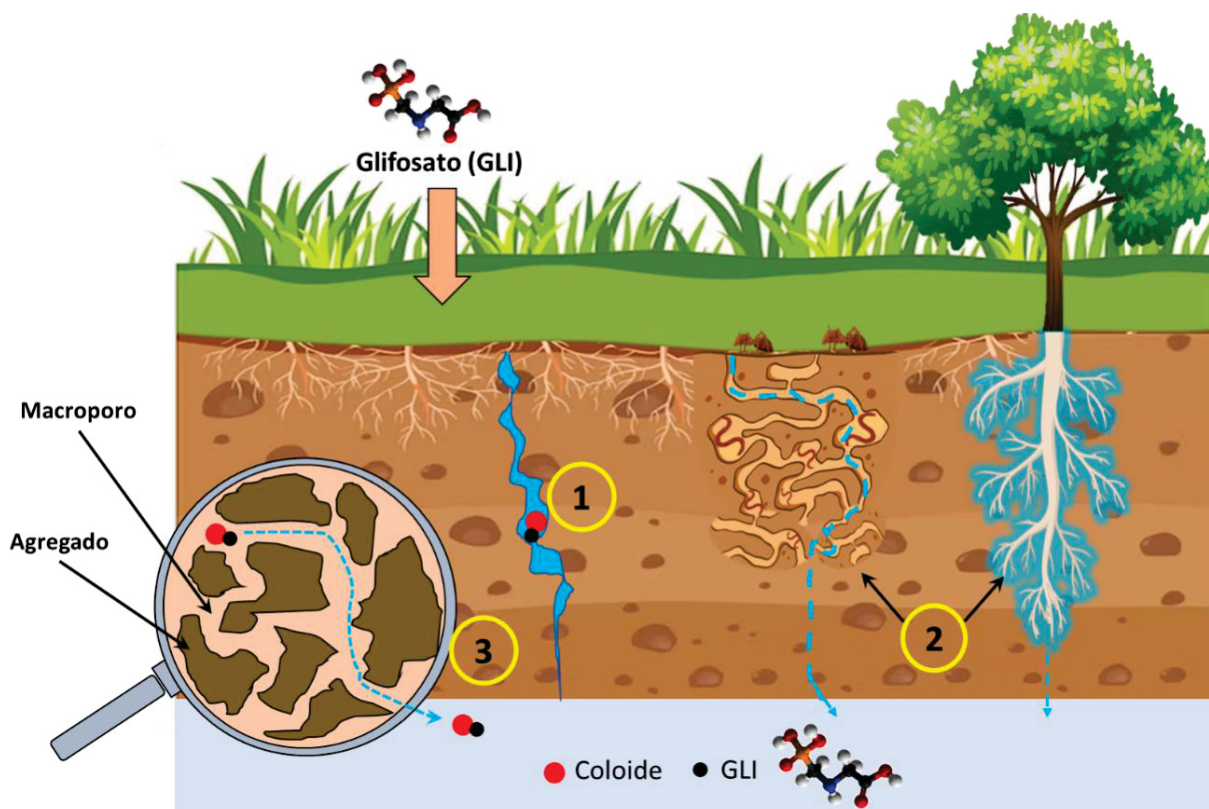
em estágios, com diferentes mecanismos de ligação dominando em cada etapa (SIX et al., 2004). Uma teoria hierárquica de agregação propõe que os microagregados se juntam para formar macroagregados e as ligações dentro dos microagregados são mais fortes que as ligações entre microagregados (EDWARDS E BREMMER, 1967). A quantidade de macroporos é máxima em estruturas granulares pequenas (< 2mm) de Latossolos oxidicos de regiões tropicais úmidas (GHIDIN et al., 2006). No outro extremo, solos com estruturas em blocos grandes ou prismas grandes apresentam baixa percentagem de macroporos (ex Cambissolo).

O plantio de espécies agrícolas no Brasil ocorre principalmente no ambiente de alta macroporosidade dos Latossolos, contudo, a percolação de poluentes e moléculas de defensivos agrícolas iônicos (como o GLI) pode apresentar baixa possibilidade de atingir o nível freático pela elevada profundidade do horizonte B (pode chegar na ordem de dezenas de metros) e presença de sítios de adsorção nos minerais da fração argila desses solos. Contudo, existem fenômenos menos evidentes que também contribuem com a mobilidade dos poluentes no solo. Neste contexto destaca-se o transporte mediado por coloides, que viabiliza o transporte de poluentes (WEI et al., 2023; XING et al., 2016). Dentro deste contexto, particularmente relevante se mostra o transporte de pesticidas como glifosato, espécie que é fortemente adsorvida na fração mineral e orgânica do solo, mas que se mobiliza através de poros e fraturas, graças aos processos mediados por coloides (KJÆR et al., 2011; GJETTERMANN et al., 2011).

Em geral, a fração coloidal apresenta elevada e heterogênea área superficial, envolvendo variedade de funcionalidades e cargas. Assim, esta fração apresenta elevada reatividade química, o que favorece a interação com substratos poluentes, com relevantes implicações no seu transporte e destino. Os coloides podem ser classificados em orgânicos (MO) e inorgânicos, sendo os óxidos de Fe (hematita e goethita) e Al (gibbsita) importantes constituintes dessa categoria (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003). Este transporte associado a coloides pode ser importante para aumentar as distâncias percorridas por poluentes e patógenos, em relação àqueles previstos para componentes não coloidalmente ligados (LEAD E WILKINSON, 2006). Entende-se que existem vias de transporte associadas à presença de macroporos interconectados e a fluxos preferenciais associados à presença de fraturas e rachaduras. Nesta última categoria são reconhecidos fluxos ao longo de fissuras, fluxos através de canais criados pela fauna, fluxos digitais por

infiltração da água entre duas camadas do solo e fluxo lateral ao longo de camadas inclinadas (ALLAIRE et al., 2009). A FIGURA 3.18 apresenta um modelo conceitual para o transporte de GLI associado a coloides por fluxos preferenciais.

FIGURA 3.18 – MODELO CONCEITUAL PARA O TRANSPORTE DE GLIFOSATO ASSOCIADO A COLOIDES DO SOLO POR FLUXOS PREFERENCIAIS.



Nota: 1 representa o fluxo preferencial por fissuras, 2 representa o fluxo preferencial de poros biológicos (fauna e flora) e 3 representa o fluxo preferencial por poros do solo; água que pode ou não atingir o lençol freático.

Fonte: autoria própria.

Muitos estudos têm sido realizados para avaliar o transporte de pesticidas por meio do fluxo preferencial de água. De acordo com resultados compilados por Zhang et al. (2018), este fenômeno é responsável pela maior parte do transporte de pesticidas nos perfis do solo, mesmo quando adsorvidos pelas partículas do solo.

