

**TRANSPORTE DE ATRAZINA INFLUENCIADO
POR CALAGEM E ADUBAÇÃO FOSFATADA
EM AMBIENTES DE LATOSSOLOS DA BACIA
DO RIO DAS MORTES (MG)**

FERNANDA CARLA WASNER VASCONCELOS

2007

FERNANDA CARLA WASNER VASCONCELOS

**TRANSPORTE DE ATRAZINA INFLUENCIADO POR
CALAGEM E ADUBAÇÃO FOSFATADA EM AMBIENTES DE
LATOSSOLOS DA BACIA DO RIO DAS MORTES (M)**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras
como parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Ciência do Solo, para a obtenção do
título de “Doutor”.

Orientador
Prof. Dr. Nilton Curi

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2007

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Vasconcelos, Fernanda Carla Wasner.

Transporte de atrazina influenciado por calagem e adubação fosfatada em ambientes de Latossolos da Bacia do Rio das Mortes (MG) / Fernanda Carla Wasner Vasconcelos. -- Lavras: UFLA, 2007.

119p. : il.

Orientador: Nilton Curi.

Tese (Doutorado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Pesticida. 2. Contaminação ambiental. 3. Atrazina. 4. Calagem. 5. Adubação fosfatada. 6. MACRO. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD- 632.954

FERNANDA CARLA WASNER VASCONCELOS

**TRANSPORTE DE ATRAZINA INFLUENCIADO POR
CALAGEM E ADUBAÇÃO FOSFATADA EM AMBIENTES DE
LATOSSOLOS DA BACIA DO RIO DAS MORTES (MG)**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Ciência do Solo, para a obtenção do
título de “Doutor”.

APROVADA em 30 de julho de 2007.

Prof. Dr. Júlio César Azevedo Nóbrega UFPI/CCA

Prof. Dr. Carlos Alberto Silva UFLA/DCS

Prof. Dr. Mário César Guerreiro UFLA/DQI

Prof. Dr. Ruy Carvalho UFLA/DQI

Prof. Dr. Nilton Curi
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

À minha mãe, **Margarida**, pela dignidade e pela presença assídua em todos os momentos e à minha irmã, **Flávia**, pelo apoio irrestrito.

Ofereço

À **Nossa Senhora**, que guiou os meus passos nos momentos mais difíceis e decisivos.

Ao **Luiz Davi** pelo amor, apoio e compreensão pelas horas divididas com este estudo.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por esta conquista e por me mostrar que com fé e seriedade, é possível a concretização dos sonhos.

Ao Prof. Nilton Curi, pela paciência, credibilidade e senso crítico.

Aos Professores Mário César Guerreiro e Júlio César Azevedo Nóbrega, pelo apoio, paciência, incentivo constante, amizade, interação pró-ativa, simplicidade e entusiasmo ao transmitir os seus conhecimentos.

Aos Professores Carlos Alberto Silva, Júlio César Azevedo Nóbrega, Mário César Guerreiro e Ruy Carvalho, componentes da banca examinadora, pela disponibilidade e sugestões que permitiram melhorar este trabalho.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do curso.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida.

À FAPEMIG, pelo financiamento do projeto no qual esta pesquisa encontra-se inserida.

Aos escritórios regionais da EMATER-MG, pela indicação das fazendas, auxílio no deslocamento em campo e conhecimentos técnicos pertinentes.

Aos proprietários e responsáveis pelas fazendas, por permitirem a coleta do solo para análise e caracterização dessas áreas de estudo.

Ao José Roberto Fernandes “Pezão”, por ser sempre gentil nas horas mais pesadas.

Aos técnicos, Roberto Lélis Mesquita, Humberto Fernandes, Gilson Fernandes, Vítor César Veríssimo, Marcos Diniz, Cristina Botelho Ribeiro, Delanne Ribeiro e Dulce Claret Monteiro Moraes, pelo profissionalismo ao viabilizarem as análises de solo sempre em tempo hábil.

Ao Prof. José Maria de Lima, por disponibilizar as instalações do Laboratório de Conservação do Solo para alocar o experimento e preparar as amostras.

Ao colega Antônio Claret de Oliveira Júnior, pelo auxílio na montagem dos lisímetros e pela interação no desenvolvimento das nossas atividades experimentais no laboratório.

Aos “anjos de asas largas”, Elen Alvarenga de Jesus, Luiz Gustavo Fernandes Julião, Frederico Alcântara Novelli e Estér Lambert Pereira, pela participação, responsabilidade e pelos cuidados despendidos nas etapas de campo e laboratório.

Ao Luiz Davi Mazzoni Prata Fernandes, por auxiliar no desmonte do lisímetro e com os aplicativos do computador, pela presença sempre alegre e incentivadora, nas diversas etapas que constituíram este trabalho.

Ao Prof. Luiz Gonsaga de Carvalho, por disponibilizar prontamente os dados meteorológicos da Estação Meteorológica da UFLA.

Ao Prof. René Luís de Oliviera Rigitano, por disponibilizar o Laboratório de Cromatografia, no Setor de Toxicologia de Inseticidas.

Ao Eng. Agr. Anderson V. Gouvêa, pelo incentivo e apoio no decorrer das análises cromatográficas.

Ao Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme, sempre profissional e eficiente, na elucidação de dúvidas e disponibilização de material que auxiliaram bastante nas tomadas de decisão, apesar da distância.

Aos colegas da pós-graduação, pela multiplicação dos bons momentos e divisão dos momentos difíceis, em especial, Tácio Oliveira da Silva, Lúcio do C. Moura, Marcos André Silva Souza e Luciana, Luciana Lanchote, Josinaldo Lopes Araújo, Daniela Zuliani, Maráisa Gonçalves, Janaína Costa e Silva, Amanda A. de Oliveira Neves, Bruno Dias, Regla Toujague de La Rosa, Flávio de Oliveira Pereira, Tiago Bernardes, Giovana Alcântara Maciel, Patrícia Castro,

Ênio Tarso de Souza, Adriana Moreira, José Geraldo Donizetti dos Santos e Valéria, Adriana Lima.

Ao Prof. Vítor de Lazzari Bicalho e Manoel Ignácio, pela oportunidade de retorno às atividades acadêmicas.

Aos colegas, Alice Viana, José Eustáquio Lopes, Cynthia Maria Brasiel, Kennya Valladares, Alessandro Costa, Soraya Pongelupe, Maria do Carmo Caixeta, Luciana Xavier, Silvério Marinho, Adriano Santana, Bruno Medeiros, Sântira, Nívea Vasconcelos, Cecília Barbosa, pelo apoio incondicional nesta etapa final.

À Daniela Aparecida Andrade, pelo auxílio nas atividades administrativas.

À Rafaela Nóbrega (Rafa), pela acolhida, amizade sincera, pelas “dicas” e pela enorme paciência de atender aos meus telefonemas.

À Flávia Wasner, por todo o apoio, inclusive familiar, para que eu pudesse desenvolver esse trabalho.

A todos os “doutores” desta vida que possuem simplicidade, sinceridade e humildade para seguirem a marcha e ir tocando em frente..

“Ando devagar porque já tive pressa
E levo esse sorriso porque já chorei demais
Hoje me sinto mais forte, mais feliz, quem sabe,
Eu só levo a certeza de que muito pouco eu sei,

Nada sei

Conhecer as manhas e as manhãs

O sabor das massas e das maçãs

É preciso amor pra poder pulsar

É preciso paz pra seguir

É preciso chuva pra florir...” (Renato Teixeira).

A todos aqueles (que mesmo distantes!...) participaram de alguma forma, auxiliando este trabalho.

SUMÁRIO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
RESUMO GERAL.....	iv
GENERAL ABSTRACT.....	vi
CAPÍTULO 1.....	1
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1 Referencial Teórico Geral.....	3
1.1.1 Atrazina: conceitos e contexto.....	3
1.1.2 Fatores que interferem na dinâmica da atrazina no solo.....	6
1.1.3 Ocorrência e transporte de atrazina no solo.....	9
1.1.4 Uso de modelos de simulação para descrever o destino de pesticidas.....	11
1.2 Material e Método Geral.....	14
1.3 Referências Bibliográficas.....	16
CAPÍTULO 2.....	24
OCORRÊNCIA DE RESÍDUO DE ATRAZINA EM SOLOS DA BACIA DO RIO DAS MORTES (MG) E SUA MOBILIDADE EM AMOSTRAS DE LATOSSOLOS VERMELHOS SOB EFEITO DA CALAGEM E ADUBAÇÃO FOSFATADA.....	24
RESUMO.....	24
ABSTRACT.....	26
1 INTRODUÇÃO.....	28
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	31
2.1 Seleção, identificação das áreas de estudo e coleta das amostras para avaliação da ocorrência de atrazina nos solos da Bacia do Rio das Mortes.....	31
2.2 Coleta e preparo das amostras de solo para estudo de mobilidade no lisímetro.....	33
2.3 Caracterização física, química e mineralógica das amostras de solos.....	33
2.4 Montagem das colunas de solo no lisímetro e estabilização com solução de CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$).....	37
2.5 Aplicação do herbicida atrazina e simulação de chuvas nas colunas do lisímetro.....	38
2.6 Coleta do percolado e retirada do solo das colunas do lisímetro.....	39
2.7 Extração e quantificação da atrazina nas amostras de solo e água percolada.....	40
2.8 Análise estatística.....	41
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
3.1 Ocorrência de resíduo de atrazina nas amostras de solo na Bacia do Rio das Mortes com histórico de aplicação do produto.....	41
3.2 Avaliação da mobilidade da atrazina em colunas de lisímetro e água percolada.....	45
4 CONCLUSÕES.....	55
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

CAPÍTULO 3	63
UTILIZAÇÃO DO SIMULADOR MACRO [®] (VERSÃO 5.0) PARA PREDIÇÃO DO COMPORTAMENTO DO HERBICIDA ATRAZINA EM LATOSSOLOS VERMELHOS MESOFÉRRICO E HIPOFÉRRICO	63
RESUMO	63
ABSTRACT	64
1 INTRODUÇÃO	65
2 MATERIAL E MÉTODOS	69
2.1 Coleta e preparo das amostras de solo para estudo da mobilidade do lisímetro	69
2.2 Caracterização física e mineralógica das amostras de solos	70
2.3 Montagem das colunas de solo no lisímetro e estabilização com solução de CaCl ₂ (0,01 mol L ⁻¹)	72
2.4 Aplicação do herbicida atrazina e simulação de chuvas	73
2.5 Coleta do percolado e retirada do solo das colunas do lisímetro	74
2.6 Extração e quantificação da atrazina nas amostras de solo e água percolada	74
2.7 Parâmetros utilizados na simulação	75
2.7.1 Dados meteorológicos	75
2.7.2 Condições do lisímetro e características do solo	76
2.7.3 Propriedades do herbicida atrazina	77
2.7.4 Saída de dados	77
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
3.1 Parametrização, calibração e teste do simulador MACRO [®]	80
3.2 Estimativa do fluxo hídrico no solo	80
3.3 Comportamento do soluto	94
4 CONCLUSÕES	105
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
CAPÍTULO 4	111
CONSIDERAÇÕES FINAIS	111
ANEXO	112

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
CAPÍTULO 1	
FIGURA 1. Fórmula química estrutural da atrazina (2-cloro-4etilamino-6-isopropilamino-s-triazina).....	4
CAPÍTULO 2	
FIGURA 1. a) Localização dos pontos de amostragem em áreas representativas de cultivo de milho em municípios da Bacia do Rio das Mortes (MG). b) Localização da Bacia do Rio das Mortes dentro da distribuição de bacias para o estado de Minas Gerais.....	32
FIGURA 2. Difratoformas de raios-X (tubo de Cu, $\lambda = 0,15418$ nm) da fração argila (método do pó) para as amostras de Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2), Bacia do Rio das Mortes (MG). Números representam espaçamento d em nm. Ct: Caulinita; Gb: Gibbsita; Gt: Goethita; Hm: Hematita.....	36
FIGURA 3. Esquema de uma bateria de lisímetro para estudos de mobilidade de pesticidas, construída em aço inox, com 12 colunas (0,30 x 0,30 x 0,35 m) e dispositivo de coleta do efluente na base de cada coluna.....	37
FIGURA 4. Vista geral do experimento com os recipientes plásticos em que a lâmina de água era colocada e os recipientes de aço inox para coleta do percolado.....	39
FIGURA 5. Volume de água percolada nas colunas do lisímetro, coletada a cada três dias nas amostras de Latossolo Vermelho mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) sob efeito de calagem e adubação fosfatada (*A linha superior indica que a molécula de atrazina não foi detectada (nd) em nenhum dos percolados).....	53
CAPÍTULO 3	
FIGURA 1 Difratoformas de raios-X (tubo de Cu, $\lambda = 0,15418$ nm) da fração argila (método do pó) para as amostras de Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2), Bacia do Rio das Mortes (MG). Números representam espaçamento d em nm. Ct: Caulinita; Gb: Gibbsita; Gt: Goethita; Hm: Hematita.....	71
FIGURA 2. Esquema de uma bateria de lisímetro para estudos de mobilidade de pesticidas, construída em aço inox, com 12 colunas (0,30 x 0,30 x 0,35 m) e dispositivo de coleta do efluente na base de cada coluna.....	72
FIGURA 3 Precipitação (mm) e temperatura mínima, média e máxima do ar (°C), no período de 03/01/2006 a 05/02/2006.....	76
FIGURA 4 Representação gráfica dos valores estimados pelo simulador MACRO [®] para a precipitação acumulada.....	81

FIGURA 5. Comportamento do percolado acumulado para LV1 ao longo de 30 dias - valores simulados e observados.....	84
FIGURA 6. Comportamento do percolado acumulado para LV2 ao longo de 30 dias - valores simulados e observados.....	85
FIGURA 7. Representação gráfica dos valores observados para distribuição de água total e simulados para a distribuição de água total, em macro e microporos em lisímetro com solo LV1.....	88
FIGURA 8. Representação gráfica dos valores observados para distribuição de água total e simulados para a distribuição de água total, em macro e microporos em lisímetro com solo LV2.....	89
FIGURA 9. Comparação do conteúdo de água entre os valores estimados e observados no LV1.....	92
FIGURA 10. Comparação do conteúdo de água entre os valores estimados e observados no LV2.....	93
FIGURA 11. Comportamento simulado da atrazina em função do tempo e ao longo do perfil do solo – LV1.....	97
FIGURA 12. Comportamento simulado da atrazina em função do tempo e ao longo do perfil do solo – LV2.....	98
FIGURA 13. Comparação entre valores observados e simulados de atrazina na coluna de solo LV1 ao final de 30 dias.....	103
FIGURA 14. Comparação entre valores observados e simulados de atrazina na coluna de solo LV2 ao final de 30 dias.....	104
ANEXO	
Figura 1A: Tela principal do aplicativo MACRO®.....	112
Figura 2A: I - Propriedades do solo.....	112
Figura 3A: II – Opções: Condições iniciais e de contorno.....	113
Figura 4A: II – Opções: Cultivo, irrigação e sistema de drenagem.....	113
Figura 5A: II – Opções: Tipo de cultura.....	114
Figura 6A: II – Opções: Solute.....	114
Figura 7A: III – Parâmetros: Condições iniciais e de contorno.....	115
Figura 8A: III – Parâmetros: Parâmetros físicos.....	115
Figura 9A: III – Parâmetros: Condições do ambiente experimental.....	116
Figura 10A: III – Parâmetros: Solute(a).....	116
Figura 11A: III – Parâmetros: Solute(b).....	117
Figura 12A: III – Parâmetros: Camadas.....	117
Figura 13A: IV – Dados de saída relacionados à percolação.....	118
Figura 14A: IV – Dados de saída: Balanço hídrico.....	118
Figura 15A: IV – Dados de saída: Balanço de massa (solute).....	119
Figura 16A: V – Simulação: Determinação do período chuvoso (período do experimento).....	119

LISTA DE TABELAS

	Pág.
CAPÍTULO 1	
TABELA 1. Propriedades físicas e químicas da atrazina.	8
CAPÍTULO 2	
TABELA 1. Atributos físicos dos Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) da Bacia do Rio das Mortes-MG, antes da aplicação dos tratamentos.....	34
TABELA 2. Atributos químicos dos Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) da Bacia do Rio das Mortes-MG, antes da aplicação dos tratamentos.....	34
TABELA 3. Atributos químicos dos Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) da Bacia do Rio das Mortes-MG, após calagem e adubação fosfatada.....	35
TABELA 4. Teor de atrazina em amostras de solos coletadas na Bacia do Rio das Mortes – MG sob cultivo de milho e histórico de aplicação de atrazina.....	42
TABELA 5. Concentração de atrazina em amostras de um Latossolo Vermelho mesoférrico (LV1) e Latossolo Vermelho hipoférrico (LV2) sob efeito da calagem e adubação fosfatada.....	46
TABELA 6. Atributos químicos do Latossolo Vermelho mesoférrico (LV1) e Latossolo Vermelho hipoférrico (LV2) sob efeito da calagem e adubação fosfatada.....	49
CAPÍTULO 3	
TABELA 1. Atributos físicos dos Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) da região da Bacia do Rio das Mortes-MG, antes da aplicação dos tratamentos.	70
TABELA 2. Parâmetros do solo e do herbicida utilizados como dados de entrada no simulador MACRO [®] , para o Latossolo Vermelho mesoférrico (LV1), na profundidade de 30 cm.....	78
TABELA 3. Parâmetros do solo e do herbicida utilizados como dados de entrada no simulador MACRO [®] , para o Latossolo Vermelho hipoférrico (LV2), na profundidade de 30 cm.....	79

RESUMO GERAL

VASCONCELOS, Fernanda Carla Wasner. **Transporte de atrazina influenciado por calagem e adubação fosfatada em ambientes de Latossolos da Bacia do Rio das Mortes (MG)**. 2007. 119p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG¹.

Atualmente, além das atividades minerárias e industriais, a agricultura constitui fonte potencial de contaminação ambiental na Bacia do Rio das Mortes (MG), devido principalmente à intensificação do uso de agroquímicos nos sistemas de produção agrícola. Dentre os pesticidas usados em solos tropicais, a atrazina, um herbicida empregado no controle de plantas daninhas de folhas largas, vem sendo amplamente utilizada nas culturas de milho, cana-de-açúcar, sorgo etc. Entretanto, estudos envolvendo o transporte da molécula são ainda escassos no que se refere a estes solos, principalmente sob efeito de práticas de manejo, a exemplo da calagem e adubação fosfatada, que podem influenciar a rota dessas moléculas no solo por alterar o balanço de cargas na superfície das partículas, o que pode facilitar ou não o movimento do pesticida no perfil. Para fornecer uma visão geral do problema da contaminação ambiental da Bacia do Rio das Mortes – MG pelo uso do herbicida atrazina, este trabalho avaliou o nível de contaminação dos solos nas áreas sob histórico de aplicação do produto; avaliou o efeito das práticas de calagem e adubação fosfatada na lixiviação da atrazina em amostras de Latossolos Vermelhos com teores diferenciais de óxidos de ferro; e utilizou os dados observados para a molécula de atrazina em Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) em lisímetros para subsidiar o modelo MACRO[®], verificando a eficiência do simulador em prever a lixiviação deste herbicida nas condições estudadas. Como resultados obtidos neste estudo, têm-se que as

¹ Orientador: Nilton Curi – DCS/UFLA. Comitê de orientação: Júlio César Azevedo Nóbrega - CCA/UFPI e Mário César Guerreiro – DQI/UFLA.

amostras dos solos sob cultivo de milho e aplicação de atrazina analisadas na bacia estudada não estavam contaminadas pelo resíduo do pesticida. Nos lisímetros, verificou-se que a atrazina apresentou potencial de mobilidade nas amostras de LV1 e LV2, e que a menor concentração de atrazina foi encontrada nas amostras de solo sob efeito das práticas de calagem e adubação fosfatada decorrendo, provavelmente, do efeito das mesmas na dissipação da molécula ao longo das colunas de solo. Como os Latossolos são bastante profundos e tendem a aumentar o número de cargas positivas nos horizontes subsuperficiais, a atrazina teria uma longa distância a percorrer antes de atingir o lençol freático, e nesse percurso ela tenderia a ser retida, minimizando, assim, o risco de contaminação de águas subsuperficiais. Além disso, os dados observados e os simulados no MACRO[®] apresentaram comportamentos semelhantes constatando mobilidade média da atrazina ao longo do perfil do solo, sendo retida preferencialmente nas primeiras camadas.

GENERAL ABSTRACT

VASCONCELOS, Fernanda Carla Wasner. **Atrazine transport influenced by liming and phosphate fertilization in the Latosols in Rio das Mortes basin (MG)**. 2007. 119p. Thesis (D. Sc. in Soil Science) – Federal University of Lavras, Lavras, MG².

Nowadays, besides the mineral and industrial activities, the agriculture constitutes potential source of environmental contamination in the basin of Rio das Mortes (MG), due mainly to the high intense use of agrochemicals in the agricultural production systems. Among pesticides used in tropical soils, atrazine, an herbicide used in the control of harmful herbs of wide leaves, is being used thoroughly in the corn, sugar-cane, sorgo cultures, etc. However, studies involving the molecule transportation are still scarce in what refers to these soils, mainly under effect of another handling practices – e.g. liming and phosphate fertilization – that can influence the route of these molecules in the soil per changing the surface particles charge balance, what can facilitate or not the pesticides movements vertically. To supply a general vision of Rio das Mortes basin's environmental contamination problem by atrazine, this work evaluated the soils contamination level in these areas under historical product application; evaluated the liming and phosphate fertilization effects in the atrazine's leaching in samples of Red Latosols with differentiate teors of iron oxides; and, used the obtained data for the atrazine molecule in mesoferric (LV1) and hipoferric (LV2) Red Latosols in lysimeters to subsidize the MACRO[®] model, verifying the efficiency of the simulator in predicting the herbicide leaching in the studied conditions. Thus, as obtained results in this study, it can be said that the atrazine residues were found in few soils samples analyzed in the studied basin and, in

² Guidance Committee: Nilton Curi – UFLA (Advisor). Júlio César Azevedo Nóbrega – CCA/UFPI and Mário César Guerreiro – DQI/UFLA.

lisymeters, it was verified that atrazine has presented potential mobility in found the LV1 and LV2 samples, and that the smallest atrazine concentration was the in the soil samples under effect of the liming and phosphate fertilization practices elapsing, probably, of its effects in the molecule dissipation along the soil columns. As Latosols are quite deep and they tend to increase the number of positive charges in the subsurface horizons, atrazine would have a long distance to migrate before reaching the water table, and in this course, it would tend to be retained, minimizing, thus, the risk of subsurface water contamination. Moreover, the observed and simulated data in the MACRO[®], presented similar behaviors verifying medium atrazine vertical mobility, being retained, preferentially, in the first layers.

1 INTRODUÇÃO GERAL

A contaminação do solo pelo uso de pesticidas pode comprometer seriamente os ecossistemas ambientais e a saúde do homem. Tal fato é extremamente preocupante se for considerado que em ecossistemas agrícolas, de um modo geral, de todo o pesticida aplicado, em que uma parte pode se movimentar (Ueta et al., 1999) e, assim contaminar os sistemas solo, ar e água (Rodrigues, 2001; Dores, 2004; Lourencetti et al., 2005).

As triazinas, principalmente a atrazina, são utilizadas nas culturas de milho, cana-de-açúcar, sorgo, cacau, banana, abacaxi etc., como herbicidas pré e pós-emergentes, de largo espectro, no controle das plantas daninhas (Rodrigues & Almeida, 1998; Sanches et al., 2003) através da inibição da atividade fotossintética (Christoffolet et al., 2004). A movimentação dessa molécula e de outros pesticidas no solo pode ocorrer por volatilização, escoamento superficial e lixiviação, podendo com isso contaminar outros compartimentos do ambiente, a exemplo das águas superficiais e subsuperficiais. A intensidade com que cada um desses processos ocorre está associada às propriedades físico-químicas do pesticida e do solo (Flury, 1996; Lavorenti et al., 2003), com as práticas de manejo da fertilidade do solo (Nóbrega, 2004; Arantes, 2005; Boivin et al., 2005; Lourencetti et al., 2005), e com as condições ambientais (Wauchope, 1978; Lavorenti et al., 2003). Como exemplos, citam-se as práticas de calagem e adubação fosfatada que podem influenciar a lixiviação de pesticidas por alterar o balanço de cargas na superfície das partículas do solo (Lima, 2004; Nóbrega et al., 2005).

Em linhas gerais, a atrazina pode ser retida por colóides minerais e orgânicos, tornando-se indisponível; retornar à solução do solo (dessorção); transformar-se parcial (metabolização) ou totalmente, em CO₂, H₂O e íons minerais (mineralização); ou ser absorvida pelo sistema radicular das plantas. Estes fatores associados interferem na disponibilidade e, conseqüentemente, no

transporte desta molécula por lixiviação, escoamento superficial e volatilização constituindo um processo extremamente dinâmico.

Na Bacia do Rio das Mortes, em Minas Gerais, além das atividades minerárias e industriais, a agricultura constitui fonte potencial de contaminação ambiental devido principalmente à intensificação do uso de pesticidas em diversas culturas, a exemplo do milho. No entanto, observa-se, tanto nesta como em outras regiões do Brasil, que fazem aplicação de atrazina, que os estudos sobre a ocorrência de resíduo dessa molécula no solo, bem como sobre os fatores que afetam o transporte da mesma no perfil são ainda escassos, principalmente sob efeito de práticas amplamente utilizadas no manejo da fertilidade do solo, a exemplo da calagem e adubação fosfatada.

Estudos dessa natureza são extremamente importantes, pelo fato da atrazina apresentar elevado potencial poluidor, principalmente das águas superficiais e subsuperficiais devido às suas propriedades físico-químicas: alto potencial de escoamento, hidrólise lenta, baixa pressão de vapor e adsorção moderada à matéria orgânica e argila (Eisler, 1989).

Em alguns países da União Européia e dos Estados Unidos, como alternativa para subsidiar as decisões estratégicas do governo sobre moléculas potencialmente poluidoras, utilizam-se simuladores, ferramentas que prevêm as possíveis rotas dos pesticidas no solo e antecipam para qual ou quais compartimentos ambientais essa molécula tende a migrar. Auxiliam também no desenvolvimento de pesquisas no campo, diminuindo gastos e esforços, constituindo uma possibilidade para minimizar ou mesmo evitar, a ocorrência dos danos ambientais (Silva, 2004), além de amparar os órgãos competentes com relação à previsão de impacto ambiental e ao registro de pesticida (Castro, 2005). Um exemplo de simulador é o MACRO[®], desenvolvido por Larsbo & Jarvis (2003) e pouco difundido no Brasil (Castro et al., 2006).

Para fornecer uma visão geral do problema de contaminação ambiental

da Bacia do Rio das Mortes – MG pelo uso do herbicida atrazina, este trabalho, que está inserido no programa de pesquisa “Poluição ambiental na Bacia do Rio das Mortes (MG): Áreas de risco e dinâmica de poluentes e carbono orgânico”, foi desenvolvido com os seguintes objetivos: i) avaliar o nível de contaminação dos solos nas áreas sob histórico de aplicação de atrazina; ii) avaliar o efeito das práticas de calagem e adubação fosfatada na lixiviação da atrazina em amostras de Latossolos Vermelhos com teores diferenciais de óxidos de ferro; e iii) utilizar os dados obtidos para a molécula de atrazina em Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) em lisímetros para subsidiar o modelo MACRO[®], verificando a eficiência do simulador em prever a lixiviação deste herbicida nas condições estudadas.

1.1 Referencial Teórico Geral

1.1.1 Atrazina: conceitos e contexto

Aproximadamente, 30% da produção mundial de pesticidas correspondem aos herbicidas do grupo das triazinas (Cabral et al., 2003) cuja principal ação herbicida é determinada pelo constituinte -Cl na posição 2 do anel heterocíclico e determina o “nome comercial” com a terminação “-azina”, sendo que outras s-triazinas podem ocorrer -SCH₃ (“-trina”) e -OCH₃ (“-tona”). No Brasil, há cerca de vinte formulações comerciais registradas com o ingrediente ativo atrazina.

As triazinas, principalmente a atrazina [2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina] (Figura 1), são utilizadas em doses que não excedem a 3,0 kg de ingrediente ativo por hectare, dependendo do tipo de solo (Andrei, 1999), para as culturas de abacaxi, cana-de-açúcar, coníferas, milho, seringueira, sisal, soja e sorgo. São herbicidas pré e pós-emergentes, de largo espectro, no controle das plantas invasoras, por exemplo, *Amarantus hybridus* – caruru; *Sida rhombifolia* – guanxuma; *Bidens pilosa* – picão preto; *Brachiaria plantaginea* - capim marmelada; *Eleusine indica* - capim pé de galinha, entre outras mono e dicotiledôneas, como inibidores do Fotossistema II,

atuando na membrana do cloroplasto em que ocorre a fase clara da fotossíntese, principalmente na cadeia transportadora de elétrons (Christoffolet et al., 2004). Estas plantas vão apresentar clorose foliar e ter seu crescimento inibido. Já no período de pós-emergência, o produto age por contato e praticamente não se movimenta, pois penetra rapidamente no vegetal ao ser absorvido pelas folhas (Bastiani, 1997; Rodrigues & Almeida, 1998).

O uso indiscriminado de pesticidas, por longos períodos, torna os recursos naturais vulneráveis, em consequência da contaminação ambiental. Por isso, em regiões onde se faz o uso intenso e sem controle da atrazina, há uma grande preocupação não só da população em geral, mas também das autoridades públicas e dos envolvidos com as questões de saúde pública, sanitária e ambiental no controle de uma possível contaminação por esse herbicida devido ao risco no consumo de água contaminada que venha comprometer a saúde humana. Diante desse contexto, consideram-se os limites máximos toleráveis estabelecidos pelo Ministério da Saúde através da Portaria 1.469/01, de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para este contaminante em águas destinadas ao abastecimento público (BRASIL, 2001); pela Organização Mundial da Saúde ($2,0 \mu\text{g L}^{-1}$); pelo governo americano (HAL-USA) de $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (Baird, 2002); e de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para os corpos de água doce superficiais, enquadrados nas classes 1, 2, 3 e 4 (CONAMA, 2005). Entretanto na União Européia, o uso de atrazina foi banido em 2003 (Sass & Colangelo, 2007).

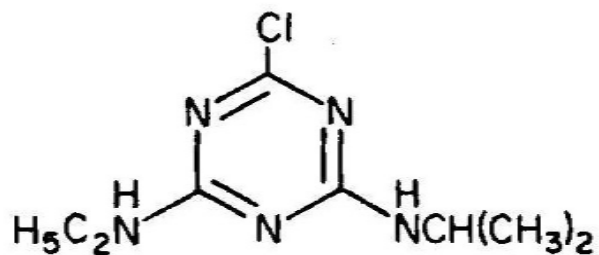


FIGURA 1. Fórmula química estrutural da atrazina (2-cloro-4etilamino-6-isopropilamino-s-triazina).

Uma outra situação é a ocorrência de pesticidas em águas subsuperficiais, retratando o pouco conhecimento sobre as diferentes rotas de um composto orgânico ao atingir o solo. Ensaios de laboratório são feitos com a intenção de testar essas possíveis rotas ambientais, verificando se o pesticida poderá ficar retido na matriz do solo, não sofrendo lixiviação e, conseqüentemente, não contaminando o lençol freático. No entanto, a simples extrapolação dos resultados alcançados com estes experimentos para as condições de campo é praticamente impossível, bem como a comparação direta com os dados obtidos nos diferentes trabalhos de campo, o que é explicado pela grande variabilidade das condições experimentais (classes de solos, condições ambientais, amostras deformadas ou indeformadas etc.). No Brasil, poucos estudos com atrazina foram conduzidos em campo, mas pode-se observar um aumento, principalmente, nos ensaios de laboratório, nos últimos anos. Assim, as informações oferecidas tanto pelos ensaios laboratoriais quanto pelos experimentos de campo para o herbicida atrazina subsidiam o conhecimento sobre os diferentes tipos de transporte deste pesticida ao ser utilizado no ambiente.

Verifica-se que os estudos mais detalhados sobre a possível contaminação das águas de mananciais de rios e represas, e as subterrâneas foram desenvolvidos em áreas de cultivo de milho (Rodrigues, 2001), soja (Dores & De-Lamonica-Freire, 2001) e cana-de-açúcar (Matos & Silva, 1999; Pessoa et al., 2003; Lourencetti et al., 2005), devido à influência direta nas áreas de recarga, conforme os estudos de Gomes et al. (2002b), Cerdeira et al. (2005a) e Coutinho et al. (2005) e, relacionados à possível contaminação do aquífero Guarani. Os estudos para determinar o potencial de lixiviação e a possível contaminação das águas estabelecem uma relação entre vários herbicidas com diferentes critérios, principalmente os da EPA e o índice de GUS (Dores & De-Lamonica-Freire, 2001; Inoue et al., 2003; Lourencetti et al., 2005).

