

09839

MFN 27166

RÔMULO PENNA SCORZA JÚNIOR

**AVALIAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS CALF E PESTLA PARA
SIMULAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DO INSETICIDA-NEMATICIDA
SULFONA DE ALDICARBE EM UM LATOSSOLO VERMELHO
AMARELO NA REGIÃO DE LAVRAS, M.G.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração Entomologia, para obtenção do título de "Mestre".

Orientador

Prof. Dr. Renê Luís de Oliveira Rigitano

**LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
1997**

**Ficha Catalográfica preparada pela Seção de Classificação e
Catalogação da Biblioteca Central da UFLA**

Scorza Júnior, Rômulo Penna.

Avaliação dos modelos matemáticos CALF e PESTLA para simulação da lixiviação do inseticida-nematicida sulfona de aldicarbe em um Latossolo Vermelho Amarelo na região de Lavras, MG / Rômulo Penna Scorza Júnior. -- Lavras : UFLA, 1997.

87p. : il.

Orientador: Renê Luis de Oliveira Rigitano.

Dissertação (Mestrado) - UFLA.

Bibliografia

1. Modelo matemático. 2. CALF. 3. PESTLA. 4. Inseticida - nematicida - Lixiviação - Simulação. 5. Sulfona de aldicarbe. 6. Solo - Contaminação - Pesticida. 7. Poluição ambiental. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD - 628.55

- 631.4

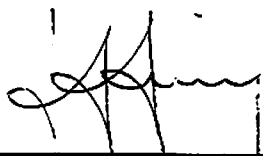
- 632.95042

RÔMULO PENNA SCORZA JÚNIOR


**AVALIAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS CALF E PESTLA PARA
SIMULAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DO INSETICIDA-NEMATICIDA
SULFONA DE ALDICARBE EM UM LATOSSOLO VERMELHO
AMARELO NA REGIÃO DE LAVRAS, M.G.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração Entomologia, para obtenção do título de "Mestre".

APROVADA em 16 de julho de 1997.



Prof. Dr. Luiz Antonio Lima



Prof. Dr. José Maria de Lima



**Prof. Dr. Renê Luís de Oliveira Rigitano
(Orientador)**

“Diz o mestre:

Escreva. Seja uma carta, ou um diário, ou algumas anotações enquanto fala ao telefone - mas escreva. Escrever nos aproxima de Deus e do próximo. Se você quiser entender melhor seu papel no mundo, escreva. Procure colocar sua alma por escrito, mesmo que ninguém leia - ou, o que é pior, mesmo que alguém termine lendo o que você não queria. O simples fato de escrever nos ajuda a organizar o pensamento e ver com clareza o que nos cerca. Um papel e uma caneta operam milagres - curam dores, consolidam sonhos, levam e trazem a esperança perdida. A palavra tem o poder.”

(Paulo Coelho)

Aos meus pais, Rômulo e Isabel,
que com carinho, apoio e compreensão
ajudaram em minha formação,
As minhas irmãs Mônica e Renata,
que sempre estão torcendo por mim,
OFEREÇO.

A Flávia, uma pessoa especial, que
sempre esteve ao meu lado
transmitindo carinho,
alegria e coragem,
DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre esteve ao meu lado.

A Universidade Federal de Lavras (UFLA), pela minha formação e, em especial, ao Departamento de Entomologia pela oportunidade da realização deste curso de mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Professor Dr. Renê Luís de Oliveira Rigitano, pela orientação, ensinamentos, paciência, dedicação e espírito de amizade transcorrido durante a realização deste trabalho.

Ao funcionário Anderson V. Gouvêa, pela amizade e ajuda nas análises laboratoriais, bem como na montagem do experimento no campo.

Ao pesquisador do Winand Staring Centre (SC-DLO, Wageningen - Holanda), Dr. Jos J. T. I. Boesten, pela concessão do modelo matemático PESTLA.

Aos professores Dr. Luiz Antônio Lima, Dr. José Maria de Lima, Dr. Mozart Martins Ferreira e Dr. Moacir de Souza Dias Júnior pelos valiosos ensinamentos e sugestões apresentadas durante a execução do experimento.

Ao professor Dr. Prabir Kumar Chandra, pelos ensinamentos referentes à linguagem FORTRAN.

Aos professores Dr. Daniel Furtado Ferreira, Dr. Eduardo Bearzoti, Marcelo Silva de Oliveira e Luiz Henrique de Aquino nos auxílios da estatística.

Ao professor Dr. Nilton Curi pela classificação do solo.

Aos docentes do Departamento de Entomologia, Prof. Dr. César Freire Carvalho, Prof. Dr. Jair Campos de Moraes, Profa. Dra. Vanda Helena Paes Bueno e Prof. Dr. Américo Iório Ciociola pelos ensinamentos transmitidos e convivência durante o curso.

Aos amigos do curso de mestrado, Carla, Jeferson, Alexandre, Fábio, Luisão, Sérgio, Wilson, Garibaldi, Rita, Liliane e outros pela amizade e agradável convivência.

Aos funcionários, Nazaré, Lisiane e Fábio.

Ao Sr. Rezende e a D. Neuza pelo respeito e apoio que sempre me deram.

Ao amigo de república Amaral, pelo apoio, incentivo, companheirismo e pelos momentos compartilhados.

Aos funcionários da Biblioteca da UFLA, pelo atendimento e correções das citações e referências bibliográficas.

A todos aqueles que de algum modo contribuíram para o êxito deste trabalho.

BIOGRAFIA

Rômulo Penna Scorza Júnior, filho de Rômulo Penna Scorza e Maria Isabel Martins Scorza, nasceu em Brasília, Distrito Federal, aos 9 de agosto de 1972.

Concluiu o curso de Agronomia na Universidade Federal de Lavras (UFLA), em dezembro de 1994.

Iniciou atividades de pesquisa como bolsista de Iniciação Científica do Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq), em abril de 1992, desenvolvendo trabalhos nas áreas de estatística e entomologia.

Em março de 1995, iniciou o curso de mestrado em Agronomia, área de concentração Entomologia, na Universidade Federal de Lavras, concluindo-o em julho de 1997.

SUMÁRIO

	página
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE QUADROS.....	xiv
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xviii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
2.1 Contaminação ambiental por pesticidas devido ao transporte por lixiviação.....	4
2.2 Fatores que afetam a lixiviação de pesticidas nos solos.....	7
2.3 Modelos matemáticos para simulação da lixiviação de pesticidas nos solos.....	12
2.3.1 Classificação dos modelos matemáticos.....	13
2.3.2 Principais modelos matemáticos para simulação da lixiviação de pesticidas.....	15
2.3.3 Estudos sobre a avaliação de modelos matemáticos para simulação da lixiviação de pesticidas.....	21
2.4 Aldicarbe no solo.....	24

3 MATERIAL E MÉTODOS.....	27
3.1 Obtenção de sulfona de aldicarbe.....	27
3.2 Aplicação de sulfona de aldicarbe no solo.....	28
3.3 Coleta e preparo das amostras.....	29
3.4 Extração, determinação e quantificação de sulfona de aldicarbe.....	29
3.4.1 Extração de sulfona de aldicarbe.....	29
3.4.2 Determinação e quantificação de sulfona de aldicarbe.....	30
3.5 Testes de recuperação de sulfona de aldicarbe em amostras de solo	31
3.6 Teste de confirmação de sulfona de aldicarbe.....	31
3.7 Determinação da umidade do solo.....	32
3.8 Determinação da retenção de água no solo.....	32
3.9 Determinação do teor de matéria orgânica.....	32
3.10 Determinação da densidade do solo.....	33
3.11 Dados climatológicos.....	33
3.12 Simulação de chuva.....	34
3.13 Obtenção dos dados de entrada para utilização dos modelos CALF e PESTLA.....	35
3.14 Metodologia para avaliação da qualidade do ajuste entre os dados observados e preditos pelos modelos matemáticos CALF e PESTLA.....	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1 Recuperação de sulfona de aldicarbe nas amostras de solo.....	39
4.2 Características físicas e químicas do solo.....	40
4.3 Lixiviação de sulfona de aldicarbe.....	41
4.4 Determinação da meia-vida de sulfona de aldicarbe.....	46

4.5 Simulação da lixiviação de sulfona de aldicarbe.....	50
4.5.1 Modelo CALF.....	50
4.5.2 Modelo PESTLA.....	52
4.5.3 Resultados da simulação.....	54
4.5.4 Avaliação da qualidade do ajuste entre os resultados observados e preditos pelos modelos CALF e PESTLA.....	59
4.5.5 Considerações finais.....	62
5 CONCLUSÕES.....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
ANEXO.....	76
LISTA DE TABELAS (ANEXO).....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
1	Datas de simulação de chuva e quantidade de água aplicada nos lisímetros. Lavras, MG, 1997.....	34
2	Porcentagem de recuperação de sulfona de aldicarbe em amostras de solo. Lavras, MG, 1997.....	39
3	Porcentagem de areia, silte, argila e matéria orgânica (%M.O.) nas diferentes profundidades do solo em estudo. Lavras, MG, 1997.....	40
4	Dados de retenção de água no solo em estudo (kg de água / kg de solo) a diferentes pressões. Lavras, MG, 1997.....	41
5	Análise de variância com a decomposição dos graus de liberdade de profundidade, para as concentrações de sulfona de aldicarbe aos 7, 15 e 22 dias. Lavras, MG, 1997.....	48
6	Equações de regressão entre concentração de sulfona de aldicarbe e profundidade após 7, 15 e 22 dias da aplicação do produto, valores de R^2 e estimativas da porcentagem do total aplicado. Lavras, MG, 1997.....	48
7	Dados de entrada utilizados pelo modelo CALF para simulação da lixiviação de sulfona de aldicarbe nas condições de solo e clima estudadas.....	50
8	Dados de entrada utilizados pelo modelo PESTLA para simulação da lixiviação de sulfona de aldicarbe nas condições de solo e clima estudadas.....	53

- 9 Valores do coeficiente angular (a), do intercepto (b) e do coeficiente de determinação (R^2), obtidos através da regressão linear entre os dados observados e preditos da lixiviação de sulfona de aldicarbe. Lavras, MG, 1997..... 60
- 10 Valores do coeficiente de massa residual (CMR), do coeficiente de forma (CF) e da eficiência de modelagem (EM) para os modelos CALF e PESTLA em todas as datas de amostragem. Lavras, MG, 1997..... 61

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Processo de transformação de aldicarbe em seus produtos de oxidação.....	25
2	Quantidades de sulfona de aldicarbe encontradas a diferentes profundidades no Latossolo Vermelho Amarelo após 7 e 15 dias da aplicação do produto. Lavras, MG, 1997.....	42
3	Quantidades de sulfona de aldicarbe encontradas a diferentes profundidades no Latossolo Vermelho Amarelo após 22 e 30 dias da aplicação do produto. Lavras, MG, 1997.....	43
4	Quantidades de sulfona de aldicarbe encontradas a diferentes profundidades no Latossolo Vermelho Amarelo após 37 e 44 dias da aplicação do produto. Lavras, MG, 1997.....	44
5	Regressão linear mostrando a variação da quantidade de sulfona de aldicarbe nas colunas do Latossolo Vermelho Amarelo, em diferentes datas após a aplicação do produto. Lavras, MG, 1997.....	49
6	Valores observados e preditos da lixiviação de sulfona de aldicarbe pelos modelos CALF (Nicholls, Walker e Baker, 1982) e PESTLA (Boesten e van der Linden, 1991) em um Latossolo Vermelho Amarelo após 7 e 15 dias da aplicação do composto. Lavras, MG, 1997.....	55

- 7 Valores observados e preditos da lixiviação de sulfona de aldicarbe pelos modelos CALF (Nicholls, Walker e Baker, 1982) e PESTLA (Boesten e van der Linden, 1991) em um Latossolo Vermelho Amarelo após 22 e 30 dias da aplicação do composto. Lavras, MG, 1997..... 56
- 8 Valores observados e preditos da lixiviação de sulfona de aldicarbe pelos modelos CALF (Nicholls, Walker e Baker, 1982) e PESTLA (Boesten e van der Linden, 1991) em um Latossolo Vermelho Amarelo após 37 e 44 dias da aplicação do composto. Lavras, MG, 1997..... 57

LISTA DE QUADROS

Quadro		Página
1	Principais diferenças entre alguns modelos matemáticos com relação às metodologias para cálculo do fluxo de água no solo e do transporte de pesticidas.....	20
2	Principais diferenças entre alguns modelos matemáticos com relação às metodologias para cálculo da transformação de pesticidas.....	21

RESUMO

SCORZA JÚNIOR, Rômulo Penna. **Avaliação dos modelos matemáticos CALF e PESTLA para simulação da lixiviação do inseticida-nematicida sulfona de aldicarbe em um Latossolo Vermelho Amarelo na região de Lavras, M.G.** Lavras: UFLA, 1997. 87p. (Dissertação - Mestrado em Agronomia, Entomologia)*

Este trabalho teve por objetivo o estudo da lixiviação de sulfona de aldicarbe em um Latossolo Vermelho Amarelo na região de Lavras, MG, para posterior comparação com os resultados preditos pelos modelos matemáticos CALF e PESTLA, permitindo assim uma avaliação da aplicabilidade dos modelos no solo estudado. Para tanto, utilizou-se 23 lisímetros de aço inoxidável com diâmetro interno de 9 cm e comprimento de 50 cm, os quais foram introduzidos no solo com auxílio de uma marreta. A aplicação de sulfona de aldicarbe (100 mg/tubo) foi realizada no dia 03/06/1996. Em cada data de amostragem (7, 15, 22, 30, 37 e 44 dias após a aplicação) foram retirados 3 tubos coletando-se o material de solo em intervalos de 5 cm. Durante o período experimental realizou-se simulações de chuva, sendo o total de água por tubo (precipitação + simulações) igual a 241 mm. Os resíduos do inseticida foram extraídos em acetona, purificados através de partição

* Orientador: Prof. Dr. Renê Luís de Oliveira Rigitano. Membros da Banca: Prof. Dr. Luiz Antônio Lima e Prof. Dr. José Maria de Lima.

líquido-líquido e determinados em cromatógrafo a gás, equipado com detector fotométrico de chama. Os resultados confirmaram a alta lixiviação de sulfona de aldicarbe no solo em estudo. Aos 7 dias após a aplicação do produto e com uma lâmina de água aplicada igual a 50 mm, observou-se uma intensa lixiviação do composto, embora a maior parte ainda se concentrava nos primeiros 5 cm do solo. Aos 15 dias, a maior concentração do produto ainda se restringia aos primeiros 5 cm do solo mas, um aumento da lixiviação foi detectado. Já aos 22 dias, observou-se uma maior concentração do produto entre os 20 e 30 cm de profundidade. Aos 30 dias observou-se uma distribuição quase que uniforme do produto ao longo do perfil do solo. Na última data de amostragem (44 dias) observou-se pequenas quantidades (menores que 3,5 % da dose aplicada) do produto nas diferentes profundidades estudadas, como resultado do transporte do composto a profundidades maiores que 45 cm e da contínua degradação. A estimativa da meia-vida de sulfona de aldicarbe nas condições estudadas foi de 51 dias. Ambos os modelos testados simularam razoavelmente bem a lixiviação de sulfona de aldicarbe nas condições estudadas. O modelo CALF foi superior ao modelo PESTLA na predição da quantidade média de sulfona de aldicarbe no perfil do solo nas diferentes datas de amostragem, enquanto que o modelo PESTLA foi superior ao modelo CALF com relação às estimativas da distribuição do pesticida ao longo do perfil do solo em todas as datas de amostragem. Os resultados sugerem a necessidade da incorporação de submodelos nos modelos CALF e PESTLA que descrevam o processo de adsorção dos pesticidas considerando um equilíbrio não instantâneo.

ABSTRACT

EVALUATION OF THE MATHEMATICAL MODELS CALF AND PESTLA TO SIMULATE THE LEACHING OF ALDOXYCARB IN A RED YELLOW LATOSSOL IN LAVRAS, MINAS GERAIS STATE.

This work was carried out to study the leaching of aldoxycarb in a Red Yellow Latossol in Lavras, Minas Gerais State, and to compare the observed results with predicted results predicted by the mathematical models CALF and PESTLA. Twenty three steel stainless lysimeters (50 cm long; 9 cm i.d.) were driven vertically into the soil and the aldoxycarb (100mg/lysimeter) was applied on June the 3 rd, 1996. In each sampling date (7, 15, 22, 30, 37 and 44 days after application), three lysimeters were taken for analysis and the soil from each 5 cm section was analysed. During the experimental period, rain simulations were done and the total water applied in each lysimeter was 241 mm. The residues of aldoxycarb were extracted from the soil samples using acetone as extracting solvent. After evaporating the acetone, the residues in the water phase were extracted with ethyl acetate and quantified by gas-liquid chromatography using flame photometric detector. The results confirmed the high leaching of aldoxycarb in the soil studied. At 7 days after application, an intense leaching of the residues was observed (with a water application of 50 mm), but most of the residues was found in the first 5-cm layer. At

15 days, most of the residues was still within the first 5-cm layer, with a little increase in the leaching detected. At 22 days, most of the residues was found between 20 and 30 cm depth. A uniform distribution of the aldoxycarb was observed in the soil profile at 30 days after application. After 37 days, most of the residues of aldoxycarb was found beyond the 40 cm depth, and at the last sample date (44 days), just a small fraction of the residue was found in the soil profile (less than 3,5 % of the applied dose). The estimated half-life of aldoxycarb in the studied soil was 51 days. Both tested models simulated reasonably well the leaching of aldoxycarb. The CALF model was better than the PESTLA model to predict the overall mean residue concentration of aldoxycarb, however the PESTLA model gave a better prediction of residue distribution. Both models, underestimated the leaching of aldoxycarb, which was accounted for by the high water permeability of the studied soil. That by its term, gave rise to adsorption in a nonequilibrium situation, which is not taken into account by the two models.

1 INTRODUÇÃO

Na agricultura moderna grande parte do controle de pragas, de plantas daninhas e de doenças ainda é realizada através da utilização de pesticidas, os quais são dirigidos às plantas ou aplicados diretamente ao solo. Ao serem depositados na superfície do solo, os pesticidas podem ser transportados pela água de enxurrada, contaminando lagos, rios, represas etc. Uma outra forma de transporte dos pesticidas depositados no solo consiste na percolação deste juntamente com a água da chuva ou irrigação ao longo do perfil do solo, podendo atingir o lençol freático e, conseqüentemente, poços e minas d'água. Este processo é denominado de lixiviação.

A contaminação de rios e lagos devido ao transporte superficial de pesticidas, junto com a água de enxurrada, tem sido constatada em vários países desde a década de 60. Já a contaminação do lençol freático, poços e minas d'água, devido à lixiviação dos pesticidas, foi por longo tempo negligenciada. No entanto, a partir da década de 80 foram constatados muitos casos dessa contaminação, despertando a atenção de pesquisadores em todo mundo, os quais têm somado esforços para estudar os mecanismos que afetam a lixiviação e a degradação dos pesticidas, permitindo assim elaborar questões sobre os riscos de contaminação ambiental provocados por estes. No entanto, o custo da condução de experimentos em campo, com os diferentes compostos apresenta-se como um fator limitante. Por outro lado, há uma

urgente necessidade da caracterização do destino e mobilidade dos pesticidas nos solos onde eles são aplicados.