Em pesquisa realizada na China, Zhang et al. (2016) avaliaram a liberação e o transporte de coloides naturais via escoamentos superficiais e subsuperficiais em eventos de resposta a chuva. Os autores observaram que a concentração de coloides no escoamento superficial foi sempre 1 a 2 ordens de grandeza maior do

que nos fluxos subsuperficiais. Concluíram também que a dinâmica dos coloides nos fluxos de escoamento superficial e subsuperficial foi regida pela intensidade da precipitação e sua distribuição temporal e que as partículas coloidais com tamanhos menores que 10 μm dominaram o escoamento superficial. De acordo com os autores, esses resultados indicam a necessidade de evitar a aplicação de agroquímicos altamente sorventes, como o glifosato, imediatamente antes da chuva, pois seu transporte em associação com coloides pode ocorrer rapidamente por longas distâncias, tanto por escoamento superficial quanto subsuperficial.

Em concordância, estudos anteriores demonstraram que o fluxo preferencial e o transporte coloidal representam mecanismos importantes na transferência desse herbicida para corpos hídricos. A contribuição do transporte facilitado por colóide (partículas com diâmetro menor do que 0,24 μm) foi avaliada por de Jonge et al. (2000). Os autores verificaram que o transporte total de glifosato foi na faixa de <1 a 27% para o solo argilo-arenoso e de <1 a 52% para o solo arenoso, dependendo do tratamento do solo. Concluíram ainda que o risco de lixiviação do glifosato a partir dos solos está limitado a condições de fluxo nos macroporos que ocorre logo após a sua aplicação.

Resultados obtidos por Gjettermann et al. (2009) mostram que as condições estruturais podem ser muito importantes para o modo de transporte do glifosato, sendo que a maior parte do glifosato lixiviado (em média 68%) estava ligada a partículas menores que 20 nm. Kjaer et al. (2011) observaram que o transporte facilitado por partículas menores que 0,24 μm foi responsável por 13–16% da lixiviação do glifosato, sendo que este foi transportado apenas verticalmente em solos com macroporos. O transporte coloidal de glifosato e AMPA em solos argilosos estruturados com macroporos também foi demonstrado por Borgaard (2011) em vários estudos lisimétricos e em ensaios de campo; o autor concluiu que a lixiviação é aumentada por fortes chuvas logo após a aplicação do glifosato.

Conforme Daouk et al. (2013), a transferência do glifosato dos campos para a superfície adjacente ocorre principalmente por escoamento superficial, em estado dissolvido ou ligado a pequenos coloides, enquanto Lupi et al. (2015) destacam que o transporte vertical de glifosato também pode estar associado às partículas coloidais.

De acordo com antecedentes compilados por Vereecken em 2005, a adsorção de glifosato no solo envolve preferencialmente a fase mineral, com claro

destaque para os óxidos de ferro. Desta forma, a associação com partículas coloidais favorece o transporte de glifosato através do solo, principalmente por fluxos preferenciais em condições de chuva intensa. Segundo o autor, este transporte mobiliza glifosato até as camadas mais profundas do solo e, o que é mais preocupante, até a águas subterrânea.

Diversos são os estudos que avaliaram (e detectaram) a presença de glifosato (e AMPA) em águas subterrâneas, sendo que merecem destaque os estudos de Sanchis et al. (2012) na Espanha; Mortl et al. (2013) na Hungria; Battaglin et al. (2014) nos Estados Unidos; Van Stempvoort et al. (2014) no Canadá; Osten e Dzul-Caamal (2017) no México; Geng et al. (2021) na China; Cederlund (2022) na Suécia, e Suciú et al. (2023) na Itália. No Brasil, a presença de glifosato foi detectada em todas as amostras de água subterrânea analisadas (52) na região da Bacia Hidrográfica do Rio Preto, com teores máximos da ordem de $1,6 \mu\text{g L}^{-1}$ (Pires et al., 2023).

Diante do exposto, verifica-se que a presença de glifosato (e AMPA) nas águas subterrâneas é uma realidade e ocorre a nível mundial. Isso, somado às fortes evidências relatadas na literatura acerca do transporte de poluentes mediado por coloides, indica fortemente que a lixiviação de GLI pelo perfil do solo não só é possível, como é plausível, desmistificando assim a ideia de que o solo é o túmulo do glifosato.

3.4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, é indicativo que a sorção de glifosato no LV e no CS, em ambos valores de pH, é regida por processos físicos e químicos, com possibilidade de formação tanto de complexos de esfera interna, quanto de esfera externa. Pode-se entender que a maior diferença de comportamento entre o LV e o CS HzB, levando em consideração os dados obtidos pelo estudo isotérmico, se dá em pH 6,50, em que a capacidade de sorção do LV se apresenta superior. Em pH 4,00, principalmente para o LV, parece haver uma predominância de processos físicos de sorção, enquanto que em pH 6,50 os dois solos apresentam clara intervenção de interações químicas e físicas. No que concerne à influência da MO, pode-se entender que esta apresenta importância no processo de sorção do glifosato, com maior influência no horizonte A do CS e menor atuação no LV.

Sendo assim, é razoável afirmar que a sorção de GLI nos solos não pode ser facilmente explicada por um único mecanismo, ocorrendo por meio de diversas etapas e processos simultâneos e/ou sequenciais. Esse processo está intimamente relacionado às características do solo, em especial o pH e sua composição (% de matéria orgânica, argilominerais, óxidos amorfos, etc.), mas também à concentração de GLI e o tempo de contato.

Além disso, foi possível observar o deslocamento de GLI nas colunas de solo; sendo que em condições naturais há indícios de que o GLI apresenta maior capacidade de lixiviação no LV. Contudo, quando há correção do pH, o cenário apresenta uma inversão de comportamento muito nítida, principalmente no segundo evento de chuva para o CS, no qual os valores encontrados podem atingir até o triplo da concentração obtida para o LV. Dessa maneira, o potencial risco de poluição de águas superficiais e subterrâneas pelo glifosato deve ser levado em consideração, uma vez que este apresenta forte interação com os coloides do solo e é suscetível ao deslocamento através do solo.

4 CONCLUSÃO GERAL

O estudo da dinâmica de sorção do glifosato e AMPA em frações inorgânicas do solo, sintetizadas (óxidos de ferro) ou obtidas comercialmente (caulinita, Ct e gibbsita, Gb), apontou que o mecanismo de sorção depende nitidamente do pH, parâmetro do qual depende a carga superficial do sorvente e a ionização do sorvato.

A sorção dos compostos nos óxidos de ferro se apresentou cineticamente favorecida, predominantemente por difusão intrapartícula, com contribuição de interações físicas e químicas e influência das interações eletrostáticas das cargas positivas que esses óxidos apresentam em sua superfície nos valores de pH avaliados (4,0 e 6,5). Para a caulinita e gibbsita, a adsorção também se deu majoritariamente por meio de difusão intrapartícula, sendo que a interação entre as cargas do mineral e dos compostos é crucial para o processo sortivo.

