

Documentos

ISSN 0103-78110
Novembro, 2010

78

Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos



***Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Monitoramento por Satélite
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento***

Documentos 78

Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos

*Claudio Aparecido Spadotto
Rômulo Penna Scorza Junior
Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores
Luciano Gebler
Diego Augusto de Campos Moraes*

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Monitoramento por Satélite

Av. Soldado Passarinho, 303 – Fazenda Chapadão
CEP 13070-115 Campinas, SP
Telefone: (19) 3211 6200
Fax: (19) 3211 6222
www.cnpm.embrapa.br
sac@cnpm.embrapa.br

Comitê Local de Publicações

Presidente: *Cristina Criscuolo*

Secretária-Executiva: *Shirley Soares da Silva*

Membros: *Bibiana Teixeira de Almeida, Daniel de Castro Victoria, Davi de Oliveira Custódio, Graziella Galinari, Luciane Dourado, Vera Viana dos Santos*

Supervisão editorial: *Cristina Criscuolo*

Revisão de texto: *Bibiana Teixeira de Almeida*

Normalização bibliográfica: *Vera Viana dos Santos*

Tratamento de ilustrações e editoração eletrônica: *Shirley Soares da Silva*

Ilustração da capa e no documento: *Claudio Aparecido Spadotto (autor)*

1ª edição

1ª impressão (2010): versão digital.

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Monitoramento por Satélite

Spadotto, Claudio Aparecido

Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos / Claudio Aparecido Spadotto, Rômulo Penna Scorza Junior, Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores, Luciano Gebler, Diego Augusto de Campos Moraes. – Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010.

46 p.: il. (Embrapa Monitoramento por Satélite. Documentos, 78).
ISSN 0103-78110.

1. Comportamento e destino ambiental. 2. Defensivo agrícola. 3. Modelo matemático. 4. Pesticida. 5. Produto fitossanitário. 6. Simulador. 7. Sistema de Informação Geográfica - SIG. I. Scorza Júnior, Rômulo Penna. II. Dores, Eliana Freire Gaspar de Carvalho. III. Gleber, Luciano. IV. Moraes, Diego Augusto de Campos. V. Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Monitoramento por Satélite (Campinas, SP). VI. Título. VIII. Série.

CDD 577.279

Autores

Claudio Aparecido Spadotto

Engenheiro Agrônomo, Ph.D., pesquisador da
Embrapa Monitoramento por Satélite
spadotto@cnpm.embrapa.br

Rômulo Penna Scorza Junior

Engenheiro Agrônomo, Ph.D., pesquisador da
Embrapa Agropecuária Oeste

Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores

Engenheira Química, Dra., professora da
Universidade Federal do Mato Grosso – UFMT

Luciano Gebler

Engenheiro Agrônomo, M.Sc., pesquisador da
Embrapa Uva e Vinho

Diego Augusto de Campos Moraes

Tecnólogo em Informática, mestrando da
Faculdade de Ciências Agrônomicas – FCA
Universidade Estadual Paulista – Unesp

Resumo | Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos

Vários processos, como sorção, fotólise, hidrólise, oxidação-redução, degradação biológica, deriva, volatilização, lixiviação, carreamento superficial, determinam o comportamento e destino de um agrotóxico no ambiente. Como resultado da modelagem, modelos matemáticos são representações desses processos e podem ser apresentados como ferramentas computacionais (simuladores). Modelos de simulação do comportamento e destino ambiental de agrotóxicos podem ser mais efetivos quando acompanhados da visualização e da análise espacial proporcionada pela tecnologia de um sistema de informação geográfica – SIG. As bases científicas e os avanços tecnológicos na modelagem ambiental de agrotóxicos são aqui sucintamente apresentados.

Palavras-chaves: Comportamento e destino ambiental, defensivo agrícola, modelo matemático, pesticida, produto fitossanitário, simulador, SIG.

Abstract | Fundamentals and Applications of Environmental Modeling of Pesticides

Various processes, as sorption, photolysis, hydrolysis, oxidation-reduction, biological degradation, drift, volatilization, leaching, runoff, determine a pesticide's behavior and fate in the environment. The mathematical models that result from the modeling are representations of these processes, and can be presented as computing tools (simulators). Simulation models for pesticide environmental behavior and fate can be more effective when combined with the visualization and spatial analysis capabilities provided by geographic information systems – GIS. The scientific bases and technological advances related to environmental modeling of pesticides are briefly presented here.

Key words: Environmental behavior and fate, agrochemical, mathematical model, pesticide, agrochemical, simulation, GIS.

Sumário

Resumo	4
Abstract	4
Uso de agrotóxicos e seus efeitos no ambiente	6
Comportamento e destino ambiental de agrotóxicos	7
Aplicação e deriva de agrotóxicos	9
Volatilização	11
Sorção	13
Degradação	15
Lixiviação	19
Carreamento superficial	20
Modelagem do comportamento de agrotóxicos no ambiente	22
Simuladores do comportamento ambiental de agrotóxicos	24
Descrição e aplicação de um simulador	28
Descrição teórica do simulador PEARL	28
Aplicação do simulador PEARL: estudo da lixiviação do inseticida tiametoxam em solo com cultura de soja em Dourados, MS	30
Parametrização do simulador	30
Resultados	32
Interfaces de modelos e sistemas de informação geográfica	35
Considerações finais	37
Referências	38

Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos

Claudio Aparecido Spadotto

Rômulo Penna Scorza Junior

Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores

Luciano Gebler

Diego Augusto de Campos Moraes

Uso de agrotóxicos e seus efeitos no ambiente

O padrão agrícola estabelecido no pós-guerra tem sua base tecnológica assentada no uso de agroquímicos (agrotóxicos, fertilizantes e corretivos), mecanização, cultivares de alto potencial de rendimento e técnicas de irrigação, visando a elevação dos índices de produtividade. Existe, portanto, uma estreita relação entre a agricultura moderna intensiva e a utilização de agrotóxicos. A partir da década de 1960, tal modelo agrícola foi difundido para as regiões do Terceiro Mundo, num processo conhecido como Revolução Verde.

No Brasil, a adoção dos termos defensivos agrícolas, produtos fitossanitários, pesticidas, biocidas e agrotóxicos tem sido marcada por controvérsias há anos. A legislação brasileira adotou e definiu o termo agrotóxico (Lei nº 7.802/89 e Decretos nº 98.816/90 e 4.074/2002). O termo agrotóxico é utilizado neste trabalho englobando as diferentes categorias de uso: inseticidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, bactericidas e herbicidas.

Os agrotóxicos, além de cumprirem o papel de proteger as culturas agrícolas das pragas, doenças e plantas daninhas, podem oferecer riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Seu uso frequente, e muitas vezes incorreto, oferece riscos como a contaminação dos solos agrícolas, das águas superficiais e subterrâneas e dos alimentos. Assim, os agrotóxicos podem apresentar riscos de efeitos negativos em organismos terrestres e aquáticos e de intoxicação humana pelo consumo de água e alimentos contaminados, além do risco de intoxicação ocupacional de trabalhadores e produtores rurais.

