

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**MODELAGEM DE LIXIVIAÇÃO DO HERBICIDA  
PICLORAM ATRAVÉS DE LISÍMETRO DE DRENAGEM SOB  
VEGETAÇÃO DE *Brachiaria decumbens***

**EDEMIR CELSO MANTOVANI**

CAMPINAS - SP

DEZEMBRO DE 2007

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**MODELAGEM DE LIXIVIAÇÃO DO HERBICIDA  
PICLORAM ATRAVÉS DE LISÍMETRO DE DRENAGEM SOB  
VEGETAÇÃO DE *Brachiaria decumbens***

Tese submetida à banca examinadora para  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Agrícola na área de  
concentração em Água e Solo.

**EDEMIR CELSO MANTOVANI**

**Orientador: Prof. Dr. Luiz Lonardon Foloni**

CAMPINAS - SP

DEZEMBRO DE 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

M319m Mantovani, Edemir Celso  
Modelagem de lixiviação do herbicida picloram  
através de lisímetro de drenagem sob vegetação de  
*Brachiaria decumbens* / Celso Edemir Mantovani.--  
Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientadores: Luiz Lonardoni Foloni  
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Pesticidas. 2. Pesticidas – Aspectos ambientais. 3.  
simulação por computador. 4. Solos – Lixiviação. 5.  
Picloram. 6. Lisímetro. I. Foloni, Luiz Lonardoni. II.  
Bergamasco, Sonia Maria Pessoa Pereira. III.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Agrícola. IV. Título.

Título em Inglês: Modeling of picloram herbicide leaching in a lysimeter under  
*Brachiaria decumbens* vegetation

Palavras-chave em Inglês: Environmental contamination, Pesticides, Simulation,  
MACRO

Área de concentração: Água e Solo

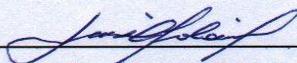
Titulação: Doutor em Engenharia Agrícola

Banca examinadora: Pedro Jacob Christoffoleti, Rômulo Penna Scorza Junior,  
Guilherme Luiz Guimarães e José Teixeira Filho

Data da defesa: 18/012/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Agrícola

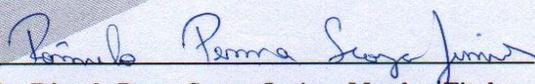
Este exemplar corresponde à redação final da **Tese Doutorado** defendida por **Edemir Celso Mantovani**, aprovada pela Comissão Julgadora em 18 de dezembro de 2007, na Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas.



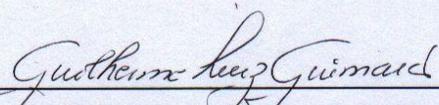
**Prof. Dr. Luiz Lonardoni Foloni - Orientador**  
**FEAGRI/UNICAMP**



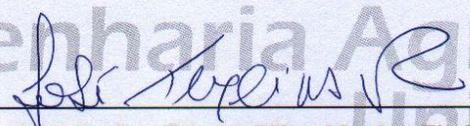
**Prof. Dr. Pedro Jacob Christoffoleti - Membro Titular**  
**ESALQ/USP**



**Dr. Rômulo Penna Scorza Junior - Membro Titular**  
**CPAO/EMBRAPA**



**Dr. Guilherme Luiz Guimarães - Membro Titular**  
**DOW AGROSCIENCES**



**Prof. Dr. José Teixeira Filho - Membro Titular**  
**FEAGRI/UNICAMP**

Ao meu pai, Santo Mantovani Filho, e a minha cunhada, Elza (*In memorian*),

que enquanto estiveram aqui, sempre me apoiaram e, estejam  
onde estiverem, com certeza continuam torcendo pelo meu sucesso,

AGRADEÇO

À minha sogra, Maria de Lourdes (*In memorian*), pessoa humilde, generosa,

despreendida de todo e qualquer bem material, lutou até o  
último minuto de sua existência, mas, infelizmente, nos  
deixou. Hoje, vivemos recordando todos os ensinamentos  
de carinho, bondade e, principalmente a sua humildade. À  
estrela que guia os meus passos e ilumina o meu caminho

DEDICO

Em especial, a minha esposa Ângela, por estar sempre

a meu lado em todos os momentos da

minha vida,

OFEREÇO.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, e por tudo que tem me proporcionado.

Ao Professor Dr. Luiz Lonardon Foloni pela Orientação, apoio e por ter acreditado que eu conseguiria enfrentar este enorme desafio, devido a minha formação ser em Matemática.

Ao Professor Dr. José Teixeira Filho pelos ensinamentos recebidos em conversas informais e principalmente pela colaboração.

Ao Professor Dr. Carlos Roberto Espíndola pela classificação do perfil do solo no lisímetro de drenagem modificado.

Ao Professor Dr. Rômulo Penna Scorza Junior, da Embrapa Agropecuária Oeste – Dourados (MS), pela amizade, ensinamentos, humildade e acima de tudo pela dedicação, e à Embrapa Agropecuária Oeste pela acolhida quando da minha permanência no Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas, para a realização dos testes de calibração do simulador MACRO.

Ao Centro Paula Souza por ter concedido afastamento parcial das minhas aulas para realizar este trabalho e à Faculdade de Tecnologia de Sorocaba por ter me apoiado por todos esses anos.

Ao Grupo SPLCP, em especial ao amigo Antonio Fábio Beldi, por ter financiando as análises físico-químicas do solo e as análises de sorção e degradação do herbicida picloram.

Aos amigos Victor Paulo Marques Simão e Maria Amélia Toledo Marques, Bibliotecários da Embrapa Meio Ambiente - Jaguariúna SP, pelo carinho, amizade e, acima de tudo, pela valiosa ajuda na obtenção dos artigos para a realização deste trabalho.

Aos meus filhos do coração Fernanda Koshimizu Brides e Alessandro Rodrigo Koshimizu Brides, pela ajuda, carinho e pelo apoio.

As minhas cunhadas Nena e Cristina Brides, pelas orações, carinho e principalmente pelo apoio, nos momentos difíceis, que passei durante esta caminhada.

A toda a minha família pelo apoio, torcida, compreensão, amor e carinho nos momentos mais difíceis desta caminhada especialmente ao meu irmão Edineu e a minha cunhada Lenilda, pela ajuda quando eu mais precisei.

A minha mãe Aparecida, pela oportunidade de ser seu filho, pelo apoio, carinho e compreensão pelas ausências em função de minhas atividades e pela busca deste objetivo.

A Élide Martins Rodrigues, professora de Inglês, pela amizade, carinho e ajuda em todos os momentos que precisei, durante todos esses anos.

Ao Pesquisador Robson R. M. Barizon, do Bioagri Laboratórios, pelo apoio, compreensão e pela amizade.

Ao CEPAGRI – Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura, por ter gentilmente cedido os dados meteorológicos utilizados neste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Água e Solo da FEAGRI, pela colaboração e amizade.

A Dow AgroSciences pela realização das análises de resíduos das amostras de solução de solo.

Aos colegas de pós-graduação pela ajuda e amizade de sempre, em especial ao Evandro Correa, pela amizade demonstrada durante todos esses anos.

Aos membros da banca, pelas críticas e sugestões que contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

A todas as pessoas que de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	VI
RESUMO .....	XII
ABSTRACT .....	XIII
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. HIPÓTESE .....	4
3. OBJETIVOS.....	5
3.1. Geral.....	5
3.2. Específicos.....	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
4.1. Panorama das pastagens no Brasil .....	6
4.2. Panorama das pastagens cultivadas no Brasil.....	8
4.3. <i>Brachiaria decumbens</i> Stapf .....	10
4.4. Uso de herbicida em Pastagens.....	10
4.5. Comportamento de Herbicidas no Ambiente .....	17
4.5.1. Propriedades Físico-Químicas dos Herbicidas.....	19
4.5.2. Solubilidade em Água ( $S_w$ ).....	19
4.5.3. Pressão de vapor ( $P$ ).....	20
4.5.4. Coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ).....	20
4.5.5. Constante de ionização ácido/base .....	21
4.5.6. Constante da Lei de Henry ( $H$ ) .....	21
4.5.7. Meia-Vida ( $DT_{50}$ ) .....	21
4.6. Propriedades Físico-Químicas do solo .....	23
4.7. Processos de Interação de Herbicidas no Solo.....	24
4.7.1. Retenção.....	25
4.7.1.1 Coeficiente de Distribuição Linear ( $K_D$ ) .....	26
4.7.1.2 Isotermas de Freundlich .....	28
4.7.2. Degradação .....	30
4.7.2.1 Cinética de Degradação.....	32
4.7.3. Transporte .....	34
4.7.3.1 Movimentação no Perfil do Solo – Lixiviação.....	34
4.7.3.2 Escorrimento Superficial – “Runoff”.....	37
4.7.3.3 Volatilização.....	37
4.8. Contaminação de recursos hídricos.....	38
4.9. Uso de Simuladores na Análise de Risco .....	39
4.10. Tipos de simuladores.....	40
4.11. Utilização de simuladores para a predição da lixiviação de pesticidas.....	42
4.12. Risco ambiental.....	48
4.13. Herbicida Picloram.....	50
4.13.1. Propriedades Físicas, Químicas e Formulações de Picloram.....	50
4.13.2. Degradação de Picloram no Solo .....	51
4.13.3. Lixiviação de Picloram .....	51
4.13.4. Persistência de Picloram no Solo .....	53
4.13.5. Adsorção de Picloram.....	54
4.14. Simulador MACRO 5.1.....	55

5. MATERIAL E MÉTODOS.....	58
5.1.1. Descrição do Simulador.....	58
5.1.2. Solução Numérica .....	63
5.1.2.1 Método Numérico – O Método de Diferenças Finitas.....	63
5.1.2.2 Consistência, estabilidade e convergência .....	72
5.1.3. Solução Numérica da Equação do Fluxo de Água nos Microporos.....	73
5.1.3.1 Condições de Fronteira para a superfície .....	75
5.1.3.2 Condições para a fronteira inferior .....	76
5.2. Solução Numérica para o Transporte de Solute no Solo.....	82
5.2.1. O procedimento de solução.....	82
5.2.2. Discretização da Equação de Convecção – Dispersão .....	84
5.3. Temperatura do Solo .....	87
5.3.1. Condição de Fronteira .....	89
5.4. Dados Meteorológicos.....	89
5.5. Caracterização da área experimental.....	90
5.5.1. Caracterização do solo .....	90
5.5.1.1 Perfil.....	90
5.5.2. Lisímetro de Drenagem .....	93
5.5.3. Data de Plantio, Dose do Herbicida Utilizada e Forma de Aplicação.....	94
5.5.4. Coleta das Amostras de solução do solo nas profundidades pré-determinadas.....	95
5.5.5. Análise de Resíduos do herbicida Picloram.....	98
5.6. Adsorção do Herbicida Picloram. ....	98
5.7. Degradação do Herbicida Picloram. ....	99
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	101
6.1. Propriedades Físico-Químicas do solo .....	101
6.2. Sorção do herbicida picloram .....	103
6.3. Degradação do herbicida picloram.....	104
6.4. Teste, Calibração e Parametrização do Simulador Macro.....	105
6.4.1. Estratégias e procedimentos de teste e calibração.....	105
6.4.2. Parametrização .....	106
6.5. Lixiviação observada e simulada do Picloram .....	111
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120
Anexo 1 - Procedimento Analítico de determinação de resíduos de Picloram na solução do solo.....	140

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1. Interação de moléculas orgânicas no ambiente (LAVORENTI, 1996). .....	18
FIGURA 4.2 Principais fatores que determinam a disponibilidade para a planta.....	18
FIGURA 4.3 Diagrama esquemático mostrando os prováveis mecanismos pelos quais o conteúdo da água influencia a atividade do pesticida aplicado ao solo.....	19
FIGURA 4.4. Processos influenciando o comportamento e destino de herbicidas no ambiente (WEBER, 1994).....	23
FIGURA 4.5. Destino ambiental dos agroquímicos no solo (JAVARONI et al., 1999).....	25
FIGURA 4.6. Avaliação do risco e as análises de risco/benefício como parte de desenvolvimento dos produtos fitossanitários e dos processos de registros. ....	49
FIGURA 5.1 Malha uniforme para diferenças finitas nas variáveis $x$ e $t$ destacando um ponto P .....	64
FIGURA 5.2 Diferentes formas de discretização de Diferenças Finitas. ....	66
FIGURA 5.3 Pontos de malha utilizados no Método de Euler Explícito. ....	69
FIGURA 5.4 Pontos de malha utilizados no Método Implícito de Diferenças Finitas.....	71
FIGURA 5.5 Teorema de Lax. ....	73
FIGURA 5.6 - Caracterização do Perfil do solo      FIGURA 5.7 – Definição dos Horizontes. ....	91
FIGURA 5.8. Dimensões dos coletores e da área de captação de solução do solo.....	92
FIGURA 5.9. Croqui do Lisímetro de drenagem mostrando os coletores instalados e o poço de coleta. ....	92
FIGURA 5.10. Coleta de amostra de solução do solo. ....	95
FIGURA 5.11. Precipitações pluviais – Ano 2006.....	98
FIGURA 6.1. Isoterma de adsorção .....	103
FIGURA 6.2. Degradação do Herbicida Picloram. ....	104
FIGURA 6.3. Curva de retenção da água no solo em estudo, a profundidade de 0 – 18 cm. ....	110
FIGURA 6.4. Curva de retenção da água no solo em estudo, a profundidade de 18 – 30 cm. ....	110
FIGURA 6.5. Concentração Observada do Herbicida Picloram. ....	113
FIGURA 6.6. Lixiviação Observada e Simulada do Herbicida Picloram.....	114
FIGURA 6.7. Precipitação pluvial ocorrida durante o período de simulação.....	115

## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1. Taxas de Degradação ( $\text{dia}^{-1}$ ) e a meia-vida ( $DT_{50}$ ) determinadas a partir de dados experimentais e de simulações realizadas com o Modelo LEACHP, para o Herbicida Picloram. ....	43
TABELA 5.1. Resultados da análise de resíduos.....	96
TABELA 6.1. Descrição dos Horizontes, % de Areia, Silte e Argila e Classificação Textural característicos do perfil do solo. ....	101
TABELA 6.2. Descrição da Microporosidade, Macroporosidade, Porosidade Total e Densidade do perfil do solo.....	102
TABELA 6.3. Descrição das características Físico-Químicas do perfil do solo.....	102
TABELA 6.4. Valor da constante de Freundlich ( $K_f$ ) e do coeficiente de linearidade ( $m$ ) para a adsorção do picloram. ....	104
TABELA 6.5. Parâmetros calibrados do solo e do herbicida usados como dados de entrada no Simulador <b>MACRO</b> , para o Latossolo Vermelho Distroférrico Típico, de textura argilosa. ....	109
TABELA 6.6. Parâmetros do Modelo de van Genuchten para as Curvas de Retenção nas diferentes profundidades do solo em estudo .....	111
TABELA 6.7. Resultados da Concentração do Herbicida Picloram obtidos através da Cromatografia Gasosa.....	112

## RESUMO

O picloram é um dos herbicidas mais usados no controle de plantas daninhas das áreas de pastagens, especialmente as de difícil erradicação. Muitos são os relatos de contaminação de poços e nascentes com resíduos de herbicidas em decorrência de sua lixiviação em solos. Devido à falta de conhecimento e de dados disponíveis sobre o destino do picloram em solos brasileiros, fazem-se necessárias pesquisas nessas condições de solo e clima para avaliar o potencial de contaminação de águas subterrâneas com resíduos desse herbicida. Com o objetivo de avaliar a movimentação vertical do herbicida picloram em condições de campo e por simulações utilizando-se um simulador, testou-se a hipótese de que uso do herbicida picloram, em ambiente controlado e através de resultados de um simulador matemático, é adsorvido à argila e aos solos com elevado teor de matéria orgânica, apresentando baixa mobilidade vertical e pequeno potencial de contaminação de águas subterrâneas. O trabalho foi conduzido no Campo Experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP, utilizando-se lisímetro de drenagem modificado de 2 m de diâmetro e 3 m de profundidade, com 10 pontos verticais, através dos quais foram coletadas amostras de água da chuva. As amostras foram coletadas um dia após as chuvas no período de outubro de 2006 a março de 2007 e submetidas à Análise Cromatográfica Gasosa com detecção por espectrômetro de massas – CG/MSD. Em virtude de não se ter informações sobre os valores de  $K_d$  (coeficiente de sorção) e  $DT_{50}$  (meia-vida) para o herbicida picloram nas condições dos solos argilosos, foi necessário obter estes, em condições de Laboratório a 20 °C. Para as simulações utilizou-se o simulador MACRO 5.1. Os dados encontrados através das análises das amostras coletadas em campo e das simulações no MACRO 5.1 indicaram uma presença decrescente do herbicida picloram ao longo do tempo, confirmando a hipótese de baixa mobilidade vertical desse herbicida, numa curva decrescente, e indicando, para este solo, pequeno potencial de contaminação das águas subterrâneas. O simulador mostrou a movimentação do herbicida picloram no perfil do solo, porém de uma forma subestimada.

## ABSTRACT

Picloram is one of the most used herbicides in the control of weeds in pastures areas, especially the ones of difficult eradication. Many are the stories of wells and springs contamination with herbicides residues as a result of its leaching in grounds. Due to the lack of knowledge and available data on the destination of the picloram in brazilian grounds, researches in these soil conditions and climate become necessary to evaluate the potential of underground water contamination with residues of such herbicide. With the objective of evaluating the vertical movement of the picloram herbicide in field conditions and by simulation using a simulator, a test was made to verify the hypothesis that the use of the picloram herbicide, in controlled environment and through results of a mathematical simulator, is absorbed to the clay and ground with high amounts of organic substance, presenting low vertical mobility and low potential of underground water contamination. The work was lead in the Experimental Field of the College of Agricultural Engineering of UNICAMP, having used draining modified lysimeter 2 m diameter per 3 m depth, with 10 vertical points, through which water samples of rain had been collected. The samples were collected 1 day after rains in the period from October 2006 to March 2007 and submitted to Gas Chromatographic Analysis with detection by means of mass espectrometro - CGMSD. Because there was no information about  $k_d$  values (sorption coefficient) and  $DT_{50}$  (half-life) for the Picloram herbiced under clay soils, it was necessary to obtain these, under 20 °C laboratory conditions. For the simulations a MACRO 5.1 simulator was used. The data found through the analyses of the samples collected in field and the simulations in MACRO 5.1 indicated a decreasing presence of the picloram herbicide during this time, confirming the hypothesis of low vertical mobility of this herbicide, in a decreasing curve, and indicating, for this ground, low potential of contamination of underground waters. The simulator showed a Picloram herbicide movement in the soil profile, but in an underestimated way.

## 1. INTRODUÇÃO

Historicamente, a pecuária brasileira desenvolveu-se por expansão da fronteira agrícola, incorporando novas áreas de terras improdutivas, em regiões desprovidas de infraestrutura, e pela utilização de terras esgotadas pela produção de grãos. A atividade contribuiu de forma decisiva, desde os tempos coloniais, para a ocupação do território brasileiro. Esta função de pioneirismo dos bovinos é ainda relevante em algumas áreas de novas fronteiras agrícolas.

É inquestionável que as pastagens ocupam uma posição de destaque no cenário agrícola brasileiro, tendo em vista que a área ocupada por plantas forrageiras responde por 3/4 da área agrícola nacional, embora, evidentemente, essa proporção varie entre os diferentes Estados. Além do aspecto físico, as pastagens são as principais formas de alimentação do rebanho bovino brasileiro. O pasto, exclusivamente, é responsável por cerca de 90% da carne bovina consumida no Brasil e pela maior parte dos 25 bilhões de litros de leite produzidos anualmente no país.

Sendo o Brasil detentor da maior população bovina mundial em sua grande maioria alimentando-se de pastagens naturais ou cultivadas, e milhões de hectares de uma só espécie vegetal, em um clima tropical úmido, fatalmente ensejará o aparecimento ou a especialização de seus inimigos naturais. Afinal, as condições de radiação solar, temperatura e umidade, que favorecem o crescimento das forrageiras durante boa parte do ano, são as mesmas que favorecem o surgimento das pragas, bem como das plantas daninhas, os quais competem pelos recursos do meio com a pastagem cultivada.

Assim, na busca de alternativas que permitam elevar a capacidade de suporte das pastagens e conseqüentemente aumentar o desfrute, representado pelo maior rendimento em quilogramas de carne por hectare estão, com certeza, a melhoria das pastagens, a adubação de manutenção, a diversificação das espécies cultivadas e o controle de plantas daninhas e das pragas.

A chave para o sucesso do rejuvenescimento das pastagens está no controle da competição das plantas daninhas invasoras, o que pode ser obtido através de práticas de manejo a serem aplicadas, isoladas e/ou combinadas entre si em função dos objetivos a serem alcançados.

Embora existam outros métodos ou estratégias de controle, a aplicação de herbicidas tem sido o método mais empregado devido à facilidade de aplicação, à rápida obtenção de resultados e à falta de outros métodos igualmente eficientes. Os herbicidas constituem uma ferramenta indispensável para a atividade agropecuária atual.

Nas últimas décadas vem crescendo a preocupação com a preservação do ambiente, de forma que o desafio da produção crescente de produtos de origem animal, como a carne e o leite, têm sido vistos com um objetivo a ser alcançado, mas com sustentabilidade. Os pesticidas, de maneira geral, exercem um impacto expressivo sobre o ambiente, seja pelos desequilíbrios biológicos causados devido ao efeito indesejável sobre os insetos e inimigos naturais, pelos danos proporcionados às espécies silvestres como aves, peixes e mamíferos, pelas intoxicações provocadas em seres humanos por ocasião da aplicação dos produtos, ou pelo consumo de produtos com elevados níveis de resíduos e pela contaminação, tanto de solos como de águas superficiais e subterrâneas, afetando, também, a fauna e a flora nestes ambientes.

Diversos processos determinam o destino final dos herbicidas, que afetam sua persistência e movimento no ambiente, e estes são influenciados pelas propriedades físico-químicas dos herbicidas e dos solos, pelas características climáticas e geológicas do local. Os processos que governam o destino de herbicidas em solos podem ser separados em três tipos: adsorção, que é a capacidade das partículas do solo (frações minerais e orgânicas) de reterem as moléculas dos herbicidas; degradação, que “quebra” as moléculas dos compostos; e transporte, que transfere os herbicidas nos diferentes compartimentos do ambiente (água, ar e solo). Esses processos ocorrem simultaneamente e estão sujeitos a complexas interações entre eles.

O conhecimento dos processos que afetam o destino de herbicidas no ambiente é essencial para a avaliação do risco de impacto ambiental decorrentes da aplicação desses produtos químicos. Uma dessas formas de impacto é o transporte desses compostos pela água da chuva e/ou irrigação ao longo do perfil do solo, podendo atingir o lençol freático. Este processo é conhecido como lixiviação.

Muitos são os relatos de contaminação de poços e nascentes com resíduos de herbicidas em decorrência de sua lixiviação em solos. Em vista disso, simuladores da movimentação de herbicidas têm sido desenvolvidos para prever o destino destes compostos

em condições práticas de uso. Esses simuladores possibilitam grande economia de tempo e de recursos financeiros, os quais seriam necessários em estudos sobre o destino dos diferentes tipos de compostos, nas diferentes condições de solo e clima.

Considerando que pesquisas sobre o destino de pesticidas realizadas em campo demandam muito tempo e recursos financeiros, além de serem específicas para os locais onde foram conduzidas. Além disso, existe um grande número de ingredientes ativos no mercado que teriam de ser avaliados, envolvendo uma grande combinação de solos e condições climáticas, e, portanto um grande número de experimentos.

Em países da União Européia e nos Estados Unidos, estes simuladores têm sido utilizados como ferramentas para amparar os órgãos governamentais competentes com relação à previsão de impacto ambiental e no registro ou re-registro de pesticidas. Um exemplo de simulador é o MACRO.

O Tordon R, mistura do 2,4-D e picloram, é um herbicida sistêmico de ação seletiva, derivado do ácido picolínico, foi registrado no Brasil para o controle de plantas invasoras na cultura de arroz e para o controle das dicotiledôneas de porte arbóreo, arbustivo e sub-arbustivo em pastagens. É um dos herbicidas mais utilizado para o controle das plantas daninhas das áreas de pastagem, por sua comprovada eficiência no combate de algumas plantas daninhas de difícil erradicação.

A forma de aplicação, incorporado ao solo diluído em água e a falta de conhecimento e de dados disponíveis sobre o destino desse composto em solos brasileiros, justificam a necessidade de pesquisas nessas condições de solo e clima para avaliar o potencial de contaminação da água do lençol freático e, conseqüentemente, de poços e nascentes com resíduos desse herbicida.

Sendo assim, os objetivos deste trabalho foram: i) determinar a sorção e a degradação do herbicida picloram em um solo argiloso em condições de laboratório; ii) investigar a lixiviação deste herbicida em um lisímetro de drenagem de mesmo solo, em condições de campo; e iii) avaliar a eficiência do simulador MACRO para predição da lixiviação do picloram nesse solo.

## **2. HIPÓTESE**

O herbicida picloram aplicado em um solo característico das áreas de pastagens, em ambiente controlado, é fortemente retido e, portanto, apresenta baixa mobilidade vertical e pequeno potencial de contaminação de águas subterrâneas.

O simulador MACRO 5.1 é capaz de reproduzir os processos envolvidos na lixiviação do picloram nas condições de estudo de forma satisfatória.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Geral**

Avaliar em condições de campo, em lisímetro de drenagem, a movimentação vertical e os possíveis riscos de contaminação das águas subterrâneas pelo uso de herbicidas em solos característicos das áreas de pastagens.

Avaliar a possibilidade de utilização de simuladores para a lixiviação do herbicida picloram no solo.

#### **3.2. Específicos**

Determinar a sorção e a degradação do herbicida picloram em um solo pertencente à classe dos Latossolos Vermelhos Distroféricos típicos, de textura argilosa em condições de laboratório.

Investigar a lixiviação do herbicida picloram em um lisímetro de drenagem, contendo um solo de textura argilosa, em condições de campo.

Avaliar a eficiência do simulador MACRO 5.1 na previsão da lixiviação do herbicida picloram, tendo como base o resultado da análise de resíduos das amostras de água coletadas no lisímetro de drenagem.

## **4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **4.1. Panorama das pastagens no Brasil**

A pecuária brasileira conheceu, a partir da década de 60, uma expansão em área e produtividade, em virtude do aumento das áreas com pastagens cultivadas, para suprir as crescentes demandas por produtos de origem animal, principalmente, carne e leite, com a conquista dos cerrados.

Todavia, a perda gradual da capacidade produtiva destas pastagens após alguns anos de sua implantação, processo conhecido como degradação das pastagens, tem sido uma constante nestes ecossistemas, principalmente, em áreas de exploração extensivas, caracterizadas pelo uso extrativista e pelo emprego de baixo nível tecnológico.

Nestes sistemas tradicionais de exploração pecuária, a produção de carne sofre uma redução de produtividade da ordem de 6% ao ano (MARTINS et al., 1996). Somente na região dos Cerrados, que corresponde por 60% da produção de carne do país, cerca de 80% dos 55 milhões de hectares com pastagens cultivadas apresentam algum grau de degradação.

Como fatores condicionantes e predisponentes deste processo, citam-se: o emprego de germoplasma não adaptado às condições edafoclimáticas; falhas no estabelecimento; falta de adubação de manutenção; falhas no controle de pragas, doenças e plantas daninhas; o uso inadequado do fogo; e o manejo inadequado dos animais em pastejo. Para se reverter o processo de degradação e conferir maior estabilidade e persistência às pastagens, fazem-se necessário utilizar métodos de recuperação e de renovação das pastagens.

No entanto, o ecossistema de pastagens cultivadas caracteriza-se pelas inter-relações entre solo, planta, animal e clima influenciados pelas práticas de manejo empregadas. Estes compartimentos são ligados por cadeias alimentares, fluxos de energia, gases, água, etc.

O compartimento solo está dividido em duas partes: a fração inorgânica, constituída pelos minerais do solo, e a fração orgânica (resíduos), constituída pelos restos de plantas mortas, organismos vivos, excreções, etc. Os nutrientes destas frações encontram-se em equilíbrio, sendo que os resíduos representam um estado transitório onde ocorrem transformações para o retorno dos nutrientes ao ciclo. A absorção de nutrientes pelas plantas

da pastagem e seu consumo pelos animais em pastejo representam um atraso temporário no fluxo de nutrientes (MOTT, 1974).

Dentre as fontes de nutrientes ao sistema, destacam-se: a) o material de origem dos solos; b) o retorno dos resíduos vegetais; c) o retorno das excreções dos animais em pastejo; d) a aplicação de fertilizantes e corretivos; e) suplementos alimentares e água de bebida dos animais; f) nutrientes da atmosfera provenientes de precipitações pluviais, da fixação simbiótica e da fixação não-simbiótica. Dentre as saídas, destacam-se: a) volatilização; b) desnitrificação; c) lixiviação; d) percolação; e) erosão; f) fixação pelo solo; g) exportação de produtos animais; h) exportação de produtos vegetais.

No Brasil existem pastagens cultivadas em três biomas básicos: florestas, savanas e campos, cada um com vários tipos florísticos e estruturais, além de ecótonos ou áreas de transição, com características próprias (POTT, 1989). No entanto, os ambientes mais favoráveis para pastagens são os derivados de terras florestadas, pois das 40 espécies de gramíneas cultivadas em pastagens, nenhuma é originária de campos naturais, sendo mesófilas de margens de florestas e savanas. As gramíneas cultivadas são essencialmente espécies pioneiras ou de estádios iniciais de sucessão (TOTHILL, 1978). Do mesmo modo, as leguminosas, em seu estado natural, geralmente, são pioneiras, devido a sua capacidade de fixar nitrogênio e melhorar as condições de fertilidade do solo (ARGEL e VEIGA, 1991).

De modo geral, estas pastagens foram implantadas em áreas onde a vegetação anterior encontrava - se em um estado sucessional denominado clímax, ou seja, um estado de equilíbrio dinâmico entre a produção e o consumo de matéria orgânica, apresentando grande diversidade biológica de espécies adaptadas ao meio. Com alteração deste ambiente, pela derrubada da vegetação nativa e introdução de espécies exógenas altamente produtivas, normalmente, em monocultura, ocorre um excedente de produção de biomassa, que deve ser consumida e convertida em produtos animais, em parte, pelos herbívoros. Por ser extremamente simplificado, floristicamente pobre, altamente instável e incapaz de se auto-sustentar, dependendo da interferência do homem para se manter, estes ecossistemas são altamente propensos à degradação ou ao retorno às condições da vegetação anterior. Segundo MIDDLETON e SMITH (1978), porém, estes ecossistemas podem chegar a um estado de

equilíbrio por meio de manejo adequado empregado pelo homem (clímax<sup>1</sup> antropogênico<sup>2</sup>). Ainda neste sentido, TAINTON et al. (1966) propõem a teoria dos sistemas em equilíbrio, que ocorreriam em regiões onde as chuvas são relativamente constantes e previsíveis e onde a comunidade vegetal é formada total ou preferencialmente por espécies perenes. Neste caso, a variabilidade espacial e temporal da produção de forrageira seria controlada, ou determinada pelo manejo, caracterizando os ecossistemas de pastagens cultivadas da região dos trópicos.

#### 4.2. Panorama das pastagens cultivadas no Brasil

No Brasil tropical-subtropical, são semeados, anualmente, cerca de 5,5 milhões de hectares de pastagens perenes, incluindo formação, recuperação e renovação, sendo o interesse pelas brachiárias (*B. decumbens*, *B. brizantha* e *B. humidicola*) correspondente à cerca de 80% do mercado de sementes forrageiras; somente a demanda por *B. brizantha* perfaz mais de 50% deste mercado (ZIMMER e CORRÊA, 1993).

Estimativas da área total de pastagens cultivadas correspondem a cerca de 115 milhões de hectares, divididos pelas regiões Norte, Nordeste, Sudeste, Sul e Centro-Oeste, respectivamente, em 25; 21; 14; 7 e 50 milhões de hectares. (ZIMMER et al. 2002). Juntamente com as pastagens nativas, que perfazem cerca de 114 milhões de hectares, totalizando 229 milhões de hectares o que corresponde aproximadamente a 30% do território nacional, comportam um rebanho de 205 milhões de cabeças (IBGE, 2006), além de cerca de 1,2 milhões de bubalinos; 8,4 milhões de eqüídeos; 17 milhões de ovinos e 11,5 milhões de caprinos (ANUALPEC, 2006; IBGE, 2006).

No trópico úmido brasileiro, após a derrubada e queima da floresta, o estabelecimento de forrageiras cultivadas, principalmente do gênero *Panicum* (1º ciclo), é favorecido pelos nutrientes depositados no solo, através da incorporação das cinzas. Durante os primeiros 3-4 anos de exploração extensiva, estas pastagens são produtivas, porém, após este período, ocorre um declínio gradual na produtividade e, após 7-10 anos do estabelecimento, acompanhado

---

<sup>1</sup> Fase final de sucessão num ecossistema em que comunidades de animais e plantas permanecem em estado relativamente autoperpetuante (CLÍMAX, 2001).

<sup>2</sup> Causado por ação humana, como mudanças na vegetação, num ecossistema ou numa paisagem inteira (ANTROPOGÊNICO, 2001).

pela infestação por plantas daninhas, resultando em avançados estádios de degradação. Estas pastagens, geralmente, são renovadas com espécies menos exigentes, principalmente *B. decumbens*, *B. brizantha* e *A. gayanus* (2º ciclo). Estima-se que 62% das áreas desflorestadas da região foram destinadas à pecuária, onde foram implantados 25 milhões de hectares de pastagens, dos quais 50% estão degradados ou em processo de degradação (SERRÃO et al., 1993; SIMÃO NETO e DIAS FILHO, 1995). Dentre os fatores limitantes destacam-se: a ineficiência na ciclagem de nutrientes, principalmente fósforo (P); as cigarrinhas-de-pastagens; e a infestação por invasoras (SERRÃO et al., 1978; DIAS FILHO, 1998). Em regiões de savana (cerrado e caatinga), onde as limitações edafoclimáticas são mais severas, o declínio na produtividade das pastagens cultivadas parece ser mais acelerado, sendo concomitante à queda da fertilidade do solo.

Dada a importância das áreas de pastagens para a pecuária nacional, uma das mais otimistas estimativas a respeito da situação destas é, no mínimo, surpreendente, pois destaca que 80% das pastagens cultivadas nos Cerrados apresentam algum grau de degradação, sendo este, apontado como um dos maiores problemas sociais, econômicos e ambientais vividos pela pecuária regional (BARCELLOS et. al., 2001), além de ser considerado o maior problema relacionado com a sustentabilidade da produção animal em pastagens (MACEDO, 2000). A razão principal para tal fato pode ser atribuída à concepção extrativista e tradicionalista, não somente presente no Brasil, de que pastos devem ser estabelecidos em áreas que apresentem sérias limitações à produção de culturas e, mesmo em tais condições, sejam capazes de produzir grandes quantidades de forragem de bom valor nutritivo a baixo custo (CORSI e NUSSIO, 1993; DA SILVA, 1995).

Segundo MACEDO e ZIMMER (1993), o processo de degradação de pastagens corresponde ao evolutivo de perda do vigor, da produtividade, da capacidade de recuperação natural para sustentar os níveis de produção e de qualidade exigidos pelos animais, assim como, de superar os efeitos nocivos de pragas, doenças e invasoras, culminando com a degradação avançada dos recursos naturais, em razão de manejos inadequados. Os principais fatores relacionados com a degradação de pastagens são: a) clima; b) solo; c) germoplasma forrageiro; d) a adubação; e) plantas daninhas; f) pragas; g) doenças.

Para recuperação das pastagens degradadas são necessárias várias práticas agrícolas como a calagem, a adubação, o conhecimento da fisiologia da espécie cultivada como

pastagem para rotacionar o gado, o controle de pragas e plantas daninhas. Com isto, a boa produção de massa verde estará se revertendo em ganho de peso do rebanho, fazendo com que o pecuarista aumente a lotação por hectare e conseqüentemente seu desfrute, e, por conseguinte a rentabilidade com seu rebanho.

#### **4.3. *Brachiaria decumbens* Stapf**

A *Brachiaria decumbens* Stapf é originária da Região dos Grandes Lagos em Uganda (África). Essa gramínea foi introduzida no Brasil em 1960, onde se adaptou muito bem, principalmente nas áreas dos cerrados. A espécie é vigorosa e perene atingindo 120 cm de comprimento. É resistente à seca, adaptando-se bem em regiões tropicais úmidas. É pouco tolerante ao frio e cresce bem em diversos tipos de solo, porém, requer boa drenagem e condições de média fertilidade, vegetando bem em terrenos arenosos e argilosos. Os melhores resultados são obtidos quando se usam 2 a 5 kg de sementes puras e viáveis (1 kg de sementes tem cerca de 220.000 a 225.000 sementes) por hectare.

Apresenta queda de produção quando cultivada em solos de baixa fertilidade, por isso, recomenda-se consorciá-la com leguminosas. Adapta-se bem na faixa de Latitude de 27° N e S. Altitude desde o nível do mar até 1.750 m. A temperatura ótima para seu crescimento é de 30 a 35°C. Floresce em qualquer lugar nos dias longos do ano.

Os nomes comuns da *Brachiaria decumbens* são: segundo o idioma: (Português) baquiária australiana, braquiária comum, braquiária de alho, capim *Brachiaria decumbens*, (Inglês) Suriname grass, Signal grass, Kenya sheep grass, Sheep grass, (Espanhol) Braquiária decumbens, Pasto alambre, Pasto braquiária, Pasto chontalpo, Pasto de la palizade, Pasto de las orillas, Pasto peludo, Pasto prodígio, Zacate prodígio.

#### **4.4. Uso de herbicida em Pastagens**

Para comprovar a eficiência do uso de herbicidas no controle de plantas daninhas em áreas de pastagens foram selecionados alguns, dos muitos trabalhos publicados em Revistas Científicas e Anais do Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas e congêneres.