O estudo da dinâmica de sorção e dessorção do glifosato em amostras reais de solo (Latosolo Vermelho e Cambissolo), em diferentes valores de pH, demonstrou que a maior diferença de comportamento entre o LV e o CS, levando em consideração os dados obtidos pelo estudo isotérmico, se dá em pH 6,50, em que a capacidade de sorção do LV se apresenta superior. Em pH 4,00, principalmente para o LV, parece haver uma predominância de processos físicos de sorção, enquanto que em pH 6,50 os dois solos apresentam clara intervenção de interações químicas e físicas.

Os estudos de dessorção evidenciaram algumas diferenças entre CS e LV. Para o CS, os resultados sugerem uma maior formação de complexos de esfera externa. Entretanto, a ligação por complexos de esfera interna é também relevante, principalmente em pH mais baixo.

Após reavaliação dessa dinâmica com a redução do teor de matéria orgânica, foi possível observar que a presença de MO influencia fortemente o processo sortivo no CS, atuando com protagonismo quando presente, gerando um recobrimento dos sítios de sorção específicos da fração inorgânica e favorecendo a formação de complexos de esfera externa (ligações mais fracas). Esse efeito é observado com menor intensidade no LV.

O estudo do transporte de glifosato em amostras de solos não impactados pela agricultura, simulando eventos hídricos após aplicação do herbicida em colunas

de 20 cm de solo deformado, indicou que esse composto pode ser lixiviado nas condições de experimentais avaliadas. Em condições naturais, ou seja, sem correção do pH do solo, o GLI apresenta maior capacidade de lixiviação no LV, com resultados ligeiramente superiores àqueles obtidos para o CS. Entretanto, quando há procedimento de correção do pH do solo, o cenário apresenta uma inversão de comportamento muito nítida, principalmente no segundo evento de chuva para o CS, no qual os valores encontrados podem atingir até o triplo da concentração obtida para o LV.

Dessa maneira, devido ao elevado potencial de complexação do glifosato com componentes inorgânicos do solo (minerais argilosos), parece ser improvável encontrá-lo em sua forma livre na solução do solo. É importante destacar que em ambientes naturais, devido à presença de ampla gama de substâncias, a associação sorvato-sorvente pode ser regida por uma combinação de interações. Pode-se pressupor que o mecanismo de sorção do glifosato é diretamente influenciado pela carga superficial dos coloides e profundamente dependente das condições de análise, como tempo de contato, concentração dos compostos, pH e força iônica do meio, estrutura dos minerais, etc. Os cenários aqui avaliados indicam uma interação mais intensa do glifosato com os óxidos de ferro. Em concordância, a avaliação do LV (solo com alto teor de óxidos de ferro) demonstrou que o glifosato foi sorvido rapidamente, com uma interação mais forte quando comparado ao CS (solo com alto teor de caulinita). Os eventos de lixiviação nas colunas de LV indicaram que o GLI pode ser transportado juntamente com o coloide quando este sofrer deslocamento. Em contrapartida, as interações estabelecidas com a Ct (argilomineral negativamente carregado) são mais lentas, e a sorção não é exclusivamente por fisissorção. Esse resultado foi refletido no CS, sendo que este solo apresentou maior capacidade de lixiviação de GLI em pH 6,50, demonstrando que o pH do solo influenciou o deslocamento do composto em seu perfil.

Pode-se concluir que o transporte de GLI através de perfis de solo é possível em sua forma complexada com partículas de minerais argilosos de tamanho coloidal, com incremento das distâncias percorridas pelo poluente. Portanto, o potencial risco de poluição de águas superficiais e subterrâneas pelo glifosato deve ser levado em consideração.

5 REFERÊNCIAS

ACELAS et al. Density functional theory characterization of phosphate and sulfate adsorption on Fe-(hydr)oxide: Reactivity, pH effect, estimation of Gibbs free energies, and topological analysis of hydrogen bonds. *Comput Theor Chem*. 2013.

ADAMSON, A., GAST, A. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed. J. Wiley & Sons, New York, pp. 1–808, 1997.

AHMED et al. Unravelling the nature of glyphosate binding to goethite surfaces by ab initio molecular dynamics simulations. *Phys.Chem.Chem.Phys*. v.20, 1531, 2018.

AL-GHOUTI, M.A.; DA'ANA, D.A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials* 393, 2020.

ALBERS et al. The influence of organic matter on sorption and fate of glyphosate in soil – Comparing different soils and humic substances. *Environmental Pollution*. v. 157, p. 2865–2870, 2009

ALLAIRE et al. Quantifying preferential flow in soils: A review of different techniques. *Journal of Hydrology*, v. 378, p.179-204, 2009.

ALLEONI, L. R. F.; DE MELLO, J. W. V.; DA ROCHA, W. S. D. MELO, V. F. (ed.); ALLEONI, L. R. F. (ed.). Cap XII - Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: *Química e mineralogia do solo*, SBCS, Viçosa, 2019.

AMARANTE Jr, O. P.; dos SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: breve revisão. *Química Nova*, v.25, n.3, p.420-428, 2002.

AMRHEIN, N.; SCHAB, J.; STEINRUCKEN, H. C. The mode of action of the herbicide glyphosate. *Naturwissenschaften*, v.67, p.356-357, 1980.

AUTIO, S.; SIIMES, K.; LAITINEN, P.; RÄMÖ, S.; OINONEN, S.; ERONEN, L. Adsorption of sugar beet herbicides to Finnish soils. *Chemosphere*, v.55, p. 215–226, 2004.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A.; WANKASI, D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *J. Chem*, 1–11, 2017.

BARJA, B. C.; AFONSO, M. S. Aminomethylphosphonic Acid and Glyphosate Adsorption onto Goethite: A Comparative Study. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 585-592, 2005.

BATTAGLIN, W. A.; MEYER, M. T.; KUIVILA, K. M.; DIETZE, J. E. Glyphosate and its degradation product AMPA occur frequently and widely in U.S. soils, surface

water, groundwater, and precipitation. *Journal of the American Water Resources Association*, v.50, n.2, p.275-290, 2014.

BERZINS et al. Modeling the mobility of glyphosate from two contrasting agricultural soils in laboratory column experiments. *Journal of environmental science and health, Part B*, v. 54, p. 539–548, 2019.

BENBROOK, C. M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. *Environmental Sciences Europe*, v.28, n.3, 2016.

BLEAM, W. *Soil and Environmental Chemistry*. 2nd ed. Academic Press, 2017. 573 p.

BOMBARDI, L. M. Agrotóxico e agronegócio: arcaico e moderno se fundem no campo brasileiro. *Relatório da Rede Social de Justiça e Direitos Humanos*, p.75-87, 2012.

BORGAARD, O. K.; GIMSING, A. L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Management Science*, v.64, p.441-456, 2008.

BORGAARD, O. K. Does phosphate affect soil sorption and degradation of glyphosate? A review. *Trends in Soil and Plant Sciences Journal*, v.2, n.1, p.16-27, 2011.