Assim, modelos matemáticos têm sido desenvolvidos, permitindo, através da utilização de um microcomputador, simular a lixiviação de pesticidas possibilitando grande economia de tempo e de recursos financeiros, os quais seriam gastos em estudos sobre lixiviação considerando os diferentes tipos de solo e condições climáticas. Entretanto, para que esses modelos matemáticos possam ser utilizados com segurança torna-se necessária a calibração e validação, através da comparação de resultados obtidos em condições experimentais com aqueles preditos pelos modelos. Diante de resultados satisfatórios de modelos matemáticos na simulação da lixiviação de pesticidas, alguns países como, por exemplo, a Holanda e a Alemanha têm utilizado tais modelos como ferramentas para amparar os órgãos competentes com relação à previsão de impacto ambiental e registro dos pesticidas.

O inseticida-nematicida aldicarbe é, atualmente, um dos produtos mais tóxicos utilizados pelo homem. Além de sua alta toxicidade aos mamíferos, este composto apresenta uma alta afinidade pela água que percola ao longo do perfil do solo, o que resulta em um alto potencial de lixiviação.

Diante do exposto, este trabalho teve os seguintes objetivos:

- estudar em condições de campo, através do uso de lisímetros, o movimento de sulfona de aldicarbe em um Latossolo Vermelho Amarelo na região de Lavras, MG;
- estimar a taxa de degradação de sulfona de aldicarbe no solo em estudo;
- simular a lixiviação de sulfona de aldicarbe nas condições de solo e clima estudadas utilizando os modelos matemáticos CALF (Nicholls, Walker e Baker, 1982) e PESTLA (Boesten e van der Linden, 1991);

- avaliar os dois modelos matemáticos testados através da comparação dos valores observados e preditos da lixiviação, possibilitando assim uma perspectiva de utilização de tais modelos nas condições estudadas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Contaminação ambiental por pesticidas devido ao transporte por lixiviação

O movimento dos pesticidas no solo pode ocorrer superficialmente através da água de enxurrada ou ainda juntamente com a água que percola ao longo do perfil do solo, sendo estes processos denominados de escoamento superficial e lixiviação, respectivamente (Shirmohammadi e Knisel, 1994). Até o ano de 1980 muita ênfase era dada ao estudo do movimento de pesticidas por escoamento superficial, sendo que após a descoberta de resíduos do inseticida, nematicida e acaricida aldicarbe em concentrações significativas na água de centenas de poços e minas d'água em áreas agrícolas dos Estados Unidos (Rothschild, Manser e Anderson, 1982; Zaki, Moran e Harris, 1982), o transporte de pesticidas por lixiviação tornou-se um importante mecanismo de contaminação ambiental a ser pesquisado.

Um estudo pioneiro foi realizado por Jones e Back (1984) para monitorar os resíduos de aldicarbe em solos e água de regiões citrícolas da Flórida, EUA. De um total de 106 amostras de água coletadas superficialmente e de poços próximos à área estudada, 92 amostras não apresentaram nenhum resíduo sendo que em 2 poços analisados encontrou-se concentrações de aldicarbe variando de 1 a 4 ppb.

Na sequência de estudos relativos ao monitoramento de aldicarbe e seus metabólitos em solos e água de poços dos Estados Unidos, Jones, Black e Estes (1986) realizaram um trabalho para detectar a presença deste inseticida-nematicida em solos

experimentais dos estados americanos do Arizona, Carolina do Norte, Virgínia, Michigan, Indiana, Washington e Flórida. Os autores concluíram que os resíduos de aldicarbe e sulfona de aldicarbe dificilmente atingiriam o lençol freático profundo, característico dos solos estudados. No entanto, para o solo da Flórida onde o lençol freático situava-se entre 0,5 a 0,8 m abaixo da superfície do solo, observou-se a presença de aldicarbe com concentração de 32 ppb em amostras de água coletadas no lençol freático abaixo da parcela experimental. Mesmo através do evidente perigo da utilização deste inseticida-nematicida nos solos estudados da Flórida, os autores ainda justificaram a sua utilização pela degradação bastante rápida na região saturada do solo, devido a temperaturas elevadas da região e a água subterrânea do local não servir para fins de irrigação e consumo. Dando continuidade ao estudo em áreas citricolas da Flórida, Jones, Hornsby e Rao (1988) realizaram um trabalho que consistiu em estudar a degradação e o movimento dos resíduos de aldicarbe. Em uma das áreas estudadas, onde o lençol freático situava-se entre 2,40 a 7,60 m abaixo da superfície do solo, retirou-se amostras de água de alguns poços e os resultados mostraram que 20 a 30% do total aplicado de aldicarbe havia atingido o lençol freático. Diante dos resultados da contaminação a companhia produtora do aldicarbe interrompeu a venda em áreas de maior risco e/ou propôs às autoridades a proibição do uso nas proximidades de poços de água potável. Em alguns estados, por decisão dos órgãos governamentais, ocorreu a proibição do uso (Jones, 1987).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) relatou que pelo menos 46 diferentes pesticidas foram encontrados no lençol freático de 26 estados americanos. No entanto, 32 pesticidas foram encontrados no lençol freático de 12 estados devido à utilização inadequada, ou seja, violação das restrições contidas no rótulo (U.S. EPA, 1988 citado por Flury, 1996). Posteriormente, a EPA realizou um amplo monitoramento da presença de pesticidas em poços de todos os 50 estados

americanos por um período de 5 anos (U.S. EPA, 1990, 1992 citado por Flury, 1996). Os resultados revelaram que 10,4% dos sistemas de água comunitários e 4,2% dos poços da área rural estavam contaminados com a presença de pelo menos um pesticida. As maiores concentrações encontradas foram de alachlor, atrazina, DBCP, EDB e lindane.

Na Europa, dados disponíveis sobre a qualidade de fontes de água mostraram que alguns pesticidas como, por exemplo a atrazina, foram encontrados na França, Alemanha, Holanda, Noruega e Suécia acima do limite estabelecido pela Comunidade Européia. Em fontes de água de outros países, outros pesticidas foram encontrados, entre eles o bentazon na Alemanha, Holanda e Suécia; o MCPA na Inglaterra, Alemanha, Noruega e Suécia e o mecoprop na Inglaterra e Suécia (EJRC, 1989 citado por Bottoni e Funari, 1992).

Domagalski e Dubrovsky (1992) realizaram um estudo a nível regional, para verificar a presença de resíduos de pesticidas no lençol freático do vale San Joaquin, Califórnia, EUA, uma área com intensa atividade agrícola irrigada, onde se tem o consumo de aproximadamente 10% do total de pesticidas utilizados nos Estados Unidos. Os resultados mostraram a presença de resíduos de 13 pesticidas, a saber: atrazina, bromacil, 2,4 - DP, diazinon, dibromocloropropano, 1,2 - dibromoetano, dicamba, 1,2 - dicloropropano, diuron, prometon, propazina e simazina. Alguns desses pesticidas encontrados já eram de uso proibido bem antes de se realizar o estudo (por exemplo o dibromocloropropano em 1979 e o 1,2 - dicloropropano em 1984). Através da identificação e mapeamento dos locais onde foram detectadas concentrações significativas de resíduos dos pesticidas, os autores estabeleceram áreas de riscos para se evitar um agravamento do problema.

No Brasil, mais recentemente, Rigitano e Gouvêa (1995) estudaram a presença de resíduos de aldicarbe e forato na bacia hidrográfica do córrego Cambuí na

cidade de Maria da Fé, MG. Através de amostras de água coletadas ao longo da referida bacia, detectou-se a presença de resíduos de Aldicarbe com concentrações de até 5 ppb, encontradas nos drenos de uma área de cultivo de batata. No leito do córrego Cambuí, no local de captação de água pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA - MG), os níveis máximos encontrados não excederam a 0,3 ppb, o que os autores atribuíram à diluição dos resíduos ao longo do córrego. Com relação ao inseticida forato, também empregado na região, não foram detectados resíduos nas amostras de água analisadas.

Atualmente, estudos sobre o movimento dos pesticidas nos solos são direcionados, mais comumente, para herbicidas e inseticidas, enquanto que para fungicidas e nematicidas tem-se dado pouca atenção, com exceção para os nematicidas Aldicarbe, carbofuran e oxamyl (Wagenet e Hutson, 1990).

2.2 Fatores que afetam a lixiação de pesticidas nos solos

O movimento de pesticidas no solo é resultado da integração de três processos básicos: convecção, dispersão e difusão. O transporte convectivo é também denominado de fluxo de massa, referindo-se ao movimento do pesticida juntamente com a água que percola no perfil do solo. A difusão corresponde a um processo espontâneo resultante do movimento natural de moléculas e íons em solução aquosa ou no ar e é proporcionado por gradientes de concentração. Já a dispersão ocorre como resultado de variações no fluxo entre poros do solo e, a nível macroscópico, é bastante semelhante à difusão. Segundo Corrêa (1996), a difusão química ocorre mesmo sem fluxo, enquanto a dispersão necessita do movimento da água. Como os inseticidas utilizados atualmente são pouco voláteis e a difusão em meio líquido e dispersão são bastante lentas, o movimento desses compostos é governado princi-

palmente pela percolação da água no solo, sendo a quantidade de água no solo uma função da precipitação pluviométrica, irrigação e evapotranspiração (Piffer, 1989).

Um fator importante que afeta a lixiviação de pesticidas no solo é a adsorção. Segundo Koskinen e Harper (1990), o termo adsorção é frequentemente utilizado para se referir a um processo reversível envolvendo a atração de uma molécula para a superfície de uma partícula de solo. A adsorção de um pesticida no solo retarda o seu movimento, sendo esta adsorção influenciada pelas propriedades físicas e químicas dos solos e também pelas características moleculares dos compostos (Helling e Dragun, 1981). Goring (1962) verificou uma estreita correlação entre o K_d (coeficiente de distribuição do pesticida entre os sólidos e a solução do solo) e o teor de matéria orgânica (% MO) do solo. Através dessa observação, esse autor concluiu que o valor de K_{om} (coeficiente de distribuição do pesticida entre a matéria orgânica e a solução do solo) é relativamente constante em vários tipos de solos. Assim, numa condição de equilíbrio, tem-se:

$$K_d = \frac{K_{om} \cdot MO(\%)}{100} \quad (1)$$

Diversos autores têm demonstrado que existe uma correlação entre o valor de K_d , o teor de matéria orgânica do solo e a polaridade do pesticida (Briggs, 1973, 1981; Karickhoff, 1981) expressa em termos do seu coeficiente de partição entre octanol e água (K_{ow}). A grande vantagem desta correlação é que pode-se obter uma boa estimativa da mobilidade potencial de um pesticida no solo conhecendo-se apenas o valor de K_{ow} e o teor de matéria orgânica do solo. Briggs (1973) propôs a seguinte equação para se estimar o valor de K_{om} em função de K_{ow} :

$$\log K_{om} = 0,52 \cdot \log K_{ow} + 0,65 \quad (2)$$

É importante ressaltar que esta relação é válida apenas para compostos neutros, como é a grande maioria dos inseticidas e fungicidas. Para ácidos ou bases fracas, comum aos herbicidas, a interação com a fração mineral no solo é importante.

Pesticidas que possuem um baixo valor de K_{ow} são compostos polares e, portanto, possuem uma maior afinidade pela água, ou seja, um maior potencial de lixiviação. Este valor pode ser determinado facilmente em laboratório ou então estimado através das equações sugeridas por Briggs (1973), conhecendo-se a solubilidade do pesticida em água e o seu ponto de fusão. Felsot e Dahm (1979) estudando a influência da polaridade dos pesticidas e do teor de matéria orgânica do solo nos valores de K_d , observaram que existe uma maior amplitude de valores de K_d entre tipos de pesticidas do ^{vários}entre tipos de solo com diferentes teores de matéria orgânica.

Perdas dos pesticidas devido a processos químicos e microbiológicos são comumente denominados de degradação, a qual influencia na quantidade de um pesticida presente no solo, tornando-o passível de ser lixiviado. Jarvis, Bergström e Brown (1995) definem o termo transformação de pesticidas como sendo um conjunto de processos incluindo a degradação por microrganismos, fotólise, hidrólise química e volatilização. Esses autores colocam ainda que, para pesticidas não voláteis, a degradação por microrganismos é normalmente o processo de transformação mais importante.

Os parâmetros μ (coeficiente de degradação) e $t_{0,5}$ (meia vida) são importantes na caracterização dos pesticidas. Rao e Davidson (1980) compararam os valores destes parâmetros para alguns pesticidas. Os autores mostram que valores de μ e $t_{0,5}$, medidos em condições de campo e de laboratório, exibem coeficientes de variação

menores que 100%, sendo esta amplitude estreita, considerando as diversas condições de solo e ambiente nas quais os estudos foram realizados. Wagenet e Rao (1990) relatam que valores de meia-vida dos pesticidas medidos em condições de campo são geralmente menores do que aqueles medidos em condições de laboratório, devido às seguintes razões: - a combinação de vários mecanismos de degradação operando nas condições de campo resultam em uma degradação mais rápida do pesticida; - perdas do pesticida por processos de difícil mensuração, como a volatilização; - perdas no processo de extração do pesticida nas amostras para análise. Com isso, o uso de constantes de degradação dos pesticidas obtidas em condições de laboratório tendem a superestimar a persistência dos pesticidas em condições de campo. A dependência da constante μ por fatores como a umidade do solo, temperatura, salinidade e características do substrato foi estudada por Walker (1976a,b) e Ou et al. (1982).

O efeito do preparo do solo na lixiviação de pesticidas também tem sido estudado, com base na comparação de estudos realizados em situações de preparo convencional e de cultivo mínimo embora os tipos de solos possam ser diferentes. Os trabalhos encontrados na literatura são contraditórios, ou seja, existem resultados mostrando uma maior lixiviação de pesticidas em situação de preparo convencional (Starr e Glotfelty, 1990; Steenhuis et al. 1990; Gaynor, MacTavish e Findlay, 1992; Ghodrati e Jury, 1992; Gaynor, MacTavish e Findlay, 1995) enquanto outros trabalhos mostram uma maior lixiviação em condições de cultivo mínimo (Hall, Murray e Hartwig, 1989; Pivetz e Steenhuis, 1989; Isensee, Nash e Helling, 1990; Gish et al. 1991; Isensee e Sadeghi, 1994).

O tipo de solo é outro fator que afeta a lixiviação dos pesticidas (Anderson e Humburg, 1987). A textura do solo afeta as propriedades hidráulicas de um solo e, deste modo, a taxa de movimento do pesticida, a qual está associada com a quanti-

dade de água que percola no solo. Com relação ao efeito indireto da textura do solo na lixiviação de pesticidas, Anderson e Barret (1985) colocam que em solos argilosos com alto teor de umidade pode ocorrer a formação de sítios anaeróbicos reduzindo consideravelmente a degradação do pesticida e, conseqüentemente, tornando-o mais susceptível à lixiviação. Em solos estruturados, fluxos preferenciais devido à presença de macroporos podem permitir um rápido movimento da água e solutos no solo para profundidades consideráveis. Transporte preferencial de pesticidas em condições de campo tem sido demonstrado por diversos autores (Kladivko et al. 1991; Ghodrati e Jury, 1992). Jarvis, Bergström e Brown (1995) colocam que em condições de campo o fluxo preferencial deve ser considerado uma regra e não uma exceção. Flury et al. (1994) realizaram um experimento utilizando corantes em 14 solos representativos da Suíça e concluíram que o fluxo preferencial deve ser esperado na maioria dos solos agricultáveis desse país.

Rao et al. (1974) indicaram que a umidade inicial do solo tem uma importante influência na lixiviação de pesticidas. Os autores suspeitaram que pesticidas aplicados em agregados de solos secos ao ar eram adsorvidos dentro dos agregados, através de um fluxo de água para o interior destes. Assim, a lixiviação dos pesticidas após uma irrigação subsequente à aplicação é retardada quando comparada com os pesticidas aplicados em solos inicialmente úmidos. Flury et al. (1995) estudando a lixiviação de atrazina, terbutilazina e triasulfuron em um solo arenoso na Suíça, observaram uma menor lixiviação desses compostos quando comparados com solos inicialmente úmidos. No entanto, Brown et al. (1995) relatam uma menor lixiviação de pesticidas em solos argilosos inicialmente úmidos. Os autores explicaram este resultado devido a um maior fluxo preferencial no solo seco em relação ao solo úmido.

O tipo de formulação do pesticida afeta indiretamente o seu movimento no solo, podendo diminuir a quantidade do pesticida prontamente disponível para ser lixiviado. Após a aplicação do pesticida no campo, o ingrediente ativo é liberado da formulação, sendo a taxa de liberação dependente do tipo de formulação e das condições ambientais, como temperatura e umidade do solo (Flury, 1996). Formulações do tipo grânulos podem afetar o transporte de um pesticida, particularmente quando a chuva ocorre imediatamente após a aplicação (Furmidge, 1984). Mais recentemente, formulações com liberação controlada têm sido propostas, utilizando fatores ambientais, tais como temperatura e umidade, para promover a liberação do ingrediente ativo da formulação. Gish, Shirmohammadi e Wienhold (1994) mostram que a formulação com liberação controlada reduz a quantidade do pesticida disponível para uma lixiviação rápida e, deste modo, reduz o risco de fluxo preferencial. No entanto, Buhler et al. (1994) relatam que, devido ao aumento da persistência dos pesticidas quando aplicados na forma de formulações com liberação controlada, a lixiviação do pesticida pode aumentar posteriormente e as diferenças entre formulações com liberação controlada e formulações comerciais tendem a desaparecer.

2.3 Modelos matemáticos para simulação da lixiviação de pesticidas nos solos

Através do conhecimento dos principais fatores que afetam a lixiviação dos pesticidas nos solos, diversos pesquisadores têm construído modelos matemáticos que permitem, através da utilização de um microcomputador, simular a lixiviação de pesticidas nos diferentes tipos de solos considerando as diversas condições climáticas. Esses modelos matemáticos são compostos por vários submodelos onde cada um descreve um processo que afeta a lixiviação do pesticida no solo. Jarvis, Bergström e Brown (1995) relatam que no caso específico de modelos matemáticos

para lixiviação de pesticidas, três diferentes níveis de submodelos podem ser identificados. O primeiro nível engloba os submodelos que calculam o fluxo da água no solo, enquanto que o segundo nível engloba os submodelos que utilizam o cálculo do fluxo da água no solo para estimar a taxa de transporte do soluto. Por último, tem-se o terceiro nível que é formado por submodelos adicionais para descrever a transformação do pesticida. Alguns modelos mais complexos podem ainda incluir outros submodelos para descrever componentes adicionais do sistema solo-planta.