FOLONI et al. (1997), com o objetivo de avaliar a utilização do esterco bovino proveniente de áreas de pastagens tratadas com o herbicida Picloram/2,4-D, em três culturas suscetíveis de tomate (*Lycopersicum esculentum*), pepino (*Cucumis sativus*) e alface (*Lactuca sativa*), instalaram um experimento em Latossolo Vermelho Escuro, textura argilosa, em áreas de pastagens de *Brachiaria decumbens*. A pastagem foi dividida em três áreas de 1 ha, nas quais três tratamentos experimentais foram testados: a dose normal recomendada pelo fabricante, o dobro da dose e uma área não tratada (testemunha). Foram efetuadas 4 séries de coletas de fezes dos animais - aos 1, 2 e 3º dias (1º série), 11, 12 e 13º dias (2º série), 15, 16 e 17º dias (3º série) e 30, 31 e 32º (4º série). Após o curtimento destes por 15 dias e posterior mistura com terra na proporção 3:1 (terra/esterco), com mais um período de 15 dias de descanso, foi colocada uma amostra de cada área em caixas de germinação e promoveu-se a semeadura de culturas sabidamente sensíveis ao herbicida: alface, tomate e o pepino, utilizados como bioensaio. Foram efetuadas avaliações a cada 7 dias por um período de 135 dias. Neste período foram efetuadas 3 semeaduras e os resultados mostraram que o resíduo do herbicida nas primeiras séries de coleta afetava tanto o nascimento como o desenvolvimento das plântulas e o aproveitamento do esterco das 1º coletas só poderia ser utilizado para a cultura do pepino aguardando-se um período de 100 dias, sendo que para as demais culturas este período ainda continuava mostrando sintomas de fitotoxicidade. Diante desses resultados os autores recomendaram que o aproveitamento do esterco bovino provenientes de áreas tratadas com Picloram + 2,4-D, somente deveria ser feito após um intervalo mínimo de 30 dias, entre aplicações e coleta, quando estes são destinados ao uso em canteiros de hortaliças, notadamente as culturas sensíveis.

VICTORIA FILHO & LADEIRA NETO (1997), estudaram os efeitos de misturas de Picloram/2,4-D no controle de plantas daninhas em reforma de pastagens com aplicações em área total, utilizando os seguintes tratamentos: Picloram/2,4-D na proporção 1:3 com as composições: 80 + 240; 100 + 300; 120 + 360; 160 + 480, sal Trietanolamina do 2,4-D/Picloram a 120 + 480 aos quais foram adicionados Agral a 0,3% e testemunha, concluíram que: os herbicidas não afetaram a *Brachiaria brizantha* quando aplicados em área total; as misturas dos herbicidas picloram + 2,4-D controlaram a espécie *Croton glandulosus* nas doses utilizadas; e nas doses de 120 + 360; 160 + 480 e 120 + 480 g e.a/ha controlaram a *Sida cordifolia*.

DUTRA & MELHORANÇA (1997), comparam os tratamentos: 2,4-D/Picloram nas concentrações 0,5; 1,0; 1,5; 2 e 2,5% e sal Trietanolamina do 2,4-D/Picloram a 1% v/v, aplicados em pós-emergência em reforma de pastagem de *B. brizantha*, no controle de fedegoso (*Senna obtusifolia*) e guanxuma (*Sida rhombifolia*), onde as plantas daninhas foram pulverizadas até o ponto de escorrimento. Manejo na dose mais baixa de 0,5% v/v, já obteve um excelente controle de 100% em *S. obtusifolia* e *S. rhombifolia* sendo este tratamento igual ao padrão sal Trietanolamina do 2,4-D/Picloram a 1% v/v, que apresentou controle de 100% aos 90 dias após a aplicação.

CONSTANTIN & CONTIERO (1997a), mostraram que a planta daninha mata-pastoda-folha miúda (*Eupatorium squalidum*), em pastagem de *B. decumbens* bastante degradada, a qual continha 18 plantas/m<sup>2</sup> de *Eupatorium squalidum*, com 0,50 m de altura, cobrindo 50 a 60% da área, estando, quando da aplicação, em estágio de pré-floração, pode ser controlada com o herbicida Picloram/Fluroxypyr. Os resultados encontrados revelaram que os herbicidas Picloram e fluroxypyr não foram eficientes no controle da planta daninha, embora o herbicida fluroxypyr tenha mostrado um melhor desempenho. No entanto, a mistura picloram e fluroxypyr, a partir da dosagem 120 + 120 g e.a./ha, apresentou aos 94 dias após a aplicação um controle mínimo de 85%. Nenhum dos tratamentos químicos utilizados causou fitotoxicidade que afetasse o desenvolvimento da pastagem.

CONSTANTIN & CONTIERO (1997b), avaliaram a eficiência do herbicida Picloram/Fluroxypyr no controle da planta daninha mata-pasto, em pastagem de *Panicum maximum* contendo 24 plantas/m<sup>2</sup> de *Eupatorium maximilianii*, com 0,50 a 0,60 m de altura, cobrindo 80% da pastagem, ou seja, uma pastagem bastante degradada.

As aplicações em pós-emergência foram realizadas, utilizando-se um pulverizador com bico tipo turbina. Todos os tratamentos químicos utilizados apresentaram controle mínimo de 89,3% da planta daninha, tendo o herbicida picloram (sal Triisopropanolamina “Tipa” e Metil-heptil éster do ácido 4-amino-3,5-dicloro-6-fluoro-2-piridiloxiacético “fluroxypyr MHE”) a partir da dose 160 + 160 g e.a./ha apresentaram controle de 100% do mata-pasto.

CONSTANTIN et al. (1997a), verificaram que o herbicida picloram potássico, aplicado no caule cortado, foi eficiente para o controle do Cambuatá (*Tapirira guianensis*) em pastagem de *Brachiaria plantaginea*. Os resultados revelaram que todos os tratamentos

controlaram o cambuatá de maneira eficiente ( $\geq 86\%$ ) até os 247 dias após a aplicação e que o picloram potássico foi tão eficiente (maior ou igual a 95%) quanto o picloram (sal Trietanolamina/2,4-D, onde a concentração do sal Trietanolamina foi 0,75% v/v).

CONSTANTIN et al. (1997b), mostraram que o herbicida picloram potássico, aplicado no caule cortado, pode controlar de modo eficiente o cipó-cambira (*Arrabidaea sp*) em pastagem de *Brachiaria plantaginea*. Estas plantas após terem sido cortadas rente ao solo e rachadas foram pulverizadas com uma solução de picloram potássico preparada com 120; 180 e 240 g i.a./100L água (0,5%, 0,75% e 1,0% do produto comercial v/v). Estes tratamentos apresentaram um controle entre 89,8% e 90% aos 242 dias após a aplicação.

DUTRA & MARCHI (1997), compararam a eficiência do herbicida Plenum, aplicado em pós-emergência em pastagem, no controle da planta daninha *E. squalidum*, concluindo que Plenum na dose de 0,75% v/v obteve um ótimo controle (91%) superior ao Tordon 2,4-D, que apresentou um controle muito pobre.

DUTRA et al. (1997), com o objetivo de gerar subsídios técnicos para o controle químico da Ciganinha (*M.peregrina*), em pastagem de *Brachiaria decumbens*, compararam a eficiência do herbicida Picloram (sal trietanolamina) em relação ao herbicida picloram/2,4-D. O controle final obtido pelo Picloram (sal trietanolamina) na concentração 0,5% v/v, sobre *M.peregrina* foi satisfatório (85%). Com o aumento da dose verificou-se um melhor desempenho do produto, semelhante ao picloram/2,4-D, com 95% aos 174 dias após a aplicação do produto.

DUTRA & SOUZA FILHO (1997a), tendo em vista a preocupação dos pecuaristas da região de Paragominas - Pará, os quais consideram a grande diversidade e agressividade das plantas daninhas, em especial a espécie assa-peixe, (*Vernonia scabra Pers*), que apresenta altas taxas de ocorrências em pastagens cultivadas da região, como o principal fator limitante para o desenvolvimento de sistemas pecuários. Uma avaliação inicial mostrou que cerca de 50-60% da área de pastagens cultivadas estava uniformemente ocupada pelo assa-peixe e, com baixas ocorrências, também estavam presentes as espécies *Borreria verticilata*, *Vismia guianensis*, *Satachytarpheta cayennensis* e *Lantana camara*. Diante da situação encontrada propuseram métodos integrados para o controle do assa-peixe em pastagem cultivada com *Brachiaria brizantha*. Os métodos integrados propostos para o controle foram:

- a) mecânico: com roçagem manual ou roçagem manual + queima e gradagem

- b) químicos e cultural de controle de daninhas com aplicação de: 0, 1, 2 e 3% de herbicida seletivo (240 g/L 2,4-D + 64 g/L picloram) aplicado na rebrota da daninha, e 40 kg/ha de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

As variáveis de resposta medidas foram à disponibilidade de forragem e de planta daninha (MS/ha) e a composição botânica (% gramínea, % invasora, % área descoberta) nos períodos chuvoso e seco. Os resultados obtidos com os métodos mecânicos usados isoladamente, sem herbicidas seletivos ou adubação fosfatada, não foram eficientes no controle do assa-peixe, pois neste caso, as plantas daninhas regeneram totalmente após 3-4 meses. No entanto a roçagem + queima associado a 1-2% de herbicida seletivo, além de controlarem totalmente a espécie daninha assa-peixe foram os métodos mais eficientes em termos bioeconômicos.

DUTRA & SOUZA FILHO (1997b), verificaram ser possível controlar com eficiência a infestação das plantas daninhas: *Vismia guianensis*; *Vernonia scabra*; *Eupatorium odoratum*; *Rolandra argentea*; *Solanum rugosum*; *S. juripeba*; *Borreria verticilata*; *Stachytarpheta cayennensis*; e *Hyptis mutabilis* em áreas de pastagens cultivadas de *Brachiaria humidicola* da Amazônia Oriental, através do método de roçagem + queima associado a 1-2% de herbicida seletivo (240 g/L 2,4-D + 64 g/L picloram). Este método mostrou melhor eficiência de controle das plantas daninhas presentes em comparação aos métodos queima ou roçagem + queima isoladamente, sem herbicida, tendo em vista que as plantas daninhas regeneraram-se totalmente após 3-4 meses.

MEROTTO JR. et al. (1997), mostraram que o caraguatá (*Eryngium horridum*), planta espinhosa e persistente que ocorre em pastagens naturais na região dos Planaltos do Sul do Brasil, pode ser controlado de modo eficiente com picloram + 2,4-D aplicado na coroa e pulverizado em área total nas doses maiores que 96 + 360 g/pl e 126 + 460 g/100L água, respectivamente.

Conforme RODRIGUES & ALMEIDA (2005), em pastagens utiliza-se uma formulação mais concentrada de picloram para matar espécies herbáceas tolerantes ao 2,4-D, além dos arbustos e árvores. Antes da aplicação do herbicida em área total, deve-se proceder ao pastoreio a fim de rebaixar a pastagem e expor as infestantes.

NUNES (1999) recomenda a aplicação do herbicida picloram nas concentrações de 1% e 2%, como alternativa eficiente (70% a 90%) para o controle da ciganinha (*Memora peregrina*) na recuperação de pastagens infestadas pela invasora.

VICTORIA FILHO & LADEIRA NETO (2000), mostraram que a mistura dos herbicidas fluroxypyr + picloram foi eficiente no controle da planta daninha leiteiro (*Peschieria fuchsiaefolia*) em pastagens de *Brachiaria decumbens* com aplicação foliar. Os melhores índices de controle foram obtidos com os herbicidas fluroxypyr + picloram nas doses de 2,0 e 2,5%;

De acordo com DUTRA & DE FERRAN (2000), o herbicida Metil-heptil éster do ácido 4-amino-3,5-dicloro-6-fluoro-2-piridiloxiacético (fluroxipir MHE)/ácido 4-amino-3,5,6-tricloro picolínico (Picloram ácido) foi eficiente no controle das principais plantas lenhosas de difícil controle como: lacre (*Vismia guanense*) e mata-barata (*Andira fraxinifolia*), em manutenção de pastagens, aplicado com pulverizador costal nas concentrações de 1,0 a 3,0%.

CARMONA et al., (2001), verificaram o controle eficiente da *Acacia farnesiana* e *Mimosa pteridofita* quando cortadas ao nível do solo e o toco pincelado com uma solução aquosa de 2,4-D + picloram, na concentração de 4%, em plantas em qualquer tamanho.

NUNES et al. (2002), preocupados com o controle da *Riedelielia graciliflora* (falsa ciganinha), planta daninha arbustiva, invasora de pastagens, pertencente à família Fabaceae, quando consumida pelos bovinos pode ser tóxica aos mesmos. Instalaram um experimento no Mato Grosso do Sul precedendo as aplicações dos herbicidas (60 dias), com uma roçada de uniformização e conduzidas por um período de 360 dias. Observaram tendências de maior eficácia para os tratamentos que utilizaram 2,4-D/Picloram a 2,0% e 1,5%, onde o controle da *Riedelielia graciliflora* foi de 83% e 80%, respectivamente.

ROZANSKI et al (2002), verificaram a eficácia do herbicida fluroxypyr-meptyl aplicado em pós-emergência tanto isoladamente como na mistura em tanque com 2,4-D; 2,4-D + picloram; metsulfuron-methyl ou triclopyr no controle das plantas daninhas *Baccharis dracunculifolia*, *Sida cordifolia* e *Solanum palinacanthum* em pastagens da região de São Carlos, São Paulo. Os resultados mostraram que *Baccharis dracunculifolia* foi controlada com eficiência pelo herbicida fluroxypyr-MHE a 2,0 g.ha<sup>-1</sup> e quando em mistura com 2,4-D a 13,4 g.ha<sup>-1</sup>. *Sida cordifolia* e *Solanum palinacanthum* foram controladas com eficiência por

fluroxypyr-MHE a 1,0 e 2,0 g.ha<sup>-1</sup> isolado ou na mistura com 2,4-D a 13,4 g.ha<sup>-1</sup> e metsulfuron-methyl a 15,0 g.ha<sup>-1</sup>.

ARRUDA et al. (2002), verificaram o controle das plantas daninhas guizo-de-cascavel, carrapicho-beiço-de-boi, joá-bravo e assa-peixe, em áreas de pastagens de *Brachiaria decumbens*, no município de Itapura, São Paulo, com o herbicida fluroxypyr aplicado nas concentrações 100, 200 e 400 gha<sup>-1</sup> ou em mistura com os herbicidas 2,4-D nas concentrações 200 + 402, 200 + 804 e 200 + 1206 gha<sup>-1</sup>, metsulfuron methyl na concentração 200 + 3 gha<sup>-1</sup> e picloram na concentração 200 + 720 gha<sup>-1</sup>.

DUTRA & MELHORANÇA (2002), avaliaram a eficiência do herbicida Metil-heptil éster do ácido 4-amino-3,5-dicloro-6-fluoro-2-piridiloxiacético (fluroxipir MHE)/ácido 4-amino-3,5,6-tricloro picolínico (Picloram ácido) com e sem a adição de adjuvante (óleo mineral) na concentração 0,3% v/v, para o controle das principais herbáceas: vassourinha-branca (*Vernonia chamaedrys*); malva (*Urena lobata*); guanxuma (*Sida rhombifolia*) e, crista-de-gato (*Heliotropium indicum*), em manutenção de pastagens, aplicado com pulverizador costal. Para o controle de *Vernonia chamaedrys*, *Urena lobata* e *Heliotropium indicum*, uma alta eficácia (100, 90, 97% respectivamente). Um alto nível de consistência foi alcançado com o fluroxipir/Picloram ácido na dose mais baixa aplicada (com ou sem adjuvante), na concentração 0,5% v/v, assim como 2,4-D/Picloram e adjuvante Agral na concentração 1,5%/0,3% v/v e, Picloram/2,4-D e o adjuvante Agral na concentração 1,0%/0,3% v/v, também apresentaram um controle de 100, 99 e 98% respectivamente, aos 203 e 152 dias após o tratamento. Para se alcançar um controle de 95% de *Sida rhombifolia*, foi necessário uma dose mais alta de fluroxipir/Picloram ácido e adjuvante na concentração 1,0%/0,3% v/v; 2,4-D/Picloram e adjuvante Agral na concentração 2,0%/0,3% v/v e, Picloram/2,4-D e o adjuvante Agral na concentração 2,0%/0,3% v/v obtiveram um controle de 96 e 98%, respectivamente.

Segundo FREITAS et al. (2004), os herbicidas Picloram/2,4-D e fluroxipir/Picloram ácido são eficientes no controle das plantas daninhas: aroeirinha (*Schinus terebintifolius*), e mata-pasto (*Eupatorium maximilianii*), em pastagem estabelecida de capim-gordura (*Melinis minutiflora*).

#### **4.5. Comportamento de Herbicidas no Ambiente**

O controle de plantas daninhas por processos químicos se dá pelo uso de certos produtos denominados herbicidas, capazes de matar algumas plantas, sem, no entanto injuriar outras (LORENZI, 1994). Quando herbicidas são aplicados em áreas agrícolas, apenas uma pequena porcentagem atinge a "planta alvo", a outra parte atinge setores não alvos do ambiente e acabam por alcançar o solo, seja pela aplicação direta do produto, seja pela lavagem das folhagens pela água das chuvas, ou ainda pela decomposição de restos vegetais contendo o agroquímico.

Desse modo, fica evidente a importância do estudo do comportamento desses produtos químicos no solo, de modo a garantir sua eficiência agrônômica no controle das plantas daninhas e evitar, tanto quanto possível, que haja comprometimento dos recursos naturais.

Para LAVORENTI (1996), o comportamento de herbicidas no solo é definido como a forma que a molécula se comporta segundo suas propriedades físico-químicas e do ambiente juntamente com a influência climática, do local, durante as interações.

Assim, pode-se dizer que o destino que é dado a uma molécula de herbicida após sua entrada e atuação no solo dependerá dos processos de retenção, transformação e transporte. A Figura 4.1 representa um esquema dos fatores envolvidos no estudo do comportamento de uma molécula de herbicida no ambiente.

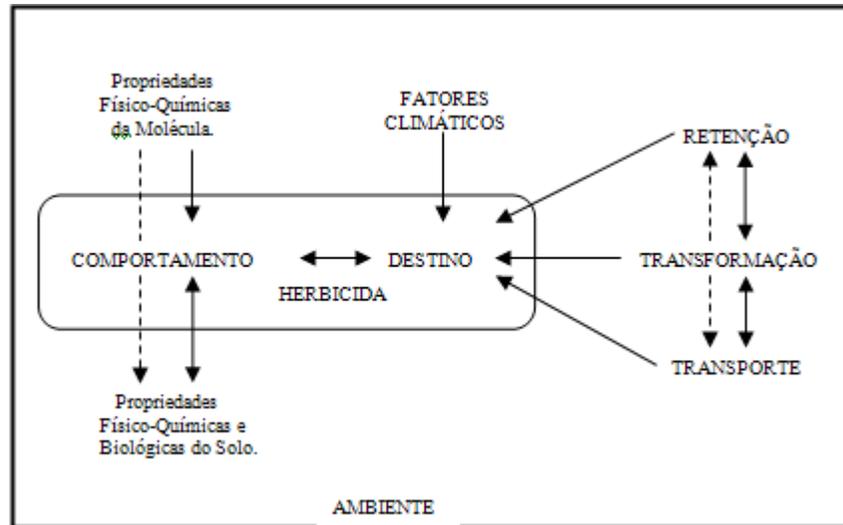


FIGURA 4.1. Interação de moléculas orgânicas no ambiente (LAVORENTI, 1996).

Ainda de acordo com SCHMIDS & PESTEMER (1980), citado por FOLONI (2001), as figuras 4.2 e 4.3 mostram que do total do produto químico que chega ao solo, apenas uma parte deste fica disponível para absorção pelo sistema radicular ou mesmo para a movimentação dentro do perfil (lixiviação).

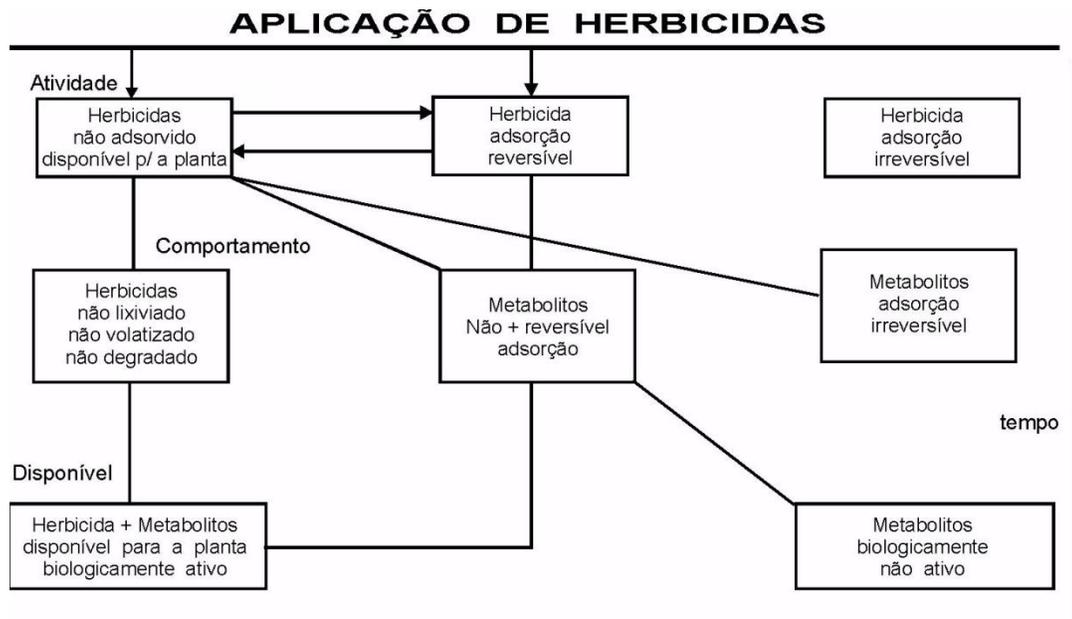


FIGURA 4.2 Principais fatores que determinam a disponibilidade para a planta.

FONTE: SCHMIDS & PESTEMER (1980)

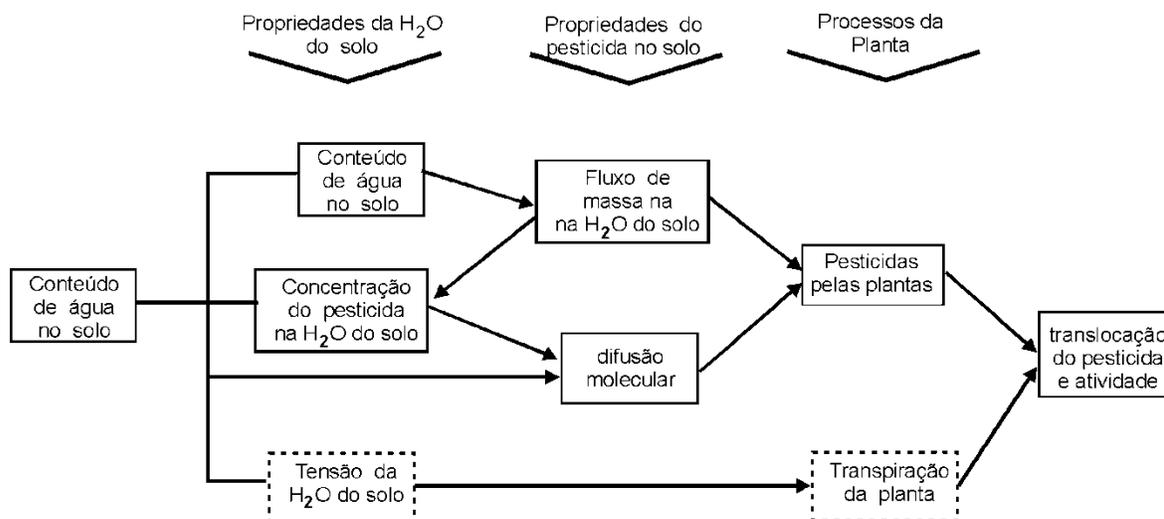


FIGURA 4.3 Diagrama esquemático mostrando os prováveis mecanismos pelos quais o conteúdo da água influencia a atividade do pesticida aplicado ao solo.

#### 4.5.1. Propriedades Físico-Químicas dos Herbicidas

O comportamento e, conseqüentemente, o destino dos herbicidas no ambiente depende das características físicas, químicas e biológicas do solo e das condições ambientais do local.

Conforme LAVORENTI (1996), as propriedades físico-químicas de um herbicida, relacionadas a seu comportamento ambiental são: solubilidade em água ( $S_w$ ), pressão de vapor ( $P$ ), coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), constante de equilíbrio de ionização ácido/base, constante da Lei de Henry ( $H$ ) e a meia-vida.

#### 4.5.2. Solubilidade em Água ( $S_w$ )

A solubilidade de um herbicida em água é definida como a quantidade máxima de herbicida puro que se dissolve em água pura a uma determinada temperatura. Seu valor é expresso em miligramas do herbicida por litro de água, normalmente a temperatura de 25°C e pH de 5 a 7.

Dos vários parâmetros que afetam o destino e o transporte de herbicidas no solo, a solubilidade em água é um dos mais importantes. Herbicidas altamente solúveis além de serem fácil e rapidamente distribuídos no ciclo hidrológico também tendem a ter baixos coeficientes de sorção em solos e sedimentos, em função da baixa afinidade aos colóides do solo, principalmente os colóides orgânicos.

#### **4.5.3. Pressão de vapor ( $P$ )**

A pressão de vapor de um herbicida, expressa em mm Hg a 25°C, é uma medida da tendência de volatilização no seu estado normal, sendo função direta da temperatura.

A pressão de vapor de um herbicida é importante para avaliar sua distribuição (transporte ou transferência) no ambiente. É a principal propriedade da molécula a ser utilizada no cálculo de sua volatilização, para prever a sua entrada na atmosfera.

#### **4.5.4. Coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ )**

O coeficiente de partição de um herbicida entre o octanol e a água ( $K_{ow}$ ) é um número adimensional definido pelo quociente da concentração do herbicida no octanol e a concentração do herbicida na água em uma dada temperatura, é dado por:

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

Dado que o octanol simula o conteúdo de lipídio dos organismos, o valor do  $K_{ow}$  exprime o grau de afinidade do herbicida por lipídio, sendo uma medida da lipofilicidade do herbicida. Devido aos altos valores de  $K_{ow}$ , sua forma logarítmica  $\log k_{ow}$  é mais usada do que  $K_{ow}$ .

O coeficiente de partição octanol-água é um parâmetro muito importante nos estudos relacionados ao destino ambiental de moléculas orgânicas no ambiente, pois ele está relacionado com a solubilidade em água, com o coeficiente de partição solo/solução, com o

fator de bioconcentração para a vida aquática e com muitos outros indicadores de interesse ambiental.

#### 4.5.5. Constante de ionização ácido/base

O caráter de ácido fraco ou base fraca, de moléculas, indicado pela constante de ionização ácido/base ( $K_a$  ou  $K_b$ ), representa a maior ou menor tendência (força) do herbicida em ionizar-se. Os valores dessas constantes indicam dentro de qual faixa de pH da solução do solo o herbicida ionizar-se-á o que é muito importante, pois os herbicidas ionizados comportam-se diferentemente dos não ionizados (neutros).

Os valores do potencial da constante de ionização ácido/base, representados na forma logarítmica de  $k$  ( $pK = -\log k$ ) têm sido preferidos em relação aos valores das constantes nos estudos de comportamento de herbicidas no solo.

#### 4.5.6. Constante da Lei de Henry ( $H$ )

A constante da Lei de Henry ( $H$ ) refere-se ao de coeficiente de partição ar/líquido ou vapor/líquido e é definido pela equação:

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

na qual,  $P_i$  representa a pressão parcial na interface ar/água e  $C_i$  a concentração na interface ar/água. O potencial de volatilização de uma molécula aumenta com o aumento do valor de  $H$  e, geralmente, diminui com o aumento da solubilidade do componente  $i$  e a taxa de volatilização também pode variar com o aumento da temperatura.

#### 4.5.7. Meia-Vida ( $DT_{50}$ )

A meia-vida de um herbicida no solo é definida como o tempo (em dias) necessário para que metade da concentração total seja degradada, independentemente da sua

concentração inicial no solo. A meia-vida é um indicador da persistência de um herbicida no solo.

A degradabilidade de um herbicida, geralmente expressa pela meia-vida, é muito variável, podendo ser de dias, meses ou anos. Deste modo, pode-se dizer que não existe um valor único para a meia-vida de herbicidas e sua determinação é fortemente influenciada pelas condições ambientais (solo, local, clima, atividade biológica, entre outras). Assim, a meia-vida de um herbicida deve ser determinada em condições normais de uso, na região em que o composto orgânico será utilizado.

Outro fato que deve ser ressaltado é que os valores de meia-vida são extremamente importantes, para o entendimento do impacto ambiental causado por um determinado herbicida.

Faz-se necessário ressaltar que a meia-vida é um parâmetro comumente usado para comparar a persistência de herbicidas no solo. Entretanto, a literatura é carente de informações sobre a eficácia, período residual dos herbicidas no solo e, principalmente, recomendações para o controle de espécies arbustivas infestantes de pastagens.

FOLONI (2001), analisando o impacto dos agrotóxicos sobre o meio ambiente, constatou que vários fatores ambientais afetam a persistência, a mobilidade e a estabilidade dos produtos fitossanitários no meio ambiente (Figura 4.4). A persistência e a mobilidade dependem tanto da matriz ambiental na qual o produto fitossanitário está localizado, quanto das características físico-químicas do produto.

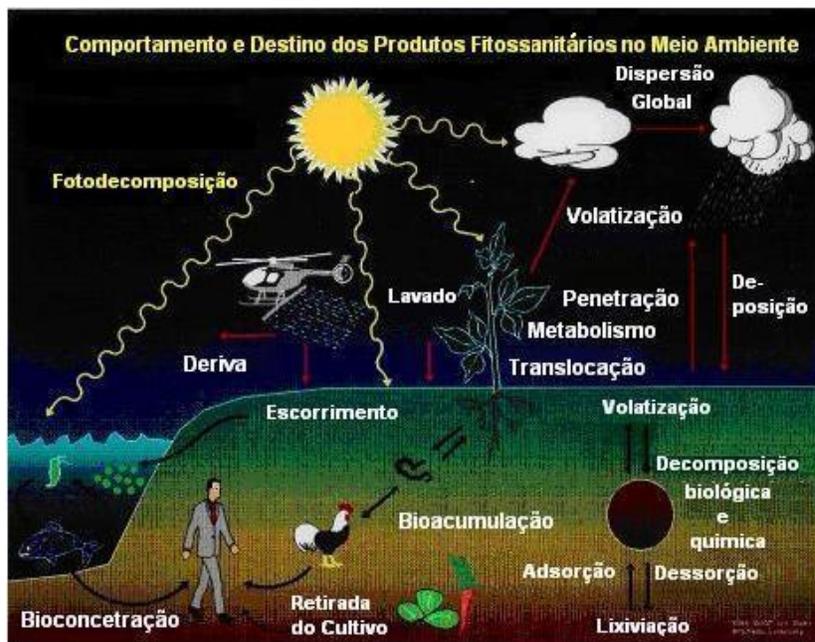


FIGURA 4.4. Processos influenciando o comportamento e destino de herbicidas no ambiente (WEBER, 1994).

#### 4.6. Propriedades Físico-Químicas do solo

Os solos estão entre os sistemas mais complexos encontrados na natureza. Representam uma interação dinâmica de componentes físicos, químicos e biológicos e dos processos, agindo por forças e por influências internas e externas (bióticas e abióticas).

O solo é constituído de um sistema composto de três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é formada por matéria inorgânica e matéria orgânica. A fase líquida é constituída pela solução do solo ou água do solo e compõem-se de água, sais dissolvidos e matéria coloidal em suspensão. A fase gasosa é o próprio ar do solo, assim denominado porque sua composição difere do ar atmosférico quanto à proporção percentual de seus elementos.

A fase sólida é o local onde ocorrem os processos de sorção e transformações químicas. As fases líquida e gasosa são utilizadas como os principais meios de transporte dos herbicidas solúveis e voláteis no solo.

#### **4.7. Processos de Interação de Herbicidas no Solo**

Em geral, os herbicidas que entram no solo podem apresentar elevada resistência à degradação tanto biológica como microbiana. Existe, também, a possibilidade desses herbicidas não serem adsorvidos pelos componentes coloidais do solo, e assim sendo, eles poderão ser encontrados nas águas superficiais ou mesmo nas águas subterrâneas. No heterogêneo sistema que constitui o solo, o destino de um herbicida é o resultado final que é dado a suas moléculas após a sua entrada e atuação no solo, mediante os processos de retenção, transformação e transporte e a interação íntima entre eles. Estes processos atuam de forma simultânea e com intensidade variável, dependendo não só dos atributos relativos aos herbicidas, mas principalmente daqueles relativos ao solo e ao clima do local. Conseqüentemente, estes processos governam o destino e o comportamento dos herbicidas no solo (Figura 4.5). Devemos, ainda, lembrar que o processo de dispersão de herbicida no ambiente pode resultar no reduzido controle das plantas daninhas, contaminação ambiental e comprometimento da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, além de possíveis danos às culturas sensíveis, não alvo, ao herbicida aplicado (LAVORENTI, 1996).

Segundo JAVARONI et al. (1999) o destino ambiental dos herbicidas pode ser sumarizado conforme exposto na Figura 4.5.

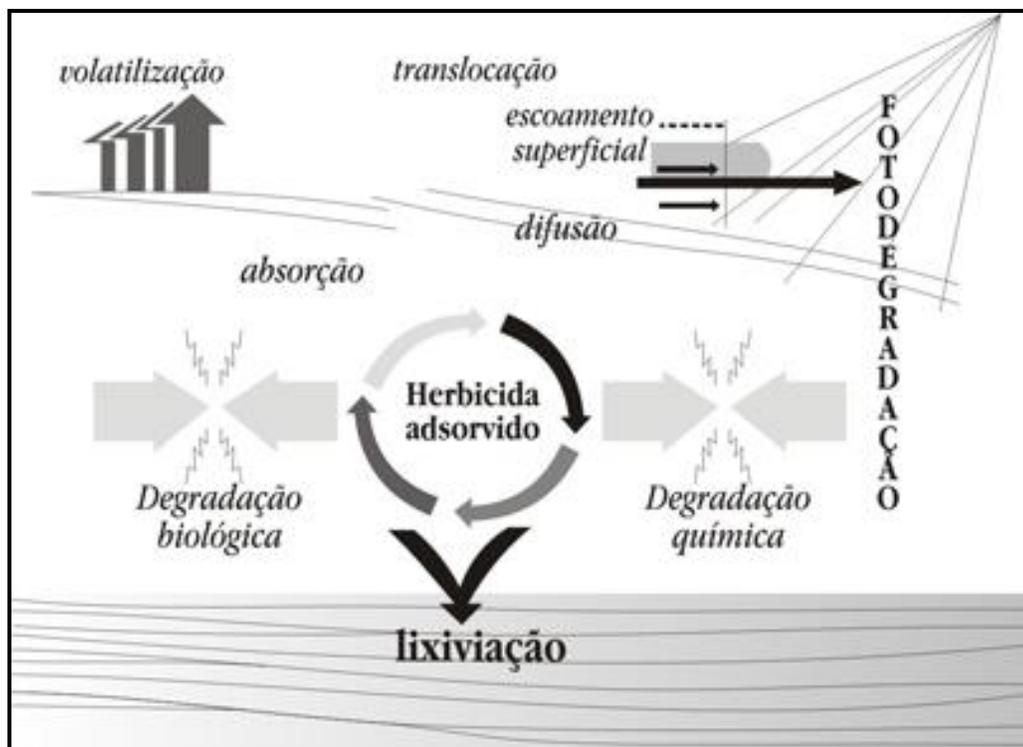


FIGURA 4.5. Destino ambiental dos agroquímicos no solo (JAVARONI et al., 1999)

Como os processos e suas interações são complexos e difíceis de serem caracterizadas experimentalmente, os modelos matemáticos mostram ser uma ferramenta útil, não somente para simular os processos que ocorrem sob determinadas condições em particular, mas também para descrever as interações como um todo.

#### 4.7.1. Retenção

A retenção é um dos processos chave que afetam o destino das substâncias químicas orgânicas no ambiente solo-água. Este processo refere-se à capacidade das partículas minerais e/ou orgânicas do solo de reterem um determinado composto ou molécula orgânica, evitando que esta se mova para dentro ou para fora da matriz solo.

O termo sorção tem sido preferivelmente utilizado para caracterizar o processo de retenção (imobilização) das moléculas de herbicidas pelos constituintes do solo, podendo ser reversível ou irreversível, por abranger processos de adsorção (refere à atração das moléculas à superfície das partículas do solo), absorção (relacionada à penetração das moléculas nos

organismos do solo) e precipitação (que é a formação de uma fase sólida do composto no solo, resultante do acúmulo do mesmo na superfície das partículas).

Um processo fundamental para a previsão do comportamento de pesticidas no solo refere-se à sorção da molécula de pesticida aos constituintes do solo. A sorção depende, dentre outros fatores, da capacidade dos constituintes orgânicos e inorgânicos do solo em formar complexos com as moléculas de pesticidas. Os complexos formados podem ser de esfera externa, quando há pelo menos uma molécula de solvente (água, no caso do solo) entre a molécula de herbicida e o grupo funcional do constituinte orgânico ou inorgânico, ou de esfera interna quando não há molécula de solvente entre o herbicida e o grupo funcional do constituinte orgânico ou inorgânico. Neste último caso, ocorre uma maior estabilidade da ligação (KOSKINEN & HARPER, 1990).

A sorção de pesticidas é considerada por muitos pesquisadores como um processo que não afeta somente o comportamento do composto, mas também determina a eficácia agrônômica e a mobilidade do mesmo no ambiente (LUCHINI, 1987). De acordo com KUHNT (1995), o processo de sorção representa uma "proteção" contra a lixiviação no solo e a contaminação de águas subterrâneas por pesticidas. Por outro lado, a sorção aumenta a persistência do pesticida, o que pode levar a um acúmulo da substância no sistema.