Aproximadamente 2,5 milhões de toneladas de agrotóxicos são usadas no mundo anualmente. No Brasil, em 2008, o consumo de agrotóxicos foi superior a 670 mil toneladas de produtos comerciais. Em quantidade de ingredientes ativos (i.a.), foram consumidas cerca de 312 mil toneladas.

Monitoramentos de agrotóxicos em águas subterrâneas de diferentes países, realizados entre 1987 e 1993, indicam que foram detectados 56 ingredientes ativos, dos quais 50 foram encontrados em concentrações superiores a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (FUNARI et al., 1995). Além das moléculas originais, vários produtos de degradação de agrotóxicos foram detectados em águas subterrâneas. Em um trabalho do Serviço Geológico dos EUA (USGS, 1996), 143 agrotóxicos e 21 produtos de degradação foram detectados em águas subterrâneas de mais de 43 estados americanos.

Além dos perigos que representam aos seres humanos nos aspectos ocupacionais, alimentares e de saúde pública, sabe-se que os resíduos de agrotóxicos no ambiente podem provocar efeitos ecológicos indesejáveis, como a alteração da dinâmica biológica natural pela pressão de seleção exercida sobre os organismos, e ter como consequência mudanças na função do ecossistema.

Os efeitos ambientais adversos do resíduo de um agrotóxico, em sentido mais amplo, dependem das suas concentrações nos diferentes compartimentos ambientais (solo, água, planta e atmosfera) e das suas doses em elementos da dieta dos organismos, assim como da sua toxicidade para o ser humano e outros organismos. As concentrações, por sua vez, dependem da carga contaminante e do comportamento e destino do agrotóxico no ambiente.

Os agrotóxicos são moléculas sintetizadas para afetar determinadas reações bioquímicas de insetos, microrganismos, animais e plantas que se quer controlar ou eliminar, mas determinados processos bioquímicos são comuns a todos os seres vivos e, assim, o efeito pode, então, atingir não só o organismo alvo, como também outros seres do ambiente. Os efeitos de resíduos de agrotóxicos nem sempre são isolados, pois as comunidades têm interações recíprocas de dependência ou cooperação, e a ação sobre uma determinada população pode afetar todo o funcionamento de um ecossistema (SPADOTTO et al., 2004).

Comportamento e destino ambiental de agrotóxicos

Depois da aplicação de um agrotóxico, vários processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos determinam seu comportamento. O destino de agrotóxicos no ambiente é governado por processos de retenção (sorção), transformação (fotólise, hidrólise, oxidação-redução e degradação biológica), transporte (deriva, volatilização, lixiviação, carreamento superficial), além das interações desses processos (Figuras 1 e 2).

Além da variedade de processos envolvidos na determinação do destino ambiental de agrotóxicos, diferenças nas estruturas e propriedades dessas substâncias químicas organossintéticas e nas características e condições ambientais podem afetar esses processos. Condições meteorológicas, composição das populações de microrganismos no solo, presença ou ausência de plantas, localização da área na topografia e práticas de manejo dos solos

também podem afetar o destino de agrotóxicos no ambiente. Sabe-se, ainda, que a taxa e a quantidade de água movendo-se na superfície e através do perfil do solo têm grande consequência no movimento do agrotóxico.

Como pode ser observado na Figura 1 (de maneira mais geral) e na Figura 2 (com ênfase no solo), os agrotóxicos movimentam-se no ambiente por processos físicos, tais como carreamento superficial, lixiviação, volatilização e translocação pelas plantas, e são degradados por processos físico-químicos e biológicos. Conhecer em qual compartimento ambiental o agrotóxico encontra-se possibilita determinar quais as principais formas de degradação e transporte que ele sofrerá, o que possibilita uma previsão de seu deslocamento e sua concentração, assim como do tempo para o seu desaparecimento.

A dissipação de um agrotóxico no ambiente é resultado do conjunto de processos de transporte e transformação. Deve-se atentar também para a remoção de partes das plantas cultivadas, que é uma rota de dissipação que não pode ser totalmente desconsiderada.

Alguns agrotóxicos dissipam-se rápida e completamente no solo pelo processo de mineralização, que resulta na sua transformação em H_2O , CO_2 e NH_3 . Embora parte desse processo seja ocasionada por reações químicas (ou físico-químicas), como a hidrólise e a fotólise, o catabolismo microbiológico e o metabolismo são, geralmente, os principais meios de mineralização. Algumas moléculas são moderadamente persistentes, e seus resíduos podem permanecer no solo por um período relativamente curto; outras podem persistir por mais tempo. De qualquer forma, é importante lembrar que quando a degradação não é completa, os produtos desse processo (produtos de degradação ou metabólitos) também podem ter importância ambiental, por apresentarem toxicidade e ecotoxicidade iguais ou superiores às das moléculas originais.

Mesmo no meio aquático, além da hidrólise e da fotólise, os agrotóxicos também podem sofrer a degradação biológica. A diferença está apenas nos microrganismos nesse ambiente em relação a aqueles presentes no solo.

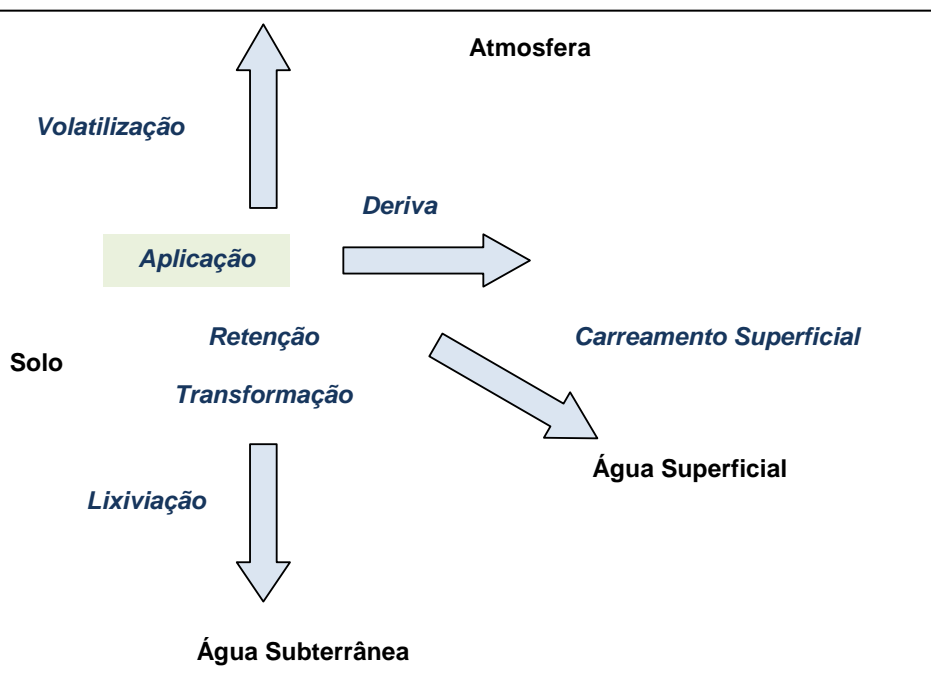


Figura 1. Representação esquemática dos processos que determinam o comportamento e o destino de agrotóxicos no ambiente.