2.3.1 Classificação dos modelos matemáticos

Addiscott e Wagenet (1985) apresentaram um esquema hierárquico para classificação de modelos matemáticos que simulam a lixiviação de pesticidas nos solos. Uma distinção inicial foi feita com relação a modelos matemáticos determinísticos e estocásticos (ou probabilísticos). Os modelos determinísticos são aqueles em que todas as variáveis do modelo são também do tipo determinístico, ou seja, são representadas por um único valor e, conseqüentemente, tem-se como resultado um único valor numérico. Por outro lado, os modelos matemáticos estocásticos são constituídos por uma ou mais variáveis do tipo aleatória, ou seja, podem ser descritas por uma distribuição de probabilidade. Neste caso, as variáveis aleatórias serão representadas em uma simulação através de amostras. Nielsen, van Genuchten e Biggar (1986), após revisarem vários aspectos da modelagem determinística do transporte de solutos na zona insaturada, concluíram que a idéia determinística precisa ser integrada à idéia estocástica para se obter uma descrição efetiva dos fenômenos. Jarvis, Bergström e Brown (1995) apontam que modelos matemáticos de caráter estocástico baseiam-se, geralmente, em uma descrição mais complexa e próxima da realidade, já que permitem a introdução de variáveis aleatórias possibili-

tando resultados médios da concentração de pesticidas ao longo do perfil do solo. Mais recentemente, alguns estudos foram realizados utilizando modelos determinísticos associados à idéia estocástica (Mullins et al. 1993; Zhang, Haan e Nofziger, 1993; Nofziger, Chen e Haan, 1994).

Uma segunda distinção é feita entre modelos mecanísticos e modelos empíricos. Os modelos mecanísticos utilizam o entendimento científico atual mais complexo para descrever os principais processos que afetam a lixiviação dos pesticidas. Já os modelos empíricos descrevem os fatores que afetam a lixiviação de uma maneira mais simplista, requerendo assim um menor número de parâmetros para realização da simulação. No caso de modelos mais complexos que são formados por vários submodelos, a distinção entre modelos mecanísticos e empíricos é difícil, já que em um único modelo pode-se ter submodelos mecanísticos e empíricos (Jarvis, Bergström e Brown, 1995).

Os modelos matemáticos podem ainda ser classificados com relação à finalidade de uso. Os modelos para pesquisa são propostos para fornecer boas estimativas do fluxo da água e do comportamento do pesticida no solo. A natureza determinística associada à grande quantidade de dados exigidos para simulação caracterizam esses modelos. Grande parte deles utilizam técnicas de soluções iterativas requerendo assim a utilização de computadores mais modernos, os quais possibilitam a sua utilização para a finalidade de manejo ambiental. Em contra partida, modelos para manejo requerem menor quantidade de dados, fornecendo assim estimativas de relativa precisão.

Wagenet e Rao (1990) apresentaram um outro tipo de modelo matemático dentro da classificação quanto a sua finalidade, os chamados modelos de pré-seleção. Esses modelos têm a finalidade de realizar avaliações e comparações do comportamento de pesticidas sob determinadas condições, sendo necessária uma pe-

quena quantidade de dados para simulação. Os modelos de pré-seleção não são construídos com a finalidade de se estudar o destino de pesticidas no ambiente e sim classificar os produtos químicos em classes gerais de comportamento.

2.3.2 Principais modelos matemáticos para simulação da lixiviação de pesticidas

Diversos são os modelos matemáticos determinísticos para simulação da lixiviação de pesticidas apresentados na literatura, dentre os quais se destacam: CALF (Nicholls, Walker e Baker, 1982), PRZM/PRZM2 (Carsel et al. 1985; Mullins et al. 1993), LEACHM (Hutson e Wagenet, 1992), CMLS (Nofziger e Hornsby, 1986), GLEAMS (Leonard, Knisel e Still, 1987), PESTLA (Boesten e van der Linden, 1991), MACRO (Jarvis, 1994), PELMO (Klein, 1995), PLM (Nicholls e Hall, 1995), PESTFADE (Clemente, Prasher e Barrington, 1993) e RZWQM (Ahuja et al. 1996). Um breve histórico sobre a criação dos principais modelos citados anteriormente é apresentado a seguir.

O modelo PRZM (Pesticide Root Zone Model) foi desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) com o objetivo de prever situações de risco com relação à contaminação do lençol freático. Este modelo é, atualmente, um dos mais testados a nível de campo e de laboratório (Jarvis, Bergström e Brown, 1995). No entanto, o modelo PRZM tem apresentado algumas limitações que dificultam a sua utilização em determinados locais e situações. Algumas dessas limitações, apresentadas por Smith, Prasher e Barrington (1991), são: o modelo não descreve o fluxo da água nos macroporos, não considera incrementos desiguais para profundidade, não simula práticas de manejo (irrigação, drenagem etc), os parâmetros hidráulicos do solo são muito simplistas para aplicação na zona insaturada do

solo ou para solos com menor porosidade, a simulação produz uma grande quantidade de dispersão numérica, o modelo não descreve o processo de volatilização e não simula a lixiviação dos metabólitos. Para contornar algumas dessas limitações, Mullins et al. (1993) apresentaram o modelo PRZM2, permanecendo ainda as limitações com relação à descrição do fluxo da água nos macroporos e a não simulação de práticas de manejo, exceto para irrigação.

Leistra e Dekkers (1976) apresentaram um modelo matemático para simulação da lixiviação de pesticidas em solos cultivados com batata, sendo este modelo uma função apenas do coeficiente de adsorção e da taxa de transformação do pesticida. O modelo, bastante simplista, foi utilizado pelo governo holandês para avaliar o potencial de lixiviação de pesticidas durante o processo de registro até o ano de 1988. Posteriormente, uma nova versão foi descrita por Boesten e van der Linden (1991) dando origem ao modelo PESTLA (Pesticide Leaching and Accumulation), o qual é formado por três submodelos que descrevem o fluxo da água no solo, a temperatura do solo e o comportamento do pesticida. Brouwer (1994) cita que o modelo PESTLA tem sido utilizado na Holanda para amparar os órgãos competentes com relação ao impacto ambiental e registro de pesticidas.

O modelo CALF (Calculates Flow) originou-se a partir de um modelo matemático elaborado por Addiscott (1977) para descrever a lixiviação de nitrato. Posteriormente, inovações foram feitas no modelo original para incorporação dos processos de adsorção e degradação.

Klein (1995) realizou algumas modificações no modelo PRZM para adequá-lo aos requerimentos propostos pela Agência de Proteção Ambiental da Alemanha com o objetivo de avaliar o comportamento de pesticidas durante o processo de registro. Devido ao grande número de modificações realizadas, o modelo PRZM foi renomeado dando origem ao modelo PELMO (Pesticide Leaching Model).

Um outro modelo de lixiviação de pesticidas bastante utilizado para fins de pesquisa foi desenvolvido por Hutson e Wagenet (1992), denominado de LEACHM (Leaching Estimation and Chemistry Model). Este modelo é formado por cinco diferentes versões que permitem simular o transporte e a transformação do nitrogênio (LEACHN), a lixiviação e a degradação de pesticidas (LEACHP), o movimento de compostos inorgânicos no solo (LEACHC), a dinâmica populacional de microrganismos presentes em um substrato (LEACHB) e o regime de água no solo (LEACHW).

Os modelos matemáticos para simulação da lixiviação de pesticidas diferem-se com relação à maneira com que abordam os principais fatores que afetam a lixiviação.

Alguns modelos matemáticos utilizam a equação de Richards para descrever o fluxo de água no solo, enquanto outros utilizam o princípio da capacitância. A equação de Richards é dada por:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left[K \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z} + 1 \right) \right] - S_w \quad (3)$$

onde θ é a umidade volumétrica do solo, t é o tempo, z é a distância vertical, K é a condutividade hidráulica insaturada, Ψ é o potencial da água no solo e S_w é um termo redutor que contabiliza a absorção de água pelas raízes das plantas. Para solução da equação (1) é necessário o conhecimento da curva de retenção de água no solo a diferentes pressões bem como a função que relaciona a condutividade hidráulica insaturada com a umidade do solo.

O termo capacitância é utilizado para se referir à estimativa do fluxo de água com base na umidade do solo, ao contrário da equação (1) que é baseada no poten-

cial da água no solo. O princípio denominado capacitância assume que ocorre fluxo de água apenas quando a umidade do solo ultrapassa a capacidade de campo, ou seja, assume-se um fluxo de água igual a zero até que a capacidade de campo seja atingida.

Para descrever o transporte de pesticidas nos solos os modelos matemáticos utilizam a equação de convecção-dispersão (CDE) ou então abordam este processo de uma maneira mais simplista considerando apenas a convecção (fluxo de massa). A equação de convecção-dispersão é dada por:

$$\frac{\partial(\theta c + \gamma s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (D\theta \frac{\partial c}{\partial z} - qc) - S_t \quad (4)$$

onde c e s correspondem às concentrações do pesticida nas fases líquida e sólida respectivamente, θ é a umidade volumétrica do solo, γ é a densidade do solo, t é o tempo, z é a distância percorrida pelo produto, D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, q é o fluxo volumétrico e S_t é um fator de redução para contabilizar a transformação do pesticida.

Com relação à adsorção, alguns modelos matemáticos abordam este processo considerando um equilíbrio instantâneo do pesticida entre as fases líquidas e sólidas do solo e, consideram também, uma isoterma linear de sorção, dada por:

$$S = K_d \cdot C \quad (5)$$

onde K é o coeficiente de adsorção, C é a concentração do pesticida na solução do solo e S é a concentração do pesticida adsorvido no solo. Já outros modelos utilizam

a isoterma de Freundlich para descrever a sorção de pesticidas, sendo esta isoterma dada por:

$$S = K_f C^N \quad (6)$$

onde S é a concentração do pesticida adsorvido no solo, C é a concentração do pesticida na solução do solo, K_f é uma constante e N é o expoente de Freundlich.

A degradação dos pesticidas nos solos é descrita pela maioria dos modelos matemáticos através de uma cinética de primeira ordem. No entanto, devido à complexidade do processo de degradação, alguns modelos matemáticos permitem que o usuário especifique a ordem da reação.

Jarvis, Bergström e Brown (1995) apresentaram as principais diferenças entre alguns dos modelos matemáticos com relação aos métodos utilizados para calcular o fluxo de água no solo, transporte e transformação dos pesticidas. Estas principais diferenças são apresentadas nos Quadros 01 e 02.

Os autores dividiram os 8 diferentes modelos em três grupos. O primeiro grupo compreendeu os modelos LEACHP, PESTLA e MACRO que utilizam uma idéia mecanística para descrever o fluxo da água no solo. Já o segundo grupo foi formado pelos modelos CALF, GLEAMS e CMLS que abordam tanto o fluxo de água no solo como o transporte de pesticidas de uma maneira mais simplificada. Os modelos PRZM e PELMO formaram um terceiro grupo já que adotam tanto idéias mecanísticas como empíricas.

QUADRO 01. Principais diferenças entre alguns modelos matemáticos com relação às metodologias para cálculo do fluxo de água no solo e do transporte de pesticidas.

Modelos	Fluxo de água no solo		Fluxo Preferencial	Transporte			Sorção	
	Equação de Richards	Capacitância		CDE ¹	Fluxo de massa	Intercepção e lavagem foliar	Freundlich	Linear
- PRZM		√		√		√		√
PELMO		√		√			√	
CALF		√			√			√
- GLEAMS		√			√	√		√
CMLS		√			√			√
- MACRO ²	√		√	√		√		√
PESTLA	√			√			√	
- LEACHP ³	√			√	√		√	

¹Equação de convecção-dispersão.

²CDE é utilizada somente nos microporos. Para os macroporos utiliza o fluxo de massa.

³Ambas as opções para o transporte de pesticidas são disponíveis.

QUADRO 02. Principais diferenças entre alguns modelos matemáticos com relação às metodologias para cálculo da transformação de pesticidas.

Modelos	Degradação		Efeito da temperatura e umidade	Tratamento separado para as fases líquida e sólida	Formação e transporte de metabólitos	Volatilização
	Primeira ordem	Outras				
PRZM ¹	√	<u>√</u>		<u>√</u>	<u>√</u>	<u>√</u>
PELMO	√	√	√			
CALF	√		√			
GLEAMS	√				√	
CMLS	√					
MACRO	√		√	√		
PESTLA	√		√			
LEACHP	√		√	√	√	√

¹As opções sublinhadas estão disponíveis apenas no PRZM2.

2.3.3 Estudos sobre a avaliação de modelos matemáticos para simulação da lixiviação de pesticidas

Diversos estudos sobre lixiviação de pesticidas foram realizados e resultados preditos pelos diferentes modelos foram comparados com resultados obtidos em condições de campo. Alguns dos estudos mais relevantes são mencionados a seguir.

Utilizando o modelo PRZM, Carsel, Nixon e Ballantine (1986) simularam a lixiviação de metalaxil e compararam esses resultados com os dados obtidos em so-

los da Flórida e de Maryland, EUA. Após a calibração, o modelo simulou razoavelmente bem a concentração do composto nas diferentes profundidades do solo.

Pennell et al. (1990) testaram cinco modelos matemáticos (CMLS, MOUSE, PRZM, GLEAMS e LEACHP) para simular a lixiviação de aldicarbe e brometo em solos da Flórida, EUA. Os autores concluíram, através de comparações com os resultados observados, que nenhum dos modelos testados simularam adequadamente a concentração dos compostos ao longo do perfil do solo, sendo a natureza determinística dos modelos utilizados apontada como a principal causa da discrepância entre os valores observados e preditos.

Através da utilização de colunas de solo com estrutura indeformada, em condições de laboratório, Smith, Prasher e Barrington (1991) avaliaram os modelos matemáticos PRZM e LEACHP para simular a lixiviação de atrazina. Os resultados obtidos mostraram que ambos os modelos subestimaram as concentrações de atrazina próximas à superfície do solo e no eluado (115 cm de profundidade). Nas profundidades entre 20 e 80 cm os modelos superestimaram a lixiviação do herbicida. Segundo os autores, as previsões inadequadas ocorreram devido aos dois modelos abordarem o processo de adsorção linearmente e também devido à não consideração do processo de fluxo preferencial.

Parrish, Smith e Fong (1992) utilizaram os modelos matemáticos PRZM e AGGR (Fong e Mulkey, 1990) para simular a lixiviação de aldicarbe e seus metabólitos, metolachlor e do íon brometo em um solo da Geórgia, EUA, durante o período de 1984 a 1987. Ambos os modelos superestimaram a lixiviação do íon brometo. Para metolachlor, os modelos simularam razoavelmente bem a lixiviação apenas nos primeiros 30 cm do solo durante os 4 anos. Já para o aldicarbe e seus metabólitos, o modelo AGGR gerou estimativas de lixiviação mais próximas dos valores observados quando comparado ao modelo PRZM durante o ano de 1984,

sendo este resultado invertido durante o ano de 1985. Nos anos de 1986 e 1987 os resultados das simulações por ambos os modelos foram bastante variáveis.

Zacharias e Heatwole (1994) avaliaram os modelos GLEAMS e PRZM para simular a lixiviação do íon brometo e dos herbicidas atrazina e metolachlor em solos cultivados com milho utilizando o sistema de plantio direto no estado da Virgínia, EUA. Os resultados revelaram que os modelos testados subestimaram a lixiviação do íon brometo e dos herbicidas atrazina e metolachlor em todas as datas de amostragem. Os autores relataram que a falta de submodelos para descrever o processo de fluxo preferencial nos modelos GLEAMS e PRZM justifica as subestimativas da lixiviação geradas por ambos os modelos durante as primeiras datas de amostragem, já que o fluxo preferencial possibilita uma rápida lixiviação dos pesticidas no campo.

Na Europa, Shirmohammadi e Knisel (1994) utilizaram dados observados da lixiviação de dichlorprop e bentazon em solos da Suécia para calibrar e validar o modelo GLEAMS. Através dos resultados obtidos concluiu-se que o modelo simulou razoavelmente bem tanto o fluxo de água no solo como a lixiviação dos pesticidas, embora no período com temperaturas baixas, em que o solo permanecia quase congelado, o modelo apresentou falhas. Ainda utilizando dados observados da lixiviação de bentazon em solos suecos, Nicholls (1994) comparou os modelos CALF e PRZM verificando que o modelo CALF gerou estimativas do fluxo de água no solo e da quantidade final acumulada de bentazon no eluado mais próximas dos dados observados. Na presença de fluxo preferencial ambos os modelos testados foram precários.

Com o objetivo de avaliar o modelo PELMO, Klein (1994) comparou os resultados preditos por este modelo com os dados observados da lixiviação de dichlorprop e bentazon em cinco solos suecos com diferentes características físicas.

O autor observou que o modelo simulou satisfatoriamente o movimento da água no solo mas com relação à lixiviação dos pesticidas verificou-se um bom ajuste entre os dados observados e preditos, apenas na ausência de fluxo preferencial.

Walker et al. (1996) avaliaram os modelos matemáticos VARLEACH (versão mais recente do modelo CALF), LEACHP e PRZM2 para simular a lixiviação dos herbicidas alachlor, atrazina e metribuzin em um solo arenoso da Inglaterra. Os modelos testados geraram boas estimativas da distribuição dos herbicidas ao longo do perfil do solo. No entanto, os autores chamaram a atenção para a correlação negativa encontrada entre a mobilidade do herbicida e a qualidade das estimativas geradas pelos modelos testados. Embora as diferenças entre os valores preditos e observados tenham sido pequenas, o modelo VARLEACH apresentou-se melhor com relação à estimativa da quantidade total dos herbicidas no solo e o modelo LEACHP gerou melhores estimativas para a distribuição dos pesticidas ao longo do perfil do solo. Com relação ao volume de água no eluado, todos os três modelos geraram estimativas adequadas. Devido aos modelos testados não levarem em consideração o processo de fluxo preferencial, as estimativas da concentração dos herbicidas no eluado não foram satisfatórias.

Nas condições brasileiras, estudos sobre a simulação da lixiviação de pesticidas em solos são escassos. Através de uma abrangente revisão de literatura, encontrou-se apenas dois trabalhos sobre o assunto em que Crestana et al. (1993) e Giuliano e Crestana (1996) utilizaram o programa LEACHP para confrontar valores observados e preditos apenas para alguns parâmetros hidrológicos.

2.4 Aldicarbe no solo

O inseticida, nematicida e acaricida aldicarbe é conhecido mundialmente através de seu nome comercial Temik®. No Brasil este produto é comercializado apre-

sentando formulações contendo 15% de ingrediente ativo sendo indicado para utilização em várias culturas de importância econômica como café, batata, citros e algodão.

Após incorporação do produto no solo e liberação de aldicarbe dos grânulos, inicia-se o processo de transformação, o qual ocorre em condições favoráveis de umidade. Como primeira etapa, tem-se a oxidação de aldicarbe em sulfóxido de aldicarbe sendo esta relativamente rápida. Posteriormente, o sulfóxido de aldicarbe é oxidado para sulfona de aldicarbe sendo este processo relativamente lento (Bromilow et al. 1980; Bowman, 1988). Um esquema desta transformação é mostrado na Figura 01.