1.1.2 Fatores que interferem na dinâmica da atrazina no solo

Langenbach et al. (2000) afirmam que a atrazina é o herbicida mais encontrado em cursos de água do mundo. Já Wauchope (1978) estima que em uma simples chuva cerca de 1 a 2% do pesticida aplicado pode ser perdido por escoamento superficial. Assim, o elevado potencial poluidor da atrazina, principalmente nas águas residuais e subterrâneas (Rodrigues, 2001; Dores, 2004; Lourencetti et al., 2005) é explicado por suas propriedades físico-químicas (Tabela 1), destacando-se o alto potencial de escoamento, a hidrólise lenta, a baixa pressão de vapor, o coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}=2,61$) e a adsorção moderada ($\log K_d=2,65$) à matéria orgânica e argila (Eisler, 1989). Esses aspectos indicam que apesar da baixa solubilidade em água, a atrazina pode se mover rapidamente por solos com baixo teor de argila ou de matéria orgânica. Essas características somadas à baixa volatilidade e tempo de vida médio entre 80 - 150 dias, fazem da atrazina um poluidor potencial das águas subsuperficiais (Hayes & Laws, 1990). O tempo estabelecido para a meia vida ($t_{1/2}$) da atrazina é bastante variável na literatura, pois depende das características do ambiente (Laabs et al., 2002; Amaral, 2004; Lourencetti et al., 2005; Guerreiro et al., 2006; Laabs et al., 2007).

Com base nos dados da tabela 1 é razoável supor que o potencial poluidor da atrazina deve-se, principalmente, à hidrólise lenta de sua molécula e ao elevado tempo de meia vida (80-150 dias). A persistência do produto no solo por longos períodos quando aplicado em pré-emergência assim como a sua dificuldade de decomposição por hidrólise facilitam a sua percolação em suspensão aquosa para as águas subsuperficiais. Essas observações contrastam com a baixa polaridade da atrazina medida pelo $\log K_{ow}$ igual a 2,61 ($K_{ow} = 10^{2,61}$), significando que numa partição do produto entre os dois solventes, existirá quase mil vezes mais atrazina solúvel em octanol (apolar) do que em água (polar), justificando a baixa solubilidade da mesma em água ($0,035 \text{ g L}^{-1}$).

Além das propriedades da atrazina listadas na Tabela 1, Lavorenti et al. (2003) e Paraíba et al. (2003) afirmam que as propriedades do solo (p.e. textura e conteúdo de água) e as condições meteorológicas (p.e. clima, temperatura e umidade) associadas às práticas de manejo (cultura, características intrínsecas aos herbicidas e método de aplicação), mencionadas por Boivin et al. (2005) e Lourencetti et al. (2005), bem como as características da paisagem (p.e.: topografia, drenagem), ilustradas pelo trabalho de Pinho et al. (2004), influenciam as rotas que o herbicida pode seguir após atingir o solo. Neste contexto, Boesten (2000) ressalta a variedade de reações oriundas da interação solo-planta-pesticida, devido à complexidade e heterogeneidade do sistema solo e das propriedades do pesticida utilizado, observando comportamentos diferenciados da taxa de infiltração em função das classes de solo. Assim, a determinação do potencial de contaminação requer estudos mais específicos como a interação herbicida-solo (Albuquerque et al., 2001; Gomes et al., 2002a).

TABELA 1. Propriedades físicas e químicas da atrazina.

Propriedade	Informação		
Cor	Branca ^d		
Estado físico	Sólido a 298K ^{b,d}		
Ponto de fusão	175-177°C ^d		
t _{1/2}	16 - 77 dias ^{e, a}		
Taxa de degradação de 1 ^a	0,0090 dia ⁻¹		
Massa Molar (MM)	215,69 g mol ⁻¹		
Densidade (ρ)	1,23 g cm ⁻³ a 22°C ^d		
Solubilidade	25 °C	Em acetato de etila	24,0 g L ^{-1b}
		Em diclorometano	28,0 g L ^{-1b}
		Em etanol	15,0 g L ^{-1b}
		Em tolueno	4,0 g L ^{-1b}
		Em hexano	0,11 g L ^{-1b}
		Em octan-1-ol	8,7 g L ^{-1b}
		26 °C	Em água
	27 °C	Em pentano	0,360 g L ^{-1b}
		Em éter etílico	12,0 g L ^{-1b}
		Em metanol	18,0 g L ^{-1b}
		Em acetato de etila	28,0 g L ^{-1b}
		Em clorofórmio	52,0 g L ^{-1b}
		Em	183,0 g L ^{-1b}
		Pressão de Vapor (PV)	3,85x10 ⁻⁵ Pa ^{a,c}
Constante de dissociação	1,70 ^d		
Constante da Lei de Henry	2,96x10 ⁻⁹ atm m ³ mol ⁻¹ a 298K ^d		
Coeficiente de partição	Koc	1,01x10 ⁻¹ m ³ kg ^{-1a}	
	log Kow	2,61 ^d	
	log K _d	2,65 ^b	

t_{1/2} = tempo de meia-vida do pesticida no solo; k = taxa de degradação de 1^a ordem do pesticida (k = ln2/t_{1/2}); pKa = - log Ka onde Ka é a constante de ionização; K_h = coeficiente de partição ar/líquido (água); Koc = coeficiente de sorção normalizado ao carbono orgânico do solo; Kow = coeficiente de partição octanol-água, expresso pela relação Co/Cw em que Co e Cw representam a concentração do pesticida, respectivamente, em octanol e água quando em equilíbrio; K_d = coeficiente de distribuição entre a concentração da atrazina em solução e a sorvida no solo. Adotou-se o valor médio de K_d obtido por Weber et al. (2004) citado por Amaral (2004).

Fonte: ^aParaíba et al. (2003), ^bAmaral (2004), ^cLourencetti et al. (2005), ^dHSDB (2006) e ^eGuerreiro et al. (2006).

1.1.3 Ocorrência e transporte de atrazina no solo

Em linhas gerais, a atrazina pode ser retida por colóides minerais e orgânicos, tornando-se indisponível; retornar à solução do solo (dessorção); transformar-se parcial em outras moléculas de menor massa e estrutura química (metabolização) ou totalmente, via microrganismos, em CO₂, H₂O e íons minerais (mineralização) (Park et al., 2003). Na solução do solo, pode ser absorvida e removida pelo sistema radicular das plantas e organismos e se deslocar ao longo do perfil do solo. Esses fatores interferem na disponibilidade e, conseqüentemente, no transporte desta molécula que pode movimentar-se em sentido descendente por lixiviação para camadas subsuperficiais do perfil do solo; escoar superficialmente (“*runoff*”); ou volatilizar-se. Tais processos ocorrem simultaneamente no solo em intensidades variáveis (Flury, 1996; Laabs et al., 2000; Prata, 2002; Correia & Langenbach, 2006; Correia et al., 2007).

Nesse contexto, a eficiência dos herbicidas é influenciada diretamente pela retenção que abrange os processos de sorção, absorção na matriz e, ou, na fração biológica do solo, plantas e organismos, sendo controlada pelos processos de transformação química e biológica, influenciando o transporte da molécula para outros compartimentos do ambiente (Oliveira Júnior, 1998).

Segundo Maciel (2002), o movimento de moléculas orgânicas no solo reflete a interação do equilíbrio entre adsorção e dessorção, conteúdo de água no solo e atividade microbiana. Flury (1996) afirma que o movimento acelerado do soluto no perfil do solo, propiciado pelo fluxo preferencial da água, possibilita uma maior mobilidade destas substâncias, pois o contato entre soluto (atrazina)-solução (solo) é insuficiente para aumentar a retenção do pesticida. Assim, as informações oferecidas pelos ensaios laboratoriais, pelos experimentos de campo e pelos simuladores para o herbicida atrazina

subsidiar o conhecimento sobre os diferentes tipos de rota deste pesticida ao atingir o solo.

Wauchope (1978) apresentou uma revisão sobre a mobilidade dos pesticidas no solo sob diferentes condições agrícolas e, posteriormente, sobre a presença desses poluentes nas águas superficiais e subterrâneas, evidenciando que o potencial de perdas durante o deslocamento das moléculas ainda era pouco conhecido. Posteriormente, Langenbach et al. (2000) ressaltaram que não existem programas de monitoramento sistematizados para pesticidas nos cursos d'água, cujos resultados possibilitariam maior conhecimento sobre a relação estabelecida entre pesticida, ambiente e saúde pública. Rodrigues (2001) amostrou corpos hídricos (poço, rio, lago, nascente e estação de tratamento de água) em regiões típicas de cultivo de milho (Rio Verde (GO), Londrina e Ponta Grossa (PR)), para analisar a presença de resíduos de atrazina e constatou que não havia contaminação das águas por este herbicida em concentrações que prejudicassem o consumo de água e a saúde da população.

A escolha de áreas cultivadas com milho, pelo menos nos últimos três anos, ilustra a relevância dessas áreas para estudar o transporte de contaminantes no solo (Flury, 1996). Já Cerdeira et al. (2005b), em seus estudos de lixiviação, na microbacia do córrego do Espriado (SP), no período de 2000 a 2002, coletaram solos, águas superficiais e subterrâneas para identificar a presença de resíduos de atrazina, destacando que apesar de presente em baixas concentrações, áreas com solos mais arenosos estariam mais suscetíveis à lixiviação e possível poluição das águas. Doris (2004), em Primavera do Leste (MT), monitorou uma área de 30.000 ha, com predomínio de Latossolos Vermelho-Amarelos em que observou a percolação moderada de atrazina no solo. Resultados análogos foram observados por Laabs et al. (2000) em uma área próxima a Primavera do Leste com características semelhantes.

1.1.4 Uso de modelos de simulação para descrever o destino de pesticidas

A contaminação de solos e águas superficiais e subsuperficiais com resíduos de pesticidas proporcionou um incremento nos estudos sobre lixiviação e degradação destas moléculas ao atingirem o solo, buscando, assim, uma minimização dos possíveis riscos de contaminação ambiental.

Atualmente, são considerados os melhores programas de monitoramento ambiental os realizados através de estudos de campo bem planejados. No entanto, Scorza Júnior et al. (2000) ressaltam que o custo da condução desses experimentos, para as diversas combinações de solo, clima e pesticidas, é bastante elevado.

Uma das técnicas disponíveis para minimizar este custo é a avaliação da dinâmica de pesticidas aplicados em diferentes culturas no perfil de solos através da simulação (Pessoa et al., 2003; Castro et al., 2006) que possibilita avaliações simplificadas do comportamento de pesticidas no ambiente (Cohen et al., 1995), cujos modelos são amplamente utilizados nos Estados Unidos e Europa (Scorza Júnior, 1997), para registro de pesticidas (Tiktak, 2000; Vanclooster et al., 2000; Dubus, 2002) e na avaliação do potencial do risco de contaminação dos compartimentos ambientais (Vanclooster & Boesten, 2000) a partir da criação de diversos panoramas e cenários ideais que determinam um volume maior de informações novas e relevantes à pesquisa básica (Pessoa et al., 1997).

No Brasil, os simuladores ainda são pouco utilizados na pesquisa agropecuária e o descrédito com relação aos modelos está associado a uma visão reducionista, imposta na fase de elaboração, descrevendo modelos que não refletem a realidade encontrada no campo, a falta de técnicas matemáticas apropriadas e a ausência de informações qualitativas e quantitativas para solos tropicais (Pessoa et al., 1997). Nesse contexto, cita-se a compilação realizada por Gebler et al. (2005) que constitui um banco de dados com as principais

características dos solos brasileiros para aplicação em modelagem de pesticidas e seus resíduos no ambiente.

A modelagem matemática e a simulação da dinâmica de pesticidas constituem um conjunto de métodos embasados em conhecimentos matemáticos que são utilizados por pesquisadores com o objetivo de resolver ou compreender uma determinada situação-problema e as particularidades envolvidas no processo, dimensionando a existência dos impactos negativos.

Os modelos são simplificações do sistema, em linguagem matemática, que podem variar em sua complexidade e são representados por variáveis, componentes, parâmetros e relações funcionais (Tiktak, 2000), servindo como ferramentas valiosas para avaliações simplificadas do comportamento de pesticidas no ambiente (Cohen et al., 1995), simulando o comportamento da molécula perante diversos cenários de aplicação.

No entanto, Pessoa et al. (1997) afirmam que a simulação não elimina a necessidade dos experimentos de campo, pois os dados experimentais são usados para ajustar e calibrar o modelo conceitual desenvolvido inicialmente. Na etapa de calibração, o ajuste dos parâmetros do modelo objetiva uma simulação precisa, e é selecionado um conjunto de critérios para determinar a exatidão do modelo. Entretanto, o uso de um modelo calibrado para simular um conjunto de dados experimentais ou de literatura que não foram utilizados em sua calibração, chama-se verificação. Já a análise de sensibilidade constitui uma etapa em que os parâmetros selecionados são variados e comparados aos valores-resposta do modelo.

Segundo Vanclooster & Boesten (2000), a calibração tem um impacto considerável no desempenho do modelo. O processo de validação impõe cautela necessária à utilização, principalmente para registro de pesticidas cuja escassez de dados experimentais detalhados dificulta este procedimento (Tiktak, 2000). Assim, para que esses modelos possam ser utilizados com

segurança, tornam-se necessárias a calibração e a validação de resultados obtidos experimentalmente e os observados na simulação (Scorza Júnior, 1997; Vancloster et al., 2000; Castro et al., 2006).

É difícil descrever matematicamente o transporte de pesticidas através dos solos, devido a vários processos concomitantes, tais como os de transporte por volatilização, lixiviação e escoamento superficial; e das reações que podem ocorrer na matriz do solo, como a retenção (sorção) e a transformação (decomposição e degradação) específicas que ocorrem nos complexos sistemas solo-água-planta-atmosfera. Além da variedade de processos envolvidos na determinação do destino ambiental de pesticidas, as estruturas químicas e propriedades dos pesticidas, características físicas, químicas e biológicas dos solos, práticas de manejo, condições climáticas e de topografia afetam esses processos nos diferentes compartimentos ambientais.

Nesse contexto, Pessoa et al. (1997) e Scorza Júnior & Boesten (2005) afirmam que os modelos matemáticos são representações do entendimento modelador de vários processos que governam o movimento de pesticidas nos solos. Assim, são geralmente desenhados para funcionar à escala macroscópica e são estabelecidos a partir de processos físicos, químicos e biológicos caracterizados sob condições controladas.

Através do conhecimento dos principais fatores que afetam a lixiviação de pesticidas no solo, vários pesquisadores têm construído modelos matemáticos que permitem simular o comportamento de pesticidas no solo, levando em consideração as condições climáticas (Paraíba et al., 2003), fator relevante na rota de pesticidas em solos tropicais. Esses modelos normalmente são compostos por submodelos que descrevem um processo que afeta a lixiviação do pesticida no solo (Scorza Júnior, 1997).

Na modelagem mecanística, a estrutura fundamental é incorporada e as taxas de mudança do conteúdo de água e da concentração do soluto são

definidas. Os modelos de pesquisa são exemplos que lidam com o melhor entendimento dos processos, identificando lacunas e áreas de pesquisa necessárias. Entretanto, a modelagem funcional incorpora tratamento simplificado do fluxo de água e solutos, define alterações no conteúdo de água e na quantidade de soluto, e é orientada para manejo ou tomada de decisão que lidam com a informação e são mais fáceis e econômicos de usar.

Já os modelos determinísticos necessitam de um conjunto de dados de entrada que conduz a uma resposta única e podem simular a resposta de um sistema a um único conjunto de condições assumidas previamente, enquanto os estocásticos pressupõem e são estruturados para considerar incertezas na resposta, contemplando variabilidade tanto nos dados de entrada quanto na predição do modelo.

Assim, há uma variedade de modelos ambientais para pesticidas, como o GLEAMS[®], PRZM[®], LEACHM[®] e CMLS[®] exemplificado por Pessoa et al. (1997) e Spadotto (2002). Além disso, Scorza Júnior (1997) compara a metodologia de cálculo de fluxo de água no solo, do transporte e da transformação dos pesticidas nos modelos CMLS[®], MACRO[®], PESTLA[®] e CALF[®].

O simulador mecanístico MACRO[®] é estruturado por três submodelos que incidem sobre o comportamento da água no solo (descreve o balanço hídrico e o transporte de água no perfil do solo baseados em dados globais de precipitação, radiação e dados do solo); o fluxo de calor (estima temperatura no perfil do solo com base nos dados da temperatura do ar); e o relacionado ao transporte e à degradação de solutos no solo, além de apresentar acoplado o simulador Monte Carlo com características estocásticas.

1.2 Material e Método Geral

Inicialmente, foi feita a seleção das áreas representativas na Bacia do Rio das Mortes (MG), em que as amostras de solo foram coletadas em três

posições na paisagem, com três repetições, refrigeradas e armazenadas para posterior avaliação dos teores de atrazina utilizando cromatografia gasosa.

Para o estudo sob condições de laboratório, amostras de Latossolos Vermelhos com teores diferenciais de óxidos de ferro foram coletadas sob vegetação de floresta, no município de Bom Sucesso (MG). As amostras de solos foram secas ao ar, passadas em peneira de malha de 2 mm e caracterizadas física, química e mineralogicamente. Para a extração de atrazina nos solos amostrados, utilizou-se solução extratora (metanol p.a.), evaporada sob vácuo à 40°C para obtenção de uma alíquota de 5 mL, que foi filtrada e injetada (1 µL) no cromatógrafo gasoso equipado com detector de nitrogênio e fósforo. A padronização foi efetuada através da curva analítica com padrão externo e a determinação quantitativa da concentração de atrazina nas amostras foi realizada por comparação das alturas dos picos presentes na curva de calibração obtida pela injeção 1 µL das soluções-padrão de Gesaprim 500[®] em concentrações que variaram de 31,25 a 1.000 µg kg⁻¹. Calcularam-se os valores médios e os desvios-padrão.

Além disso, uma parte das amostras, após peneiramento em malha de 4 mm, foi incubada com calcário (CaCO₃) e a outra com fosfato (KH₂PO₄) e colocadas nos lisímetros, em esquema fatorial inteiramente casualizado. A atrazina foi aplicada em dose corresponde a 27 mg i.a (6 L ha⁻¹ de Gesaprim 500[®]) e chuvas de 18,75 mm foram simuladas a cada três dias. Uma alíquota do lixiviado foi armazenada para análise cromatográfica. Após 30 dias, as colunas de solo foram seccionadas em seis camadas de 5 cm e amostras de solo foram retiradas para avaliar a mobilidade dessa molécula na coluna.

O simulador MACRO[®] foi parametrizado, calibrado e testado, conforme Castro (2005), para comportamento da água e do pesticida, comparando dados simulados e observados. Detalhes metodológicos são fornecidos nos capítulos específicos de cada experimento.

1.3 Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, M. A.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FOLONI, J. M.; KER, J. C.; FONTES, L. E. F. Mineralização e sorção de atrazina em Latossolo Roxo sob cultivo convencional e plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.179-188, 2001.

AMARAL, L. C. S. **Sorção e mobilidade de atrazina em Latossolos da região de Lavras**.2004. 158p. Tese (Doutorado em Agronomia. Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas: guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola**. 6.ed. São Paulo: Organização Andrei Editora, 1999. 672p.

ARANTES, S. A. do C. M. **Sorção de atrazina em solos da bacia do Rio das Mortes e seu movimento em Latossolo Vermelho distroférico sob plantio direto e convencional**. 2005. 78p. Dissertação (Mestrado em Agronomia. Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.

BASTIANI, M. L. R. **Atividade dos herbicidas nicosulfuron e atrazine, em condições de casa de vegetação e de campo**. 1997. 59p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

BOESTEN, J. J. T. I. From laboratory to field: uses and limitations of pesticide behavior models for the soil/plant system. **Weed Research**, v.40, p.123-138, 2000.

BOIVIN, A.; CHERRIER, R.; SCHIAVON, M. A comparasion of five pesticides adsorption and desorption process in thirteen contrasting field soils. **Chemosphere**, v.61, p.668-676, 2005.

BRASIL. Portaria n.1.469 de 29 dez. 2000. Estabelece os procedimentos e as responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e o seu padrão de potabilidade e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 10 jan. 2001.

CABRAL, M. F.; SOUZA, D.; ALVES, C. R.; MACHADO, S. A. S. Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. **Eclética Química**, v.28, n.2, p.41-47, 2003.

CASTRO, N. R. A. **Sorção, degradação e lixiviação do inseticida thiamethoxam em Latossolo e Argissolo.** 2005. 161p. Tese (Doutorado em Agronomia- Entomologia)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CASTRO, N. R. A.; RIGITANO, R. L. de O.; LIMA, J. M. de; SCORZA JÚNIOR, R. P. Avaliação do simulador MACRO (versão 5.0) para predição da lixiviação do inseticida tiametoxam em duas classes de solo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 16, p.1-12, 2006.

CERDEIRA, A. L.; PESSOA, M. C. P. Y.; SANTOS, N. A. G. dos; LANCHOTE, V. L. Lixiviação de atrazina em solo em área de recarga do aquífero Guarani. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Passo Fundo, v.4, n.2, p.92-101, 2005a. Disponível em: <<http://www.upf.br/rbherbicidas/RBH241.pdf>>. Acesso em: 7 jun. 2006.

CERDEIRA, A. L.; SOUZA, M. D. de; PESSOA, M. C. P. Y.; QUEIROZ, S. C. N. de; FERRACINI, V. L.; LANCHONTE, V. L.; QUEIROZ, R. H. C.; BOLONHEZI, D.; FARIANI NETO, C. **Efeito de sistemas de cultivo com cana de açúcar sobre a lixiviação dos herbicidas do grupo das triazinas em região de recarga do Aquífero Guarani.** Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2005b. 25p. (EMBRAPA Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 32).

CHRISTOFFOLET, P. J.; OVEREJO, R. F. L.; CARVALHO, J. C. **Aspectos de resistência de plantas daninhas a herbicidas.** 2.ed. Campinas, SP: Associação Brasileira de Ação à Resistência de Plantas aos Herbicidas, 2004.

COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; EADSFORTH, C. V.; GRANEY, R. Offsite transport of pesticide in water: Mathematical models of pesticide leaching and runoff. **Pure & Applied Chemistry**, v.67, n.12, p.2109-2148, 1995. (IUPAC. IUPAC. Reports on Pesticides, 35).

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n.357 de 17 mar. 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 mar. 2005.

CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em Argissolo Vermelho-Amarelo sob condições de clima tropical úmido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p.183-192, 2006.

CORREIA, F. V.; MACRAE, A.; GUILHERME, L. R. G.; LANGENBACH, T. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. **Chemosphere**, v.67, p.847–854, 2007.

COUTINHO, H. L. da C.; LEITE, A. A. S.; PARAÍBA L. C.; CERDEIRA, A.; FILIZOLA, H.; SILVA, E. F. da; GOMES, M. A. F. Análise espacial do potencial de lixiviação de herbicidas em áreas de recarga do aquífero Guarani na alta bacia do Rio Taquaril, MS. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 16., 2005, João Pessoa. **Anais..** Rio de Janeiro: ABRH, 2005. 1CD. Disponível em: <<http://www.riosvivos.org.br>>. Acesso em: 12 maio 2006.

DORES, E. F. G. de C. **Contaminação das águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em Primavera do Leste, Mato Grosso**. 2004. 282p. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Estadual Paulista, Araraquara. SP.

DORES, E. F. G. de C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso, Análise Preliminar. **Química Nova**, v.24, n.1, p.27-36, 2001.

DUBUS, I. G. **Calibration of pesticide leaching models**. 2002. 219p. Tese PhD (Doctor of Philosophy)-Cranfield University, Silsoe.

EISLER, R. Atrazine hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review. **Contamination Hazard Review**, v.18, p.1-55, 1989.

FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils: a review. **Journal Environmental Quality**, v.25, p.25-45, 1996.

GEBLER L.; GOMES, M. A. F.; SPADOTTO C. A. **Banco de dados com algumas propriedades de solos do Brasil para aplicação em modelagem matemática de agroquímicos e seus resíduos junto à fruticultura temperada**. Bento Gonçalves: EMBRAPA Uva e Vinho, 2005. 11p. (EMBRAPA Uva e Vinho. Comunicado, 66).

GOMES, J.; DICK, D. P.; SOUZA, R. F. Sorção de atrazina em Cambissolo Húmico do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, n.2, p.521-528, 2002a.

GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; PESSOA, M. C. P. Y. Avaliação da vulnerabilidade natural do solo em áreas agrícolas: subsídio à avaliação de risco de contaminação do lençol freático por agroquímicos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p.169-179, 2002b.

GUERREIRO, M. C.; PEREIRA, E. L.; GONÇALVES, M. Avaliação da movimentação e degradação de atrazina em Latossolo Vermelho distrófico (LVd). In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., 2006, Águas de Lindóia. **Resumos...** Águas de Lindóia, 2006.

HAYES, W. J.; LAWS, E. R. **Handbook of Pesticide Toxicology**. Classes of pesticides. New York: Academic, 1990.

HSBD-HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. **TOXNET Toxicology Data Network**. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin>>. Acesso em: 20 maio 2006.

INOUE, M. H.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; REGITANO, J. B.; TORMENA, C. A.; TORNISIELO, V. L.; CONSTANTIN, J. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná. **Planta Daninha**, v.21, n.2, p.313-323, 2003.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ALTSTAEDT, A.; ZECH, W. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian cerrados. **Chemosphere**, v.41, p.1441-1449, 2000.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ZECH, W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **Journal Environment Quality**, v.31, p.256-268, 2002.

LAABS, V.; WEHRHAN, A.; PINTO, A.; DORES, E.; AMELUNG, W. Pesticide fate in tropical wetlands of Brazil: An aquatic microcosm study under semi-field conditions. **Chemosphere**, v.67, p.975-989, 2007.

LANGENBACH, T.; SCHROLL, R.; PAIM, S. Fate and distribution of ¹⁴C-atrazina in tropical soils. **Chemosphere**, v.40, p.449-455, 2000.

LARSBO, M.; JARVIS, N. **MACRO 5.0, a model of water flow and solute transport in macroporous soil**. Emergo: Technical Description. Swedish University of Agricultural Sciences: 2003.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos - Fundamentos. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ V., V. H. (Org.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: UFV/SBCS, 2003. v.3, p.335-400.

LIMA, D. M. de. **Sorção e deslocamento miscível da atrazina em amostras de Latossolos**. 2004. 66p. Dissertação (Mestrado em Agronomia. Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

LOURENCETTI, C.; SPADOTTO, C. A.; SANTIAGO-SILVA, M.; RIBEIRO, M. L. Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. **Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba, v. 5, p.1-14, 2005.

MACIEL, G. **Avaliação do movimento do herbicida simazina em colunas de solo LV (Latossolo Vermelho Escuro)**. 2002. 67p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

MATOS, L. M. de; SILVA, E. F. da. Influência das propriedades dos solos e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas. **Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba, v. 9, p.103-124, 1999.

NÓBREGA, J. C. A. **Calagem e adubação fosfatada na retenção e mobilidade do fungicida triadimenol em amostras de Latossolos**. 2004. 96p. Tese (Doutorado em Agronomia. Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

NÓBREGA, J. C. A.; LIMA, J. M. de; GUERREIRO, M. C.; REGITANO, R. L. de O.; MORENO, S. A. do C. Retenção do fungicida triadimenol em Latossolos em razão da calagem e da adubação fosfatada. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, n.5, p.503-511, 2005.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. de. **Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, desorção e potencial de lixiviação de herbicidas**. 1998. 83p. Tese (Doutorado em Fitotecnia)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

PARAÍBA, L. C.; CERDEIRA, A. L.; SILVA, E. F.; MARTINS, J. S.; COUTINHO, H. L. C. Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado. **Chemosphere**, v. 53, p. 1087-1095, 2003.

PARK, J. K.; FENG, Y.; JI, P.; VOICE, T. C.; BOYD, S. A. Assessment of bioavailability of soil-sorbed atrazine. **Applied Environmental Microbiology**, v.69, n.6, p. 3288–3298, 2003.

PESSOA, M. C. P. Y.; LUCHIARI JÚNIOR, A.; FERNANDES, E. N.; LIMA, M. A. de. **Principais modelos matemáticos e simuladores utilizados para análise de impactos ambientais das atividades agrícolas**. Jaguariúna: EMBRAPA, 1997. 83p.

PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; NEVES, M. C.; CERDEIRA, A. L.; SOUZA, M. D. de. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebutiron. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.13, p.111-122, 2003.

PINHO, A. P. de; MATOS, A. T. de; COSTA, L. M. da; MORRIS, L. A.; JACKSON, R. C.; WHITE, W.; MARTINEZ, M. A. Retenção de atrazina, picloram e caulinita em zona ripária localizada em área de silvicultura. **Engenharia na Agricultura**, v.12, n.4, p. 260-270, 2004.

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

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

RODRIGUES, R. de S. O. **Avaliação do nível de resíduos de atrazine e simazine em água, em áreas de cultivo intensivo de milho do Brasil**. 2001. 63p. Tese (Doutorado em Ecologia)-Universidade de São Paulo, São Paulo.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P. da; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.13, p.53-58, 2003.

SASS, J. B.; COLANGELO, A. European Union bans atrazine, while United States negotiates continued use. **International Journal of occupational and environmental health**, v.12, n.3, p.260-267, 2006. Disponível em: <http://www.ijoe.com/pdfs/IJOEH_1203_Sass.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2007.

SCORZA JÚNIOR., R. P. **Avaliação dos modelos matemáticos CALF e PESTLA para a simulação da lixiviação do inseticida-nematicida sulfona de aldicarbe em um Latossolo Vermelho Amarelo na região de Lavras, MG.** 1997. 87p. Dissertação (Mestrado em Entomologia)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

SCORZA JUNIOR, R. P.; BOESTEN, J. J. T. I. Simulation of pesticide leaching in a cracking clay soil with the PEARL model. **Pest Management Science**, v.61, n.5, p.432-448, 2005.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; RIGITANO, R. L. DE O.; LIMA, L. A.; GOUVÊA, A. V. Avaliação de dois simuladores para predição da lixiviação de sulfona de aldicarbe em um Latossolo Vermelho-Amarelo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.35, n.2, p.241-250, 2000.

SILVA, C. L. **Análise da vulnerabilidade ambiental aos principais pesticidas recomendados para os sistemas de produção de algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, citros, milho e soja.** 2004. 131p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SPADOTTO, C. A. **Modelagem do movimento de herbicidas no solo.** Comitê de Meio Ambiente. Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas. 2002. Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br/herbicidas/>>. Acesso em: 10 dez. 2006.

TIKTAK, A. Application of pesticide leaching models to the Vredepeel dataset II Pesticide fate. **Agricultural Water Management**, v.44, p.119-134, 2000.

UETA, J.; PEREIRA, N. L.; SHUHAMAİK, P.; CERDEIRA, A. L.
Biodegradação de herbicidas e biorremediação. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, Uberlândia, v.10, p.10-13, 1999.

VANCLOOSTER, M.; BOESTEN, J. J. T. I. Application of pesticide simulation models to the redepeel dataset I. Water, solute and heat transport. **Agricultural Water Management**. v.44, p.105-117, 2000.

VANCLOOSTER, M.; BOESTEN, J. J. T. I.; TREVISAN, M.; BROWND, C. D.; CAPRI, E.; EKLO, O. M.; GOTTESBÜREN, B.; GOUY, V.; VAN DER LINDEN, A. M. A. A European test of pesticide-leaching models: methodology and major recommendations. **Agricultural Water Management**. v.44, p.1-19, 2000.

WAUCHOPE, R. D. The pesticide content of surface water draining from agriculture fields: a review. **Journal Environmental Quality**, v.7, p.459-472, 1978.