Dentre os atributos fundamentais do solo para a sorção destacam-se a matéria orgânica, os minerais de argila e óxidos/hidróxidos metálicos (Fe e Al) do solo. As propriedades de ligação destes componentes do solo diferem significativamente e são influenciadas por condições do ambiente, tais como pH e a força iônica da solução.

#### **4.7.1.1 Coeficiente de Distribuição Linear ( $K_D$ )**

A sorção de herbicidas em solos é comumente quantificada pelo coeficiente de sorção ou coeficiente de distribuição linear ( $K_D$ ), definido como o quociente entre a concentração do herbicida adsorvido às partículas do solo com a concentração do herbicida na solução aquosa do solo em um sistema fechado, isotérmico, em equilíbrio, contendo o herbicida, a matéria sólida e a solução aquosa do solo (BRIGGS, 1981).

$$K_D = \frac{\text{Concentração do herbicida adsorvido no solo}}{\text{Concentração do herbicida na solução do solo}} \quad (1)$$

Quanto menor o valor de  $K_D$ , maior a proporção do herbicida na solução aquosa do solo e, portanto, maior a sua possibilidade de degradação e lixiviação.

BRIGGS (1981) constatou a existência de uma estreita correlação entre valores de  $K_D$ ; teor de matéria orgânica (M.O.) no solo, em %; e a polaridade do composto ( $\log K_{ow}$ ), após medir a sorção de cerca de 70 compostos não-ionizáveis em várias classes de solo da Inglaterra, a qual é expressa pela equação (2).

$$K_D = 0,045.(\log K_{ow})^{0,52}.M.O. \quad (2)$$

Assim, pode-se afirmar que o principal mecanismo de sorção da grande maioria dos herbicidas aplicados no solo, em geral compostos eletricamente neutros, isto é, não-ionizáveis, envolve interação com a matéria orgânica do solo. Sendo que os compostos polares apresentaram valores menores de  $K_D$  pois os mesmos apresentam uma menor afinidade à matéria orgânica do solo, que é de natureza lipofílica.

GORING (1962) observou uma elevada correlação entre o coeficiente de sorção de pesticidas não-ionizáveis no solo  $K_D$  e o teor de matéria orgânica, concluindo que o coeficiente de sorção de um pesticida na matéria orgânica do solo ( $K_{om}$ ) apresenta variação relativamente pequena em vários tipos de solos, sendo dado por:

$$K_{om} = \frac{\text{Concentração do composto na matéria orgânica}}{\text{Concentração do composto na solução do solo}} \quad (3)$$

Conforme SCORZA JÚNIOR (2006), estudos têm mostrado que o valor de  $K_D$  medido para um determinado pesticida em diferentes tipos de solos varia proporcionalmente ao teor de carbono orgânico desses solos. Diante disso, valores de  $K_D$  somente são válidos para a comparação entre pesticidas se vierem acompanhados dos teores de carbono orgânico dos solos nos quais foram determinados, o que sem dúvida nenhuma, torna essa comparação

um tanto complicada. Com o intuito de facilitar essa comparação e torná-la independente do teor de carbono orgânico do solo, estabeleceu-se o coeficiente de partição entre o carbono orgânico e a solução do solo,  $K_{OC}$ :

$$K_{OC} = \frac{K_D \cdot 100}{f_{OC}} \quad (4)$$

onde  $f_{OC}$  é o teor de carbono orgânico no solo (%). Isto posto, pode-se dizer que quanto maior o valor de  $K_{OC}$ , maior é a afinidade de um pesticida com a fração orgânica do solo.

#### 4.7.1.2 Isotermas de Freundlich

A relação gráfica entre a concentração de herbicida adsorvida pela fase sólida e aquela da solução do solo é chamada de isoterma de adsorção. São, na verdade, equações matemáticas usadas para descrever convenientemente a adsorção de solutos por sólidos em termos quantitativos (SOARES, 2004).

O coeficiente  $K_D$ , às vezes, não é suficiente para descrever a adsorção de um dado pesticida em uma ampla faixa de concentração, e assim sendo, a análise das isotermas de adsorção é uma técnica útil para estudar a retenção de herbicidas em solos, disponibilizando informações importantes sobre a capacidade de retenção e a força pela qual a substância adsorvida está presa no solo.

A isoterma de adsorção representa a relação entre a quantidade do composto adsorvido, a partir de soluções a várias concentrações, e a quantidade remanescente do produto nessas soluções após determinado tempo de equilíbrio, em dado solo à temperatura constante. E a isoterma de dessorção mostra a relação entre a quantidade do composto ainda remanescente no solo, após o processo de dessorção, e a quantidade liberada para a solução aquosa, originalmente sem o composto, após o equilíbrio a uma dada temperatura (SCHWARZENBACH et al., 1993).

A isoterma de Freundlich é um modelo utilizado para descrever a sorção, sendo sua equação dada por:

$$C_s = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

em que  $C_s$  é a concentração de equilíbrio na fase sólida do solo ( $\text{MM}^{-1}$ )<sup>3</sup>;  $k_f$  é a constante de sorção de Freundlich ( $\text{L}^3\text{M}$ );  $C_e$  é a concentração de equilíbrio em solução ( $\text{ML}^{-3}$ ) e  $\frac{1}{n}$  é a constante exponencial que é adicionada para expressar a não linearidade em concentrações elevadas, e normalmente tem valor próximo de 1 (GREEN & KARICKHOFF, 1990).

A equação contém, portanto, duas variáveis independentes,  $k_f$  e  $n$ , as quais variam com o tipo de solo e com o herbicida. Isto torna a equação de uso limitado apenas para a interpolação e não extrapolação. Para soluções de baixas concentrações, geralmente, o valor de  $n$  se aproxima de 1. A equação da isoterma de Freundlich tem se adaptado a isoterma de adsorção de vários herbicidas.

Quando o valor de  $\frac{1}{n}$  varia de 0,9 a 1,1; a constante de adsorção,  $k_f$ , pode ser usada para comparar a adsorção de diferentes herbicidas em vários solos em concentrações unitárias ou para estudar a dependência da adsorção em outras propriedades físico-químicas de um herbicida (mede a capacidade de adsorção). O valor de  $\frac{1}{n}$  fornece uma estimativa grosseira da intensidade da adsorção. Os valores destas constantes podem ser determinados usando um gráfico log-log através da expressão logarítmica de Freundlich:

$$\log C_s = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

onde,  $\log k_f$  é o coeficiente linear ou interseção da curva,  $\frac{1}{n}$  é o coeficiente angular ou inclinação da reta,  $\log C_e$  é o eixo dos y e  $\log C_s$  é o eixo dos x.

---

<sup>3</sup> Foram usados os seguintes símbolos para indicar as dimensões: L : comprimento, M : massa, T :

tempo,  $\frac{1}{n}$  : quantidade de substância,  $\Theta$  : temperatura.

De acordo com a equação de Freundlich, a quantidade adsorvida aumenta indefinidamente com o aumento da concentração. Esta equação é, portanto, insatisfatória para concentrações elevadas. Outra desvantagem deste modelo é que ele não prediz o máximo de adsorção. Por outro lado, a vantagem da equação de Freundlich é que ela descreve uma sorção em que os sítios não apresentam homogeneidade e pode ocorrer a formação de várias camadas de soluto no substrato.

#### **4.7.2. Degradação**

Uma vez que o herbicida esteja no ambiente, ele estará sujeito à alteração de sua estrutura molecular, podendo ser transformado em um ou mais produtos através de reações de quebra ou formação de novas ligações químicas. A degradação é um processo de grande importância no destino de herbicidas em solos, resultando na formação de subprodutos (metabólitos) menos tóxicos que o composto original ou na mineralização deste, com a formação de composto mais simples como  $H_2O$ ,  $CO_2$  e  $NH_3$ .

Conforme KHAN (1980), os processos de degradação podem reduzir as concentrações de pesticidas a um nível ambientalmente seguro depois que as pragas-alvo tenham sido controladas, minimizando os problemas associados com a persistência, acúmulo e efeitos ambientais associados. No entanto, a degradação, pode ser preocupante quando o herbicida é destruído antes que a praga-alvo tenha sido controlada.

Conhecer quanto um herbicida é persistente no ambiente é um dos indicadores sobre o impacto ambiental que ele pode causar. A medida da persistência de um herbicida no solo é dada pelo tempo de meia-vida ( $DT_{50}$ ), o qual corresponde ao tempo, em dias, necessário para que a concentração do herbicida decresça à metade de seu valor inicial.

Os três tipos principais de degradação de pesticidas, de acordo com KHAN (1980), são: a fotodegradação, a degradação microbiológica e a degradação química.

## **Fotodegradação**

A luz pode promover a quebra dos compostos (fotólise) produzindo moléculas menores e geralmente menos tóxicas, sendo que a principal reação responsável pela fotodegradação de pesticidas é a oxidação (WOLFE et al., 1990).

Os pesticidas, uma vez aplicados, variam consideravelmente quanto à sua estabilidade sob luz natural. Entre os fatores que influenciam a fotodegradação pode-se incluir: a intensidade da luz do sol, as características do local de aplicação, como tipo de solo e vegetação; as formas de aplicação e as propriedades físico-químicas dos pesticidas. As perdas de herbicidas por fotodegradação podem ser reduzidas pela incorporação do mesmo ao solo durante ou imediatamente após sua aplicação.

## **Degradação microbiológica**

Em se tratando de componentes bióticos, a degradação microbiana é um dos principais meios de desaparecimento de herbicidas no solo. Em geral, os microrganismos do solo utilizam os herbicidas como substrato alimentar, isto é, como fonte de energia. A degradação microbiológica pode ser rápida e completa sob condições de solo que favorecem a atividade microbiana, como temperaturas altas, níveis de pH favoráveis e umidade, aeração e fertilidade adequada do solo. O grau de adsorção também pode influenciar a atividade microbiana, pois os pesticidas, para serem absorvidos e metabolizados pelos microrganismos, devem estar em solução (BOLLAG & LIU, 1990).

As transformações biológicas, em muitos casos, são consideradas mais importantes do que os mecanismos físicos e químicos. Basicamente, na degradação microbiana de pesticidas, os processos envolvidos são: a) biodegradação (mineralização), em que o pesticida serve com substrato para o desenvolvimento dos microrganismos, sendo metabolizado a CO<sub>2</sub> e/ou outros componentes inorgânicos; b) cometabolismo, em que os microrganismos, enquanto estão se desenvolvendo em função de um outro substrato, são capazes de transformar o composto sem a produção de nutrientes ou energia desse processo, e deste modo, podendo levar à acumulação de produtos intermediários de menor ou maior toxidez que o composto original; c) polimerização ou conjugação, reações nas quais moléculas de pesticidas ligam-se a

outros pesticidas (essas reações são mediadas por microrganismos); d) acumulação, na qual os pesticidas são incorporados no interior dos microrganismos; e) efeitos secundários da atividade microbiana, com os pesticidas transformados devido à alteração no pH, condições de redox e formação de produtos reativos pela ação dos microrganismos.

Atualmente, a degradação de pesticidas por bactérias em solo tem sido muito estudada, as quais têm sido indicadas para a bioremediação, isto é, o processo através do qual podem ser utilizadas para a descontaminação de água e solos devido à eficiência de suas enzimas oxidativas (DURAN & ESPÓSITO, 2000).

### **Degradação química**

É o processo que consiste na quebra das moléculas do pesticida por processos nos quais os organismos vivos não estejam envolvidos. Estas reações podem ocorrer tanto na fase líquida como na interface das fases sólida e líquida do solo. As reações mais importantes, na fase líquida, são a hidrólise e as reações de oxirredução. A capacidade de adsorção, pH, temperatura, umidade e tipo de solo, além das propriedades físicas e químicas dos herbicidas influenciam a taxa e o tipo dessas reações (WOLFE et al., 1990).

#### **4.7.2.1 Cinética de Degradação**

Através dos conceitos da termodinâmica pode-se avaliar a extensão que uma reação química reversível alcança quando no equilíbrio. No entanto, quando se deseja conhecer o mecanismo, faz-se necessário conhecer a taxa de conversão das reações.

A cinética química trata das velocidades das reações químicas e relaciona a taxa de decaimento da concentração de um composto. Para a descrição desse processo, admitindo-se para a reação de degradação do composto, um mecanismo monomolecular irreversível de primeira ordem, a velocidade de reação, pode ser descrita matematicamente como sendo:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_T \cdot C \quad (7)$$

em que  $C$  é a concentração remanescente de pesticida no sistema solo ( $\text{ML}^{-3}$ ) no tempo  $t$  (T) e  $k_T$  é o coeficiente da taxa de transformação de primeira ordem ( $\text{T}^{-1}$ ).

A equação (7) pode ser reescrita na forma:

$$\frac{dC}{C} = -k_T dt \quad (8)$$

Considerando  $C_0$  a concentração inicial do herbicida,  $C_t$  a concentração remanescente do herbicida no solo, usando os conceitos de integral indefinida do Cálculo Diferencial e Integral, para  $C = C_0$  em  $t = t_0$  e  $C = C_t$  no tempo  $t$  encontra-se a equação do decaimento exponencial da concentração remanescente do herbicida dada por:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-k_T t} \quad (9)$$

Portanto, se a reação obedece a uma cinética de primeira ordem, ou seja, a taxa de variação da velocidade de degradação é constante. Plotando o gráfico de  $\ln \frac{C_t}{C_0}$  versus tempo tem-se uma reta cujo coeficiente angular é  $-k_T$ . E se a correlação entre  $\ln \frac{C_t}{C_0}$  e  $t$  for elevada pode-se inferir que a reação segue uma cinética de primeira ordem, cuja constante de velocidade pode ser obtida ajustando-se os dados através de uma regressão linear.

Da equação (9) pode-se encontrar o tempo necessário para a dissipação de 50% do produto, o que corresponde ao tempo de meia-vida ( $\text{DT}_{50}$ ) do mesmo. Portanto, a meia-vida ( $\text{DT}_{50}$ ) é o tempo, em dias, necessário para que um composto químico tenha sua concentração diminuída pela metade. Assim, substituindo  $C_t = \frac{1}{2}C_0$  e  $t = \text{DT}_{50}$  em (9), pode-se mostrar que o tempo de meia-vida que é independente da concentração inicial do composto é dado por:

$$\text{DT}_{50} = \frac{\ln 2}{k_T} \quad (10)$$

e, portanto, quanto menor for o valor da meia-vida ( $DT_{50}$ ), mais rápida será a dissipação do produto.

Experimentalmente, as constantes de velocidade de reação variam de modo exponencial com a temperatura e, matematicamente pode ser expressa pela equação de Arrhenius:

$$k_T = A.e^{-E_a/RT} \quad (11)$$

em que  $A$  é o fator de frequência;  $E_a$  é a energia de ativação da reação ( $M \cdot L^2 \cdot T^{-2} \cdot N^{-1}$ );  $R$  é a constante universal dos gases ideais ( $M \cdot L^2 \cdot T^{-2} \cdot N^{-1} \Theta^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta ( $\Theta$ ).

Em geral, as degradações são reações de primeira ordem, em virtude da dificuldade matemática encontrada na resolução de modelos de segunda ordem, nos quais o tempo de meia-vida depende da concentração inicial de herbicida, o que sem dúvida nenhuma, torna o tratamento dos dados mais difícil pela complexidade que o solo representa enquanto sistema. Por fim, o tempo de meia-vida é que determina se um herbicida é ou não persistente no ambiente.

### **4.7.3. Transporte**

O transporte de herbicidas no ambiente pode ocorrer através da sua movimentação vertical no solo, processo conhecido como lixiviação, da volatilização da molécula, ou através do escoamento superficial ou “runoff”.

#### **4.7.3.1 Movimentação no Perfil do Solo – Lixiviação**

A lixiviação é o processo através do qual ocorre a movimentação dos pesticidas ao longo do perfil do solo, juntamente com a percolação da solução do solo, em direção ao lençol freático (CHENG, 1990). O movimento de herbicidas no solo ocorre principalmente por fluxo

de massa, juntamente com a água. O grau de sorção de um herbicida nas partículas do solo determina a sua taxa de movimentação em relação à taxa de movimento da água. Assim, a mobilidade potencial de um herbicida depende da sua sorção as partículas do solo, ou seja, quanto menor a sorção no solo maior será a proporção do composto na solução do solo e, portanto, maior será sua mobilidade potencial.

De acordo com LEISTRA et al., (1980) o movimento de herbicidas no solo também é influenciado pela quantidade de água que percola no solo e pela taxa de movimento da água no solo, ou seja, pela sua condutividade hidráulica. A quantidade de água que percola no solo depende da precipitação pluviométrica, irrigação e evapotranspiração, enquanto que a condutividade hidráulica do solo é influenciada, principalmente, pela textura e estrutura do solo. De modo geral, tem sido verificado que quanto mais arenoso e estruturado o solo, maior será a permeabilidade e, conseqüentemente, a facilidade do movimento do herbicida através do perfil, em virtude da presença de maior quantidade de macroporos existentes entre os agregados e outros espaços deixados por raízes mortas, fendas e atividade de formigas e cupins, entre outros.

Estudos têm mostrado que a lixiviação de herbicidas no solo é influenciada por diferentes fatores, tais como: características físico-químicas do herbicida; propriedades físico-químicas do solo; condições ambientais e práticas de manejo do solo e produto.

Dentre as propriedades físico-químicas dos herbicidas que mais influenciam o seu movimento no solo estão a solubilidade em água, a pressão de vapor e, no caso de herbicidas ácidos ou bases fracas, a sua constante de ionização (MA et al., 2000).

Com relação às propriedades físico-químicas do solo, de modo geral, entre os atributos do solo, os que mais interferem no movimento de herbicidas são: textura, estrutura, permeabilidade, conteúdo de matéria orgânica, conteúdo de água, pH e atividade microbiana (MA et al., 2000; PRATA, 2002).

Outro importante fator que contribui para a lixiviação de herbicidas está relacionado às condições ambientais em que o herbicida é aplicado. Estas condições incluem as condições climáticas, principalmente a precipitação pluvial e a temperatura, sendo que esta última aumenta a evapotranspiração e a degradação do herbicida (MA et al., 2000). Outros fatores que podem afetar a contaminação de águas subterrâneas, e conseqüentemente os recursos hídricos, com resíduos de herbicidas são a profundidade do lençol freático, a proximidade de

rios e lagos (WALDRON, 1992), as camadas sub-superficiais de impedimento ao movimento da água e o relevo local (DORES & De-LAMONICA-FREIRE, 1999).

Ainda com relação à lixiviação faz-se necessário ressaltar que, sistemas de manejo de solo que contribuem para aumentar e/ou preservar a matéria orgânica no solo têm reduzido o movimento de herbicidas por lixiviação no solo. Evidentemente, as práticas agronômicas tais como o plantio direto e cultivo mínimo, entre outras, aumentam o conteúdo de matéria orgânica no solo, principalmente na superfície, e pelo fato de não sofrerem movimentação constante (arações e gradagens) mantêm a estrutura das partículas do solo. Desse modo acarretam um aumento à capacidade de retenção e armazenamento da água e, podem contribuir para a redução do movimento de herbicida no solo.

Entre as técnicas mais usadas para estudos sobre a lixiviação de herbicidas em solos estão a utilização de colunas de solo em laboratório e o emprego de lisímetros nas avaliações de campo.

Estudos de laboratório utilizando colunas de solo têm sido extensivamente utilizados na determinação da lixiviação de herbicidas em diferentes classes de solos. Entretanto, vale ressaltar que nesses estudos utilizam-se material de solo peneirado e, portanto, a estrutura natural do solo não é preservada. Por outro lado, a utilização de lisímetros, em condições de campo, contendo o solo em sua estrutura original, apresenta-se como a técnica ideal para estudos de lixiviação de herbicidas, pois as condições experimentais são mais próximas das condições práticas de uso de tais produtos. Entre as vantagens oferecidas por esse método de estudo, destacam-se a reprodução do ambiente de campo e a facilidade de condução. Por outro lado, como desvantagens destacam-se a falta de controle sobre as condições ambientais, embora estas possam ser medidas, e também a variabilidade existente no solo (FÜHR & HANCE, 1992).

De acordo com FLURY (1996), pesticidas que apresentam baixa mobilidade em colunas de solo desestruturadas poderão apresentar, em condições de campo, uma mobilidade bem mais elevada, devido à maior continuidade dos poros deixados no solo por raízes mortas, minhocas e fendas, entre outros. Esses poros, juntamente com aqueles que já fazem parte da estrutura do solo, são referidos como macroporos. O termo transporte preferencial será usado em referência ao rápido transporte de água e herbicidas através dos macroporos do solo.

De acordo com JARVIS et al. (1995), sob condições de campo, o transporte preferencial de herbicidas é muito comum. Estudos realizados por LARSSON & JARVIS (1999) e SCORZA JUNIOR et al. (2004), confirmaram que os herbicidas podem ser rapidamente transportados nos macroporos presentes na zona não-saturada do solo, aumentando o risco de contaminação de águas subterrâneas em solos onde essa forma de transporte seja mais expressiva.

#### **4.7.3.2 Escorrimento Superficial – “Runoff”**

A movimentação do herbicida ao longo da superfície do solo, juntamente com o escoamento da água de chuva ou até mesmo pelo vento, até a superfície das águas dos rios, lagos e terrenos de menor declividade, é denominado escoamento superficial ou “runoff”.

A concentração do herbicida e a distância que ele é transportado são influenciadas por fatores como a taxa de aplicação, propriedades físico-químicas do herbicida e do solo, o tempo entre a aplicação e as primeiras chuvas que levem à formação de enxurradas, quantidade de precipitação versus taxa de infiltração, a topografia do terreno e o tipo de cobertura vegetal (LEONARD, 1990). A deposição de herbicidas é o resultado final do transporte de massa superficial, a qual é influenciada pela velocidade da força carregadora (água ou vento) e o tamanho da partícula no qual o herbicida pode estar sorvido.

#### **4.7.3.3 Volatilização**

Este processo é responsável pela distribuição do herbicida das superfícies do solo, planta ou água para a atmosfera. Cada herbicida tem uma tendência a mudar da fase sólida para líquida e, desta para vapor, devido ao movimento das moléculas que o compõe. A tendência de uma molécula no estado líquido passar para o estado gasoso, ou seja, volatilizar é indicado por sua pressão de vapor (MONTGOMERY, 1997).

Quando um herbicida adentra no ambiente, sua entrada e transporte através da atmosfera vão depender de vários fatores tais como a pressão de vapor, a entalpia de vaporização da molécula, o coeficiente de partição entre a atmosfera e qualquer outra fase e o fluxo de massa de ar, o qual transportará qualquer herbicida disperso na fase atmosférica (TAYLOR & SPENCER, 1990).

#### 4.8. Contaminação de recursos hídricos

Sob o ponto de vista agrônômico, os benefícios proporcionados pelo uso de herbicidas em áreas de pastagens são inquestionáveis por estes garantirem alta eficiência no controle das plantas daninhas, em decorrência da ação rápida e dos efeitos prolongados produzidos por estes produtos químicos. Entretanto, preocupações por parte de órgãos governamentais, pesquisadores e sociedade civil têm sido constantes quanto ao seu uso devido à alta toxicidade de muitos herbicidas a mamíferos, incluindo os humanos, as aves, peixes e outros organismos não-alvos. Evidentemente, que entre os motivos de preocupação está o fato de que resíduos de muitos herbicidas foram encontrados tanto em águas superficiais (LAABS et al., 2002) como sub-superficiais (KOLPIN et al., 1998) em diferentes países.

A detecção de muitos herbicidas na água do lençol freático pode ser resultado de interação incompleta entre os herbicidas e a matéria orgânica/inorgânica do solo ou devido à formação de complexos solúveis com componentes da solução do solo, como a matéria orgânica dissolvida. Estes últimos têm sido objetos de vários estudos (SEOL & LEE, 2000; LI et al., 2003).

É evidente que o movimento descendente do herbicida é mais intenso quando o solo possui rachaduras, canais de minhocas ou de raízes ou descontinuidades que evidenciam o favorecimento do fluxo preferencial da solução do solo.

Conforme FLURY (1996), sob condições de fluxo preferencial, a água e solutos movem-se somente nos poros não estagnantes, o que favoreceria a rápida lixiviação do herbicida logo após sua aplicação.

O fluxo preferencial de água que possibilita o movimento rápido do herbicida ao longo do perfil do solo tem sido apontado como um processo significativo na mobilidade de herbicidas (FLURY et al., 1995; JARVIS, 1998). Sob condições de campo, esse fluxo deve ser considerado regra e não exceção (JARVIS et al., 1995).

A principal preocupação de poluição ambiental causada por herbicidas é, sem dúvida nenhuma, a contaminação do lençol freático. Essa preocupação é demonstrada, em parte, pela legislação estabelecida em alguns países nas duas últimas décadas.

No Brasil, embora o impacto ambiental dos pesticidas sobre as águas superficiais seja reconhecido há algumas décadas, os estudos da contaminação das águas sub-superficiais são

recentes e ainda muito incipientes. De acordo com GOMES (1997), essa carência de estudos da contaminação das águas subterrâneas é muito preocupante, devido não só à crescente demanda hídrica para o abastecimento urbano, industrial e para a ampliação de áreas agrícolas que necessitam ser irrigadas, mas também, ao fato desses aquíferos, quando comparados aos de superfície, possuírem menor atividade microbiana, uma das principais formas de degradação de pesticidas.

#### **4.9. Uso de Simuladores na Análise de Risco**

Em virtude do conhecimento científico acumulado nos últimos anos sobre a dinâmica dos herbicidas no ambiente, foi possível descrever matematicamente os diferentes processos, permitindo a sua simulação. Isso representa uma grande economia de tempo e recursos financeiros, tornando-se assim uma alternativa viável na avaliação do risco ambiental frente à grande diversidade de solo, clima e produtos atualmente existentes no mercado.

Modelos matemáticos têm sido desenvolvidos e testados para simular o destino e o comportamento de pesticidas no ambiente (LEISTRA et al., 1980; NICHOLLS et al., 1982; LARSBO & JARVIS, 2003). Nos últimos anos, os simuladores da lixiviação de pesticidas têm sido cada vez mais utilizados para amparar autoridades responsáveis pelo registro de pesticidas na União Européia (FOCUS Leaching Modeling Workgroup, 1995; FOCUS Surface Water Modeling Workgroup, 1997) e nos Estados Unidos (RUSSELL et al., 1994), com relação à tomada de decisão na aprovação e renovação dos registros.

WAGENET & RAO (1990), recomendam o uso dos simuladores como uma ferramenta poderosa para prever a mobilidade e persistência em solos de pesticidas já existentes, e principalmente, daqueles que atualmente estão em desenvolvimento.

A validação de simuladores da lixiviação de pesticidas tem sido considerada insatisfatória (VANCLOOSTER et al., 2000), especialmente quando são esperadas concentrações da ordem de 0,1% da dose aplicada. Apesar disso, vários trabalhos visando validar esses simuladores sob os mais diversos cenários são, facilmente, encontrados na literatura (LARSSON & JARVIS, 1999; DUST et al., 2000).

Devido à complexidade do movimento de herbicidas em solos, em virtude do envolvimento de muitos fatores, estes devem ser integrados na construção dos simuladores. De

acordo com MA et al. (2000), pode-se dizer que, até o momento, os simuladores de lixiviação têm apresentado um razoável sucesso, muito embora em algumas ocasiões superestimem e em outras subestimem os resultados obtidos em nível de campo. A razoável concordância entre resultados simulados e observados, acerca do movimento de herbicidas em solos, indica que os principais parâmetros envolvidos são realmente aqueles requeridos pelo modelo de simulação.

Como os simuladores da lixiviação representam uma simplificação da realidade, é evidente que os mesmos ainda precisam ser aperfeiçoados e validados para diversos cenários de solo, clima e práticas culturais (BOESTEN, 2000). JARVIS et al. (1995), colocam de forma clara a necessidade da calibração do simulador, de maneira a melhorar o seu desempenho e sua capacidade preditiva, quando da comparação dos resultados obtidos das simulações com os dados observados.

#### **4.10. Tipos de simuladores**

De uma forma geral, os simuladores de lixiviação de pesticidas podem ser divididos em duas grandes categorias: os simuladores de fluxo cromatográfico (CF), que são baseados na equação convecção-dispersão e os simuladores de fluxo preferencial, que dividem o solo em pelo menos dois domínios (microporos e macroporos) com taxas de fluxo diferentes. Conforme BOESTEN (2000) os simuladores de fluxo cromatográfico são mais simples e descrevem melhor a lixiviação em solos desestruturados (homogêneo) com fluxo uniforme de água e soluto, em que somente se considera o fluxo nos microporos.

Porém, em condições de campo, principalmente em solos argilosos bem estruturados ou com alta macroporosidade, os simuladores de fluxo preferencial têm apresentados melhores resultados, tendo em vista que os mesmos levam em consideração a existência de macroporosidade e a ocorrência de uma condição de não-equilíbrio, embora sejam mais complexos e possuam parâmetros de difícil determinação.

ADDISCOTT & WAGENET (1985) apresentaram um esquema hierárquico para classificação dos modelos matemáticos que simulam a lixiviação de pesticidas em solos. A primeira distinção neste esquema foi feita entre os modelos determinísticos e estocásticos (ou probabilísticos). Os modelos determinísticos são aqueles em que todas as variáveis do modelo

são também do tipo determinístico, isto é, são representadas por um único valor e, conseqüentemente, tem-se como resultado um único valor numérico. Nesse tipo de modelo, a partir de valores iniciais fornecidos pelo usuário, é permitido acompanhar sua completa evolução no tempo, determinada pela equação analítica que o representa.

Por outro lado, os modelos estocásticos ou probabilísticos possuem pelo menos uma de suas características operacionais dada por uma função de probabilidade. São consideravelmente mais complexos que os modelos determinísticos, pois descrevem processos aleatórios, tais como a distribuição espacial dos indivíduos. Neles, a evolução do estado atual de tempo pode ser representada por muitos estados futuros. Dessa forma, esses estados devem ser identificados para, posteriormente, serem apresentadas probabilidades de transição do estado atual para um estado futuro.

NIELSEN et al., (1986), após analisarem os vários aspectos da modelagem determinística do transporte de solutos na zona não-saturada do solo, concluíram que para se ter uma descrição efetiva dos fenômenos seria necessário integrar a idéia determinística com a idéia estocástica. JARVIS et al., (1995) concluíram que os modelos matemáticos de caráter probabilístico estão, de maneira geral, fundamentados em uma descrição mais complexa e próxima da realidade, pois a introdução de variáveis aleatórias possibilita a obtenção de resultados médios da concentração de herbicidas ao longo do perfil do solo.

Uma segunda distinção pode ser feita entre os modelos mecanísticos e funcionais (ou empíricos). Os modelos mecanísticos utilizam o entendimento científico atual mais complexo para incorporar as descrições dos principais processos que afetam a lixiviação dos herbicidas. Por outro lado, o modelo funcional (frequentemente chamado de empírico) descreve os fatores que afetam a lixiviação de uma maneira menos mecanística, ou seja, de maneira mais simplista, requerendo, assim um menor número de parâmetros para a realização das simulações. Uma clara distinção entre os modelos mecanísticos e funcionais pode ser difícil de ser feita no caso de modelos de simulação mais complexos, que usualmente são formados por vários submodelos, já que em um único modelo podem ocorrer submodelos mecanísticos e funcionais.

#### 4.11. Utilização de simuladores para a predição da lixiviação de pesticidas

KRZYSZOWSKA et al. (1994), avaliaram a persistência e a mobilidade dos herbicidas picloram e dicamba em um solo utilizado para pastagem, em Wyoming, através de estudos de colunas de solo, da adsorção - método “batch” e de simulações realizadas com modelo matemático LEACHP. Foram utilizadas quatro colunas de solo, com 52,5 cm de profundidade e 8 cm de diâmetro, sendo três saturadas e uma não-saturada. O solo para o preenchimento das colunas, contendo os horizontes: A, Bt e 2BtK1, foi coletado na Fazenda Experimental da Universidade de Wyoming, localizada a oeste de Laramie, na província de Albany EUA, de modo a reconstruir o perfil do solo de uma parcela significativa dos solos de pastagem de alta altitude usados principalmente para pasto, formação de forragem e habitat de animais selvagens. Após a saturação de forma ascendente, as colunas alcançaram fluxo permanente três dias após a aplicação diária de 60 mL de água. Inicialmente, 60 mL de água contendo concentrações variáveis dos herbicidas foram aplicados às diferentes colunas. As concentrações de 5,90 (47,9 mg L<sup>-1</sup>), 2,96 (24,0 mg L<sup>-1</sup>) e 0,82 (6,6 mg L<sup>-1</sup>) kg ha<sup>-1</sup> para o dicamba, e 1,85 (15,9 mg L<sup>-1</sup>), 0,97 (8,4 mg L<sup>-1</sup>) e 0,47 (4,0 mg L<sup>-1</sup>) kg ha<sup>-1</sup> para o picloram foram aplicadas às colunas separadas, respectivamente. Cada solução contendo brometo de potássio (Br adicionado a 137, 69, 34, e 38 mg L<sup>-1</sup> as colunas 1, 2, 3 e 4, respectivamente) como traçador foi ajustada para pH 6.0. Após o herbicida ter sido aplicado, 60 mL de água destilada foi aplicado diariamente em cada coluna por 28 dias. Uma coluna de solo adicional (não saturada) idêntica àquelas descritas acima foi mantida com conteúdo menor de água, por uma bomba de vácuo fixada no fundo da coluna. Uma taxa de aplicação intermediária (2,76 kg ha<sup>-1</sup> de dicamba e 1,0 kg ha<sup>-1</sup> de picloram) foi adicionada a essa coluna, na qual a taxa de fluxo de 60 mL d<sup>-1</sup> foi mantida durante todo o experimento.

Os resultados experimentais sugerem alto potencial de persistência para o picloram, assim como:

- A dissipação de herbicida dependeu da taxa de aplicação. Em taxas de aplicação baixa, os herbicidas foram degradados mais rapidamente do que em altas taxas;
- A adsorção de picloram foi reduzida com velocidade mais elevada da água nos poros. Nenhuma adsorção de dicamba foi evidente;

- A degradação de picloram variou com o conteúdo de água e o seu desaparecimento foi muito mais lento na coluna não – saturada;
- As taxas de degradação preditas obtidas do modelo de simulação, LEACHP, foram similares para o dicamba na taxa de aplicação intermediária, indiferente se as condições dominantes eram anaeróbicas ou aeróbicas;
- O uso bem sucedido do modelo LEACHP como ferramenta analítica de pesquisa ficou evidenciada, por meio das estimativas das taxas de desaparecimento do herbicida picloram, conforme os resultados da Tabela 4.1.

TABELA 4.1. Taxas constantes de degradação ( $\text{dia}^{-1}$ ) determinada a partir de dados experimentais e de simulações realizadas com o modelo LEACHP e a meia-vida ( $\text{DT}_{50}$ ), para o herbicida picloram.

<b>Picloram</b>				
	<b>Número da Coluna</b>			
<b>Taxas de Degradação</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Estudo de Coluna</b>	<b>0,039</b>	<b>0,044</b>	<b>0,061</b>	<b>0,024</b>
<b>Modelo LEACHP</b>	<b>0,030</b>	<b>0,036</b>	<b>0,053</b>	<b>0,008</b>
<b>Meia-Vida <math>\text{DT}_{50}</math> (dias)</b>	<b>23</b>	<b>19</b>	<b>13</b>	<b>87</b>

VINK et al. (1997), avaliaram a capacidade preditiva dos simuladores de lixiviação VARLEACH, LEACHP, MACRO, PESTLA e SIMULAT, com relação ao transporte de água, o traçador (brometo), aldicarbe e simazina. Um experimento de lixiviação de longo prazo (maior que 10 meses) foi conduzido com uma grande coluna de solo argiloso (lisímetro) e um simulador de chuva para estudar o transporte não-saturado do nematicida aldicarbe e do herbicida simazina. Os autores constataram que nenhum dos simuladores foi capaz de descrever a percolação da água e a lixiviação dos pesticidas em um grau inteiramente satisfatório. No entanto, durante todo o período do experimento, os simuladores SIMULAT e PESTLA foram os que geraram as simulações mais satisfatórias tanto para a percolação da água como para o brometo, utilizado como traçador.

Entretanto, para a predição do momento em que as concentrações máximas são encontradas na água dos drenos, os simuladores que consideram o transporte preferencial, tais como o SIMULAT e o MACRO, forneceram os melhores resultados para o brometo (traçador) assim como para os pesticidas estudados. Enfatiza-se que estas conclusões foram derivadas da interpretação dos dados de lixiviação, e não se aplica “a priori” à exatidão em que os simuladores podem aproximar a distribuição tempo-profundidade dos pesticidas no solo.