BRASIL, M. DO M. A. Resolução CONAMA n° 357, 17 de Março de 2005. Disponível em: <http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2023.

BRASIL, M. DA S. Portaria GM/MS No 888, de 4 de maio de 2021, 2021. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html> Acesso em: 28 ago. 2023.

BRASIL, E. C.; MURAOKA, T. Extratores de fósforo em solos da amazônia tratados com fertilizantes fosfatados. *R. bras. Ci. Solo*, Viçosa, v.21, p. 599-606, 1997.

CARNEIRO, F. F.; AUGUSTO, L. G. S.; RIGOTTO, R. M.; FRIEDRICH, K.; BÚRIGO, A. C. Dossiê ABRASCO. Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro/ São Paulo: Expressão Popular, 2015. 624p.

CACERES-JENSEN et al. Electrochemical method to study the environmental behavior of Glyphosate on volcanic soils: Proposal of adsorption-desorption and transport mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, v. 379, 2019.

CATRINCK et al. A Simple and Efficient Method for Derivatization of Glyphosate and AMPA Using 9-Fluorenylmethyl Chloroformate and Spectrophotometric Analysis. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 25, 1194-1199, 2014.

CEDERLUND, H. Environmental fate of glyphosate used on Swedish railways — Results from environmental monitoring conducted between 2007–2010 and 2015–2019. *The Science of the total environment*, v.811, p.152361-152361, 2022.

CHEN, X. Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information* 6 (1), 14–22, 2015.

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; MA, S.; FROST, R. L. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. *Thermochimica Acta*, v.545, p.1– 13, 2012.

CONKLIN Jr, A. R. *Introduction to Soil Chemistry – Analysis and Instrumentation*. 2nd ed. Wiley, 2014.

CORBERA, M.; HIDALGO, M.; SALVADÓ, V. Extraction and Preconcentration of the Herbicide Glyphosate and its Metabolite AMPA Using Anion-Exchange Solid Phases. *Microchimica Acta*, v. 153, p. 203–209, 2006.

CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. *The iron oxides*. Weinheim, VCH Publication, 1996. 573p.

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M.; MELO, V. F. (ed.); ALLEONI, L. R. F. (ed.). Cap VIII- Óxidos de Ferro. In: *Química e mineralogia do solo*, SBCS, Viçosa, 2019.

COUPE, R. H.; KALKHOFF, S.; CAPEL, P. D.; GREGOIRE, C. Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. *Pest Management Science*, v.68, p.16-30, 2012.

CRUZ, L. H.; SANTANA, H.; ZAIA, C. T. B. V.; ZAIA, D. A. M. Adsorption of Glyphosate on Clays and Soils from Paraná State: Effect of pH and Competitive Adsorption of Phosphate. *Brazilian archives of biology and technology*, v.50, n. 3, p. 385-394, 2007.

da SILVA, V. Variáveis de acidez em função da mineralogia do solo. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná Setor de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Curitiba, 2006.

DAOUK, S.; ALENCASTRO, L. F.; PFEIFER, H. R. The herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in the Lavaux vineyard area, western Switzerland: Proof of widespread export to surface waters. Part II: The role of infiltration and surface runoff. *Journal of Environmental Science and Health*, v.48, p.725-736, 2013.

DEB, D.; CHAKMA, S. Colloid and colloid-facilitated contaminant transport in subsurface ecosystem—a concise review. *International journal of environmental science and technology (Tehran)*, v.20, p.6955-6988, 2023.

DICK, R. E.; QUINN, J. P. Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.43, p.545-550, 1995.

DILL, G. M. Glyphosate-resistance crops: history, status and future. *Pest Management Science*, v.61, p.219-224, 2005.

DILL, G. M.; SAMMONS, D.; FENG, P. C. C.; KOHN, F.; KRETZMER, K.; MEHRSHAIKH, A.; BLEEKE, M.; HONEGGER, J. L.; FARMER, D.; WRIGHT, D.; HAUPFEAR, E. A.; NANDULA, V.K. (ed). Glyphosate: discovery, development, applications, and properties. In: *Glyphosate resistance in crops and weeds: history, development, and management*. Wiley: New Jersey, 2010.

DION, H. M.; HARSH, J. B.; HILL Jr, H. H. Competitive sorption between glyphosate and inorganic phosphate on clay minerals and low organic matter soils. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 249, n. 2, p. 385–390, 2001.

DO, D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. *Ser. Chem. Eng.* 2, 1–916, 1998.

DUKE, S. O.; POWLES, S. B. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. *Pest Management Science*, v.64, p.319-325, 2008.

EDWARDS, A.P. & BREMMER, J.M. Microaggregates in soils. *J. Soil Sci.*, 18:64-73, 1967.

EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solos. 2011. Disponível em: <<http://www.cnps.embrapa.br/publicacoes/>>.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), 2022. Trajetória da agricultura brasileira. Disponível em <<https://www.embrapa.br/visao/trajetoria-da-agricultura-brasileira>>. Acesso em: 25 ago. 2023.

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A. & SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Sci. Agric.*, v. 58, p.627-646, 2001.

GALICIA-ANDRÉS et al. On glyphosate–kaolinite surface interactions. A molecular dynamic study. *Eur J Soil Sci.* v.72, p.1231–1242, 2021.

GENG et al. Glyphosate, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate ammonium in agricultural groundwater and surface water in China from 2017 to 2018: Occurrence, main drivers, and environmental risk assessment. *The Science of the total environment*, v.769, p.144396-144396, 2021.

GERÓNIMO et al. Glyphosate sorption to soils of Argentina. Estimation of affinity coefficient by pedotransfer function. *Geoderma*, v. 322, 2018.

GERRITSE, R. G.; BELTRAN, J.; HERNADEZ, F. Adsorption of atrazine, simazine, and Glyphosate in soils of the Gngangara Mound, Western Australia. *Austr.J. Soil Res.* v. 34, p. 599-607, 1996.

GHIDIN, A.A. Influência dos minerais da fração argila nas propriedades físicas de duas classes de latossolos no estado do paraná. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná Setor de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Curitiba 2003.

GHIDIN, A.A.; MELO, V.F.; LIMA, V.C. & LIMA, J.M.J.C. Toposseqüências de latossolos originados de rochas basálticas no Paraná: II Influência dos minerais da fração argila nas propriedades físicas dos solos. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 30:307-319, 2006.

GIMSING, A. L.; BORGGAARD, O. Effect of KCl and CaCl₂ as background electrolytes on the competitive adsorption of glyphosate and phosphate on goethite. *Clays and Clay Minerals*, v. 49, n.3, p.270-275, 2001.

GIMSING, A. L.; BORGGAARD, O.; SESTOFT, P. Modeling the Kinetics of the Competitive Adsorption and Desorption of Glyphosate and Phosphate on Goethite and Gibbsite and in Soils. *Environmental Science & Technology*, v.38, p. 1718-1722, 2004.