CAPÍTULO 2

OCORRÊNCIA DE RESÍDUO DE ATRAZINA EM SOLOS DA BACIA DO RIO DAS MORTES (MG) E SUA MOBILIDADE EM AMOSTRAS DE LATOSSOLOS VERMELHOS SOB EFEITO DA CALAGEM E ADUBAÇÃO FOSFATADA

(Preparado conforme as normas da revista - Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente)

RESUMO

Práticas de melhoria das condições químicas do solo, como a calagem e a adubação fosfatada podem também influenciar o comportamento químico das moléculas de pesticidas em solo, pois ao modificarem o balanço de cargas existentes no processo de adsorção das moléculas de pesticidas aos constituintes orgânicos e inorgânicos do solo, alteram, com isso, a taxa de degradação biológica ou química da molécula e o transporte da mesma para outros compartimentos do ecossistema. Neste contexto, os objetivos deste estudo foram avaliar: i) a ocorrência de resíduos de atrazina em solos da bacia do Rio das Mortes (MG) com histórico de aplicação do produto; e ii) após conhecer os solos que recebem mais aplicação do produto na região, selecionaram-se um Latossolo Vermelho mesoférrico e um Latossolo Vermelho hipoférrico para avaliação da mobilidade do produto em colunas de lisímetro sob efeito das práticas de calagem e adubação fosfatada. Para avaliar a ocorrência de resíduos de atrazina, amostras de solo foram coletadas nas profundidades de 0 - 10 cm e 10 - 20 cm, em triplicata, para os solos mais representativos da bacia com histórico de aplicação do produto. Para avaliar a mobilidade de atrazina nos lisímetros, os tratamentos foram dispostos em delineamento experimental inteiramente casualizado, esquema fatorial 2 x 2, sendo os seguintes fatores testados: solos em duas condições de fósforo (com e

sem fosfato), e duas condições de acidez (com e sem calagem), com três repetições, totalizando 12 parcelas experimentais para cada solo. A atrazina foi aplicada em dose correspondente a 3,0 kg de ingrediente ativo e foram simuladas chuvas de 18,75 mm a cada três dias durante o período de 30 dias. O material amostrado sólido foi devidamente preparado para extração da atrazina que foi quantificada por cromatógrafo gasoso equipado com detector de nitrogênio e fósforo (CG-NPD). Em campo, resíduos de atrazina foram encontrados em aproximadamente 20% das amostras de solos analisadas da Bacia do Rio das Mortes (MG), e nos lisímetros, independentemente dos solos e práticas de calagem e adubação fosfatada, a atrazina apresenta mobilidade no perfil, pois foi encontrada em praticamente todas as profundidades estudadas. Isoladamente, as práticas de calagem e adubação fosfatada reduzem a concentração de atrazina no solo, sendo esse efeito mais significativo quando sob calagem em ambos os solos. O efeito das práticas de calagem e adubação fosfatada, isoladamente ou não, na redução da concentração de atrazina no solo, contribuiu para reduzir o potencial de mobilidade nas colunas de solo, principalmente nas amostras de LV1.

ABSTRACT

Improvement practices of the chemical conditions of the ground, as liming and the phosphate fertilization can also influence the chemical behavior of pesticide molecules in ground, because when modifying the existing charge balance in the pesticides molecules adsorption process of organic and inorganic constituents of the ground, they modify, with this, the tax of biological or chemical degradation of the molecule and the transport of the same one for other compartments of the ecosystem. In this context, the objective of this study were to evaluate i) occurrence of atrazine residues in soils of the basin of Rio das Mortes (MG) with application historical of the product; e ii) the effect liming and phosphate fertilization practices, separately or in set, on the atrazine leaching in Red Latosols samples with distinct iron oxide purports, in lysimeters, under laboratory conditions. To evaluate the atrazine residues occurrence, soil samples were collected in the depths of 0 - 10 cm and 10 - 20 cm, to three repetition, for the most representative the basin's soils with product historical application. To evaluate the atrazine mobility in lysimeters, the treatments had been ruled in experimental delineation entirely eventually, factorial project 2 x 2, being the following factors tested soils in two conditions of phosphorus (with and without phosphate), and two acids conditions (with and without liming), with three repetitions, totalizing 12 experimental parcels for each soil. Atrazine was applied in dose corresponding to 3 kg a. i. and had been simulated rains of 18,75 mm to each three days during the period of 30 days. The solid sampled material was prepared for extration of atrazine and quantified by GC-NPD. In field, atrazine residues were found in approximately 20% of the analyzed soils samples the basin of Rio das Mortes (MG); and the lysimeters results shows that, independently of soils and liming and phosphate fertilization practices, atrazine presents vertical mobility, because were found in practically all the studied depths. Separately, liming and phosphate fertilization practices, they reduce the atrazine concentration in the ground,

being this effect more significant when under liming in both soils. The liming and phosphate fertilization effects, separately or not, in the reduction of atrazine concentration in the ground, contributed to reduce the potential of mobility in the ground columns, mainly in the LV1 samples.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, cerca de 30% da produção mundial de pesticidas correspondem aos herbicidas do grupo das triazinas (Cabral et al., 2003) cuja principal ação herbicida é determinada pelo constituinte -Cl na posição 2 do anel heterocíclico e determina o “nome comercial” com a terminação “-azina”, sendo que outras s-triazinas podem ocorrer -SCH₃ (“-trina”) e -OCH₃ (“-tona”). No Brasil, há cerca de vinte formulações comerciais registradas com o ingrediente ativo atrazina.

As triazinas, principalmente a atrazina [2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina], são utilizadas em doses que não excedem 3,0 kg de ingrediente ativo por hectare, dependendo do tipo de solo (Andrei, 1999), como herbicida seletivo, recomendado para o controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência, nas culturas de milho, cana-de-açúcar, sorgo, cacau, banana e abacaxi, entre outras (Rodrigues & Almeida, 1998).

Na Bacia do Rio das Mortes (MG), seu uso tem ocorrido principalmente na cultura do milho e em outras regiões do Brasil que fazem aplicação deste produto; estudos sobre a ocorrência de resíduos em solos são praticamente inexistentes, principalmente quando se leva em conta o efeito de práticas do manejo do solo e da fertilidade.

Solos tropicais altamente intemperizados como os Latossolos que ocupam a maior parte do território brasileiro (Embrapa, 2006) e da Bacia do Rio das Mortes (MG) (Marques et al., 2002), necessitam de práticas corretivas e de manejo da fertilidade, pois apresentam, entre outras limitações, acidez elevada; baixo teor de nutrientes e capacidade de troca catiônica; considerável saturação por alumínio trocável e capacidade substancial de retenção de fosfato (Pavan et al., 1985; Mielniczuk et al., 2003). Para essas condições edáficas, Lopes (1999) tem ressaltado a importância das práticas de calagem e adubação fosfatada na melhoria da fertilidade desses solos devido ao efeito que

promovem no aumento da disponibilidade de nutrientes e de redução da acidez do solo e capacidade de adsorção de fosfato.

Além dos benefícios dessas práticas na melhoria das condições químicas do solo, estudos têm mostrado que as mesmas podem também influenciar o comportamento químico das moléculas de pesticidas em solo, pois ao modificarem o balanço de cargas existentes no processo de adsorção das moléculas de pesticidas aos constituintes orgânicos e inorgânicos do solo (Dousset et al., 1995; Arantes, 2005; Plakas et al., 2006), alteram, com isso, a taxa de degradação biológica (Nakagawa & Andréa, 2000) ou química da molécula (Andréa et al., 1997) e o transporte da mesma para outros compartimentos do ecossistema, a exemplo dos ecossistemas aquáticos superficiais e subsuperficiais (Oliveira Júnior, 1998; Nóbrega, 2004).

No geral, a atrazina pode ser retida pelos colóides minerais e orgânicos (Oliveira Júnior, 1998), tornando-se menos disponível às plantas e parte pode se transformar em fração resíduo-ligado (Peixoto et al., 2000; Peixoto et al., 2005) ou retornar à solução do solo (dessorção); transformar-se parcialmente em outras moléculas de menor massa e estrutura química (metabolização) ou totalmente, via microrganismos, em CO₂, H₂O e íons minerais (mineralização) (Park et al., 2003). Na solução do solo, a molécula pode também ser absorvida e removida pelo sistema radicular das plantas e, ou, outros organismos do solo. Todos esses fatores interferem na disponibilidade e, conseqüentemente, no transporte da molécula que se movimenta verticalmente por lixiviação para camadas subsuperficiais do perfil do solo; escoar superficialmente (“*runoff*”) e, ou, volatilizar-se. Tais circunstâncias podem ocorrer simultaneamente no solo em intensidades variáveis (Flury, 1996; Laabs et al., 2000; Prata, 2002; Correia et al., 2007) que segundo Maciel (2002), refletem a

interação do equilíbrio entre adsorção e dessorção, conteúdo de água no solo e atividade microbiana.

Estudos têm mostrado que as rotas da molécula de atrazina nos diferentes compartimentos ambientais dependem das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (Lavorenti et al., 2003), das condições meteorológicas (Paraíba et al., 2003), das práticas de manejo do solo e da fertilidade (Boivin et al., 2005; Arantes et al., 2006; Urzedo et al., 2006) e propriedades físico-químicas da molécula (Javaroni et al., 1999; HSB, 2006).

Segundo Lavorenti et al. (2003), embora tenha havido, nos últimos anos, um incremento nos estudos sobre comportamento de pesticidas em vários cenários, estudos buscando selecioná-los às condições de clima e solos brasileiros são ainda incipientes, bem como aqueles que caracterizam áreas contaminadas e as possíveis técnicas de remediação. Por isso, estudos sobre transferência de moléculas de pesticidas nos diferentes compartimentos ambientais são extremamente importantes, principalmente, em áreas agrícolas onde a aplicação dos mesmos se dá sob diferentes condições ambientais e práticas de manejo do solo e das culturas.

Para avaliar possíveis problemas de contaminação do solo e água por resíduos de atrazina em solos representativos da Bacia do Rio das Mortes (MG) com histórico de aplicação do produto e cultivo de milho, este estudo teve por objetivo avaliar: i) a ocorrência de resíduos deste herbicida nestes ambientes de solos; e ii) após conhecer os solos que recebem mais aplicação do produto na região, selecionaram-se um Latossolo Vermelho mesoférrico e um Latossolo Vermelho hipoférrico para avaliação da mobilidade do produto em colunas de lisímetro sob efeito das práticas de calagem e adubação fosfatada.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Seleção, identificação das áreas de estudo e coleta das amostras para avaliação da ocorrência de atrazina nos solos da Bacia do Rio das Mortes

Para avaliação do nível de contaminação dos solos nas áreas sob histórico de aplicação do produto, foi feita, inicialmente, a seleção das áreas representativas para amostragem dos solos. Para isso, consultaram-se, inicialmente, alguns bancos de dados da ANVISA e do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para conhecer quais eram as culturas que utilizavam a atrazina como princípio ativo (Sistemas de Agrotóxicos Fitossanitários, AGROFIT, 2005; Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA, 2005). Posteriormente, esses dados foram correlacionados aos da produção agrícola municipal, fornecidos pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE (2005), para estabelecer quais dessas culturas ocupavam áreas significativas nos municípios que pertencem à Bacia do Rio das Mortes (MG). Essa primeira avaliação mostrou que a cultura do milho destaca-se na região no que diz respeito à área plantada e à aplicação do produto.

De posse dessa informação, contactaram-se posteriormente os escritórios regionais da EMATER para confirmar os resultados obtidos nos bancos de dados disponíveis na internet e solicitar dos técnicos responsáveis pelos respectivos escritórios a indicação das áreas mais representativas de cultivo de milho e histórico de aplicação de atrazina nos municípios selecionados para estudo na Bacia do Rio das Mortes (MG) (Figura 1).

Nas áreas selecionadas, as amostras de solos foram coletadas em três posições na paisagem (terços superior, médio e inferior) e em duas profundidades (0 - 0,10 e 0,10 - 0,20 m). Para cada posição na paisagem foi coletada uma amostra composta formada pela mistura de 8 amostras simples.

Após a coleta, parte das amostras de solos foi seca ao ar e passada em peneira de malha 2 mm para caracterização física e química das áreas; a outra parte foi congelada para posterior avaliação da concentração de atrazina.

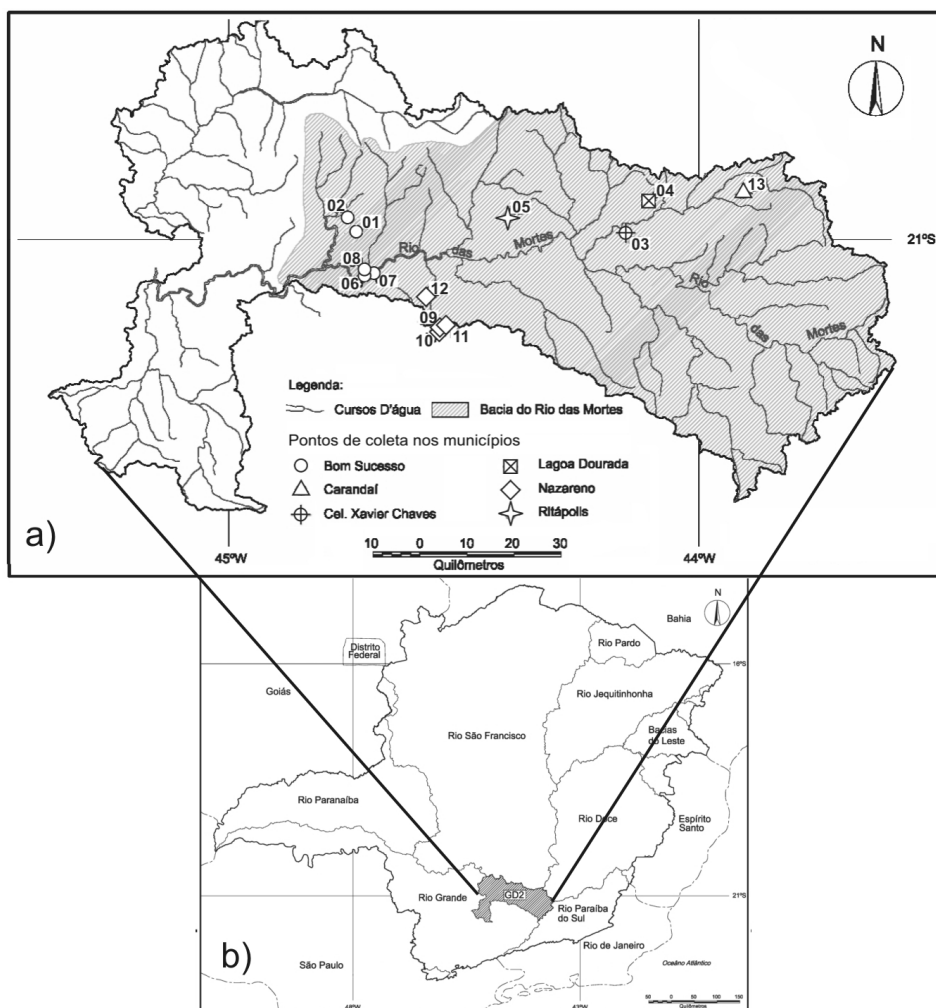


FIGURA 1. a) Localização dos pontos de amostragem em áreas representativas de cultivo de milho em municípios da Bacia do Rio das Mortes (MG). b) Localização da Bacia do Rio das Mortes dentro da distribuição de bacias para o estado de Minas Gerais. Números referem-se aos pontos de amostragem.

2.2 Coleta e preparo das amostras de solo para estudo de mobilidade no lisímetro

Amostras de Latossolos Vermelhos com teores diferenciais de óxidos de ferro (mesoférrico – LV1 e hipoférrico – LV2) foram coletadas na profundidade de 0 – 0,20 m, em área sob vegetação de floresta tropical subperenifólia, com relevo suave ondulado.

Após a coleta, parte das amostras de solos foi seca ao ar, destorroada e passada em peneira de malha de 4 mm para enchimento das colunas no lisímetro e a outra parte foi passada em peneira de malha de 2 mm para a caracterização física, química e mineralógica. As amostras destinadas ao enchimento das colunas de cada solo foram inicialmente subdivididas em duas subamostras sendo uma incubada com calcário (CaCO_3) durante um mês, mantendo a umidade em torno de 60% do volume total de poros, em doses equivalentes a $3,1 \text{ t ha}^{-1}$ para o LV1 e $4,6 \text{ t ha}^{-1}$ para o LV2, visando a elevar o pH a 6,4. Posteriormente, metade da subamostra que não recebeu calagem e metade da subamostra com calagem foram incubadas por mais um mês com fosfato (KH_2PO_4) em dose equivalente a $384,61 \text{ mg kg}^{-1}$ para o LV1 e 500 mg kg^{-1} para o LV2, respectivamente metade da capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) determinada segundo Olsen & Watanabe (1957).

2.3 Caracterização física, química e mineralógica das amostras de solos

Nas amostras de solo coletadas para avaliação da mobilidade da atrazina em colunas de lisímetro a caracterização física do solo foi feita através da granulometria pelo método da pipeta (Day, 1965), estabilidade de agregados em água (Kemper & Rosenau, 1986) e porcentagem de agregados maior que 2 mm (Tabela 1). Na caracterização química foram medidos os teores de óxidos (Al_2O_3 e Fe_2O_3) (Tabela 2) extraídos pelo ataque sulfúrico, segundo metodologia compilada pela Embrapa (1997) e a capacidade máxima de

adsorção de fósforo (CMAP) (Tabela 2) foi determinada segundo Olsen & Watanabe (1957). O pH em água, os cátions integrantes do complexo sortivo, o fósforo disponível e o carbono orgânico total foram determinados segundo métodos compilados por Embrapa (1997) nas amostras de solo antes (tratamento controle) e após o período de incubação com os respectivos tratamentos (Tabela 3). A caracterização mineralógica foi feita por difratometria de raios-X em tubos de Cu ($\lambda = 0,15418$ nm) (Figura 2).

TABELA 1. Atributos físicos dos Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) da Bacia do Rio das Mortes-MG, antes da aplicação dos tratamentos.

Solo	Areia	Silte	Argila	DMG ¹	Agr. > 2 ²	DS ³	DP ⁴	VTP ⁵
	-----	dag kg ⁻¹	-----	-----	%	-----	g cm ⁻³	-- % --
LV1	35	17	48	4,9	99,4	1,2	2,56	62,7
LV2	36	10	54	4,7	97,4	1,1	2,53	64,3

¹Diâmetro médio geométrico; ²Agregados pré-umedecidos estáveis em água com diâmetro maior que 2mm; ³Densidade do solo; ⁴Densidade de partículas; ⁵Volume total de poros.

TABELA 2. Atributos químicos dos Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) da Bacia do Rio das Mortes-MG, antes da aplicação dos tratamentos.

Atributo	Solos	
	LV1	LV2
Al ₂ O ₃ (%)	22,51	25,84
Fe ₂ O ₃ (%)	15,12	7,72
CMAP ¹ (mg dm ⁻³)	769	1000
Ki ²	1,10	0,61
Kr ³	0,77	0,50

¹CMAP = capacidade máxima de adsorção de fósforo. Relações moleculares: ²Ki=SiO₂/Al₂O₃; ³Kr= SiO₂/Al₂O₃+Fe₂O₃.

TABELA 3. Atributos químicos dos Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) da Bacia do Rio das Mortes-MG, após calagem e adubação fosfatada.

Atributo	Controle		Calagem		Adub. Fosfatada		Calagem + Adub. Fosfatada	
	LV1	LV2	LV1	LV2	LV1	LV2	LV1	LV2
pH	5,3	4,3	6,0	6,0	5,4	5,4	6,2	6,4
P-Mel (mg dm ⁻³) ¹	1,3	1,0	1,9	0,9	51,2	54,6	48,8	46,3
P-res (mg dm ⁻³) ²	3,3	1,0	3,2	2,8	133,3	155,2	115,3	168,8
P-rem (mg dm ⁻³) ³	24,5	7,6	17,8	12,0	22,4	16,9	23,3	20,9
K ⁺ (mg dm ⁻³)	88,3	20,3	52,0	31,2	274,7	135,6	107	287,3
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	2,7	0,4	4,5	3,0	3,3	0,5	4,4	2,9
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	1,3	0,1	1,9	1,4	1,2	0,2	2,3	1,5
SB (cmol _c dm ⁻³) ⁴	4,2	0,6	6,6	4,5	5,2	1,1	6,9	5,1
t (cmol _c dm ⁻³) ⁵	4,5	1,9	6,6	4,5	5,4	1,8	6,9	5,1
T (cmol _c dm ⁻³) ⁶	9,2	8,6	9,6	7,4	10,6	8,1	10,1	8,3
V (%) ⁷	45	7	69	61	49	14	68	62
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,3	1,2	0,0	0,0	0,2	0,7	0,0	0,0
m (%) ⁸	7	67	0	0	4	39	0	0
COT (g kg ⁻¹) ⁹	31,0	21,0	31,0	22,0	31,0	21,0	31,0	21,0

¹P-Mel = P-Mehlich-1; ²P-res = P-resina; ³P-rem = P-remanescente; ⁴SB = soma de bases; ⁵t = CTC efetiva; ⁶T = CTC potencial; ⁷V = saturação por bases; ⁸m = saturação por Al; ⁹COT = carbono orgânico total.

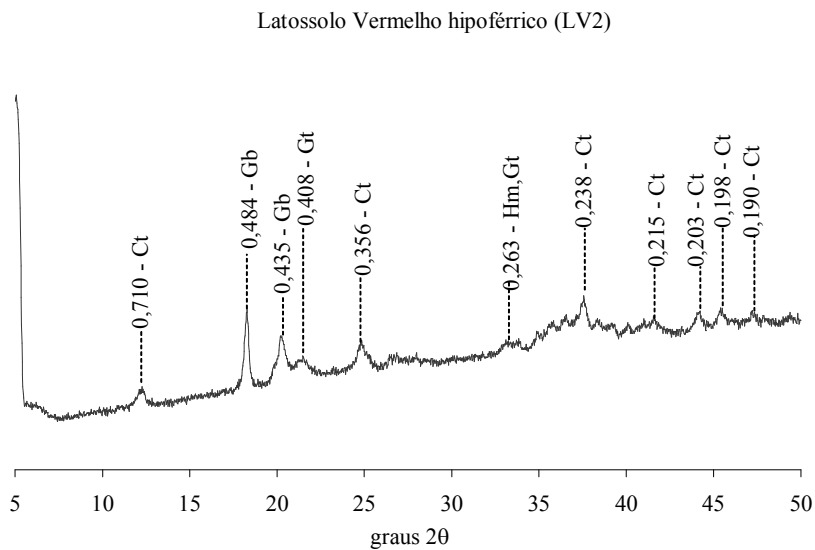
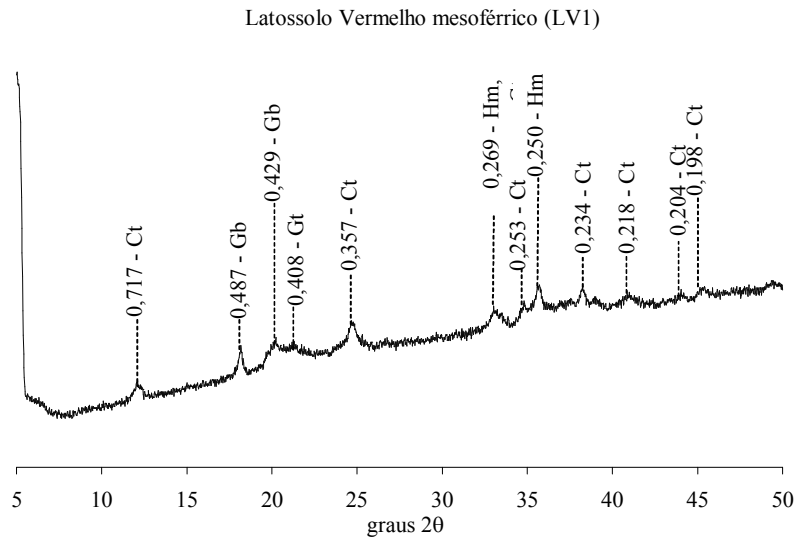


FIGURA 2. Difratoogramas de raios-X (tubo de Cu, $\lambda = 0,15418$ nm) da fração argila (método do pó) para as amostras de Latossolos Vermelhos mesoférico (LV1) e hipoférico (LV2), Bacia do Rio das Mortes (MG). Números representam espaçamento d em nm. Ct: Caulinita; Gb: Gibbsita; Gt: Goethita; Hm: Hematita.

Os teores de óxidos de ferro e a quantidade de matéria orgânica interferem na retenção da atrazina. Assim, solos com maior teor de matéria orgânica e predomínio de goethita devido às suas características físicas como maior área específica e superfície mais rugosa retêm maior quantidade da molécula.

2.4 Montagem das colunas de solo no lisímetro e estabilização com solução de CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)

Após o período de incubação, as amostras de solo (aproximadamente 30 kg) foram colocadas em colunas com dimensões de $0,30 \times 0,30 \times 0,35 \text{ m}$ (Figura 3). Os tratamentos foram dispostos em delineamento experimental inteiramente casualizado, esquema fatorial 2×2 , sendo os seguintes fatores testados: solos em duas condições de fósforo (com e sem fosfato), e duas condições de acidez (com e sem calagem), com três repetições, totalizando 12 parcelas experimentais para cada solo.

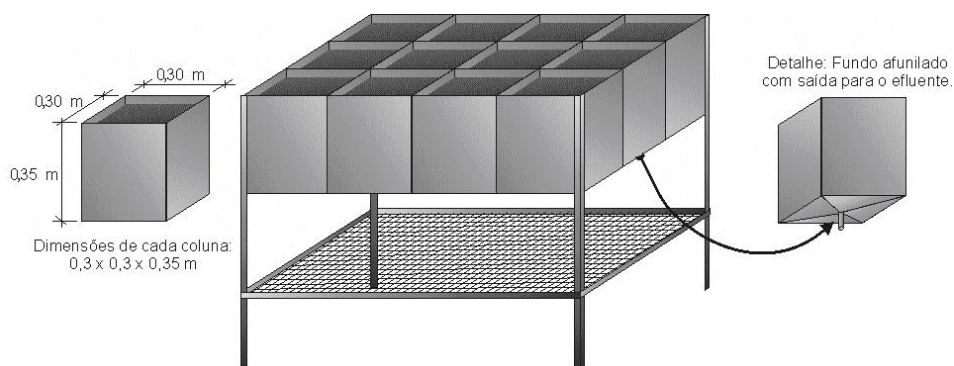


FIGURA 3. Esquema de uma bateria de lisímetro para estudos de mobilidade de pesticidas, construída em aço inox, com 12 colunas ($0,30 \times 0,30 \times 0,35 \text{ m}$) e dispositivo de coleta do efluente na base de cada coluna.

Antes da aplicação do ingrediente ativo foi necessário fazer o equilíbrio da força iônica nos diferentes tratamentos. Para isso, nas colunas do lisímetro foram realizadas lixiviações com solução de CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e a força iônica do percolado foi avaliada até que não mais existisse diferença entre os tratamentos. A força iônica foi estimada a partir da condutividade elétrica, utilizando a fórmula $\mu = 0,013\text{EC}$ em que μ é a força iônica baseada na concentração expressa em mol L^{-1} e EC corresponde à condutividade elétrica expressa em $\text{m}\Omega \text{ cm}^{-2}$, à temperatura de 25°C (Lindsay, 1979).

2.5 Aplicação do herbicida atrazina e simulação de chuvas nas colunas do lisímetro

A solução de atrazina foi aplicada com auxílio de uma pipeta (5 mL), gota a gota, em dose única, correspondendo a 3,0 kg do ingrediente ativo do produto comercial Gesaprim 500[®] (Andrei, 1999) e, ou, aproximadamente 27 mg de ingrediente ativo por coluna de solo, imaginando um quadrado com uma margem de 2,0 cm das bordas das células do lisímetro e, em ziguezague, em sua área interna.

Passadas 12 horas da aplicação do produto, foi feita a primeira simulação de chuva, através do uso de recipientes plásticos com fundo perfurado (Figura 3). A quantidade de chuva simulada foi de 18,75 mm, correspondente à aplicação de 1,7 L de água deionizada em cada coluna. Esse procedimento foi feito a cada três dias, durante 1 mês, totalizando, portanto, na aplicação de 187,5 mm de água, correspondente à média de chuvas nos meses de outubro e novembro, principal época do plantio de milho na região da Bacia do Rio das Mortes, MG.

Tanto no momento da aplicação do produto como em todo o período de condução do experimento, o solo foi mantido com teor de água próximo da capacidade de campo. Para isso foi feito controle da perda de água nas colunas de solo por evaporação através da pesagem diária de 1 vaso com área superficial

similar à das colunas de solo e a quantidade de água perdida por evaporação era restituída à coluna no dia seguinte.

2.6 Coleta do percolado e retirada do solo das colunas do lisímetro

O material percolado em cada coluna foi coletado em recipientes cilíndricos de 2,5 L, de aço inox (Figura 4) após cada simulação de chuva. O volume total percolado foi medido com auxílio de uma proveta de 2 L e uma alíquota de 50 mL foi conservada em frascos âmbar a -18°C para posterior análise cromatográfica.

Ao final do período de lixiviação, com auxílio de bandejas plásticas, o solo contido em cada coluna foi retirado por camadas de 0 – 5; 5 – 10; 10 – 15; 15 – 20; 20 – 25 e 25 – 30 cm, homogeneizado e uma fração de cada camada foi armazenada em sacos plásticos e conservadas a -18°C para posterior avaliação da concentração de atrazina em cada camada de solo.



FIGURA 4. Vista geral do experimento com os recipientes plásticos em que a lâmina de água era colocada e os recipientes de aço inox para coleta do percolado.

2.7 Extração e quantificação da atrazina nas amostras de solo e água percolada

Para a extração da atrazina nas amostras de solo, coletadas ao longo da Bacia do Rio das Mortes e nas amostras coletadas em cada profundidade das colunas do lisímetro, utilizou-se o seguinte procedimento: 100 g de solo foram colocadas em contato com 100 mL da solução extratora (metanol p.a.) para amostras dos solos da bacia e 30g de solo para 30 mL da solução extratora (metanol p.a.) para as amostras do lisímetro e deixada a mistura por 30 minutos em mesa de agitação. Após o período de repouso para decantação da suspensão (aproximadamente 20 minutos), o sobrenadante foi recolhido e depositado em frasco plástico com tampa. Tal procedimento foi repetido por mais duas vezes. Posteriormente, o sobrenadante foi centrifugado a 3.000 rpm por 10 minutos e transferido para balão de fundo redondo que, no evaporador rotativo sob vácuo à 40°C, evaporou-se o solvente até a obtenção de uma alíquota de aproximadamente 5 mL.

O extrato foi filtrado em membrana de 0,22 µm e 1 µL foi injetado, com injeção do tipo splitless, 1 minuto, em cromatógrafo gasoso (CG) Hewlett Packard, modelo 6890 equipado com detector de nitrogênio e fósforo (NPD) e coluna HP-5 (30 m x 320 µm x 0,25 µm com 5% de fenil-metil-siloxano). Os parâmetros para a operação do aparelho foram: temperatura do injetor 280°C; temperatura do detector 300°C; temperatura inicial do forno 120°C com duração de um minuto; rampa de aquecimento 50°C min⁻¹ até 250°C, permanecendo 1 minuto e 40 segundos; e gás de arraste N₂ com pressão de 10 Psi, gerando um fluxo aproximado de 1,0 a 1,5 mL min⁻¹. A padronização foi efetuada através da curva analítica com padrão externo. Nessas condições, o tempo de retenção da atrazina foi de 4 minutos e 42 segundos.

A determinação quantitativa da concentração de atrazina nas amostras de solo foi obtida por comparação das alturas dos picos obtidos nas amostras

com os da curva de calibração (Analytical Methods Committed, 1987) obtida pela injeção 1 μL das soluções-padrão de Gesaprim 500[®] contendo concentrações que variavam de 31,25 a 1.000 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Para avaliação da concentração de atrazina na água percolada foi feita somente a filtração do percolado em membrana de 0,22 μm e 1 μL foi injetado utilizando as mesmas condições cromatográficas descritas anteriormente para análise de atrazina nas amostras de solo.

2.8 Análise estatística

Para os solos coletados na bacia do Rio das Mortes (MG), os valores médios da concentração de atrazina foram calculados para cada uma das amostras compostas com os respectivos desvios-padrão; e para os Latossolos Vermelhos estudados (LV1 e LV2), os valores médios da concentração de atrazina foram calculados para cada uma das camadas (0 – 5; 5 – 10; 10 – 15; 15 – 20; 20 – 25; e 25 – 30 cm) e tratamentos (presença e ausência da calagem e, ou, adubação fosfatada) com os respectivos desvios-padrão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ocorrência de resíduo de atrazina nas amostras de solo na Bacia do Rio das Mortes com histórico de aplicação do produto

Os resultados obtidos (Tabela 4) mostram, em média, a presença de resíduo de atrazina em 15,38% das amostras de solos analisadas (camadas de 0 – 0,10 e 0,10 – 0,20 m) sob sistema plantio direto e, ou, convencional. Desse total, 75% ocorrem na profundidade de 0 – 0,10 m (LV10, LV11 e LV12) e 25% (LV12) na profundidade de 0,10 – 0,20 m. Quando se consideram os diferentes pontos de coleta dentro de cada área (terço superior, médio e inferior), verificase que a ocorrência de resíduo de atrazina deu-se praticamente de forma igual nas três posições da paisagem (6,4; 7,7 e 6,4%, respectivamente nos terços superior, médio e inferior).

TABELA 4. Teor de atrazina em amostras de solos coletadas na Bacia do Rio das Mortes – MG sob cultivo de milho e histórico de aplicação de atrazina.