SCORZA JUNIOR et al. (2000) avaliaram os simuladores CALF e PESTLA (atualmente denominados VARLEACH e PEARL, respectivamente) para estimar a lixiviação de sulfona de aldicarbe em um Latossolo Vermelho-Amarelo, da região de Lavras, MG, através da comparação com a lixiviação observada em dezoito colunas de solo, não desestruturado, de 45 cm de profundidade e 9 cm de diâmetro, instalada nas entrelinhas da cultura de café. Como a instalação do experimento deu-se em uma época de pouca ou quase nenhuma chuva (experimento instalado em 16 de abril de 1996), foram realizadas simulações de chuva, com recipientes de plástico cilíndricos contendo furos na sua parte inferior, para a saída de pequenas gotas de água. Esses recipientes de plástico foram encaixados na parte superior das colunas. Na superfície do solo, em cada coluna, colocou-se um pedaço circular de fibra sintética, para garantir uma distribuição homogênea da água. Em 4/6/96, foram aplicados 50 mm de água em cada coluna de solo, e nos dias 12/6; 19/6; 26/6; 3/7; 5/7; 10/7 e 12/7/96, apenas 25 mm. Durante todo o período experimental, ocorreu somente uma precipitação de 16,4 mm. Os dois simuladores utilizados diferem-se principalmente com relação à abordagem matemática do fluxo de água no solo e do transporte de pesticidas. Para descrever o fluxo de água no solo, o simulador CALF utiliza o conceito de capacitância, enquanto o simulador PESTLA utiliza a equação de Richards. Já com relação ao transporte de pesticidas o CALF considera apenas o transporte convectivo, enquanto o PESTLA utiliza a equação de convecção-dispersão. Aos 44 dias após a aplicação do inseticida e com uma lâmina de água acumulada de 241,4 mm, a quantidade média de sulfona de aldicarbe remanescente nas colunas de solo foi equivalente a 17,92% ( $\pm 5,88$ ) da dose aplicada (100 mg de sulfona de aldicarbe, diluídas em 5 mL de acetona), enquanto os simuladores CALF e PESTLA estimaram 20,52% e 37,82%, respectivamente. O simulador CALF gerou melhores estimativas da quantidade média de sulfona de aldicarbe no perfil do solo, nas diferentes datas de amostragem, quando comparado ao simulador PESTLA. Enquanto que o simulador PESTLA

gerou melhores estimativas da distribuição do inseticida ao longo do perfil do solo, nas diferentes datas de amostragem quando comparado ao simulador CALF. De maneira geral, o simulador PESTLA é indicado para a predição da lixiviação de sulfona de aldicarbe nas condições de solo e clima estudadas.

BUSINELLI et al. (2000), utilizaram o simulador VARLEACH para avaliar o perigo potencial de poluição das águas subterrâneas por seis herbicidas (alachor, atrazina, cyanazina, linuron, simazina e terbuthylazina) quando estes foram usados para proteger culturas irrigadas de milho e não irrigadas de sorgo no Vale Po, uma das principais áreas agrícolas da Itália. Dois cenários extremos foram considerados: o pior caso real onde um solo arenoso foi usado e o melhor caso real utilizando o solo franco argiloso. As simulações geradas pelo VARLEACH utilizadas para avaliar o potencial de lixiviação dos seis herbicidas às águas subterrâneas nos diferentes cenários revelaram que os herbicidas cyanazina, linuron e terbuthylazina poderiam ser usados, seguramente, em solo argiloso em cultura não irrigada de sorgo e em cultura irrigada de milho, enquanto os herbicidas alachor, atrazina e simazina poderiam ser usados, seguramente, somente em cultura não irrigada em solo franco-argiloso. Além disso, os autores sugeriram que sempre fosse evitada a aplicação dos herbicidas testados em solos arenosos, exceto o uso de linuron em uma cultura não – irrigada. O fato de o simulador VARLEACH ter mostrado que entre os herbicidas utilizados alguns apresentaram mobilidade elevada no perfil dos solos arenosos e dos solos argilosos irrigados (atrazina e terbuthylazina) ou somente em solos arenosos (cyanazina e terbuthylazina), também estavam presentes nas lagoas monitoradas na planície do Vale Pó. O que vem corroborar com os resultados obtidos através das simulações e, desta forma, sugerir que as Autoridades Responsáveis passassem a utilizar os resultados das simulações obtidas do simulador VARLEACH para controlar o uso indiscriminado de herbicidas em uma das áreas agricultáveis mais importantes da Itália.

CERDEIRA et al. (2002) avaliaram a qualidade da água potável, proveniente de mananciais subterrâneos, que abastecem a região de Ribeirão Preto, advindos do aquífero Guarani, o maior e mais importante lençol de água subterrânea de toda a região centro-sul do país, com respeito à existência de resíduos do herbicida picloram, através da análise cromatográfica e de simulações realizadas com o simulador CMLS-94 (“Chemical Movement in Layered Soils”). Os objetivos do estudo foram fundamentados no fato que na microbacia do Córrego do Espriado, localizado nessa região, encontra-se um dos pontos de recarga do

aquífero Guarani, por onde a água se infiltra para camadas mais profundas do solo e, por ser esta região um importante pólo produtor de cana-de-açúcar, cultivado em solo arenoso. Evidentemente que diante do predomínio da monocultura intensiva de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.), é cada vez maior a quantidade de herbicidas aplicados para controlar a crescente invasão das plantas daninhas na área da cultura. Aliado a esses fatos tem-se ainda a presença de solo arenoso, o que, sem dúvida, nenhuma aumenta em muito a vulnerabilidade das águas subterrâneas de serem contaminadas, em virtude dos produtos aplicados na superfície do solo. Entre os produtos aplicados na cultura da cana-de-açúcar está o herbicida picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-2-piridinacarboxílico), com relatos da presença de resíduos do mesmo em água. Após levantamento inicial de uso de herbicidas na área, identificou-se que o herbicida picloram, 2,4-D/Picloram (26,7 g L<sup>-1</sup> de ingrediente ativo), classe toxicológica I, foi aplicado comercialmente na microbacia, em aproximadamente 80%, área de cana-de-açúcar na dose de 0,1 kg ha<sup>-1</sup> de ingrediente ativo a partir de 1995, em pré-emergência.

Para prevenir problemas de contaminação de água com defensivos, os países da Comunidade Européia aceitam 0,1 µg L<sup>-1</sup> a concentração máxima admissível (MAC) de um composto individual na água potável sem, no entanto, ultrapassar 0,5 µg L<sup>-1</sup> quando se considera a soma de todos. Em outros países com Estados Unidos e Canadá limites semelhantes são adotados. No Brasil, a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (2005), estabelece os limites máximos de contaminantes em águas dependendo de seu destino. Dentre estes, estão alguns pesticidas organoclorados, organofosforados e carbamatos. A Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, do Ministério da Saúde (Padrão e Potabilidade de Água Destinada ao Abastecimento de Populações Humanas) (Ministério da Saúde, 2004) estabelece Valores Máximos Permitidos (VMP) somente para 22 ingredientes ativos de pesticidas em águas destinadas ao consumo humano. No entanto, estas legislações não contemplam a maioria dos pesticidas em uso atualmente, como por exemplo, aos inseticidas piretróides e a maioria dos herbicidas (DORES & De-LAMONICA-FREIRE, 2001). Portanto, no Brasil não há limite estabelecido para contaminação de recursos hídricos (subterrâneos, superficiais e destinados ao consumo humano) com resíduos do herbicida picloram.

Os autores preocupados com os possíveis impactos ambientais que o referido herbicida poderia ocasionar a água da microbacia que serve de ponto de recarga para o Aquífero Guarani, coletaram amostras em água superficial no final do Córrego do Espriado, onde o mesmo começa a se transformar em uma lagoa natural na microbacia, durante os anos agrícolas de 1996 a 1999 e de um poço artesiano localizado na área, no ano 2001. Como o objetivo era fazer uma avaliação de risco ambiental na área do Córrego do Espriado as amostras coletadas foram analisadas por cromatografia gasosa com captura de elétrons, para avaliar o nível de resíduos de herbicida picloram que as mesmas continham. O método analítico utilizado em cromatografia gasosa permitiu correlação de 98% entre a área dos picos e a concentração existente, indicando que foi altamente eficiente, não tendo sido encontrado resíduo de picloram em água, nos anos de 1996 a 2001. A avaliação de risco ambiental pelo uso de picloram na área do Córrego do Espriado também pode ser avaliada utilizando-se técnicas de simulação. Neste sentido, o simulador CMLS-84- “Chemical Movement in Layered Soils”, possibilita a avaliação de potencial, lixiviação e persistência de defensivos em solo. O simulador disponibiliza valores de profundidade e concentração do defensivo aplicado, fornecendo a opção de saída gráfica para o acompanhamento de profundidades máximas alcançadas e as respectivas concentrações presentes no perfil do solo, ao longo do tempo simulado. As simulações realizadas em três tipos de solo *Latossolo Roxo (LR-Col)*, *Latossolo Vermelho-Escuro (LE-Col)*, *Areia Quartzosa Amarela (AQ-Ama)*, *Areia Quartzosa Cinza (AQ-Cin)* e *Areia Quartzosa Rosa (AR-Ros)*, tiveram o objetivo de avaliar a tendência de contaminação das águas subterrâneas na área de afloramento do Aquífero Guarani, Córrego do Espriado, pelo produto. Com os resultados das simulações os autores notaram grande mobilidade inicial no perfil vertical do solo, atingindo profundidades de 3,0 m na metade do primeiro ano de aplicação do produto para todos os solos da área. Nos solos arenosos quartzosos cinza o produto atingiu as maiores profundidades. Ao final do terceiro ano, o herbicida picloram atingiu nesses solos profundidades que poderiam comprometer lençóis subterrâneos em níveis de profundidades de 0 a 5 m, caso ainda houvesse resíduos nos solos, o que não foi o caso.

O primeiro estudo com o simulador MACRO, no Brasil, foi realizado por CASTRO (2005), com o objetivo de avaliar a eficiência do simulador em descrever a lixiviação do inseticida thiamethoxam nas classes de solo Latossolo Vermelho Acriférico típico ( $LV_{wf}$ ) e

Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA<sub>d</sub>), tendo como base os resultados de lixiviação desse inseticida observados em macrolisímetros de 1,0 m de diâmetro e 0,45 m, 0,90 m e 1,80 m de profundidade, sob condições de campo, no período de novembro de 2002 a abril de 2004. A bateria de lisímetros foi instalada no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, MG. A calibração do simulador revelou-se necessária e ocorreu inicialmente para a simulação da percolação da água, ajustando-se principalmente os parâmetros relacionados à condutividade hidráulica dos solos. Posteriormente, conduziu-se a simulação do transporte do thiamethoxam, sendo neste caso, necessário ajustar os parâmetros associados à sorção e à degradação do inseticida nos solos. Com esses ajustes o autor constatou que os fluxos de água observados e simulados mostraram-se bastante semelhantes durante todo período experimental. O mesmo pode-se dizer a respeito dos resultados obtidos da simulação da lixiviação do inseticida nos solos, pois observou-se uma boa reprodução do instante do aparecimento dos resíduos e suas concentrações no eluado com o transcorrer do tempo. O simulador MACRO foi capaz de reproduzir satisfatoriamente o fluxo da água e o transporte do thiamethoxam, pois gerou bons ajustes aos resultados observados em lisímetros com os solos LV<sub>wf</sub> e PVA<sub>d</sub>. Os resultados encontrados evidenciaram alto potencial de utilização do simulador MACRO como uma ferramenta para a avaliação dos riscos de contaminação de águas subterrâneas com resíduos, em condições práticas de aplicação desse inseticida nos solos estudados.

#### **4.12. Risco ambiental**

O sucesso da produção pecuária brasileira está estreitamente relacionado com a manutenção adequada das pastagens. Pastagens degradadas pela presença de plantas daninhas constituem-se, atualmente, em um dos maiores problemas desse setor, reduzindo a produtividade e a qualidade da forrageira.

O controle das plantas daninhas em pastagens é feito, normalmente, de três formas: roçada manual, roçada mecânica e “roçada química”. A primeira é viável em pequenas áreas. A segunda é viável quando o nível de infestação não é muito alto. A química torna-se a única viável economicamente em grandes áreas ou quando a infestação atinge níveis críticos.

Sob o ponto de vista agrônomo, o uso de herbicidas em pastagens traz benefícios imediatos, tais como: alta eficiência de controle das plantas daninhas, ação rápida e efeitos prolongados. Sob a ótica ambiental, deve-se conhecer o comportamento do herbicida no solo, de modo a prevenir possível contaminação ambiental da fauna – flora – solo – água e do ar. FOLONI (2001) cita que de acordo com a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação, FAO, a avaliação de risco ambiental deve seguir as análises ecológicas, econômicas, sociais e ambientais propriamente ditas, conforme esquema apresentado na Figura 4.6.

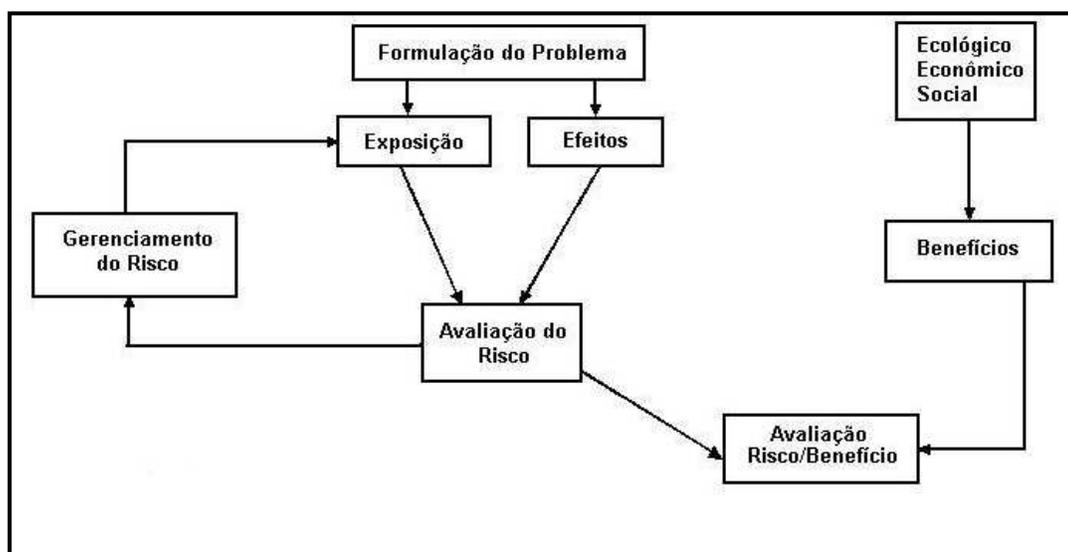


FIGURA 4.6. Avaliação do risco e as análises de risco/benefício como parte de desenvolvimento dos produtos fitossanitários e dos processos de registros.

FONTE: FAO, citado por Foloni (2001)

Sem a avaliação de risco, aumenta-se a tendência de ocorrência de impacto ambiental negativo e, conseqüentemente, a necessidade de gastos com medidas corretivas. Ressalta-se, que em nosso contexto, o impacto ambiental deve ser entendido por qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, resultante de qualquer atividade humana que, de forma direta ou indiretamente, afetam a saúde, a segurança e o bem estar da população, as atividades sociais e econômicas, a biota, as condições do meio ambiente bem como a quantidade de recursos naturais. Deste modo, a avaliação de risco é fundamental como

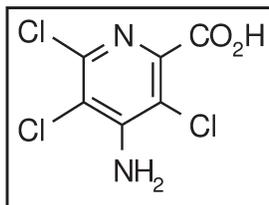
medida preventiva à identificação de tendências futuras do comportamento, transporte e retenção de herbicidas no ambiente.

### 4.13. Herbicida Picloram

#### 4.13.1. Propriedades Físicas, Químicas e Formulações de Picloram

O herbicida Picloram foi descoberto em 1960 e relatado pela primeira vez em 1963. No Brasil foi introduzindo no mercado pela Dow Chemical Company como TORDON 101 em 1963, TORDON 22K em 1964, TORDON K em 1972, TORDON RTU em 1979, e como ACCESS em 1982. A patente americana, número 3.285.925, foi concedido a Dow Chemical Company em 1966 (WSSA, 2002).

O picloram (4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pyridyloxyacetic acid) é um herbicida de propriedades auxínicas usado extensivamente no controle de plantas invasoras de folhas largas em pastagens e em campos de culturas tolerantes a sua ação. Em estado puro é um pó branco de odor clorinado com peso molecular de  $241,46 \text{ g mol}^{-1}$ . Ele se decompõe antes do ponto de fusão à temperatura de  $215 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tem pressão de vapor de  $6,16 \cdot 10^{-7} \text{ mm de Hg}$  a  $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1,07 \cdot 10^{-6} \text{ mm de Hg}$  a  $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , constante de ionização ácido  $\text{pK}_a$  2,3 a  $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (ácido fraco) e coeficiente de partição octanol-água  $\text{Kow}$  de 1,4 a  $\text{pH } 7$  e 83,2 a  $\text{pH } 1$ . Picloram varia em solubilidade de acordo com o solvente usado; assim, a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a solubilidade em água é de  $4,3 \cdot 10^2 \text{ ppm}$ , em etanol  $1,05 \cdot 10^4 \text{ ppm}$  e em acetona  $1,98 \cdot 10^4$  (WSSA, 2007). Sua fórmula molecular (ácido) é dada por  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$  e sua fórmula estrutural é a seguinte:



FONTE: WSSA (2007)

#### **4.13.2. Degradação de Picloram no Solo**

A degradação de picloram em solos é um processo altamente complexo devido à interferência de fatores ambientais, edáficos, químicos e microbiológicos; esses fatores agem geralmente juntos, podendo, porém, predominar um sobre o outro.

YOSHIDA & CASTRO (1975) verificaram que a degradação microbiana foi o agente de maior importância na decomposição de picloram nos solos por eles estudados.

De acordo com MOFFAT (1968), as causas primárias do desaparecimento de picloram no solo são lixiviação e degradação microbiana. A natureza da população microbiana do solo teve grande influência na decomposição de picloram, porém, ele não é uma boa fonte de energia para os microrganismos. Sua decomposição é um processo incidental durante a destruição da matéria orgânica do solo. A decomposição de picloram aumenta com o aumento de matéria orgânica e de temperatura (YOUNGSON et al., 1967).

Aparentemente temperatura e umidade são mais importantes na decomposição de picloram em condições de campo do que o nível de matéria orgânica, a não ser que suficiente matéria orgânica para a decomposição incidental esteja presente (HAMAKER et al., 1967).

Outro meio importante de degradação de picloram é fotodecomposição, e inúmeros estudos têm sido feitos para se saber a forma como a luz degrada picloram.

HALL et al., (1968) observaram que o picloram é fotodecomposto em solução aquosa por fotólise direta, enquanto que MOSIER & GUENZI (1973) demonstraram que irradiação de solução aquosa de sal sódico de picloram com luz resultou em 99% de degradação em 72 horas. Picloram foi mais degradado pela luz ultravioleta que pela luz visível.

#### **4.13.3. Lixiviação de Picloram**

Picloram é considerado um herbicida altamente móvel em solos; no entanto, segundo HELLING (1971), ele é consideravelmente menos móvel que dicamba, amibem, TCA e dolapon, e está na faixa de mobilidade de Fenac, sendo um pouco mais móvel que MCPA, 2,4-D e amitrole.

Conclui-se, erroneamente, que o picloram é facilmente lixiviado devido a sua mobilidade, porém, o sistema solo é altamente complexo, e uma gama enorme de fatores

dificulta a sua mobilidade. Por exemplo, pode-se citar a presença de matéria orgânica, óxidos e óxi-hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, fatores ambientais, etc., fazendo crer que a lixiviação de picloram não ocorra tão rapidamente quanto se poderia supor.

HUNTER & STOBBE (1972) verificaram que sob condições de baixa precipitação, o herbicida não foi facilmente translocado, porém, sob condições de alta precipitação o mesmo foi rapidamente levado até a profundidade de 30 - 60 centímetros em um solo argiloso com pH próximo à neutralidade e CTC em torno de  $55 \text{ meq (100 g)}^{-1}$ .

MacDONALD et al. (1976), trabalhando com um solo canadense de textura grosseira, baixo conteúdo de matéria orgânica e que recebeu o dobro da precipitação normal por irrigação, verificaram que picloram aplicado à taxa de  $2,24 \text{ kg ha}^{-1}$  foi retido dentro da zona de enraizamento e isto porque quando a vegetação sobreviveu, a absorção de água pelas plantas decresceu a penetração de água e picloram dentro do solo.

Os mesmos autores concluíram que os fatores de retardamento, calculados em coluna de solo indicam que a matéria orgânica reduz grandemente a concentração de picloram na solução do solo e diminui o seu movimento; esse fator mede a extensão da adsorção que ocorre sob condições de fluxo da coluna; da mesma forma, os coeficientes de distribuição de picloram e 2,4-D foram positivamente correlacionados com a matéria orgânica do solo e em menor extensão com o pH e não estavam correlacionados com o teor de argila.

HUNTER & STOBBE (1972) concluíram que houve uma tendência maior a lixiviação quando a taxa de picloram foi aumentada, e, sob a forma de sal potássico, picloram lixiviou mais rapidamente que como o sal de Triisopropanolamina.

A mobilidade do picloram foi significativamente influenciada pela velocidade média de deslocamento da água nos poros e pelo tamanho dos agregados do solo e essa mobilidade esteve diretamente associada com a adsorção do herbicida no solo (DAVIDSON & CHANG, 1972).

PING et al., (1975), estudando a lixiviação de picloram em colunas, usando quatro solos, um dos quais era um oxissol, verificaram que a lixiviação no oxissol era menor que nos solos não oxídicos e que isto era devido à alta permeabilidade, pois o alto fluxo de água não permitia uma boa difusão do picloram previamente aplicado, dos microporos para a solução que percolava.

#### 4.13.4. Persistência de Picloram no Solo

A persistência de picloram em solos varia de meses a anos, dependendo das propriedades químicas, físicas e mineralógicas dos solos, das condições climáticas predominantes e de outros fatores que serão mencionados a seguir.

MOFFAT (1968) verificou que a precipitação, taxa de aplicação e tipo de solo tem um importante efeito na persistência de picloram no solo, e que a cobertura vegetal é importante como agente interceptador no momento da aplicação.

BAUR et al. (1972) estudaram a migração de picloram em dois solos do Texas e verificaram que, trinta dias após a aplicação de  $1,12 \text{ kg ha}^{-1}$ , foram recuperados 93 ppb nos primeiros 15 centímetros do solo, enquanto que de 46 a 122 centímetros de profundidade os resíduos recuperados foram menores que 5 ppb. Seis meses após a aplicação só foram recuperados resíduos entre 5 e 10 ppb de picloram, abaixo de 183 cm de profundidade. Um ano após a aplicação, menos de 5 ppb foram encontrados a 244 cm de profundidade.

RAGAB (1975) estudou a persistência de picloram em solo do Canadá após aplicação de  $4,48 \text{ kg ha}^{-1}$  do herbicida como sal potássico, com posterior incorporação de 15 cm de profundidade, e observou que 145 dias após a aplicação o desaparecimento foi gradual, chegando a 0,02 ppm com 843 dias e relatou que culturas sensíveis a picloram, como por exemplo, alfafa e girassol, só poderiam ser plantados com segurança, nesse solo, 5 anos após a aplicação de picloram.

GORING et al. (1965) observaram que a perda de picloram foi de 58 a 96% no primeiro ano e de 78 a 100% no segundo ano, após aplicação, em vários solos dos Estados Unidos.

Em condições tropicais, o comportamento de picloram no solo é bastante distinto; assim, BOVEY et al. (1968) observaram que seis meses após a aplicação de picloram em solos sob condições tropicais, mesmo a altas doses como  $6,72 \text{ kg ha}^{-1}$ , o crescimento de culturas sensíveis não foi afetado e concluiu que as altas doses de herbicidas usadas para o controle de vegetação em áreas tropicais e subtropicais desaparecem rapidamente do solo.

#### 4.13.5. Adsorção de Picloram

A adsorção do picloram em solos é um fenômeno bastante discutido, porém, sem uma conclusão definitiva a respeito da mesma, pois esta é variável de acordo com o tipo de solo (composição química, física, mineralógica, estado de imperismo, entre outras).

Conforme BIGGAR et al. (1973) a isoterma de adsorção para picloram pode ser descrita pela Equação de Adsorção de FREUNDLICH, com a porcentagem de adsorção decrescendo com o aumento da concentração.

Os mesmos autores comentam ainda que, a adsorção decresce com o aumento da temperatura o que demonstra um enfraquecimento entre as forças atrativas do herbicida e o adsorvente, porém, o mecanismo de adsorção não é mudado quando a temperatura é mudada; essa natureza isotérmica da adsorção demonstra que esse processo é energeticamente estável.

A adsorção aumenta com o aumento do conteúdo de matéria orgânica, contudo, não correlaciona bem com o conteúdo de argila dos solos (WSSA, 2007).

De acordo com FARMER & AOCHI (1974), interação de troca de íons não é considerada um fator importante no caso da adsorção de picloram.

GROVER (1971) observou que num solo argiloso não houve adsorção a pH alto (pH 8,0), entretanto, à medida que o pH foi sendo abaixado, a porcentagem de adsorção aumentou, e isso foi devido ao aumento de moléculas não dissociadas com o decréscimo do pH, uma vez que o  $pK_a$  do picloram se situa em torno de 4,0. Para pH dos solos maiores que 6,2; a maior parte do picloram existiria como uma espécie iônica não protonada, e pH superiores teriam, assim, pouco efeito na quantidade do picloram adsorvida, no entanto, outros fatores podem interferir, como por exemplo, conteúdo de matéria orgânica (MO), argila, etc.

DAVIDSON & CHANG (1972) observaram que o tamanho dos agregados influía na adsorção. Quando o tamanho dos agregados diminuiu de 2,0 para 0,42 mm, aumentou a quantidade de picloram adsorvido, isso porque os agregados menores ofereciam maior área de superfície para adsorção de picloram durante o seu deslocamento no solo.

Os mesmos autores defendiam a idéia de um processo de dois estágios para a lixiviação de picloram. Em solos estruturados mais água percola através das grandes fissuras e poros. Imediatamente após a aplicação, somente o picloram na vizinhança dessas grandes rachaduras e poros está sujeito à migração em água. Esta é a razão pela qual picloram pode

estar mais sujeito à lixiviação imediatamente após a aplicação, se uma forte chuva cair. À medida que o tempo passa, picloram migra para as pequenas fissuras e poros dos agregados do solo e longe dos maiores canais. Assim, a tendência para a lixiviação diminui com o tempo. Este fenômeno é um mecanismo para explicar observações e dados de campo que mostram que, geralmente, o picloram permanece na camada superior do solo, ou seja, a 30 cm de profundidade.

Corroborando com as informações acima, pode-se afirmar que o picloram é altamente lixiável em algumas situações, embora a maioria dos resíduos de picloram encontre-se na parte superior, a 61 cm do perfil do solo. A lixiviação potencial é maior em solos arenosos de baixa MO, e é afetada por outros fatores ambientais e do solo, bem como pela taxa de aplicação (WSSA, 2007).

PING et al. (1975), em um estudo de lixiviação de picloram a 1% em coluna de solo, usando quatro solos, observaram que em um oxissol, a recuperação de picloram foi difícil, devido à alta permeabilidade, pois o alto fluxo não permitia uma boa difusão do picloram dos poros intra-agregados para a solução que percolava. Após bastante lixiviação, houve dispersão de algum material, apesar dos agregados permanecerem intatos; dessa forma o fluxo diminuiu em, aproximadamente, 5 vezes, aumentando, desse modo, a recuperação do picloram pelo provável aumento da difusão.

Pelos relatos, pode-se ver que a problemática da adsorção de picloram é ainda bastante conflitante, necessitando de muitos estudos principalmente em solos tropicais onde o comportamento é distinto daqueles observados em solos de zonas temperadas.

#### **4.14. Simulador MACRO 5.1**

Pesquisas sobre o destino de herbicidas realizadas em campo demandam muito tempo e recursos financeiros, aliada ao fato de serem específicas para os locais onde foram realizadas. Outro ponto a ser mencionado é que atualmente, no mercado consumidor, existe um grande número de ingredientes ativos que precisariam ser avaliados, o que financeiramente torna-se inviável, tendo em vista o grande número de experimentos necessários para testar a enormidade das prováveis combinações de tipos de solo, condições climáticas e ingredientes ativos disponíveis.

Diante desse contexto, uma estratégia que tem sido desenvolvida nos últimos anos é a utilização de simuladores como uma ferramenta para prever a lixiviação de herbicidas e, conseqüentemente, a possível contaminação do lençol freático. Embora a utilização desses simuladores constitua uma opção atrativa no que se refere à economia de recursos financeiros e de tempo, no Brasil essa alternativa ainda não é possível de ser implantada, devido à falta de um banco com dados experimentais confiáveis que pudessem fornecer os parâmetros necessários para validação dos simuladores existentes atualmente, assim como, para os que futuramente serão desenvolvidos. Aliado a esse fato, faz-se necessário sensibilizar as autoridades dos órgãos governamentais responsáveis pelo registro e re-registro de herbicidas, da importância da utilização dos simuladores como uma poderosa ferramenta para predição da lixiviação de herbicidas e, conseqüentemente, a possível contaminação do lençol freático.

Um grande número de simuladores da lixiviação de pesticidas em solos foi proposto nas duas últimas décadas e, em virtude desta variedade, os simuladores podem ser classificados como determinísticos, estocásticos, mecanísticos e empíricos (ou funcionais). Entre os simuladores mais utilizados estão: PEARL (LEISTRA et al., 2002), PRZM2 (TREVISAN et al., 2000a), VARLEACH (TREVISAN et al., 2000b), GLEAMS (REKOLAINEN et al., 2000), MACRO (LARSBO & JARVIS, 2003), SIMULAT (ADEN & DIEKKRÜGER, 2000), CRACKP (ARMSTRONG et al., 2000) e o LEACHP (DUST et al., 2000). Estes simuladores diferem em seus conceitos básicos para o cálculo do fluxo da água (capacitância versus equação de Richards), do transporte do produto (convecção versus convecção-dispersão) e do comportamento de sorção do pesticida no solo (coeficiente de distribuição linear versus isoterma de Freundlich:  $K_D$  constante versus  $K_D$  variável), sendo que todos consideram a degradação como sendo de cinética de primeira ordem.

Os simuladores podem ser divididos também entre aqueles que consideram o transporte cromatográfico e aqueles que consideram o transporte preferencial. Este último refere-se ao rápido transporte de pesticida através dos macroporos existentes na região não-saturada do solo. Evidentemente que, com isso, o pesticida que percola juntamente com a água nos macroporos não tem tempo suficiente para se equilibrar com a concentração nos colóides do solo ou mesmo nos microporos, o que poderia reduzir a quantidade de pesticida lixiviado para as camadas mais profundas do solo, quando da ocorrência de chuvas imediatamente após a aplicação do herbicida no solo.

Conforme SCORZA JÚNIOR et al. (2004), estudos recentes sobre o fluxo preferencial de água e pesticidas nos macroporos têm proporcionado um melhor entendimento a respeito deste complexo processo, cuja extensão é influenciada, diretamente, pelo teor inicial de água no solo, pela intensidade de precipitação, assim como, pela época e método de aplicação do pesticida. Este acúmulo de conhecimento foi, sem dúvida nenhuma, o grande responsável pelo desenvolvimento de simuladores que levam em consideração os processos de transporte preferencial de herbicidas.

Entre os simuladores que consideram o processo de transporte preferencial de pesticida, um deles é o MACRO (LARSBO & JARVIS, 2003), o qual vem sendo amplamente empregado em testes de campo e tem se mostrado bastante promissor. Ele é um dos quatro simuladores recomendados para os procedimentos de registro de pesticidas na União Européia (Forum for the Coordination of Pesticide fate Models and Their Use – FOCUS, 1995).

Diversos autores e entre eles LARSBO & JARVIS (2003) já testaram este simulador, comparando-o com dados obtidos em laboratório e campo para condições de clima temperado.

O MACRO é um simulador mecânico, unidimensional, que considera o fluxo transiente de água, calor e soluto em um perfil de solo subdividido em camadas. O simulador divide a porosidade total do solo em duas regiões de fluxo distintas, isto é, macroporos e microporos, cada qual com um valor característico de saturação e condutividade hidráulica, o que propicia, em solos bem estruturados, uma melhor avaliação quantitativa do impacto do transporte preferencial de soluto.

Em geral, uma das desvantagens dos simuladores de transporte preferencial é, exatamente, o grande número de parâmetros de entrada requeridos, assim como, a dificuldade em determiná-los experimentalmente. Outro aspecto importante que merece ser ressaltado, é que a seleção dos parâmetros de entrada do modelo MACRO requer um bom conhecimento sobre Física de Solos e deve ser usado por usuários experientes e a calibração, deve ser incluída quando necessária. Por outro lado, esse modelo possui uma interface gráfica de fácil entendimento pelo usuário.

## 5. MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1.1. Descrição do Simulador

Foi utilizada a versão 5.1 do simulador MACRO, cuja descrição teórica completa foi dada por LARSBO & JARVIS, 2003. Aqui, descrevemos o simulador resumidamente, focalizando a nossa atenção nos aspectos mais relevantes para o presente estudo, sendo que, para um maior detalhamento o trabalho original dos autores deverá ser consultado.

O MACRO é um simulador determinístico (mecânico), unidimensional, planejado para simular o fluxo de água, o fluxo de calor e os processos de transformação e transporte de herbicidas no sistema solo-planta. Como variáveis climáticas, este simulador requer os seguintes dados meteorológicos: intensidade de chuva ( $\text{mm h}^{-1}$ ), temperaturas diárias máximas e mínimas do ar ( $^{\circ}\text{C}$ ), velocidade diária do vento ( $\text{m s}^{-1}$ ), pressão de vapor diária (KPa) e radiação global diária ( $\text{W m}^{-2}$ ). Com os valores das variáveis de entrada temperaturas diárias máximas e mínimas do ar, velocidade diária do vento, pressão de vapor diária e radiação global diária são usadas no cálculo da evapotranspiração potencial pelo método de Penman-Monteith (MONTEITH, 1965). O perfil do solo é dividido em compartimentos para os quais diferentes valores para os 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 segundo domínio – macroporos, por uma pequena capacidade de armazenamento e grande capacidade de fluxo.

Os dois domínios de fluxo são caracterizados por valores próprios do conteúdo de água e condutividade hidráulica, sendo que o limite entre eles é definido por um potencial mátrico da água do solo próximo à saturação. É este limite que determina o momento em que os macroporos começam a funcionar. A equação de Richards é usada para calcular o fluxo de água nos microporos, enquanto nos macroporos o fluxo de água é governado apenas pela gravidade. O transporte de herbicidas nos microporos é caracterizado pelo modelo do tipo convectivo-dispersivo, enquanto nos macroporos, apenas pelo fluxo convectivo, pressupondo-

se ainda que os herbicidas obedecem a uma cinética de primeira ordem para a degradação e uma sorção instantânea e reversível.

Um balanço hídrico completo é considerado no simulador, incluindo tratamentos de precipitação (chuva, irrigação, neve), perdas para os sistemas de drenos primários e secundários, evapotranspiração e absorção radicular de água. Com relação ao transporte e a transformação do soluto, o simulador inclui a descrição de processos de interceptação pela parte aérea das plantas e lavagem, transporte convectivo-dispersivo de soluto, sorção instantânea e cinética de adsorção, degradação de primeira ordem controlada pelas condições de umidade e temperatura do solo e absorção pela planta.

O fluxo vertical de água e o transporte de soluto são, primeiramente, calculados nos microporos do solo. Valores reais de armazenamento de água nos microporos e sua capacidade máxima de armazenamento são usados para determinar o excesso da quantidade de água que migra para os macroporos. Os fluxos de água originados nos macroporos são então calculados e as concentrações do soluto nos dois domínios de fluxo são deduzidas para fechar o balanço de massa do soluto. A troca de massa entre os domínios é calculada com expressões aproximadas de primeira ordem, levando em consideração o gradiente de concentração.

São permitidos até 200 compartimentos numéricos nas simulações, o que garante um elevado grau de precisão numérica, pois o aumento dos compartimentos numéricos acarreta um menor erro de difusão numérica. A versão 5.1 do MACRO pode ser usada para simular o transporte de traçadores não-reativos como o brometo, o tritium e de pesticidas, incluindo um metabólito deste. Outro aspecto importante desta versão é que está acoplado o pacote de modelagem inversa, denominada calibração automática SUFI, ao simulador, que se destina à obtenção de parâmetros de difícil medição e/ou calibração manual.

A seguir encontram-se as descrições dos processos mais relevantes considerados neste estudo, excluindo-se, portanto, aqueles relacionados à presença de drenos e preparo do solo.

O movimento vertical de água nos microporos é calculado pela equação de Richards, considerando-se o escoamento unidimensional não-saturado e a coordenada vertical orientada positivamente para cima:

$$\frac{\partial \theta_{mi}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ K_{mi}(\theta) \left( \frac{\partial h_{mi}}{\partial z} + 1 \right) \right] - \Sigma U_i \quad (12)$$

em que  $\theta_{mi}$  é a umidade volumétrica no microporo ( $L^3 L^{-3}$ )<sup>4</sup>,  $\psi = h_{mi}$  é o potencial mátrico nos microporos (L),  $K_{mi}$  é a condutividade hidráulica nos microporos ( $L T^{-1}$ ) e  $U_i$  são termos de fonte/sumidouro (drenos) responsável pela troca de água com macroporos e absorção de água pelas raízes das plantas ( $T^{-1}$ ). Introduzindo-se o termo capacidade hídrica específica do solo  $E = \frac{\partial \theta}{\partial h_{mi}}$  ( $L^{-1}$ ), tem-se:

$$E(h_{mi}) \frac{\partial h_{mi}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ K_{mi}(h_{mi}) \left( \frac{\partial h_{mi}}{\partial z} + 1 \right) \right] - \Sigma U_i \quad (13)$$

A porosidade total do solo será dividida em micro e macroporosidade através de um potencial mátrico limite ( $\psi_b = h_b$ ), definido pelo usuário do modelo, enquanto uma umidade volumétrica ( $\theta_b$ ) e uma condutividade hidráulica ( $K_b$ ) correspondentes representam o estado saturado dos microporos da matriz do solo.

A retenção de água nos microporos do solo é calculada usando uma forma modificada da equação de van GENUCHTEN (1980):

$$S = \frac{\theta_{mi} - \theta_r}{\theta_b - \theta_r} = 1 + \alpha_{vg} \cdot h_{mi}^{n_{vg} - m_{vg}} \quad (14)$$

---

<sup>4</sup> Foram utilizados os seguintes símbolos para indicar as dimensões: L para comprimento, M para massa, T para o tempo e  $\Theta$  para a temperatura.

em que  $S_{mi}$  é o grau de saturação (-),  $m_{vg}$  (-),  $n_{vg}$  (-) e  $\alpha_{vg}$  ( $L^{-1}$ ) são parâmetros (em que  $m_{vg}$  é igual a  $1 - \frac{1}{n_{vg}}$ ),  $\theta_r$  é a umidade volumétrica residual  $L^3 L^{-3}$  e  $\theta_b$  é a umidade volumétrica saturada “fictícia”  $L^3 L^{-3}$ , obtida pelo ajuste da equação (14) aos dados de retenção para potenciais mátricos menores que  $h_b$  ( $\psi_b$  (isto é, é a umidade volumétrica de saturação dos microporos)). Deve-se ressaltar que o sinal(-) indica que o parâmetro é adimensional.