Os principais processos e rotas envolvidos na dissipação de agrotóxicos, segundo Schnoor (1992), Havens et al. (1995) e Radosevich et al. (1997), são: volatilização, sorção, biodegradação, hidrólise, oxidação-redução, fotólise, lixiviação, carreamento superficial e retirada de restos culturais. A contribuição de cada mecanismo para a dissipação total do agrotóxico depende das propriedades físico-químicas do agrotóxico, das características do solo, das condições ambientais e da forma de aplicação do agrotóxico (RACKE et al., 1997).

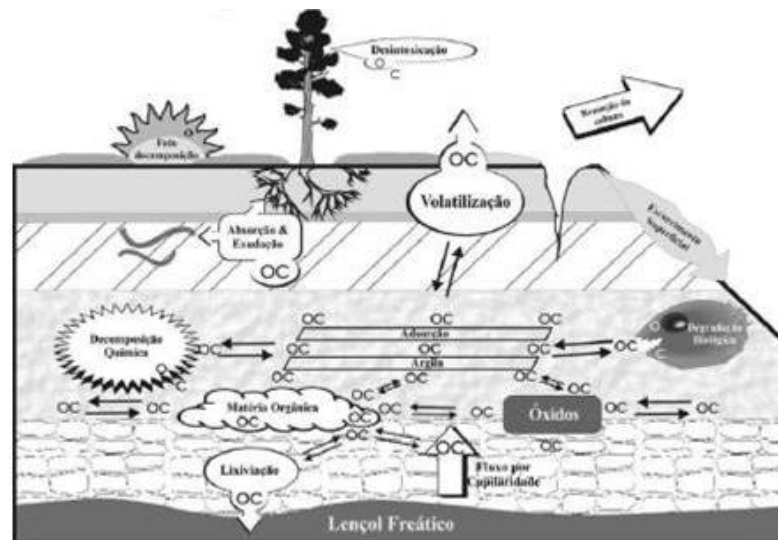


Figura 2. Representação dos processos envolvidos no comportamento e no destino ambiental dos agrotóxicos com ênfase no solo baseado em Weber e Weed (1974). OC representa um dado agrotóxico.

Aplicação e deriva de agrotóxicos

A aplicação de agrotóxicos pode ser feita usando-se métodos manuais e mecânicos e por via sólida, líquida e gasosa. A aplicação por via líquida é a forma predominante, e a aplicação por via gasosa é empregada somente em alguns casos. A aplicação por via sólida é feita usando grânulos; os pós não são mais usados na agricultura. Os grânulos são aplicados no solo e são compostos por partículas suficientemente pesadas para resistir à ação do vento.

Na aplicação por via líquida, uma formulação é geralmente diluída em água para formar a calda, que, via de regra, é aplicada na forma de gotas por pulverização, que pode ser aérea ou terrestre. Há casos em que se faz a aplicação por nebulização, com gotas muito pequenas que formam uma neblina.

A partir da aplicação, a distribuição do agrotóxico nos diferentes compartimentos ambientais pode ocorrer por atraso ou impedimento da chegada ao alvo, desvio de rota, erro do alvo, além de outros. O ajuste correto desses itens pode ser considerado o primeiro passo para o sucesso da ação do agrotóxico e a redução do seu impacto indesejável para o ambiente (GEBLER; SPADOTTO, 2004).

Um fator fundamental para a eficiência agrônômica e, conseqüentemente, para a segurança ambiental dos agrotóxicos é a adequação da tecnologia de aplicação às condições meteorológicas. Qualquer quantidade do agrotóxico que não atinja o alvo não terá o efeito desejado e representará uma forma de perda agrônômica e uma fonte de contaminação ambiental. Durante a aplicação, cerca de 30% a 50% da quantidade aplicada pode ser perdida para o ar por deriva (VAN DEN BERG et al., 1999).

Quando se pensa em pulverização, na maioria dos casos, umidade relativa do ar inferior a 50%, temperatura ambiente menor que 10 °C e maior que 30 °C (ANTUNIASSI; BAILO, 2004) e ventos abaixo de 3,2 km h⁻¹ e acima de 6,5 km h⁻¹ podem comprometer a sua eficiência.

A possibilidade de chuvas é um fator a ser observado antes de se iniciar ou para se interromper uma pulverização. Deve ser evitada a aplicação quando há evidências de chuva. No caso do orvalho, a presença de água nas folhas pode causar diluição do agrotóxico ou eventual escorrimento.

A deriva causada pelo vento é um dos problemas mais comuns relacionados à aplicação de agrotóxicos. No entanto, vale notar que a ausência de vento também pode ser prejudicial, pois as gotas muito finas podem ficar suspensas no ar devido à estabilidade atmosférica e dispersar-se até vários quilômetros do local de aplicação, sendo, muitas vezes, somente removidas da atmosfera pela ação da chuva. Além disso, o solo aquecido durante o dia aumenta a temperatura do ar próximo à superfície e ocasiona um movimento ascendente da massa de ar que pode ocasionar deriva de gotas finas.

As estimativas de resíduos de agrotóxicos a partir da deriva na pulverização dependem do método de aplicação usado. A Tabela 1 apresenta as concentrações ambientais estimadas de agrotóxicos imediatamente após a aplicação na área tratada e na área adjacente, assumindo-se 1% de deposição a partir da deriva após uma pulverização terrestre. Pode-se observar que as concentrações estimadas decrescem rapidamente com a distância. No entanto, deve-se salientar que Chaim (1999) relatou 35% de deriva em uma cultura de tomate com 40 cm de altura.

Tabela 1. Concentrações ambientais estimadas, imediatamente após a aplicação, na área tratada e na área adjacente.*

Dose de aplicação (g i.a. ha ⁻¹)**	Matriz	Concentração ambiental estimada (mg i.a. kg ⁻¹)**	
		Área tratada	Área adjacente
1.000	Plantas	200	2
	Solo (5 cm prof.)	1	0,01
100	Plantas	20	0,2
	Solo (5 cm prof.)	0,1	0,001
10	Plantas	2	0,02
	Solo (5 cm prof.)	0,01	0,0001

*Assumindo-se 1% de deposição a partir da deriva após uma pulverização terrestre. Parcialmente adaptado de Hoerger e Kenaga (1972) citado por FAO (1989). **i.a., ingrediente ativo.

Volatilização

O transporte de agrotóxicos na atmosfera é um importante meio de distribuição desses produtos no ambiente e pode ocorrer por volatilização direta, covaporização com a água e associação ao material particulado carregado pelo vento. Laabs et al. (2002) alertaram para a importância do transporte aéreo de agrotóxicos em condições tropicais, devido às altas temperaturas.

Volatilização é um processo de transferência no qual um elemento químico passa de uma superfície seca ou molhada para a atmosfera. Portanto, é um processo mais ligado ao transporte. Em casos de condições climáticas e microclimáticas não ideais, pode haver perdas de 80% a 90% do agrotóxico poucos dias após a aplicação. Carter (2000) encontrou perdas de herbicidas por volatilização de até 90% em relação à quantidade aplicada.