Município	Solo ¹	Sistema de cultivo ²	Última aplicação	Prof. ³	Localização na paisagem			Média
					Terço superior	Terço médio	Terço inferior	
- m -					--- Concentração $\mu\text{g kg}^{-1}$ de solo ---			
Bom Sucesso	LV1	SPC	Out./2004	I	nd ⁴	nd	nd	nd
Bom Sucesso	LV2	SPC	Out./2004	I	nd	nd	nd	nd
Bom Sucesso	LV2	SPC	Out./2004	II	nd	nd	nd	nd
Cel. Xavier Chaves	LV3	SPD	Nov./2004	I	< 1	nd	nd	nd
Cel. Xavier Chaves	LV3	SPD	Nov./2004	II	nd	nd	nd	nd
Lagoa Dourada	LV4	SPD	Set./2004	I	nd	< 1	nd	nd
Lagoa Dourada	LV4	SPD	Set./2004	II	nd	nd	nd	nd
Ritápolis	LV5	SPD	Set./2004	I	nd	nd	nd	nd
Ritápolis	LV5	SPD	Set./2004	II	nd	nd	nd	nd
Bom Sucesso	LV6	SPD	Set./2004	I	< 1	nd	nd	nd
Bom Sucesso	LV6	SPD	Set./2004	II	nd	nd	nd	nd
Bom Sucesso	LV7	SPD	Set./2004	I	nd	nd	nd	nd
Bom Sucesso	LV7	SPD	Set./2004	II	nd	nd	nd	nd
Nazareno	LV8	SPD	Set./2004	I	nd	nd	nd	nd
Nazareno	LV8	SPD	Set./2004	II	nd	nd	nd	nd
Nazareno	LV9	SPD	Set./2005	I	nd	nd	nd	nd
Nazareno	LV9	SPD	Set./2005	II	nd	nd	< 1	nd
Nazareno	LV10	SPC	Nov./2004	I	< 1	< 1	1,75	< 1
Nazareno	LV10	SPC	Nov./2004	II	nd	nd	nd	nd
Nazareno	LV11	SPC	Nov./2004	I	< 1	< 1	< 1	< 1
Nazareno	LV11	SPC	Nov./2004	II	nd	< 1	nd	nd
Carandaí	LV2	SPD	Nov./2005 (30 dias)	I	2,56	2,36	2,18	2,37 \pm 0,20
Carandaí	LV2	SPD	Nov./2005 (30 dias)	II	nd	< 1	1,27	< 1
Bom Sucesso	CX	SPD	Set./2004	I	nd	nd	nd	nd
Bom Sucesso	CX	SPD	Set./2004	II	nd	nd	nd	nd

¹LV: Latossolo Vermelho; CX: Cambissolo Háplico.

²SPD: Sistema Plantio Direto; SPC: Sistema Plantio Convencional.

³Prof.: Profundidade; I: 0 - 0,10 m e II: 0,10 - 0,20 m.

⁴nd: não detectado.

Verificou-se também que as maiores concentrações de atrazina foram detectadas no LV12 (Tabela 4), cuja aplicação do produto ocorreu a aproximadamente 30 dias antes do período da coleta dos solos. Nesse solo, a

concentração de atrazina foi superior a $2,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ de solo na profundidade de 0 – 0,10 m, independentemente da sua localização na paisagem. Na profundidade de 0,10 – 0,20 m, detectou-se a presença do produto em concentração inferior a $1,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ de solo no terço médio e $1,27 \mu\text{g kg}^{-1}$ de solo no terço inferior da paisagem (Tabela 4). Para os solos cuja última aplicação ocorreu em novembro de 2004 (LV10 e LV11) a concentração de atrazina atingiu um máximo de $1,75 \mu\text{g kg}^{-1}$ na profundidade de 0 – 0,10 m e para aqueles cuja última aplicação ocorreu em setembro de 2004 (LV4 e LV6) a concentração do produto ocorreu somente em concentração menor que $1,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ de solo. Esses resultados mostram que quanto maior o tempo decorrido após a última aplicação do produto, menor será a probabilidade de ocorrência do produto no solo, provavelmente, devido aos vários processos que contribuem para a dissipação da molécula no solo.

Assim, como a concentração de atrazina no solo tende a decrescer com o aumento do tempo da aplicação do produto como verificado no presente estudo, os maiores riscos ambientais decorrentes da aplicação do mesmo no solo ocorrem próximo ao período de aplicação da atrazina. No entanto, a baixa ocorrência do herbicida nas amostras de solos estudados, mesmo para aquelas com aplicação do produto em novembro de 2004 não era esperada, pois estudos têm mostrado a ocorrência do produto em amostras de solos e água percolada, em período superior ao considerado no presente estudo. Estudos de campo realizados por Cerdeira et al. (2005) em Latossolo Vermelho eutrófico sob cana-de-açúcar seguida de amendoim plantado em sistemas plantio direto e convencional no município de Ribeirão Preto (SP), constataram movimento de atrazina em período superior a três anos da aplicação do produto, sendo que nas áreas sob plantio direto, a molécula atingiu a profundidade de 1,9 m e, no plantio convencional, a profundidade de 2,0 m.

A baixa ocorrência de atrazina nas áreas tradicionais de aplicação do produto, provavelmente se deve a elevada taxa de dissipação da molécula, principalmente por processo de formação de resíduo ligado e, ou, degradação microbiana da molécula, uma vez que a melhoria nas condições de fertilidade desses solos ao longo dos anos de cultivo pelas práticas de calagem e de fertilização do solo pode ter contribuído para o aumento da atividade microbiana do solo, elevando, com isso, a taxa de degradação da molécula.

Estudos mostram que a meia vida ($t_{1/2}$) da atrazina em solo é bastante variável (Laabs et al., 1999; Correia, 2000; Queiroz & Monteiro, 2000) e está intimamente relacionada às características do ambiente e do solo (Laabs et al., 2002; Amaral, 2004; Lourencetti et al., 2005). Gaynor et al. (1992) em solos argilosos sob cultivo intensivo de milho obtiveram valores de 20 a 100 dias para o $t_{1/2}$ da atrazina. International Union of Pure Applied Chemistry, IUPAC (1997) ao estudar amostras de solo esterilizadas da Tailândia com $3 \mu\text{g kg}^{-1}$ de atrazina e incubados a 30°C em condições aeróbicas durante noventa dias, observou $t_{1/2}$ de 6 a 150 dias. Laabs et al. (2000) constataram em Latossolo Vermelho-Amarelo, que o $t_{1/2}$ de dissipação para atrazina foi de aproximadamente 10 dias, enquanto Queiroz & Monteiro (2000) observaram $t_{1/2}$ igual a 168 dias em Latossolo Vermelho Escuro distrófico sob cultivo intenso de cana-de-açúcar.

Nos estudos sobre ocorrência de pesticidas em solos é importante ressaltar que, diferentemente dos recursos hídricos, não existe legislação específica que estabelece valores de concentração de atrazina nos solos tropicais que possibilite enquadrá-lo como área contaminada ou suspeita de contaminação e, conseqüentemente, selecionar possíveis técnicas de remediação e de gerenciamento dessas áreas. Por isso, no Brasil, a CETESB está adotando a Lei de Proteção do Solo (Soil Protection Act) promulgada pelo governo federal holandês, em 1994, como material de referência para o gerenciamento das áreas

contaminadas. Esse dispositivo considera como valor de alerta e de intervenção, as concentrações de 3,5 e 7,0 mg kg⁻¹ peso seco de solo, respectivamente, para solos cujos teores de argila e matéria orgânica é 0%. Para as condições de teor de argila igual a 25,0% e a matéria orgânica de 10,0%, estes valores são de 3,0 e 6,0 mg kg⁻¹ peso seco, respectivamente. Além disso, foi estabelecido também para essas condições que a concentração de atrazina de 0,00005 mg kg⁻¹ (0,05 µg kg⁻¹) indica um nível de qualidade do solo, que permite seu uso para diversos fins (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental CETESB, 1999). Logo, é possível inferir que os solos da Bacia do Rio das Mortes (MG), sob cultivo de milho e aplicação do herbicida atrazina, constituem áreas não contaminadas. No entanto, avançar nas pesquisas de forma que se permita estabelecer valores de referência para pesticidas em solos tropicais é necessário, pois há conhecimento sobre atributos físicos, químicos e mineralógicos sobre solos tropicais bem como das características físico-químicas das moléculas mas é necessário aprofundar e desenvolver pesquisas que estabeleçam estas interfaces para solos tropicais

3.2 Avaliação da mobilidade da atrazina em colunas de lisímetro e água percolada

O efeito das práticas de calagem e adubação fosfatada sobre a concentração de atrazina em profundidade nas colunas de lisímetro com amostras de Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) é mostrado na tabela 5.

Verifica-se que, em ambos os solos, a molécula de atrazina apresentou potencial de mobilidade em profundidade na maioria das amostras, fato que permite classificá-la como uma molécula de média mobilidade no solo (Rodrigues & Almeida, 1998; Laabs et al., 2000; Prata, 2002) uma vez que, no LV2, a mesma atingiu a profundidade média de 25 cm, independente do tratamento aplicado e, no LV1, a de 20 cm, quando submetida à prática de

TABELA 5. Concentração de atrazina em amostras de um Latossolo Vermelho mesoférico (LV1) e Latossolo Vermelho hipoférico (LV2) sob efeito da calagem e adubação fosfatada.

Tratamento	Profundidade	Latosolos	
		LV1	LV2
	--- cm ---	-----Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)-----	
Controle	0 – 5	43,61 ± 6,60	36,50 ± 5,73
	5 – 10	10,78 ± 3,32	18,15 ± 6,33
	10 – 15	1,91 ± 1,27	12,76 ± 4,38
	15 – 20	nd	4,32 ± 3,05
	20 – 25	nd	< 1
	25 – 30	nd	nd

Calagem	0 – 5	7,30 ± 1,54	7,30 ± 3,61
	5 – 10	2,71 ± 0,88	8,59 ± 3,75
	10 – 15	< 1	5,42 ± 1,47
	15 – 20	nd	2,31 ± 0,99
	20 – 25	nd	2,66 ± 2,33
	25 – 30	nd	nd

Adubação fosfatada	0 – 5	15,55 ± 1,76	22,94 ± 10,28
	5 – 10	3,93 ± 0,92	16,21 ± 0,73
	10 – 15	1,40 ± 0,60	13,37 ± 3,69
	15 – 20	< 1	2,12 ± 1,39
	20 – 25	nd	< 1
	25 – 30	nd	nd

Calagem + Adubação fosfatada	0 – 5	< 1	4,97 ± 3,08
	5 – 10	nd	3,45 ± 0,52
	10 – 15	nd	1,56 ± 0,36
	15 – 20	nd	1,36 ± 0,82
	20 – 25	nd	< 1
	25 – 30	nd	nd

¹nd = não detectado.

adubação fosfatada. Esses dados confirmam as observações quanto à fraca decomposição da molécula por hidrólise e o seu tempo de meia vida (Tabela 1, capítulo 1).

Mobilidade da atrazina em profundidade no perfil também tem sido verificada por diferentes pesquisadores (Barriuso et al., 1992; Laabs et al., 2000; Cerdeira et al., 2005; Correia & Langenbach, 2006). Laabs et al. (2000) ao estudarem a lixiviação e degradação de pesticidas em áreas sob cultivo de milho e feijão verificaram moderada lixiviação da atrazina em Latossolo Roxo distrófico. Segundo os autores, 0,46% da massa de atrazina aplicada foi encontrada a 15 cm de profundidade no lisímetro, após 28 dias da aplicação do produto. Efeito semelhante foi também relatado em solos oxídicos por Barriuso et al. (1992). Cerdeira et al. (2005), em colunas contendo amostras de Latossolo Vermelho eutroférico, constataram a movimentação da atrazina até a profundidade máxima de 20 cm, enquanto Correia & Langenbach (2006) verificaram que aproximadamente 15% da massa de atrazina aplicada foi distribuída de forma gradativa e decrescente até a profundidade de 25 cm.

Segundo Huang & Frink (1989), a distribuição do pesticida até determinada profundidade no perfil está correlacionada com a distribuição do teor de carbono orgânico (Barriuso et al., 1992) e, com o tamanho das partículas constituintes do solo, principalmente, o teor de argila.

No presente estudo, no geral, ocorrem valores semelhantes de carbono orgânico total nas diferentes camadas do LV1 e LV2 (Tabela 6), embora os mesmos sejam diferentes entre os solos, com valores mais elevados no LV1. Comportamento semelhante foi também verificado para a porcentagem de argila nas diferentes profundidades de ambos os solos (Tabela 6). Com isso, a menor concentração de atrazina verificada nas amostras do LV1, exceto na camada 0 – 5 cm do tratamento controle, pode ser explicada pela ocorrência de teor mais

elevado de carbono orgânico total que contribuiu, provavelmente, para a maior retenção e, ou, outros processos de dissipação da molécula (degradação, formação de resíduo ligado, etc.) fato que reduz a mobilidade da mesma ao longo do perfil do solo.

O valor de $\log K_d=2,65$ (Tabela 1) significando que a retenção da atrazina na fase sólida é quase três vezes maior que a fase líquida, parece confirmar a predominância e o efeito do COT ao longo do perfil. Destaca-se também o grande potencial da molécula de atrazina com base de Lewis, já que doadora de um par de elétrons por cada átomo de nitrogênio (Figura 1, capítulo1). Como espécies deficientes em elétrons, o Fe^{+3} e o Al^{+3} facilmente se coordenam à molécula do pesticida, formando com ela um complexo de superfície (Shriver, 2003), também conhecida como adsorção específica.

No LV1, a formação de resíduo ligado, provavelmente, ocorre principalmente com a matéria orgânica onde o conteúdo da mesma é maior (Tabelas 3 e 5) e no LV2 com os óxidos de ferro, principalmente, a goethita que ocorre em maior quantidade (Figura 2). A adsorção de atrazina e hidroxiatrazina no estudo de Moreau & Mouvet (1998) foi maior nos óxidos de ferro (goethita e ferrihidrita) que nos compostos orgânicos (ácidos húmicos) enquanto no estudo de Martin Neto et al. (1994) maior afinidade ocorre com os ácidos húmicos. Segundo Urzedo et al. (2006), os óxidos de ferro e alumínio, quando presentes em maior teor nos Latossolos neutralizaram as cargas negativas da matéria orgânica do solo, o que provavelmente reduziu sua tendência de ser solvatada pelas moléculas de água e possibilitou uma maior interação com o inseticida estudado (tiametoxam).

TABELA 6. Atributos químicos do Latossolo Vermelho mesoférrico (LV1) e Latossolo Vermelho hipoférrico (LV2) sob efeito da calagem e adubação fosfatada.

Tratamento	Profundidade	Latossolos							
		LV1	LV2	LV1	LV2	LV1	LV2	LV1	LV2
	----- cm -----	pH H ₂ O		P Mehlich		P resina		COT	
				----- mg dm ⁻³ -----				---- g kg ⁻¹ ----	
Controle	0-5	5,6	4,7	1,4	1,2	4,5	3,3	27,3	13,9
	5-10	5,4	4,5	1,3	1,1	4,2	3,0	27,3	13,3
	10-15	5,3	4,4	1,3	1,1	4,5	2,9	27,3	15,1
	15-20	5,2	4,3	1,4	1,2	5,1	3,0	26,7	14,5
	20-25	5,2	4,2	1,4	1,3	5,3	3,3	30,7	15,7
	25-30	5,1	4,2	1,5	1,3	4,9	3,8	31,3	18,0
Calagem	0-5	6,2	6,1	1,4	1,2	3,9	5,3	27,8	15,7
	5-10	6,1	6,1	1,5	1,1	4,4	5,4	26,7	18,0
	10-15	6,1	6,1	1,3	1,1	4,2	5,0	27,3	18,0
	15-20	6,2	6,0	1,4	1,1	3,9	4,7	27,3	18,0
	20-25	6,1	6,0	1,5	1,1	4,8	4,9	30,2	20,3
	25-30	6,1	5,9	1,4	1,2	4,5	4,9	29,6	19,1
Adubação fosfatada	0-5	5,8	4,9	22,8	36,1	61,0	106,9	30,2	13,9
	5-10	5,7	5,1	42,2	59,7	103,5	140,8	26,7	13,9
	10-15	5,6	5,2	61,4	67,3	133,4	164,9	26,7	14,5
	15-20	5,5	5,3	71,6	81,4	140,5	186,1	29,6	17,4
	20-25	5,5	5,5	83,1	81,1	157,0	180,7	31,3	16,8
	25-30	5,4	5,3	50,0	77,6	150,6	179,6	31,3	15,7
Calagem + Adubação fosfatada	0-5	6,4	6,2	25,7	29,2	69,3	149,7	29,0	18,6
	5-10	6,2	6,2	45,3	53,8	113,5	168,6	31,9	17,4
	10-15	6,3	6,2	66,9	60,1	160,6	180,7	29,0	19,7
	15-20	6,2	6,3	67,6	70,2	158,6	185,9	31,3	20,3
	20-25	6,2	6,3	65,3	73,0	147,2	191,0	30,7	18,6
	25-30	6,1	6,3	72,8	70,7	157,0	187,5	30,2	18,0

Quando se observa o efeito das práticas de calagem e adubação fosfatada, isoladamente ou, em conjunto, na concentração de atrazina nas diferentes camadas em profundidade nas colunas (Tabela 5), verifica-se que, no LV1 e no LV2, as mesmas contribuem para redução da concentração de atrazina,

quando se comparam as concentrações nestes tratamentos com as amostras controle de ambos os solos.

Nos solos sob calagem (Tabela 5), a concentração de atrazina na camada de 0 – 5 cm foi de aproximadamente seis e cinco vezes menor, respectivamente, nas amostras do LV1 e LV2, em relação às amostras controle. Na camada de 5 – 10 cm, a redução foi de 4,0 e 2,1 vezes, respectivamente. Redução mais significativa na concentração de atrazina nas amostras do LV1 explica a menor mobilidade da molécula neste tratamento (15 cm) em relação à amostra do LV2 (25 cm).

O efeito isolado da calagem na redução da concentração de atrazina, principalmente, no LV1, é explicado, provavelmente, pela maior dissipação da molécula na forma de resíduo ligado à matéria orgânica (Bollag & Liu, 1990; Nakagawa & Andrea, 1997; Nakagawa & Andrea, 2000; Prata, 2002; Lavorenti et al., 2003; Peixoto et al., 2005; Correia & Langenbach, 2006) e, ou, pelo aumento na concentração de cálcio, que reduz a interação da molécula de pesticida à matéria orgânica (Plakas et al., 2006) e, ou, devido a maior taxa de degradação da molécula pelos microrganismos do solo, explicado pela melhoria nas suas condições de fertilidade (Bollag & Liu, 1990; Peixoto et al., 2000; Lavorenti et al., 2003; Tomita et al., 2004) (Tabela 3).

A redução da interação pesticida-matéria orgânica pelo aumento da concentração de cálcio deve-se provavelmente à complexação do mesmo com a atrazina. Considerado um elemento de pré-transição (Mahan, 2003), o cálcio complexa-se facilmente por possuir orbitais 4d vazios.

Plakas et al. (2006), ao estudarem a eficiência de nanomembranas na retenção de algumas moléculas, dentre elas a atrazina, verificaram que a presença de íons cálcio em solução diminui a retenção do herbicida, pois os mesmos interferem nas interações da atrazina com os ácidos húmicos e fúlvicos

componentes da matéria orgânica, conforme já citado por Devitt & Wiesner (1998).

Nos solos sob adubação fosfatada (Tabela 5), a concentração de atrazina ao longo das colunas foi também reduzida em relação às amostras controle em ambos os solos, principalmente no LV1 (2,80 e 2,74 vezes, respectivamente nas camadas de 0 – 5 e 5 – 10 cm). No entanto, essa redução na concentração de atrazina foi bem inferior às amostras com calcário, fato que explica a maior mobilidade da molécula neste tratamento que atingiu a profundidade de 20 cm no LV1 e 25 cm no LV2.

A adubação fosfatada altera o balanço de cargas no solo, pois aumenta o número de cargas superficiais negativas no solo. A competição do íon fosfato com a matéria orgânica pelas cargas positivas dos óxidos de ferro e alumínio permite uma maior solvatação da matéria orgânica pela água devido ao aumento da disponibilidade dos sítios negativos, o que reduz a sua interação com o pesticida. Fato semelhante foi constatado por Urzedo et al. (2004), ao estudarem o comportamento do tiametoxam em Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico e Latossolo Vermelho distrófico. Além disso, Prata (2000) verificou que o glifosato forma ligação covalente com os sesquióxidos metálicos do solo, comportamento semelhante aos fosfatos inorgânicos, constatando competição entre o glifosato e o fósforo quando os níveis deste no solo são inferiores a 1000 mg dm⁻³ nos Nitossolo Vermelho eutroférico e Latossolo Amarelo ácrico, permanecendo a molécula na forma de resíduo ligado.

Para as amostras sob calagem mais adubação fosfatada foi também verificada redução na concentração de atrazina, tanto em relação às amostras controle quanto em relação aos demais tratamentos. Essa redução foi mais significativa na amostra do LV1, onde a concentração de atrazina foi detectada somente em concentração inferior a 1 µg kg⁻¹ na camada 0 – 5 cm, enquanto no

LV2 a mesma atingiu a profundidade de 25 cm, embora em níveis inferiores ao tratamento sob calagem e adubação fosfatada isoladamente.

A redução na concentração de atrazina nesse tratamento, provavelmente se deve ao efeito destas práticas na dissipação da molécula de atrazina, seja por processos de transformação da molécula e, ou, formação de resíduo ligado (Andréa et al., 1997; Peixoto et al., 2000; Peixoto et al., 2005). Nos estudos realizados por Lima (2004) não foram constatadas alterações significativas para atrazina em função da calagem e da adubação fosfatada nos solos estudados, mas mostraram maior sorção para Latossolo Vermelho distrófico quando comparado com Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico. Assim, o efeito das práticas de calagem e adubação fosfatada, quando realizadas em conjunto, na redução da concentração de atrazina nas camadas é mais significativo que o observado para essas práticas de manejo da fertilidade quando realizadas isoladamente.

No presente estudo, conforme já comentado anteriormente, como em todos os tratamentos aplicados às amostras do LV1 e LV2, não foi verificada mobilidade de atrazina além dos 25 cm de profundidade nas colunas, fato que evidencia a elevada capacidade de sorção e, ou, dissipação da molécula nas camadas mais superficiais de ambos os solos, não foi possível detectar a presença da mesma na água percolada (Figura 5). Presença de atrazina na água percolada tem sido verificada por diferentes pesquisadores (Correia, 2000; Laabs et al., 2000; Langenbach et al., 2000; Laabs et al., 2002; Prata, 2002; Amaral, 2004; Ying et al., 2005). Dousset et al. (1995) encontraram resíduos de s-triazinas em lisímetros após 10 meses da aplicação e Laabs et al. (2000), no lixiviado de lisímetro com 35 cm de profundidade, 28 dias após sua aplicação.

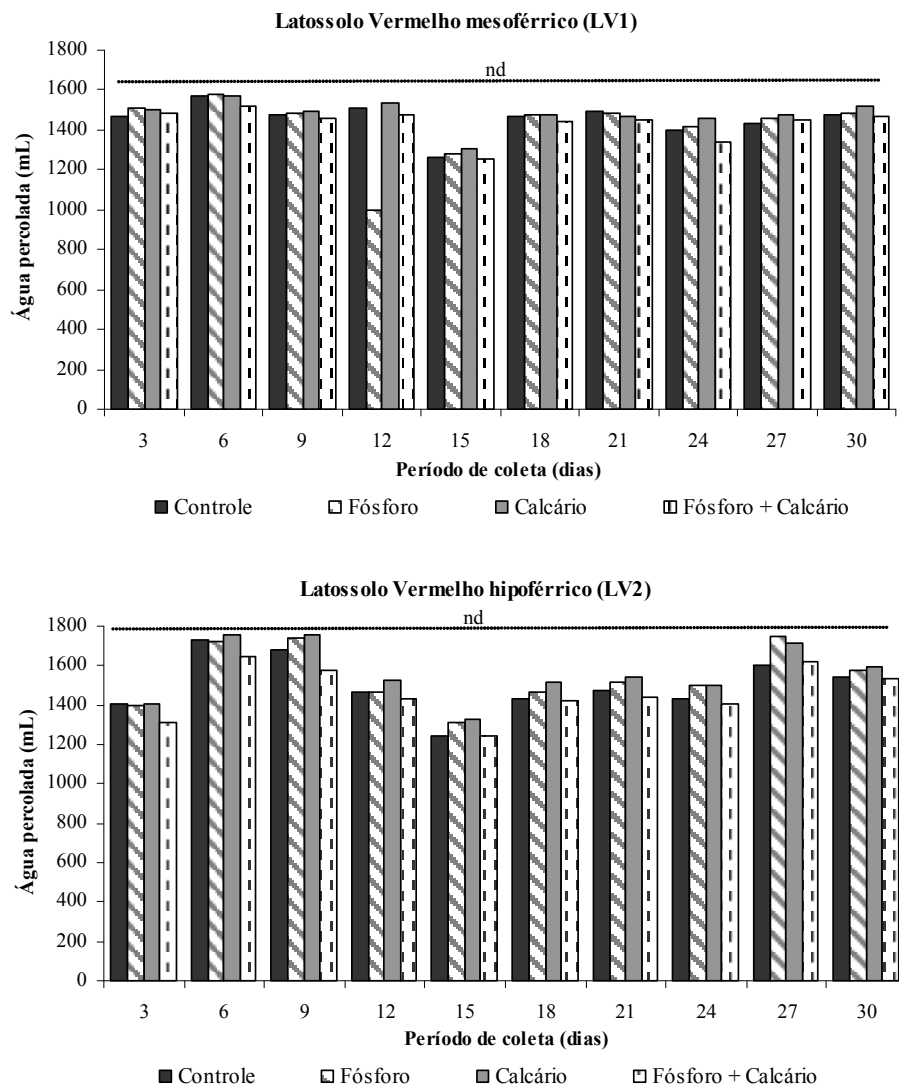


FIGURA 5. Volume de água percolada nas colunas do lisímetro, coletada a cada três dias nas amostras de Latossolo Vermelho mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) sob efeito de calagem e adubação fosfatada (*A linha superior indica que a molécula de atrazina não foi detectada (nd) em nenhum dos percolados).

Matos & Silva (1999) constataram que quanto maior a adsorção da molécula de pesticida, menor será a sua mobilidade no perfil do solo. Assim,

moléculas que apresentam coeficientes de adsorção mais elevados tendem a ficar retidas na camada superficial e, por isso, não se deslocam por lixiviação em direção às camadas mais profundas do solo. No entanto, para as moléculas mais móveis, cujos valores dos coeficientes de adsorção são menores, a intensidade do processo de lixiviação é influenciada por outros fatores, a exemplo do tempo de meia vida da molécula que determinará a maior ou menor presença da mesma em solução e, com isso, sua maior ou menor intensidade de lixiviação.

Estudos conduzidos por Laabs et al. (2000) mostraram que o tempo de dissipação da molécula de atrazina foi de 6,3 e 12,6 dias, respectivamente para 50 e 75% da massa do produto aplicada nas camadas superficiais de solos oxidicos. Segundo Guerreiro et al. (2006), a degradação da atrazina segue o modelo de cinética de primeira ordem com tempo de meia vida de aproximadamente 16 dias em Latossolo Vermelho distrófico típico fato que também pode justificar a não detecção de atrazina na água percolada (Figura 5).

No presente estudo, como as práticas de calagem e adubação fosfatada contribuem para a melhoria das condições de acidez, elevação dos teores de P e de outros nutrientes (Tabelas 3 e 6), é provável que a taxa de degradação da molécula de atrazina nas amostras de ambos os solos tenha sido significativamente aumentada, devido às condições menos restritivas à microbiota do solo, fato que explica a ausência de resíduos de atrazina na água percolada.

No entanto, apesar da ausência de atrazina na água percolada, a distribuição da mesma em profundidade nas colunas, apesar de decrescente, mostra a capacidade de movimentação do produto na coluna de solo e, conseqüentemente, do possível risco de contaminação de águas subsuperficiais (Matos & Silva, 1999; Rodrigues, 2001). Esse risco ocorre, provavelmente, devido ao fato de que, sob condições de campo, a aplicação do pesticida não se

resume somente a uma única aplicação e o volume de água percolada no perfil é significativamente superior ao aplicado neste estudo. Com isso, pesquisas devem ser realizadas sob essas condições objetivando verificar o maior ou menor potencial de lixiviação da atrazina.

4 CONCLUSÕES

Resíduos de atrazina foram encontrados em aproximadamente 20% das amostras de solos analisadas da Bacia do Rio das Mortes em MG.

As maiores concentrações encontradas estão abaixo dos valores de alerta e de intervenção considerados pela CETESB, mostrando estar os solos da Bacia do Rio das Mortes (MG) sob cultivo de milho e aplicação do herbicida atrazina, não contaminados pelo resíduo do pesticida.

No estudo em lisímetro, verifica-se que a atrazina apresenta potencial de mobilidade no perfil de ambos os solos, principalmente nas amostras de Latossolo Vermelho hipoférrico.

As práticas de calagem e adubação fosfatada, isoladamente e, ou, em conjunto, reduzem o potencial de mobilidade da molécula de atrazina, em ambos os solos, devido ao aumento que promovem na dissipação da mesma.

Nos lixiviados obtidos para LV1 e LV2, não foram observados a presença de atrazina.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Sistema de Informação sobre Agrotóxicos. **Relatório de ingrediente ativo: atrazina**. Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 16 ago. 2005.
- AGROFIT. SISTEMAS DE AGROTÓXICOS FITOSSANITÁRIOS. **Ingrediente ativo: atrazina**. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 16 ago. 2005.
- AMARAL, L. C. S. **Sorção e mobilidade de atrazina em Latossolos da região de Lavras**. 2004. 158p. Tese (Doutorado em Agronomia-Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.
- ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. Recommendations for the definition, estimation and use of detection limit. **The Analyst**, n.112, p.199-204, 1987.
- ANDREA, M. M.; MATALLO, M. B.; TOMITA, R. Y.; LUCHINI, L. C. Effect of temperature on dissipation of [¹⁴C] atrazine in a Brazilian soil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.32, n.1, p.95-100, 1997.
- ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas**: Guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola. 6.ed. São Paulo: Organização Andrei Editora, 1999. 672p.
- ARANTES, S. A. do C. M. **Sorção de atrazina em solos da bacia do Rio das Mortes e seu movimento em Latossolo Vermelho distroférico sob plantio direto e convencional**. 2005. 78p. Dissertação (Mestrado em Agronomia-Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.
- ARANTES, S. A. do C. M.; LIMA, J. M. de; NÓBREGA, J. C. A.; GUILHERME, L. R. G.; JULIÃO, L. G. F.; JESUS, E. A. de. Sorção de atrazina em solos representativos da sub-bacia do Rio das Mortes-MG. **Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba, v.16, p.101 - 110, 2006.
- BARRIUSO, E.; FELLER, C.; CALVET, R.; CERRI, C. Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian Oxisols. **Geoderma**, v.53, n.1/2, p.155-167, 1992.

BOLLAG, J. M.; LIU, S. Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, H. H. (Ed.) Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling. **Soil Science Society of America**, p.169-211, 1990. 530p.

BOIVIN, A.; CHERRIER, R.; SCHIAVON, M. A comparasion of five pesticides adsorption and desorption process in thirteen contrasting field soils. **Chemosphere**, v.61, p.668-676, 2005.

CABRAL, M. F.; SOUZA, D.; ALVES, C. R.; MACHADO, S. A. S. Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. **Eclética Química**, v.28, n.2, p.41-47, 2003.

CERDEIRA, A. L.; SOUZA, M. D. de; PESSOA, M. C. P. Y.; QUEIROZ, S. C. N. de; FERRACINI, V. L.; LANCHONTE, V. L.; QUEIROZ, R. H. C.; BOLONHEZI, D.; FARIANI NETO, C. **Efeito de sistemas de cultivo com cana de açúcar sobre a lixiviação dos herbicidas do grupo das triazinas em região de recarga do Aquífero Guarani**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2005. 25p. (EMBRAPA Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 32).

CIA. DE TECNOLOGIA EM SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. GTZ / CETESB: São Paulo, 1999.

CORREIA, F. V. **Distribuição e degradação do herbicida atrazina em solo Podzólico Vermelho-Amarelo sob condições de clima tropical úmido**. 2000. 83p. Dissertação (Mestrado em Agronomia. Solos e Nutrição de Plantas)- Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em Argissolo Vermelho-Amarelo sob condições de clima tropical úmido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p.183-192, 2006.

CORREIA, F. V.; MACRAE, A.; GUILHERME, L. R. G.; LANGENBACH, T. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. **Chemosphere**, v.67, p.847-854, 2007.

DAY, P. R. Particle fractionation and particle-size analyses. In: BLACK, C. A. (Ed.). Methods of soil analysis. **American Society of Agronomy**, Madison, v.1, p.545-566, 1965.

DEVITT, E. C.; WIESNER, M. R. Dialysis investigations of atrazine–organic matter interactions and the role of a divalent metal. **Environmental Science Technology**, v.32, p.232-237, 1998.