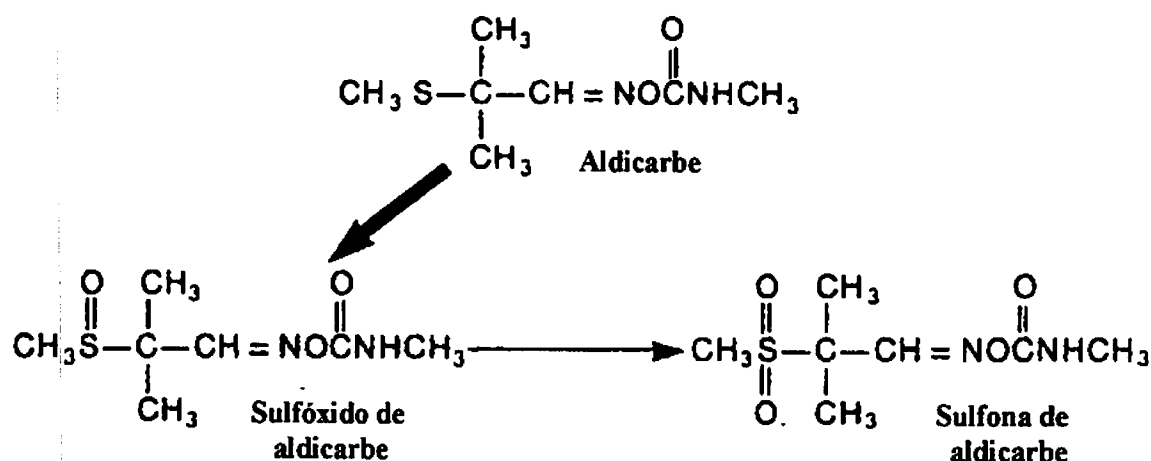


FIGURA 01. Processo de transformação de aldicarbe em seus produtos de oxidação.

É importante ressaltar que tanto o sulfóxido como o sulfona de aldicarbe têm propriedades pesticidas e são tóxicos aos mamíferos. Além disso, estes compostos resultantes da oxidação de aldicarbe apresentam-se mais polares que o composto original e, conseqüentemente, maior potencial de lixiviação (Leistra, Smelt e Lexmond, 1976). Tanto o aldicarbe como seus produtos de oxidação são passíveis

de sofrer hidrólise nos solos, formando compostos não carbamatos (oximas, nitrilas etc) que são pouco ou nada tóxicos, caracterizando processos de degradação.

Piffer (1989) estudou o movimento e a degradação de aldicarbe e sulfona de aldicarbe em dois diferentes solos na região de Lavras, MG. Os resultados obtidos revelaram uma meia-vida de degradação de aldicarbe em compostos não carbamatos (oximas, nitrilas etc) em torno de 18 dias para os dois solos estudados. Com relação à lixiviação, os resultados confirmaram o alto potencial de lixiviação dos dois compostos estudados. A falta de repetições e o não conhecimento das constantes das reações envolvidas nos diversos passos da transformação de aldicarbe impossibilitaram a comparação dos resultados observados com os valores preditos por modelos matemáticos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Obtenção de sulfona de aldicarbe

Para obtenção de sulfona de aldicarbe utilizou-se 30 gramas do produto Temik 150[®] (150 gramas de aldicarbe / kg), o qual foi dissolvido em 100 ml de acetona. Para eliminação do material inerte juntamente com os agentes de coesão e fluidez, realizou-se sucessivas filtrações com auxílio de algodão e, posteriormente, com sulfato de sódio anidro. Para garantir uma solução estoque livre de qualquer material inerte e agentes de coesão e fluidez após a filtração, adicionou-se água destilada à solução cetônica, de forma lenta e gradual, até se obter a cristalização do aldicarbe. A seguir, os cristais foram separados com auxílio de papel filtro e redissolvidos em 100 ml de acetona. A oxidação do aldicarbe a sulfona de aldicarbe foi realizada através da adição de 10 ml de ácido peracético 40%. Para confirmação da oxidação total de aldicarbe em sulfona de aldicarbe, pares de amostras da solução estoque oxidada foram retirados em tempos diferentes, adicionando-se em cada uma delas 1 ml de ácido peracético 2% em acetato de etila e deixando em repouso por um período de 3 horas. Assim, quantificou-se através de cromatografia gasosa a concentração de sulfona de aldicarbe em ambas as amostras até se conseguir a igualdade de concentração, ou seja, a confirmação da oxidação completa de aldicarbe em sulfona de aldicarbe. Em seguida, determinou-se a concentração de sul-

fona de aldicarbe na solução estoque, a qual foi posteriormente diluída em acetona para ajuste da concentração a 20 mg/ml.

3.2 Aplicação de sulfona de aldicarbe no solo

O experimento foi instalado no dia 16/04/96 em uma cultura de café da cultivar Icatú Vermelho MG 2942, com idade de aproximadamente 4 anos, pertencente a Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (EPAMIG) em Lavras, MG. A área experimental consistiu de 4,00 x 7,10 m, sendo o solo do tipo Latossolo Vermelho Amarelo, o qual foi gradeado, para controle de plantas daninhas, no mês de agosto de 1995. Vinte e três lisímetros de aço inoxidável (50 cm de comprimento, 9 cm de diâmetro interno e 2 mm de espessura) foram introduzidos nas entrelinhas da cultura de café com auxílio de uma marreta, deixando-se 5 cm de sua parte superior acima da superfície do solo, com o objetivo de se garantir que todo o volume de água depositado no lisímetro devido a uma possível precipitação fosse coletado, evitando assim qualquer transbordamento de água para fora do lisímetro. Durante a introdução dos lisímetros observou-se que a compactação do solo no seu interior foi de no máximo 2,2 % da densidade inicial. A distância entre os lisímetros foi de 50 cm, sendo estes distribuídos em duas entrelinhas (uma com 11 e outra com 12 lisímetros). No dia 03/06/96 aplicou-se no centro dos 23 lisímetros 100 mg de sulfona de aldicarbe, ou seja, 5 ml da solução estoque por tubo, o qual foi aplicado utilizando uma pipeta com graduação de 5 ml. É importante ressaltar que dos 23 lisímetros introduzidos no solo, apenas 18 foram utilizados, ou seja, introduziu-se 5 lisímetros a mais para se garantir o número de repetições diante de qualquer problema observado em algum dos lisímetros durante o período experimental.

3.3 Coleta e preparo das amostras

Em cada data de amostragem (7, 15, 22, 30, 37 e 44 dias após a aplicação de sulfona de aldicarbe) realizou-se um sorteio para retirada de três lisímetros. Com auxílio de uma cavadeira manual, o solo ao redor dos lisímetros foi escavado e estes retirados cuidadosamente para não danificar a estrutura do solo. Em seguida, os lisímetros foram levados ao laboratório e com auxílio de uma colher adaptada foram retiradas amostras de 5 em 5 cm. As amostras foram então colocadas em sacos plásticos e armazenadas em “freezer” a temperatura de aproximadamente -15°C .

3.4 Extração, determinação e quantificação de sulfona de aldicarbe

3.4.1 Extração de sulfona de aldicarbe

A metodologia de extração de sulfona de aldicarbe foi baseada no trabalho desenvolvido por Nicholls, Bromilow e Addiscott (1982).

Transferiu-se 100 g da amostra de solo para um erlenmeyer de 500 ml com boca esmerilhada e tampa. Em seguida, adicionou-se 200 ml de acetona sendo os erlenmeyers transferidos para uma mesa agitadora (150 rpm), onde foram submetidos à agitação por uma hora. Após agitação, estes foram deixados em repouso por um período de uma hora para separação das fases distintas. Do líquido sobrenadante retirou-se uma alíquota de 40 ml, a qual foi transferida para um balão volumétrico e, posteriormente, evaporação da acetona no rotavapor. A solução aquosa remanescente foi transferida para um tubo de centrifuga de 20cc com tampa. Através de lavagens do balão volumétrico com pequenos volumes de água destilada (para se ga-

rantir a remoção total dos resíduos) o volume do tubo de centrifuga foi completado para 7,5 ml. Posteriormente, realizou-se a partição líquido-líquido agitando o tubo de centrifuga por 1 minuto com 3 frações sucessivas de 7,5 ml de acetato de etila. Em um balão volumétrico coletou-se as frações de acetato de etila, que foi então evaporado em um rotavapor. Através de três lavagens sucessivas, os resíduos de sulfona de aldicarbe foram transferidos do balão para um tubo graduado com o volume final completado para 4 ml com acetona. Os tubos foram armazenados em um “freezer” para posterior análise.

3.4.2 Determinação e quantificação de sulfona de aldicarbe

Para determinação de sulfona de aldicarbe injetou-se 2 μ l da amostra em um cromatógrafo a gás, modelo CG 370 fabricado pela CG Equipamentos Científicos Ltda, equipado com um Detector Fotométrico de Chama, operando com filtro de 394 nm. Utilizou-se uma coluna de vidro com enchimento de SP 1000 (5%) em Supelcoport 100/120. A taxa de fluxo do gás de arraste (nitrogênio) e dos gases auxiliares, hidrogênio e ar sintético, foi de 50 ml/min, 171 ml/min e 240 ml/min respectivamente. As temperaturas de trabalho da coluna, do vaporizador e do detector foram de 228°C, 222°C e 242°C respectivamente. As injeções foram feitas com auxílio de uma microseringa com capacidade para 10 μ l.

A quantificação de sulfona de aldicarbe foi realizada através da comparação das alturas dos picos nas amostras com a curva de calibração, a qual foi obtida injetando-se 2 μ l das soluções padrão que continham concentrações variando de 2,5 a 20 ng. O padrão analítico utilizado foi obtido junto a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) com especificação de pureza acima de 99%.

3.5 Testes de recuperação de sulfona de aldicarbe em amostras de solo

Com intuito de se conhecer a porcentagem de recuperação de sulfona de aldicarbe no solo estudado, 3 amostras foram fortificadas através da adição de 0,2 mg do composto em 100 g de solo úmido. Após a fortificação, as amostras foram homogeneizadas. A extração, determinação e quantificação de sulfona de aldicarbe foram feitas conforme descritas nos itens 3.4.1 e 3.4.2.

3.6 Teste de confirmação de sulfona de aldicarbe

A presença de nitrilo de sulfona de aldicarbe nos extratos interfere na análise de sulfona de aldicarbe por cromatografia a gás, segundo Knaak et al. (1966), citado por Bromilow e Lord (1976). Com o objetivo de se comprovar somente a presença de sulfona de aldicarbe nos extratos, uma amostra correspondente a cada data de amostragem foi submetida à análise por cromatografia de camada delgada, seguindo metodologia proposta por Piffer (1989). Nesse caso, após a análise da amostra final por cromatografia gasosa, essa foi transferida para um balão volumétrico e, com a utilização do rotavapor, evaporou-se totalmente a acetona. Os resíduos foram transferidos para as placas de cromatografia com auxílio de uma pipeta de Pasteur usando 3 lavagens sucessivas do balão volumétrico com 0,2 ml de acetona. As placas de cromatografia possuíam 20 x 5 cm, sendo constituídas de uma camada de 0,5 mm de sílica-gel 60 GF₂₅₄ (gel fluorescente). Após a transferência dos resíduos para uma linha próxima à base da placa, esta foi colocada em uma cuba de vidro contendo uma solução eluente composta de éter etílico e acetona na proporção de 4:1. Como sulfona de aldicarbe não é visível sob luz ultravioleta, utilizou-se o composto oxamyl

para identificação. O oxamyl apresenta um fator de retenção bem próximo ao de sulfona de aldicarbe e é visível sob luz ultravioleta.

Após eluição dos resíduos, retirou-se 3 bandas de sílica correspondentes à parte inferior, à região do oxamyl ($\pm 1,5$ cm) e à parte superior da placa. Assim, através de cromatografia gasosa, quantificou-se a presença de compostos extraídos em cada banda de sílica.

3.7 Determinação da umidade do solo

O grau de umidade das amostras de solo foi determinado por gravimetria. De cada amostra retirou-se 50 g de solo, que foram colocadas em um becker previamente tarado e levadas para a estufa, onde permaneceram por 24 horas a uma temperatura de 105°C. Após as 24 horas, o becker contendo o solo seco foi pesado em uma balança de semi-precisão para se calcular a quantidade de água presente na amostra através da diferença de peso.

3.8 Determinação da retenção de água no solo

A retenção de água no solo foi avaliada em extratores de placa porosa, conforme metodologia proposta por Richards e Fireman (1943) em amostras do solo correspondentes a intervalos de 5 cm, até a profundidade de 45 cm.

3.9 Determinação do teor de matéria orgânica

A determinação do teor de matéria orgânica foi feita através do método proposto por Quaggio e Rajj (1979).

3.10 Determinação da densidade do solo

Para o cálculo da densidade do solo, à medida em que as amostras foram submetidas à extração de sulfona de aldicarbe nos diferentes intervalos de 5 cm, determinou-se o peso total das amostras de solo seco. Posteriormente, este valor foi dividido por $318,08 \text{ cm}^3$, que corresponde ao volume ocupado pelo solo no interior dos lisímetros nos intervalos de 5 cm.

3.11 Dados climatológicos

Os dados climatológicos, relativos a temperaturas máxima e mínima do ar, foram obtidos junto a Estação Agroclimática da Universidade Federal de Lavras (UFLA), a qual se situa a cerca de 2000 m da área experimental. Os dados de temperaturas máxima e mínima do ar, durante o período experimental, são mostrados na Tabela A1. Instalou-se um pluviômetro dentro da área experimental com o objetivo de se garantir uma medição mais precisa da precipitação. Durante o período experimental ocorreu apenas uma precipitação no dia 28/06, com um total de 16,4 mm. A quantidade de água evaporada do solo foi obtida através do cálculo do balanço hídrico.

É importante salientar que durante o período compreendido entre a instalação dos lisímetros no campo e a aplicação de sulfona de aldicarbe houve um total de precipitação igual a 128,10 mm, permitindo uma melhor acomodação do solo no interior dos lisímetros.

3.12 Simulação de chuva

Com o objetivo de se garantir uma quantidade de água suficiente para percolar nos 45 cm de solo, simulações de chuva foram realizadas. Utilizou-se recipientes plásticos cilíndricos contendo furos na sua parte inferior, os quais eram encaixados na parte superior dos lisímetros. Os furos nos recipientes plásticos permitiam a saída de pequenas gotas de água. No interior de cada lisímetro colocou-se um pedaço circular (7 cm de diâmetro) de fibra sintética (Bidim[®]) para permitir uma distribuição homogênea da água na superfície do solo. As datas em que se realizaram as simulações de chuva e as quantidades de água aplicada são mostradas na Tabela 01.

TABELA 01. Datas de simulação de chuva e quantidade de água aplicada nos lisímetros. Lavras, MG, 1997.

Datas	Quantidade de água aplicada (mm)
04/06/96	50
12/06/96	25
19/06/96	25
26/06/96	25
03/07/96	25
05/07/96	25
10/07/96	25
12/07/96	25

3.13 Obtenção dos dados de entrada para utilização dos modelos CALF e PESTLA

Os dados de entrada necessários para utilização dos modelos CALF e PESTLA foram obtidos, em sua maioria, experimentalmente e, quando não disponíveis, estes foram compilados da literatura ou utilizados conforme valores sugeridos pelos próprios autores dos modelos matemáticos testados.

Para utilização do modelo CALF é necessário se conhecer a umidade na capacidade de campo (em % de peso), a umidade do solo (em % de peso) a uma pressão de 2 atmosferas, a meia-vida do pesticida (em dias) a uma dada temperatura e umidade, o coeficiente de adsorção K_d (ml/g), a solubilidade do pesticida em água (mg/l), a umidade inicial do solo (em % de peso), a densidade do solo (g/cm^3), latitude (graus) e altitude (m) do local, precipitação pluviométrica diária (mm) e temperaturas diárias mínima e máxima do ar ($^{\circ}\text{C}$). Na estimativa do valor de K_{om} utilizouse a equação (2), proposta por Briggs (1973), enquanto que o K_d foi estimado utilizando a equação (1).

Através da forte evidência da literatura mostrando que a distribuição vertical da concentração de um pesticida no solo através da lixiviação tende a seguir uma curva normal (Smith, Parrish e Brown, 1990; Loague e Green, 1991), os dados observados referentes às datas 7, 15 e 22 dias foram ajustados a esta curva para se estimar a quantidade total de sulfona de aldicarbe presente no solo e, desta forma, a meia-vida nas condições estudadas.

O modelo PESTLA requer, para seu funcionamento, o conhecimento da densidade do solo (kg/dm^3) a diferentes profundidades, a dispersividade (cm), o coeficiente de difusão do pesticida na água (cm^2/dia), o coeficiente de partição do

pesticida entre a fase aquosa e a matéria orgânica do solo (dm^3/kg), porcentagem de matéria orgânica do solo a diferentes profundidades, meia-vida do pesticida nas condições de referência (20°C e umidade do solo a uma pressão de 100 hPa), a influência da umidade na degradação (parâmetro B), da temperatura na degradação (parâmetro γ), precipitação diária (cm), taxa de evaporação potencial diária da água no solo (cm), temperatura média diária do ar ($^\circ\text{C}$), umidade de saturação do solo (cm^3/cm^3), umidade residual do solo (cm^3/cm^3) e condutividade hidráulica saturada (cm/dia). Com relação aos dados relativos à influência da cultura na lixiviação do pesticida, assumiu-se valores nulos, já que não se teve nenhum efeito da cultura (o solo no interior dos lisímetros permaneceu sem o desenvolvimento de plantas) durante todo o período experimental.

3.14 Metodologia para avaliação da qualidade do ajuste entre os dados observados e preditos pelos modelos matemáticos CALF e PESTLA

Na literatura parece existir um consenso de que as avaliações dos modelos matemáticos para descrever a lixiviação de pesticidas nos solos devem ser baseadas em análises qualitativas (análise gráfica) e quantitativas (funções objetivas). Análises gráficas são utilizadas para identificar anomalias entre valores observados e preditos, enquanto as funções objetivas são utilizadas para quantificar estas diferenças. Recentemente, o uso de funções objetivas para avaliação de modelos matemáticos que simulam a lixiviação de pesticidas tem sido cada vez mais frequente (Loague e Green, 1991; Zacharias e Heatwole, 1994).

Para avaliação dos modelos CALF e PESTLA utilizou-se a análise de regressão linear entre os dados observados e preditos e outros três índices propostos por Walker et al. (1996) que foram:

- Coeficiente de massa residual (CMR):

$$CMR = \frac{\sum(P_i - O_i)}{\sum O_i} \quad (7)$$

onde P_i corresponde ao valor predito pelo modelo matemático da concentração do pesticida na profundidade i e O_i corresponde ao valor observado da concentração do pesticida na profundidade i . Este índice compara os níveis de resíduos sem levar em consideração a sua distribuição no solo. Um valor de CMR próximo de zero significa uma boa estimativa da quantidade média do pesticida remanescente no perfil do solo estudado.

- Coeficiente de forma (CF):

$$CF = \frac{\sum(O_i - \bar{O})^2}{\sum(P_i - \bar{P})^2} \quad (8)$$

onde \bar{O} e \bar{P} representam as médias dos valores observados e preditos da concentração do pesticida, respectivamente. Valores de CF próximos a 1,0 significa uma semelhança na forma das curvas, mas não necessariamente uma semelhança com relação à posição no perfil do solo.