GIMSING, A. L.; BORGGAARD, O. Phosphate and glyphosate adsorption by hematite and ferrihydrite and comparison with other variable-charge minerals. *Clays and Clay Minerals*, v. 55, n. 1, p. 108–114, 2007.

GJETTERMANN, B.; PETERSEN, C. T.; KOCH, C. B.; SPLIID, N. H.; GRON, C.; BAUN, D. L.; STYCZEN, M. Particle-facilitated pesticide leaching from differently structured soil monoliths. *Journal of Environmental Quality*, v.38, p.2382-2393, 2009.

GJETTERMANN et al. Kinetics of Glyphosate Desorption from Mobilized Soil Particles. *Soil Science Society of America journal*, v.75, 2011.

GLASS, R. L. Adsorption of Glyphosate by Soils and Clay Minerals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.35, n.4, p.97-500, 1987.

GOLDBERG, S.; DAVIS, J.A. & HEM, J.D. The surface chemistry of aluminum oxides and hydroxides. In: SPOSITO, G., ed. *The environmental chemistry of aluminum*. Boca Raton, CRC Press/Lewis Publication, 1996. p. 271-331.

GOSS, W.D. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. *Weed Technology*, v.6, p.701-708, 1992.

GRIM, R.E. *Clay mineralogy*. 2. ed. New York, McGraw-Hill, 1968. 596p.

GROS, P. AHMED, A.; KÜHN, O.; LEINWEBER, P. Glyphosate binding in soil as revealed by sorption experiments and quantum-chemical modeling. *Science of the Total Environment*. 2017.

GUO et al. Glyphosate adsorption onto kaolinite and kaolinite-humic acid composites: Experimental and molecular dynamics studies. *Chemosphere*, v. 263, 2021.

GUSTAFSSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.8, p.339-357, 1989.

HANCE, R. J. Adsorption of Glyphosate by Soils. *Pesticide Science*, v.7, p.363-366, 1976.

HARTMANN et al. Risk of groundwater contamination widely underestimated because of fast flow into aquifers. *Proceedings of the National Academy of Sciences - PNAS*, v.118, p.1, 2021.

HERMANSEN, C. et al. Predicting glyphosate sorption across New Zealand pastoral soils using basic soil properties or Vis–NIR spectroscopy. *Geoderma*, 360, 2020.

HIDALGO, C.; RIOS, C.; HIDALGO, M.; SALVADÓ, V.; SANCHO, J. V.; HERNÁNDEZ, F. Improved coupled-column liquid chromatographic method for the determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid residues in environmental waters. *Journal of Chromatography A*, v. 1035, p. 153–157, 2004.

HO, Y. S.; MACKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng.J.*, v. 70, p. 115-124, 1998.

HO et al. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *separation and purification methods*, 29(2), 189–232, 2000.

HORWITZ, W.; ALBERT, R. The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision. *Journal of AOAC International* v. 89, 2006.

IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis). Relatórios de comercialização de agrotóxicos. Disponível em <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>> Acesso em: 30 ago. 2023.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Manuais Técnicos em Geociências, n. 4. Manual Técnico de Pedologia, 2ªed. Rio de Janeiro, 2007.

INMETRO, I. N. D. M. N. E. Q. Orientação sobre validação de métodos analíticos. Inmetro, 2020. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=5&cod_uo_num_racao=00774&num_documento=008>

INOUE et al. Sorption kinetics of atrazine and diuron in soils from Southern Brazil, *J. Environ. Sci. Health B*, v. 39. p. 589–601, 2004.

JACKSON, M. L. Soil chemical analysis. Prentice-Hall, INC. Englewood Cliffs, N.J. 1958, 520p.

JONES, M. N.; BRYAN, N. D. Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science*. v.78, p.1-48, 1998.

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

JUANG, Ruey-Shin; TSENG, Ru-Ling; WU, FENG-CHIN. Role of Microporosity of Activated Carbons on Their Adsorption Abilities for Phenols and Dyes. *Adsorption*, v. 7, p. 65-72, 2001.

KANNAN, Nagarethinam; SUNDARAM, Mariappan Meenakshi. Kinetics And Mechanism Of Removal Of Methylene Blue By Adsorption On Various Carbons – A Comparative Study. *Tamil Nadu. Dyes and Pigments*. v. 51, n. 2001, p 25-40, 2001.

KÄMPF, N. & CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E.G.R., eds. *Tópicos ciência do solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v.1. p.107-138.

KÄMPF, N. & CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S. & ALVAREZ V.V.H., eds. *Tópicos ciência do solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3. p.1-54.

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J.; MELO, V. F. (ed.); ALLEONI, L. R. F. (ed.). Cap IX- Óxidos de Alumínio, Silício, Manganês e Titânio. In: *Química e mineralogia do solo*, SBCS, Viçosa, 2019.

KJAER, J.; ERNSTSEN, V.; JACOBSEN, O. H.; HANSEN, N.; De JONGE, L. W.; OLSEN, P. Transport modes and pathways of the strongly sorbing pesticides glyphosate and pendimethalin through structured drained soils. *Chemosphere*, v.84, p.471-479, 2011.

KOBLE, R. A.; CORRIGAN, T. E. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 44, n. 2, pp. 383–387, 1952.

KUBICKI et al. Surface complex structures modelled with quantum chemical calculations: Carbonate, phosphate, sulphate, arsenate and arsenite. *Eur J Soil Sci*. 2007.

LANGMUIR, I. The Constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. J. Am. Chem. Soc. 38 (11), 2221–2295, 1916.

LEAD, J. R.; WILKINSON, K. J. Aquatic colloids and nanoparticles: current knowlegde and future trends. Environmental Chemistry, v.3, p.159-171, 2006.

LIMA, V.C.; MELO, V.F. Perfil do solo e seus horizontes. In: LIMA, V.C.; LIMA, M.R.; MELO, V.F. (Eds.). O solo no meio ambiente: abordagem para professores do ensino fundamental e médio e alunos do ensino médio. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, 2007. p. 13-16.

LIMA, V.C.; LIMA, M.R.; MELO, V.F. Conhecendo os principais solos do Paraná: abordagem para professores do ensino fundamental e médio. Curitiba: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Núcleo Estadual Paraná, 2012. 18 p.

LUPI, L.; MIGLIORANZA, K. S. B.; APARICIO, V. C.; MARINO, D.; BEDMAR, F.; WUNDERLIN, D. A. Occurrence of glyphosate and AMPA in an agicultural watershed from the southeastern region of Argentina. Science of the Total Environment, v.536, p.687-694, 2015.

MACKAY, D.; SHIU, W. Y.; MA, K. C.; LEE, S. C. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. CRC Press: Second edition, 2006.

MALLAT, E.; BARCELÓ, D. Analysis and degradation study of glyphosate and of aminomethylphosphonic acid in natural waters by means of polymeric and ion-exchange solid-phase extraction columns followed by ion chromatography–post-column derivatization with fluorescence detection. Journal of Chromatography A, v. 823, p.129–136, 1998.