DOUSSET, S.; MOUVET, C.; SCHIAVON, M. Leaching of atrazine and some of its metabolites in undisturbed field lysimeters of three soil types. **Chemosphere**, v.30, n. 3, p.511-524, 1995.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análises de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: CNPS, 1997. 212p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro: CNPS, 2006. 306p.

FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils: a review. **Journal Environmental Quality**, v.25, p.25-45, 1996.

GAYNOR, J. D.; MACTAVISH, D. C.; FINDLAY, W. I. Surface and subsurface transport of atrazine and alachlor from a Brookdton clay loam under continuous corn production. **Archives of Environmental Contamination and Technology**, New York, v.23, n.2, p.240-245, 1992.

GUERREIRO, M. C.; PEREIRA, E. L.; GONÇALVES, M. Avaliação da movimentação e degradação de atrazina em Latossolo Vermelho distrófico (LVd). In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., 2006, Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia: Sociedade Brasileira de Química, 2006.

HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. **TOXNET Toxicology Data Network**. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search>>. Acesso em: 20 maio 2006.

HUANG, L. Q.; FRINK, C. R. Distribution of atrazine, simazine, alachlor, and metolachlor in soil profiles in Connecticut. **Bulletim Environmental Contamination Toxicology**, v.43, p.159-164, 1989.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção agrícola municipal de 2002**. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 05 set. 2005.

INTERNATIONAL UNION OF PURE APPLIED CHEMISTRY. **Pesticide fate in tropical soils.** Pure and Applied Chemistry, Great Britain, v.69, p.1349-1371, 1997 (Technical Report).

JAVARONI, R. de C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana de açúcar. **Química Nova**, v.22, v.1, p.58-64, 1999.

KEMPER, W. D.; ROSENAU, R. C. Aggregate stability and size distribution. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis: part 1.** Physical and mineralogical methods. 2.ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p.425-441. (Agronomy Monograph, 9).

LAABS, V.; AMELUNG, W.; ZECH, W. Multi-residue analysis of corn and soybean pesticides in brazilian oxisols using gas chromatography and mass selective detection. **Journal of Environmental Quality**, v.28, p.1778-1786, 1999.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ALTSTAEDT, A.; ZECH, W. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados. **Chemosphere**, v.41, p.1441-1449, 2000.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ZECH, W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **Journal Environment Quality**, v.31, p.256-268, 2002.

LANGENBACH, T.; SCHROLL, R.; PAIM, S. Fate and distribution of ¹⁴C-atrazina in tropical soils. **Chemosphere**, v.40, p.449-455, 2000.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos - Fundamentos. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ V., V. H. (Org.). **Tópicos em Ciência do Solo.** Viçosa, MG, v.3, p.335-400, 2003.

LIMA, D. M. de. **Sorção e deslocamento miscível da atrazina em amostras de Latossolos.** 2004. 66p. Dissertação (Mestrado em Agronomia. Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils.** New York: Wiley-Interscience, 1979. 447p.

LOPES, N. P. **Adsorção do triadimenol por frações de solo associadas a um composto de lixo urbano.** 1999. 100p. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

LOURENCETTI, C.; SPADOTTO, C. A.; SANTIAGO-SILVA, M.; RIBEIRO, M. L. Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.5, p.1-14, 2005.

MACIEL, G. **Avaliação do movimento do herbicida simazina em colunas de solo LV (Latossolo Vermelho Escuro).** 2002. 67p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobiotecnologia)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

MAHAN, B. **Química: um curso universitário.** 6 reimp. São Paulo: Edgar Blücher, 2003. 582p.

MARQUES, J. J. G. S. M.; CURI, N.; LIMA, J. M. **Recursos ambientais do Alto Rio Grande, Minas Gerais: problemas, fisiografia e guia de excursão técnica.** Lavras: UFLA/FAEPE, 2002. 35p.

MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E. N.; SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: A spectroscopy study. **Environmental Science and Technology**, New York, v.28, p.1867-1873, 1994.

MATOS, L. M. de; SILVA, E. F. da. Influência das propriedades dos solos e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.9, p.103-124, 1999.

MIELNICZUK, J.; BAYER, C.; VEZZANI, F. M.; LOVATO, T.; FERNANDES, F. F.; DEBARBA, L. Manejo de solo e culturas e sua relação com os estoques de carbono e nitrogênio do solo. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.3, p.209-248, 2003.

MOREAU, C.; MOUVET, C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. **Journal of Environmental Quality**, v.26, p.416-424, 1998.

NAKAGAWA, L. E.; ANDRÉA, M. M. Liberação de resíduos ligados de atrazina em solos por meio de esterilização por autoclavagem e radiação gama. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p.707-710, 1997.

NAKAGAWA, L. E.; ANDRÉA, M. M. Degradação e formação de resíduos não-extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, n.8, p.1509-1515, 2000.

NÓBREGA, J. C. A. **Calagem e fosfatagem na retenção e mobilidade do fungicida triadimenol em amostras de Latossolos**. 2004. 96p. Tese (Doutorado em Agronomia-Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. de. **Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas**. 1998. 83p. Tese (Doutorado em Fitotecnia)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

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

PARAÍBA, L. C.; CERDEIRA, A. L.; SILVA, E. F.; MARTINS, J. S.; COUTINHO, H. L. C. Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado. **Chemosphere**, v.53, p.1087-1095, 2003.

PARK, J. K.; FENG, Y.; JI, P.; VOICE, T. C.; BOYD, S. A. Assessment of bioavailability of soil-sorbed atrazine. **Applied Environmental Microbiology**, v.69, n.6, p.3288-3298, 2003.

PAVAN, M. A.; BINGHAM, F. T.; PRATT, P. F. Chemical and mineralogical characteristics of selected soils of the State of Parana, Brazil. **Turrialba**, Costa Rica, v.35, n.2, p.131-139, 1985.

PEIXOTO, M. de F. da S. P.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Degradação e formação de resíduos ligados de ¹⁴C-atrazina em Latossolo Vermelho Escuro e Gleí Húmico. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v.57, n.1, p.117-122, 2000.

PEIXOTO, M. de F. da S. P.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L.; PEIXOTO, C. P.; SAMPAIO, L. S. de V.; SAMPAIO, H. S. de V. Remobilização de resíduos ligados de ¹⁴C-atrazina em ácidos fúlvicos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.35, n.2, p.340-346, 2005.

PLAKAS, K. V.; KARABELAS, A. J.; WINTGENS, T.; MELIN, T. A study of selected herbicides retention by nanofiltration membranes-The role of organic fouling. **Journal of Membrane Science**, v.284, p.291-300, 2006.

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

QUEIROZ, B. P. V. de; MONTEIRO, R. T. R. Degradação de ¹⁴C-atrazina em solo sob condições semicontroladas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, n.4, p.849-856, 2000.

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

RODRIGUES, R. de S. O. **Avaliação do nível de resíduos de atrazine e simazine em água, em áreas de cultivo intensivo de milho do Brasil**. 2001. 63p. Tese (Doutorado em Ecologia)-Universidade de São Paulo, São Paulo.

SCHRIVER, D. F. **Química inorgânica**. 3.ed. Porto Alegre: Bookmann, 2003. 816p.

TOMITA, R. Y.; BEYRUTH, Z.; SÁFADI, R. S.; FONTES, A. F. A. Toxicidade da mistura dos herbicidas atrazina e diuron sobre *Daphnia similis* (Crustacea, Cladocera). **Arquivos do Instituto Biológico**, v.71, p.708-710, 2004. Suplemento.

URZEDO, A. P. F. M. de. **Sorção e degradação do inseticida thiamethoxam em amostras de solos na região de Lavras-MG**. 2004. 50p. Dissertação (Mestrado em Agronomia)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

URZEDO, A. P. F. M. de; RIGITANO, R. L. de O.; LIMA, J. M. de; CASTRO, N. R. do A. Sorção do inseticida Tiametoxam em amostras de solos da região de Lavras-MG. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.16, p.71-80, 2006.

YING, G. G.; KOOKANA, R. S.; MALLAVARPU, M. Release behavior of triazine residues in stabilised contaminated soils. **Environmental Pollution**, v.134, p.71-77, 2005.

CAPÍTULO 3

UTILIZAÇÃO DO SIMULADOR MACRO[®] (VERSÃO 5.0) PARA PREDIÇÃO DO COMPORTAMENTO DO HERBICIDA ATRAZINA EM LATOSSOLOS VERMELHOS MESOFÉRRICO E HIPOFÉRRICO

(Preparado conforme as normas da revista – Química Nova)

RESUMO

O conhecimento do comportamento de pesticidas é fundamental na compreensão do impacto ambiental causado por estes produtos. No entanto, a condução de experimentos em campo para avaliar a rota dessas moléculas no ambiente é demorada e onerosa, além das inúmeras combinações de atributos do solo, clima, manejo, formulações e aplicações. Desta forma, o aplicativo de simulação MACRO[®] permite prever a lixiviação de pesticidas no solo através de um microcomputador e a possibilidade de contaminação ambiental. Este trabalho teve como objetivo estudar o fluxo hídrico e o movimento do herbicida atrazina em Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2), utilizando o simulador MACRO[®]. O experimento foi conduzido por um período de 30 dias, em lisímetros no qual foi aplicada atrazina na dose de 3 kg p.a. ha⁻¹. As características físico-químicas do solo foram determinadas segundo as metodologias padrão. A quantificação do herbicida no solo e no lixiviado foi realizada por cromatografia gasosa. A simulação do fluxo hídrico da atrazina pelo MACRO[®] foi satisfatória, tendo o simulador proporcionando uma boa reprodução do fluxo e do transporte do herbicida, demonstrando um grande potencial de utilização, nas condições de contorno propostas, como ferramenta para avaliação do potencial de contaminação por atrazina em águas superficiais e subsuperficiais.

ABSTRACT

The knowledge of the pesticides behavior is fundamental in the understanding of the environmental impact caused by these products. However, in field experiments to evaluate the behavior of those products in the surroundings is delayed and onerous, besides the countless soil, climate, handling, formulations and applications combinations. This way, the MACRO[®] simulator software allows to preview the leaching of pesticides in the soil through a microcomputer and to foresee a possible environmental contamination. This work had as objective to study the water behavior and the atrazine movements in two Oxisols, a mesoferric Red Latosol (LV1) and a hipoferric Red Latosol (LV2), using the MACRO[®] simulator. The experiment was carried out during 30 days, in lysimeters in that atrazina was applied in the dose of 6 kg ha⁻¹ (27 mg a. i.). The physical-chemistry characteristics of the soil were evaluated according to the standard methodologies. The concentration of the atrazine in the percolate and in the soil layers were determined by gas chromatography. The MACRO[®] simulation for water and solute behavior was satisfactory to predict atrazine leaching in the studied conditions and it can use as tool for the risks evaluation of atrazine contamination in surface and underground waters.

1 INTRODUÇÃO

Informações relevantes podem ser geradas por simuladores e modelos matemáticos que integram elementos e permitem análises quantitativa e qualitativa das alterações ocorridas nos diferentes compartimentos naturais decorrentes das intervenções humanas, principalmente, para análise ambiental de sistemas agropecuários de produção, possibilitando projeções a médio e longo prazo. Além disso, auxilia na tomada de decisão para a introdução de medidas corretivas ou de tecnologias mais adequadas quando ocorrem alterações ambientais indesejáveis (Pessoa et al., 1997), minimizando ou mesmo evitando a ocorrência dos danos ambientais (Silva, 2004).

O modelo MACRO[®] é um modelo unidimensional e foi desenvolvido inicialmente para simulação do destino de pesticidas nos diferentes compartimentos ambientais, principalmente no solo. Segundo Dubus (2002), MACRO[®] é um dos principais modelos de simulação para prever o potencial de lixiviação e carreamento por escoamento superficial utilizado na Europa e E.U.A. para o registro de pesticidas e como ferramenta para avaliação do potencial de risco de contaminação por resíduos sólidos urbanos e outros compostos orgânicos (Rasmussen et al., 2005; Akhand et al., 2006).

No Brasil, os únicos registros da utilização do simulador MACRO[®] de que se tem conhecimento foram os trabalhos de Castro (2005) e Castro et al. (2006), avaliando o potencial de lixiviação do inseticida tiametoxam em Latossolos e Argissolos na região de Lavras (MG).

O MACRO[®] é um simulador mecanístico, composto por três módulos que descrevem o balanço hídrico e o transporte de água no perfil do solo baseados em dados globais de precipitação, radiação e dados do solo; estimam a temperatura no perfil do solo com base nos dados da temperatura do ar; propõem o transporte e a degradação de solutos.

Como variáveis climáticas, este simulador requer dados meteorológicos padrões (precipitação, temperatura máxima e mínima do ar e evapotranspiração, que pode ser obtida por cálculo baseando-se na velocidade do vento, pressão de vapor e radiação global).

Neste aplicativo, o perfil do solo é dividido em compartimentos para os quais diferentes valores para atributos químicos e físicos podem ser especificados. A porosidade total do solo é dividida em dois domínios de fluxo: microporos e macroporos. O primeiro domínio é caracterizado por uma grande capacidade de armazenamento e pequena capacidade de fluxo (matriz do solo) e, o outro domínio (macroporos), por uma pequena capacidade de armazenamento e grande capacidade de fluxo. Os dois domínios são caracterizados por valores próprios de conteúdo de água e condutividade hidráulica, sendo o limite entre eles definido por um potencial mátrico da água no solo próximo à saturação que determina o momento em que os macroporos começam a funcionar. Assim, o fluxo da água nos microporos é calculado pela equação de Richards (1), enquanto nos macroporos o fluxo é governado apenas pela gravidade.

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

em que θ é a umidade volumétrica do solo; t é o tempo; z corresponde à distância vertical; K equivale a condutividade hidráulica insaturada; Ψ é o potencial de água no solo; e S_w é um termo redutor que contabiliza, por exemplo, a absorção de água pelas raízes das plantas (Scorza Júnior, 1997; Jarvis et al., 2000).

Segundo Vanclooster & Boesten (2000), modelos que utilizam a equação de Richards baseiam-se no potencial da água no solo e apresentam maior acurácia que os outros modelos que consideram o fluxo nos microporos por

capacitância. Neste caso, estima-se que o fluxo de água ocorre apenas quando a umidade do solo ultrapassa a capacidade de campo, ou seja, o fluxo de água no solo é igual a zero até que a capacidade de campo seja atingida.

No que diz respeito ao movimento de soluto no solo, esse pode ser explicado por três processos básicos: convecção ou fluxo de massa, dispersão e difusão (Scorza Júnior, 1997).

O fluxo de massa refere-se ao movimento do pesticida juntamente com a água que percola no perfil do solo. A difusão é um movimento espontâneo e corresponde ao movimento natural das moléculas de pesticida na solução do solo, proporcionado pelo gradiente de concentração. A dispersão ocorre como uma variação no fluxo entre os poros do solo e é bastante semelhante à difusão. Para descrever o movimento de soluto ao longo do perfil do solo, o simulador utiliza a equação convectivo-dispersiva (CDE) (2):

$$\frac{\partial (\theta c + \gamma s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \theta \frac{\partial c}{\partial z} - qc \right) - St \quad (2)$$

em que c e s correspondem às concentrações dos pesticidas 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 soluto; D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica; q é o fluxo volumétrico; e St é um fator de redução para contabilizar transformações do pesticida, como a troca de massa entre macro e microporos.

Um fator importante que se relaciona diretamente ao processo de lixiviação é a sorção, que pode ser definida como a passagem de um soluto para a fase sólida, constituindo um dos principais processos que regulam a lixiviação (Lima, 2004; Nóbrega et al., 2005).

No simulador MACRO[®], a sorção segue o modelo de Freundlich e considera que os sítios de sorção não são uniformes. Segundo Lavorenti et al. (2003), o modelo de Freundlich tem sido o mais utilizado para representar a interação solo-pesticida devido à maior heterogeneidade do meio. A isoterma de Freundlich para descrever a sorção de pesticidas é dada pela equação 3 em que K_f é o coeficiente de sorção e $1/n$ é o expoente de Freundlich.

$$C_s = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

A troca de massa entre os domínios é calculada com expressões aproximadas de primeira ordem. O simulador considera o gradiente de concentração bem como a descrição de processos como a interceptação e a lavagem pela parte aérea das plantas.

Um balanço hídrico completo é também considerado pelo MACRO[®], incluindo tratamentos de precipitação (chuva, irrigação e neve), perdas para os sistemas de drenos primários e secundários, evapotranspiração e absorção radicular de água. Ressalte-se que o balanço hídrico depende fortemente da evapotranspiração cujo contorno depende da parametrização da cultura (Jarvis et al., 2000). Nas simulações, são permitidos até 200 compartimentos numéricos, o que garante um elevado grau de precisão a esse respeito. A versão 5.0 do MACRO[®] pode ser usada para simular o transporte de traçadores não-reativos como brometo e trítio e de pesticidas e seus metabólitos.

Os parâmetros mais relevantes considerados na simulação, excluindo aqueles relacionados à presença de plantas, drenos e preparo do solo, são: θ_i : umidade volumétrica inicial do solo; θ_s : umidade volumétrica saturada; θ_b : umidade volumétrica limite entre macro e microporos; θ_r : umidade volumétrica residual do solo; γ : densidade do solo; ψ_b : potencial mátrico limite da água no solo; n_{vg} e α_{vg} : parâmetros da curva de retenção da água no solo (van

Genuchten); K_s : condutividade hidráulica saturada; K_b : condutividade hidráulica limite (microporos); d : distância efetiva de difusão; K_f : constante de Freundlich; μ : coeficiente de degradação do pesticida no solo; l/n : expoente da isoterma de Freundlich; e z_d : camada de mistura.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do simulador MACRO[®] e prever a lixiviação do herbicida atrazina em Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) sob efeito das práticas de calagem e adubação fosfatada, comparando-os com os dados observados no lisímetro.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta e preparo das amostras de solo para estudo da mobilidade do lisímetro

Amostras de Latossolos Vermelhos com teores diferenciais de óxidos de ferro (mesoférrico – LV1 e hipoférrico – LV2) foram coletadas na profundidade de 0 – 0,20 m, em área sob vegetação de floresta tropical subperenifólia, com relevo suave ondulado.

Após a coleta, parte das amostras de solos foi seca ao ar, destorroada e passada em peneira de malha de 4 mm para enchimento das colunas no lisímetro; a outra parte foi passada em peneira de malha de 2 mm para caracterização física, química e mineralógica. Posteriormente, este material foi dividido em quatro subamostras em que metade das amostras destinadas ao enchimento das colunas foi incubada com calcário (CaCO_3) durante um mês, mantendo a umidade em torno de 60% do volume total de poros, em doses equivalentes a $3,1 \text{ t ha}^{-1}$ para o LV1 e $4,6 \text{ t ha}^{-1}$ para o LV2, visando a elevar o pH a 6,4; e a outra subamostra foi incubada por um mês com fosfato (KH_2PO_4) em dose equivalente a $384,61 \text{ mg kg}^{-1}$ para o LV1 e 500 mg kg^{-1} para o LV2, respectivamente metade da capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) determinada segundo Olsen & Watanabe (1957). A terceira subamostra recebeu

calagem e adubação fosfatada conjuntamente e a quarta não recebeu nenhum tipo de tratamento.

2.2 Caracterização física e mineralógica das amostras de solos

Nas amostras de solo coletadas para avaliação da mobilidade da atrazina em colunas de lisímetro, a caracterização física do solo foi feita através da granulometria, pelo método da pipeta (Day, 1965), estabilidade de agregados em água (Kemper & Rosenau, 1986) e porcentagem de agregados maior que 2 mm (Tabela 1). A caracterização mineralógica foi feita por difratometria de raios-X em tubo de Cu ($\lambda = 0,15418$ nm) (Figura 1).

TABELA 1. Atributos físicos dos Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) da região da Bacia do Rio das Mortes-MG, antes da aplicação dos tratamentos.

Solo	Areia	Silte	Argila	DMG ¹	Agr. > 2 ²	DS ³	DP ⁴	VTP ⁵
	----- dag kg ⁻¹ -----		----- % -----	----- % -----		---- g cm ⁻³ ----	---- % ----	
LV1	35	17	48	4,9	99,4	1,2	2,56	62,7
LV2	36	10	54	4,7	97,4	1,1	2,53	64,3

¹Diâmetro médio geométrico; ²Agregados pré-umedecidos estáveis em água com diâmetro maior que 2 mm; ³Densidade do solo; ⁴Densidade de partículas; ⁵Volume total de poros.

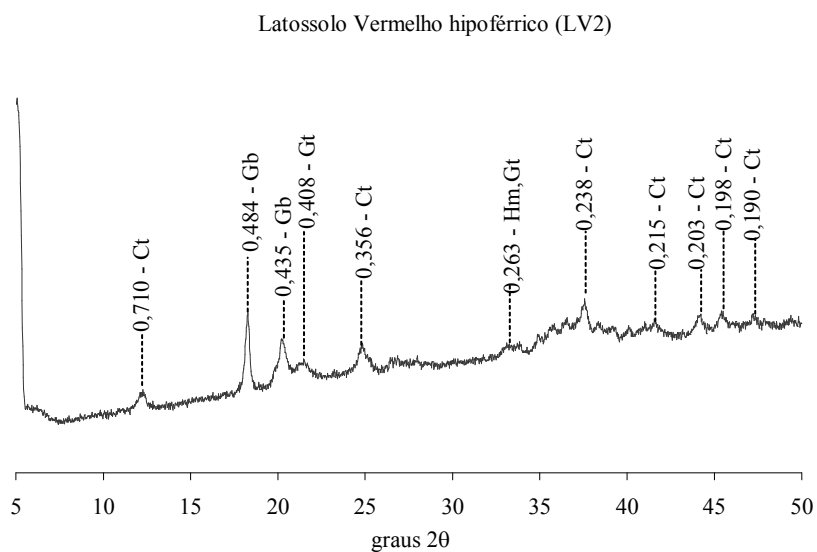
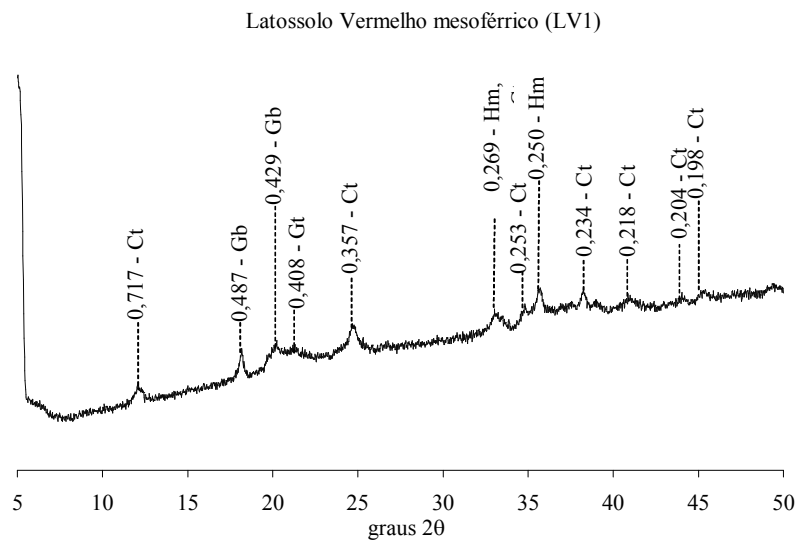


FIGURA 1 Difratoqramas de raios-X (tubo de Cu, $\lambda = 0,15418$ nm) da fração argila (método do pó) para as amostras de Latossolos Vermelhos mesoférico (LV1) e hipoférico (LV2), Bacia do Rio das Mortes (MG). Números representam espaçamento d em nm. Ct: Caulinita; Gb: Gibbsita; Gt: Goethita; Hm: Hematita.

Os teores de óxidos de ferro e a quantidade de matéria orgânica interferem na retenção da atrazina. Assim, solos com maior teor de matéria orgânica e predomínio de goethita devido às suas características físicas como maior área específica e superfície mais rugosa retêm maior quantidade da molécula.

2.3 Montagem das colunas de solo no lisímetro e estabilização com solução de CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$)

Após o período de incubação, as amostras de solo (aproximadamente 30 kg) foram colocadas em colunas com dimensões de $0,30 \times 0,30 \times 0,35 \text{ m}$ (Figura 2). Os tratamentos foram dispostos em delineamento experimental inteiramente casualizado, esquema fatorial 2×2 , sendo os seguintes fatores testados: solos em duas condições de fósforo (com e sem fósforo), e duas condições de acidez (com e sem calagem), com três repetições, totalizando 12 parcelas experimentais para cada solo.

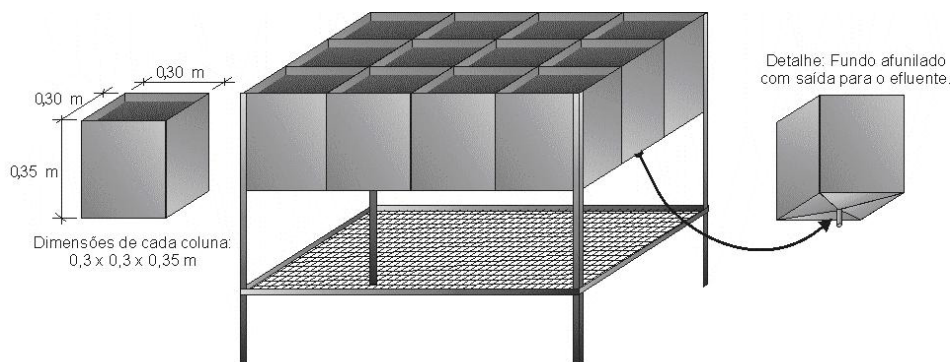


FIGURA 2. Esquema de uma bateria de lisímetro para estudos de mobilidade de pesticidas, construída em aço inox, com 12 colunas ($0,30 \times 0,30 \times 0,35 \text{ m}$) e dispositivo de coleta do efluente na base de cada coluna.

Antes da aplicação do ingrediente ativo foi necessário fazer o equilíbrio da força iônica nos diferentes tratamentos. Para isso, nas colunas do lisímetro foram realizadas lixiviações com solução de CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e a força

iônica do percolado foi avaliada até que não mais existisse diferença entre os tratamentos. A força iônica foi estimada a partir da condutividade elétrica, utilizando a fórmula $\mu = 0,013EC$ em que μ é a força iônica baseada na concentração expressa em mol L⁻¹ e EC corresponde à condutividade elétrica expressa em mΩ cm⁻², à temperatura de 25°C (Lindsay, 1979).

2.4 Aplicação do herbicida atrazina e simulação de chuvas

A solução de atrazina foi aplicada com auxílio de uma pipeta (5 mL), gota a gota, em dose única, correspondendo a 3,0 kg do ingrediente ativo ha⁻¹ do produto comercial Gesaprim 500[®] (Andrei, 1999) e, ou, a aproximadamente 27 mg de ingrediente ativo por coluna de solo, imaginando um quadrado com uma margem de 2,0 cm das bordas das células do lisímetro e, em ziguezague, em sua área interna.

Passadas 12 horas da aplicação do produto, foi feita a primeira simulação de chuva, através do uso de recipientes plásticos com fundo perfurado. A quantidade de chuva simulada foi de 18,75 mm, correspondente à aplicação de 1,7 L de água deionizada em cada coluna. Esse procedimento foi feito a cada três dias, durante 1 mês, totalizando, portanto, na aplicação de 187,5 mm de água, correspondente à média de chuvas nos meses de outubro e novembro, principal época do plantio de milho na região da Bacia do Rio das Mortes, MG.

Tanto no momento da aplicação do produto como em todo o período de condução do experimento, o solo foi mantido com teor de água próximo da capacidade de campo. Para isso foi feito controle da perda de água nas colunas de solo por evaporação através da pesagem diária de 1 vaso com área superficial similar à das colunas de solo e a quantidade de água perdida por evaporação era restituída à coluna no dia seguinte.

2.5 Coleta do percolado e retirada do solo das colunas do lisímetro

O material percolado em cada coluna foi coletado em recipientes cilíndricos de 2,5 L, de aço inox após cada simulação de chuva. O volume total percolado foi medido com auxílio de uma proveta de 2 L e uma alíquota de 50 mL foi conservada em frascos âmbar a -18°C para posterior análise cromatográfica.

Ao final do período de lixiviação, com auxílio de bandejas plásticas, o solo contido em cada coluna foi retirado por camadas de 0 – 5; 5 – 10; 10 – 15; 15 – 20; 20 – 25 e 25 – 30 cm, homogeneizado e uma fração de cada camada foi armazenada em sacos plásticos e conservadas a -18°C para posterior avaliação da concentração de atrazina em cada camada de solo.

2.6 Extração e quantificação da atrazina nas amostras de solo e água percolada

Para a extração da atrazina nas amostras de solo, utilizou-se o seguinte procedimento: 30 g de solo foram colocadas em contato com 30 mL da solução extratora (metanol p.a.) e deixada a mistura por 30 minutos em mesa de agitação. Após o período de repouso para decantação da suspensão (aproximadamente 20 minutos), o sobrenadante foi recolhido e depositado em frasco plástico com tampa. Tal procedimento foi repetido por mais duas vezes. Posteriormente, o sobrenadante foi centrifugado a 3.000 rpm por 10 minutos e transferido para balão de fundo redondo que, no evaporador rotativo sob vácuo à 40°C , evaporou-se o solvente até a obtenção de uma alíquota de aproximadamente 5 mL.

O extrato foi filtrado em membrana de $0,22\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{L}$ foi injetado, com injeção do tipo splitless, 1 minuto, em cromatógrafo gasoso (CG) Hewlett Packard, modelo 6890 equipado com detector de nitrogênio e fósforo (NPD) e coluna HP-5 ($30\ \text{m} \times 320\ \mu\text{m} \times 0,25\ \mu\text{m}$ com 5% de fenil-metil-siloxano). Os parâmetros para a operação do aparelho foram: temperatura do injetor 280°C ;

temperatura do detector 300°C; temperatura inicial do forno 120°C com duração de um minuto; rampa de aquecimento 50°C min⁻¹ até 250°C, permanecendo 1 minuto e 40 segundos; e gás de arraste N₂ com pressão de 10 Psi, gerando um fluxo aproximado de 1,0 a 1,5 mL min⁻¹. A padronização foi efetuada através da curva analítica com padrão externo. Nessas condições, o tempo de retenção da atrazina foi de 4 minutos e 42 segundos.

A determinação quantitativa da concentração de atrazina nas amostras de solo foi obtida por comparação das alturas dos picos obtidos nas amostras com os da curva de calibração (Analytical Methods Committed, 1987) obtida pela injeção 1 µL das soluções-padrão de Gesaprim 500[®] contendo concentrações que variavam de 31,25 a 1.000 µg kg⁻¹.

Para avaliação da concentração de atrazina na água percolada foi feita somente a filtração do percolado em membrana de 0,22 µm e 1 µL foi injetado utilizando as mesmas condições cromatográficas descritas anteriormente para análise de atrazina nas amostras de solo.

2.7 Parâmetros utilizados na simulação

2.7.1 Dados meteorológicos

Os dados meteorológicos foram coletados na Estação Meteorológica da Universidade Federal de Lavras, no período de 03/01/2006 a 05/02/2006 (Figura 3) e, posteriormente, formatados em arquivos específicos (.bin) conforme demandado pela versão 5.0 do simulador MACRO[®]. As variáveis climáticas solicitadas são precipitação diária, temperatura máxima e mínima do ar, temperatura anual média, amplitude térmica anual média, albedo e evapotranspiração.

Converteu-se a precipitação diária em mm fornecida pelo pluviógrafo para mm h⁻¹ para atender às exigências do simulador. Já a evapotranspiração foi obtida pela equação de Penman-Monteith em que as temperaturas máxima e

mínima do ar e a velocidade do vento foram obtidas diretamente na Estação Meteorológica da UFLA, a insolação subsidiou o cálculo da pressão de vapor e radiação global.

Nesse contexto, foi estabelecida uma temperatura anual média máxima de 23,2°C, uma temperatura anual média mínima de 18°C, albedo (insolação refletida) equivalente a 0,11 e a velocidade do vento foi tomada a 2 m de altura.

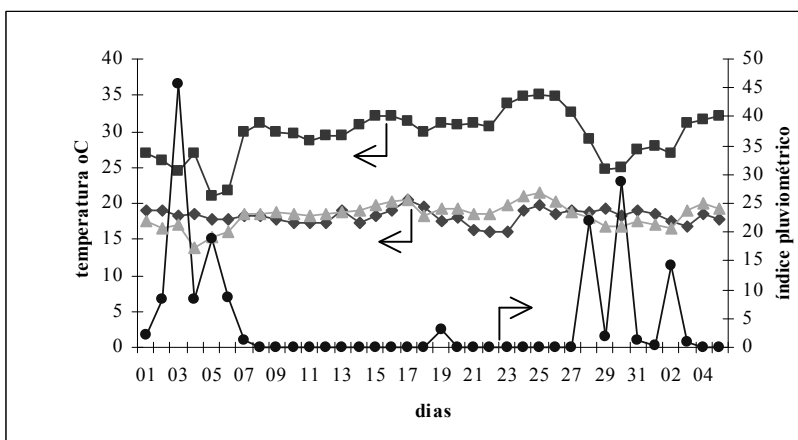


FIGURA 3 Precipitação (mm) e temperatura mínima, média e máxima do ar (°C), no período de 03/01/2006 a 05/02/2006.