- Eficiência da modelagem (EM):

$$EM = 1 - \frac{\sum(O_i - P_i)^2}{\sum(O_i - \bar{O})^2} \quad (9)$$

onde este índice mostra o ajuste total entre os dados observados e preditos. Valores de EM próximos a 1,0 significam um ajuste perfeito entre os dados observados e preditos, enquanto que valores menores que zero mostram uma predição inadequada sendo preferível utilizar a média dos valores observados como estimativa.

Com relação à análise de regressão, um perfeito ajuste entre os dados observados e preditos espera-se um coeficiente angular igual a 1,0, um intercepto igual a zero e um coeficiente de determinação (R^2) igual a 1,0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Recuperação de sulfona de aldicarbe nas amostras de solo

Os resultados dos testes de recuperação de sulfona de aldicarbe são apresentados na Tabela 02.

TABELA 02. Porcentagem de recuperação de sulfona de aldicarbe em amostras de solo. Lavras, MG, 1997.

Repetição	% de recuperação
1	91,6
2	88,8
3	91,6
Média	90,7 ± 1,62¹

¹Desvio padrão

Esses resultados mostram que a recuperação de sulfona de aldicarbe no solo em estudo foi de 90,7 ± 1,62%, indicando que a metodologia desenvolvida por Nicholls, Bromilow e Addiscott (1982) e empregada no presente estudo foi eficiente. Piffer (1989) utilizando uma metodologia semelhante para extração de sulfona de aldicarbe em amostras de solo encontrou uma porcentagem média de recuperação igual a 95%.

Os resultados da concentração de sulfona de aldicarbe em amostras provenientes do campo foram divididos por 0,907 para compensar a eficiência do método

de extração. Diante da metodologia empregada obteve-se um limite mínimo para detecção de sulfona de aldicarbe igual a 0,55 µg/g de solo.

4.2 Características físicas e químicas do solo

A Tabela 03 mostra os resultados referentes à análise textural e porcentagem de matéria orgânica nas diferentes profundidades do solo em estudo.

Os resultados de granulometria revelaram que o solo estudado se caracteriza por ser um solo argiloso ($42,55 \pm 2,40$ % de argila) além de possuir uma distribuição uniforme das frações texturais até a profundidade de 45 cm. Observou-se ainda uma maior porcentagem de matéria orgânica nos primeiros 10 cm do solo.

Os dados de retenção de água no solo a diferentes pressões são mostrados na Tabela 04.

TABELA 03. Porcentagem de areia, silte, argila e matéria orgânica (% M.O.) nas diferentes profundidades do solo em estudo. Lavras, MG, 1997.

Profundidade (cm)	% de areia	% de silte	% de argila	% de M.O.
0 - 5	46	17	37	3,1
5 - 10	44	15	41	2,5
10-15	44	13	43	2,1
15-20	44	13	43	2,0
20-25	42	15	43	1,8
25-30	44	13	43	1,6
30-35	42	15	43	1,5
35-40	44	11	45	1,4
40-45	42	13	45	1,4
Média	$43,55 \pm 1,33^1$	$13,88 \pm 1,76$	$42,55 \pm 2,40$	$1,93 \pm 0,57$

¹Desvio padrão

TABELA 04. Dados de retenção de água no solo em estudo (kg de água / kg de solo) a diferentes pressões. Lavras, MG, 1997.

Prof. (cm)	Pressões (atm)				
	15	2	0,33	0,10	0,06
0-5	12,12	17,55	21,44	21,71	33,97
5-10	14,83	18,75	22,55	23,01	33,48
10-15	15,72	18,88	21,90	23,38	33,45
15-20	15,47	18,49	21,78	22,09	31,19
20-25	15,33	17,95	20,46	21,85	30,17
25-30	15,01	17,23	19,27	20,32	29,61
30-35	15,01	17,66	17,72	20,41	29,10
35-40	14,90	17,62	20,32	18,17	28,28
40-45	14,63	17,64	15,84	20,02	29,15
Média	14,78 ± 1,05¹	17,97 ± 0,59	20,14 ± 2,19	21,22 ± 1,64	30,93 ± 2,18

¹Desvio padrão

4.3 Lixiviação de sulfona de aldicarbe

As concentrações de sulfona de aldicarbe nas diferentes profundidades e datas de amostragem são apresentadas nas Figuras 02, 03 e 04 e nas Tabelas 2A, 3A, 4A, 5A, 6A e 7A. Aos 7 dias após a aplicação de sulfona de aldicarbe e com uma lâmina de água aplicada igual a 50 mm observou-se uma intensa lixiviação do composto, embora a maior parte deste ainda se concentrava nos primeiros 5 cm do solo. Esta alta lixiviação inicial de sulfona de aldicarbe se deve tanto pelo baixo coeficiente de adsorção do composto (alta afinidade pela água que percola ao longo do perfil do solo) como também pela estrutura característica do solo em estudo que resulta em um maior número de macroporos e, conseqüentemente, uma maior permeabilidade. Oliveira, Jacomine e Camargo (1992) citam que o Latossolo Vermelho Amarelo se caracteriza por ser um solo poroso com uma alta taxa de infiltração.

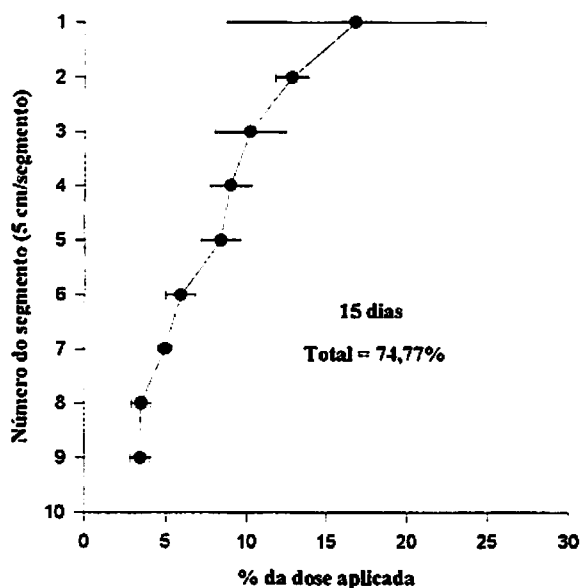
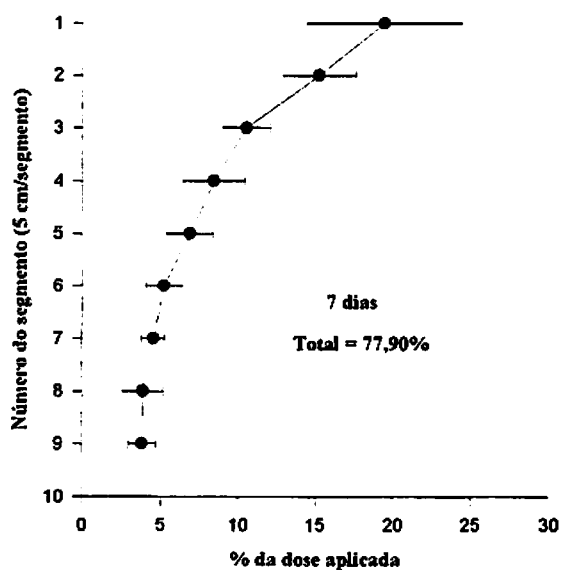


FIGURA 02. Quantidades de sulfona de aldicarbe encontradas a diferentes profundidades no Latossolo Vermelho Amarelo após 7 e 15 dias da aplicação do produto. Lavras, MG, 1997. (Barras de erro representam o desvio padrão dos dados)

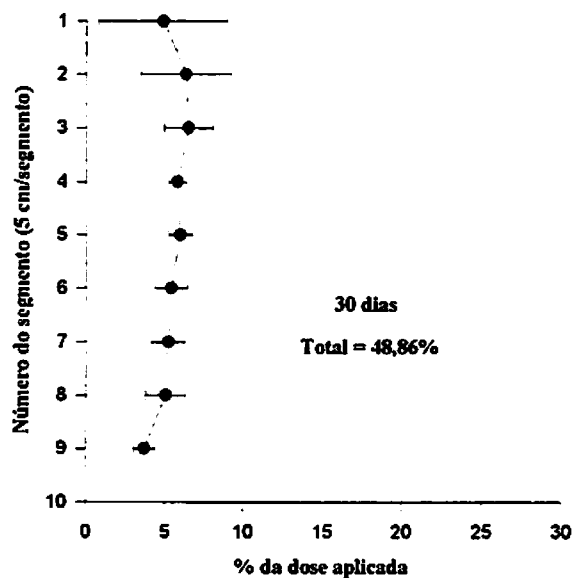
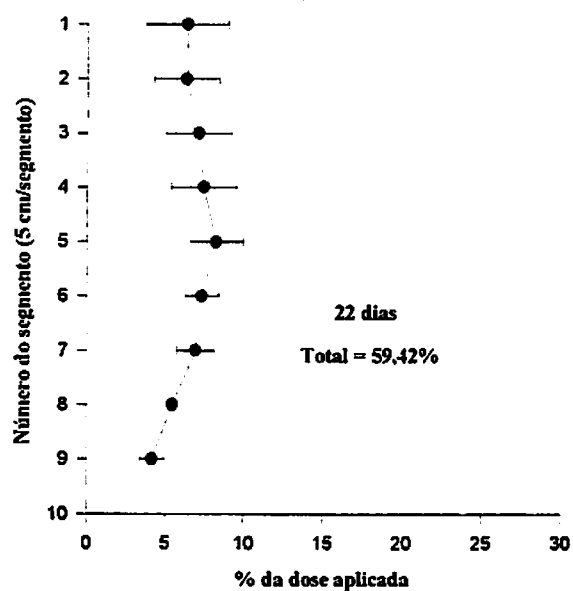


FIGURA 03. Quantidades de sulfona de aldicarbe encontradas a diferentes profundidades no Latossolo Vermelho Amarelo após 22 e 30 dias da aplicação do produto. Lavras, MG, 1997. (Barras de erro representam o desvio padrão dos dados)

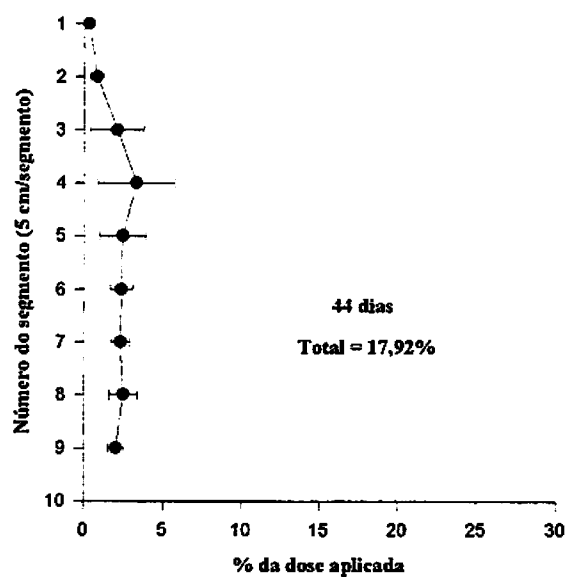
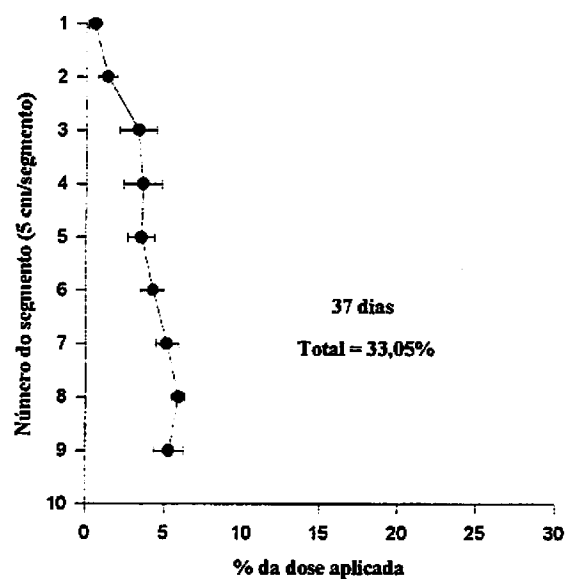


FIGURA 04. Quantidades de sulfona de aldicarbe encontradas a diferentes profundidades no Latossolo Vermelho Amarelo após 37 e 44 dias da aplicação do produto. Lavras, MG, 1997. (Barras de erro representam o desvio padrão dos dados).

Aos 15 dias da aplicação de sulfona de aldicarbe, observou-se ainda uma maior concentração do produto nos primeiros 5 cm do solo embora um pequeno aumento da lixiviação foi detectado, o qual acarretou em uma diminuição da concentração de sulfona de aldicarbe na superfície do solo e um aumento na concentração no intervalo de 20 a 30 cm de profundidade.

Já aos 22 dias, observou-se uma maior concentração do produto entre os 20-30 cm de profundidade, sendo que a significativa diminuição do composto nos primeiros 15 cm é atribuída à lixiviação e à degradação mais intensa desse na superfície, como consequência de uma maior atividade microbiana e maiores temperaturas (Lightfoot et al. 1987).

Aos 30 dias observou-se uma distribuição quase uniforme do produto ao longo do perfil do solo. No entanto, aos 37 dias a maior parte do produto se concentrava abaixo dos 35 cm. Esta alta lixiviação do produto entre os 30 e 37 dias se deve, em parte, ao aumento da lâmina acumulativa de água aplicada.

Na última data de amostragem (44 dias) observou-se quantidades pequenas (menores que 3,5% da dose aplicada) de sulfona de aldicarbe nas diferentes profundidades estudadas. Esta pequena quantidade do produto encontrada se deve ao fato de que grande parte deste já haver lixiviado para profundidades inferiores à 45 cm além da contínua degradação do produto.

As amostras submetidas ao teste de confirmação de sulfona de aldicarbe revelaram apenas a presença deste composto, ou seja, não havia a presença de outro composto interferindo na quantificação de sulfona de aldicarbe.

Os resultados mostrados anteriormente com relação à lixiviação de sulfona de aldicarbe diferem dos resultados encontrados por Piffer e Rigitano (1991), que estudaram a lixiviação deste composto em um Latossolo Roxo e em um Podzólico Vermelho Amarelo na região de Lavras, MG. Os autores observaram maiores

concentrações de sulfona de aldicarbe nos primeiros 5 cm até os 42 dias após a aplicação do produto, o que não foi observado no presente estudo. Essas diferenças são atribuídas à retenção de sulfona de aldicarbe no interior dos grânulos do produto comercial utilizado por Piffer e Rigitano (1991), ao passo que neste trabalho o produto foi aplicado dissolvido em acetona, ficando assim prontamente disponível para ser lixiviado. É importante ressaltar que a lâmina de água aplicada nos dois estudos foram semelhantes até os 42 dias.

Nicholls, Bromilow e Addiscott (1982) estudaram a lixiviação de sulfona de aldicarbe em solos argilosos da Inglaterra e observaram, após 31 dias da aplicação do produto dissolvido em acetona e com uma lâmina de água aplicada igual a 71 mm, que a maior parte do composto se concentrava entre 5 e 7,5 cm de profundidade, não havendo sido encontrado resíduos do produto abaixo dos 30 cm. Os resultados encontrados por esses autores divergem dos resultados encontrados neste estudo onde após 30 dias da aplicação do produto uma quantidade considerável do produto já havia lixiviado para profundidades abaixo dos 45 cm. Essas divergências são resultantes não apenas da maior quantidade de água aplicada no presente estudo (141,4 mm após 30 dias da aplicação do produto) mas também devido à estrutura característica do Latossolo Vermelho Amarelo que permite um maior número de macroporos e, conseqüentemente, uma alta permeabilidade resultando assim em uma maior lixiviação.

4.4 Determinação da meia-vida de sulfona de aldicarbe

Os valores observados da concentração de sulfona de aldicarbe ao longo do perfil do solo aos 7, 15 e 22 dias após a aplicação do produto foram ajustados a equações que descrevem uma curva normal, com o objetivo de se estimar a quanti-

dade total remanescente do produto no solo e, conseqüentemente, a meia-vida do produto nas condições estudadas.

Através da Tabela 05 observa-se que todas as regressões entre concentração de sulfona de aldicarbe e profundidade nas diferentes datas de amostragem utilizadas para o cálculo da meia-vida foram estatisticamente significativas ($P < 0,05$). Não foi realizada análise de variância para as datas referentes a 30, 37 e 44 dias, já que os resultados indicaram que uma apreciável quantidade do composto havia sido lixiviada além dos 45 cm de profundidade, onde sua distribuição pode não ter seguido uma curva normal.

A Tabela 06 mostra as equações de regressão obtidas nas diferentes datas de amostragem, bem como os valores de R^2 e as estimativas da concentração total de sulfona de aldicarbe no solo. Os valores de R^2 mostram que as equações utilizadas descrevem razoavelmente bem a concentração do pesticida em função da profundidade. Além dos valores de R^2 , utilizou-se a técnica de análise de resíduos para verificar a qualidade do ajuste (Neter, Wasserman e Kutner, 1990), verificando que 90% dos resíduos padronizados se encontravam dentro do intervalo -1,96 e 1,96.

É importante ressaltar que as estimativas da porcentagem do total remanescente de sulfona de aldicarbe no solo, nas diferentes datas de amostragem, foram obtidas através da soma dos valores observados (0 - 45cm) mais os valores preditos até a profundidade de 500 cm, sendo estes obtidos a partir da integral das equações apresentadas na Tabela 06, as quais representam o ajuste da distribuição do composto no perfil do solo a uma curva normal.

A partir dos dados da porcentagem do total aplicado de sulfona de aldicarbe ainda presente no solo após 7, 15 e 22 dias, obteve-se uma equação de regressão linear entre o logaritmo desta porcentagem com o tempo, em dias, após a aplicação

do produto. Esta regressão é mostrada na Figura 05. Através desta equação de regressão estimou-se um valor de meia-vida para sulfona de aldicarbe, nas condições estudadas, igual a 51 dias.

TABELA 05. Análise de variância com a decomposição dos graus de liberdade de profundidade, para as concentrações de sulfona de aldicarbe aos 7, 15 e 22 dias. Lavras, MG, 1997.

Fonte de variação	GL	QM (7 dias)	QM (15 dias)	GL ¹	QM (22 dias)
Profundidade	(8)	90,5617**	60,0932**	(8)	4,4873
regressão	2	320,3330**	222,0694**	3	10,7250**
desvio	7	11,9776	1,7110	6	0,6189
Erro	18	4,7971	8,4707	18	2,9154
CV (%)		25,31	35,03		25,86

¹Graus de liberdade referentes à análise para os 22 dias.

**Significativo ao nível de 5%.

TABELA 06. Equações de regressão entre concentração de sulfona de aldicarbe e profundidade após 7, 15 e 22 dias da aplicação do produto, valores de R² e estimativas da porcentagem do total aplicado. Lavras, MG, 1997.