MAQUEDA et al. Behaviour of glyphosate in a reservoir and the surrounding agricultural soils. Science of the Total Environment v. 593–594, p. 787–795, 2017.

MARQUES, E. J. N. Remediação de solo contaminado com hidrocarbonetos derivados de combustíveis utilizando lavagem oxidativa. Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 2012.

MELO, V. F.; WYPYCH, F.; MELO, V. F. (ed.); ALLEONI, L. R. F. (ed.). Cap VII-Caulinita e Haloisita. In: Química e mineralogia do solo, SBCS, Viçosa, 2019.

MOLINA, F. V. Soil colloids properties and ion binding. Surfactant science series, v. 156, CRC Press, 2014.

MORAIS, E. D. Produção de carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (cocosnuciferalinn) utilizando H_3PO_4 , CH_3COONa e KOH como ativantes. 2014.

Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MORTL, M.; NÉMETH, G.; JURACSEK, J.; DARVAS, B.; KAMP, L.; RUBIO, F.; SZÉKÁCS, A. Determination of glyphosate residues in Hungarian water samples by immunoassay. *Microchemical Journal*, v.107, p.143-151, 2013.

NETO, E. N.; LACAZ, F. A. C.; PIGNATI, W. A. Vigilância em saúde e agronegócio: os impactos dos agrotóxicos na saúde e no ambiente. *Perigo à vista! Ciência e Saúde Coletiva*, v.19, n.12, p.4709-4718, 2014.

NOURI, L.; GHODBANE, I.; HAMDAR, O.; CHIHA, M. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran. *J. Hazard. Mater.* 149 (1), 115–125, 2007.

OLIVEIRA Jr, R. S.; REGITANO J. B.; MELO, V. F. (ed.); ALLEONI, L. R. F. (ed.). Cap XV- Dinâmica de pesticidas no solo. In: *Química e mineralogia do solo*, SBCS, Viçosa, 2019.

OLIVO et al., Rapid method for determination of glyphosate in groundwater using high performance liquid chromatography and solid-phase extraction after derivatization. *Rev. Ambient. Água* v. 10 n. 2, 2015.

OLOLADE, I. A.; OLADOJA, N. A.; OLOYE, F. F.; ALOMAJA, F.; AKERELE, D. D.; IWAYE, J.; AIKPOKPODION, P. Sorption of Glyphosate on Soil Components: The Roles of Metal Oxides and Organic Materials. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, v. 23, p. 571-585, 2014.

ORCELLI, T.; Di MAURO, E.; URBANO, A.; VALEZI, D. F.; Da COSTA, A. C. S.; ZAIA, C. T. B. V.; ZAIA D. A. M. Study of Interaction Between Glyphosate and Goethite Using Several Methodologies: an Environmental Perspective. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 229, 2018.

OSTEN, J. R.; DZUL-CAAMAL, R. Glyphosate residues in groundwater, drinking water and urine of subsistence farmers from intensive agriculture localities: A survey in Hopelchén, Campeche, México. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v.14, 2017.

PADILLA, J. T.; SELIM, H. M. Time-Dependent Sorption and Desorption of Glyphosate in Soils: Multi-reaction Modeling. *Vadose Zone J.* 2019.

PAULETTI, V.; PREVEDELLO, B.M.S.; PISSAIA, A.; SCOPEL, A. Evaluation of Nutrient Status and Grain Yield of Two Corn Cultivars Under Different Soil Aluminum Levels After Liming. *Arquivos de Biologia e Tecnologia*, v.43, p.275-279, 2000.

PEREIRA, R. C.; ANIZELLI, P. R.; DI MAURO, E.; VALEZI, D. F.; DA COSTA, A. C. S.; ZAIA, C. T. B. V.; ZAIA, D. A. M. The effect of pH and ionic strength on the adsorption of glyphosate onto ferrihydrite. *Geochemical Transactions*, v.20, n.3, 2019.

PEREIRA, E. A. O.; MELO, V. F.; ABATE, G.; MASINI, J. C. Adsorption of glyphosate on Brazilian subtropical soils rich in iron and aluminum oxides, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 54:11, 906-914, 2019.

PESSAGNO et al. Glyphosate behavior at soil and mineral-water interfaces. *Environmental Pollution*, v. 153, p. 53-59, 2008.

PICCOLO, A.; CELANO, G.; PIETRAMELLARA, G. Adsorption of the herbicide glyphosate on a metal-humic acid complex. *The Science of the Total Environment*, v. 123/124, p. 77-82, 1992.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. C.; PIGNATI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. *Ciência e Saúde Coletiva*, v.22, n.10. p.3281-3293, 2017.

PIRES et al. An ultrasensitive LC-MS/MS method for the determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in water – analysis of surface and groundwater from a hydrographic basin in the Midwestern region of Brazil. *The Science of the total environment*, , v. 875, p.162499-162499, 2023.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 152, 2–13, 2009.

PRASAD, R.; SRIVASTAVA, S. Sorption of distillery spent wash onto fly ash: kinetics and mass transfer studies. *Chem. Eng. J.* 146 (1), 90–97, 2009.

PROLA, L. D. T.; MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; de SOUZA, F. E.; GALLY, C. R.; LIMA, E. C.; ADEBAYO, M. A.; DIAS, S. L. P.; CALVETE, T. Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Environmental Management*, v. 130 p. 166-175, 2013.

QI, Y.; ZHU, J.; FU, Q.; HU, H.; HUANG, Q. Sorption of Cu by humic acid from the decomposition of rice straw in the absence and presence of clay minerals. *J. Environ. Manage.* 200, 304–311, 2017.

RAIJ, B. van & PEECH, M. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36:587-594, 1972.

RAIJ, B. van. Determinação do ponto de carga zero em solos. *Bragantia*, 32 (18), 1973.

REINERT, D. J.; REICHERT, J. M. *Propriedades física do solo*. Santa Maria. 2006.

ROSS, S., OLIVIER, J., 1964. On physical adsorption. *Science* 146 (3650) pp.1454-1454. Rudzinski, W., Everett, D., 1992. *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*. Academic Press, London, pp. 1–624.

ROUT, K.; DASH, A.; MOHAPATRA, M.; ANAND, S. Manganese doped goethite: Structural, optical and adsorption properties *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 2, p. 434-443, 2014.

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. *J. Agric. Food Chem.*, v. 37, n. 2, 1989.

SANCHIS, J.; KANTIANI, L.; LLORCA, M.; RUBIO, F.; GINEBREDÀ, A.; FRAILE, J.; GARRIDO, T.; FARRÉ, M. Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012.

SANTOS, H. G.; CARVALHO Jr, W.; DART, R. O.; ÁGLIO, M. L. D.; SOUSA, J. S.; PARES, J. G.; FONTANA, A.; MARTINS, A. L. S.; OLIVEIRA, A. P. *O novo mapa de solos do Brasil: legenda atualizada — Dados eletrônicos*. — Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 67 p.

SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R.M. *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. 2ed. Completely Revised and Extended Edition. New York, Wiley-VCH, 2000. 188p.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. 2. ed. Madison, Soil Science Society of America, p.380-427, 1989.

SETA, A. K.; KARATHANASIS, A.D. Stability and Transportability of Water-Dispersible Soil Colloids. *Soil Science Society of America Journal*, v. 61, p. 604-611, 1997.

SHANER, D. L. *Factors affecting soil and foliar bioavailability of the imidazolinone herbicides*. Princeton, American Cyanamid Company, 1989. 24p.

SHAW, D. J. *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*. São Paulo: Blücher: Editora da Universidade de São Paulo, 1975. 185 p.

SHEALS, J.; SJOBERG, S.; PERSSON, P. Adsorption of Glyphosate on Goethite: Molecular Characterization of Surface Complexes. *Environmental Science & Technology*, v. 36, p. 3090-3095, 2002.

SIDOLI, P.; BARAN, N.; ÂNGULO-JARAMILLO, R. Glyphosate and AMPA adsorption in soils: laboratory experiments and pedotransfer rules. *Environ Sci Pollut Res*, 2015.

SILVA, J. E.; LEMAINSKI, J.; RESCK, D. V. S. Perdas de matéria orgânica e suas relações com a capacidade de troca catiônica em solos da região de cerrados do oeste baiano. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.18, n.3, p.541-547, 1994.

SILVA, M. F. O.; COSTA, L. M. A indústria de defensivos agrícolas. *Química. BNDES Setorial*, v.35, p. 233-276, 2012.

SIMS, R.; HARMER, S.; QUINTON, J. The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide. *Polymers* 11 (3), 410, 2019.

SINGH, S.; KAUSHAL, A. Adsorption phenomenon and its application in removal of lead from waste water: a review. *Int. J. Hydrol.* 1 (2), 2017.

SIX, J.; BOSSUYT, H.; DEGRYSE, S. & DENEFF, K. A history of research on the link between (micro) aggregates, soil biota, and organic matter dynamics. *Soil Tillage Res.*, 79:7-31, 2004.

SKLUTE, E.C.; et al. Spectral and morphological characteristics of synthetic nanophase iron (oxyhydr)oxides. *Phys Chem Minerals*, v.45, 2018.

SPARKS, D.L. *Environmental Soil Chemistry*. 2nd ed. Academic Press, 2003.

SPRANKLE, P.; MEGGIT, W. F.; PENNER, D. Adsorption, Mobility, and Microbial Degradation of Glyphosate in the Soil. *Weed Science*, v.23, 3, p.229-234, 1975.

STEINRUCKEN, H. C.; AMRHEIN, N. The herbicide glyphosate is a potent inhibitor of 5-enolpyruvyl-shikimic acid-3-phosphate synthase. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, v.94, n.4, p.1207-1212, 1980.

SUCIU et al. Glyphosate, glufosinate ammonium, and AMPA occurrences and sources in groundwater of hilly vineyards. *The Science of the total environment*, v.866, p.161171-161171, 2023.

TEIXEIRA et al. *Manual de métodos de análise de solo – 3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2017.*

TEVEZ, H. R.; AFONSO, M. S. pH dependence of Glyphosate adsorption on soil horizons. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, v. 67, p. 509-516, 2015.

TIRONI et al. Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolan Activity *Procedia Materials Science* 1, p. 343–350, 2012.

UE, U. E. Diretiva (UE) 2020/2184 do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de dezembro de 2020 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, 2020. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2020:435:FULL&from=PT>>

USEPA, U. S. E. P. A. National Primary Drinking Water Regulations. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>>. Acesso em: 28 mai. 2022b.

van STEMPVOORT, D. R.; ROY, J. W.; BRONW, S. J.; BICKERTON, G. Residues of the herbicide glyphosate in riparian groundwater in urban catchments. *Chemosphere*, v.95, p.455-463, 2014.

VERECKEN, H. Mobility and leaching of glyphosate: a review. *Pest Management Science*, v.61, p.1139-1151, 2005.

VILLAVERDE et al. The kinetics of sorption by retarded diffusion into soil aggregate pores, *Environ. Sci. Technol.* v.43, p. 8227–8232, 2009.

WAIMAN, C. V.; AVENA, M. J.; REGAZZONI, A. E.; ZANINI, G. P. A real time in situ ATR-FTIR spectroscopic study of glyphosate desorption from goethite as induced by phosphate adsorption: Effect of surface coverage. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 394, p. 485–489, 2013.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, p. 31-39, 1963.

WEI, Q.; SONG, F.; LU, T.; FAROOQ, U.; CHEN, W.; ZHANG, Q.; QI, Z.; *J. Mol. Liq.* 369, 2023.

WU et al. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chem. Eng. J. (Lausanne)* v. 153, p.1–8, 2009.

XING et al. Colloid-Mediated Transport of Pharmaceutical and Personal Care Products through Porous Media. *Scientific reports*, v. 6, 2016.

YAN, X.; FAN, X.; WANG, Q.; SHEN, Y. An adsorption isotherm model for adsorption performance of silver-loaded activated carbon. *Therm. Sci.* 21 pp. 48-48, 2017.

YONG, R. N.; MOHAMMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. Principles of contaminant transport in soils. Elsevier Science Publishers, Amsterdam. 1992. 258 pp.

YU, Y.; ZHOU, Q. X. Adsorption characteristics of pesticides methamidophos and glyphosate by two soils. *Chemosphere*. v. 58, p. 811–816, 2005.

ZELDOWITSCH, J. Adsorption site energy distribution. *Acta Physico-Chimica* 961–973, 1934.