2.7.2 Condições do lisímetro e características do solo

Essa simulação foi realizada considerando-se que no lisímetro, a lixiviação ocorreria em condições de drenagem livre e que não haveria lençol freático em sua base. Já a temperatura do solo foi calculada com base na equação de condutividade de calor. Além disso, o teor de água no solo foi definido pelo usuário.

Com relação ao manejo do solo, considerou-se que o solo não havia sido submetido a nenhum tipo de preparo, não foi irrigado e não havia nenhum

sistema de drenos instalados. Já para a cultura, considerou-se solo nu, sem qualquer tipo de cobertura vegetal enquanto para o soluto, cuja lixiviação seria simulada, consideraram a totalidade do composto original e o processo de sorção instantânea.

A coluna de solo em todos os lisímetros foi subdividida em 60 compartimentos numéricos com espessuras determinadas automaticamente pelo simulador, sendo que a primeira camada foi estabelecida em 0,3 cm. Com base neste valor, fixou-se o valor de z_d em 0,1 mm.

2.7.3 Propriedades do herbicida atrazina

Para a parametrização dos dados referentes à atrazina, foram utilizados os valores citados por Amaral (2004), Lima (2004), Arantes (2005) e Castro (2005) para Latossolos Vermelhos. Para este estudo de simulação, foi relevante a densidade do solo (γ), constante de Freundlich (K_f), expoente da isoterma de Freundlich ($1/n$) e coeficiente de degradação do pesticida no solo (μ), encontrados nas tabelas 2 e 3. No entanto, os parâmetros relacionados à presença de plantas, drenos e preparo do solo foram excluídos.

2.7.4 Saída de dados

Como saída de dados foram solicitados para o balanço hídrico: o conteúdo total de água ($m^3 m^{-3}$), precipitação acumulada (mm) e percolação acumulada total (mm). Para o balanço de massa, os parâmetros estimados foram o soluto armazenado (massa m^{-3}), a degradação (massa m^{-2}) e soluto acumulado no percolado (massa m^{-3}).

TABELA 2. Parâmetros do solo e do herbicida utilizados como dados de entrada no simulador MACRO[®], para o Latossolo Vermelho mesoférrico (LV1), na profundidade de 30 cm.

Parâmetros	Camada de Solo (0-30 cm)			
	Controle	Calagem	Adub. Fosfatada	Calagem + Adub. Fosfatada
θ_i (%) ^{1,2}	25	25	25	25
θ_s (%) ^{1,2}	60,80	60,80	60,80	60,80
θ_b (%) ^{1,2}	47,28	47,28	47,28	47,28
θ_r (%) ^{1,2}	19,39	19,39	19,39	19,39
γ (g cm ⁻³) ²	1,2	1,2	1,2	1,2
ψ_b (cm) ²	20	20	20	20
n_{vg} (-) ²	1,902	1,902	1,902	1,902
K_s (mm h ⁻¹) ²	50	50	50	50
K_b (mm h ⁻¹) ²	0,1	0,1	0,1	0,1
d (mm) ²	1,75	1,75	1,75	1,75
α_{vg} (cm ⁻¹) ²	0,0119	0,0119	0,0119	0,0119
K_f (cm ³ g ⁻¹) ³	13,88	11,75	12,86	13,31
μ (d ⁻¹) ²	0,043	0,043	0,043	0,043
l/n (-) ²	1	1	1	1
z_d (mm) ²	0,1	0,1	0,1	0,1

¹ – Percentagem em volume ² – Castro (2005) ³ - Lima (2004). θ_i : umidade volumétrica inicial do solo; θ_s : umidade volumétrica saturada; θ_b : umidade volumétrica limite entre macro e microporos; θ_r : umidade volumétrica residual do solo; γ : densidade aparente do solo; ψ_b : potencial mátrico limite da água no solo; n_{vg} e α_{vg} : parâmetro da curva de retenção da água no solo (van Genuchten); K_s : condutividade hidráulica saturada; K_b : condutividade hidráulica limite (microporos); d : distância efetiva de difusão; K_f : constante de Freundlich; μ : coeficiente de degradação do pesticida no solo; l/n : expoente da isoterma de Freundlich; z_d : camada de mistura.

TABELA 3. Parâmetros do solo e do herbicida utilizados como dados de entrada no simulador MACRO[®], para o Latossolo Vermelho hipoférrico (LV2), na profundidade de 30 cm.

Parâmetros	Camada de Solo (0-30 cm)			
	Controle	Calagem	Adub. Fosfatada	Calagem + Adub. Fosfatada
θ_i (%) ^{1,2}	25	25	25	25
θ_s (%) ^{1,2}	60,80	60,80	60,80	60,80
θ_b (%) ^{1,2}	47,28	47,28	47,28	47,28
θ_r (%) ^{1,2}	19,39	19,39	19,39	19,39
γ (g cm ⁻³) ²	1,1	1,1	1,1	1,1
ψ_b (cm) ²	20	20	20	20
n_{vg} (-) ²	1,902	1,902	1,902	1,902
K_s (mm h ⁻¹) ²	50	50	50	50
K_b (mm h ⁻¹) ²	0,1	0,1	0,1	0,1
D (mm) ²	1,75	1,75	1,75	1,75
α_{vg} (cm ⁻¹) ²	0,0119	0,0119	0,0119	0,0119
K_f (cm ³ g ⁻¹) ³	9,59	9,37	9,41	8,96
μ (d ⁻¹) ²	0,043	0,043	0,043	0,043
L/n (-) ²	1	1	1	1
z_d (mm) ²	0,1	0,1	0,1	0,1

¹ – Percentagem em volume ² – Castro (2005) ³ - Lima (2004). θ_i : umidade volumétrica inicial do solo; θ_s : umidade volumétrica saturada; θ_b : umidade volumétrica limite entre macro e microporos; θ_r : umidade volumétrica residual do solo; γ : densidade aparente do solo; ψ_b : potencial mátrico limite da água no solo; n_{vg} e α_{vg} : parâmetro da curva de retenção da água no solo (van Genuchten); K_s : condutividade hidráulica saturada; K_b : condutividade hidráulica limite (microporos); d : distância efetiva de difusão; K_f : constante de Freundlich; μ : coeficiente de degradação do pesticida no solo; L/n : expoente da isoterma de Freundlich; z_d : camada de mistura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Parametrização, calibração e teste do simulador MACRO[®]

O simulador MACRO[®] foi descrito tecnicamente por Hansen (2001) e a versão 5.0 por Larsbo & Jarvis (2003).

Os dados de entrada necessários para a utilização do simulador MACRO[®] foram obtidos experimentalmente ou compilados da literatura (Lima, 2004; Castro, 2005; Guerreiro & Pereira, 2006; Guerreiro et al., 2006). Para os parâmetros não disponíveis foram utilizados valores estimados pelo simulador ou os sugeridos pelos próprios autores do modelo.

Vanclooster et al. (2000) propuseram recomendações que permitiram testar o simulador MACRO[®]. A calibração do simulador foi desenvolvida a partir do submodelo de fluxo de água, avaliando o comportamento hídrico no solo, definindo, assim, os parâmetros relacionados a este movimento. Posteriormente, avaliou-se o comportamento do soluto através do submodelo transporte de pesticidas semelhante aos estudos de Castro (2005) e Castro et al. (2006).

3.2 Estimativa do fluxo hídrico no solo

Para a estimativa do fluxo hídrico foram construídos arquivos (.bin) com os dados pluviométricos e informações meteorológicas para o período do experimento (05/01/2006 a 03/02/2006). As condições de vento e radiação solar foram subestimadas, pois o lisímetro estava em local fechado (Laboratório de Conservação do Solo – DCS). Dessa forma, os resultados observados não seriam superestimados pelo simulador MACRO[®]. Os dados de precipitação para os Latossolos Vermelhos mesoférrico (LV1) e hipoférrico (LV2) estão apresentados na figura 4.

Os valores de precipitação acumulada, sejam simulados sejam observados, seguiram o mesmo comportamento e não diferenciaram entre os tratamentos. Foi observada também uma sobreposição dos valores simulado e observado para a precipitação acumulada ao longo do período do experimento (Figura 4).

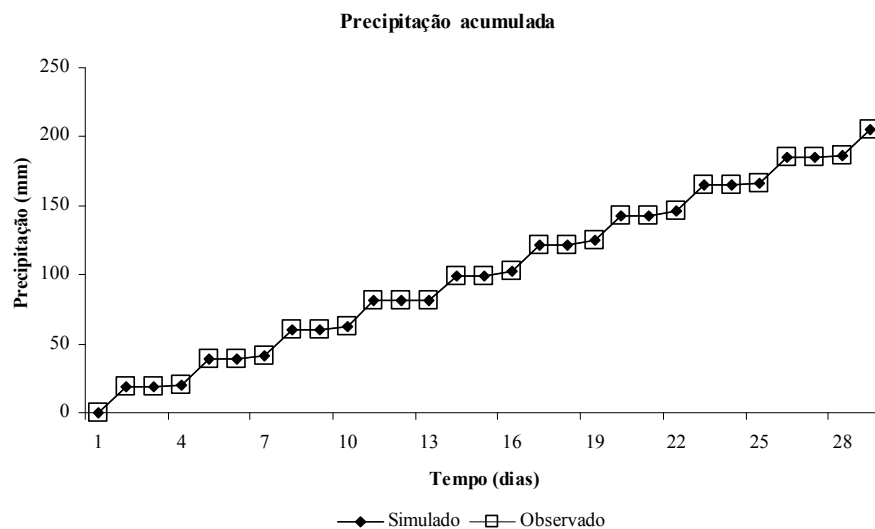


FIGURA 4. Representação gráfica dos valores estimados pelo simulador MACRO[®] para a precipitação acumulada. Valores observados referem aos dados obtidos no experimento para o tratamento controle com atrazina no lisímetro. Verificou-se a mesma tendência para os outros tratamentos.

O volume de água aplicado em cada célula do lisímetro foi 187,5 mm H₂O m⁻² (1,7 L a cada três dias) correspondente ao índice pluviométrico na bacia do Rio das Mortes, na época de plantio do milho (*Zea mays* L.).

As figuras 5 e 6 ilustram o comportamento do percolado através dos volumes acumulados para os solos avaliados, a cada três dias durante o período de conclusão do experimento.

O simulador MACRO[®] apresentou eficiência satisfatória na previsão do comportamento do percolado acumulado ao longo dos trinta dias em que o experimento ficou instalado, o que pode ser constatado pelo coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,98 para LV1 (Figura 5) e $R^2 = 0,99$, no LV2 (Figura 6), verificando uma coincidência aceitável entre o volume de percolado acumulado simulado e o observado independente da prática de manejo da fertilidade adotada.

Além disso, verificou-se que o valor do coeficiente angular de regressão linear (b_1) foi superior a 1 em ambos os solos, permitindo inferir se o volume do percolado acumulado simulado foi super ou subestimado pelo aplicativo MACRO[®] (Figuras 5 e 6). Assim, o volume do percolado simulado foi superestimado, no LV1, quando submetidos à prática de calagem ($b_1 = 1,02$) ou calagem + adubação fosfatada ($b_1 = 1,01$) e, no LV2, quando no tratamento controle ($b_1 = 1,03$), adubação fosfatada ($b_1 = 1,01$) e calagem + adubação fosfatada ($b_1 = 1,07$). Constatou-se também, no LV1, que estes valores foram subestimados no tratamento controle ($b_1 = 0,99$) e sob adubação fosfatada ($b_1 = 0,98$), enquanto no LV2, comportamento semelhante foi observado somente no solo sob calagem ($b_1 = 0,99$). Nesse contexto, pode-se afirmar que o simulador MACRO[®] apresentou um bom ajuste para os volumes acumulados do percolado simulado em relação aos dados obtidos experimentalmente para o LV1 e LV2 em seus respectivos tratamentos e as pequenas diferenças nos valores (sobreposição entre valores simulados e observados) não foram significativas, pois o erro da simulação estimado pelo MACRO[®] foi inferior a 0,01%.

Para acertar essas pequenas variações, seria necessário calibrar a condutividade hidráulica do solo, reduzindo K_s (condutividade hidráulica saturada dos solos equivalente à 50 mm h^{-1}) ou aumentando o valor de K_b (condutividade hidráulica limite igual a 0,1 mm h^{-1}) para essas práticas de

manejo, o que poderia interferir sensivelmente na simulação de outros fluxos de água, desequilibrando-os. Por isso, optou-se por manter a calibração inicialmente proposta.

De modo geral, as simulações do percolado acumulado expressaram o que foi observado no experimento do lisímetro para o LV1 e o LV2 (Figura 5, capítulo 2), comprovando que os parâmetros adotados da literatura (Lima, 2004; Castro, 2005) e utilizados para calibrar o MACRO[®] para simular o fluxo da água foram adequados e, dessa forma, foram adotados para o transporte do pesticida estudado (atrazina), conforme propuseram Vanclooster et al. (2000).

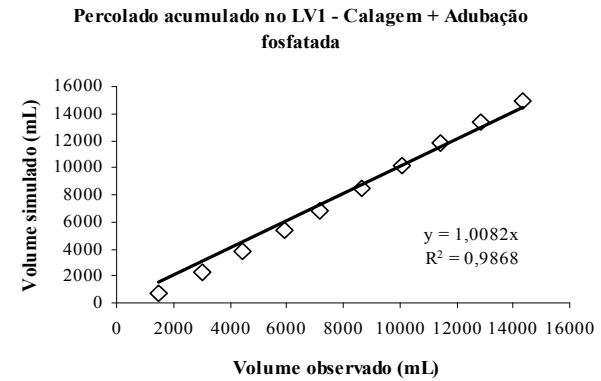
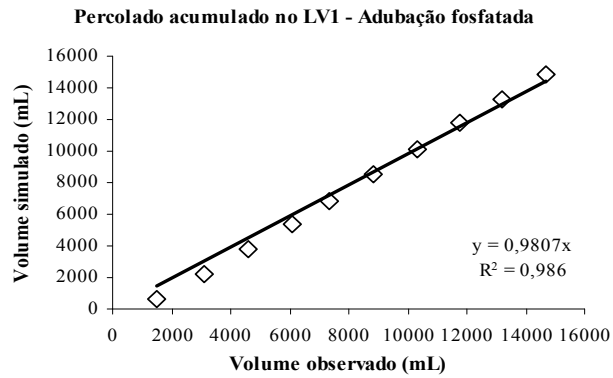
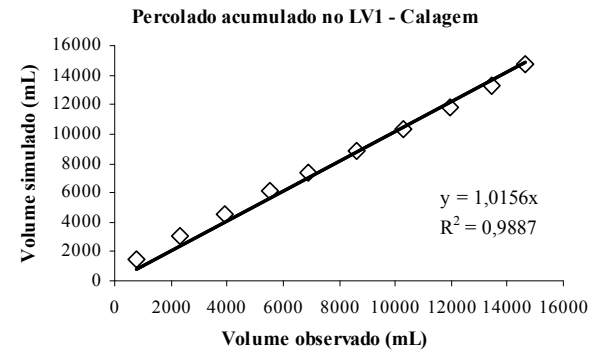
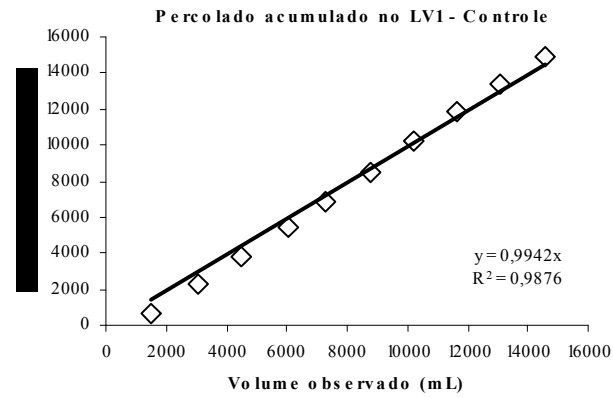


FIGURA 5. Comportamento do percolado acumulado para LV1 ao longo de 30 dias - valores simulados e observados.

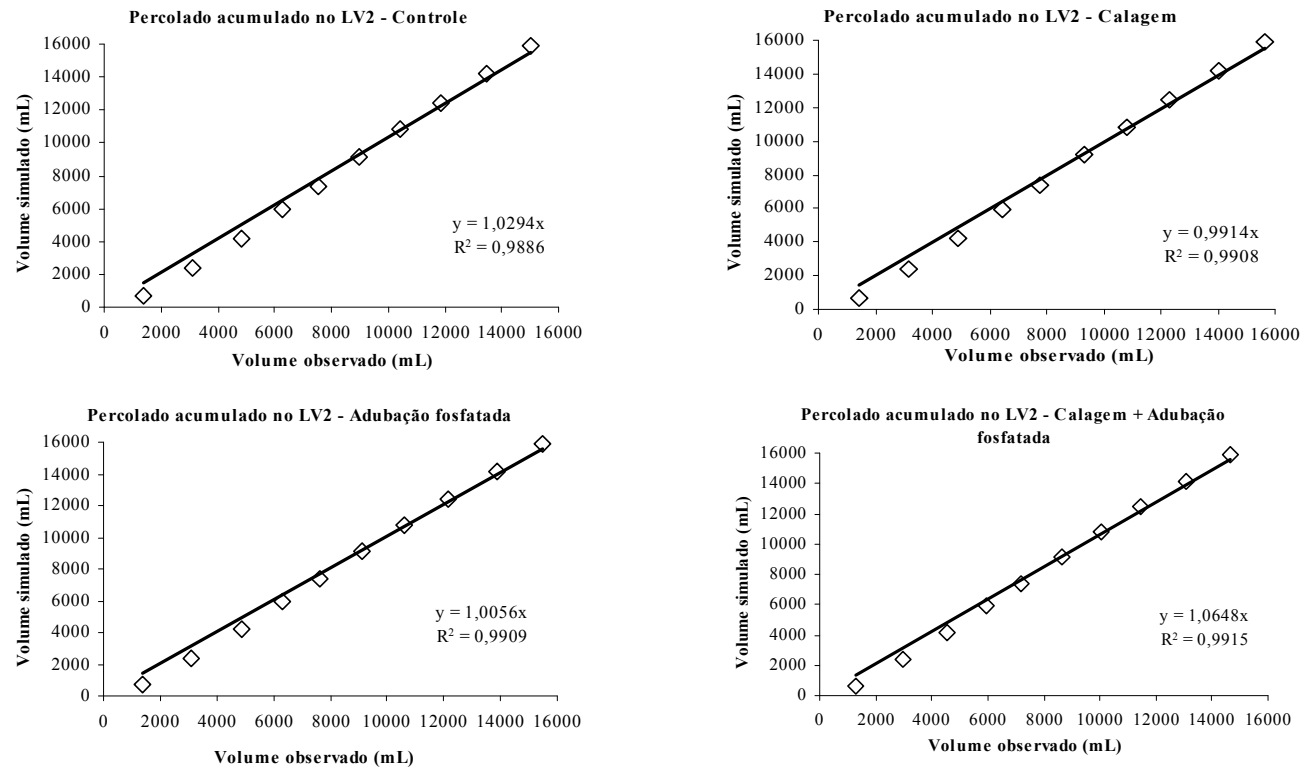


FIGURA 6. Comportamento do percolado acumulado para LV2 ao longo de 30 dias - valores simulados e observados.

Um parâmetro importante que permite ao usuário avaliar o comportamento da água ao longo do perfil do solo é a divisão da porosidade total em dois domínios, micro e macroporosidade. Flury (1996) afirma que o transporte de pesticidas ocorre, principalmente pelos macroporos, e estes serem responsáveis por aproximadamente 96% do total do fluxo de água no solo (Watson & Luxmoore, 1986).

De modo geral, a distribuição de água nos solos LV1 e LV2 verificadas no final do experimento, apresentou valores e comportamentos para o conteúdo de água semelhantes e não foram verificadas diferenças significativas entre as práticas de manejo da fertilidade e o tratamento controle (Figuras 7 e 8). Ressalte-se que a semelhança para o comportamento da percolação da água nesses solos, é devido, possivelmente, aos valores adotados para os parâmetros potencial mátrico (ψ_b), condutividade hidráulica (K_b) e, principalmente, conteúdo de água (θ_b), os quais são responsáveis por determinarem parcialmente a extensão do fluxo preferencial. Assim, o funcionamento destes domínios é governado pelo grau de saturação, condutividade hidráulica e fluxo hídrico.

Nas figuras 7 e 8, verifica-se que a água fica retida nos microporos e apenas quando o solo atinge um valor superior à saturação desses poros, o fluxo é direcionado para os macroporos independentemente da prática de manejo da fertilidade adotada em todo o perfil (0 - 30 cm) para os solos LV1 e LV2. Entretanto, nas amostras do tratamento controle no LV1, encontra-se água nos macroporos apenas a partir de 10 cm, o que pode ser explicado pela manutenção dos microagregados neste tratamento, principalmente, na camada de 0 - 10 cm.

Para as camadas mais profundas da coluna, a distribuição da água nos microporos obedece ao comportamento do tipo “efeito pistão”, visto que o aplicativo considerou a inexistência de lençol freático (fluxo hídrico

gravitacional), verificando uma maior retenção de água, principalmente na camada de 25 - 30 cm (Figuras 7 e 8), o que pode explicar o aumento do conteúdo de água total. Observa-se ainda que, apesar da maior retenção de água no LV1 e no LV2 para os tratamentos estudados, é preciso ressaltar que o modelo não considera a perda de água dos microporos, o que possibilita a superestimação do conteúdo de água nas camadas superficiais (Figuras 7 e 8).

Foi evidenciado também para LV1 e LV2 um aumento do conteúdo de água nas camadas mais profundas da coluna, sendo esta maior no LV2, por apresentar menor teor de carbono orgânico total (Tabelas 2 e 3, capítulo 2), menor diâmetro médio dos agregados e maior volume total de poros (Tabela 1) que interferem no fluxo preferencial. Além disso, observou-se uma forte coloração alaranjada no percolado do LV2, que provavelmente constitui a lixiviação das argilas, visto que este solo encontrava-se em maior concentração (Tabela 1).

Como pode ser explicado por alguns autores (Ferreira et al., 2002; Castro et al., 2006), o fluxo de água é diretamente proporcional à distância efetiva de difusão (d) que corresponde à metade do diâmetro médio geométrico. Neste estudo foram verificados comportamentos semelhantes para os valores simulados, não havendo variações significativas em sua grandeza, pois nessa simulação o fluxo preferencial estabelecido (d) para LV1 e LV2 foi idêntico (Tabelas 2 e 3), visto que há semelhança entre as características dos domínios de fluxo presentes nos Latossolos com teores diferenciais de óxidos de ferro.

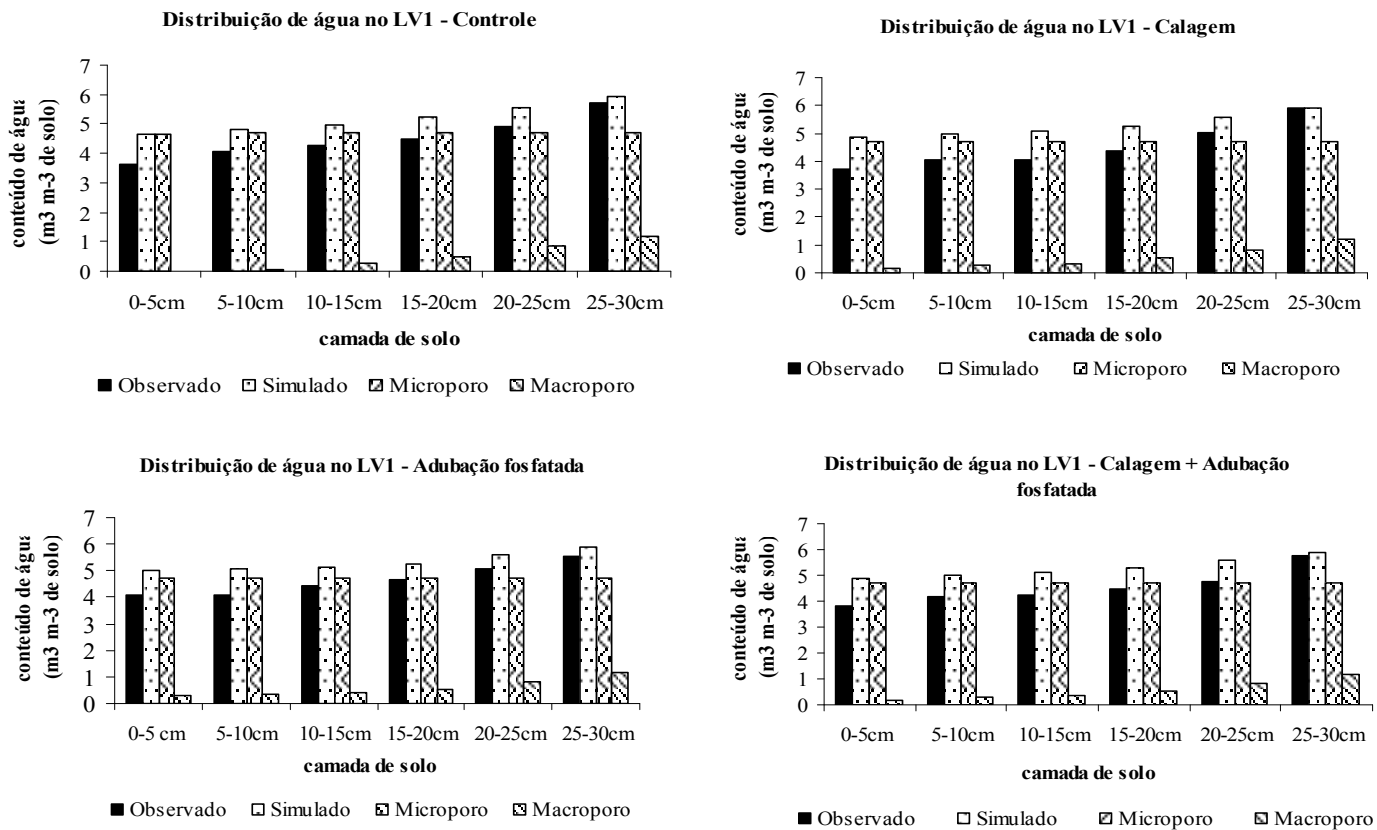


FIGURA 7. Representação gráfica dos valores observados para distribuição de água total e simulados para a distribuição de água total, em macro e microporos em lisímetro com solo LV1.

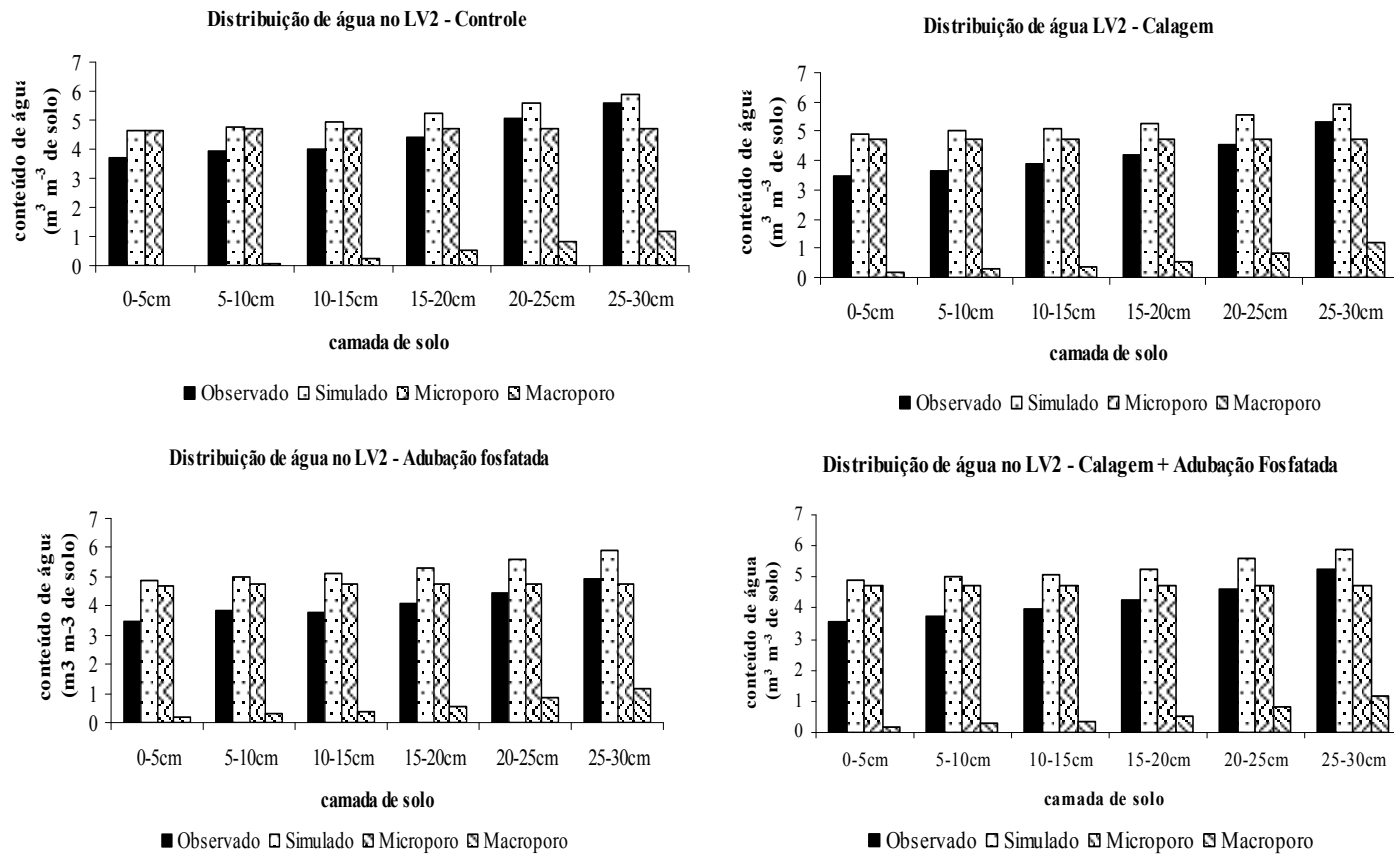


FIGURA 8. Representação gráfica dos valores observados para distribuição de água total e simulados para a distribuição de água total, em macro e microporos em lisímetro com solo LV2.

As figuras 9 e 10 explicitam a tendência do comportamento do conteúdo de água observada e simulada ao longo do perfil do solo, para LV1 e LV2, no trigésimo dia, em que o movimento da água ocorre preferencialmente, nos macroporos, pois há uma mobilidade de água pouco significativa nos microporos, o que explica os valores simulados superestimados nas primeiras camadas do solo. Nas camadas inferiores, verificou-se uma semelhança no comportamento dos dados simulados e observados nos lisímetros para LV1 e LV2, constatado pela inexistência de movimentação de água nos microporos conforme visualizado nas figuras 7 e 8.

Nesse contexto, a comparação do conteúdo de água no solo (Figuras 9 e 10) foi subsidiada pelos teores de umidade, estrutura e textura (areia, silte e argila) obtidos experimentalmente para as camadas submetidas às diferentes práticas de manejo da fertilidade e às propriedades hidráulicas disponibilizadas na literatura para essa classe de solo. Para maior precisão entre os valores simulados e observados, é necessário conhecer quais fatores possibilitam a redução do fluxo hídrico gravitacional, representado pela variável S_w , na equação de Richards, que minimiza ou mesmo evita fenômenos como difusão e dispersão.

Os dados simulados admitiram comportamento semelhante aos obtidos experimentalmente no LV1 (Figura 9) e LV2 (Figura 10) independente do manejo utilizado devido à capacidade de armazenamento e de fluxo nos macro e microporos destes solos. No entanto, o simulador MACRO[®] estimou, a partir das características do solo, parâmetros de ajustes que interferiram no fluxo governado apenas pela gravidade. Assim, ao empregar os valores citados na literatura para os parâmetros relacionados ao comportamento hídrico em Latossolos, constatou-se que os dados simulados ficaram bem próximos aos observados, apesar de ligeiramente superestimados.

Assim, constatou-se que as condições de contorno adotadas foram imprescindíveis para uma boa simulação do balanço hídrico. No entanto, ainda são necessárias investigações experimentais em solos tropicais que contemplem o entendimento do fluxo hídrico nos diferentes domínios, a determinação em campo dos parâmetros envolvidos neste processo, bem como o entendimento das suposições básicas admitidas na concepção do modelo (“caixa preta”), o que permitirá validar o mesmo com dados representativos às condições ambientais e aos solos tropicais, oferecendo uma simulação com melhor precisão. Assim, o uso do simulador está condicionado a uma prévia calibração.