Dias	Equação	R ²	% do total aplicado
7	$Y = 17,379e^{-0,001326X^2}$	88,43%	79,63
15	$Y = 14,775e^{-0,000964X^2}$	92,39%	78,83
22	$Y = 7,849e^{-0,5((X-21,9983)/21,63153)^2}$	89,65%	71,45

Na literatura, valores de meia-vida de sulfona de aldicarbe em condições de campo são bastante variáveis. Bromilow et al. (1980) e Smelt et al. (1978) relatam valores de meia-vida de sulfona de aldicarbe para temperaturas do solo em torno de 15°C igual a 60 e 154 dias, respectivamente.

Já Piffer (1989) encontrou valores de meia-vida de sulfona de aldicarbe igual a 18 dias para dois solos da região de Lavras, MG. O valor de meia-vida encontrado no presente estudo diverge do valor encontrado por Piffer (1989) devido, principalmente, à época do ano em que foram realizados os estudos. O presente estudo foi realizado nos meses de junho e julho enquanto o trabalho de Piffer (1989) foi realizado nos meses de novembro a março. Assim, devido a taxas de degradação menores nos meses de junho e julho em virtude de temperaturas inferiores quando comparadas ao período de novembro a março, o valor de meia-vida de sulfona de aldicarbe encontrado neste trabalho foi superior ao encontrado por Piffer (1989).

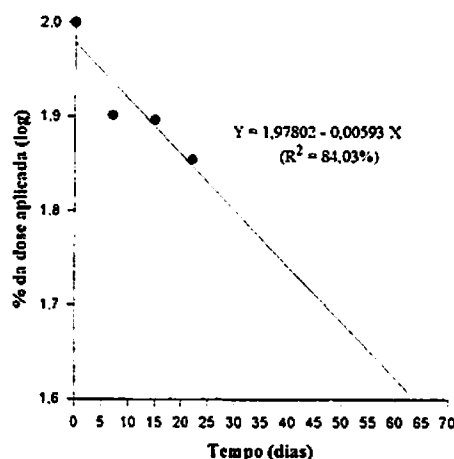


FIGURA 05. Regressão linear mostrando a variação da quantidade de sulfona de aldicarbe nas colunas do Latossolo Vermelho Amarelo, em diferentes datas após a aplicação do produto. Lavras, MG, 1997.

4.5 Simulação da lixiviação de sulfona de aldicarbe

4.5.1 Modelo CALF

Os dados de entrada utilizados pelo modelo CALF para simulação da lixiviação de sulfona de aldicarbe são apresentados na Tabela 07.

Os valores médios de umidade do solo na capacidade de campo e a uma pressão de 2 atm foram obtidos através da Tabela 04. Optou-se por valores médios devido à distribuição uniforme das frações texturais até a profundidade estudada (Tabela 03).

TABELA 07. Dados de entrada utilizados pelo modelo CALF para simulação da lixiviação de sulfona de aldicarbe nas condições de solo e clima estudadas.

PARÂMETROS	VALORES
Umidade na capacidade de campo (% de peso)	21,65
Umidade do solo a 2 atm (% de peso)	12,58
Umidade inicial do solo (% de peso)	17,39
K_d (ml/g)	0,04
Solubilidade em água (mg/l)	6000
Densidade do solo (g/cm^3)	1,24
Altitude (m)	910
Latitude (graus)	21
Meia-vida (dias)	51
Constante A	1104
Constante B	- 0,85
Energia de ativação de sulfona de aldicarbe (cal/mol)	17157
Temperatura padrão ($^{\circ}C$)	18,60

Os valores médios de retenção de água foram multiplicados por 0,7 já que a determinação da retenção de água no solo é realizada através de amostras de solo deformadas, não levando em consideração a estrutura característica do solo. Assim, valores da capacidade de retenção de água no solo em condições de campo representam, aproximadamente, 70% dos valores obtidos em laboratório.¹

O valor de K_d para a profundidade de 0-5 cm foi obtido através das equações (01) e (02) utilizando um valor de $\log K_{ow}$ igual a -0,57 (Briggs, 1981) e a porcentagem de matéria orgânica igual a 1,9. No entanto, devido à diminuição do percentual de carbono orgânico ao longo do perfil do solo, o valor inicial de K_d (superfície do solo) foi diminuído em 27% para o intervalo de 5-15 cm, em 37,5% para o intervalo de 15-25 cm e em 52,5% para o intervalo de 25-45 cm.

As constantes “A” e “B” se referem, respectivamente, ao intercepto e ao coeficiente angular de um modelo linear que mostra a influência da umidade na degradação do pesticida. Para determinação dessas constantes é necessária a realização de um experimento em condições de laboratório, onde se varia a umidade e mantém-se constante a temperatura. Como Wagenet e Rao (1990) mostraram que valores de meia-vida em condições de campo são divergentes de valores obtidos em condições de laboratório, calculou-se a constante “A” com base no valor de meia-vida determinada no item 4.4. A constante “A” foi obtida através da multiplicação do valor de meia-vida pelo grau de umidade médio do solo durante o período experimental, conforme recomendação estabelecida por Nicholls, Walker e Baker (1982). Como o valor da umidade do solo durante o período experimental esteve bem próximo da capacidade de campo, o valor assumido do grau de umidade médio do solo foi igual a 21,65%.

¹ FERREIRA, M. M. Comunicação Pessoal. 1997. (Depto. de Ciências do Solo da UFLA, CP 37. 37200-000 - Lavras, MG, Brasil).

Já para a constante “B”, Nicholls, Walker e Baker (1982) sugerem que seja utilizado um valor igual a -1,0. No entanto, nas condições estudadas, verificou-se que as simulações em que este valor sugerido foi utilizado, houve uma superestimativa da meia-vida do pesticida. Sendo assim, a constante “B” foi alterada para -0,85, onde se conseguiu um valor de meia-vida igual a 51 dias. A justificativa para alteração do valor da constante “B” se deve, a princípio, a uma estimativa da temperatura do solo realizada pelo modelo CALF não condizente com a observada.

A temperatura padrão estimada (18,6°C) se refere à temperatura do solo em que foi determinado o valor de meia-vida do pesticida, sendo neste caso representada pelo valor médio da temperatura do solo no intervalo de 0-45 cm durante o período experimental.

4.5.2 Modelo PESTLA

Os dados de entrada utilizados pelo modelo PESTLA para simulação da lixiviação de sulfona de aldicarbe são apresentados na Tabela 08.

O valor utilizado do coeficiente de difusão do pesticida na água (D_0) foi baseado na citação de Boesten (1993) onde o autor relata que compostos com pesos moleculares próximos à 200 possuem D_0 igual a 0,4 cm²/dia. Já o valor da dispersividade foi estimado com base no trabalho de Corrêa (1996) que estudou o movimento de sulfona de aldicarbe em colunas de solo com características físicas semelhantes ao solo do presente estudo.

O coeficiente de partição do pesticida entre a fase aquosa e a matéria orgânica do solo (K_{om}) foi obtido com base nos valores de K_d e porcentagem de matéria orgânica no solo. Da mesma maneira que o modelo CALF permite uma variação do

valor de K_d , o modelo PESTLA também permite que se varie o valor de K_{om} com base na variação da porcentagem de matéria orgânica ao longo do perfil do solo.

TABELA 08. Dados de entrada utilizados pelo modelo PESTLA para simulação da lixiviação de sulfona de aldicarbe nas condições de solo e clima estudadas.

PARÂMETROS	VALORES
Coefficiente de difusão do pesticida na água (cm ² /dia)	0,40
Dispersividade (cm)	5,34
K_{om} (dm ³ /kg)	1,25
Expoente N da equação de Freundlich	1,00
Meia-vida de referência (dias)	38
B	0,70
γ (K ⁻¹)	0,08
Umidade de saturação (cm ³ /cm ³)	0,53
Umidade residual (cm ³ /cm ³)	0,10
Condutividade hidráulica saturada (cm/dia)	400,80
L	0,50
α	0,32
N	1,37

O expoente N da equação de Freundlich (4) foi estipulado igual a 1,0 para que não houvesse diferença entre os dois modelos testados na abordagem da sorção de pesticidas, já que o modelo CALF utiliza uma isoterma linear de sorção.

O valor de meia-vida do pesticida nas condições de referência (20°C e umidade do solo a uma pressão de 100 hPa) foi estimado com base nos trabalhos de Piffer (1989) e Barbosa e Rigitano (1994). Os parâmetros “ γ ” e “B” foram compilados de Boesten (1993) onde este mesmo autor, em trabalhos anteriores,

revisou vários valores destes parâmetros e encontrou um valor médio de “B” igual $0,7 \pm 0,5$ e de “ γ ” igual a $0,08 \pm 0,02 \text{ K}^{-1}$.

Os parâmetros relacionados às características hidráulicas do solo foram obtidos através do ajuste da equação de van Genuchten (1980) aos dados de retenção de água no solo a diferentes pressões, com exceção do valor de condutividade hidráulica saturada que foi compilado do trabalho de Lima (1987).

O programa PESTLA permite que se varie a densidade do solo ao longo do perfil. Para o solo em questão utilizou-se valores de densidade variando de 0,94 a $1,35 \text{ g/cm}^3$. À medida que se aumentava a profundidade do solo, o valor da densidade aproximava de $1,35 \text{ g/cm}^3$.

4.5.3 Resultados da simulação

Os resultados pertinentes à simulação da lixiviação de sulfona de aldicarbe pelos modelos matemáticos CALF e PESTLA são apresentados nas Figuras 06, 07 e 08 e na Tabela 8A. De uma maneira geral, observa-se através dessas figuras que ambos os modelos simularam razoavelmente bem a lixiviação de sulfona de aldicarbe no solo em estudo. No entanto, algumas discrepâncias foram observadas entre os valores preditos e observados, as quais são mencionadas a seguir.

Aos 7 dias, verifica-se que o modelo CALF superestimou a quantidade de sulfona de aldicarbe no intervalo de 0 a 20 cm e subestimou-a no intervalo de 25 a 45 cm. Já o modelo PESTLA, superestimou a concentração do produto no intervalo de 0 a 30 cm e subestimou-a no intervalo de 30 a 45 cm. Ambos os modelos subestimaram a lixiviação do produto, já que a quantidade transportada além dos 45 cm foi superior a aquelas preditas pelos modelos.

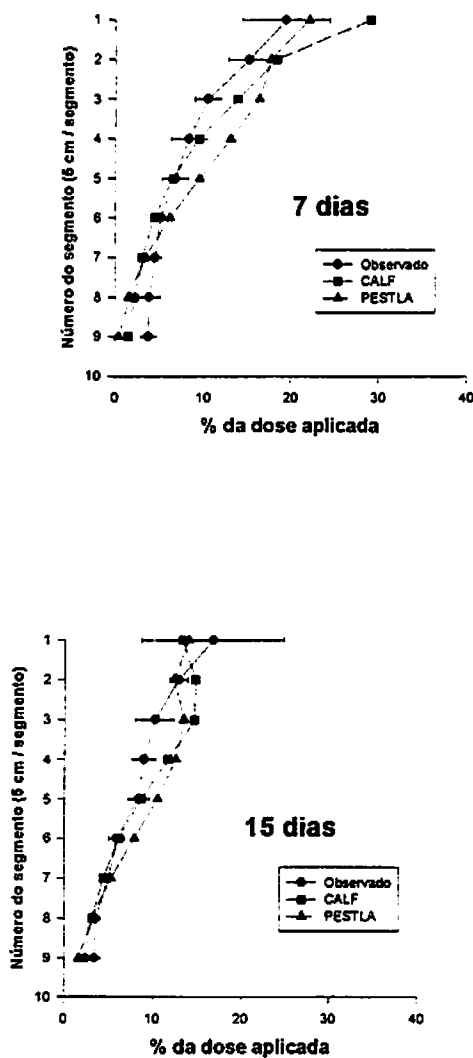


FIGURA 06. Valores observados e preditos da lixiviação de sulfona de aldicarbe pelos modelos CALF (Nicholls, Walker e Baker, 1982) e PESTLA (Boesten e van der Linden, 1991) em um Latossolo Vermelho Amarelo após 7 e 15 dias da aplicação do composto. Lavras, MG, 1997. (Barras de erro representam o desvio padrão dos dados).

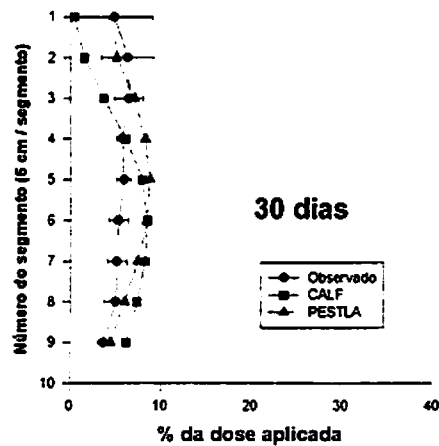
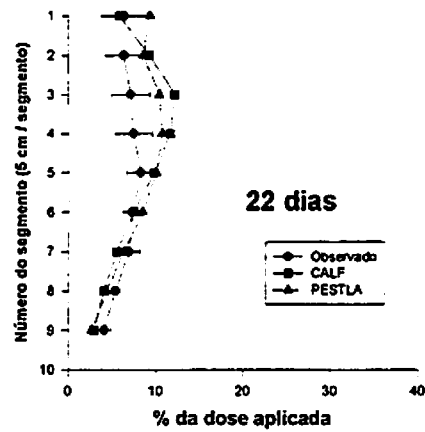


FIGURA 07. Valores observados e preditos da lixiviação de sulfona de aldicarbe pelos modelos CALF (Nicholls, Waker e Baker, 1982) e PESTLA (Boesten e van der Linden, 1991) em um Latossolo Vermelho Amarelo após 22 e 30 dias da aplicação do composto. Lavras, MG, 1997. (Barras de erro representam o desvio padrão dos dados).

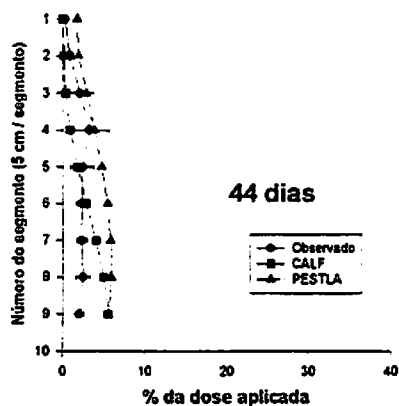
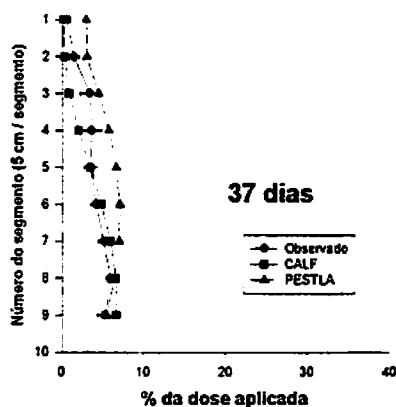


FIGURA 08. Valores observados e preditos da lixiviação de sulfona de aldicarbe pelos modelos CALF (Nicholls, Waker e Baker, 1982) e PESTLA (Boesten e van der Linden, 1991) em um Latossolo Vermelho Amarelo após 37 e 44 dias da aplicação do composto. Lavras, MG, 1997. (Barras de erro representam o desvio padrão dos dados).

Esta subestimativa da lixiviação pode ser explicada devido aos modelos testados considerarem que no processo de adsorção ocorre um equilíbrio instantâneo com relação à concentração do pesticida na fase aquosa e sólida do solo. No entanto, a estrutura característica do solo em estudo favorece uma alta velocidade da água através dos macroporos, não permitindo assim que haja tempo suficiente para que ocorra o equilíbrio da concentração do pesticida na fase aquosa e sólida do solo (Rao e Jessup, 1983). Bilkert e Rao (1985) observaram que valores de K_d menores que o medido através de métodos que consideram um equilíbrio instantâneo da concentração do pesticida na fase aquosa e sólida do solo foram necessários para uma melhor predição da lixiviação de aldicarbe em condições de campo. Com isso, os autores concluíram que nas condições estudadas a adsorção deve ser entendida como um processo de equilíbrio não instantâneo.

Aos 15 dias, o modelo CALF subestimou a concentração de sulfona de aldicarbe no intervalo de 0 a 5 cm e superestimou-a no intervalo de 5 a 20 cm. Semelhantemente, o modelo PESTLA subestimou a concentração do produto no intervalo de 0 a 5 cm e superestimou-a no intervalo de 10 a 30 cm. No entanto, os modelos ainda apresentaram uma tendência à subestimativa da lixiviação abaixo dos 45 cm.

Já aos 22 dias, o modelo CALF estimou uma maior concentração do produto na faixa de 5 a 25 cm enquanto o modelo PESTLA estimou uma maior concentração na faixa de 0 a 30 cm. No entanto, os valores observados mostraram uma maior concentração na faixa de 20 a 30 cm. É importante salientar que as superestimativas das concentrações de sulfona de aldicarbe nas camadas superiores do solo se devem, em parte, às subestimativas da lixiviação nas datas anteriores. Com relação à tendência de estimativa da lixiviação abaixo dos 45 cm, ambos os modelos foram

semelhantes, ou seja, ainda apresentaram uma tendência à subestimativa da lixiviação.

O modelo CALF, aos 30 dias, subestimou a concentração de sulfona de aldicarbe nos intervalos de 0 a 15 cm e superestimou a concentração no intervalo de 20 a 45 cm.

No entanto, o modelo PESTLA superestimou a concentração do composto no intervalo de 15 a 40 cm. Ambos os modelos apresentaram uma tendência à subestimativa da lixiviação de sulfona de aldicarbe além dos 45 cm.

Aos 37 dias, observa-se que o modelo PESTLA superestimou a concentração de sulfona de aldicarbe na faixa de 0 a 35 cm, enquanto que o modelo CALF apresentou uma tendência a superestimar a lixiviação do produto abaixo dos 45 cm de profundidade. No intervalo de 5 a 20 cm, o modelo CALF subestimou a concentração de sulfona de aldicarbe.

Aos 44 dias, o modelo PESTLA superestimou a concentração de sulfona de aldicarbe ao longo de todo o perfil do solo enquanto que o modelo CALF subestimou a concentração do composto no intervalo de 5 a 20 cm e superestimou-a no intervalo de 30 a 45 cm.

4.5.4 Avaliação da qualidade do ajuste entre os resultados observados e preditos pelos modelos CALF e PESTLA

Os valores do coeficiente angular (a), do intercepto (b) e do coeficiente de determinação (R^2), obtidos através da análise de regressão linear entre os dados observados e preditos, são mostrados na Tabela 09. As duas regressões foram estatisticamente significativas ($P < 0,05$).

Através da Tabela 09, observa-se que os coeficientes de determinação foram bastante próximos, indicando assim uma similaridade na qualidade do ajuste entre os dados observados e preditos por ambos os modelos testados. Além desta similaridade, os valores de R^2 confirmaram a razoável simulação da lixiviação de sulfona de aldicarbe, conforme mencionado no item 4.5.3. Utilizou-se também a técnica de análise de resíduos para verificar a qualidade do ajuste entre os dados observados e preditos, verificando que 90% dos resíduos padronizados encontraram-se dentro do intervalo -1,96 a 1,96 (Neter, Wasserman e Kutner, 1990).