O modelo de MUALEM (1976) é usado para descrever a condutividade hidráulica não saturada nos microporos  $K_{mi}$ , com a condutividade hidráulica saturada dos microporos dada por  $K_b$ :

$$K_{mi} = K_b \cdot \left( \frac{S}{S_{mi}(\theta_b)} \right)^l \left\{ \frac{\left[ 1 - \left( 1 - S^{\frac{1}{m_{vg}}} \right) \right]}{\left[ 1 - \left( 1 - S_{mi}(\theta_b)^{\frac{1}{m_{vg}}} \right) \right]} \right\}^2 \quad (15)$$

em que  $l$  é o fator tortuosidade nos microporos (-) e  $S_{mi}(\theta_b)$  é o conteúdo de água efetivo considerado em relação a  $\theta_b$  (-).

O uso da equação (13) para calcular os fluxos de água no domínio dos macroporos é problemático devido à falta de informação relativa ao potencial mátrico  $h(\theta)$  próximo à saturação. Por esta razão, assume-se que a capilaridade seja insignificante nos macroporos, sendo, portanto, o fluxo da água dominado pela gravidade (isto é  $\frac{dh}{dz} = 0$ ). A equação que governa o fluxo de água nos macroporos é dada por:

$$\frac{\partial \theta_{ma}}{\partial t} = \frac{\partial K_{ma}}{\partial z} - \sum U_i \quad (16)$$

em que  $\theta_{ma}$  é a umidade volumétrica nos macroporos ( $L^3 L^{-3}$ ) e  $K_{ma}$  é a condutividade hidráulica nos macroporos ( $L T^{-1}$ ).

A função da condutividade hidráulica nos macroporos  $K_{ma}$  ( $L T^{-1}$ ) é dada por uma simples expressão direta do grau de saturação nos macroporos  $S_{ma}$ :

$$K_{ma} = (K_s - K_b) \cdot S_{ma}^{n^*} \quad (17)$$

e

$$S_{ma} = \frac{\theta_{ma}}{\theta_s - \theta_b} \quad (18)$$

em que  $K_s$  é a condutividade hidráulica saturada ( $L T^{-1}$ ),  $n^*$  é um expoente “cinemático” empírico refletindo a distribuição do tamanho dos poros e a tortuosidade nos macroporos (-),  $\theta_{ma}$  é a umidade volumétrica nos macroporos ( $L^3 L^{-3}$ ) e  $\theta_s$  é a umidade volumétrica saturada ( $L^3 L^{-3}$ ).

A transferência de água entre macroporos e microporos ( $S_w$ ) é tratada como uma aproximação de primeira ordem, que negligencia a influência da gravidade e assume uma geometria retangular em placas para os agregados:

$$S_w = \left( \frac{3 \cdot D_w \cdot \gamma_w}{d^2} \right) \cdot \theta_b - \theta_{mi} \quad (19)$$

em que  $d$  é a distância efetiva de difusão (L) relacionada ao tamanho do agregado e a influência de camadas sobre as superfícies dos agregados e dos macroporos,  $D_w$  é a difusividade efetiva da água ( $L^2 T^{-1}$ ) e  $\gamma_w$  é um fator de escala adimensional introduzido

para ajustar as soluções aproximada e exata para o problema da difusão. No modelo MACRO,  $\gamma_w$  é ajustado para um valor médio de 0.8 (JARVIS, 2000).

A taxa de extração de água do solo pelas raízes das plantas,  $S$ , é calculada usando uma simples função empírica descrita por JARVIS (1989) como:

$$S = \left( \frac{E}{\Delta z_i} \right) \cdot \left( \frac{r_i \cdot w_i}{w^*} \right) \quad (20)$$

em que  $E$  é a transpiração real da cultura ( $L T^{-1}$ ),  $\Delta z_i$  é a espessura da camada  $i$  (L),  $r_i$  é a proporção do comprimento total da raiz (-),  $w_i$  é o fator de redução da tensão da água na camada  $i$  (-) e  $w^*$  é um índice de tensão da água (-). A absorção de água pelas raízes pode ocorrer em ambas as regiões do solo, embora seja extraída preferencialmente dos macroporos. O valor de  $S$  será assumido ser zero tanto para ambas as condições: ponto de saturação  $\theta = \theta_s$  e no ponto de murcha da planta (FEDDES et al., 1976).

### 5.1.2. Solução Numérica

A modelagem matemática do movimento de água no solo consiste na resolução da Equação 12 que é uma equação diferencial parcial (EDP) não linear e, como tal, em geral não admite solução analítica, mostrando-se necessário o uso de métodos numéricos para a busca de sua solução.

#### 5.1.2.1 Método Numérico – O Método de Diferenças Finitas

Existem muitos métodos numéricos que podem ser aplicados para resolver equações diferenciais, sejam elas parciais ou ordinárias. Entre estes está o Método de Diferenças Finitas (MDF). É um método simples de ser aplicado, geralmente de baixo custo computacional e que gera bons resultados. A seguir são apresentados os conceitos básicos relacionados ao Método de Diferenças Finitas (MDF), incluindo o MDF explícito e o MDF implícito.

### 5.1.2.1.1 Método de Diferenças Finitas

A solução analítica de uma equação diferencial parcial resulta numa solução contínua para o problema, enquanto a solução numérica fornece respostas somente em pontos ou nós de uma malha discretizada. Numa malha discretizada, os espaçamentos podem ser uniformes ou não. A Figura 5.1 representa uma malha com espaçamentos constantes  $\Delta x$  para o espaço e  $\Delta t$  para o tempo. Os índices  $i$  e  $j$  representam, respectivamente, os passos no espaço e no tempo e também o nó para o qual o novo valor da função  $f$  será calculado. Os valores  $i\Delta x$  e  $j\Delta t$  representam o espaço total e tempo total percorridos até os passos  $i$  e  $j$ .

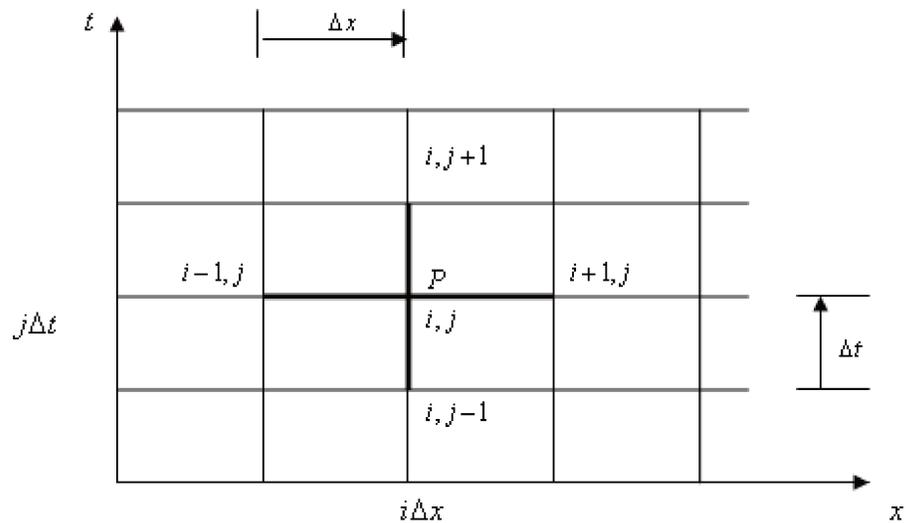


FIGURA 5.1 Malha uniforme para diferenças finitas nas variáveis  $x$  e  $t$  destacando um ponto  $P$ .

As equações de diferenças finitas ou aproximações por diferenças finitas são escritas para cada ponto da malha e nada mais são que equações algébricas. A solução destas equações não é exata, ou seja, existem erros devidos à forma de discretização, aos cálculos de arredondamentos feitos pelo computador e à aproximação numérica de condições auxiliares.

O MDF é baseado em expansões em Série de Taylor. Se  $f$  é uma função contínua e suas derivadas também são contínuas em um intervalo  $a, b$ , então a expansão em Série de Taylor da função  $f$  em torno de um ponto  $x$ ,  $x \in a, b$  é da forma:

$$f(x) = f(x_0) + \frac{df(x_0)}{dx}(\Delta x) + \frac{d^2f(x_0)}{dx^2}(\Delta x)^2 + \frac{d^3f(x_0)}{dx^3}(\Delta x)^3 + O((\Delta x)^4) \quad (21)$$

Se  $f(x_0)$  representa o valor da função no ponto  $(i, j)$  então  $f(x_0 + \Delta x)$ , que representa o valor da função no ponto  $(i + 1, j)$ , é representada pela expansão em Série de Taylor em torno do ponto  $(i, j)$  como:

$$f(x_0 + \Delta x) = f(x_0) + f'(x_0)(\Delta x) + f''(x_0)\frac{(\Delta x)^2}{2} + f'''(x_0)\frac{(\Delta x)^3}{6} + O((\Delta x)^4) \quad (22)$$

Expandindo  $f(x_0 - \Delta x)$ , que representa valor da função no ponto  $(i - 1, j)$  em torno de  $(i, j)$ :

$$f(x_0 - \Delta x) = f(x_0) - f'(x_0)(\Delta x) + f''(x_0)\frac{(\Delta x)^2}{2} - f'''(x_0)\frac{(\Delta x)^3}{6} + O((\Delta x)^4) \quad (23)$$

e somando as equações (22) e (23) tem-se:

$$f(x_0 + \Delta x) + f(x_0 - \Delta x) = 2f(x_0) + f''(x_0)(\Delta x)^2 + O((\Delta x)^4) \quad (24)$$

Sendo que  $O((\Delta x)^4)$  representa os termos de ordem superiores incluindo os de quarta ordem.

Desde que  $O((\Delta x)^4)$  seja desprezível pode-se dizer que

$$f''(x_0) \simeq \frac{1}{(\Delta x)^2} f(x_0 - \Delta x) - 2f(x_0) + f(x_0 + \Delta x) \quad (25)$$

que aponta para uma acurácia ou um erro de ordem  $\Delta x^2$  e é a forma mais comum de discretização espacial para uma derivada de segunda ordem.

Subtraindo a Eq. (23) de (22)

$$f(x_0 + \Delta x) - f(x_0 - \Delta x) = 2(\Delta x)f'(x_0) + f'''(x_0)\frac{(\Delta x)^3}{6} + \dots \quad (26)$$

e desprezando os termos de ordem  $\Delta x^3$  obtém-se a equação discretizada para a derivada de primeira ordem

$$f'(x_0) \approx \frac{1}{2\Delta x} f(x_0 + \Delta x) - f(x_0 - \Delta x) \quad (27)$$

que também tem erro de ordem  $\Delta x^2$ .

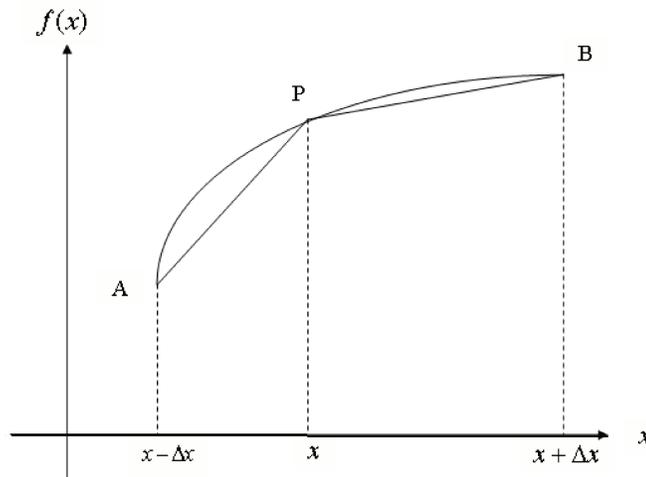


FIGURA 5.2 Diferentes formas de discretização de diferenças finitas.

Na Figura 5.2 declividade AB representa uma diferença centrada de primeira ordem, dada pela equação 27. A declividade da tangente pode ser dada pela declividade PB que é chamada de diferença avançada (ou progressiva), cuja expressão matemática é:

$$f'(x_0) \approx \frac{1}{\Delta x} f(x_0 + \Delta x) - f(x_0) \quad (28)$$

Ou pelo segmento AP, denominada de diferença atrasada representada matematicamente por:

$$f'(x_0) \approx \frac{1}{\Delta x} [f(x_0) - f(x_0 - \Delta x)] \quad (29)$$

Com o objetivo de facilitar o entendimento foi utilizado para representar um ponto da malha  $P(i\Delta x, j\Delta t)$ , a seguinte notação para o valor de  $f$ :

$$f_p = f(i\Delta x, j\Delta t) = f_i^j \quad (30)$$

Assim, uma aproximação para o valor de  $f''(x)$  por uma fórmula de diferenças finitas centrada é dada por:

$$f''(x_0) \approx \frac{1}{(\Delta x)^2} [f_{i-1}^j - 2f_i^j + f_{i+1}^j] \quad (31)$$

Os problemas transientes exigem o cálculo da solução da equação diferencial parcial em intervalos sucessivos de tempo. A discretização temporal fornece relações entre valores de  $f$  em instantes sucessivos de tempo, por exemplo, entre o tempo atual  $t_j$  e o tempo futuro  $t_{j+1}$ , de forma tal que se possa calcular  $f^{j+1}$  em função de  $f^j$ . Essas relações podem ser explícitas ou implícitas.

A derivada temporal é discretizada utilizando diferenças progressivas, ou seja,

$$\frac{\partial f}{\partial t} \approx \frac{1}{\Delta t} [f_i^{j+1} - f_i^j] \quad (32)$$

com um erro da ordem de  $\Delta t$ .

Existem diversas combinações possíveis entre as derivadas no tempo e no espaço. Entre essas combinações pode-se citar o Método de Euler explícito e o Método implícito de

Crank-Nickolson. A seguir são apresentadas essas formas de discretização para a equação de difusão de calor

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (33)$$

onde a difusividade  $\alpha$  é considerada constante.

#### 5.1.2.1.2 Método de Euler Explícito

O Método de Euler é a forma mais simples de discretização por diferenças finitas e também é utilizado para a solução de equações diferenciais ordinárias. Para a discretização temporal do lado esquerdo de Eq. (33) utiliza-se a fórmula (32) de diferenças finitas progressiva, enquanto para a discretização espacial usa-se a fórmula de diferenças finitas centrada. Isolando o termo que se deseja obter, cujo valor é teoricamente desconhecido, obtém-se:

$$T_i^{j+1} = T_i^j + \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^2} [T_{i-1}^j - 2T_i^j + T_{i+1}^j] + O[(\Delta t), (\Delta x)^2] \quad (34)$$

Esta equação fornece uma relação entre dois instantes de tempo sucessivos. Observa-se que a equação 34 fornece um conjunto de equações que possui solução direta e pode ser facilmente resolvido, visto que a incógnita de cada uma das equações algébricas é  $T^{j+1}$ . Esta discretização tem acurácia de ordem  $(\Delta x)^2$  no espaço e de ordem  $\Delta t$  no tempo. Os pontos de malha utilizados por este método podem ser vistos na Figura 5.3.

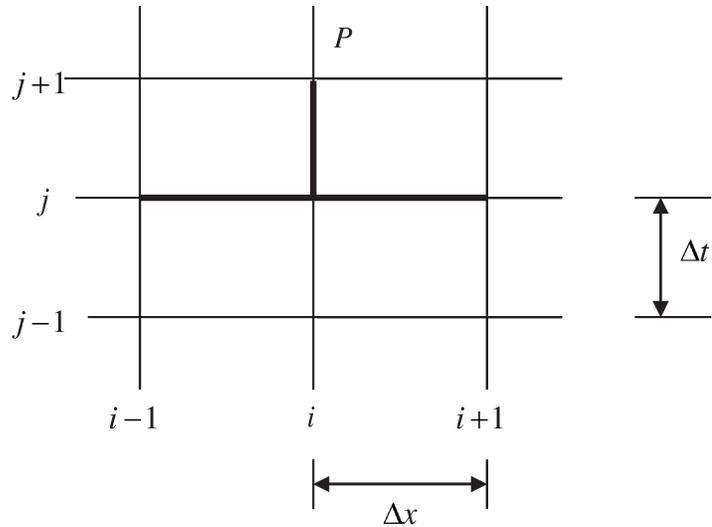


FIGURA 5.3 Pontos de malha utilizados no Método de Euler Explícito.

Esta equação fornece uma relação entre dois instantes de tempo sucessivos. Observe-se que a equação 34 fornece um conjunto de equações que possui solução direta e pode ser facilmente resolvido, visto que a incógnita de cada uma das equações algébricas é  $T^{j+1}$ . Esta discretização tem acurácia de ordem  $(\Delta x)^2$  no espaço e de ordem  $\Delta t$  no tempo. Os pontos de malha utilizados por este método estão mostrados na Figura 5.3.

#### 5.1.2.1.3 Método de Diferenças Finitas Implícito

A discretização implícita envolve aproximações implícitas das derivadas espaciais, que em geral, são discretizadas no nível de tempo  $j+1$  ou como uma média entre os níveis de tempo  $j$  e  $j+1$  como é o caso do método implícito de Crank-Nicholson. Quando a discretização das derivadas espaciais é feita somente no nível de tempo  $j+1$  temos o método denominado totalmente implícito. Neste caso a equação de difusão (33) é escrita na forma:

$$\frac{T_i^{j+1} - T_i^j}{\Delta t} = \frac{\alpha}{\Delta x^2} [T_{i-1}^{j+1} - 2T_i^{j+1} + T_{i+1}^{j+1}] \quad (35)$$

Agrupando os termos desconhecidos do lado esquerdo chega-se em:

$$-\frac{\alpha\Delta t}{\Delta x^2}T_{i-1}^{j+1} + \left(1 + \frac{\alpha\Delta t}{\Delta x^2}\right)T_i^{j+1} - \frac{\alpha\Delta t}{\Delta x^2}T_{i+1}^{j+1} = T_i^j \quad (36)$$

Para facilitar a notação vamos chamar

$$s = \frac{\alpha\Delta t}{\Delta x^2} \quad (37)$$

Reagrupando os termos da Eq. (36) considerando (37) tem-se:

$$-sT_{i-1}^{j+1} + (1 + 2s)T_i^{j+1} - sT_{i+1}^{j+1} = T_i^j \quad (38)$$

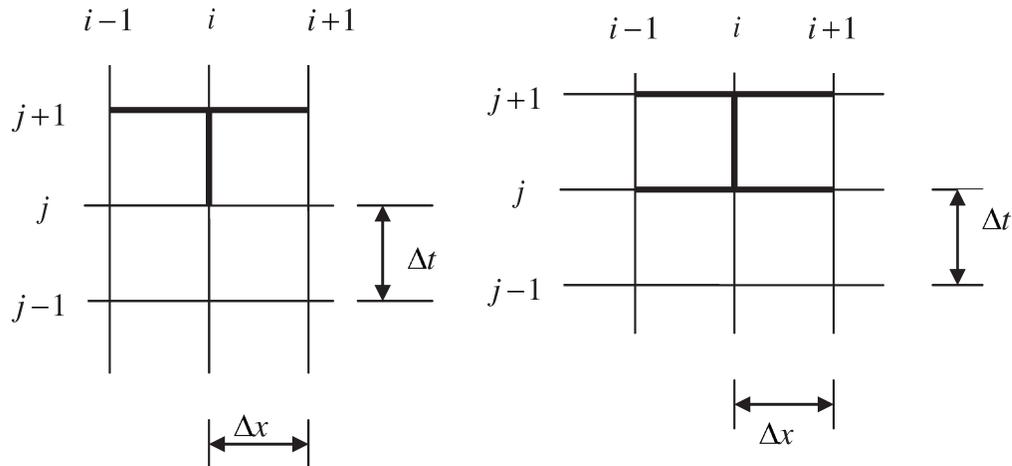
A equação acima representa o Método de Euler Implícito. Cada equação tem três incógnitas,  $T_{i-1}^{j+1}$ ,  $T_i^{j+1}$  e  $T_{i+1}^{j+1}$ , formando um sistema de tridiagonal de equações lineares. Isto significa que a cada passo de tempo  $\Delta t$  um sistema de equações de ordem  $N+1$  deve ser resolvido. O erro de truncamento deste método é o mesmo do método explícito, ou seja, ordem  $\Delta x^2$  no espaço e ordem  $\Delta t$  no tempo.

A vantagem da utilização do método de Crank-Nicholson é que ele tem um erro de truncamento no tempo de ordem  $O((\Delta t)^2)$ , ou seja, é mais acurado que o método totalmente implícito e que o método de Euler explícito. O erro de truncamento de ordem  $O((\Delta t)^2)$  deve-se ao fato de que o Método de Crank-Nicholson é uma média entre os níveis de tempo  $j$  e  $j+1$ , ou seja, calcula-se  $T_i^{j+\frac{1}{2}}$ . Desta forma a discretização da equação da difusão utilizando o Método de Crank-Nicholson é uma média entre as equações (34) e (36), de onde se obtém:

$$T_i^{j+1} - T_i^j = \frac{\alpha}{2\Delta x^2} \left[ T_{i-1}^{j+1} - 2T_i^{j+1} + T_{i+1}^{j+1} + T_{i-1}^j - 2T_i^j + T_{i+1}^j \right] \quad (39)$$

Separando os termos com  $j$  e  $j + 1$  e utilizando (37) pode-se obter:

$$-sT_{i-1}^{j+1} + (2 + 2s)T_i^{j+1} - sT_{i+1}^{j+1} = sT_{i-1}^j + (2 - 2s)T_i^j + sT_{i+1}^j \quad (40)$$



Método Totalmente Implícito

Método Crank-Nicholson

FIGURA 5.4 Pontos de malha utilizados no método implícito de diferenças finitas.

Este método é chamado implícito ou semi-implícito, e assim como o totalmente implícito também forma um sistema tridiagonal cujas equações precisam ser resolvidas simultaneamente.

Na Figura 5.4 estão representados os pontos utilizados nos métodos: totalmente implícito e de Crank-Nicholson, respectivamente.

Com os conceitos de diferenciação numérica colocados anteriormente já se pode analisar a solução numérica da equação do fluxo de água nos microporos, a equação de convecção-dispersão usada para o transporte de soluto e a equação do fluxo de calor utilizada para calcular a temperatura do solo.

### 5.1.2.2 Consistência, estabilidade e convergência

Quando se aplica um método numérico para resolver uma equação diferencial deseja-se saber o quanto a solução numérica está próxima da solução real. Para isso existem os conceitos de consistência, estabilidade e convergência.

Segundo HIRSCH (1988), consistência é uma condição sobre a estrutura da formulação numérica e define uma relação entre a equação diferencial e sua discretização. Para que uma discretização seja consistente com a equação diferencial é necessário que o erro seja o menor possível, isto é, o erro deve tender para zero quando  $\Delta t \rightarrow 0$  e  $\Delta x \rightarrow 0$ . Desta forma o erro de truncamento, que também define a acurácia da solução, tende a zero. Quanto menor os valores de  $\Delta t$  e  $\Delta x$  mais próxima da solução real estará a solução numérica.

A estabilidade é uma condição sobre a solução do esquema numérico e define uma relação entre a solução calculada e a solução exata das equações discretizadas (HIRSCH, 1988). FORTUNA (2000) diz que um método numérico estável é aquele em que os erros ou perturbações na solução não são amplificados sem limite, ou seja, a solução não “explode”. Para evitar problemas desse tipo podem ser utilizados critérios de estabilidade, ou seja, condições que garantam que o método numérico seja estável. Para a equação de difusão de calor, por exemplo, discretizada utilizando um método de Euler explícito com diferenças centrais de segunda ordem (equação 34), o critério de estabilidade (deduzido e estudado em HIRSCH (1988) e FORTUNA (2000)) é

$$s = \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^2} \leq \frac{1}{2}$$

que garante que o método seja estável.

Conforme FORTUNA (2000), os métodos numéricos podem ser classificados em condicionalmente estáveis, incondicionalmente estáveis e incondicionalmente instáveis. Métodos condicionalmente estáveis são aqueles que precisam atender a um determinado critério para que a solução numérica seja estável. Em geral isso acontece com métodos explícitos. Métodos implícitos e alguns explícitos muito particulares são incondicionalmente estáveis, ou seja, não há necessidade de atender a um critério de estabilidade para que a solução seja estável. Para casos em que o método é incondicionalmente instável não existe combinação de  $\Delta x$  e  $\Delta t$  que faça com que a solução seja estável.

A convergência “conecta” a solução numérica com a solução exata da equação diferencial e é uma condição sobre a solução numérica do esquema. Esta condição diz que as diferenças entre a solução exata e a solução numérica deveriam se aproximar de zero em qualquer ponto  $x_i$  e tempo  $t_j$  quando  $\Delta x$  e  $\Delta t$  tendem a zero.

O Teorema de Lax (HIRSCH, 1988) diz que, *para um problema de valor inicial bem-posto e um esquema de discretização consistente, a estabilidade é condição necessária e suficiente para a convergência*. FORTUNA (2000) resume este teorema na Figura 5.5 dada a seguir:

$$\boxed{\text{CONSISTÊNCIA}} + \boxed{\text{ESTABILIDADE}} = \boxed{\text{CONVERGÊNCIA}}$$

FIGURA 5.5 Teorema de Lax.

### 5.1.3. Solução Numérica da Equação do Fluxo de Água nos Microporos.

O movimento vertical de água nos microporos é analisado através da equação de Richards, considerando-se o fluxo unidimensional não-saturado e a coordenada vertical orientada positivamente para cima, expresso pelas equações (12) e (13).

A Eq. (13) é uma equação diferencial parcial (EDP) não-linear de segunda ordem, a qual em geral, não possui solução analítica. A solução numérica dessa equação, sujeita às condições de contorno, as quais serão colocadas posteriormente, requer a utilização de um método iterativo, uma vez que a condutividade hidráulica  $C(h)$  e a capacidade hídrica específica do solo  $K(h)$  são dependentes do potencial matricial,  $h$ .

Esta solução da Eq. (13) foi resolvida de forma iterativa, em duas etapas, usando-se diferenças finitas. Inicialmente, uma primeira estimativa do potencial matricial é encontrada utilizando-se um esquema de discretização implícita com linearização explícita da Eq. (12). Em seguida, faz-se um refinamento dessa solução pelo processo iterativo de Newton-Raphson, com um esquema de discretização implícita da Eq. (13).

Em ambos os casos, as soluções das equações fornecem um sistema tridiagonal de equações que, resolvido pelo Algoritmo de Thomas (FORTUNA, 2000), fornece o valor de “

$h$ ” em cada nó (profundidade no perfil do solo) no tempo “ $t$ ”, conforme a malha de discretização utilizada. A solução numérica obtida no refinamento é apresentada a seguir

$$a_i h_{i-1}^{n+1, \tau+1} + b_i h_i^{n+1, \tau+1} + c_i h_{i+1}^{n+1, \tau+1} = d_i \quad (41)$$

em que

$$\begin{aligned} a_i &= -\frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} K_{i-\frac{1}{2}}^{n+1, \tau} \\ b_i &= E_i^{n+1, \tau} + \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} K_{i+\frac{1}{2}}^{n+1, \tau} + \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} K_{i-\frac{1}{2}}^{n+1, \tau} \\ c_i &= -\frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} K_{i+\frac{1}{2}}^{n+1, \tau} \\ d_i &= E_i^{n+1} h_i^{n+1, \tau} - \left[ \theta_i^{n+1, \tau} - \theta_i^n \right] - \frac{\Delta t}{\Delta z} K_{i+\frac{1}{2}}^{n+1, \tau} + \frac{\Delta t}{\Delta z} K_{i-\frac{1}{2}}^{n+1, \tau} - S_i^n \cdot \Delta t \end{aligned}$$

sendo que “ $i$ ” representa a posição do nó na malha de discretização, “ $n$ ” o incremento no tempo, e o sobrescrito “ $\tau$ ” refere-se à ordem de iteração e os valores da condutividade hidráulica  $K$  nos pontos intermediários da malha espacial  $i \pm \frac{1}{2}$  foram calculados através da média aritmética simples dos valores da condutividade hidráulica  $K_i$  e  $K_{i\pm 1}$ , ou seja,

$$K_{i+\frac{1}{2}} = \frac{K_i + K_{i\pm 1}}{2}.$$

O processo iterativo é resolvido até que a convergência desejada seja alcançada, a qual é dada pelas seguintes condições:

$$\text{abs}(\theta_i^{n+1, \tau+1} - \theta_i^{n+1, \tau}) \leq 10^{-6}, \text{ quando a } i\text{-ésima camada do solo não é saturada;}$$

e

$$\text{abs}(h_i^{n+1, \tau+1} - h_i^{n+1, \tau}) \leq 10^{-6}, \text{ quando a } i\text{-ésima camada do solo não é saturada.}$$

O sistema de equações (41) é aplicado apenas aos nós centrais,  $2 \leq i < n - 1$ . Para os nós extremos condições de contorno devem ser incorporadas para que a equação da superfície e do fundo possam ser escritas.

### 5.1.3.1 Condições de Fronteira para a superfície

O sistema de equações (41) é aplicado apenas aos nós centrais, isto é,  $2 \leq i \leq n - 1$ . Para os nós extremos com condições de contorno bem definidas, devem ser incorporadas, de modo que uma equação discretizada para a superfície e para o fundo seja escrita. Além disso, a condição de fronteira da camada superior, para o fluxo de água, em modelos de dupla-porosidade é muito importante, porque é ela que determina a divisão da precipitação líquida e/ou irrigação entre os dois domínios de fluxo, ou seja, entre os microporos e os macroporos (BEVEN E GERMANN, 1981). Basicamente, três situações diferentes de fluxo podem ocorrer na superfície do solo no MACRO.

Na primeira situação, a taxa de precipitação é menor que a capacidade de infiltração dos microporos, assim:

$$\begin{aligned} I_{mi} &= P \\ I_{ma} &= 0 \\ OF &= 0 \end{aligned} \quad (42)$$

sendo  $I_{mi}$  a infiltração total nos microporos (L),  $P$  a precipitação (L),  $I_{ma}$  a infiltração total nos macroporos (L) e  $OF$  o fluxo total por escoamento superficial (L). Nesta situação, toda a água que cai na superfície do solo infiltrará nos microporos do solo. A fração da precipitação caindo diretamente nos macroporos é negligenciada porque esta área superficial é pequena quando comparada à área superficial total.

Na segunda situação, a precipitação é maior que a capacidade de infiltração da matriz solo,  $I_{\max}$  (L), mas menor que a capacidade de infiltração dos macroporos, ou seja,  $K_s - K_b$ . Então, valem as seguintes condições:

$$\begin{aligned}
I_{mi} &= I_{\max} \\
I_{ma} &= P - I_{mi} \\
OF &= 0
\end{aligned}
\tag{43}$$

Nesta situação, tanto os microporos como os macroporos estão recebendo água. O simulador MACRO não considera a influência da microtopografia do solo e, portanto, o armazenamento da água na superfície do solo antes do início do fluxo nos macroporos.

Finalmente, uma terceira situação pode ocorrer quando a taxa de precipitação excede a capacidade de infiltração total do solo:

$$\begin{aligned}
I_{mi} &= I_{\max} \\
I_{ma} &= K_s - K_b \cdot \Delta t \\
OF &= P - I_{\max} + I_{ma}
\end{aligned}
\tag{44}$$

sendo  $\Delta t$  o intervalo de tempo, este é caso em que o excesso de água na superfície do solo leva ao escoamento superficial.

A capacidade de infiltração  $I_{\max}$  dada pela Lei de Darcy como:

$$I_{\max} = K_s \left[ \frac{(h_{b(l)} - h_l^{n+1})}{\Delta z} + 1 \right]
\tag{45}$$

em que o subscrito  $l$  refere-se à camada da superfície do solo e a condutividade hidráulica  $K_s$  é dada pela média aritmética de  $K_b$  e  $K$  para a camada da superfície do solo. Quando os microporos estão saturados, a capacidade de infiltração é dada simplesmente por  $K_b$ .

### 5.1.3.2 Condições para a fronteira inferior

O modelo oferece quatro opções como condição inferior de fronteira:

a) Gradiente Hidráulico conhecido – neste caso a percolação é igual ao produto do gradiente hidráulico, definido pelo usuário, pela condutividade não saturada na camada do fundo.

b) Potencial Mátrico conhecido – o potencial mátrico da água na camada inferior é definido pelo usuário do modelo.

c) Nível da Água no Perfil do Solo – quando a camada inferior do solo não está saturada, existe um gradiente hidráulico direcionado para cima e a elevação capilar no perfil é calculada assumindo uma coluna de pressão de água nula na base. Quando a camada do fundo está saturada, a percolação  $q_f$  calculada em função da altura do nível de água é expressa como:

$$q_f = q_{const} \left( \frac{K}{K_s} \right) H \quad (46)$$

em que  $q_{const}$  é um parâmetro empírico e  $K$  refere-se à condutividade hidráulica saturada de regiões dos microporos ou dos macroporos, isto é,  $K_b$  ou  $K_s - K_b$  no horizonte mais profundo do perfil.

d) Lisímetro – a coluna de pressão de água na fronteira inferior é ajustada para zero, mas nenhum fluxo ascendente é permitido.

A condição de fronteira do fundo usada neste estudo considerada foi a de um Lisímetro, ou seja, a coluna de pressão de água na fronteira inferior foi ajustada para zero, mas não sendo permitido nenhum fluxo ascendente.

A taxa de drenagem para o domínio dos microporos e macroporos em cada camada da zona saturada acima da profundidade do dreno,  $q_d$  ( $L T^{-1}$ ), é calculada usando o potencial teórico de infiltração (LEEDS-HARRISON et al., 1986):

$$q_d = A_f \cdot e \quad (47)$$

sendo  $A_f$  um fator geométrico ou de forma ( $L^{-2}$ ) e  $e$  o potencial de infiltração ( $L^3 T^{-1}$ ), dado por:

$$e = K \left( \left[ H \cdot h_s - \frac{h_s^2}{2} \right] - \left[ H \cdot h_i - \frac{h_i^2}{2} \right] \right) \quad (48)$$

em que  $K$  é a diferença entre  $K_s$  e  $K_b$  para os macroporos ou simplesmente  $K_b$  para os microporos ( $L T^{-1}$ ),  $H$  é o nível da água subterrânea (L), e  $h_s$ ,  $h_i$  são as alturas do topo e do fundo da camada saturada (L).

O fluxo total drenado é dado pela soma do fluxo drenado dos domínios microporo e macroporo. Para um sistema principal de drenagem constituído de drenos paralelos de campo,  $A_f$  é dado por (YOUNGS, 1980)

$$A_f = \frac{8}{L_d^2} \quad (49)$$

em que  $L_d$  (L) é o espaçamento entre os drenos.

O transporte dos solutos nos microporos é calculado por meio da equação de convecção-dispersão com termos de fonte/sumidouro  $U_i$ , que representam diversos processos como a troca de massa entre micro e macroporos, a cinética de sorção, a absorção do herbicida pela cultura, a biodegradação e o transporte para os drenos laterais e/ou águas subterrâneas é dado por:

$$\frac{\partial \theta_{mi(m)} \cdot C + (1-f) \cdot C_s \cdot \gamma}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \cdot \theta_{mi(m)} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} - q \cdot C \right) - \Sigma U_i \quad (50)$$

em que  $C$  é a concentração do soluto na fase líquida nos microporos ( $ML^{-3}$ ),  $f$  é a fração da massa do material sólido em contato com a água no domínio dos macroporos (-),  $C_s$  é a concentração sorvido na fase de equilíbrio ( $MM^{-1}$ ),  $\theta_{mi(m)}$  é o conteúdo volumétrico de água móvel ( $L^3 L^{-3}$ ), considerando um volume de solo inacessível devido à exclusão aniônica,  $\gamma$  é a densidade do solo seco ( $ML^{-3}$ ),  $D$  é o coeficiente de dispersão ( $L^2 T^{-1}$ ),  $q$  é a taxa de

fluxo da água no solo ( $L T^{-1}$ ) e  $\sum U_i$  representa os termos fonte/sumidouro relativamente a troca de massa entre os domínios de fluxo, absorção de soluto pela cultura, a transformação e perda de soluto por drenagem. O coeficiente de dispersão  $D$  é calculado como:

$$D = L_{dis} \cdot v_{mi} + D_0 \cdot \zeta_L \quad (51)$$

sendo  $L_{dis}$  o comprimento de dispersão (L),  $v_{mi}$  a velocidade da água nos poros dos microporos ( $L T^{-1}$ ), dada por  $v_{mi} = \frac{q}{\theta_{mi}}$ ,  $D_0$  o coeficiente de difusão do soluto na água ( $L^2 T^{-1}$ ) e  $\zeta_L$  o fator de tortuosidade para a difusão na fase líquida (MILLINGTON & QUIRK, 1961).

Conforme MILLINGTON e QUIRK (1961), o fator de tortuosidade  $\zeta_L$  é calculado por:

$$\zeta_L = \frac{\theta^{\frac{7}{3}}(x, y)}{\theta_s^2} \quad (52)$$

em que  $\theta_s$  é o conteúdo volumétrico de água saturada do solo.

Nos macroporos, uma abordagem equivalente é usada para o cálculo do transporte, exceto a dispersão que não é calculada explicitamente e considera-se somente convecção ou fluxo de massa e a sorção instantânea.

O simulador MACRO também pode descrever a exclusão de ânion excluindo a parte dos microporos do armazenamento e do transporte. Nos macroporos, a dispersão de soluto é negligenciada porque o transporte de soluto é presumido ser dominado por convecção.

A sorção de equilíbrio é calculada usando a isoterma de Freundlich:

$$C_s = K_f \cdot C^m \quad (53)$$

em que  $K_f$  é o coeficiente de sorção de Freundlich ( $L^3 M^{-1}$ ) e  $m$  é o expoente de Freundlich (-).