No presente estudo, a pouca variabilidade no fluxo hídrico para os solos estudados (LV1 e LV2), é explicada por estes pertencerem à mesma classe de solos (Latosolos) e, conseqüentemente, por estarem expostos aos agentes bioclimáticos por um longo período de tempo, resultando em um grande intemperismo-lixiviação, fato que confere aos mesmos a característica de serem os mais homogêneos da crosta terrestre.

Como um alerta operacional ao modelo, deve-se ressaltar que não houve variação no comportamento do conteúdo de água nos microporos nas diferentes camadas do LV1 e LV2, independente do tratamento adotado (Figuras 7 e 8). Assim, para o aprimoramento do modelo são necessários ainda experimentos de campo para estabelecer um banco de dados mais consistente, principalmente para as características hidráulicas dos solos tropicais.

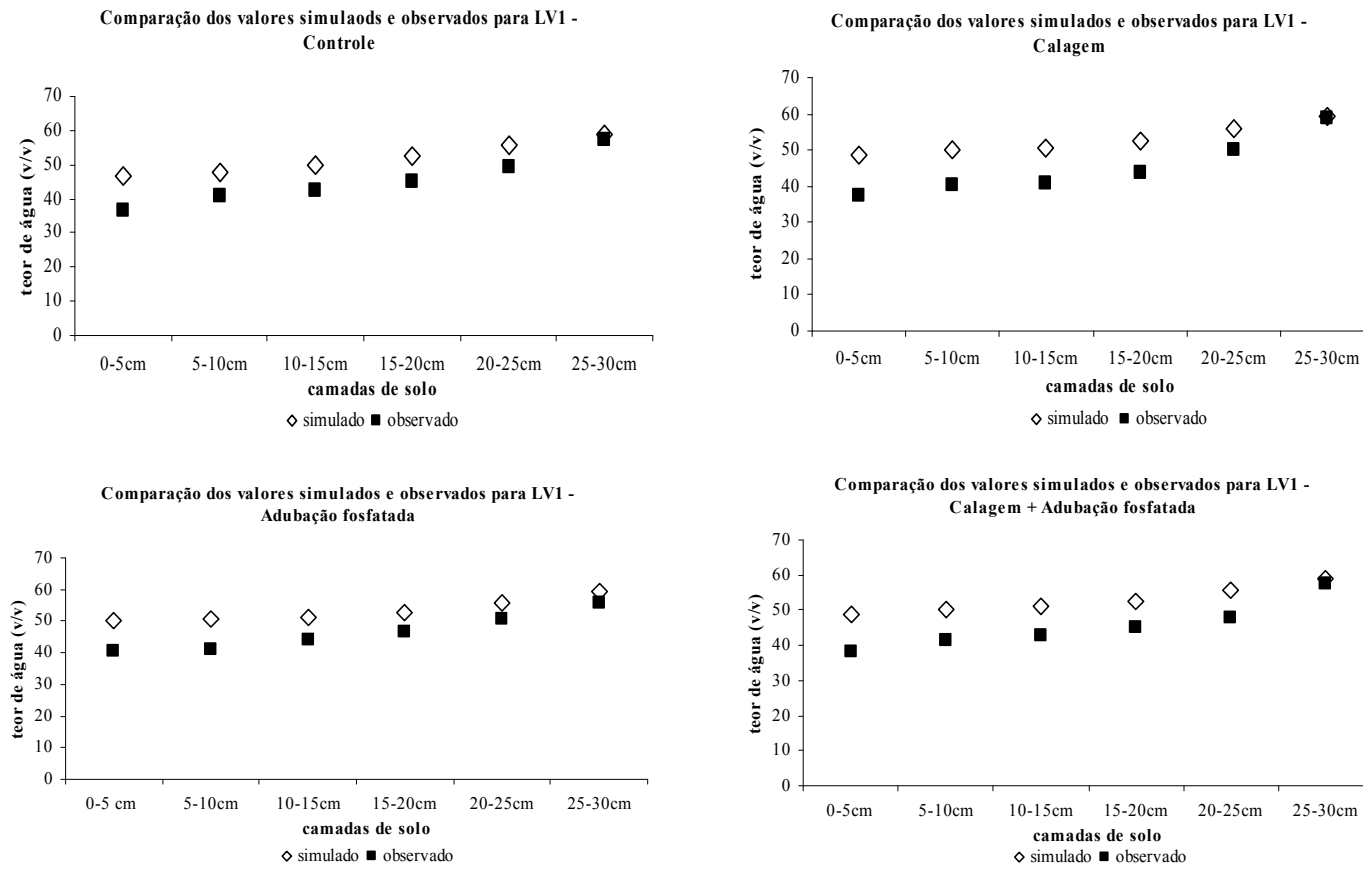


FIGURA 9. Comparação do conteúdo de água entre os valores estimados e observados no LV1.

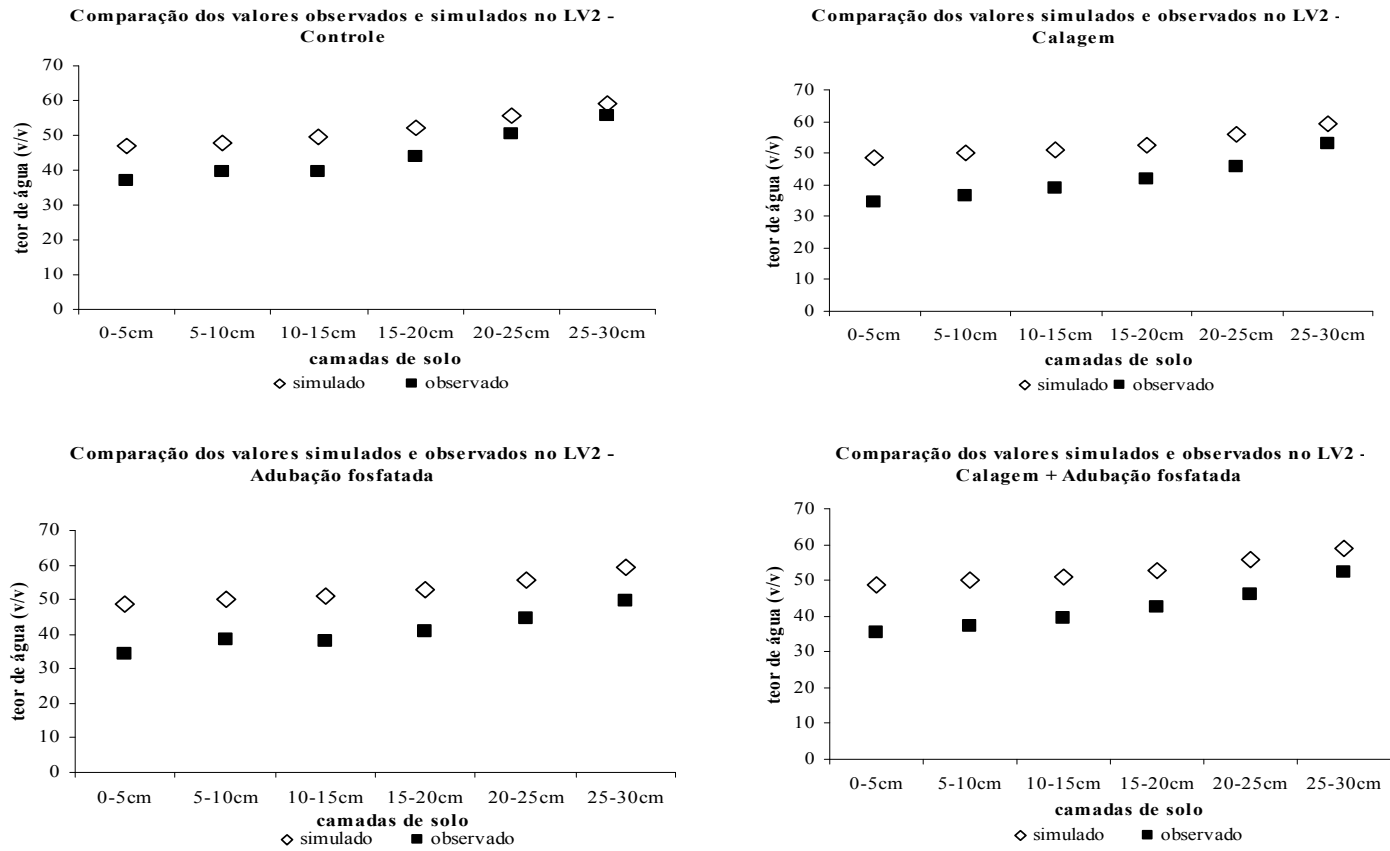


FIGURA 10. Comparação do conteúdo de água entre os valores estimados e observados no LV2.

3.3 Comportamento do soluto

Os parâmetros utilizados na calibração do simulador para o balanço de massa foram feitos de acordo com Castro (2005) para a densidade dos solos LV1 e LV2, e Lima (2004) para o coeficiente de Freundlich conforme apresentados nas tabelas 2 e 3.

Nas figuras 11 e 12, pode-se observar o comportamento estimado para atrazina ao longo do tempo e perfil dos solos LV1 e LV2 pelo simulador MACRO[®] em cada uma das camadas. Nesse contexto, verificou-se maior concentração de atrazina na camada de 0 - 5 cm e, com o decorrer do tempo e aplicação de água correspondente à simulação das chuvas, constatou-se o carreamento da molécula para as camadas mais profundas. Entretanto, no 30º dia deste experimento, observou-se que a atrazina permaneceu nas camadas superficiais (0 - 5 e 5 - 10 cm) apesar de sua concentração ter diminuído em relação à inicial devido ao transporte da molécula no perfil por lixiviação e, ou, por processos de dissipação. Estes dados simulados mostraram-se coerentes com os obtidos no lisímetro para LV1 e LV2 ao 30º dia do experimento (Figuras 13 e 14) e os observados em trabalhos anteriores para Latossolos Vermelhos (Guerreiro et al., 2006), em que a molécula ficou retida nos primeiros 10 cm deste solo, e a movimentação do composto no perfil do solo foi mais lenta que a taxa de degradação após os primeiros dias de aplicação.

Nos primeiros dias, o herbicida apresenta boa mobilidade, chegando a atingir a terceira camada nas primeiras chuvas. Dessa maneira, para que haja contaminação das águas subsuperficiais por atrazina, nesse tipo de solo, seriam necessárias chuvas intensas logo após à aplicação do herbicida.

Pessoa et al. (2005) constataram, ao simular o deslocamento da molécula de atrazina no perfil de Latossolo Vermelho distrófico psamítico, que o produto permanecia em profundidades próximas à superfície do solo, estando

susceptível ao carreamento pelas chuvas juntamente com o solo erodido. Em laboratório, Cerdeira et al. (2005) estudaram o movimento da atrazina em colunas de Latossolo Vermelho eutroférico e observaram que esta molécula atingiu uma profundidade máxima de 20 cm.

Logo, o menor potencial de movimentação do composto pode ser explicado pela matéria orgânica e, principalmente pelos elevados teores de argila e óxidos de ferro nos Latossolos estudados (Tabelas 2 e 3, Capítulo 2) de acordo com Laird et al. (1994), os quais constataram a possibilidade dos argilominerais em contribuir para a adsorção física da atrazina, principalmente quando o teor de matéria orgânica é baixo.

Nos solos estudados foi constatado maior teor de hematita em LV1 e de goethita em LV2 (Figura 1). Assim, os maiores valores de adsorção encontrados em LV2 são justificados não só pelo maior teor de goethita, mas também por suas características físicas como maior área específica e superfície mais rugosa, quando comparadas à hematita. Guerreiro & Pereira (2006) observaram comportamento semelhante para a retenção da molécula de atrazina na camada superficial de um Latossolo Vermelho Escuro que estaria relacionada à elevada porcentagem de argila, ao alto teor de matéria orgânica e baixo valor de pH associados às propriedades físico-químicas dos pesticidas, como o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) relativamente pequeno em torno de 16 dias. Por este motivo, Matos & Silva (1999) afirmaram a importância dos estudos em solos brasileiros priorizarem o teor de carbono através de coeficiente de adsorção (K_{oc}) e o $t_{1/2}$, pois $t_{1/2}$ exerce influência direta na lixiviação para moléculas móveis e com baixos valores de K_{oc} .

Lourencetti et al. (2005) mencionaram a influência da adsorção e do $t_{1/2}$ dos pesticidas em seu fluxo descendente no solo, observando que moléculas

com coeficientes de adsorção elevados propiciavam maior retenção nas camadas superficiais dificultando o seu deslocamento por lixiviação.

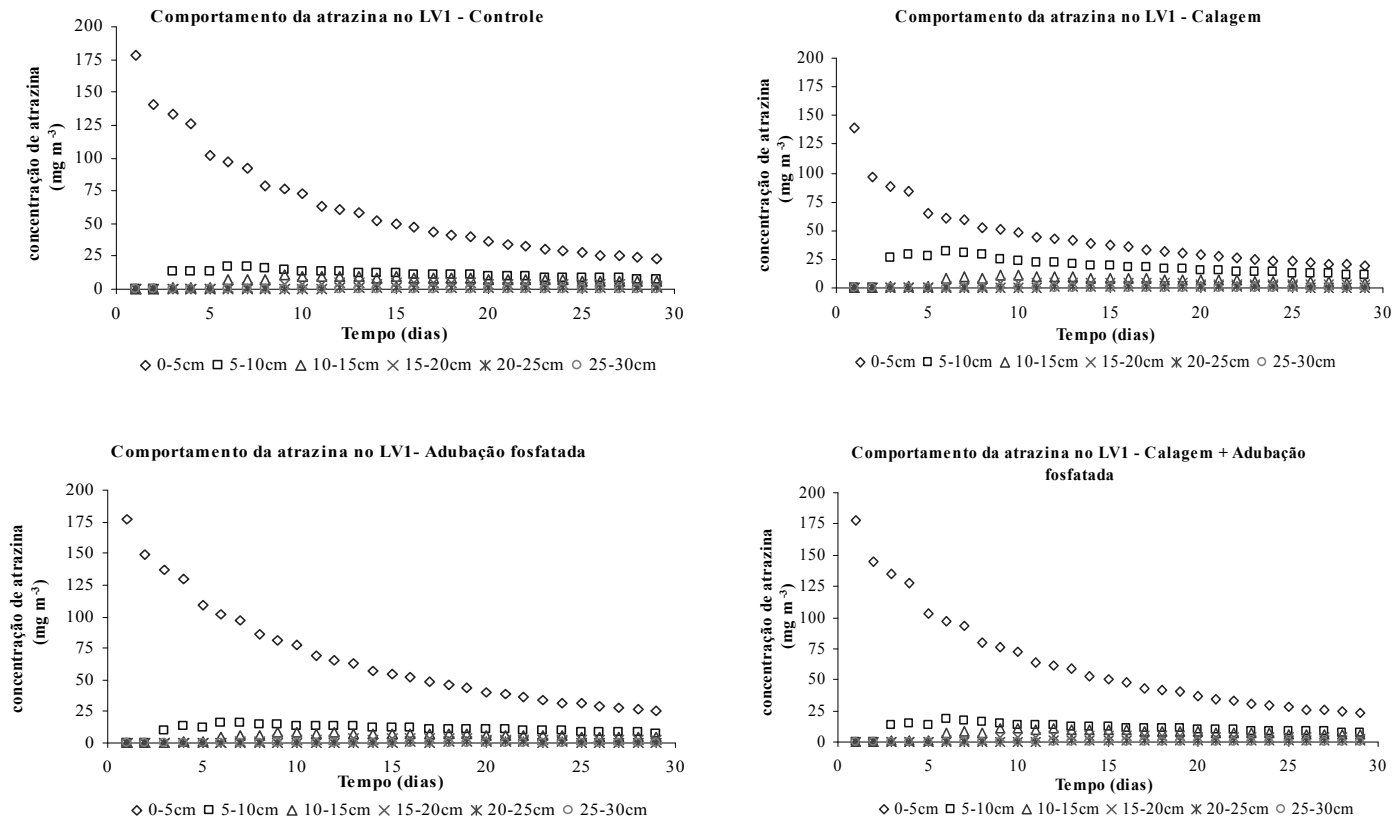


FIGURA 11. Comportamento simulado da atrazina em função do tempo e ao longo do perfil do solo – LV1.

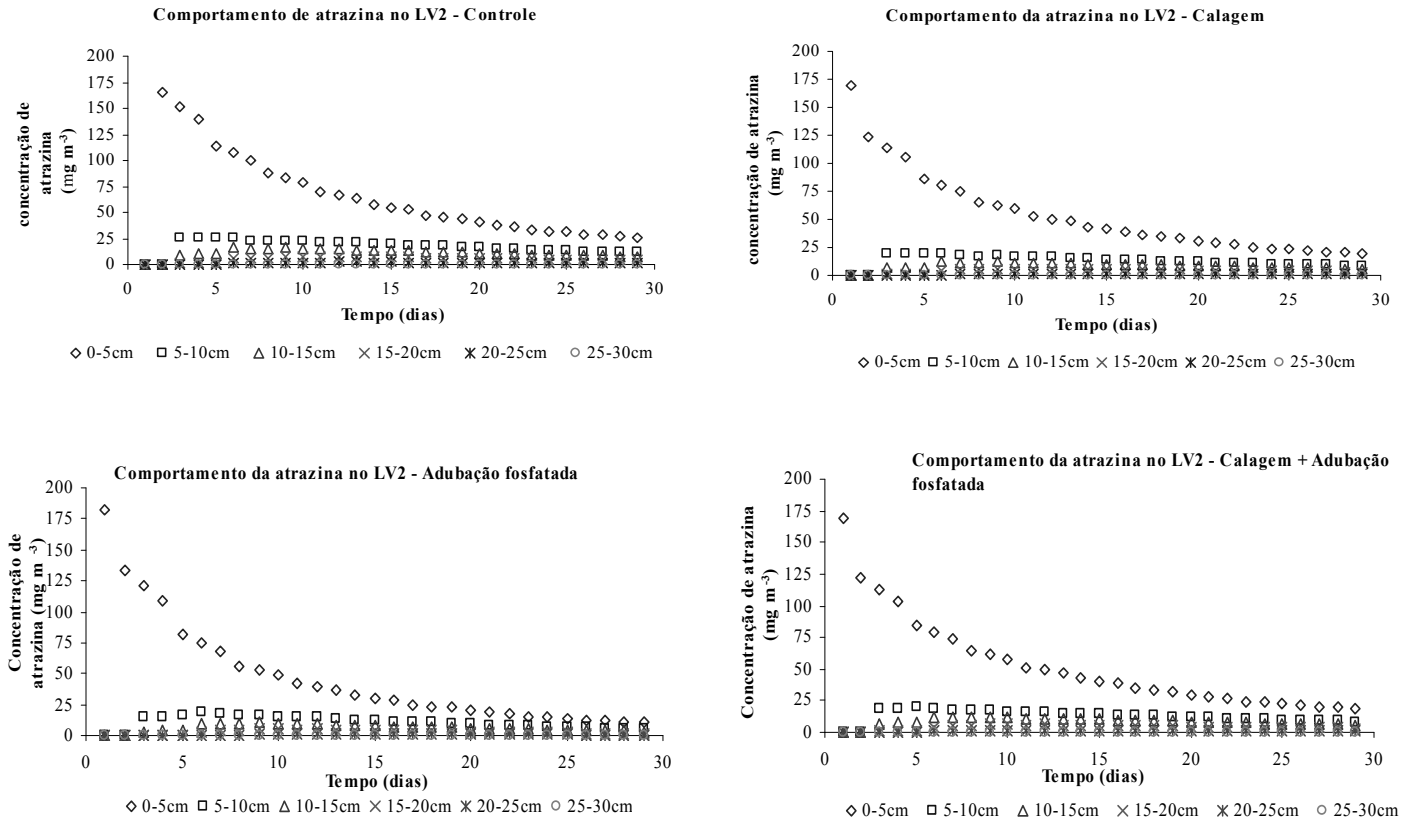


FIGURA 12. Comportamento simulado da atrazina em função do tempo e ao longo do perfil do solo – LV2.

Nas figuras 13 e 14, são apresentados os resultados da atrazina recuperada obtidos e simulados para a distribuição do herbicida nos perfis do LV1 e LV2, ao 30º dia após a aplicação da atrazina. Neste estudo, a atrazina foi normalizada para efeito de comparação do comportamento considerando-se o maior valor como 100% a partir dos dados observados de maior concentração para a camada de 0 - 5 cm para LV1 e LV2 independente da prática de manejo da fertilidade a qual foram submetidos. Apenas no LV2 sob a prática de calagem, a atrazina foi normalizada pelos valores obtidos no lisímetro na camada de 5 - 10 cm.

De maneira geral, tanto no LV1 quanto no LV2, observou-se uma diminuição na concentração de atrazina com o aumento da profundidade para os dados simulados (Figuras 13 e 14). A mobilidade da atrazina foi verificada nos lisímetros na maioria das colunas de solos, sendo considerada como uma molécula de mobilidade média (Rodrigues & Almeida, 1998; Laabs et al., 2000; Prata, 2002). No LV1, a profundidade máxima alcançada foi 20 cm quando submetidos à adubação fosfatada isoladamente, e no LV2, a molécula atingiu 25 cm independente do tratamento aplicado (Tabela 5, capítulo 2).

Nos solos LV1 e LV2, os valores simulados encontram-se dentro do intervalo de confiança proposto equivalente a 5% para todas as camadas do perfil e práticas de manejo da fertilidade adotadas (Figura 13 e 14). Para os dados obtidos, experimentalmente, constatou-se comportamento semelhante.

O simulador MACRO[®] pode superestimar os valores simulados o que confere margem de erro no desenho da curva de decaimento (Figura 14) cujo comportamento mais adequado foi o observado para LV1 (Figura 13). Este fato foi observado no comportamento predito pelo modelo para LV2 independente da prática de manejo da fertilidade adotada (Figura 14).

Os dados simulados para os solos LV1 e LV2 sob as práticas de calagem e adubação fosfatada isoladas ou em conjunto estão bem ajustados aos valores observados no experimento dos lisímetros. Logo, o comportamento da atrazina foi simulado adequadamente para os Latossolos estudados.

Ao considerar a simulação para as práticas de calagem e adubação fosfatada isoladamente, observou-se para atrazina uma diminuição na concentração normalizada para LV1 e LV2. Entretanto, ao comparar os valores observados e simulados pelo MACRO[®], comportamento semelhante foi verificado para todos os tratamentos no LV1 e no LV2, exceto para a calagem visto que na camada de 5 - 10 cm, houve uma maior concentração da molécula. Os valores simulados estão em concordância com os dados obtidos no lisímetro, observando ainda que experimentalmente a concentração de atrazina nas camadas de LV1 e LV2 para cada uma das práticas de fertilidade adotada (Tabela 5, capítulo 2) apresentou comportamento inverso ao aumento do pH (Tabelas 2 e 3, capítulo 2).

Sob calagem + adubação fosfatada, os dados simulados, considerando a normatização da atrazina à maior concentração obtida para estas práticas, verificaram-se no LV2, na camada de 25 - 30 cm, valores extremamente baixos (Figura 14). Entretanto, no lisímetro, a atrazina apresentou mobilidade e foi detectada a uma profundidade máxima de 25 cm no LV2 (Tabela 5, capítulo 2). Para LV1 (Figura 13), o MACRO[®] simulou um comportamento bastante semelhante ao encontrado para o herbicida em LV2. No entanto, consideraram-se, para fins de simulação, os valores observados dessas concentrações independentemente do limite de detecção exigido para estas análises, visto que a proposta é simular uma determinada condição comportamental. Além disso, a maior concentração observada é extremamente baixa ($1,0 \mu\text{g kg}^{-1}$) na camada superficial de 0 - 5 cm em LV1 (Tabela 5, capítulo 2) em relação aos outros

valores observados para estas práticas isoladamente no lisímetro para o LV1, ou mesmo para as práticas combinadas no LV2, mas ao normalizá-las obteve-se a presença de atrazina nas camadas de 0 - 25 cm para o LV1 (Figura 13), um comportamento discrepante ao obtido no lisímetro. Entretanto, haverá consonância entre os dados observados e os dados simulados apenas para a camada de 25 - 30 cm em que a molécula não foi observada nas situações experimental e simulada, porque ela possivelmente foi dissipada, adsorvida nas camadas superiores ou o volume de água utilizado para simular as chuvas não foi suficiente para transportá-las às camadas mais profundas no período de 30 dias em que o experimento ficou instalado.

Independente do manejo adotado, observou-se maior homogeneidade dos dados simulados e observados no LV1, nas camadas de 25 - 30 cm (Figura 13), evidenciando que as concentrações correspondem às menores porcentagens de normatização da atrazina. Comportamento semelhante foi observado em LV2, sendo a concentração normalizada mais expressiva sob calagem e adubação fosfatada aplicadas em conjunto (Figura 14). Em contrapartida, a maior concentração de atrazina foi constatada nas primeiras camadas, principalmente de 0 - 5 cm no LV1 (Figura 11) e no LV2 (Figura 14) para os dados simulados, ressaltando apenas a discrepância de comportamento para a camada de 5 - 10 cm sob calagem em LV2 para o dado experimental (Figura 14).

Para as camadas de 20 - 25 cm no LV1, verificou-se comportamento semelhante com concentrações extremamente baixas variando entre 1,95% e 3,04% (Figura 13) enquanto no LV2 estes valores oscilavam entre 3,96% a 5,67% (Figura 14). Tais resultados são semelhantes aos dados observados experimentalmente em que a atrazina não atingiu a camada mais profunda (25 - 30 cm) no LV1 ou apareceu em concentrações baixíssimas no LV2 quando

submetido à adubação fosfatada isolada ou em conjunto (Tabela 5, capítulo 2). Esses dados estão de acordo com os observados para as análises de atrazina no percolado onde não foi possível detectar em nenhuma das práticas de manejo da fertilidade, a presença de atrazina no efluente líquido percolado ao longo do período do experimento, principalmente no referente ao 30º dia (Figura 5, capítulo 2).

Para melhor simulação do transporte e degradação do soluto pelo aplicativo MACRO® é preciso adequar alguns parâmetros às condições dos solos tropicais. Os valores relacionados ao expoente da isoterma de Freundlich ($1/n$) devem pertencer ao intervalo de zero a um no aplicativo, o que não contempla as exigências dos solos tropicais cujos valores para $1/n$ são superiores a um. Além disso, o modelo supõe cinética de degradação apenas de primeira ordem; entretanto, ela é pseudo primeira ordem, pois a velocidade da reação depende do valor de pH. A situação citada é relevante, porque afeta diretamente os valores de adsorção e, conseqüentemente, a maior ou menor profundidade atingida pela molécula no perfil do solo, bem como se haverá ou não potencial de contaminação das águas subsuperficiais.

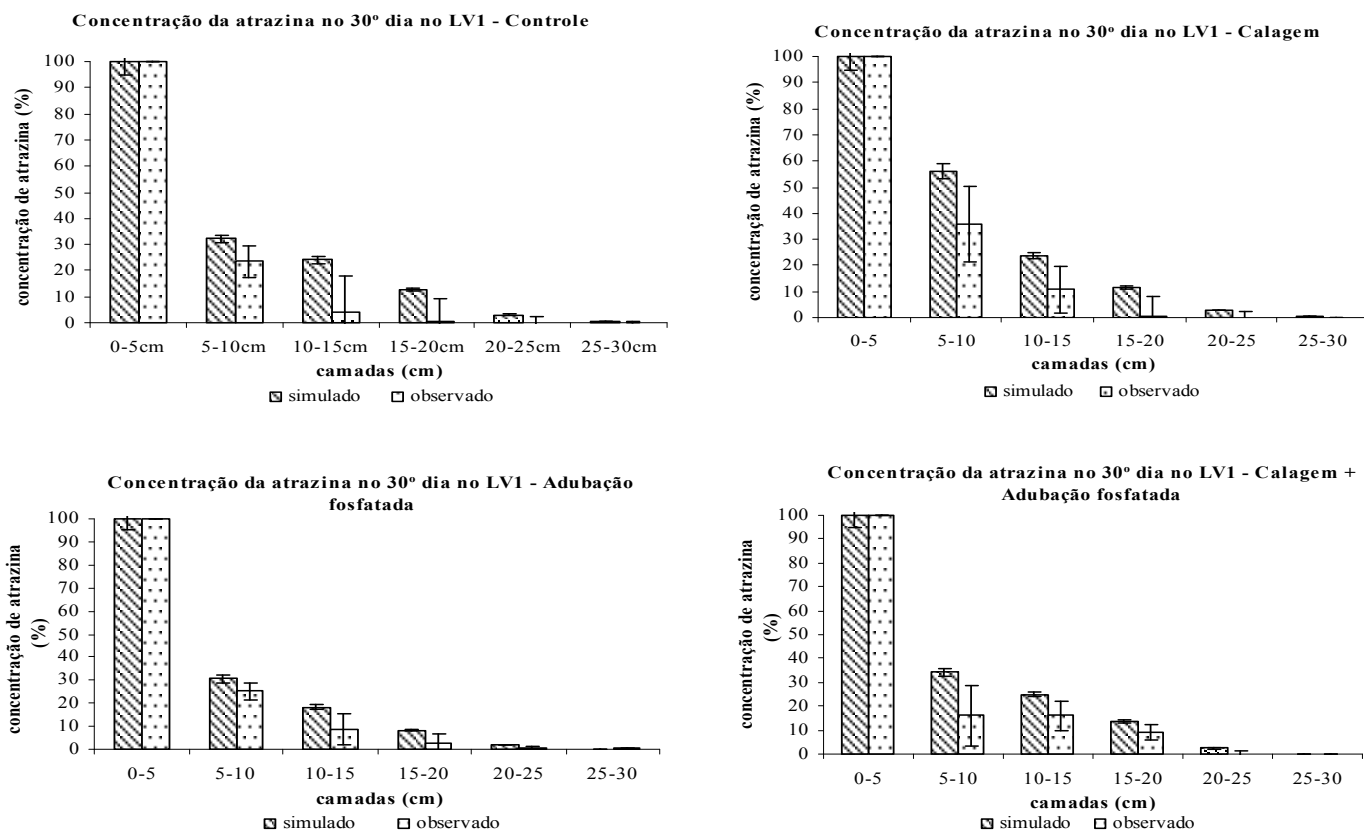


FIGURA 13. Comparação entre valores observados e simulados de atrazina na coluna de solo LV1 ao final de 30 dias. Atrazina normalizada pela maior concentração.

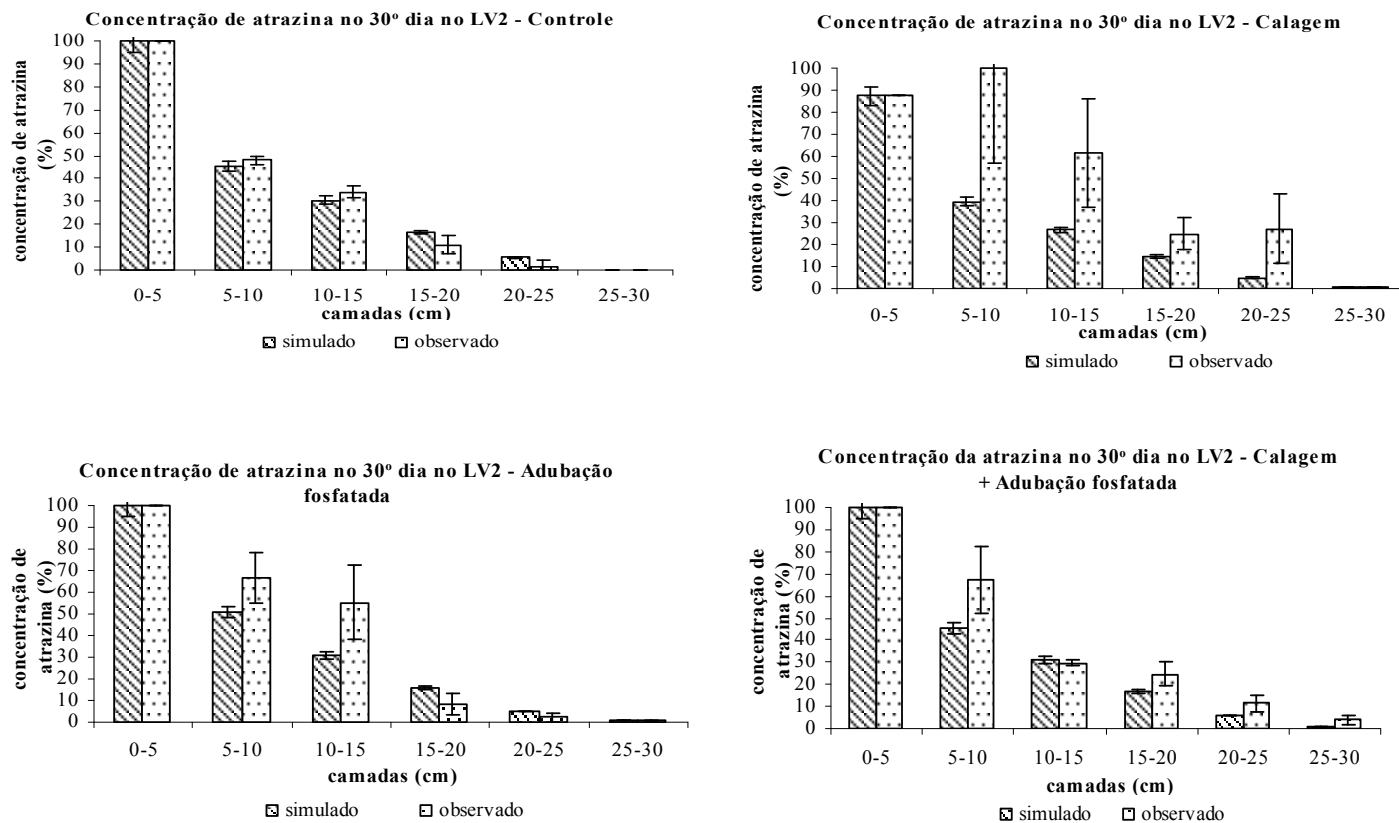


FIGURA 14. Comparação entre valores observados e simulados de atrazina na coluna de solo LV2 ao final de 30 dias. Atrazina normalizada pela maior concentração.