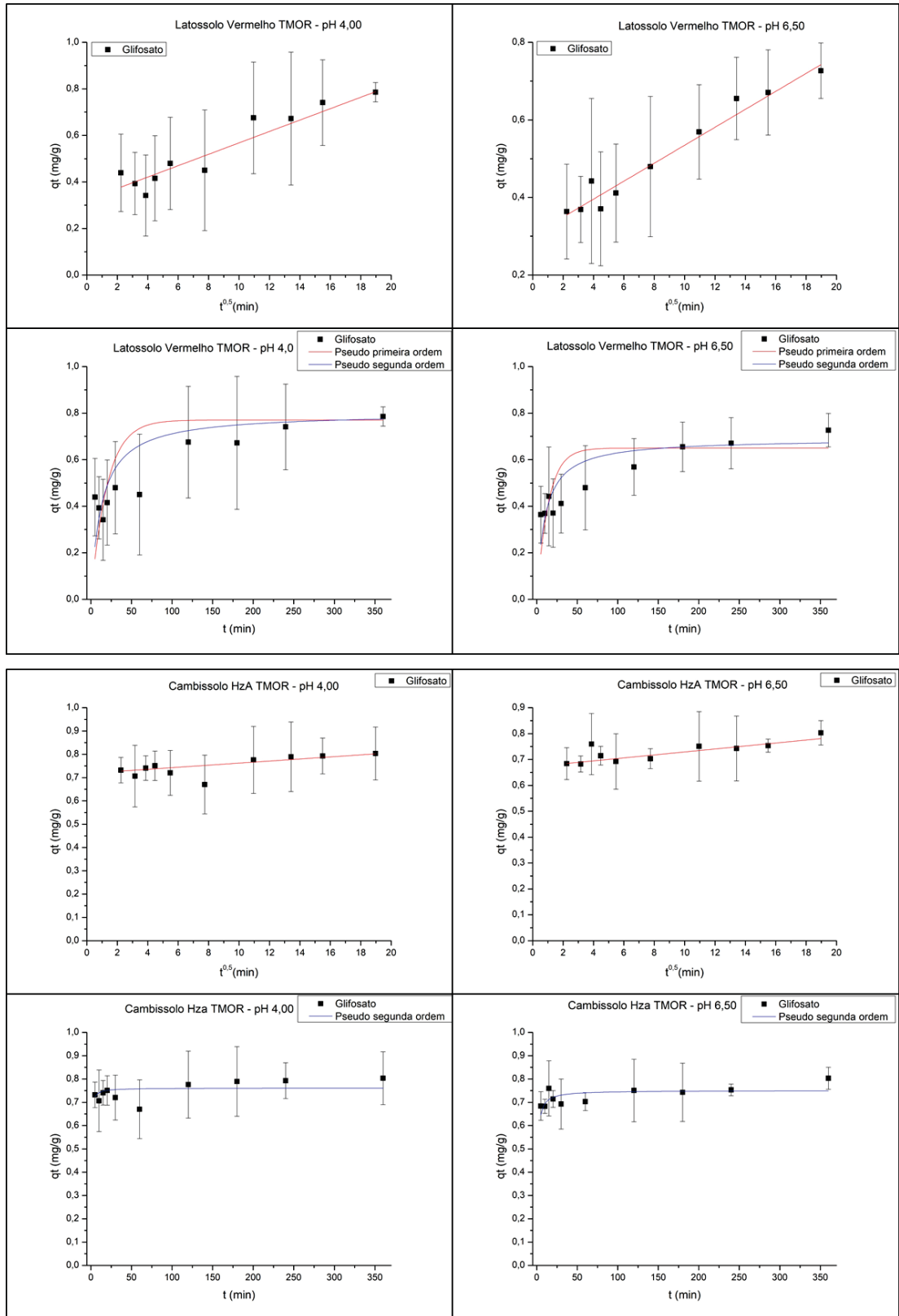
ZHANG, W. J.; JIANG, F. B.; OU, J. F. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, v.1, n.2, p.125-144, 2011.

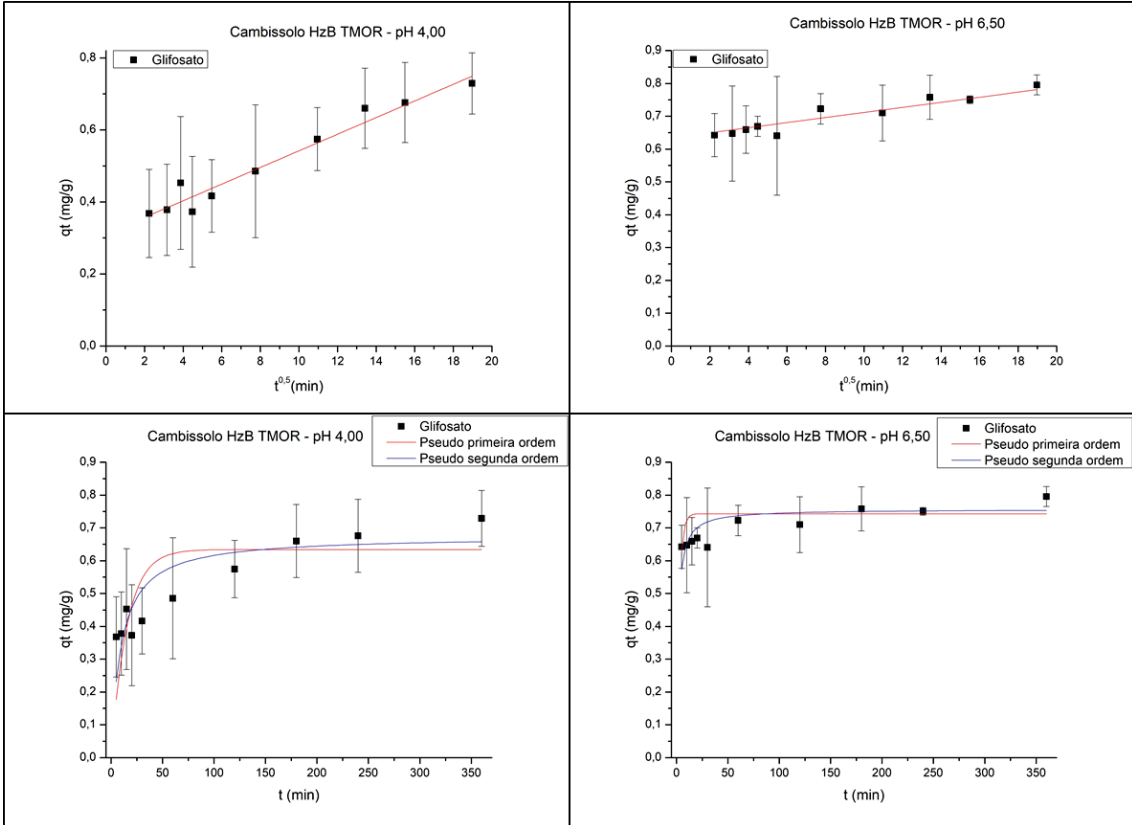
ZHANG, W.; TANG, X. Y.; XIAN, Q. S.; WEISBROD, N.; YANG, J. E.; WANG, H. L. A field study of colloid transport in surface and subsurface flows. *Journal of Hydrology*, v. 542, p. 101-114, 2016.

ZHANG et al. A review of preferential water flow in soil science. *Canadian Journal of Soil Science*. v. 98, p. 604-618, 2018.

ZILBERMAN, D.; SCHMITZ, A.; CASTERLINE, G.; LICHTENBERG, E.; SIEBERT, J. B. The economics of pesticide use and regulation. *Science*, v.253, p.518-522, 1991.

APÊNDICE A - CURVA DE CINÉTICA DE SORÇÃO DO GLIFOSATO NOS SOLOS COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO EM PH 4,00 E 6,50. MODELOS DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA, PSEUDOPRIMEIRA E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM.





APÊNDICE B - CURVA DE ISOTERMA DE SORÇÃO GLIFOSATO NO LATOSSOLO VERMELHO COM TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA REDUZIDO EM PH 4,00 E 6,50. MODELOS DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA, PSEUDOPRIMEIRA E PSEUDOSSEGUNDA ORDEM.