A taxa de transferência de massa de soluto entre os microporos e os macroporos,  $U_e$  ( $ML^{-3} T^{-1}$ ), é dada por uma combinação de um componente de difusão e um componente de fluxo de massa:

$$U_e = \left( \frac{3 \cdot D_e \cdot \theta_{mi(m)}}{d^2} \right) \cdot C_{ma} - C_{mi} + S_w \cdot C' \quad (54)$$

em que o primeiro termo indica tanto a concentração do soluto nos macroporos como nos microporos, dependendo da direção do fluxo de água  $S_w$  (por exemplo,  $C' = C_{ma}$  se a água flui dos macroporos para os microporos), e  $D_e$  é um coeficiente de difusão efetivo ( $L^2 T^{-1}$ ), O coeficiente de difusão efetivo  $D_e$  é aproximado por:

$$D_e = D_0 \cdot \zeta_L \cdot S_{ma} \quad (55)$$

A taxa de descarga de soluto pelo sistema de drenagem,  $U_d$  ( $ML^{-3} T^{-1}$ ), é calculada presumindo completa mistura de soluto na direção lateral em cada camada de solo dada por:

$$U_d = \frac{q_d}{\Delta z} \cdot C_{L,mi/ma} \quad (56)$$

Para estimar o movimento geral da água subterrânea, um tempo de residência para o soluto na zona saturada pode também ser especificado.

A taxa de soluto absorvido pelas raízes das plantas,  $U_c$  ( $ML^{-3} T^{-1}$ ), é descrito como um processo passivo:

$$U_c = f_c \cdot S \cdot C_{L,mi/ma} \quad (57)$$

em que  $f_c$  é o fator da concentração do fluxo de transpiração (BOESTEN & van der LINDEN, 1991).

As taxas de degradação em cada uma das quatro divisões (duas fases, líquida e adsorvida em equilíbrio, em cada um dos dois domínios de fluxo) são calculadas usando cinéticas de primeira ordem com cada divisão caracterizada por coeficientes da taxa de referência  $\mu_{\text{ref}}$  ( $\text{T}^{-1}$ ). Os coeficientes da taxa de degradação atual em condições de campo,  $\mu$  ( $\text{T}^{-1}$ ), são estimados a partir de  $\mu_{\text{ref}}$  obtidos em condições de laboratório, usando as funções  $F_w$  e  $F_t$  para considerar os efeitos da umidade e da temperatura do solo:

$$\mu = \mu_{\text{ref}} \cdot F_w \cdot F_t \quad (58)$$

em que a função do conteúdo de água é dada por:

$$F_w = 1, \quad \theta > \theta_{100}$$

$$F_w = \left[ \left( \frac{\theta - \frac{\theta_w}{2}}{\theta_{100} - \frac{\theta_w}{2}} \right) \right]^B, \quad \frac{\theta_w}{2} < \theta < \theta_{100} \quad (59)$$

$$F_w = 0, \quad \theta < \frac{\theta_w}{2}$$

onde  $\theta$  é o volume da fração da fase líquida ( $\text{L}^3 \text{L}^{-3}$ ),  $\theta_{100}$  é o volume da fração da fase líquida ( $\text{L}^3 \text{L}^{-3}$ ) em uma coluna de pressão de 100 cm,  $\theta_w$  é o volume da fração da fase líquida no ponto de murra ( $\text{L}^3 \text{L}^{-3}$ ) e  $B$  um expoente empírico.

A função da temperatura do solo é dada por uma aproximação numérica da equação de Arrhenius:

$$F_t = e^{\alpha \cdot T - T_{\text{ref}}} \text{ para } T > 5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$F_t = \left(\frac{T}{5}\right) \cdot e^{\alpha \cdot 5 - T_{\text{ref}}} \text{ para } 0 \leq T \leq 5 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (60)$$

$$F_t = 0 \text{ para } T < 0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

em que  $T$  é a temperatura do solo ( $\Theta$ ),  $T_{\text{ref}}$  é a temperatura na qual  $\mu_{\text{ref}}$  é determinada e  $\alpha$  é um parâmetro composto  $\Theta^{-1}$  dependente de  $T$ ,  $T_{\text{ref}}$ , da constante universal dos gases ideais e da energia de ativação molar.

## 5.2. Solução Numérica para o Transporte de Soluto no Solo

### 5.2.1. O procedimento de solução

O transporte de soluto nos microporos é calculado usando a equação de convecção-dispersão com os termos fonte/sumidouros  $U_i$ , representando uma ampla faixa de diferentes processos, incluindo a troca de massa de soluto entre os domínios de fluxo, a cinética de sorção, absorção de herbicida pela planta (cultura), a biodegradação e o transporte aos drenos laterais e/ou águas subterrâneas é dada por:

$$\frac{\partial [C \cdot \theta_{mi(m)} + (1-f) \cdot \gamma \cdot C_s]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \cdot \theta_{mi(m)} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} - q \cdot C \right) - \Sigma U_i \quad (61)$$

em que:

$C_s$  é a concentração sorvida na fase de equilíbrio  $(\text{M M}^{-1})$

$C$  é a concentração do soluto na fase líquida  $(\text{M L}^{-3})$

$f$  é a fração da massa do material sólido em contato  
 com a água no domínio dos macroporos (-)  
 $\theta_{mi(m)}$  é o conteúdo volumétrico de água móvel ( $L^3 L^{-3}$ )  
 $q$  é a taxa de fluxo de água ( $L T^{-1}$ )  
 $D$  é o coeficiente de dispersão ( $L^2 T^{-1}$ )

A sorção de equilíbrio é calculada usando a Isoterma de Freundlich dada por:

$$C_s = K_f \cdot C^m \quad (62)$$

em que  $K_f$  é o coeficiente de sorção ( $L^3 M^{-1}$ )  
 $m$  é o expoente de Freundlich (-)

Substituindo a equação (62) na equação (61) obtém-se:

$$\frac{\partial [C \cdot \theta_{mi(m)} + (1-f) \cdot \gamma \cdot K_f \cdot C^m]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \cdot \theta_{mi(m)} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} - q \cdot C \right) - \Sigma U_i \quad (63)$$

ou ainda

$$\frac{\partial [C \cdot (\theta_{mi(m)} + (1-f) \cdot \gamma \cdot K_f \cdot C^{m-1})]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \cdot \theta_{mi(m)} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} - q \cdot C \right) - \Sigma U_i \quad (64)$$

Da equação (61), um efetivo coeficiente de retardo  $R$  é definido como  $\gamma \cdot K_f \cdot C^{m-1}$ , e a equação (64) pode ser reescrita na seguinte forma:

$$\frac{\partial(C \cdot \theta)}{\partial t} + \frac{\partial(C \cdot R)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D \cdot \theta \cdot \frac{\partial C}{\partial z} - q \cdot C \right] - \Sigma U_i \quad (65)$$

ou ainda

$$\frac{\partial(C \cdot \theta)}{\partial t} + \frac{\partial(C \cdot R)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D \cdot \theta \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right] - \frac{\partial(q \cdot C)}{\partial z} - \Sigma U_i \quad (66)$$

### 5.2.2. Discretização da Equação de Convecção – Dispersão

A fim de resolver numericamente a equação (66) por técnica de diferença finita, foi adotada a mesma discretização do espaço e do tempo utilizado para a discretização da equação de fluxo de água.

Assim, a equação de transporte de soluto (Eq.(66)) foi expandida em formulações de diferença finita e, para assegurar a convergência e minimizar a dispersão numérica, um esquema numérico de Crank – Nicolson foi utilizado para resolver numericamente a equação de transporte na região móvel do solo e, para neste caso termos de segunda ordem foram incluídos no esquema de discretização.

Considerando uma discretização da variável tempo o primeiro termo da equação (66) pode ser escrito como:

$$\left( \frac{\theta_{mi}^{j+1} \cdot C_{mi}^{j+1} - \theta_{mi}^j \cdot C_{mi}^j}{\Delta t} \right) - \left( \frac{\Delta t \cdot v_{mi}^{j+\frac{1}{2}} \cdot \theta_{mi}^{j+1} - \theta_{mi}^j}{8(\Delta z)^2} \right) \cdot \begin{bmatrix} v_{mi-\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}} C_{mi-1}^{j+1} + C_{mi-1}^j - C_{mi}^{j+1} - C_{mi}^j \\ -v_{mi+\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}} C_{mi}^{j+1} + C_{mi}^j - C_{mi+1}^{j+1} - C_{mi+1}^j \end{bmatrix} \quad (67)$$

onde  $i$  representa o índice espacial no  $i$ -ésimo compartimento; e  $j$  denota o índice temporal. O segundo termo da Eq. (66) é expandido como:

$$\frac{\partial}{\partial t} R \cdot C = \frac{R_{mi}^{j+1} \cdot C_{mi}^{j+1} - R_{mi}^j \cdot C_{mi}^j}{\Delta t} \quad (68)$$

sendo que  $R_{mi}^{j+1}$  é o fator de retardo no passo de tempo  $j+1$  e na  $mi$  – ésima camada numérica.

O termo contendo o coeficiente de difusão aparente é discretizado da seguinte forma:

$$\frac{D_{mi-\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}} \cdot \theta_{mi-\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}}}{2(\Delta z)^2} C_{mi-1}^{j+1} + C_{mi-1}^j - C_{mi}^{j+1} - C_{mi}^j - \frac{D_{mi+\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}} \cdot \theta_{mi+\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}}}{2(\Delta z)^2} C_{mi}^{j+1} + C_{mi}^j - C_{mi+1}^{j+1} - C_{mi+1}^j \quad (69)$$

Enquanto o termo convectivo  $\frac{\partial(q \cdot C)}{\partial z}$  é discretizado como:

$$\beta_1 \frac{q_{wi-\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}}}{2\Delta z} C_{mi-1}^j + C_{mi-1}^{j+1} + \beta_2 \frac{q_{wi-\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}}}{2\Delta z} C_{mi}^j + C_{mi}^{j+1} - \beta_3 \frac{q_{wi+\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}}}{2\Delta z} C_{mi}^j + C_{mi}^{j+1} - \beta_4 \frac{q_{wi+\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}}}{2\Delta z} C_{mi+1}^j + C_{mi+1}^{j+1} \quad (70)$$

Se o fluxo no  $i$ -ésimo compartimento é negativo, então  $\beta_1 = 1$  e  $\beta_2 = 0$ . Se, entretanto, este fluxo é positivo, então  $\beta_1 = 0$  e  $\beta_2 = 1$ . Um fluxo positivo no  $(i+1)$ -ésimo compartimento do solo resulta em  $\beta_3 = 1$  e  $\beta_4 = 0$ , enquanto que, o oposto resulta em  $\beta_3 = 0$  e  $\beta_4 = 1$ .

Definindo as seguintes variáveis:

$$AB_i = \frac{D_{mi-\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}} \cdot \theta_{mi-\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}}}{2(\Delta z)^2} + \frac{\Delta t \cdot v_{mi}^{j+\frac{1}{2}} \cdot v_{mi-\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}} \cdot \theta_{mi}^{j+1} - \theta_{mi}^j}{16(\Delta z)^2}$$

$$BB_i = \frac{D_{mi+\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}} \cdot \theta_{mi+\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}}}{2(\Delta z)^2} + \frac{\Delta t \cdot v_{mi}^{j+\frac{1}{2}} \cdot v_{mi+\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}} \cdot \theta_{mi}^{j+1} - \theta_{mi}^j}{16(\Delta z)^2}$$

$$CB_i = \frac{q_{wi-\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}}}{2\Delta z} \text{ e } DB_i = \frac{q_{wi+\frac{1}{2}}^{j+\frac{1}{2}}}{2\Delta z}$$

e substituindo-as, obtém-se uma equação de diferença finita análoga a Eq. (66) dada por:

$$\begin{aligned}
& \frac{\theta_{mi}^{j+1} \cdot C_{mi}^{j+1} - \theta_{mi}^j \cdot C_{mi}^j}{\Delta t} - AB_i \cdot C_{mi-1}^{j+1} + C_{mi-1}^j - C_{mi}^{j+1} - C_{mi}^j + BB_i \cdot C_{mi}^{j+1} + C_{mi}^j - C_{mi+1}^{j+1} - C_{mi+1}^j + \\
& \frac{R_{mi}^{j+1} \cdot C_{mi}^{j+1} - R_{mi}^j \cdot C_{mi}^j}{\Delta t} = -\beta_1 CB_i C_{mi-1}^j + C_{mi-1}^{j+1} + \beta_3 DB_i C_{mi}^j + C_{mi}^{j+1} + \beta_4 DB_i C_{mi+1}^j + C_{mi+1}^{j+1} + \\
& -\beta_2 CB_i C_{mi}^j + C_{mi}^{j+1} - \Sigma U_i
\end{aligned} \tag{71}$$

Reorganizando os termos na equação (71) obtém-se a equação:

$$AL_i \cdot C_{mi-1}^{j+1} + BL_i \cdot C_{mi}^{j+1} + CL_i C_{mi+1}^{j+1} = DL_i \tag{72}$$

em que:

$$AL_i = -AB_i + \beta_1 \cdot CB_i$$

$$CL_i = \frac{\theta_{mi}^{j+1}}{\Delta t} + AB_i + BB_i + \frac{R_{mi}^{j+1}}{\Delta t} - \beta_3 \cdot DB_i + \beta_2 \cdot CB_i$$

$$CL_i = -BB_i - \beta_4 \cdot DB_i$$

$$\begin{aligned}
DL_i = C_{mi-1}^j \cdot AB_i - \beta_1 \cdot CB_i + C_{mi}^j \left( \frac{\theta_{mi}^j}{\Delta t} - AB_i - BB_i + \frac{R_{mi}^j}{\Delta t} + \beta_3 \cdot DB_i - \beta_2 \cdot CB_i \right) + \\
C_{mi-1}^j \cdot BB_i + \beta_4 \cdot DB_i - \Sigma U_i
\end{aligned} \tag{73}$$

A equação (73) é facilmente obtida para cada nó, exceto para o nó na superfície e no fundo do lisímetro de drenagem. Assim sendo, duas equações similares são obtidas quando se expandir a equação de transporte de soluto para as fronteiras do topo e do fundo. Para o nó do topo, a seguinte equação é válida:

$$BL_1 \cdot C_{m1}^{j+1} + CL_1 \cdot C_{m2}^{j+1} = DL_1 \tag{74}$$

enquanto para o nó do fundo a equação produz:



em que  $k_h$  é a condutividade térmica ( $\text{L M T}^{-3} \Theta^{-1}$ ) e  $C_h$  é a capacidade volumétrica de calor ( $\text{L}^{-1} \text{M T}^{-2} \Theta^{-1}$ ), ambas são calculadas a partir das propriedades físicas do solo em estudo, internamente pelo simulador, através das seguintes equações:

$$C_h = 4,2 \cdot 10^6 \cdot \theta + \left[ \left( \frac{\rho}{\rho_{\text{sólidos}}} \right) \cdot w_{\text{min}} \right] \quad (78)$$

sendo que  $w_{\text{min}}$  é a capacidade ponderada de calor dos sólidos do solo dada por:

$$w_{\text{min}} = 2,7 \cdot 10^6 \cdot f_{om} + 2,0 \cdot 10^6 \cdot 1 - f_{om} \quad (79)$$

em que  $f_{om}$  é a fração do conteúdo de material orgânica do solo e,

$$k_h = A_1 + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{A_3}{100 \cdot \theta}\right) \quad (80)$$

onde as constantes empíricas  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  são dadas por:

$$A_1 = -0,295 + 1,26 \cdot f_{\text{argila}} + 0,388 \cdot \gamma$$

$$A_2 = -1,776 + 2,0476 \cdot \gamma + 12,4 \cdot f_{oc} \quad (81)$$

$$A_3 = \exp(0,976 + 6,5 \cdot f_{\text{argila}} + 14 \cdot f_{oc})$$

em que  $f_{\text{argila}}$  e  $f_{oc}$  são as frações dos conteúdos de argila e do carbono orgânico respectivamente, e a densidade global é dada em unidades de  $\text{ML}^{-3}$ .

### 5.3.1. Condição de Fronteira

A concentração do soluto na água que flui para os macroporos,  $C_{ma}$  ( $ML^{-3}$ ), é calculada assumindo-se equilíbrio local instantâneo e uma mistura completa instantânea da água da chuva com a água armazenada em uma estreita camada da superfície do solo, denominada camada de mistura,  $z_d$  (L) (STEENHUIS & WALTER, 1980):

$$C_{ma} = \frac{Q_s(t-\Delta t) + P \cdot C_p}{P + z_d \cdot \left[ \theta_{mi(m)l} + 1 - f \cdot \gamma_l \cdot K_{f(l)} \cdot C_{mi(t-\Delta t)(l)}^{m-1} \right]} \quad (83)$$

em que  $Q_s$  é a quantidade de soluto armazenada na camada de mistura ( $ML^{-2}$ ),  $P$  é o volume total de precipitação (L),  $C_p$  é a concentração do herbicida na água que chega até a superfície do solo ( $ML^{-3}$ ),  $\gamma_l$  é a densidade do solo ( $ML^{-3}$ ), o subscrito ( $l$ ) refere-se à camada de solo superficial,  $C_{mi}$  é a concentração do herbicida na fração líquida dos microporos ( $ML^{-3}$ ) e  $m$  é o expoente da isoterma de Freundlich (-). O fluxo de soluto nos macroporos é então dado como o produto de  $I_{ma}$  e  $C_{ma}$ , em que  $I_{ma}$  é a quantidade de água que flui para os macroporos.

### 5.4. Dados Meteorológicos.

Como variáveis climáticas, o simulador requer dados meteorológicos padrão, isto é, precipitação pluvial, temperaturas máxima e mínima do ar e evapotranspiração, ou ainda outras variáveis para que esta última seja calculada, como a velocidade do vento, pressão de vapor e radiação global.

As temperaturas do solo foram registradas através de sensores de solo instalados no interior da Estação Meteorológica nas seguintes profundidades: 3.0, 6.0 e 12.0 cm.

Os dados meteorológicos utilizados foram registrados pela Estação Meteorológica, próxima ao local do experimento, instalada no campo experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola – FEAGRI, UNICAMP.

## **5.5. Caracterização da área experimental.**

O experimento foi conduzido no Campo Experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola da UNICAMP (FEAGRI/UNICAMP), no município de Campinas-SP, cujas coordenadas geográficas são: Latitude 22° 48' 57" S, Longitude 47° 03' 33" W Gr e altitude média de 640 m.

O clima pela classificação climática de Köppen é uma transição entre os tipos Cwa e Cfa, indicando clima tropical de altitude com inverno seco e verão úmido. A temperatura do mês mais quente (fevereiro) é superior a 22°C e a inferior (junho) 18°C. A precipitação média anual é de 1.382 mm, com o período chuvoso estando entre outubro a março (1.048 mm), o que representa 75 % do total de chuva anual. O período mais seco ocorre de junho a setembro.

O solo do local do experimento pertence à classe dos Latossolos Vermelhos Distroféricos típicos, de textura argilosa (EMBRAPA, 1999; ESPÍNDOLA, 2006 – Caracterização morfológica do solo “in loco”).

### **5.5.1. Caracterização do solo**

#### **5.5.1.1 Perfil**

A descrição morfológica do perfil do solo da área experimental, em estudo, foi realizada por ESPÍNDOLA (2006) (FIGURAS 5.6 e 5.7), tendo sido definido seis horizontes: Ap, AB, Bt1, Bt2, Bw1 e Bw2 dispostos até a profundidade de 3,0 metros, base da trincheira.

O solo apresentou-se com grande abundância de raízes fina e muito fina até a base da trincheira, com grande expressão no horizonte Ap, bem drenado com cores vermelhas, homogêneo, com transições difusas entre os horizontes; presença de nódulos ferruginosos esparsos ao longo do perfil com maior intensidade no horizonte Bt1; presença de serosidade nos horizontes Ap, AB e Bt. Descontínua e quantidade moderada no Bt1.

Como observações gerais têm que:

- i) o solo é muito argiloso derivado de rocha intrusiva básica (diabásico), com elevado teor de óxidos de ferro, cores avermelhadas, com drenagem interna boa, notadamente nos horizontes Bw (B latossólico), ou seja, abaixo de 100 cm de profundidade, com elevada porosidade, numa estrutura microgranular e
- ii) no horizonte Ap (0–18), a saturação por bases é superior a 50% (51%), o que lhe confere o caráter eutrófico, provavelmente em função da adubação e correção de acidez anteriormente empregada. Nos horizontes subjacentes até cerca de 2 metros, a saturação por bases é inferior a 50%, o que lhes dá o caráter distrófico; mais abaixo atinge novamente 50%.



FIGURA 5.6 - Caracterização do perfil do solo da área em estudo.

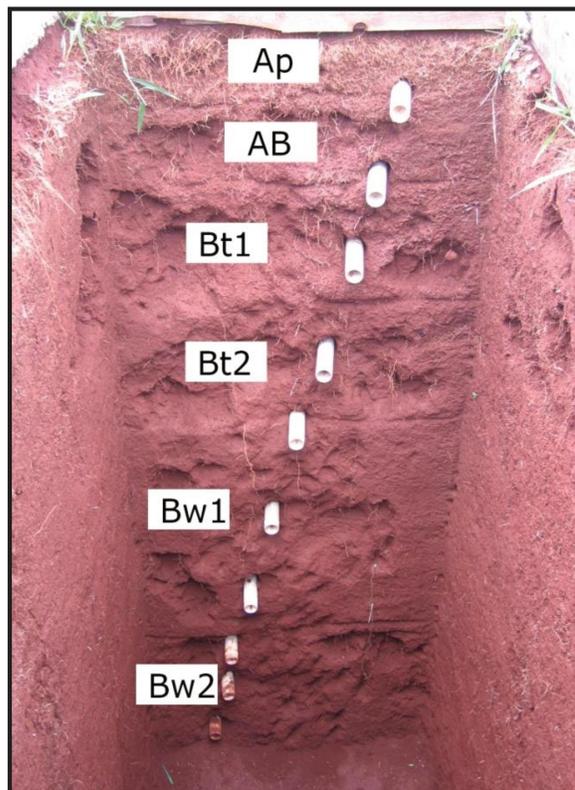


FIGURA 5.7 – Definição dos horizontes.

O coletor, a área de captação de solução de solo e o croqui do lisímetro, podem ser vistos, em detalhes, nas Figuras 5.8 e 5.9.

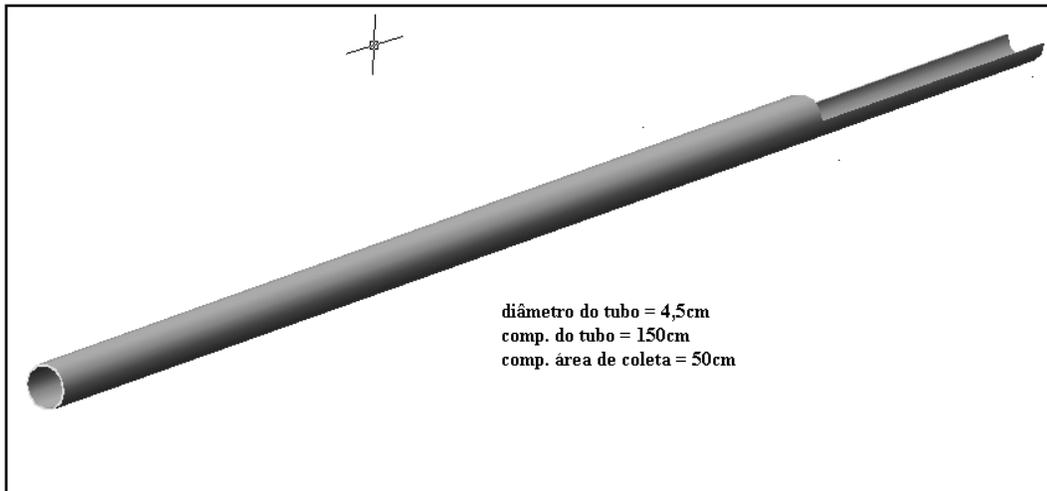


FIGURA 5.8. Dimensões dos coletores e da área de captação de solução do solo.

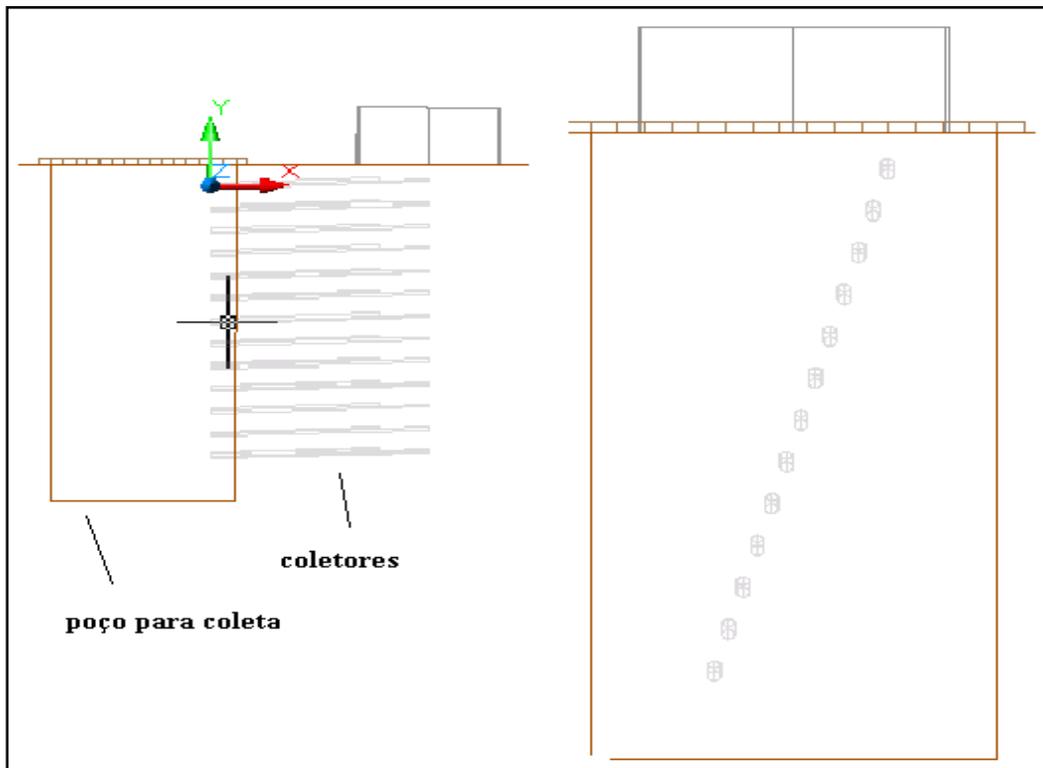


FIGURA 5.9. Croqui do lisímetro de drenagem mostrando os coletores instalados e o poço de coleta.

### 5.5.2. Lisímetro de Drenagem

Lisímetro, palavra derivada do grego Lysis, que significa dissolução ou movimento, e metron, que é o mesmo que mensurar. É definido como grande recipiente com solo, instalado em condições de campo para representar um ambiente específico, com sistema de pesagem ou controle de entrada e saída de água, e que apresentam uma superfície nua ou coberta por uma vegetação (ABOUKHALED et al., 1982).

O lisímetro de drenagem montado no presente experimento (Figuras 5.6 e 5.7) é um modelo adaptado de uma experiência anterior realizada por Weber e Keller, trabalho não publicado de 1994, porém citado na obra *Agrochemical Environmental Fate: State of the Art* (LENG et al., 2000).

A partir da definição dada acima e utilizando a metodologia descrita por OLIVEIRA et al. (2002), construiu-se um lisímetro, denominado lisímetro de drenagem, constituído de uma coluna de solo indeformado com 2,0 m de diâmetro e 3,0 m de profundidade em uma área do campo experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola da Unicamp.

Na construção do lisímetro de drenagem – Figuras 5.6 e 5.7 – foram consideradas as seguintes etapas:

- Demarcou-se a área experimental e nela um círculo de 2 m de diâmetro.
- A partir da borda do círculo abriu-se um fosso circular de 1 m de largura por 3 m de profundidade criando-se assim um cilindro de 2 m de diâmetro por 3 m de profundidade, mantendo suas características físicas.
- Impermeabilizou-se este cilindro envolvendo-o duplamente com uma película plástica de cor preta e espessura de 2 mm.
- Fixou-se a ponta do plástico longitudinalmente em toda sua extensão com uma fita plástica adesiva.
- Devolveu-se o solo retirado buscando recuperar o espaço original.
- Abriu-se uma trincheira de 0,9 m de largura, por 2,20 m de comprimento e 3,0 m de profundidade a uma distância de 0,85 m da borda do cilindro.
- Prepararam-se coletores de solução do solo assim especificados: 10 tubos de PVC branco de 4,5 cm de diâmetro e 1,50 m de comprimento.

- Numa das pontas do tubo fez-se um corte longitudinal de 50 cm de comprimento formando uma canaleta com a metade do diâmetro do tubo, que funcionou como coletor de solução do solo.
- Na outra ponta do tubo foi feita uma rosca para colocação de tampa a ser aberta para coleta das amostras.
- Na parede da trincheira abriu-se com um trado 10 perfurações distanciadas a 30, 52, 75, 105, 135, 164, 203, 230, 254, 290, 300 cm, respectivamente, a partir da superfície até a base, em sentido diagonal, mantendo um aclave de 5%.
- Os tubos preparados foram inseridos nessas perfurações de forma que as canaletas se posicionassem dentro do cilindro.
- As pontas com as roscas ficaram a 10 cm da parede da trincheira na qual foram inseridas.
- Em volta do conjunto trincheira e cilindro foi construída uma proteção retangular em concreto de 5,70 m por 2,70 m. Em volta do cilindro inseriu-se uma chapa metálica para garantia de que o mesmo recebesse somente água da chuva.

Terminada a instalação do lisímetro de drenagem foi efetuado o plantio de forrageira *B. decumbens* e a aplicação do herbicida Tordon.

### **5.5.3. Data de Plantio, Dose do Herbicida Utilizada e Forma de Aplicação.**

O plantio foi realizado em 14 de fevereiro de 2006 utilizando-se a forrageira *B. decumbens*, conforme recomendações técnicas (PUPO, 1979; BARDAUIL & BUFARAH, 1979).

Utilizou-se o herbicida Sal Trietanolamina do ácido 4-amino 3,5,6 Tricloropicolínico (Equivalente ácido do Picloram  $64 \text{ g L}^{-1}$ ) e Sal Trietanolamina do ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (Equivalente ácido do 2,4-D  $240 \text{ g L}^{-1}$ ), denominado comercialmente Tordon\*, cujas características já foram descritas anteriormente. A dose do herbicida utilizada na aplicação no sistema foi a maior dose recomendada para a cultura, ou seja,  $6,0 \text{ L ha}^{-1}$  (produto formulado), conforme recomendação do fabricante (DOW AGROSCIENCES, 2005). Para o preparo da calda considerou-se a proporção de 2 litros do produto para  $100 \text{ m}^2$ .

Assim, a aplicação de 400 mL de calda foi realizada numa área de 20 m<sup>2</sup> incluindo a área do lisímetro (3,14 m<sup>2</sup>).

A aplicação do herbicida foi efetuada no dia 06 de março de 2006, empregando equipamento de precisão a gás carbônico (CO<sub>2</sub>), da marca R&D Sprayers, provido de barra compensada, contendo 4 bicos de jato plano marca TeeJet XR 110.03, espaçados entre si de 0,50 m, promovendo 2,0 m de largura efetiva.

O equipamento foi operado a 2,78 Kgf cm<sup>-2</sup> (40,0 psi), empregando água como diluente e volume de aplicação de 200 L ha<sup>-1</sup> ou 2 L (100 m<sup>2</sup>)<sup>-1</sup> (calibração efetuada no local, em função da velocidade do aplicador em relação à área trabalhada). Tais bicos, segundo seu fabricante Sprayng Systems CO. (USA), operando nessas condições, produzem uma pulverização com gotas de diâmetro mediano volumétrico (DMV) de 246 μm e um espectro de gotas com diâmetros variando de 125 a 398 μm, nos volumes acumulativos de 2% a 98% respectivamente (SPRAYNG Systems C.O. e SPRAYNG Systems C.O., 1999).

#### **5.5.4. Coleta das Amostras de solução do solo nas profundidades pré-determinadas.**

As amostras de solução do solo foram coletadas no dia seguinte após as chuvas ocorridas no local “desrosqueando” as tampas de cada tubo (Figura 5.10).



FIGURA 5.10. Coleta de amostra de solução do solo.

A sistemática de coletas das amostras obedeceu à captação direta em recipiente de polietileno de 250,0 mL de volume, tendo sido coletada apenas uma amostra de solução do solo em 03 de abril de 2006. Em virtude da falta de chuvas nos meses de maio, junho, julho e agosto (Figura 5.11), um sistema de irrigação foi instalado no mês de julho, com o objetivo de simular as chuvas que deveriam ter ocorridas na área experimental.

A irrigação ocorreu no mês de agosto em 4 aplicações simulando as chuvas ocorridas no mês de janeiro do mesmo ano, que totalizaram 255 mm. Após estas simulações foram coletadas amostras de solução de solo nos dias 22, 23 e 24 de agosto de 2006. No início de setembro as amostras coletadas foram enviadas ao Laboratório de Química Ambiental da Dow AgroSciences para análise de resíduos do herbicida picloram. As análises de resíduos foram feitas por cromatografia gasosa com detecção por espectrômetro de massas (CG/MSD). Os resultados da análise de resíduos do herbicida picloram nos volumes das amostras de solução de solo coletadas a 30 cm, a partir da superfície do solo (primeiro coletor), estão na Tabela 5.1.

TABELA 5.1. Resultados da análise de resíduos

<b>Dada de Coleta</b>	<b>DAA (Dias Após Aplicação)</b>	<b>Profundidade do Coletor (cm)</b>	<b>Resultado Observado mg kg<sup>-1</sup></b>
<b>03/ abril/ 2006</b>	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>0,074</b>
<b>22/ agosto/ 2006</b>	<b>170</b>	<b>30</b>	<b>0,006</b>
<b>23/ agosto/ 2006</b>	<b>171</b>	<b>30</b>	<b>0,002</b>
<b>23/ agosto/ 2006</b>	<b>171</b>	<b>30</b>	<b>&lt; 0,001</b>
<b>23/ agosto/ 2006</b>	<b>171</b>	<b>30</b>	<b>ND</b>
<b>24/ agosto/ 2006</b>	<b>172</b>	<b>30</b>	<b>0,003</b>
<b>24/ agosto/ 2006</b>	<b>172</b>	<b>30</b>	<b>&lt; 0,002</b>
<b>24/ agosto/ 2006</b>	<b>172</b>	<b>30</b>	<b>ND</b>

**ND = Nada Detectado**

Considerando que os resultados da análise de resíduos indicaram “quase ausência” do herbicida picloram, optou-se por uma nova aplicação do herbicida picloram na mesma dose da primeira aplicação, ou seja, 6 L ha<sup>-1</sup>. É importante mencionar que esta nova aplicação foi feita em virtude da “quase ausência” de picloram da primeira aplicação, pois caso contrário poderia haver problemas com o balanço de massa durante as simulações.

A segunda aplicação de herbicida realizada em 05 de outubro de 2006, possibilitou que novas amostras de solução do solo fossem coletadas nos dias 6 de outubro, 16 de outubro, 23 de outubro, 06 de novembro, 27 de novembro, 29 de novembro, 06 de janeiro, 17 de janeiro, 21 de janeiro, 26 de fevereiro e 12 de março de 2007.

As amostras coletadas em 06 de novembro, 06 de janeiro, 17 de janeiro, 21 de janeiro não puderam ser analisadas, pois os volumes coletados foram insuficientes para serem analisados por cromatografia gasosa com detecção por espectrômetro de massas CG/MSD. Nas amostras de solução do solo coletadas em 26 de fevereiro e 12 de março de 2007 não foram detectados resíduos do herbicida picloram.

Com exceção das amostras coletadas em dia 6 de outubro de 2006, quando a solução do solo atingiu tanto o primeiro coletor, situado na profundidade de 30 cm da superfície do solo, como o segundo coletor situado a profundidade de 52 cm da superfície do solo, todas as demais amostras foram coletadas apenas no primeiro coletor situado a profundidade de 30 cm da superfície do solo. Faz-se necessário ressaltar que, a falta de chuva ou mesmo a irrigação da área, não possibilitaram a lixiviação da solução do solo para os demais coletores instalados no lisímetro de drenagem.

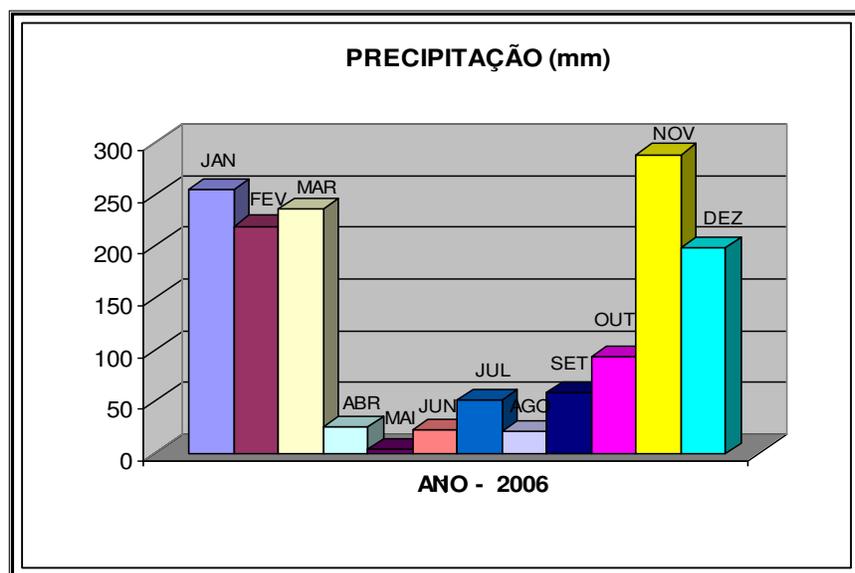


FIGURA 5.11. Precipitações pluviiais – ano 2006.