Assim, no processo de volatilização do agrotóxico, ao passar pela mudança de estado físico, que está intimamente relacionada com sua pressão de vapor e constante de Henry, o composto torna-se mais exposto no ambiente, o que contribui para que sua taxa de degradação seja acelerada. Como haverá menos agrotóxico adsorvido aos particulados do solo e da água, ambientes em que o composto estaria relativamente protegido da ação das forças químicas e biológicas, há também a influência da fotólise.

A volatilização pode ocorrer durante e após a aplicação, a partir da superfície das plantas, na superfície e na matriz do solo, assim como na superfície e na coluna d'água. Além disso, as estimativas de resíduos têm de considerar também os processos de transporte na atmosfera e a deposição no solo, na vegetação e em corpos d'água. Carter (2000) encontrou perdas de herbicidas por volatilização que variaram de menos de 2% até 90%.

Não existe uma taxa fixa de transferência de produto por volatilização, já que ela depende de variáveis físico-químicas da molécula e das condições climáticas, e é praticamente impossível medir a volatilização de um produto diretamente a partir do solo, uma vez que as rotas de escape são numerosas. Ainda assim, pode-se prever com alguma segurança as quantidades envolvidas, sempre levando-se em conta o fluxo de volatilização por unidade de área e a meia-vida de volatilização do produto. Portanto, espera-se que, em temperaturas altas, com céu claro, solos leves em capacidade de campo com baixos teores de matéria orgânica, presença de vento e baixa umidade do ar ocorra maior volatilização que em condições de frio, céu encoberto, solos argilosos secos com altos teores de matéria orgânica, ausência de vento e umidade do ar próxima a 100%.

Outro fator que influencia a taxa de volatilização do agrotóxico é a sua solubilidade em água, uma vez que, quanto menos solúvel em água (apolar), mais exposto o agrotóxico estará, tanto na superfície da água como na do solo. Para agrotóxicos apolares, só haverá redução na taxa de volatilização se os índices de matéria orgânica do solo forem bastante altos. No caso de agrotóxicos polares, haverá tendência de menor volatilização, ocasionada pela maior solubilidade em água.

Após a aplicação, os agrotóxicos podem entrar na atmosfera por volatilização, a partir das culturas e dos solos, e pelo vento (DOBSON et al., 2006; FERRARI et al., 2003; MILLET et al., 1996; VAN PUL et al., 1999).

A distribuição atmosférica dos agrotóxicos é influenciada por suas propriedades físicas e químicas (volatilidade, viscosidade, solubilidade em água, pressão de vapor, entre outras), pelas condições meteorológicas (direção e velocidade do vento, temperatura, umidade relativa, estabilidade atmosférica, entre outras) e pelo manejo (HAPEMAN et al., 2003).

Diversos fatores são apresentados como importantes na emissão e transporte de agrotóxicos na atmosfera e áreas adjacentes dos locais de aplicação, como técnicas de pulverização e fatores ambientais (GIL; SINFORT, 2005). Outros parâmetros como quantidade utilizada, formulação, tipo de cultura, característica do solo e propriedades físicas e químicas dos agrotóxicos também são citados (LEPRI et al., 1995; VAN DIJK; GUICHERIT, 1999). Devido à possibilidade de ocorrência de dispersão dos agrotóxicos para áreas distantes do local de aplicação, como zonas urbanas, problemas de poluição atmosférica por agrotóxicos não ficam localizados somente em regiões agrícolas (SCHEYER et al., 2007).

Na atmosfera, os agrotóxicos podem ser encontrados distribuídos nas fases gasosa, aquosa ou sólida (particulado) (MILLET et al., 1996; SCHEYER et al., 2007), o que afeta o transporte e o destino dos agrotóxicos em suspensão no ar (DOBSON et al., 2006). A taxa de remoção desses agentes da atmosfera é dependente da reatividade química e fotoquímica, bem como dos processos de deposição seca (gás e partículas) e úmida (precipitação) (VAN PUL et al., 1999).

Agrotóxicos com pressão de vapor inferior a 10^{-6} Pa são encontrados preferencialmente nas partículas (DOBSON et al., 2006), sobretudo organoclorados, que podem ser transportados para lugares distantes das áreas de aplicação. A reação atmosférica mais importante de transformação dos agrotóxicos é com os radicais OH^\cdot (ATKINSON et al., 1999).

Alguns agrotóxicos com alta pressão de vapor volatilizam-se facilmente, mesmo durante as aplicações. Seus resíduos permanecem na superfície do solo, e a chuva ou irrigação intensificam a vaporização, fazendo com que as partículas tóxicas elevem-se à atmosfera, onde ficam suspensas. Os ventos podem conduzir essas partículas tóxicas por longas distâncias, para depois lançá-las novamente no solo.

Uma vez depositado no solo ou na vegetação, o agrotóxico distribui-se pelas fases gasosa, aquosa e sólida (matéria orgânica ou inorgânica). Pelos processos de escoamento superficial e lixiviação, o agrotóxico pode atingir os recursos hídricos superficiais e subterrâneos, respectivamente, e ser adsorvido no material em suspensão ou depositado no sedimento. Dependendo das concentrações nos vários compartimentos, o agrotóxico pode revolatilizar-se e ser transportado pela atmosfera, onde começa o ciclo novamente (VAN JAARSVELD; VAN PUL, 1999).

A volatilização de agrotóxicos do solo após a aplicação pode ser influenciada pela quantidade de matéria orgânica e pela mineralogia do solo. Os estudos de Ferrari et al. (2003) demonstram que a volatilização, em condições de campo e para agrotóxicos com pressões de vapor entre 5×10^{-3} Pa e 5×10^{-2} Pa, pode representar até 22,6% do total do destino no meio ambiente. Por essa medida, a volatilização pode afetar a qualidade do ar em torno da área agrícola.

As propriedades físico-químicas que mais influenciam a distribuição dos agrotóxicos na fase gás-partícula são a pressão de vapor e a constante de Henry (BRIAND et al., 2002). A taxa de volatilização é determinada pela pressão de vapor. Quanto mais elevada for a pressão de vapor de um agrotóxico, maior será a sua volatilização a uma dada temperatura e maior será o seu potencial para poluir o compartimento atmosférico (BARRIGOSI et al., 2005). Agrotóxicos com pressão de vapor maior que 10^{-4} Pa volatilizam-se facilmente e permanecem na fase gasosa. Já a distribuição entre a fase líquida e a gasosa é determinada pela constante de Henry. Compostos com pressão de vapor elevada têm tendência à vaporização, mas muitas vezes também têm constante de Henry alta e, portanto, tendem a permanecer na fase de vapor em vez da fase aquosa de uma nuvem ou gotículas de chuva. Em alguns casos, essas duas propriedades se contrabalançam e acontece de dois ou mais agrotóxicos precipitarem-se, mesmo que tenham pressões de vapor distintas (HÜSKES; LEVSEN, 1997).

Apesar de existirem vários modelos matemáticos para avaliar e prever o comportamento e o destino de agrotóxicos em diferentes compartimentos do ambiente, esses modelos são pouco precisos para volatilização. São necessários maior desenvolvimento e melhoria dos modelos para estimar a volatilização com precisão.