4 CONCLUSÕES

O desempenho do MACRO[®] na simulação do comportamento hídrico e da molécula da atrazina no Latossolo Vermelho mesoférrico (LV1) e no Latossolo Vermelho hipoférrico (LV2) foi satisfatório, pois o simulador proporcionou uma boa reprodução do fluxo hídrico e do transporte do herbicida no perfil desses solos. Logo, foi constatado um bom ajuste entre os valores obtidos nos lisímetros e os simulados, demonstrando um grande potencial de utilização do MACRO[®], como ferramenta para a avaliação dos riscos de contaminação pela atrazina em águas superficiais e subterrâneas, para as condições propostas para a Bacia do Rio das Mortes (MG) neste estudo.

A parametrização para as condições estudadas nos Latossolos Vermelhos considerando diferentes teores de óxidos de ferro (distrófico, mesoférrico e hipoférrico) e o comportamento de diferentes moléculas, obteve-se uma eficácia satisfatória da modelagem descrita em que houve homogeneidade dos dados.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHAND, N. A.; LAPEN, D. R.; TOPP, E.; EDWARDS, M. J.; SABOURIN, L.; BALL COELHO, B. R.; DUENK, P. W.; PAYNE, M. Prediction of liquid municipal biosolid and precipitation induced tile flow in a Southern Ontario agricultural field using MACRO[®]. **Agricultural Water Management**, v.83, p.37-50, 2006.

AMARAL, L. C. S. **Sorção e mobilidade de atrazina em Latossolos da região de Lavras**. 2004. 158p. Tese (Doutorado em Agronomia. Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. Recommendations for the definition, estimation and use of detection limit. **The Analyst**, n.112, p.199-204, 1987.

ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas: guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola**. 6.ed. São Paulo: Organização Andrei Editora, 1999. 672p.

ARANTES, S. A. do C. M. **Sorção de atrazina em solos da bacia do Rio das Mortes e seu movimento em Latossolo Vermelho distroférico sob plantio direto e convencional**. 2005. 78p. Dissertação (Mestrado em Agronomia. Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

CASTRO, N. R. A. **Sorção, degradação e lixiviação do inseticida thiamethoxam em Latossolo e Argissolo**. 2005. 161p. Tese (Doutorado em Agronomia-Entomologia)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

CASTRO, N. R. A.; RIGITANO, R. L. de O.; LIMA, J. M. de; SCORZA JÚNIOR, R. P. Avaliação do simulador MACRO[®] (versão 5.0) para predição da lixiviação do inseticida tiametoxam em duas classes de solo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.16, p.1-12, 2006.

CERDEIRA, A. L.; SOUZA, M. D. de; PESSOA, M. C. P. Y.; QUEIROZ, S. C. N. de; FERRACINI, V. L.; LANCHONTE, V. L.; QUEIROZ, R. H. C.; BOLONHEZI, D.; FARIANI NETO, C. **Efeito de sistemas de cultivo com cana de açúcar sobre a lixiviação dos herbicidas do grupo das triazinas em região de recarga do Aquífero Guarani**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2005. 25p. (EMBRAPA Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 32).

DAY, P. R. Particle fractionation and particle-size analyses. In: BLACK, C. A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. v.1, p.545-566.

DUBUS, I. G. **Calibration of pesticide leaching models**. 2002. 219p. Tese PhD (Doctor of Philosophy)-Cranfield University, Silsoe.

FERREIRA, L.; CURI, N.; FERREIRA, M. M.; LIMA, J. M.; SILVA, M. L. N.; VITORINO, A. C. T. Tipos de dispersante, formas de agitação e suas relações com a erodibilidade do solo com altos teores de óxidos de ferro. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.26, n.2, p. 227-240, 2002.

FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils: a review. **Journal Environmental Quality**, v.25, p.25-45, 1996.

GUERREIRO, M. C.; PEREIRA, E. L. Avaliação do simulador MACRO[®] para predição da lixiviação de atrazina em Latossolo Vermelho distrófico. In: ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA-MG, 20., 2006, São João Del Rei. **Anais..** São João Del Rei: Sociedade Brasileira de Química, 2006.

GUERREIRO, M. C.; PEREIRA, E. L.; GONÇALVES, M. Avaliação da movimentação e degradação de atrazina em Latossolo Vermelho distrófico (LVd). In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., 2006, Águas de Lindóia. **Anais..** Águas de Lindóia: Sociedade Brasileira de Química, 2006.

HANSEN, M. RunMACRO[®]: a program to facilitate sensitivity analyses using the water flow and solute movement model MACRO[®]. **Pesticides Management Science**, v.58, p.54-56, 2001.

JARVIS, N. J.; BROWN, C. D.; GRANITZ, E. Sources of error in model predictions of pesticide leaching: a case study using the MACRO[®] model. **Agricultural Water Management**, v.44, p.247-262, 2000.

KEMPER, W. D.; ROSENAU, R. C. Aggregate stability and size distribution. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis: part 1**. Physical and mineralogical methods. 2.ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p.425-441. (Agronomy Monograph, 9).

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ALTSTAEDT, A.; ZECH, W. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados. **Chemosphere**, v.41, p.1441-1449, 2000.

LAIRD, D. A.; YEN, P. Y.; KOSKINEN, W. C.; STEINHEIMER, T. R.; DOWDY, R. H. Sorption of atrazine on clay components. **Environmental Science Technology**, v.28, p. 1054-1061, 1994.

LARSBO, M.; JARVIS, N. **MACRO[®] 5.0, a model of water flow and solute transport in macroporous soil**: technical description. Emergo: Swedish University of Agricultural Sciences, 2003.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos - Fundamentos. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ V. V. H. (Org.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: UFV/SBCS, 2003. v.3, p.335-400.

LIMA, D. M. de. **Sorção e deslocamento miscível da atrazina em amostras de Latossolos**. 2004. 66p. Dissertação (Mestrado em Agronomia. Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: Wiley-Interscience, 1979. 447p.

LOURENCETTI, C.; SPADOTTO, C. A.; SANTIAGO-SILVA, M.; RIBEIRO, M. L. Avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: comparação entre métodos de previsão de lixiviação. **Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba, v.5, p.1-14, 2005.

MATOS, L. M. de; SILVA, E. F. da. Influência das propriedades dos solos e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas. **Pesticidas**: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba, v.9, p.103-124, 1999.

NÓBREGA, J. C. A.; LIMA, J. M. de; GUERREIRO, M. C.; RIGITANO, R. L. de O.; MORENO, S. A. do C. Retenção do fungicida triadimenol em Latossolos em razão da calagem e da fosfatagem. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, n.5, p.503-511, 2005.

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

PESSOA, M. C. P. Y.; LUCHIARI JÚNIOR, A.; FERNANDES, E. N.; LIMA, M. A. de. **Principais modelos matemáticos e simuladores utilizados para análise de impactos ambientais das atividades agrícolas**. Jaguariúna: EMBRAPA, 1997. 83p.

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

RASMUSSEN, D.; WINTHER-NIELSEN, M.; GRAHAM, D.; HALLING - SORENSEN, B. Using laboratory experiments and computer models for assessing the potential risk of recycled waste materials: case studies. **Handbook of Environmental Chemistry**, v.5, parte F, v.2, p.1-41, 2005.

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

SCORZA JÚNIOR, R. P. **Avaliação dos modelos matemáticos CALF e PESTLA para a simulação da lixiviação do inseticida-nematicida sulfona de aldicarbe em um Latossolo Vermelho Amarelo na região de Lavras, MG**. 1997. 87p. Dissertação (Mestrado em Entomologia)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

SILVA, C. L. **Análise da vulnerabilidade ambiental aos principais pesticidas recomendados para os sistemas de produção de algodão, arroz, café, cana-de açúcar, citros, milho e soja**, 2004. 131p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

VANCLOOSTER, M.; BOESTEN, J. J. T. I. Application of pesticide simulation models to the redepeel dataset I. Water, solute and heat transport. **Agricultural Water Management**, v.44, p.105-117, 2000.

VANCLOOSTER, M.; BOESTEN, J. J. T. I.; TREVISAN, M.; BROWND, C. D.; CAPRI, E.; EKLO, O. M.; GOTTESBÜREN, B.; GOUY, V.; VAN DER LINDEN, A. M. A. A European test of pesticide-leaching models: methodology and major recommendations. **Agricultural Water Management**, v.44, p.1-19, 2000.

WATSON, K. W.; LUXMOORE, R. J. Estimating macroporosity in a forest watershed by use of a tension infiltrometer. **Soil Science Society American Journal**, v.50, p.578-582, 1986.

CAPÍTULO 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nota-se que são poucos os estudos relacionados à dinâmica de pesticidas no solo, das rotas destes com os aspectos sanitários, ambientais e, principalmente, relacionados à saúde pública, desenvolvidos pelas linhas de pesquisa brasileiras que possibilitem um melhor entendimento sobre a rota dessas moléculas em cada compartimento ambiental. Por isso, novos caminhos de pesquisa que abordem todas as vias de dissipação e degradação dessas moléculas, principalmente em campo, são necessários para entender as possíveis contaminações destes sistemas e, assim, propor medidas que protejam os ecossistemas da ação poluidora por essas moléculas.

Os dados referentes à contaminação e, ou, poluição, principalmente no tocante às águas subsuperficiais, são escassos devido aos poucos estudos sobre as transformações da atrazina e os investimentos em monitoramento. Entretanto, a utilização de simuladores para modelagens comportamentais pode predizer em quais circunstâncias a atrazina, sob determinadas condições ambientais e propriedades de solo, deve merecer maior atenção em estudos específicos que estimem a lixiviação deste herbicida no perfil do solo. Logo, pouco se conhece sobre o potencial de perdas da molécula durante o seu deslocamento, sobretudo, em condições de campo, uma vez que é sabido que o principal fator que interfere no transporte de pesticidas em solos brasileiros é a matéria orgânica. Por isso, há necessidade de ampliar o conhecimento ainda restrito sobre os fatores e rotas da molécula no ambiente, o que futuramente permitirá um gerenciamento de risco adequado para os impactos gerados pela agricultura moderna.

ANEXO

ANEXO A - TELAS DO SIMULADOR MACRO



Figura 1A: Tela principal do aplicativo MACRO[®].

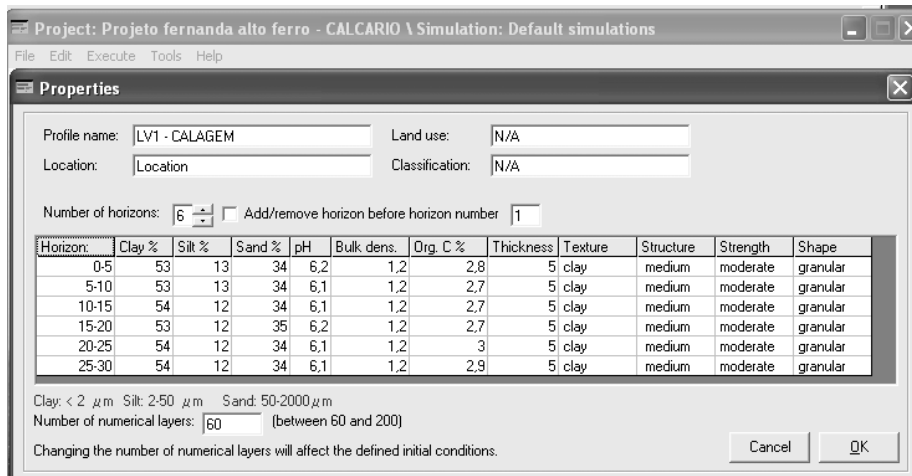


Figura 2A: I - Propriedades do solo.

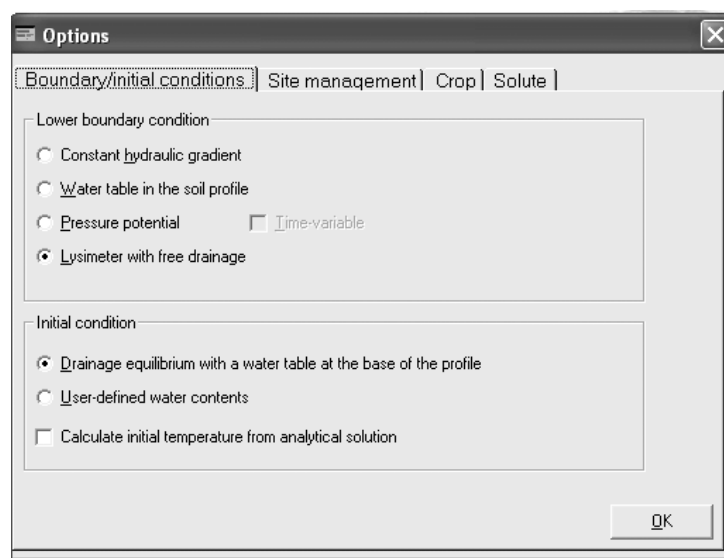


Figura 3A: II – Opções: Condições iniciais e de contorno.

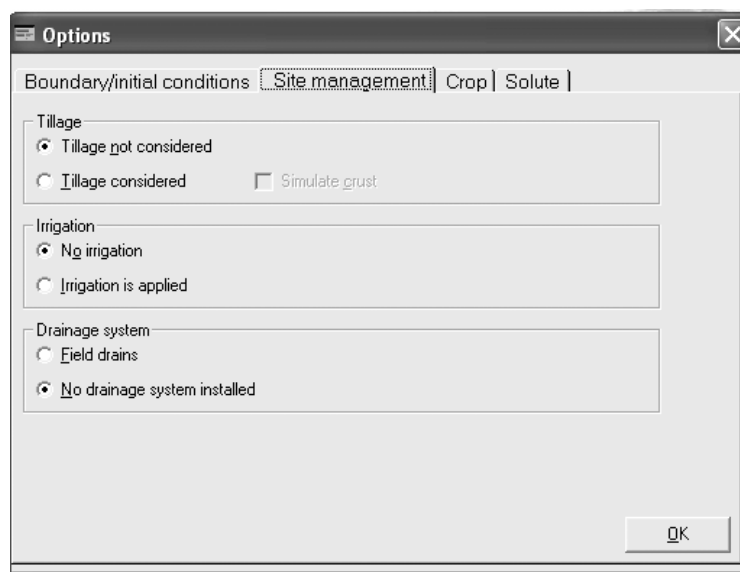


Figura 4A: II – Opções: Cultivo, irrigação e sistema de drenagem.

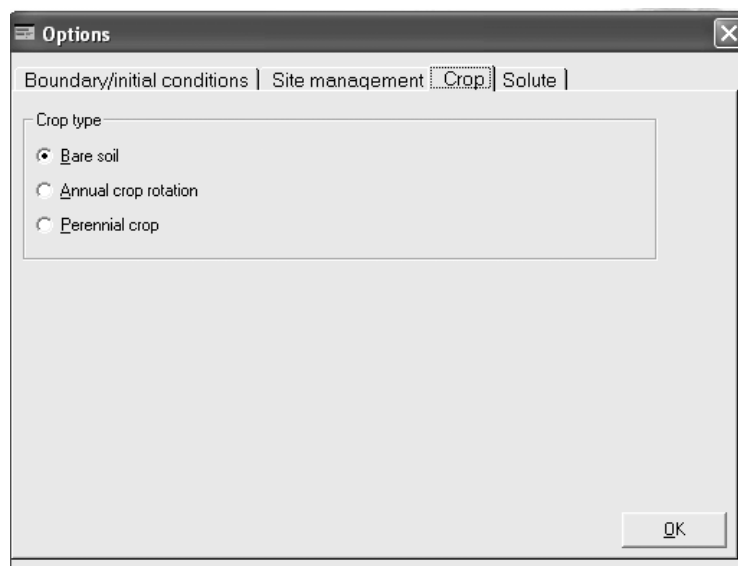


Figura 5A: II – Opções: Tipo de cultura.

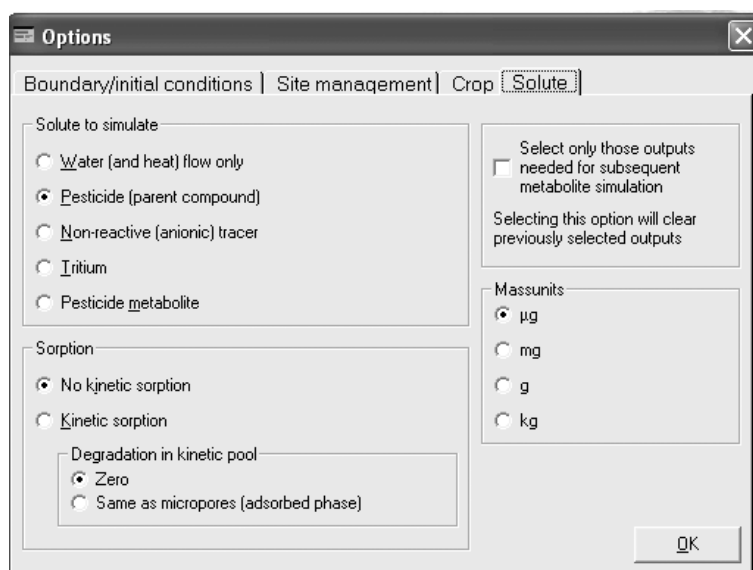


Figura 6A: II – Opções: Soluto.

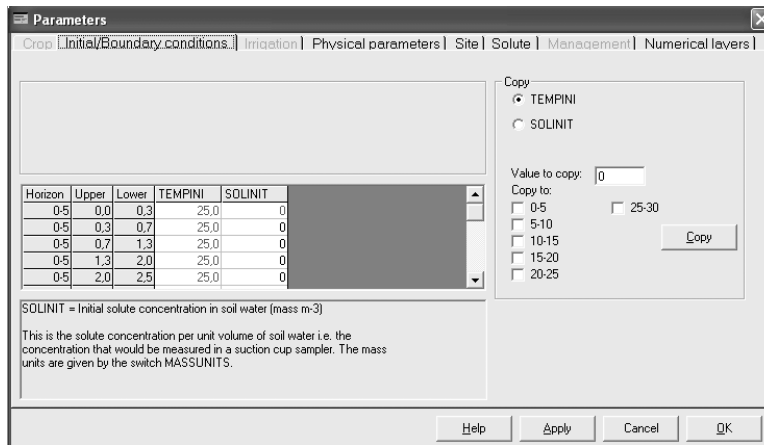


Figura 7A: III – Parâmetros: Condições iniciais e de contorno.

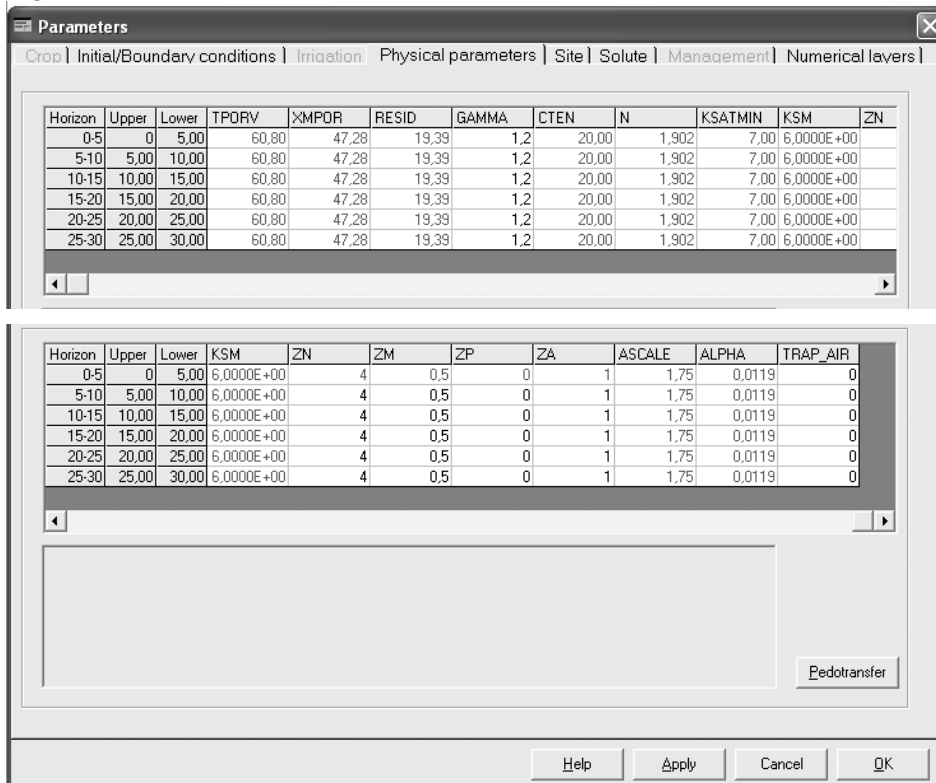


Figura 8A: III – Parâmetros: Parâmetros físicos.

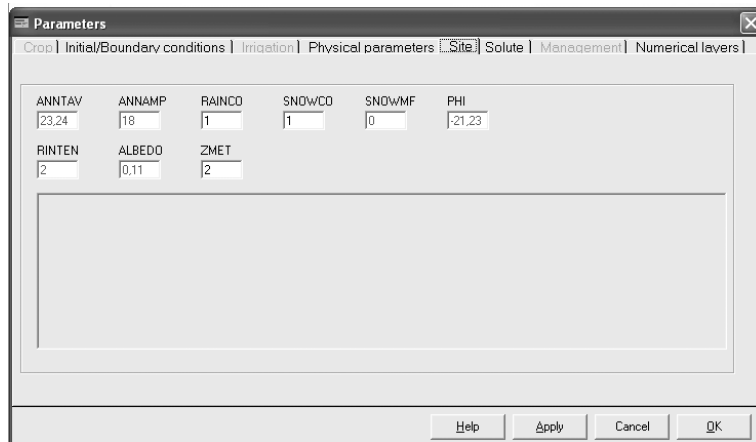


Figura 9A: III – Parâmetros: Condições do ambiente experimental.

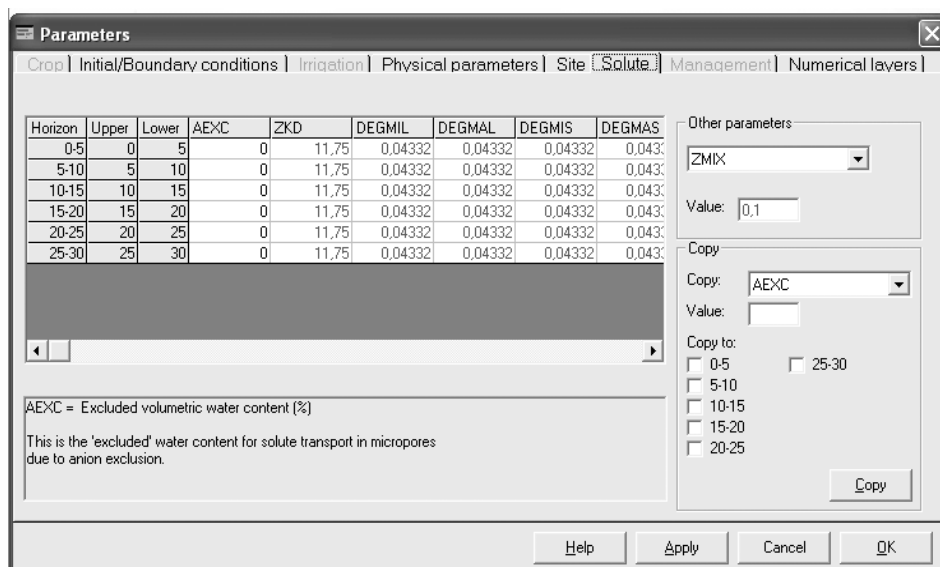


Figura 10A: III – Parâmetros: Soluto(a).

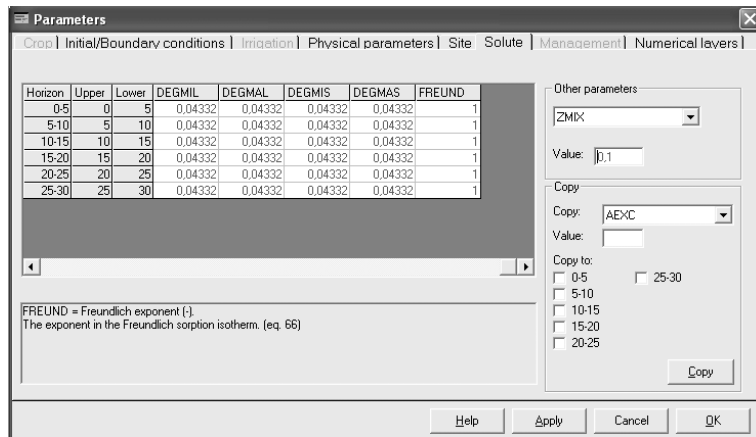


Figura 11A: III – Parâmetros: Solute(b).

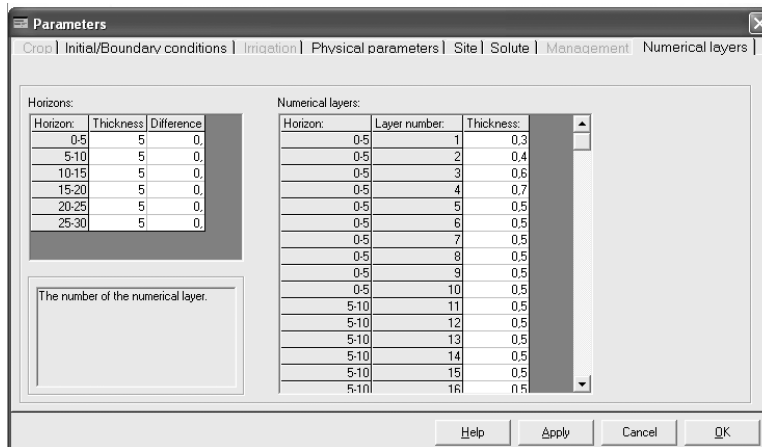


Figura 12A: III – Parâmetros: Camadas.
 A coluna de solo para efeito de simulação foi seccionada em 60 camadas.

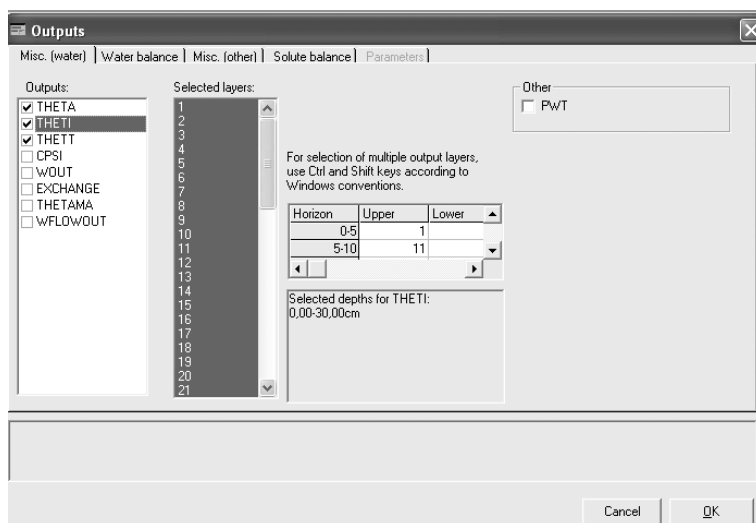


Figura 13A: IV – Dados de saída relacionados à percolação.

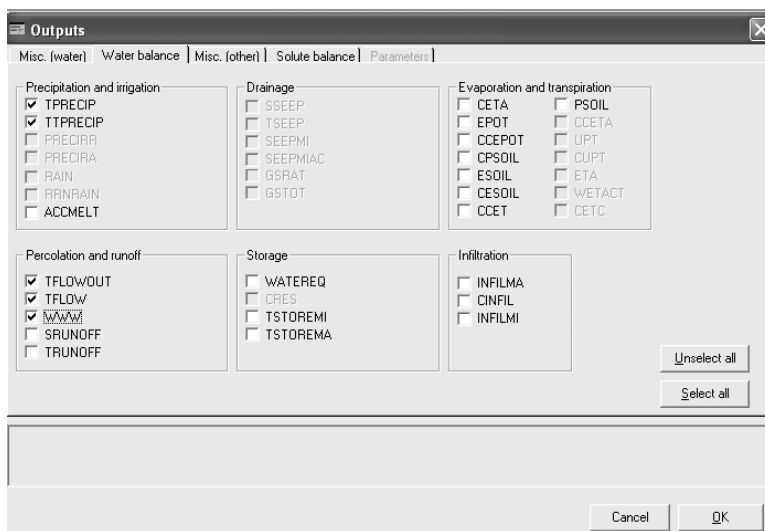


Figura 14A: IV – Dados de saída: Balanço hídrico.

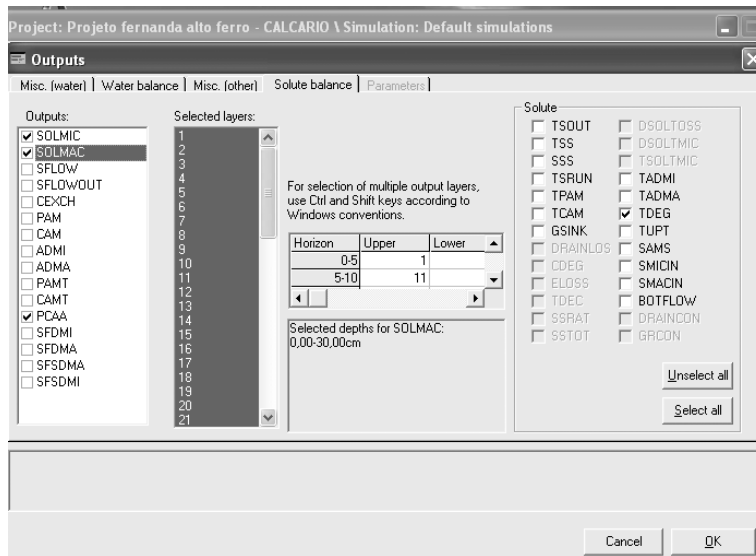


Figura 15A: IV – Dados de saída: Balanço de massa (soluto).

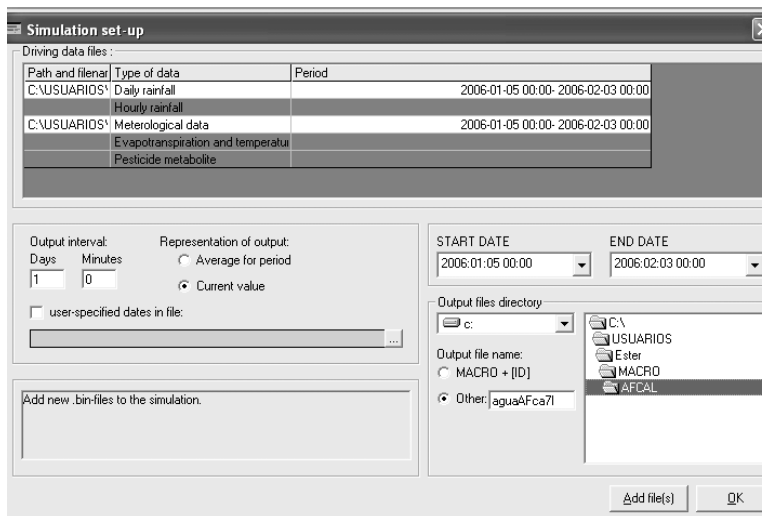


Figura 16A: V – Simulação: Determinação do período chuvoso (período do experimento).