FONTE: CEPAGRI – UNICAMP.

#### 5.5.5. Análise de Resíduos do herbicida Picloram.

As amostras de solução do solo coletadas no sistema experimental foram analisadas pelo Laboratório de Química Ambiental da Dow AgroSciences, Mogi Mirim, São Paulo. Laboratório credenciado pelo INMETRO e BPL (Boas Práticas de Laboratório).

A metodologia de análise de resíduos do herbicida picloram nas amostras de solo do solo, utilizado pelo Laboratório, foi a do método de Cromatografia Gasosa com detecção por espectrômetro de massas – CG/MSD (descrito no Anexo 1), de acordo com o protocolo para análise de resíduos estabelecido pelo IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) e pela Agência de Proteção Ambiental Americana - EPA.

#### 5.6. Adsorção do Herbicida Picloram.

Esta etapa consistiu na determinação da isoterma de adsorção do herbicida picloram, em amostra de solo retirada do mesmo local onde foi instalado o lisímetro de drenagem. A amostra de solo foi retirada da profundidade de 0 a 30 cm.

Para análise do efeito da concentração do composto sobre sua adsorção no solo em estudo, a amostra foi seca ao ar, passada por peneira de 1 mm de malha, pesado 1 g e acondicionada em tubo de centrífuga de Teflon de 40 mL com tampa de plástico.

A amostra de solo foi adicionada 4,5 mL de solução aquosa de picloram, preparada em 0,05 mol de  $\text{CaCl}_2$ , nas concentrações de 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 e 20,0  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ .

A sorção do picloram foi determinada mantendo-se os tubos em mesa agitadora horizontal (180 rpm) durante 24 horas, a 20 °C. Após a agitação, os tubos foram submetidos a centrifugação durante 5 minutos, a 20 °C. A seguir o sobrenadante foi coletado para análise por cromatografia gasosa. Após a quantificação da concentração do picloram nas amostras do sobrenadante, os valores foram ajustados à Equação de Freundlich.

### **5.7. Degradação do Herbicida Picloram.**

A análise para a determinação da degradação do herbicida picloram foi realizada no Laboratório Bioagri Agrochemical. O procedimento analítico utilizado na análise de degradação do herbicida picloram seguiu a seguinte metodologia: 50 g do solo (base seca) foram acondicionados em frascos de Bartha e a umidade foi corrigida para 50 % da máxima capacidade de retenção de água. Os frascos com o solo foram pré-incubados por um período de 10 dias para reativação dos microorganismos do solo. A dose de picloram utilizada foi equivalente a 320 g do ingrediente ativo/ha, equivalente a 16  $\mu\text{g}$  i.a./frasco 50 g solo.

Os tempos de coleta são: 0, 3, 7, 14, 28, 60 e 90 dias após a aplicação do picloram.

Em cada tempo de coleta triplicatas das amostras de solo foram extraídas utilizando 150,5 mL da solução de metanol:acetona:benzeno:ácido clorídrico (50:50:50:0,5 v/v/v/v). O sistema de solvente utilizado foi validado no tempo zero, ou seja, imediatamente após a aplicação do picloram, e a recuperação foi acima de 90 % da dose aplicada.

Após extração, os extratos de solo foram filtrados e concentrados para volume de 1 mL, sendo então submetidos para análise em cromatógrafo gasoso para quantificação da concentração do picloram. Após a quantificação do picloram em cada tempo de coleta, os dados foram ajustados à equação exponencial de primeira ordem:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt}$$

em que:

$C$  é a concentração remanescente da substância no solo;

$C_0$  é a concentração inicial da substância;

$k$  é a constante de dissipação da substância no solo;

$t$  é o tempo

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Propriedades Físico-Químicas do solo

Amostras de solo foram coletadas e submetidas à análise no Instituto Agronômico de Campinas (IAC) para determinação das propriedades físico-químicas (densidade, textura, matéria orgânica, pH, soma de bases, C.T.C., V% e condutividade hidráulica saturada), cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 6.1, 6.2 e 6.3, respectivamente. Para a determinação da condutividade hidráulica saturada ( $K_s$ ) do solo, foram coletadas amostras indeformadas do mesmo, em cilindros de Uhland com três repetições para cada profundidade, no mesmo local onde o lisímetro foi instalado. As amostras de solo foram coletadas nas profundidades de 0 – 18; 18 – 40; 40 – 75; 75 – 110; 110 – 200; 200 – 280 cm. As amostras foram levadas ao laboratório, no qual permaneceram em uma bandeja com água para atingirem a saturação, sendo a condutividade hidráulica saturada de cada camada determinada com a utilização do frasco de Mariotte. Na Tabela 6.3, estão contidos os valores da condutividade hidráulica saturada obtida para cada horizonte do perfil de solo do lisímetro de drenagem.

TABELA 6.1. Descrição dos horizontes, % de areia, silte e argila e classificação textural característicos do perfil do solo.

Horizonte	Profundidade (cm)	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Classificação Textural
Ap	0–18	14,8	12,2	11,6	61,5	Muito Argilosa
Ap	18–40	15,3	12,3	12,3	60,1	Muito Argilosa
AB	40–75	12,9	10,7	5,8	70,6	Muito Argilosa
Bt1	75–110	11,8	10,1	6,3	71,9	Muito Argilosa
Bt2	110–200	13,4	11,5	5,4	69,8	Muito Argilosa
Bw1	200–300	13,8	11,7	6,0	68,6	Muito Argilosa

TABELA 6.2. Descrição da microporosidade, macroporosidade, porosidade total e densidade do perfil do solo (médias de três repetições).

Horizonte	Microporosidade	Macroporosidade	Porosidade Total	Densidade
	$m^3 m^{-3}$	$m^3 m^{-3}$	$m^3 m^{-3}$	$mg m^{-3}$
Ap	0,32	0,42	0,74	0,86
AB	0,20	0,41	0,61	1,03
Bt1	0,23	0,38	0,61	0,85
Bt2	0,18	0,39	0,57	0,90
Bw1	0,20	0,40	0,60	0,74
Bw2	0,19	0,41	0,60	0,79

TABELA 6.3. Descrição das características físico-químicas do perfil do solo (médias de três repetições).

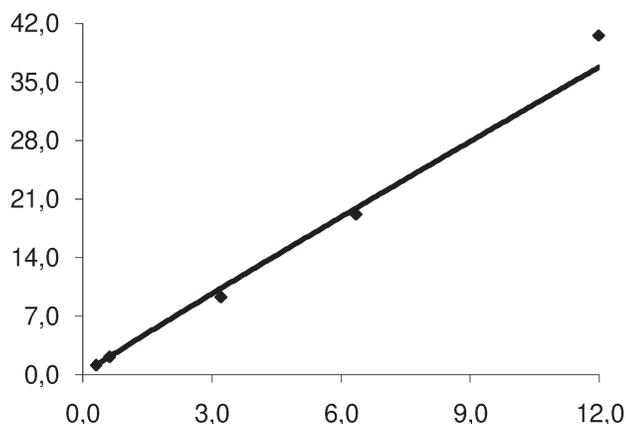
Horizonte	M.O.	pH	S.B.	C.T.C	V%	K <sub>s</sub>
	$g dm^{-3}$					$mm h^{-1}$
Ap	41	5,3	40	78,1	51	469,02
AB	33	4,9	19,5	66,5	29	48,15
Bt1	21	5,2	26,3	57,1	46	52,97
Bt2	16	5,4	20,1	45,1	45	130,36
Bw1	13	5,8	15	35,2	43	103,7
Bw2	11	6,1	16,3	32,7	50	138,8

**MO:** matéria Orgânica, **V%:** Saturação por bases, **S.B.:** Soma de Bases, **CTC:** Capacidade de Troca Catiônica e **Ks:** Condutividade Hidráulica Saturada.

Comparando as porcentagens de argila, carbono-orgânico e pH do solo do lisímetro de drenagem utilizado neste estudo com as dos Latossolos utilizados por SPADOTTO et al. (2003), quando avaliaram a Sorção do herbicida 2,4-D em Solos Brasileiros, pode-se concluir que as porcentagens de argila, carbono-orgânico e o pH do solo em estudo estão entre os valores encontrados para os Latossolos, coletados em diferentes regiões do Brasil.

## 6.2. Sorção do herbicida picloram

A isoterma de adsorção de Freundlich, obtida para o herbicida picloram de amostras dos horizontes Ap e AB do solo pertence à classe dos Latossolos Vermelhos Distroféricos típicos, de textura argilosa, é apresentada na Figura 6.1.



Isoterma de Adsorção

$$C_s = 3,336 \cdot C_e^{0,9662}$$

FIGURA 6.1. Isoterma de adsorção com os valores medidos a 20 °C usando amostra coletada da camada de 0 – 30 do campo experimental onde está instalado o lisímetro de drenagem.

O resultado se ajustou bem à equação empírica da isoterma de Freundlich, com coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9973$ ). O valor de  $K_f$ , calculado a partir da equação de linearização  $\log C_s = \log K_f + m \cdot \log C_e$  está apresentado na Tabela 6.4.

TABELA 6.4. Valor da constante de Freundlich ( $K_f$ ) e do coeficiente de linearidade ( $m$ ) para a adsorção do picloram para a profundidade de 0 - 30 cm.

Profundidade (cm)	Sorção	
	$K_f$	$m$
0-30	3,336	0,9662

### 6.3. Degradação do herbicida picloram

A curva de degradação do herbicida picloram feita em laboratório, usando amostra dos horizontes Ap e AB do solo pertence à classe dos Latossolos Vermelhos Distroféricos típicos, de textura argilosa, com recuperação acima de 90% e pode ser vista na Figura 6.2. Observando o gráfico de degradação, pode-se notar que os três primeiros pontos apresentam uma taxa de degradação maior, porém, não o suficiente para configurar uma degradação em duas fases. Como os dados se ajustaram satisfatoriamente ao modelo exponencial de primeira ordem ( $R^2 > 0,9$ ), evidenciou-se um decaimento desse exponencial. Ainda é necessário acrescentar que os simuladores não consideram a degradação do tipo bifásico, em virtude dessa degradação admitir dois valores distintos para a meia-vida ( $DT_{50}$ ) do produto.

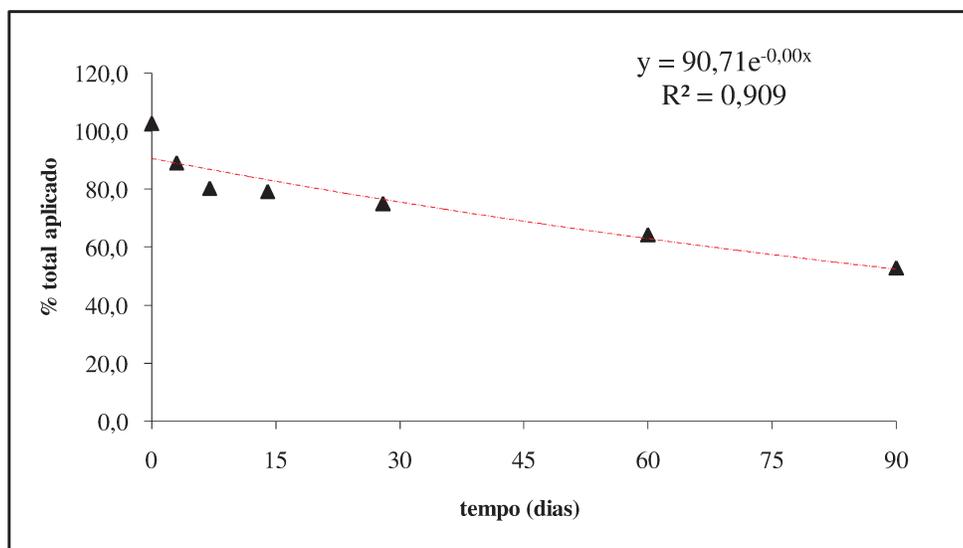


FIGURA 6.2. Degradação do picloram a 20 °C usando amostra coletada da camada de 0 – 30 do campo experimental, onde foi instalado o lisímetro de drenagem.

A meia vida ( $DT_{50}$ ) do herbicida picloram pode ser calculada usando da equação 10, dada por:

$$DT_{50} = \frac{\ln 2}{k_T}$$

Ou seja,  $DT_{50} = \frac{\ln 2}{k_T} = \frac{\ln 2}{0,0061}$ , resultando em uma meia-vida de 113 dias, a qual foi utilizada

como dado de entrada no simulador MACRO.

O valor da meia-vida do herbicida picloram, determinado em condições controladas de laboratório a 20 °C de 113 dias está dentro dos limites encontrados na literatura, pois de acordo com WSSA (2007), WAUCHOPE et al. (1992) e RODRIGUES & ALMEIDA (2005) a meia-vida do herbicida no campo é de 90 dias, variando de 20 de 20 a 300 dias.

FOLONI et al. (1997), quando utilizaram o esterco de animal (bovinos) colhido após aplicação de Picloram + 2,4-D em diferentes intervalos depois da aplicação, seguido de um tempo de curtimento, em caixas de germinação contendo culturas de tomate, alface e pepino, supostamente sensíveis ao herbicida, encontraram um tempo menor de meia-vida biológico, pois a partir dos 30 DAT não foram mais observados efeitos fitotóxicos nas culturas utilizadas como padrão.

#### **6.4. Teste, Calibração e Parametrização do Simulador Macro.**

##### **6.4.1. Estratégias e procedimentos de teste e calibração.**

A estratégia de teste adotada neste estudo foi baseada nas recomendações de ARMSTRONG et al. (1996) e VANCLOOSTER et al. (2000). Inicialmente, foi testado ajustando-se os parâmetros para os quais o simulador é sensível para o transporte de soluto (Picloram).

As simulações da lixiviação do picloram no lisímetro de drenagem abrangeram o período de 01 de julho de 2006 a 1 de março de 2007, tendo sido iniciadas 96 dias antes da aplicação do pesticida, efetuada em 05 de outubro de 2006, para permitir que o MACRO ajustasse o balanço hídrico em função dos dados meteorológicos.

Inicialmente, os resultados das simulações não permitiram um ajuste adequado da quantidade acumulada do produto lixiviado (comparados graficamente) com os resultados observados. Recorreu-se ao autor do simulador (Nicholas Jarvis – Departamento de Ciências do Solo – Universidade de Ciências Agrárias - Suécia) para que verificasse, a partir da base de dados, os parâmetros que pudessem ser alterados para um melhor ajuste do simulador. Sugeriu-se assim, alterações nos parâmetros  $n_{vg}$  e  $\theta_r$  do modelo de van Genuchten (curva de retenção de água). Após o novo ajuste ter sido realizado, novas simulações foram executadas, com o objetivo de conseguir aumentar a saída da concentração de soluto no início e diminuir no final do período de simulação, no entanto tal fato não ocorreu, ou seja, comparando-se os resultados das novas simulações com os resultados das simulações anteriores, verificou-se que não houve alterações significativas nos resultados de saída. Assim sendo, optou-se pela permanência dos dados inicialmente utilizados para os parâmetros acima mencionados.

Ainda, seguindo as sugestões do Professor Jarvis, com o objetivo de melhorar o resultado inicial de saída das simulações, foi utilizada a calibração automática, denominada SUFI, acoplada à nova versão do simulador MACRO, para determinar as melhores faixas de valores para os parâmetros que controlam o fluxo nos macroporos e o transporte de soluto, especialmente ASCALE (d - comprimento efetivo de difusão) e KSM ( $K_b$  - condutividade hidráulica saturado do microporo). Após a parametrização os valores encontrados passaram a ser utilizados como parâmetros de entrada para o simulador. A partir disso obteve-se, então, o melhor resultado de saída da quantidade acumulada do composto lixiviado.

#### **6.4.2. Parametrização**

Como condições iniciais foram assumidas as seguintes premissas: que a lixiviação ocorreria em condições de livre drenagem no lisímetro, que não haveria lençol freático na base do lisímetro e que a temperatura do solo seria calculada com base na equação da condutividade de calor. Quanto ao manejo do local, considerou-se que o solo não sofreu nenhum tipo de preparo, que houve uma irrigação mínima para promover a aplicação do produto e que não havia nenhum sistema de drenos instalado. Com relação à cultura, foi indicado que a forrageira (*Brachiaria decumbens*) já se encontrava instalada.

Quanto ao soluto, cuja lixiviação seria simulada, foi indicado se tratar apenas do composto original e considerando sorção instantânea. E, por fim, com relação às características locais baseadas nos dados meteorológicos, foi estabelecida uma temperatura anual média de 22 °C, uma amplitude térmica anual média de 15 °C, uma insolação refletida, denominada albedo, de 0,25 (sendo que no Brasil varia de 0,21 a 0,26), e a velocidade do vento foi tomada a 5 m de altura.

Para garantir uma precisão numérica adequada durante as simulações, o perfil do solo do lisímetro foi dividido em 60 compartimentos numéricos, cujas espessuras foram determinadas automaticamente pelo simulador, com espessura dos compartimentos variando entre 0,3 a 0,7 cm. O valor de  $z_d$  tem de ser menor que a espessura do primeiro compartimento numérico e foi fixado em 1,0 mm.

Os dados meteorológicos foram obtidos junto à Estação Meteorológica da CEPAGRI/UNICAMP. A precipitação diária, em mm, foi determinada por meio do pluviógrafo, porém o MACRO requer estes dados em  $\text{mmh}^{-1}$ , os quais foram obtidos dos respectivos pluviogramas. Quanto às variáveis climáticas diárias necessárias para o cálculo da evapotranspiração pela equação de Penman- Monteith, as temperaturas máxima e mínima do ar e a velocidade do vento foram obtidas de medições diretas na Estação Meteorológica, enquanto a pressão de vapor e a radiação global foram estimadas a partir de outros dados determinados na Estação, como a insolação.

Para as simulações, a coluna de solo do lisímetro foi dividida em camadas e a cada uma foi atribuído um valor para cada parâmetro, sendo este previamente determinado ou estimado (Tabela 6.5). Os parâmetros mais importantes utilizados nas simulações e que constam nessa tabela estão definidos a seguir:

- $\theta_i$ : umidade volumétrica inicial do solo;
- $\theta_s$ : umidade volumétrica saturada;
- $\theta_b$ : umidade volumétrica limite entre macro e microporos;
- $\theta_r$ : umidade volumétrica residual do solo;
- $\gamma$ : densidade aparente do solo;
- $h_b(\psi_b)$ : potencial mátrico limite da água no solo;
- $n_{vg}$ : 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;
- $\alpha_{vg}$ : parâmetro da curva de retenção da água no solo (van Genuchten);
- $K_f$ : constante de Freundlich
- $\mu$ : coeficiente de degradação do pesticida no solo;
- $m$ : é o expoente da isoterma de Freundlich;
- $z_d$ : camada de mistura.

TABELA 6.5. Parâmetros calibrados do solo e do herbicida usados como dados de entrada no Simulador **MACRO**, para o Latossolo Vermelho Distroférico típico, de textura argilosa.

Parâmetros	Camadas (cm)	
	0 - 18	18 - 30
$\theta_i$ (%) <sup>5</sup>	45	45
$\theta_s$ (%)	73,26	60,39
$\theta_b$ (%)	64	55
$\theta_r$ (%)	27,17	29,89
$\gamma$ (g·cm <sup>-3</sup> )	0,86	1,03
$h_b(\psi_b)$ (cm)	10	10
$n_{vg}$ (-)	1,636	1,542
$K_s$ (mm h <sup>-1</sup> )	469,02	48,15
$K_b$ (mm h <sup>-1</sup> )	0,0524	0,10
$d$ (mm)	360	475
$\alpha_{vg}$ (cm <sup>-1</sup> )	0,0879	0,087
$\mu$ (d <sup>-1</sup> )	0,006245	0,005022
$z_d$ (mm)	1	1

As curvas de retenção da água no solo em estudo foram determinadas a partir de amostras deformadas retiradas (com três repetições) de cada um dos horizontes do lisímetro de drenagem utilizado neste estudo. Os dados observados das curvas de retenção da água no solo foram ajustados ao modelo de van Genuchten por meio do programa RETC (van GENUCHTEN et al., 1991) (Figuras 6.3 e 6.4). As curvas características tiveram um bom

<sup>5</sup> Porcentagem em volume

ajuste, o que pode ser comprovado pelos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), cujos valores obtidos foram de 0,98 e 0,91, respectivamente.

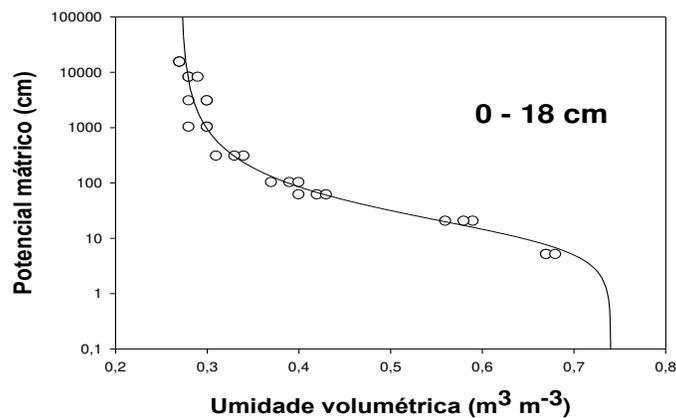


FIGURA 6.3. Curva de retenção da água no solo em estudo, em amostras coletadas nos horizontes do lisímetro de drenagem a profundidade de 0 – 18 cm.

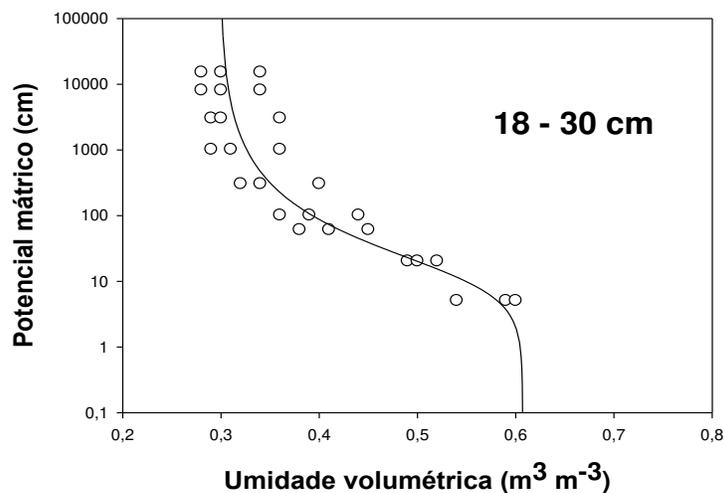


FIGURA 6.4. Curva de retenção da água no solo em estudo, em amostras coletadas nos horizontes do lisímetro de drenagem na profundidade de 18 – 30 cm.

O programa RETC também foi utilizado para a estimativa dos parâmetros de van Genuchten (Tabela 6.6) e da condutividade hidráulica dos microporos ( $K_b$ ) (van GENUCHTEN et al., 1991).

TABELA 6.6. Parâmetros do modelo de van Genuchten para as curvas de retenção nas diferentes profundidades do solo em estudo, obtidos das amostras coletadas no lisímetro de drenagem (média de três repetições).

Profundidade (cm)	$\theta_s$ ( $\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$ )	$\theta_r$ ( $\text{cm}^3\text{cm}^{-3}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$n$ (-)	$K_s$ ( $\text{mmh}^{-1}$ )
0-18	0,740	0,2717	0,0879	1,6359	1125,64
18-30	0,613	0,2989	0,0870	1,5416	115,56

## 6.5. Lixiviação observada e simulada do Picloram

Houve uma razoável concordância entre a lixiviação observada e simulada do picloram (Tabela 6.7 e Figuras 6.5 e 6.6) para o solo estudado, indicando que os valores utilizados para os parâmetros requeridos pelo simulador MACRO foram adequados. Embora muitos dos parâmetros tenham sido efetivamente medidos, outros foram calculados ou estimados. Dentre estes últimos tem-se a distância efetiva de difusão ( $d$ ) e a condutividade hidráulica limite dos microporos ( $K_b$ ), cujos valores foram ajustados pela modelagem inversa ou calibração automática (SUFI).

O parâmetro ( $d$ ) consiste em uma das maiores críticas feitas ao MACRO por parte dos pesquisadores por se tratar de um parâmetro empírico que requer experiência do usuário do simulador. O parâmetro ( $d$ ) é importante porque, conforme sugere JARVIS (2000), um valor muito pequeno de ( $d$ ) pode ser usado para a predição da lixiviação de pesticidas na ausência de fluxo preferencial.

Um levantamento na literatura de como este parâmetro vem sendo parametrizado revela uma ampla faixa para os valores utilizados. DUBUS & BROWN (2002) empregaram valores de 10 a 40 mm em um estudo de análise de sensibilidade em dois solos.

JARVIS (1998) demonstrou o efeito de parâmetro ( $d$ ) sobre o transporte preferencial variando este parâmetro de 1 a 200 mm. De mesmo modo LARSSON & JARVIS (1999) utilizaram valores variando de 1 a 200 mm em profundidade num mesmo solo argiloso bem estruturado para a avaliação do simulador MACRO na predição da lixiviação de brometo e bentazone em escala de campo, além de testar o simulador com apenas um domínio de fluxo, ou seja, sem fluxo preferencial. Os elevados valores de ( $d$ ) utilizados neste trabalho estão em concordância aos valores utilizados por LARSSON & JARVIS (1999), tendo em vista que o solo do lisímetro de drenagem é um solo argiloso bem estruturado.

TABELA 6.7. Concentração de picloram observada nas amostras de solução do solo, através da cromatografia gasosa.

<b>Dada de Coleta</b>	<b>Tempo Acumulado (DAA)</b>	<b>Ponto de Coleta</b>	<b>Resultado Observado mg m<sup>-3</sup></b>
06/10/06	1	P1	4
06/10/06	1	P2	4
16/10/06	11	P1	455
23/10/06	18	P1	235
27/11/06	53	P1	344
29/11/06	55	P1	386
01/02/07	119	P1	< 2
26/02/07	144	P1	ND
12/03/07	158	P1	ND

**ND: Nada detectado P1: profundidade do solo 30 cm  
P2: profundidade do solo 52 cm.**

A partir de 119 DAA não foi detectado resíduos do herbicida picloram, mas amostras de solução de solo analisadas.

As concentrações observadas obtidas através da análise de resíduo do herbicida picloram, por meio da cromatografia gasosa, podem ser visto na Figura 6.5.

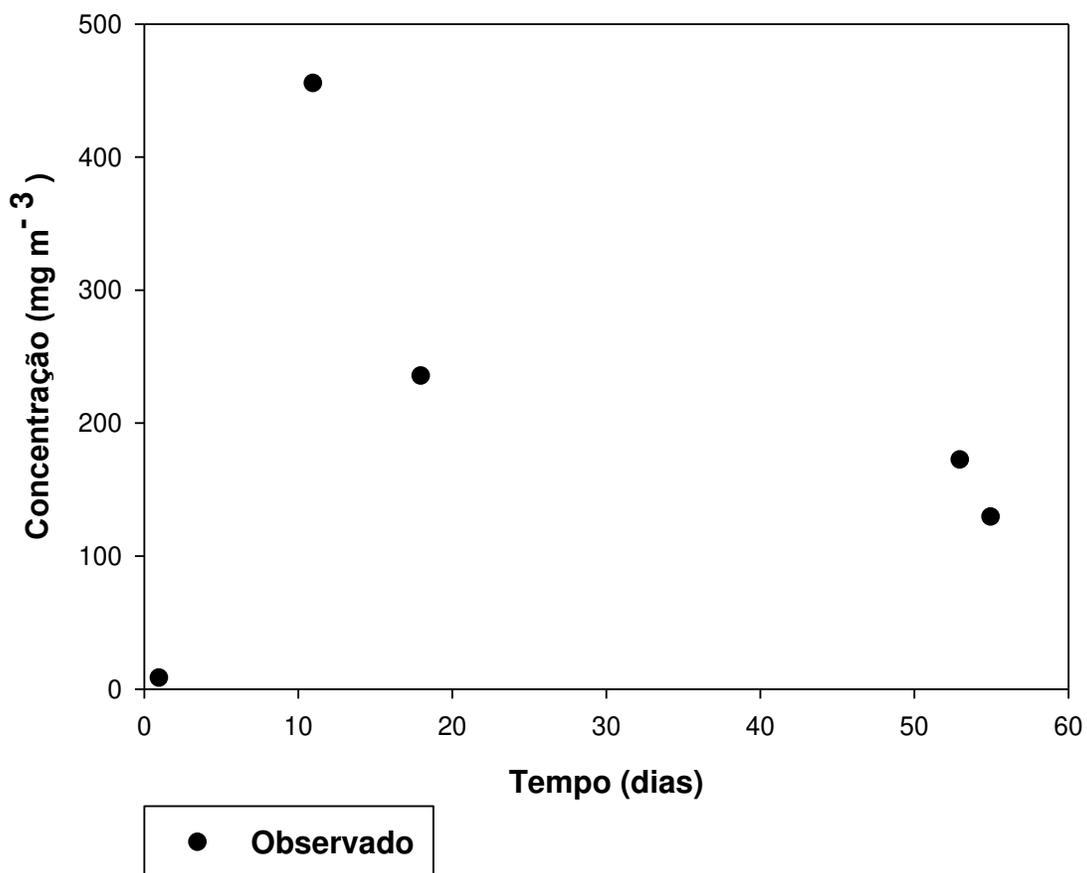


FIGURA 6.5. Concentração observada do picloram.

As lixiviações observadas e simuladas do herbicida picloram no lisímetro de drenagem estão representadas na Figura 6.6

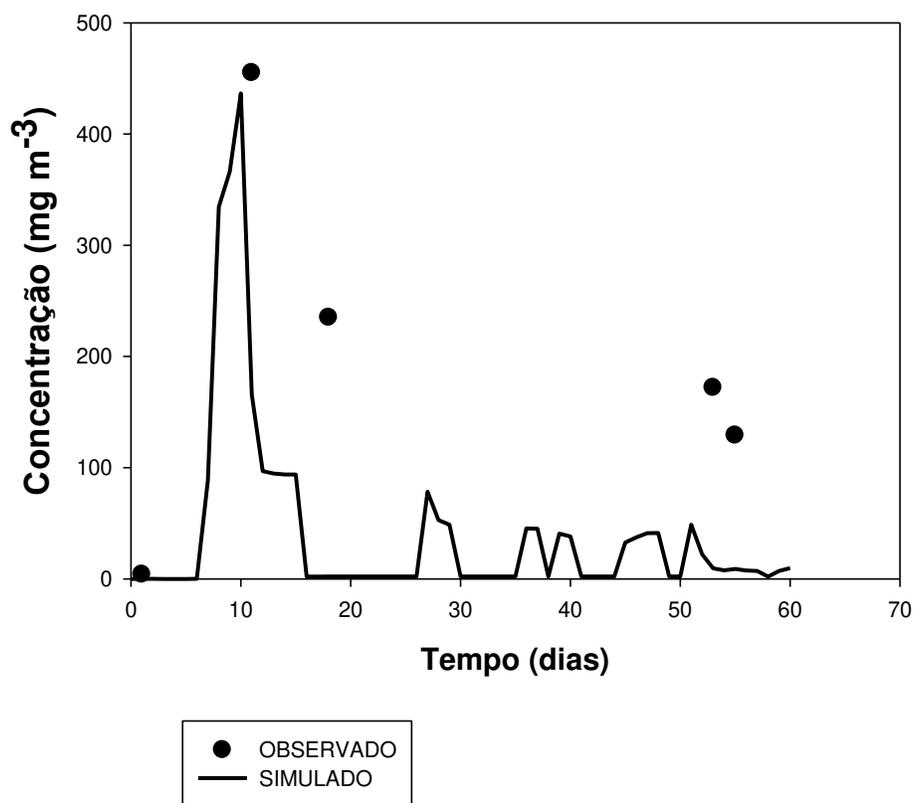


FIGURA 6.6. Lixiviação observada e simulada do herbicida picloram.

A precipitação pluvial ocorrido durante todo período de simulação pode ser vista na Figura 6.7.

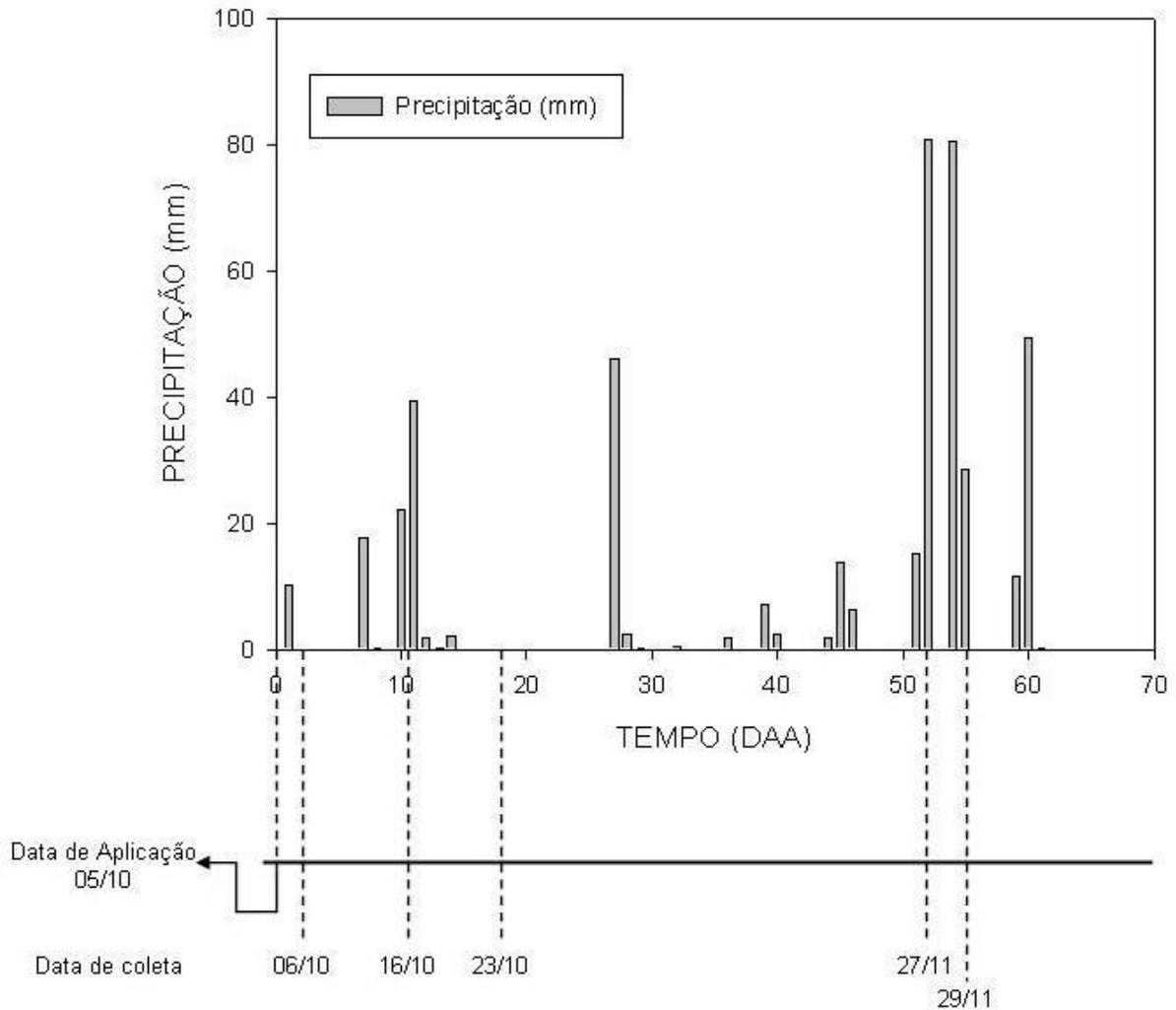


FIGURA 6.7. Precipitação pluvial ocorrida durante o período de simulação.

Observando as Figuras 6.6 e 6.7 pode-se afirmar que aconteceram chuvas no período compreendido entre 30 e 50 DAA, no entanto, essas chuvas não atingiram intensidade maior que 20 mm e, portanto, não possibilitando que amostras de solução do solo fossem coletadas. Outro fato que deve ser ressaltado é que as amostras coletadas aos 32, 93, 104 e 108 DAA não foram analisadas por não terem volumes suficientes para serem analisadas por cromatografia gasosa.

Embora o simulador não tenha conseguido reproduzir exatamente o transporte do herbicida picloram em relação aos dados observados, de maneira geral, pode-se dizer que o simulador MACRO reproduziu, satisfatoriamente o transporte do picloram, gerando razoáveis

ajustes aos resultados observados no lisímetro com solo Latossolo Vermelho Distroférico típico, de textura argilosa. Contudo, simulação satisfatória foi obtida, somente após um procedimento minucioso de calibração, no qual foi necessário ajustar, principalmente, o parâmetro ( $K_b$ ) (condutividade hidráulica limite dos microporos) para o movimento da água e o parâmetro ( $d$ ) (distância efetiva de difusão) para o transporte de soluto.

Portanto, neste caso, pode dizer que a calibração revelou-se um processo indispensável para um bom desempenho da simulação da lixiviação de pesticida pelo simulador, concordando com BERGSTRÖM & JARVIS (1994), que relataram que o MACRO, bem como os demais simuladores de fluxo preferencial, requerem uma cuidadosa calibração antes que os mesmos possam ser usados com segurança como uma ferramenta de manejo.

Entre as causas das discrepâncias encontradas entre a lixiviação observada e simulada, mesmo após o procedimento de calibração, pode-se citar a pequena quantidade de pontos observados, área de coleta de solução do solo muito pequena (apenas 0,72% da área total do lisímetro), quantidade excessiva de parâmetros requerida pelo simulador associada às dificuldades de obtenção de alguns parâmetros relacionados ao herbicida e ao solo em estudo.