Sorção

Sorção pode ser entendida como um conjunto de processos de atração e retenção reversível, mesmo que não completamente, de um composto nas partículas do solo. O que diferencia a adsorção da absorção é, basicamente, que a absorção de agrotóxicos envolve organismos do solo e plantas. Além disso, para existir absorção é preciso haver também a interpenetração do composto de uma fase em outra sem que haja perda de suas características iniciais – como, por exemplo, na osmose celular –, caracterizando um processo de “profundidade”. A adsorção, por sua vez, envolve processos hidrofóbicos, físicos e químicos, em que o composto passa da solução do solo para a superfície das partículas minerais e orgânicas do solo, superfície essa entendida tanto como a superfície externa quanto como a superfície dos poros, ou interna, caracterizando um fenômeno de “superfície”.

Resumidamente, na absorção há a penetração do composto em um organismo, através da membrana celular, para, então, sofrer alterações; na adsorção, o composto fica aderido à superfície das partículas e pode sofrer influências da solução do solo.

Os agrotóxicos pertencem a diferentes classes de substâncias químicas organossintéticas, e os tipos de interações desses compostos com os coloides do solo são numerosos. Assim, os agrotóxicos interagem de forma complexa com componentes do solo que determinam sua persistência e mobilidade, e o movimento de agrotóxicos é inversamente proporcional à sorção.

Várias propriedades dos solos afetam o mecanismo e o grau de sorção de agrotóxicos. No entanto, a predominância da sorção de compostos orgânicos não iônicos na matéria orgânica do solo tem sido extensivamente documentada. Diversos pesquisadores também têm sugerido que processos de sorção tendem a limitar a taxa de biodegradação de agrotóxicos no solo.

Portanto, a sorção tem forte impacto na distribuição, biodisponibilidade e na persistência de agrotóxicos no ambiente. Agrotóxicos móveis podem deslocar-se para camadas mais profundas do solo, onde a atividade microbiana é frequentemente menor que aquela nas camadas superficiais do solo, e isso pode ter importantes implicações na persistência de resíduos de agrotóxicos. Em contrapartida, Fontaine et al. (1991), numa série de experimentos em laboratório, observaram que a taxa de degradação do herbicida flumetsulam foi mais rápida em solos com menor capacidade de sorção. Além disso, a sorção foi maior em solos com pH mais baixo e com maior teor de carbono orgânico.

Ogram et al. (1985) sugeriram que degradação microbiana do herbicida 2,4-D ocorreu apenas quando esse herbicida estava em solução, não quando estava adsorvido. Enquanto a matéria orgânica do solo parece dominar a sorção de muitos dos agrotóxicos não ionizados, isso pode não ocorrer com compostos iônicos ou ionizáveis. Alguns agrotóxicos, principalmente herbicidas, são ionizáveis, ácidos ou bases; assim, um fator que pode ter influência particularmente marcante na sorção desses compostos é o pH do solo. Isso porque a extensão da sorção pode diferir muito entre as formas iônicas e neutras de tais compostos.

Agrotóxicos ionizáveis ocorrem predominantemente como íons ou como moléculas neutras, dependendo se o pH do solo está acima ou abaixo da constante de ionização do composto. Teoricamente, formas iônicas e neutras estarão presentes em igual quantidade quando o pH é igual à constante de ionização.

Quando o agrotóxico iônico ou ionizado atinge o solo, pode ligar-se às cargas positivas ou negativas presentes nos componentes do solo. De maneira geral, os solos apresentam predominância de cargas negativas, e disso resulta que os herbicidas catiônicos podem ser fortemente ligados ao solo, enquanto os de caráter ácido na forma aniônica tendem a lixiviar.

Esse predominância de cargas negativas pode não ocorrer em solos brasileiros, especialmente no horizonte B de alguns dos Latossolos, em razão da presença de argilas silicatadas 1:1, como a caulinita, cuja substituição isomórfica é vinculada ao pH (cargas pH-dependentes), assim como de óxidos de ferro e alumínio. Em

solos das regiões de clima temperado, com maior presença de argilas silicatadas 2:1, como a montmorilonita, as cargas independem do pH, em virtude da forma da constituição das argilas e de como os íons substituintes atingem esses sítios de troca. No caso das argilas, a aderência entre as camadas internas é relativamente fraca, o que permite a penetração de água e íons dissolvidos. Já nas argilas 1:1 (caulinita e ilita, por exemplo), a trama de sustentação é bastante rígida e normalmente impede a entrada de componentes estranhos (KIEHL, 1979).

Isso resulta em áreas superficiais bastante distintas, com conseqüente diferença de reação. O mesmo pensamento pode ser aplicado à matéria orgânica, que apresenta uma eletronegatividade também dependente do pH, porém com uma superfície de reação por grama muito maior que a das argilas e, portanto, mais eficiente na adsorção de cátions.

Degradação

Os processos químicos de degradação acontecem preferencialmente no ar e na água (oxidação, redução, hidrólise e fotólise). Já no solo e nos organismos vivos, ocorre preferencialmente a biodegradação (oxidação, redução, hidrólise e suas conjugações, intermediada por microrganismos), que é mais eficiente na degradação dos resíduos. Com base nessa maior eficiência, Wolfe (1992) sugere que não haveria realmente uma degradação puramente física e química dos agrotóxicos, e sim mediante a ação enzimática da biota presente. Isso seria decorrência da dificuldade de separar o que é transformado biologicamente daquilo que é transformado abioticamente.

Essas rotas de degradação não excluem ações paralelas ou conjuntas. Por exemplo, no solo, a biodegradação é mais ativa na chamada zona de raízes, e sua ação é diminuída à medida que o agrotóxico aprofunda-se no perfil, enquanto a degradação química direta tem proporcionalmente menor importância junto à superfície, mas essa importância aumenta à medida que o resíduo sofre lixiviação. Além disso, como exemplo, pode-se citar também a água, na qual, apesar de os processos químicos serem mais importantes, existe também biodegradação, desde que os microrganismos utilizem as moléculas do produto, ou parte delas, como substrato de crescimento.

A degradação química pode envolver um número de processos simultâneos maior que a biodegradação. Alguns produtos podem ser suscetíveis a todos eles ou a algum em especial. Deve-se levar em conta que, após a ação, pode haver ou não inativação do produto, etapa que pode funcionar também como ativadora da ação do agrotóxico.

A degradação biológica, ou biodegradação, em solo e em água, é o processo mais importante para a eliminação do resíduo de agrotóxicos, pois, segundo Schwarzenbach et al. (1993), esses processos bioquímicos, semelhantes à reação química ou fotoquímica, alteram a estrutura do composto químico

orgânico e reduzem a molécula inicial até seus componentes básicos, como carbono, nitrogênio e fósforo.

Alguns agrotóxicos podem ser bastante recalcitrantes e, nesses casos, apresentar grande resistência à quebra de suas moléculas, seja no início do processo, seja em alguma etapa já avançada, o que faz com que sua persistência no ambiente seja maior.