Walker et al. (1996) testando a nova versão do modelo CALF (VARLEACH) na simulação da lixiviação de três herbicidas observaram valores de R^2 variando de 29,2 a 84,2 %.

A Tabela 10 mostra os valores do coeficiente de massa residual (CMR), do coeficiente de forma (CF) e da eficiência de modelagem (EM) derivados da avaliação da qualidade do ajuste dos dados preditos pelos modelos CALF e PESTLA durante todo o período experimental.

TABELA 09. Valores do coeficiente angular (a), do intercepto (b) e do coeficiente de determinação (R^2), obtidos através da regressão linear entre os dados observados e preditos da lixiviação de sulfona de aldicarbe. Lavras, MG, 1997.

Modelo	n*	a	b	R^2
CALF	54	1,2594 ± 0,2006**	-1,2340 ± 1,3845	75,33 %
PESTLA	54	1,001 ± 0,1529	1,5286 ± 1,0531	76,95 %

*Número de pares de dados utilizados na regressão.

**Erro de estimação com coeficiente de confiança de 95 %.

TABELA 10. Valores do coeficiente de massa residual (CMR), do coeficiente de forma (CF) e da eficiência de modelagem (EM) para os modelos CALF e PESTLA em todas as datas de amostragem. Lavras, MG, 1997.

Dias	CALF			PESTLA		
	CMR	CF	EM	CMR	CF	EM
07	0,139	0,358	0,474	0,163	0,506	0,599
15	0,053	0,794	0,718	0,078	0,911	0,727
22	0,156	0,140	-3,887	0,192	0,193	-2,497
30	0,028	0,080	-20,110	0,240	0,255	-4,579
37	-0,077	0,424	0,447	0,473	1,188	-0,389
44	0,145	0,177	-3,832	1,110	0,287	-7,499
Todas	0,020	0,479	0,475	0,247	0,760	0,597

Com base na Tabela 10 observa-se a grande variabilidade existente entre os modelos testados e datas de amostragem com relação ao ajuste entre os dados observados e preditos.

Para o modelo PESTLA verifica-se que com o decorrer do tempo, os valores de CMR afastaram de zero, indicando assim uma tendência a estimativas menos confiáveis dos níveis de resíduos médios de sulfona de aldicarbe no perfil do solo. Com relação ao modelo CALF, os valores de CMR em todas as datas de amostragem foram inferiores aos valores do modelo PESTLA, confirmando assim a superioridade deste modelo em predizer a quantidade remanescente média de sulfona de aldicarbe no perfil do solo estudado. Esses resultados encontrados são semelhantes aos resultados observados por Walker et al. (1996), onde verificou-se que o modelo CALF em sua nova versão (VARLEACH) mostrou-se mais confiável, quando comparado aos modelos PRZM2 e LEACHP, com relação à predição da

quantidade remanescente média dos herbicidas alachlor, atrazina e metribuzin em um solo da Inglaterra.

Os valores de CF mostram que o modelo PESTLA foi superior ao modelo CALF em todas as datas de amostragem com relação à semelhança na forma das curvas de valores observados e preditos da lixiviação de sulfona de aldicarbe, não indicando necessariamente a mesma posição no perfil do solo. Isto sugere que o modelo PESTLA foi superior ao modelo CALF com relação à predição da distribuição de sulfona de aldicarbe ao longo do perfil do solo.

Com relação aos valores de EM, verifica-se que houve um aumento da eficiência da modelagem para ambos os modelos quando se compara os valores obtidos aos 7 e 15 dias. Isto pode ser observado também através da Figura 06. Um outro ponto importante se refere à similaridade dos dois modelos com relação à eficiência da modelagem para os 15 dias. Os valores de EM para todas as datas de amostragem confirmam a pequena superioridade do modelo PESTLA na simulação da lixiviação de sulfona de aldicarbe, conforme mostrado anteriormente através dos valores de R^2 . No entanto, os valores negativos de EM para as últimas 4 datas de amostragem, com exceção dos 37 dias para o modelo CALF, mostram que as estimativas geradas pelos modelos nestas datas são menos confiáveis do que se usar simplesmente a média dos valores observados.

4.5.5 Considerações finais

Os modelos matemáticos testados se mostraram bastante promissores com relação a sua utilização na previsão de possíveis casos de contaminação de lençóis freáticos. No entanto, pequenas modificações terão de ser feitas nesses modelos como, por exemplo, a incorporação de submodelos que descrevam o processo de

adsorção dos pesticidas considerando um equilíbrio não instantâneo. Uma segunda utilização desses modelos matemáticos consiste na possibilidade de simulação do efeito do preparo do solo, do intervalo de aplicações dos pesticidas etc, com relação à diminuição ou aumento da lixiviação de pesticidas. Com isso, tais modelos permitirão que tomadas de decisão sejam realizadas sabendo-se de antemão as suas possíveis consequências.

A partir do conhecimento de outros resultados satisfatórios da simulação da lixiviação de pesticidas realizadas pelos modelos CALF, PESTLA e outros, nas diversas condições brasileiras de solo e clima, esses modelos matemáticos poderão ser utilizados como uma ferramenta para amparar os órgãos competentes no que diz respeito ao impacto ambiental e registro de novos pesticidas, a exemplo de outros países.

5 CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados e com base nas variáveis assumidas pelos modelos matemáticos testados, pode-se concluir que:

- o inseticida-nematicida sulfona de aldicarbe apresentou-se como um composto com um alto potencial de lixiviação no solo estudado;
- a meia-vida de sulfona de aldicarbe nas condições estudadas foi de aproximadamente 51 dias;
- de uma maneira geral os modelos CALF e PESTLA simularam razoavelmente bem a lixiviação de sulfona de aldicarbe;
- o modelo CALF foi superior ao modelo PESTLA na predição da quantidade média de sulfona de aldicarbe no perfil do solo nas diferentes datas de amostragem;
- o modelo PESTLA foi superior ao modelo CALF com relação às estimativas da distribuição de sulfona de aldicarbe ao longo do perfil do solo em todas as datas de amostragem, indicando assim sua superioridade em prever contaminação de mananciais hídricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADDISCOTT, T. M. A simple computer model for leaching in structured soils. **The Journal of Soil Science**, Oxford, v.28, n.4, p.554-563, Dec. 1977.
- ADDISCOTT, T. M.; WAGENET, R. J. Concepts of solute leaching in soils: a review of modelling approaches. **The Journal of Soil Science**, Oxford, v.36, n.3, p.411-424, Sept. 1985.
- AHUJA, L. R.; MA, L. Q.; ROJAS, K. W.; BOESTEN, J. J. T. I.; FARAHANI, H. J. A field test of Root Zone Water Quality Model - pesticide and bromide behavior. **Pesticide Science**, Oxford, v.48, n.2, p.101-108, Oct. 1996.
- ANDERSON, R. L.; BARRETT, M. R. Residual phytotoxicity of chlorsulfuron in two soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.14, p.111-114, 1985.
- ANDERSON, R. L.; HUMBURG, N. E. Field duration of chlorsulfuron bioactivity in the Central Great Plains. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.16, p.263-266, 1987.
- BARBOSA, T. M. L.; RIGITANO, R. L. O. Influência da classe e profundidade do solo na degradação do inseticida-nematicida aldicarbe. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.29, n.6, p.955-960, jun. 1994.
- BILKERT, J. N.; RAO, P. S. C. Sorption and leaching of three nonfumigant nematicides in soils. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v.20-B, n.1, p.1-26, 1985.
- BOESTEN, J. J. T. I. **Users manual for version 2.3 of Pestla**. Wageningen: SC-DLO, 1993. 39p.

- BOESTEN, J. J. T. I.; VAN DER LINDEN, A. M. A. Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.20, p.425-435, 1991.
- BOTTONI, P.; FUNARI, E. Criteria for evaluating the impact of pesticides on groundwater quality. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.123/124, p.581-590, 1992.
- BOWMAN, B. T. Mobility and persistence of metolachlor and aldicarb in field lysimeters. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.17, n.4, p.689-694, Oct./Dec. 1988.
- BRIGGS, G. G. A simple relationship between soil adsorption of organic chemicals and their octanol/water partition. In: BRITAIN INSECTICIDE FUNGICIDE CONFERENCE, 7, Brighton, 1973. **Proceedings...** Brighton: BCPC, 1973. p.83-86.
- BRIGGS, G. G. Theoretical and experimental relationships between soil, adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.29, n.5, p.1050-1059, Sept./Oct. 1981.
- BROMILOW, R. H.; BAKER, J. J.; FREEMAN, M. A.; GOROG, K. The degradation of aldicarb and oxamyl in soil. **Pesticide Science**, Oxford, v.11, p.371-378, 1980.
- BROMILOW, R. H.; LORD, K. A. Analysis of sulphur-containing carbamates by formation of derivatives in the gas-liquid chromatograph using trimethyl phenyl ammonium hydroxide. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v.125, p.495-502, 1976.
- BROUWER, W. W. M. Use of simulation models for registration purposes: evaluation of pesticide leaching to groundwater in the Netherlands. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v.29-A, p.1117-1132, 1994.
- BROWN, C. D.; HODGKINSON, R. A.; ROSE, D. A.; SYERS, J. K.; WILCOCKSON, S. J. Movement of pesticides to surface waters from a heavy clay loam. **Pesticide Science**, Oxford, v.43, p.131-140, 1995.

- BUHLER, D. D.; KOSKINEN, W. C.; SCHREIBER, M. M.; GAN, J. Y. Dissipation of alachlor, metolachlor, and atrazine from starch-encapsulated formulations in a sandy loam soil. **Weed Science**, Ithaca, v.42, n.3, p.411-417, July/Sept. 1994.
- CARSEL, R. F.; MULKEY, L. A.; LORBER, M. N.; BASKIN, L. B. The pesticide root zone model (PRZM): a procedure for evaluating pesticide leaching threats to groundwater. **Ecological Modelling**, Amsterdam, v.30, p.46-69, 1985.
- CARSEL, R. F.; NIXON, W. B.; BALLANTINE, L. G. Comparison of pesticide root zone model predictions with observed concentrations for the tobacco pesticide metalaxyl in unsaturated zone soils. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Oxford, v.5, p.345-353, 1986.
- CLEMENTE, R. S.; PRASHER, S. O.; BARRINGTON, S. F. PESTFADE, a new pesticide fate and transport model: model development and verification. **Transactions of the ASAE**, Michigan, v.36, n.2, p.357-367, Mar./Apr. 1993.
- CORRÊA, M. M. **Mobilidade e retenção do inseticida-nematicida sulfona de aldicarbe em colunas de solo de regiões produtoras de batata de Minas Gerais**. Lavras:UFLA, 1996. 76p. (Dissertação - Mestrado em Engenharia Agrícola: Irrigação e Drenagem).
- CRESTANA, S.; GIULIANO, A. D.; VIEIRA, S. R.; LOTUFO, R.; MARTINS, A. L. M.; LUCARELLI, J. R. F.; JORGE, L. A. C. Medida da condutividade hidráulica saturada em campo e simulação do transporte do herbicida atrazina, mod. LEACHMP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DE SOLO, 24, Goiânia, 1993. **Resumos...** Goiânia:SBCS, 1993. v.3, p.305-306.
- DOMAGALSKI, J. L.; DUBROVSKY, N. M. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v.130, p.299-338, 1992.
- FELSOT, A.; DAHM, P. A. Sorption of organophosphorus and carbamates insecticides by soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.27, n.3, p.557-563, May/June 1979.
- FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils - a review. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.25, p.25-45, Jan./Feb. 1996.

- FLURY, M.; FLÜHLER, H.; JURY, W. A.; LEUENBERGER, J. Susceptibility of soils to preferential flow of water. **Water Resources Research**, Washington, v.30, n.7, p.1945-1954, July 1994.
- FLURY, M.; LEUENBERGER, J.; STUDER, B.; FLÜHLER, H. Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy field soils. **Water Resources Research**, Washington, v.31, n.4, p.823-835, Apr. 1995.
- FONG, F. K.; MULKEY, L. A. Solute transport in aggregated media: Aggregate size distribution and mean radii. **Water Resources Research**, Washington, v.26, n.6, p.1291-1303, June 1990.
- FURMIDGE, C. G. L. Formulation and application factors involved in the performance of soil applied pesticides. In: HANCE, R. J. **Soils and crop protection chemical**. Croydon: BCPC, 1984. p.49-64.
- GAYNOR, J. D.; MACTAVISH, D. C.; FINDLAY, W. I. Surface and subsurface transport of atrazine and alachlor from a Brookston clay loam under continuous corn production. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.23, p.240-245, 1992.
- GAYNOR, J. D.; MACTAVISH, D. C.; FINDLAY, W. I. Atrazine and metolachlor loss in surface and subsurface runoff from three tillage treatments in corn. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.24, p.246-256, 1995.
- GHODRATI, M.; JURY, W. A. A field study of the effects of soil structure and irrigation method on preferential flow of pesticides in unsaturated soil. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v.11, p.101-125, 1992.
- GISH, T. J.; ISENSEE, A. R.; NASH, R. G.; HELLING, C. S. Impact of pesticides on shallow groundwater quality. **Transactions of the ASAE**, Michigan, v.34, n.4, p.1745-1753, July/Aug. 1991.
- GISH, T. J.; SHIRMOHAMMADI, A.; WIENHOLD, B. J. Field-scale mobility and persistence of commercial and starch-encapsulated atrazine and alachlor. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.23, p.355-359, 1994.

- GIULIANO, A. D.; CRESTANA, S. Simulation of atrazine fate in two Brazilian soils under lysimeter conditions. In: **WORKSHOP ON PESTICIDES. USES AND ENVIRONMENTAL SAFETY IN LATIN AMERICAN**, 1, São Paulo, 1996. **Abstracts...** São Paulo:IUPAC/SBQ/GARP, 1996. p.94.
- GORING, C. A. I. Control of nitrification by 2-chloro-6-(trichloro-methyl) pyridine. **Soil Science**, Maryland, v.93, n.3, p.211-218, Mar. 1962.
- HALL, J. K.; MURRAY, M. R.; HARTWIG, N. L. Herbicide leaching and distribution in tilled and untilled soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.18, p.439-445, 1989.
- HELLING, C. S.; DRAGUN, J. Soil leaching tests for toxic organic chemicals. In: _____. **Protocols for environmental fate and movement of toxicants**. Washington: AOAC, 1981. p.43-88.
- HUTSON, J. L.; WAGENET, R. J. **LEACHM: Leaching Estimation and Chemistry Model**. A process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Version 3. Ithaca: Cornell University, 1992. p. ir.
- ISENSEE, A.; SADEGHI, A. M. Effects of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil. **Weed Science**, Ithaca, v.42, n.3, p.462-467, July/Sept. 1994.
- ISENSEE, A. R.; NASH, R. G.; HELLING, C. S. Effect of conventional vs. no-tillage on pesticide leaching to shallow groundwater. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.19, p.434-440, 1990.
- JARVIS, N. J. **The MACRO model (Version 3.1)**. technical description and sample simulations. Uppsala: Swedish University of Agricultural Sciences, 1994. 51p. (Reports and Dissertations, 19).
- JARVIS, N. J.; BERGSTRÖM, L. F.; BROWN, C. D. Pesticide leaching models and their use for management purposes. In: ROBERTS, T. R.; KEARNEY, P. C. (eds.). **Environmental behaviour of agrochemicals**. New York: John Wiley, 1995. p.185-220.
- JONES, R. L. **The aldicarb experience: 2**. Results of monitoring and research programs. Triagle Park: Union Carbide Agricultural Products, 1987. 46p.

- JONES, R. L.; BACK, R. C. Monitoring aldicarb residues in Florida soil and water. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Elmsford, v.3, p.9-20, 1984.
- JONES, R. L.; BLACK, G. W.; ESTES, T. L. Comparison of computer predictions with unsaturated zone field data for aldicarb and aldoxycarb. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Elmsford, v.5, p.1027-1037, 1986.
- JONES, R. L.; HORNSBY, A. G.; RAO, P. S. C. Degradation and movement of aldicarb residues in Florida citrus soils. **Pesticide Science**, Oxford, v.23, p.307-325, 1988.
- KARICKHOFF, S. W. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. **Chemosphere**, Oxford, v.10, p.833-846, 1981.
- KLADIVKO, E. J.; VAN SCOYOC, G. E.; MONKE, E. J.; OATES, K. M.; PASK, W. Pesticide and nutrient movement into subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.20, p.264-270, 1991.
- KLEIN, M. Evaluation and comparison of pesticide leaching models for registration purposes. Results of simulations performed with the Pesticide Leaching Model. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v.29-A, n.6, p.1197-1209, 1994.
- KLEIN, M. **PELMO: Pesticide Leaching Model**. Schmallenberg:Fraunhofer Institute, 1995. 103p.
- KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H. H.; BAILEY, G. W.; GREEN, R. E.; SPENCER, W. F. (eds.). **Pesticides in the soil environment: process, impacts, and modeling**. Madison:Soil Science Society of America, 1990. p.51-78.
- LEISTRA, M.; DEKKERS, W. A. Computed leaching of pesticides from soil under field conditions. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v.5, p.491-500, 1976.
- LEISTRA, M.; SMELT, J. H.; LEXMOND, T. M. Conversion and leaching of aldicarb in soil columns. **Pesticide Science**, Oxford, v.7, p.471-482, 1976.

- LEONARD, R. A.; KNISEL, W. G.; STILL, D. A. GLEAMS: groundwater loading effects of agricultural management systems. **Transactions of the ASAE**, Michigan, v.30, n.5, p.1403-1418, Sept./Oct. 1987.
- LIGHTFOOT, E. N.; THORNE, P. S.; JONES, R. L.; HANSEN, J. L.; ROMINE, R. R. Laboratory studies on mechanisms for the degradation of aldicarb, aldicarb sulphoxide and aldicarb sulphone. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Elmsford, v.6, p.377-394, 1987.
- LIMA, L. A. Polietileno, compactação e tratamento químico na redução das perdas de água por infiltração em canais de irrigação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.22, n.11/12, p.1201-1207, nov./dez. 1987.
- LOAGUE, K. M.; GREEN, R. E. Statistical and graphical methods for evaluating solute transport models: overview and application. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v.7, p.51-73, 1991.
- MULLINS, J. A.; CARSEL, R. F.; SCARBROUGH, J. E.; IVERY, A. M. **PRZM-2, A model for predicting pesticide fate in the crop root and unsaturated soil zones: users manual for release 2.0**. Athens:EPA, 1993. n.p.
- NETER, J.; WASSERMAN, W.; KUTNER, M. H. Diagnostics and remedial measures - I. In: _____. **Applied linear statistical models: regression, analysis of variance, and experimental designs**. Boston : Irwin, 1990. p.113-158.
- NICHOLLS, P. H. Simulation of the movement of bentazon in soils using the CALF and PRZM models. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v.29-A, p.1157-1166, 1994.
- NICHOLLS, P. H.; BROMILOW, R. H.; ADDISCOTT, T. M. Measured and simulated behaviour of fluometuron, aldoxycarb and chloride ion in a fallow structured soil. **Pesticide Science**, Oxford, v.13, p.475-483, 1982.
- NICHOLLS, P. H.; HALL, D. G. M. Use of the Pesticide Leaching Model (PLM) to simulate pesticide movement through macroporous soils. In: BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL. **Pesticide movement to water**. Farnham, 1995. p.187-192. (BCPC - Monograph, 62).