De acordo com DUBUS & BROWN (2002) e BOESTEN (2000), os valores de muitos parâmetros relacionados à descrição hidrológica do solo são de difícil obtenção e geralmente é necessário o julgamento de peritos para sua dedução, como no caso de  $K_b$ . Não resta a menor dúvida de que esta dificuldade limita potencialmente o uso preditivo do simulador, e pesquisas deveriam ser direcionadas para a descoberta de procedimentos experimentais independentes para obter valores adequados desses parâmetros ou para a utilização de parâmetros alternativos que fossem mais acessíveis a uma estimativa experimental.

DUBUS & BROWN (2002), colocaram que outra dificuldade para um bom desempenho do simulador MACRO, é sem dúvida nenhuma, a falta de conhecimento e de técnicas adequadas para a determinação dos parâmetros. As estimativas ou aproximações, as imprecisões e a variabilidade inerentes dos parâmetros requeridos resultam em uma incerteza na seleção dos valores de um número significativo de parâmetros, assim como outros simuladores de lixiviação de pesticidas em solo.

Além disso, não se pode descartar os problemas na determinação experimental dos parâmetros, ocorridos principalmente na determinação da curva de retenção da água no solo, que foi realizada com amostras deformadas de solo, e na determinação da condutividade hidráulica do solo em estudo, a qual foi determinada em laboratório e extrapolada para o lisímetro.

De modo geral espera-se, com este segundo trabalho realizado no país utilizando o referido simulador, contribuir para o aperfeiçoamento do mesmo, principalmente na região tropical, onde o uso de simuladores para previsão de lixiviação de pesticida pode ser considerado incipiente.

Não resta a menor dúvida que a perspectiva de utilização do simulador MACRO em nossas condições, é muito promissora, como, aliás, já tem ocorrido nos países de clima temperado. Evidentemente que o bom desempenho do simulador na previsão da lixiviação está intimamente relacionado à disponibilidade dos parâmetros requeridos pelo simulador. A existência desses parâmetros, relacionados às regiões tropicais, possibilitará a validação do simulador e, deste modo, tornando-o uma ferramenta viável, e até mesmo imprescindível, na avaliação dos riscos dos impactos ambientais causados pela lixiviação de pesticidas em um futuro muito próximo.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho propiciaram concluir que:

- Utilizando-se um lisímetro de drenagem, com solo indeformado, foi possível verificar que não houve movimentação vertical além dos 30 cm de profundidade do herbicida Picloram em Latossolo Vermelho Distroférico típico de textura argilosa.
- Conquanto houvesse pontos de coleta de amostras até 3,0 metros de profundidade, não foram encontradas concentrações do herbicida além da profundidade de 30 cm.
- Os resultados obtidos através de análise cromatográfica para determinar a concentração do herbicida (0,008; 0,455; 0,235; 0,344; 0,386 e 0,002 mg/kg) na solução do solo identificaram 69,1% do total do herbicida aplicado nas amostras, mostrando este ser altamente solúvel.
- Os dados analisados mostraram que o herbicida picloram teve baixa movimentação no perfil do solo, especialmente para o solo argiloso com uma meia-vida de 113 dias.
- O simulador MACRO foi capaz de reproduzir satisfatoriamente o transporte de picloram, gerando bons ajustes aos resultados observados no lisímetro com solo de textura argilosa.
- O simulador MACRO mostrou um potencial de sua utilização como ferramenta para avaliação dos riscos de contaminação de águas subterrâneas com resíduos de herbicidas, em condições práticas de uso desses herbicidas em solos argilosos.
- A utilização do simulador MACRO mostrou uma grande limitação para o seu uso, pelo fato da necessidade da determinação específica do coeficiente de sorção ( $K_d$ ) e da meia-vida ( $DT_{50}$ ) para o solo em estudo.
- Dificuldade da obtenção do grande número de parâmetros necessários para a utilização do simulador MACRO, na literatura, de forma a poder realizar as simulações.
- Quando os dados estão disponíveis, e/ou geradas para tal fim o simulador MACRO mostrou um potencial de utilização como ferramenta para a avaliação dos riscos de

contaminação de águas subterrâneas com resíduos de herbicidas, em condições práticas de uso do herbicida picloram em solos argilosos.

- A utilização do simulador MACRO para a descrição do comportamento do herbicida picloram em solo argiloso mostrou um comportamento parecido aos dados observados, mas de forma subestimada.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUKHALED, A.; ALFARO, A.; SMITH, M. **Lysimeters**. Rome: FAO, 1982. 68p. (FAO Irrigation and Drainage Paper, 39).

ADDISCOTT, T. M.; WAGENET, R. J. Concepts of solute leaching in soils: a review of modelling approaches. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 36, n.3, p. 411-424, 1985.

ADEN, K.; DIEKKRÜGER, B. Modeling pesticide dynamics of four different sites using the model system SIMUAT. **Agricultural Water Management**. Amsterdam, v. 44, p. 337-355, 2000.

ANTROPOGÊNICO. In: ART, Henry W. (ed). **Dicionário de ecologia e ciências ambientais**. Tradução de Mary Amazonas Leite de Barros. 2.ed. São Paulo: Unesp; Companhia Melhoramentos, 2001.

ANUALPEC. **Anuário da pecuária brasileira**. São Paulo: FNP Consultoria & Comércio, 2006. 369p.

ARGEL, P. J.; VEIGA, J. B. Manejo de la competencia entre forrajeras y malezas en el establecimiento y recuperación de las pasturas. *In*: LASCANO, C.E.; SPAIN, J.M. (Eds). REUNIÓN DEL COMITÉ ASESOR DE LA RED INTERNACIONAL DE EVALUACIÓN DE PASTOS TROPICALES (RIEPT), 6., 1988, Veracruz, México. Establecimiento y renovación de pasturas: conceptos, experiencias y enfoque de la investigación. Memorias...Cali, Colombia: CIAT, 1991. p. 237-256.

ARMSTRONG, A. C.; PORTWOOD, A. M.; LEEDS-HARRISON, P. B.; HARRIS, G. L.; CATT, J. A. The validation of pesticide leaching models. **Pesticide Science**, Oxford, v. 48, p. 47-55, 1996.

ARMSTRONG, A. C.; MATTHEWS, A. M.; PORTWOOD, A. M.; LEEDS-HARRISON, P. B.; JARVIS, N. J. CRACK-NP: a pesticide leaching model for cracking clay soils. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v.44, p. 183-199, 2000.

ARRUDA, I. O. S. F. DE, DELLA VALLE, J. N., COELHO, M. F., Desempenho do herbicida Fluroxypyr no controle de plantas daninhas ocorrentes em pastagem de *Brachiaria decumbens*, In Anais... XXIII Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas. 2002. p564. Granado-RS.

BARCELLOS, A. O., VILELA, L., LUPINACCI, A. V. Produção animal a pasto: desafios e oportunidades. In: ENCONTRO NACIONAL DO BOI VERDE: A PECUÁRIA SUSTENTÁVEL, 3., 2001, Uberlândia, MG. **Anais...** Uberlândia: Sindicato Rural de Uberlândia, 2001. p. 29-64.

BARDAUIL, P. A.; BUFARAH, G. **Plantas forrageiras: gramíneas e leguminosas** - São Paulo: Nobel, 1979.

BAUR, J. R., BAKER, R. D., BOVEY, R. W. & SMITH, J. D. Concentration of picloram in the soil profile. **Weed Science** v.20, p.305-309, 1972.

BERGSTRÖM, L., JARVIS, N. J. Evaluation and comparison of pesticide leaching models for registration purposes. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, A29, n.6, p. 1061-1072, 1994.

BEVEN, K.; GERMANN, P. Water flow in soil macropores. II. A combined flow model. **Journal Soil Science**, v.32, p.15-29, 1981.

BIGGAR, J. W.; CHEUNG, M. W. Adsorption of picloram (4-amino- 3, 5, 6 – trichloropicolinic acid) on Panoche, Ephrata and Palouse soils: A thermodynamic approach to the adsorption mechanism. **Proceeding Soil Science Society of American**, v.37, p. 863-868, 1973.

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

BOESTEN, J. J. T. I.; van der LINDEN, A. M. A. Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence. **Journal Environment Quality**, v.20, p.425-435, 1991.

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

BOVEY, R. W.; MILLER, F. R.; DIAZ COLON, J. Growth of crops in soils after herbicidal treatments for brush control in the tropics. **Agronomy Journal** v.60, p. 678-679, 1968.

BRIGGS, G. G. Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachlor. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v.29, p. 1050-1059, 1981.

BUSINELLI, M.; MARINI, M.; BUSINELLI, D. & GIGLIOTTI, G. Transport to ground-water of six commonly used herbicides: a prediction for two Italian scenarios. **Pest Management Science**, v.56, p. 181-188, 2000.

CARMONA, R.; ARAUJO NETO, B. S. C.; PEREIRA, R. C. Controle de *Acácia farnesiana* e de *Mimosa pteridofita* em pastagem. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.26, n.10, p.1301-1307, 2001.

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

CERDEIRA, L. A.; PESSOA, M. C. P. Y.; BONATO, P. S.; QUEIROZ, R. H. C.; LANCHOTE, V. L. Resíduos e Lixiviação do herbicida picloram em água, em área de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.3, n.1, p. 75-81, 2002.

CHENG, H. H. Pesticide in soil environment: an overview. In CHENG, H. H. et al. (Eds.). **Pesticide in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: SSAA, 1990. p.1-5.

CLÍMAX. In: ART, Henry W. (ed). **Dicionário de ecologia e ciências ambientais**. Tradução de Mary Amazonas Leite de Barros. 2.ed. São Paulo: Unesp; Companhia Melhoramentos, 2001.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução n. 357, 17 de março de 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] República Federativa do Brasil**, Brasília, n. 53, p. 58-63, 18 mar.2005. Seção I.

CONSTANTIN, J., CONTIERO, R. L. Eficiência e Fitotoxicidade do herbicida Picloram, Sal Típa + Fluroxypyr-MHE no controle de *Eupatorium squalidum*, em pastagem, In **Anais... XXI Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas**. 1997a. p. 297. Caxambu/MG.

CONSTANTIN, J., CONTIERO, R. L. Eficiência e Fitotoxicidade do herbicida Picloram, Sal Típa + Fluroxypyr-MHE no controle de *Eupatorium maximilianii*, em pastagem, In **Anais... XXI Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas**. 1997b. p. 298. Caxambu/MG.

CONSTANTIN, J., ZAGATTO, A., CONTIERO, R. L. Eficiência do Picloram Potássico, aplicado sobre caule cortado, no controle do Cambuatá (*Tapirira guianensis*), em pastagem de *Brachiaria decumbens*, In **Anais... XXI Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas**. 1997a. p.299. Caxambu/MG.

CONSTANTIN, J., ZAGATTO, A., CONTIERO, R.L. Eficiência do Picloram Potássico, aplicado sobre caule cortado, no controle do cipó-cambira (*Arrabidaea sp*), em pastagem de *Brachiaria decumbens*, In **Anais...** XXI Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas. 1997b. p.300. Caxambu/MG.

CORSI, M.; NUSSIO, L. G. Manejo do capim elefante: correção e adubação do solo. In: SIMPÓSIO SOBRE MANEJO DE PASTAGENS, 10., Piracicaba, 1993. **Anais** Piracicaba: FEALQ, 1993. p. 87-116.

DA SILVA, S. C. Condições edafoclimáticas para a produção de *Panicum sp*. In: SIMPÓSIO SOBRE MANEJO DE PASTAGENS, 12., Piracicaba, 1995. **Anais**. Piracicaba: FEALQ, 1995. p. 129-146.

DAVIDSON, J. M.; CHANG, R. K. Transport of picloram in relation to soil physical conditions and pore-water velocity. **Proceeding Soil Science Society of American**, v. 36, p. 257-261, 1972.

DIAS FILHO, M. B. Pastagens cultivadas na Amazônia oriental brasileira: processos e causas de degradação e estratégias de recuperação. In: DIAS, L.E.; MELLO, J.W.V. (Eds.). Recuperação de áreas degradadas. Viçosa: DSO-UFV/SOBRAGE, p. 135-147, 1998.

DORES, E. F. G. 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**, São Paulo, v. 24, n.1, p. 27-36, 2001.

DORES, E. F. G. C.; De-LAMONICA-FREIRE, E, M. Contaminação do Ambiente aquático por pesticidas: vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas no ambiente aquático. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 9, p. 1-18, 1999.

DOW AGROSCIENCES. **Manual de Produtos**. São Paulo. 2005. 358p.

DUBUS, I. G., BROWN, C. D. Sensitivity and first-step uncertainty analyses for preferential flow model MACRO. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.31, p.227-240, 2002.

DURAN, N.; ESPOSITO, E. Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in waste water and soil treatment: a review. **Applied Catalysis. B: Environmental**, v. 28, p. 83-99, 2000.

DUST, M. et al. Simulation of water and solute transport in field soils with the LEACHP model. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v.44, p. 225-245, 2000.

DUTRA, I. S., DE FERRAN, M. Eficiência do herbicida Plenum aplicado costal, para o controle de plantas lenhosas de difícil controle, em manutenção de pastagens. *In Anais... XXIII Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas*. 2000. p.363. Foz do Iguaçu-PR.

DUTRA, I. S., MARCHI, S. R., Efeito do herbicida Plenum no controle de *Eupatorium squalidum* em pastagem, *In Anais... XXI Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas*. 1997. p.301. Caxambu/MG.

DUTRA, I. S., MELHORANÇA, A. L., Avaliação da eficiência do herbicida Mannejo no controle de *Senna obtusifolia* e *Sida rhombifolia* em pastagem de *Brachiaria brizantha*, *In Anais... XXI Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas*. 1997. p.302. Caxambu/MG.

DUTRA, I. S., MELHORANÇA, A. L., Eficiência do herbicida Plenum para o controle de plantas herbáceas, em manutenção de pastagens, *In Anais... XXIII Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas*. 2002. p.580. Granado-RS.

DUTRA, I. S., PEREIRA, F. A. R., NUNES, S. G., Avaliação do herbicida Padron no controle de *Memora peregrina* (Ciganinha) em pastagem, *In Anais... XXI Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas*. 1997. p.303. Caxambu/MG.

DUTRA, S., SOUZA FILHO, A. P. S., Controle integrado de assa-peixe (*Vernonia scabra Pers*) em pastagens cultivadas de Paragominas, Pará, *In Anais... XXI Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas*. 1997b. p.304. Caxambu/MG.

DUTRA, S., SOUZA FILHO, A. P. S., Controle integrado de plantas invasoras com queima e herbicida seletivo em pastagens cultivadas de Paragominas, Pará, *In Anais... XXI Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas*. 1997a. p.305. Caxambu/MG.

EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de solos. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 412 p., 1999.

FARMER, W. J. & AOCHI, Y. **Picloram sorption by soils**. Soil Science Society of America, Proceedings, v.38, p.418-423, 1974.

FEDDES, R. A.; KOWALIK, P.; KOLINSKA-MALINKA, K.; ZARADNY, H. Simulation of field water uptake by plants using a soil water dependent root extraction function. **Journal of Hydrology**, v.31, n.1-2, p 13-26, 1976.

FLURY, M.; LEUENBERGER, J.; STUDER, B.; FLÜHLER, H. Transport of anions and herbicides in loamy and a sandy field soils. **Water Resources Research**, Washington, v. 31, n. 3, p. 823-835, 1995.

FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils-a review. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.25, n.1, p. 25-45, 1996.

FOCUS LEACHING MODELING WORKGROUP. **Leaching models and EU registration**. Brussels, Belgium: Commission of the Eur. Communities, 1995. Doc. 4952/VI/95.

FOCUS SURFACE WATER MODELING WORKGROUP. **Surface water models and EU registration of plant protection products**. Brussels, Belgium: Commission of the Eur. Communities, 1997. Doc. 6476/VI/96.

FOLONI, L. L. Impacto sobre el médio ambiente plantio direto. *In: SIEMBRA DIRECTA EM EL CONO SUR*, 2001, Montevideo. **Documentos...** Montevideo: Procisur, 2001. p.19-42.

FOLONI, L. L.; NETO, A. L. Utilização do esterco bovino proveniente de áreas de pastagens tratadas com Picloram 2,4-D, em culturas suscetíveis *In: XIII Congresso Latino Americano de Malezas*. 1997. p. 62-72. Buenos Aires/Argentina.

FORTUNA, A. de O. **Técnicas computacionais para dinâmica dos fluidos: conceitos básicos e aplicações**. São Paulo: Edusp, 2000. 426p.

FREITAS, F. C. L.; SANTOS, M. V.; FERREIRA, F. A.; CUSTÓDIO, G. S.; FONSECA, D. M.; FERREIRA, L. R. Eficiência de herbicidas no controle de plantas daninhas em pastagem. **Sociedade Brasileira Ciência da Planta Daninha**, v.10, p.208, 2004.

FÜHR, F.; HANCE, R. J. **Lysimeter studies of the fate of pesticides in the soil**. Neustadt: British Crop Protection Council, 1992. 192 p.

GOMES, M. A. F. Agrotóxicos no sistema solo-água. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO*, 26., 1997, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1997. 1 CD-ROM.

GORING, C. A. I. Control of nitrification by 2-chloro-6-(trichloromethyl) pyridine. **Soil Science**, Baltimore, v. 93, n. 3, p. 211-218, 1962.

GORING, C. A. I.; YOUNGSON, C. R.; HAMAKER, J. W. Tordon herbicide disappearance from soils. **Down to Earth.**, v.20, p.3-5, 1965.

GREEN, R. E.; KARICKHOFF, S. W. Sorption estimates for modeling. *In Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling*. Madison SSSA, p.79-101, 1990.

GROVER, R. Adsorption of picloram by soil colloids and various other adsorbents. **Weed Science**, v.19, p.417-418, 1971.

HALL, R. C.; GIAM, C. S.; MERKLE, M. C. The photolytic degradation of picloram. **Weed Research**, v.8, p.292-297, 1968.

HAMAKER, J. W.; YOUNGSON, C. R.; GORING, C. A. I. Prediction of the persistence and activity of Tordon herbicide in soil under field conditions. **Down to Earth**, v.23, p.30-36, 1967.

HELLING, C. S. **Pesticide mobility in soil III**. Influence of soil properties. Soil Science Society of America, Proceedings, v.35, p.743-748, 1971.

HIRSCH, C. **Numerical computation of internal and external flow**. Nova York: Wiley, 1988.

HUNTER, J. H.; STOBBE, E. H. Movement and persistence of picloram in soil. **Weed Science**, v.20, p.486-489, 1972.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Anuário Estatístico do Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, 2006.

JARVIS, N. J. A simple empirical model for roots water uptake. **Journal of Hydrology**, v.107, p.57-72, 1989.

JARVIS, N. J. **The MACRO model (Version 4.2)**. Technical description. 2000. Disponível em <http://www.mv.slu.se/macro/doc/>. Acesso em: 10 julh. 2006.

JARVIS, N. J. Modeling the impact of preferential flow on non-point source pollution. *In*: SELIM, H.M.; MA. L. (Eds.). **Physical nonequilibrium in soils: modeling and application**. USA: Ann Arbor Press, p.195-221, 1998.

JARVIS, N. J.; BERGSTÖM, L. F.; BROWN, C. D. Pesticide leaching models and their use for management purposes. *In*: ROBERTS, T. R.; KEARNEY, P. C. (Eds.). **Environmental behaviour of agrochemicals**. New York: John Willey. p.185-220, 1995.

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

KHAN, S. U. **Pesticides in soil environment**. Amsterdam: Elsevier, 1980, 240 p.

KOLPIN, D. W.; BARBASH, J. E.; GILLION, R. J. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: initial results from the National Water-Quality Assessment Program. **Environmental Science and Technology**, New York, v. 32, n.5, p. 558-566, 1998.

KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. The retention process: mechanisms. In CHENG, H. H. (Ed) **Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 51-77. (SSSA Book Series, 2)

KRZYSZOWSKA, A. J.; ALLEN, R. D.; VANCE, G. F. Assessment of the fate of two herbicides in a Wyoming rangeland soils: column studies. **Journal Environment Quality**, v. 23, p. 1051-1058, 1994.

KUHNT, G. Long-term fate of pesticides in soil. In SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. (Eds.) **Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments**. Berlin: Springer Verlag, p. 123-133, 1995.

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

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**, London, v. 41, p. 1441-1449, 2000.

LARSSON, M. H.; JARVIS, N. J. Evaluation of dual-porosity model to predict field-scale solute transport in a macroporous soil. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 215, p. 153-171, 1999.

LARSBO, M.; JARVIS, N. J. **MACRO 5.0. A model of water flow and solute transport in macroporous soil**: technical description. Swedish: Report of Swedish University of Agricultural Sciences, 2003. 48p.

LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no meio ambiente. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO. Campinas, 1996. **Anais...** Jaguariúna: Embrapa, CNPMA, p.81-115, 1996.

LEEDS-HARRISON, P. B., SHIPWAY, C. J. P. JARVIS, N. J., YOUNGS, E. G. The influence of soil macroporosity on water retention, transmission and drainage in clay soil. **Soil Use and Management**, v. 2, p. 47-50, 1986.

LEISTRA, M.; LINDEN, A. M. A. van der; BOESTEN, J. J. T. I.; TIKTAK, A.; BERG, F. van den. **PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems**: description of processes. Wageningen, the Netherlands. 2002. 107p. Alterra Report.

LEISTRA, M.; BROMILOW, R. H.; BOESTEN, J. T. I. Measured and simulated behaviour of oxamyl in fallow soils. **Pesticide Science**, Oxford, v. 11. p. 379-388, 1980.

LENG, M. L.; LEOVEY, E. M. K.; ZUBKOFF, P. L. **Agrochemical Environmental Fate**: State of the Art. CRC Press Lewis Publishers, New York, 2000. 410p.

LEONARD, R. A. Movement of pesticides into surface waters. In: CHENG, H.H. ed. **Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling**. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, p.303-349, 1990.

LI, Q. et al. Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazina and NOM using model compounds. **Water Research**, New York, v. 37, p. 773-784, 2003.

LORENZI, H. **Manual de identificação e controle de plantas daninhas**. 4.ed. Nova Odessa: Editora Plantarum Ltda., 1994. 299p.

LUCHINI, L. C. **Adsorção – dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em seis solos brasileiros**. Piracicaba, 1987. 91p. Dissertação (Mestrado)-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.

MA, Q. L.; HOLLAND, P. T.; JAMES, T. K.; McNAUGHTON, D. E.; RAHMAN, A. Persistence and leaching of the herbicides acetochlor and terbuthylazine in an allophonic soil: comparisons of field results with PRZM-3 predictions. **Pest Management Science**, Sussex, v. 56, p. 154-158, 2000.

MacDONALD, K.B.; McKERCHER, R.B.; MOYER, J.R. Picloram displacement in soil. **Soil Science**, v. 121, p. 94-102, 1976

MACEDO, M. C. M.; ZIMMER, A. H. Sistema pasto-lavoura e seus efeitos na produtividade agropecuária. In: FAVORETTO, V. et al. (Eds.). Simpósio sobre ecossistema de pastagens 2., 1993, Jaboticabal. **Anais...** Jaboticabal: FUNEP, p. 216-245, 1993.

MACEDO, M. C. M. Sistemas de produção animal em pasto nas savanas tropicais da América: limitações à sustentabilidade. *In*: Reunion Latinoamericana de Producción Animal, 16.; Congresso Uruguayo de Producción Animal, 3.; 2000, Montevideo. [Anales...] [Argentina]: Alpa. Delmercosur.com, [2000]. CD-ROM. Conferencias.

MARTINS, O. C.; VIVIANI, C. A.; BORGES, F. G.; LIMA, R. O. Causas da degradação das pastagens e rentabilidade econômica das pastagens corretamente adubadas. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE RAÇAS ZEBUÍNAS*, 2., 1996, Uberaba. **Anais...** Uberaba: ABCZ/SEBRAE, 1996, não paginado.

MEROTTO Jr, A., SVICERO, E. F., HAVERROTH, H. S., BORTOLINI, F. Avaliação de métodos de controle de Caraguatá (*Eryngium horridum*) em pastagem natural. In **Anais...** XXI Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas, p. 310, 1997 Caxambu/MG.

MIDDLETON, K. R.; SMITH, G. S. The concept of a climax in relation to the fertilizer input of a pastoral ecosystem. **Plant and Soil**, v. 50, n.3, p. 595-614, 1978.

MILLINGTON, R. J.; QUIRK, J. P. Permeability of porous solids. **Transactions of the Faraday Society**, v. 57, p. 1200–1207, 1961.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria n. 518, de 25 de março de 2004. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, n. 59, p. 266-270, 26 mar. 2004. Seção I.

MOFFAT, R. W. Some factors affecting the disappearance of Tordon in soil. **Down to Earth**, v. 23, p. 6-10, 1968.

MONTEITH, J. L. Evaporation and environment. **Proc. Symp. Soc. Exp. Biol.** n. 19, p. 205-234, 1965.

MONTGOMERY, J. H. **Agrochemicals: desk reference**. 2ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 1997. 656p.

MOSIER, A. R.; GUENZI, W. D. Picloram photolytic decomposition. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 21, p. 835-837, 1973.

MOTT, G. O. Nutrient recycling in pastures. *In: MAYS, D. A. (Ed). Forage fertilization*. Madison: ASA-CSSA-SSSA, p. 323-339, 1974.

MUALEM, Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. **Water Resources Research**, Washington, v. 12, p. 513-522, 1976.

NICHOLLS, P. H.; BROMILOW, R. H.; ADDISCOTT, T. M. Measured and simulated behaviour of fluometuron, aldoxycarb and chloride ion a fallow structured soil. **Pesticide Science**, Oxford, v. 13, n. 5, p. 475-483, 1982.

NIELSEN, D. R.; van GENUCHTEN, M. T.; BIGGAR, J. W. Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. **Water Resources Research**, Washington, v. 22, n. 9, p. 89S-108S, 1986.

NUNES, S. G. Ciganinha planta invasora de pastagem. Campo Grande: Embrapa Gado de Corte, 1999 Folder.

NUNES, S. G., BARBOSA, A. C., ALMEIDA, R. T. S DE. Eficácia de herbicidas para controle de *Riedeliella graciliflora*, planta tóxica invasora de pastagem. In **Anais... XXIII Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas**. Granado-RS, p. 581, 2002.

OLIVEIRA, A. F., FOLONI, L. L., TEIXEIRA FILHO, J. **Coletor de amostra da água do solo em condições de saturação**. XXXI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola. Salvador-BA, p. 794-796, 2002.

PING, C. L.; CHENG, H. H.; McNEAL, B. L. Variations in picloram leaching patterns for several soils. **Proceeding Soil Science Society of American**, v.39, p. 470-473, 1975.

POTT, A. O papel da pastagem na modificação da vegetação clímax. In: FAVORETTO, V.; RODRIGUES, L.R.A. (Eds). SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMA DE PASTAGENS, 1., 1989, Jaboticabal. **Anais...** Jaboticabal: FUNESP, 1989. p. 43-67. RAIJ, B. van. Avaliação da fertilidade do solo. Piracicaba: POTAFOS, 1987. 142p.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina.** 2002. 149 P. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luís de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

PUPO, N. I. H. **Manual de pastagens e forrageiras: formação, conservação, utilização.** Campinas, São Paulo. Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1979. 343p.

RAGAB, M. T. H. Residues of picloram in soil and their effects on crops. **Canadian Journal of Soil Science**, v.55, p. 55-59, 1975.

REKOLAINEN, S.; GOUY, V.; FRANCAVIGLIA, R.; EKLO, O. M.; BARLUND, I. Simulation of soil water, bromide and pesticide behaviour in soil with the GLEAMS model. **Agricultural Water Management**. Amsterdam, v.44, p. 201-224, 2000.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**, 5.ed. Londrina: IAPAR, 2005, 592p.

ROZANSKI, A., RACINE, E. C., COSTA, E. A. D. Eficiência do Fluroxypyr-MHE aplicado isoladamente e em tanque com 2,4-D, Picloram, Metsulfuron-Methyl ou Triclopyr no controle de plantas invasoras em pastagem, In **Anais... XXIII Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas**. Granada-RS, p. 559, 2002.

RUSSELL, M. H.; LAYTON, R. J.; TILLOTSON, P. M. The use of pesticide leaching models in a regulatory setting: an industrial perspective. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, Part A, v. 29, p. 1105-1116, 1994.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1993. 681p.

SCORZA JUNIOR, R. P.; SMELT, J. H.; BOESTEN, J. J. T. I.; HENDRIKS, R. F.A.; ZEE, S. E. A. T. M. van der. Preferential flow of bromide, bentazon, and imidacloprid in a dutch clay soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, p. 1473-1486, 2004.

SCORZA JUNIOR, R. P.; RIGITANO, R. L. 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.

SCORZA JUNIOR, R. P. Pesticidas, Agricultura e Recursos Hídricos. EMBRAPA-CPAO, 2006. 9p. (**Circular Técnica, 12**).

SEOL, Y.; LEE, L. S. Effect of dissolved organic matter in treated effluents on sorption of atrazine and prometryn by soils. **Soil Science Society of America Journal**, v.64, p.1976-1983, 2000.

SERRÃO, E. A. S.; FALESI, I. C.; VEIGA, J. B.; TEIXEIRA NETO, J. F. Produtividade de pastagens cultivadas em solos de baixa fertilidade das áreas de floresta do trópico úmido brasileiro. Belém: EMPRAPA-CPATU, 1978. 73p.

SERRÃO, E. A. S.; UHL, C.; NEPSTAD, D. C. Deforestation for pasture in the humid tropics: is it economically and environmentally sound in the long term? *In*: INTERNATIONAL GRASSLAND CONGRESS, 17, 1993, Rockhampton. Proceedings... Palmerton North: New Zealand Grassland Association, p. 2215-2221, 1993.

SIMÃO NETO, M.; DIAS FILHO, M. B. Pastagens no ecossistema do trópico úmido: pesquisas para o desenvolvimento sustentado. *In*: ANDRADE, R.P. et al. (Eds). SIMPÓSIO SOBRE PASTAGENS NOS ECOSSISTEMAS BRASILEIROS, 1995, Brasília. Pesquisas para o desenvolvimento sustentável. **Anais...** Brasília: SBZ, p. 76-93, 1995.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição ( $K_d$ ) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. 2004. 202 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2004.

SPADOTTO, C. A.; MATALLO, M. B.; GOMES, M. A. F. Sorção do Herbicida 2,4-D em Solos Brasileiros. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.13, p. 103-110, 2003.

SPRAYNG SYSTEMS CO. **Produtos para pulverização na agricultura**. Wheaton: North Avenue at Schmale Road, 1999, 104p.

STEENHUIS, T. S., WALTER. M. F. Closed form solution for pesticide loss in runoff water. *Trans. ASAE* 23:615-620, 1980.

TAINTON, N. M.; MORRIS, C. D.; HARDY, M. B. Complexity and stability in grazing system. *In: HODGSON, J.; ILLIUS, A.W. (Eds.). The ecology and management of grazing systems*. Oxon: CAB INTERNATIONAL. p. 275-299, 1966.

TAYLOR, A. W.; SPENCER, W. F. Volatilization and vapor transport processes. *In: CHENG, H.H. ed. Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling*. 2 ed. Madison, Soil Science Society of America, p. 213-270, 1990.

TOTHILL, J. C. Comparative aspects of the ecology of pastures. *In: WILSON, J. R. (Ed). Plant relations in pastures*. Brisbane: CSIRO, 1978, p. 385-402. URQUIAGA, S.; ALVES, B.J.R.; BODDEY, R.M. et al. Caracterização de degradação de pastagens e avaliação de técnicas de recuperação usando-se leguminosas forrageiras. Seropédica: EMBRAPA-CNPAB, 1998. 21p. (**Documentos, 66**).

TREVISAN, M.; ERRERA, G.; REMY, B.; SWEENEY, P. Modelling ethoprophos and bentazone fate in a sandy humic soil with primary pesticide fate model PRZM2. **Agricultural Water Management**. Amsterdam, v. 44, p. 317-335, 2000a.

TREVISAN, M.; ERRERA, G.; VISCHETTI, C.; WALKER, A. Modelling pesticide leaching in a sandy soil with the VARLEACH model. **Agricultural Water Management**. Amsterdam, v. 44, p. 357-369, 2000b.

van GENUCHTEN, M. T. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 44, p. 892-898, 1980.

van GENUCHTEN, M. T.; LEIJ, F. J.; YATES, S. R. **The RETC code for quantifying the hydraulic functions of unsaturated soils**. Riverside, CA: USDA, 1991.

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

VICTORIA FILHO, R., LADEIRA NETO, A. Efeito de misturas de fluroxypyr + picloram no controle do leiteiro (*Peschiera fuchsiaeifolia*) em pastagens com aplicação foliar. In **Anais... XXII Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas**, p. 360, 2000 Foz do Iguaçu/PR.

VICTORIA FILHO, R.; LADEIRA NETO, A. Efeitos de misturas de picloram/2,4-D no controle de plantas daninhas em pastagens com aplicação em área total. In **Anais... XXI Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas**, p.323, 1997 Caxambu/MG.

VINK, J. P. M.; GOTTEBÜREN, B.; DIEKKRÜGER, B.; ZEE, S. E. A. T. M. Van der. Simulation and model comparasion of unsaturated movement of pesticides from a large clay lysimeter. **Ecological Moddeling**, v. 105, p. 113-127, 1997.

WAGENET, R. J., RAO, P. S. C., 1990. Modeling Pesticide Fate in Soils. In: Cheng, H.H. (Eds.). **Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling**. Madison: SSAA, p.351-399, 1990.

WALDRON, A. C. **Pesticides and groundwater contamination**. Ohio: Ohio State University, 1992. (Extension Bulletin, 820). Não paginado.

WAUCHOPE, R. D.; BUTTLER, T. M.; HORNSBY, A. G.; AUGUSTIJN BECKERS, P. W. M.; BURT, J. P. SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision making. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 123, p. 1-157, 1992.

WEBER, J. B, Properties and behavior of pesticides in soil. *In: **Mechanics of Pesticide Movement into Groundwater***, Honeycutt, R. C., Schabacker, D. J., Eds., CRC Press, Boca Raton, FL, p.15-41, 1994.

WOLFE, N. L.; MINGELGRIN, N.; MILLER, G. C. Abiotic transformation in water, sediments and soils. *In: Cheng, H.H. (Eds.). **Pesticides in the soil environmental: processes, impacts, and modeling***. Madison SSSA, p. 103-168, 1990.

WSSA. Weed Science Society of America. **Herbicide Handbook**, Eighth Edition. Lawrence. 2002. 493p.

WSSA. Weed Science Society of America. **Herbicide Handbook**, Ninth Edition. Lawrence, KS, p. 353-356, 2007.

YOSHIDA, T.; CASTRO, T. F. Degradation of 2,4-D, 2,4,5-T, and picloram in two Philippine soils. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 21, p. 397-404, 1975.

YOUNGS, E. G. The analysis of groundwater seepage in heterogeneous aquifers. **Hydrological Sciences Bulletin** 25, p. 155-165, 1980.

YOUNGSON, C. R.; GORING, C. A. I.; MEIKLE, R. W.; SCOTT, H. H.; GRIFFITH, J. D. Factors influencing the decomposition of Tordon herbicide in soils. **Down to Earth**, v.23, p.3-11, 1967.

ZIMMER, A. H.; CORRÊA, E. S. A pecuária nacional: uma pecuária a pasto? *In*: PAULINO, V.T. et al. (Eds.). Encontro sobre recuperação de pastagens, 1993, Nova Odessa. **Anais...** Nova Odessa: Instituto de Zootecnia, p. 1-25, 1993.

ZIMMER, A.; SILVA, M. P.; MAURO, R. Sustentabilidade e impactos ambientais da produção animal em pastagens. *In*: PEIXOTO, A. M., MOURA, J. C., PEDREIRA, C. G. S., FARIA, V. P. (Eds.) Simpósio sobre manejo da pastagem, 19, Piracicaba, 2002. **Anais...** Piracicaba: FEALQ, p. 31-58, 2002.

## **Anexo 1 - Procedimento Analítico de determinação de resíduos de Picloram na solução do solo.**

Para a determinação quantitativa dos resíduos de 2,4-D e Picloram em Água, através do Método Extração com Éter + Propilação, **nível: 0.001 mg/kg**, os seguintes equipamentos foram utilizados:

1. Sistema CG/MSD:
  - Cromatógrafo Gasoso, Hewlett-Packard, modelo 6890 Series equipado com controle eletrônico de pressão (EPC) coluna capilar, injeção split/splitless.
  - Injetor Automático, Hewlett-Packard, modelo 7683;
  - Detector Seletivo de Massa, Hewlett-Packard, modelo 5973;
  - Chemstation, Hewlett-Packard, modelo G1701BA;
2. Centrífuga multi-uso modelo IEC Centra CL3;
3. Balança analítica – Mettler PC2000;
4. Banho ultrassônico modelo 8891;
5. Purificador de água, Barnstead EASYpure II;
6. Concentrador de Amostra Turbo Vap LV;
7. Bloco Aquecedor, modelo N-480.

Basicamente, as amostras de solução do solo são analisadas da seguinte maneira: uma alíquota de 100 ml da amostra é colocada em proveta graduada de 250 ml, com tampa de polietileno. A seguir, adicionam-se 4.0 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6N, 8g de NaCl e 40 ml de éter etílico. Em seguida, agitar vigorosamente e deixar descansar por 5 minutos para que as fases se separem. Após a partição, com auxílio de uma pipeta de 20 ml, transferir a camada superior (éter) para um tubo de centrífuga a qual deverá ser evaporada até a secura no turboevaporador a 35°C por aproximadamente 30 minutos. Em seguida adicionar 0.5 ml da solução 2M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em n-propanol e levar ao agitador do tipo vórtex e ao ultrassom, deixando reagir por 30 minutos a 100 °C (propilação) no bloco aquecedor.

Após essa reação e, estando o tubo frio, adicionar 2.0 ml de água deionizada e 2.0 ml de solução de padrão interno (hexano) e colocar o mesmo no vórtex por 15 minutos, em seguida o tubo deverá ser centrifugado por 3 minutos a 900 rpm. Resta-nos separar o hexano,

através de pipetas de Pasteur. Finalmente injetar 4.0  $\mu\text{L}$  da amostra GC/MSD, para a obtenção das quantidades dos resíduos lixiviados.