A biodiversidade está presente em todo o perfil do solo e apresenta ação mais acentuada nas camadas superficiais, até em torno de 20 cm a 30 cm de profundidade. Isso se deve principalmente à presença, em grande quantidade, de bactérias aeróbicas, cuja eficiência em degradar agrotóxicos é bem superior à das anaeróbicas por utilizarem o oxigênio como agente oxidante, pela maior presença de matéria orgânica e pelas relações solo-água-ar dessa região serem ótimas para essa biota.

Fomsgaard (1997) aponta, em seus estudos, que, na região arável, é possível fazer a descrição dos processos de biodegradação mediante aplicação de equações diferenciais de primeira ordem, que tem como exemplo a descrição da degradação do herbicida bentazon, enquanto, em subsolo, há necessidade de aplicação de equações diferenciais de ordem superior.

Outro fator que influi no tipo de biodegradação que ocorre é o pH do solo, pois, em valores de pH próximos da neutralidade ou ligeiramente alcalinos ($\text{pH} > 5,5$), há predominância de bactérias e de actinomicetos (em torno de 65% da biota), enquanto, em solos ácidos, há predominância de fungos, que são menos eficientes (GUIMARÃES, 1986; LINDE, 1994; MONTEIRO, 1997).

Na natureza, os microrganismos conduzem a degradação utilizando quatro categorias de reações ou conjugações delas (LINDE, 1994). O comum a todas elas é que os micróbios utilizam a parte com cadeias carbônicas da molécula como substrato, retirando ou trocando os radicais presentes na molécula por substituintes que permitirão a degradação final da molécula até CO_2 .

Para que tais reações ocorram, é necessária a conjunção de algumas variáveis, como temperatura, umidade, população inicial de microrganismos, presença de substrato apropriado e meio de suporte. A seguir, é apresentada uma descrição de como essas variáveis afetam as reações e, conseqüentemente, a degradação.

Temperatura – Afeta diretamente a velocidade do metabolismo dos microrganismos. Os mais afetados são as bactérias, e a menor influência é sobre os fungos. Como a maior taxa de eficiência da biodegradação de agrotóxicos está presente nas camadas iniciais do solo, as variações no processo podem afetar acentuadamente a degradação de um composto aplicado, fazendo variar sua persistência no solo.

Umidade – Demonstra uma ação em uma faixa em que, no solo, o ótimo para a degradação situa-se próximo às condições da capacidade de campo. Solos muito

encharcados são menos prejudiciais à degradação que solos secos demais, pois, no primeiro, falta volume de oxigênio para manter a taxa de degradação, o que mantém a população em nível relativamente alto, e, no segundo caso, falta a umidade para manutenção da população.

População inicial de microrganismos – Condição básica para o processo de biodegradação, pois sem ela pode haver somente decomposição físico-química. Também é necessário que a população presente seja composta por elementos que atuem sobre o agrotóxico a ser degradado. Existem famílias de microrganismos não específicos, mas a maior eficiência de degradação envolve a presença de espécies especialistas naquele substrato (MONTEIRO, 1997). Algumas vezes, as espécies envolvidas exigem algo mais, o que funcionaria como catalisador, como as espécies que só agem em presença de luz.

Substrato apropriado – É necessário para que haja o desenvolvimento da população que quebra e utiliza partes das moléculas dos agrotóxicos. Esse fator também pode atuar de forma contrária, pois quase metade dos agrotóxicos no mercado atua de forma negativa sobre a população de microrganismos, seja por inibição de atividade metabólica, por supressão ou por morte da população. Também é necessário respeitar a faixa de concentração de produto que a microbiota suporta e tem capacidade de utilizar.

Meio de suporte – Biologicamente, para haver a ação de degradação por microrganismos, é necessário que a molécula do agrotóxico atravesse a membrana celular. Para que isso ocorra, é imprescindível que o microrganismo esteja fixado em um suporte apropriado. Assim, em solos excessivamente secos, espera-se uma redução da reação de degradação, por não haver população inicial devidamente fixada e preparada para a ação de metabolização dos agrotóxicos (HAVENS et al., 1995).

Essas variáveis influenciam a determinação da persistência do agrotóxico no solo. Porém, outro fator tem um peso ainda maior, que é a adaptabilidade das populações ao substrato. Assim, havendo uma população que se adapte ao agrotóxico comumente aplicado, as taxas de degradação poderão aumentar exponencialmente e reduzir a persistência do agrotóxico no campo, a ponto de afetar seu desempenho agrônomo.

A hidrólise é considerada o processo físico-químico mais relevante para a degradação da maioria dos agrotóxicos, uma vez que pode estar presente também como processo intermediário na biodegradação. Para agir, necessita de água, pois envolve a quebra de ligações químicas nas moléculas e sua substituição por componentes da água (H^+ e OH^-), formando novos compostos. Alguns autores sugerem que a principal transformação que a molécula sofre por hidrólise é a conversão de éster para ácido. Outros grupos funcionais também sofrem alterações (amidas, anilidas, carbamatos, epóxidos, haletos, nitrilas, oximas e triazinas).

A hidrólise é o principal meio de degradação de agrotóxicos em corpos d'água, enquanto no solo, dependendo do grau de presença da umidade, pode apresentar ação intensa, principalmente quando conjugada com outros processos, como a biodegradação. Essa transformação do agrotóxico pode ser utilizada inclusive, em alguns casos, para a ativação do mecanismo de ação do produto, sendo prevista, portanto, a ação fitossanitária em determinada faixa de umidade do solo, para um melhor efeito em campo. Isso é possível porque a hidrólise não inativa o produto em somente uma etapa, mas exige diversos passos que podem resultar em persistência bastante longa.

Deve-se conhecer a meia-vida da hidrólise do produto, pois essa informação ajudará a estimar quanto tempo ele estará presente na natureza e, se o tempo de meia-vida da hidrólise for muito grande, também ajudará a estimar quais outros processos de degradação irão agir.

O pH do meio interfere na hidrólise dos agrotóxicos, em decorrência da interação com as características físico-químicas inerentes à sua molécula, que podem torná-la reativa em meio ácido, em meio básico ou em ambos.

Outro interferente é a temperatura, que também apresenta grande influência na taxa de reação da hidrólise: um aumento de 1 °C pode incrementar a taxa em 10%, e um aumento de 10 °C pode elevar a taxa a um multiplicador da ordem de 2,5 vezes (LINDE, 1994).

O processo de oxidação-redução atua principalmente nas trocas químicas a que o agrotóxico é submetido em reações de fotodegradação ou biodegradação, sendo catalisada pela ação da luz ou de microrganismos. Compreende principalmente a transferência de elétrons de ou para compostos ionizáveis. Entretanto, em algumas situações muito especiais, essas reações podem ocorrer sozinhas, e estão relacionadas a ambientes sem luz e à praticamente ausência de microrganismos, vinculados a perfis de solo de grande profundidade ou ao lençol subterrâneo.

As reações de oxirredução também são afetadas pelo tipo de argila e pela presença de matéria orgânica no local. O herbicida amitrole é um dos casos registrados de oxidação química sem intermediação (YARON, 1989).

Na fotólise, a luz, formada por pacotes de energia denominados fótons que se movimentam na forma de ondas, provoca a quebra das ligações químicas entre as moléculas dos agrotóxicos, primariamente, por meio de reações fotoquímicas e, secundariamente, pela reação de radicais livres.