- NICHOLLS, P. H.; WALKER, A.; BAKER, R. J. Measurement and simulation of the degradation of atrazine and metribuzin in a fallow soil. **Pesticide Science**, Oxford, v.12, p.484-494, 1982.
- NIELSEN, D. R.; VAN GENUCHTEN, M. Th.; BIGGAR, J. W. Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. **Water Resources Research**, Washington, v.22, n.9, p.89S-108S, Aug. 1986.
- NOFZIGER, D. L.; CHEN, J. S.; HAAN, C. T. Evaluating the chemical movement in layered soil model as a tool for assessing risk of pesticide leaching to groundwater. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v.29-A, p.1133-1155, 1994.
- NOFZIGER, D. L.; HORNSBY, A. G. A micro-computer based management tool for chemical movement in soil. **Applied Agricultural Research**, New York, v.1, p.50-56, 1986.
- OLIVEIRA, J. B. de; JACOMINE, P. K. T.; CAMARGO, M. N. Classes de solo. In: _____. **Classes gerais de solos do Brasil**. Jaboticabal : FUNEP, 1992. p.95-190.
- OU, L. T.; GANCARZ, D. H.; WHEELER, W. B.; RAO, P. S. C.; DAVIDSON, J. M. Influence of soil temperature and soil moisture on degradation and metabolism of carbofuran in soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.11, p.293-298, 1982.
- PARRISH, R. S.; SMITH, C. N.; FONG, F. K. Tests of the pesticide root zone model and the aggregate model for transport and transformation of aldicarb, metolachlor, and bromide. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.21, p.685-697, 1992.
- PENNELL, K. D.; HORNSBY, A. G.; JESSUP, R. E.; RAO, P. S. C. Evaluation of five simulation models for predicting aldicarb and bromide behavior under field conditions. **Water Resources Research**, Washington, v.26, n.11, p.2679-2693, Nov. 1990.
- PIFFER, R. **Movimento e degradação de aldicarbo e sulfona de aldicarbo em dois diferentes solos**. Lavras, ESAL, 1989. 99p. (Dissertação - Mestrado em Fitossanidade: Entomologia).

- PIFFER, R.; RIGITANO, R. L. O. Lixiviação e degradação do inseticida aldicarbe em dois diferentes solos. **Ciência e Prática**, Lavras, v.15, n.4, p.355-363, out./dez. 1991.
- PIVETZ, B.; STEENHUIS, T. S. **Pesticide, nitrate, and tracer loss in agricultural tile lines and to ground water under conventional and conservation tillage**. St. Joseph: ASAE, 1989. n.p. (ASAE - Paper 89-2579).
- QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. van. Comparação de métodos rápidos para a determinação da matéria orgânica em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.3, n.3, p.184-187, Sept./Dec. 1979.
- RAO, P. S. C.; DAVIDSON, J. M. Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models. In: OVERCASH, M. R.; DAVIDSON, J. M. (eds.). **Environmental impact of nonpoint source pollution**. Michigan: AASP, 1980. p.23-67.
- RAO, P. S. C.; GREEN, R. E.; BALASUBRAMANIAN, V.; KANEHIRO, Y. Field study of solute movement in a highly aggregated Oxisol with intermittent flooding: II. Picloram. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.3, p.197-202, 1974.
- RAO, P. S. C.; JESSUP, R. E. Sorption and movement of pesticides and other toxic organic substances in soils. In: NELSON, D. W.; ELRICK, D. E.; TANJI, K. K. (eds.). **Chemical mobility and reactivity in soil systems**. Madison: SSSA, 1983. p.183-201.
- RICHARDS, L. A.; FIREMAN, M. Pressure - plate apparatus for measuring moisture sorption and transmission by soils. **Soil Science**, Baltimore, v.56, p.395-404, 1943.
- RIGITANO, R. L. O.; GOUVÊA, A. V. Contaminação de manancial hídrico com resíduos de inseticidas em Maria da Fé - MG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 15, Caxambú, 1995. **Resumos...** Lavras:SEB/UFLA, 1995. p.485.
- ROTHSCHILD, E. R.; MANSER, R. J.; ANDERSON, M. P. Investigation of aldicarb in groundwater in selected areas in the central sand plains of Wisconsin. **Ground Water**, Worthington, v.4, p.437-445, 1982.

- SHIRMOHAMMADI, A.; KNISEL, W. G. Evaluation of the GLEAMS model for pesticide leaching in Sweden. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v.29-A, n.6, p.1167-1182, 1994.
- SMELT, J. H.; LEISTRA, M.; HOUX, N. W. H.; DEKKER, A. Conversion rates of aldicarb and its oxidation products in soils. III. Aldicarb. **Pesticide Science**, Oxford, v.9, p.293-300, 1978.
- SMITH, C. N.; PARRISH, R. S.; BROWN, D. S. Conducting field studies for testing pesticide leaching models. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v.39, p.3-21, 1990.
- SMITH, W. N.; PRASHIER, S. O.; BARRINGTON, S. F. Evaluation of PRZM and LEACHMP on intact soil columns. **Transactions of the ASAE**, Michigan, v.34, n.6, p.2413-2420, Nov./Dec. 1991.
- STARR, J. L.; GLOTFELTY, D. E. Atrazine and bromide movement through a silt loam soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.19, p.552-558, 1990.
- STEENHUIS, T. S.; STAUBITZ, W.; ANDREINI, M. S. et al. Preferential movement of pesticides and tracers in agricultural soils. **Journal of Irrigation and Drainage Engineering**, New York, v.116, n.1, p.50-66, Jan./Feb. 1990.
- VAN GENUCHTEN, M. Th. A closed - form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.44, n.5, p.892-898, Sept./Oct. 1980.
- WAGENET, R. J.; HUTSON, J. L. Quantifying pesticide behavior in soil. **Annual Review of Phytopatology**, Palo Alto, v.28, p.109-116, Fev. 1990.
- WAGENET, R. J.; RAO, P. S. C. Modeling pesticide fate in soils. In: CHENG, H. H. (ed.). **Pesticide in the soil environment: process, impacts, and modeling**. Madison:SSSA, 1990. p.351-399.
- WALKER, A. Simulation of herbicide persistence in soil: I. Simazine and prometryne. **Pesticide Science**, Oxford, v.7, p.41-49, 1976a.
- WALKER, A. Simulation of herbicide persistence in soil: II. Simazine and linuron in long-term experiments. **Pesticide Science**, Oxford, v.7, p.50-58, 1976b.

- WALKER, A.; WELCH, S. J.; MELACINI, A.; MOON, Y. H. Evaluation of three pesticide leaching models with experimental data for alachlor, atrazine and metribuzin. **Weed Research**, Oxford, v.36, n.1, p.37-47, Feb. 1996.
- ZACHARIAS, S.; HEATWOLE, C. D. Evaluation of GLEAMS and PRZM for predicting pesticide leaching under field conditions. **Transactions of the ASAE**, Michigan, v.37, n.2, p.439-451, Mar./Apr. 1994.
- ZAKI, M. H.; MORAN, D.; HARRIS, D. Pesticides in groundwater: the aldicarb story in Suffolk county, N.Y. **American Journal of Public Health**, New York, v.72, p.1391-1395, 1982.
- ZHANG, H.; HAAN, C. T.; NOFZIGER, D. L. An approach to estimating uncertainties in modeling transport of solutes through soils. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v.12, p.35-50, 1993.

ANEXO

LISTA DE TABELAS (ANEXO)

Tabela		Página
1A	Temperaturas máxima e mínima do ar durante o período de 01/06/96 a 31/07/96 em Lavras, MG.....	79
2A	Concentrações de sulfona de aldicarbe nas diferentes profundidades após 7 dias (10/06/96) da aplicação do produto no Latossolo Vermelho Amarelo. Lavras, MG, 1997.....	81
3A	Concentrações de sulfona de aldicarbe nas diferentes profundidades após 15 dias (18/06/96) da aplicação do produto no Latossolo Vermelho Amarelo. Lavras, MG, 1997.....	82
4A	Concentrações de sulfona de aldicarbe nas diferentes profundidades após 22 dias (25/06/96) da aplicação do produto no Latossolo Vermelho Amarelo. Lavras, MG, 1997.....	83
5A	Concentrações de sulfona de aldicarbe nas diferentes profundidades após 30 dias (02/07/96) da aplicação do produto no Latossolo Vermelho Amarelo. Lavras, MG, 1997.....	84
6A	Concentrações de sulfona de aldicarbe nas diferentes profundidades após 37 dias (09/07/96) da aplicação do produto no Latossolo Vermelho Amarelo. Lavras, MG, 1997.....	85

7A	Concentrações de sulfona de aldicarbe nas diferentes profundidades após 44 dias (16/07/96) da aplicação do produto no Latossolo Vermelho Amarelo. Lavras, MG, 1997.....	86
8A	Valores da concentração de sulfona de aldicarbe preditos pelos modelos CALF (Nicholls, Walker e Baker, 1982) e PESTLA (Boesten e van der Linden, 1991) nas diferentes profundidades e datas de amostragem.....	87

TABELA 1A. Temperaturas máxima e mínima do ar durante o período de 01/06/96 a 31/07/96 em Lavras, MG.

Dia	JUNHO		JULHO	
	Temp. máxima	Temp. mínima	Temp. máxima	Temp. mínima
1	25,1	9,7	21,8	8,6
2	25,0	11,2	22,3	11,3
3	20,3	10,9	25,0	10,1
4	22,3	10,4	25,3	11,3
5	22,9	10,3	25,7	13,6
6	24,1	10,0	25,3	12,8
7	25,2	10,4	25,6	14,2
8	24,5	8,7	26,1	14,4
9	21,6	10,1	26,4	12,5
10	21,5	10,4	26,6	11,6
11	20,9	9,8	24,0	13,1
12	22,9	8,9	21,9	5,5
13	23,5	10,5	24,8	4,3
14	24,9	13,0	25,7	6,3
15	24,9	8,9	25,8	8,7
16	25,5	9,0	23,1	11,6
17	23,2	8,7	25,4	10,9
18	27,7	9,5	26,0	10,9

TABELA 1A, Cont. Temperaturas máxima e mínima do ar durante o período de
01/06/96 a 31/07/96 em Lavras, MG.

Dia	JUNHO		JULHO	
	Temp. máxima	Temp. mínima	Temp. máxima	Temp. mínima
19	28,9	10,6	25,5	10,3
20	24,8	13,1	26,3	7,6
21	24,9	10,7	26,7	10,2
22	26,3	10,7	20,3	8,3
23	26,1	11,1	20,6	7,2
24	25,9	12,6	21,0	5,5
25	26,3	12,1	22,1	5,0
26	27,1	12,9	24,3	6,3
27	25,4	12,1	27,3	8,2
28	20,9	13,6	27,3	11,0
29	15,0	8,0	27,8	11,8
30	17,6	5,0	22,0	11,8
31			22,4	11,3

TABELA 2A. Concentrações de sulfona de aldicarbe nas diferentes profundidades após 7 dias (10/06/96) da aplicação do produto no Latossolo Vermelho Amarelo. Lavras, MG, 1997.

Prof. (cm)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão	CV¹(%)
0 - 5	13,733 ²	22,891	21,729	19,451	4,986	25,63
5 - 10	13,626	17,903	14,148	15,226	2,333	15,32
10 - 15	12,207	9,239	10,138	10,528	1,522	14,46
15 - 20	10,682	6,883	7,605	8,390	2,017	24,04
20 - 25	8,601	5,884	6,077	6,854	1,516	22,12
25 - 30	5,894	5,834	3,883	5,204	1,144	21,98
30 - 35	4,773	5,111	3,730	4,538	0,720	15,87
35 - 40	5,223	3,682	2,720	3,875	1,263	32,59
40 - 45	4,844	3,329	3,330	3,834	0,874	22,80
Total	79,583	80,756	73,360	77,900	3,975	5,10

¹Coefficiente de Variação

²Porcentagem da dose aplicada

TABELA 3A. Concentrações de sulfona de aldicarbe nas diferentes profundidades após 15 dias (18/06/96) da aplicação do produto no Latossolo Vermelho Amarelo. Lavras, MG, 1997.

Prof. (cm)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão	CV¹(%)
0 - 5	12,950 ²	26,042	11,313	16,768	8,073	48,15
5 - 10	13,932	11,934	12,565	12,810	1,021	7,97
10 - 15	12,462	7,975	10,116	10,184	2,244	22,03
15 - 20	9,345	7,461	10,043	8,950	1,336	14,93
20 - 25	6,925	9,192	8,908	8,342	1,235	14,80
25 - 30	5,067	5,767	6,834	5,889	0,890	15,11
30 - 35	4,505	4,937	5,300	4,914	0,398	8,10
35 - 40	3,910	2,793	3,725	3,476	0,599	17,23
40 - 45	3,352	2,873	4,079	3,435	0,607	17,67
Total	72,448	78,974	72,883	74,768	3,649	4,88

¹Coefficiente de Variação

²Porcentagem da dose aplicada

TABELA 4A. Concentrações de sulfona de aldicarbe nas diferentes profundidades após 22 dias (25/06/96) da aplicação do produto no Latossolo Vermelho Amarelo. Lavras, MG, 1997.

Prof. (cm)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão	CV ¹ (%)
0 - 5	8,015 ²	3,308	7,723	6,349	2,637	41,53
5 - 10	7,626	3,922	7,449	6,332	2,089	32,99
10 - 15	8,631	4,691	8,072	7,131	2,132	29,90
15 - 20	9,684	5,528	7,154	7,455	2,094	28,09
20 - 25	10,202	7,295	7,299	8,265	1,677	20,29
25 - 30	7,294	8,436	6,312	7,347	1,063	14,47
30 - 35	6,267	8,335	6,228	6,943	1,205	17,36
35 - 40	5,491	5,504	5,359	5,451	0,080	1,47
40 - 45	5,024	3,691	3,707	4,141	0,765	18,47
Total	68,234	50,710	59,303	59,416	8,763	14,75

¹Coefficiente de Variação

²Porcentagem da dose aplicada

TABELA 5A. Concentrações de sulfona de aldicarbe nas diferentes profundidades após 30 dias (02/07/96) da aplicação do produto no Latossolo Vermelho Amarelo. Lavras, MG, 1997.

Prof. (cm)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão	CV ¹ (%)
0 - 5	9,286 ²	4,043	1,211	4,847	4,097	84,53
5 - 10	9,647	4,979	4,341	6,322	2,897	45,82
10 - 15	8,271	5,967	5,300	6,513	1,559	23,94
15 - 20	6,279	5,154	5,929	5,787	0,576	9,95
20 - 25	6,480	5,111	6,329	5,973	0,751	12,57
25 - 30	4,941	4,675	6,577	5,398	1,030	19,08
30 - 35	4,538	4,712	6,442	5,231	1,053	20,13
35 - 40	3,952	4,789	6,447	5,063	1,270	25,08
40 - 45	3,354	3,340	4,495	3,730	0,663	17,77
Total	56,748	42,770	47,071	48,863	7,159	14,65

¹Coefficiente de Variação

²Porcentagem da dose aplicada

TABELA 6A. Concentrações de sulfona de aldicarbe nas diferentes profundidades após 37 dias (09/07/96) da aplicação do produto no Latossolo Vermelho Amarelo. Lavras, MG, 1997.

Prof. (cm)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão	CV¹(%)
0 - 5	1,063 ²	0,267	0,388	0,573	0,429	74,87
5 - 10	1,681	0,705	1,765	1,384	0,589	42,56
10 - 15	3,718	2,016	4,257	3,330	1,170	35,14
15 - 20	4,237	2,195	4,380	3,604	1,222	33,91
20 - 25	3,524	2,651	4,361	3,512	0,855	24,35
25 - 30	3,937	3,712	5,138	4,262	0,767	17,80
30 - 35	4,396	5,216	5,878	5,163	0,742	14,37
35 - 40	5,583	5,818	6,386	5,929	0,413	6,97
40 - 45	6,156	4,258	5,463	5,292	0,960	18,14
Total	34,295	26,838	38,016	33,050	5,692	17,22

¹Coefficiente de Variação

²Porcentagem da dose aplicada

TABELA 7A. Concentrações de sulfona de aldicarbe nas diferentes profundidades após 44 dias (16/07/96) da aplicação do produto no Latossolo Vermelho Amarelo. Lavras, MG, 1997.

Prof. (cm)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média	Desvio Padrão	CV ¹ (%)
0 - 5	0,433 ²	0,185	0,169	0,262	0,148	56,49
5 - 10	1,006	1,075	0,316	0,799	0,420	52,57
10 - 15	3,935	1,528	0,729	2,064	1,669	80,86
15 - 20	6,006	2,363	1,436	3,268	2,416	73,93
20 - 25	4,043	1,448	1,780	2,424	1,412	58,25
25 - 30	3,128	1,854	2,039	2,340	0,688	29,40
30 - 35	2,132	1,824	2,928	2,295	0,570	24,84
35 - 40	2,244	1,730	3,396	2,457	0,853	34,72
40 - 45	1,722	1,786	2,535	2,014	0,452	22,44
Total	24,649	13,793	15,328	17,923	5,875	32,78

¹Coefficiente de Variação

²Porcentagem da dose aplicada

TABELA 8A. Valores da concentração de sulfona de aldicarbe preditos pelos modelos CALF (Nicholls, Walker e Baker, 1982) e PESTLA (Boesten e van der Linden, 1991) nas diferentes profundidades e datas de amostragem.

Prof. (cm)	CALF						PESTLA					
	Dias após a aplicação						Dias após a aplicação					
	7	15	22	30	37	44	7	15	22	30	37	44
0-5	29,12 ¹	13,32	5,80	0,39	0,04	0,01	22,10	14,00	9,25	4,71	2,87	1,71
5 - 10	18,39	14,72	9,22	1,52	0,23	0,07	17,70	12,30	8,55	5,15	3,00	1,84
10 - 15	13,89	14,67	12,12	3,72	0,82	0,31	16,40	13,45	10,35	7,10	4,45	2,84
15 - 20	9,50	11,64	11,63	6,14	1,93	0,86	13,15	12,55	10,70	8,30	5,70	3,85
20 - 25	6,57	8,68	9,80	7,99	3,44	1,79	9,60	10,50	10,00	8,80	6,65	4,78
25 - 30	4,45	6,12	7,47	8,53	4,84	2,89	6,20	7,85	8,45	8,50	7,10	5,50
30 - 35	3,10	4,36	5,60	8,30	5,98	4,04	3,43	5,25	6,40	7,50	7,00	5,85
35 - 40	2,16	3,08	4,09	7,41	6,59	4,99	1,53	3,11	4,42	6,05	6,45	5,90
40 - 45	1,51	2,16	2,93	6,21	6,64	5,56	0,47	1,57	2,72	4,47	5,45	5,55
TOTAL	88,69	78,75	68,66	50,21	30,51	20,52	90,58	80,58	70,84	60,58	48,67	37,82

¹Porcentagem da dose aplicada