A maioria dos poluentes orgânicos da superfície terrestre é afetada pela luz transmitida entre os comprimentos de onda de 290 nm a 600 nm. Para os agrotóxicos, a maior ação situa-se na faixa entre 290 nm e 400 nm, que corresponde a aproximadamente 4% do volume da luz emitida pelo sol, uma vez que comprimentos de onda menores de 290 nm são filtrados pela camada de ozônio e comprimentos maiores de 400 nm não têm energia suficiente para

provocar a quebra de moléculas. Esse processo atinge principalmente moléculas que apresentam alto grau de volatilidade.

Além da fotólise direta, pode ocorrer também a fotólise indireta, em que a luz funciona como catalisador para outros processos físico-químicos, especialmente na água. Como é um processo que atinge qualquer produto que esteja sobre a superfície das plantas, do solo e da água, é considerado o de maior espectro de ação. Na água, a fotólise pode sofrer influência da qualidade de água, fato esse verificado entre as diferenças de degradação em água destilada e águas de superfície constatadas em laboratório.

A radiação ultravioleta pode desencadear a formação de radicais livres que, por sua vez, afetam a taxa de degradação do agrotóxico. Por exemplo, os radicais hidroxila (OH^\cdot), devido ao seu elevado potencial de redução, são capazes de degradar uma ampla gama de moléculas com diferentes estruturas químicas.

Assim, os principais fatores que influenciam a fotólise são: (i) a hora do dia, em virtude da maior ou menor quantidade de energia luminosa disponível; (ii) as condições climáticas, segundo as quais em dias com muitas nuvens haverá menor fotólise; (iii) presença de particulados no meio, poeiras no ar ou matéria em suspensão na água, que reduz a ação da fotólise e até mesmo favorece a adsorção em sua superfície; (iv) coloração do agrotóxico, pois agrotóxicos coloridos são mais predispostos que os demais (por exemplo, os herbicidas trifluralina, orizalina, treflan, surflan); (v) a profundidade da água, pois a menor incidência de luz reduz as taxas de degradação.

Lixiviação

A lixiviação compreende o transporte em profundidade, através do perfil do solo, da fração dos sólidos dissolvidos na solução do solo. A sorção é o processo que mais influi na lixiviação de agrotóxicos no solo, porém as condições de umidade e de temperatura também têm papel relevante.

Esse movimento está relacionado com a mecânica de fluidos em meio particulado e, dependendo do caso, pode ser vertical ou horizontal, variando o regime envolvido.

Em casos de solos bem-estruturados, com poros grandes, pode ser admitido que o regime envolvido no transporte de massa é o convectivo, que se caracteriza como um sistema de transporte de pistão em que a massa de soluto está concentrada em um ponto específico da coluna do solvente, e não dispersa em toda ela (HAVENS et al., 1995; WEBER JÚNIOR, 1972). Esse sistema é predominantemente vertical, e muitas vezes faz com que o soluto (agrotóxico) desça excessivamente rápido a grandes profundidades.

Em casos em que o solo não apresenta boa porosidade, está excessivamente compactado ou mesmo desestruturado, o transporte da massa do soluto ocorre por difusão e por dispersão. Na difusão, predomina a influência dos movimentos

vibratórios das moléculas, e outras forças moleculares, para produzir o movimento do soluto, enquanto, na dispersão, predomina o movimento segundo os gradientes de concentração, em que os solutos mais concentrados deslocam-se para as regiões de menor concentração (HAVENS et al., 1995; SCHNOOR, 1992). Esses são movimentos em microescala, com a diferença de que podem ocorrer nas três dimensões do solo. Dessa forma, esses movimentos podem ser classificados como um sistema de “mistura completa”, pois o soluto deve estar presente em toda a solução do solo (SCHNOOR, 1992; WEBER JÚNIOR, 1972).

Em qualquer análise de localização do agrotóxico no solo, a lixiviação entra como uma importante variável e as equações que descrevem o transporte de massa do soluto na solução do solo podem variar segundo a umidade contida no solo e a sua porosidade.

Carreamento superficial

O carreamento superficial deve ser compreendido como o transporte pela água que escorre sobre a superfície do solo, que atingiu seu ponto de saturação, e leva material dissolvido ou em suspensão. Geralmente o destino final do carreamento superficial é um ponto de captação de água, como um reservatório, lago, açude ou curso d’água.

Assim, o carreamento superficial pode configurar-se como uma importante rota de deslocamento do agrotóxico do seu ponto de aplicação em dois casos. Primeiro, em seus momentos iniciais após a aplicação, quando o próprio agrotóxico é carregado para fora da área em solução na água de escoamento ou, ainda, nos casos de agrotóxicos adsorvidos fortemente às argilas e à matéria orgânica transportados pelo arraste das partículas de solo. Além disso, pode configurar-se como um dos processos físicos da dissipação, pois diminuiria a concentração do agrotóxico no solo, favorecendo a ação dos demais agentes.

Tradicionalmente, essa não é uma rota que altera de forma expressiva o balanço de massa do agrotóxico no solo, a não ser, por exemplo, em casos em que o agrotóxico tenha sido aplicado momentos antes de uma chuva de intensidade de média a forte. Mesmo assim, outras variáveis influirão no peso que o carreamento superficial terá no processo geral de dissipação de determinado agrotóxico no solo. Algumas das mais importantes são: (i) grau de umidade do solo durante a aplicação, pois, em solos já saturados, qualquer precipitação pluvial provocará escoamento superficial; (ii) condições meteorológicas, como volume e intensidade de chuvas; (iii) tipo de solo, pois em solos arenosos há muito pouco escoamento superficial, enquanto em solos argilosos a possibilidade desse mesmo fenômeno acontecer é geralmente maior; (iv) características químicas do agrotóxico, sendo que a solubilidade em água e a polaridade são as que mais influenciam a sua sorção; (v) cobertura de solo, pois atrasa o início do processo de escoamento da água e dificulta o transporte superficial dos sólidos do solo em suspensão, pela quebra da velocidade.

No sistema de previsibilidade e modelagem da influência do carreamento superficial, são aplicadas as equações de perda de solo, bastante conhecidas pelas disciplinas que envolvem a conservação de solos (PESSOA et al., 1999). No Brasil, a equação mais pesquisada e com maior banco de dados prontos para uso é a USLE, derivada das equações americanas de mesma finalidade.

O entendimento dos processos de transporte de agrotóxicos no ambiente é essencial para direcionar planos de gestão dos seus resíduos. A variedade de agrotóxicos usados representa muitas diferentes classes de substâncias químicas, e a quantidade de tipos de interações desses compostos com diferentes componentes do ambiente é enorme.

Considerando os processos de transporte entre compartimentos ambientais, com os quais os agrotóxicos estão relacionados depois de aplicados em áreas agrícolas, a lixiviação e o carreamento superficial merecem destaque. A lixiviação dos agrotóxicos através do solo tende a resultar em contaminação das águas subterrâneas e, neste caso, as substâncias químicas são principalmente levadas em solução juntamente com a água que alimenta os aquíferos. O carreamento superficial favorece a contaminação das águas de superfície pelo agrotóxico adsorvido às partículas do solo erodido ou na água escoada. A permanência dos agrotóxicos no solo agrícola é inversamente dependente da taxa de ocorrência dos processos de transporte e degradação.

Em um levantamento de dados de literatura, Carter (2000) encontrou, para a classe de herbicidas, perdas em relação à quantidade aplicada de até 0,25% por carreamento superficial e de até 5% por lixiviação. No entanto, dados preliminares de trabalho de monitoramento em campo no Brasil têm mostrado que até 3% e cerca de 1% da quantidade aplicada são perdidos adsorvidos às partículas de solo carreado e em solução na água escoada superficialmente, respectivamente. Trabalhando com colunas de solo em lisímetros, Matallo et al. (2005) determinou que 52% da quantidade aplicada de um herbicida usado na cultura de cana-de-açúcar no Brasil passou para profundidade superior a 50 cm em um solo arenoso durante um ano, sendo que, com base nos dados experimentais, um modelo matemático prevê que 96% da quantidade aplicada passa dos primeiros 12 cm (profundidade na qual seu efeito de controle das plantas daninhas é desejado) em 67 dias.

Modelagem do comportamento de agrotóxicos no ambiente

Um modelo matemático é uma equação ou expressão matemática utilizada para descrever um processo, no caso o comportamento (ou parte dele) de agrotóxicos no ambiente. Portanto, a modelagem matemática é o desenvolvimento do modelo a ser utilizado para descrever um processo ou um conjunto de processos de um sistema.

O interesse em estudar os processos de retenção, transformação e transporte de agrotóxicos no sistema solo-planta começou a crescer por volta de 1960, mas foi cerca de dez anos depois que a modelagem do comportamento de agrotóxicos no ambiente, por meio de expressões matemáticas, começou. Desde então, o papel da modelagem tem aumentado em importância. A principal justificativa é que a modelagem coloca-se como uma maneira econômica de estudar e prever o comportamento de agrotóxicos em condições de campo. A modelagem pode servir como ligação entre estudos sobre o comportamento de agrotóxicos no laboratório e no campo.

Trabalhos têm mostrado que as respostas de sistemas ecológicos complexos podem frequentemente ser representadas por modelos matemáticos mais simples e com poucos dados, uma vez que o fato de identificarem padrões gerais de comportamento dos agrotóxicos no ambiente pode não apresentar sérios problemas.

Algumas vezes, o verdadeiro trabalho de modelagem, começando com a fundamentação teórico-conceitual, é confundido com aplicação direta, adaptação ou validação de modelos. A modelagem não trata simplesmente da adaptação e validação de um modelo já existente.

Um modelo matemático do comportamento de agrotóxicos é uma representação do que ocorre no campo. Cada modelo apresenta algum grau de simplificação e abstração, assim como limitações de uso, e pode representar um ou mais processos envolvidos no comportamento de um agrotóxicos no ambiente. As imperfeições não representam o fracasso da tentativa de simular o que ocorre com o agrotóxico depois de aplicado, mas significam o máximo de aproximação na representação, à luz dos conhecimentos atuais, das informações disponíveis e dos propósitos e objetivos da modelagem. O estudo e a modelagem da dinâmica ambiental de agrotóxicos no solo são essenciais para solucionar grande número de problemas enfrentados na agricultura e sua relação com o meio ambiente. No entanto, é difícil descrever matematicamente a dinâmica ambiental de agrotóxicos através dos solos em escala microscópica, devido ao entendimento, por vezes inadequado, de como processos específicos ocorrem nos complexos sistemas solo-água-planta-atmosfera.

Como visto, são vários os processos (lixiviação, escoamento superficial, sorção, degradação, volatilização etc.) envolvidos no comportamento ambiental de

agrotóxicos. A abordagem matemática de cada um desses processos é variável e depende do grau de detalhamento do sistema a ser estudado. Os principais modelos matemáticos (equações matemáticas) usados nos principais simuladores para descrever os processos relacionados ao comportamento ambiental de agrotóxicos no solo são descritos a seguir.

Conforme mencionado anteriormente, o transporte de massa de um agrotóxico no solo pode ocorrer por convecção, difusão e dispersão. Grande parte dos simuladores utiliza a equação de convecção-dispersão para descrever a lixiviação dos agrotóxicos no solo, dada por $\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(q \cdot C_L - D_L \frac{\partial C_L}{\partial z} - D_G \frac{\partial C_G}{\partial z} \right) - R_T - R_U$ (1), onde C^* é a concentração total do agrotóxico no solo (g cm^{-3}), t é o tempo (dia), z é a profundidade (cm), q é a densidade do fluxo de água no solo (cm dia^{-1}), C_L é a concentração do agrotóxico na fase líquida do solo (g cm^{-3}), D_L é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($\text{cm}^2 \text{dia}^{-1}$), D_G é o coeficiente de difusão gasosa ($\text{cm}^2 \text{dia}^{-1}$), C_G é a concentração do agrotóxico na fase gasosa do solo (g cm^{-3}), R_T é a taxa de degradação do agrotóxico no solo ($\text{g cm}^{-3} \text{dia}^{-1}$) e R_U é a taxa de absorção do agrotóxico pelas raízes das plantas ($\text{g cm}^{-3} \text{dia}^{-1}$).

Alguns simuladores tratam o transporte de massa de um agrotóxico no solo de forma mais simples e consideram apenas o mecanismo de convecção, o que tem recebido o nome de "transporte de pistão". A concentração total do agrotóxico no solo (C^*) é definida pela soma da concentração na fase sólida, líquida e gasosa, dada por $C^* = \theta \cdot C_L + \rho \cdot X + \varepsilon \cdot C_G$ (2), onde θ é a umidade volumétrica do solo ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), ρ é a densidade do solo (g cm^{-3}), X é a concentração do agrotóxico na fase sólida do solo (g g^{-1}), ε é a fração gasosa do solo ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) e C_G é a concentração do agrotóxico na fase gasosa do solo (g cm^{-3}).

A sorção do agrotóxico na fase sólida do solo pode ser descrita utilizando-se a isoterma linear ou a de Freundlich, dadas por $X = K_d \cdot C_L$ (3) e $X = K_F \cdot C_L^N$ (4), onde K_d é o coeficiente de distribuição ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), K_F é o coeficiente de sorção de Freundlich ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) e N é o expoente de Freundlich. Quando o valor de N da isoterma de Freundlich é igual a 1, os valores de K_d e K_F são iguais.

A taxa de degradação do agrotóxico no solo (R_T) é descrita por meio de uma equação de primeira ordem, dada por $R_T = \frac{dC^*}{dt} = k \cdot C^*$ (5), onde k é o coeficiente da taxa de degradação do agrotóxico no solo (dia^{-1}).

Vários simuladores consideram o efeito dos fatores ambientais (temperatura e umidade) e da profundidade na degradação do agrotóxico no solo (LEISTRA et al., 2002).

A taxa de absorção do agrotóxico pelas raízes das plantas (R_U) é descrita como um processo passivo e controlado pela taxa de absorção de água pelas raízes das plantas.

Simuladores do comportamento ambiental de agrotóxicos

Um modelo é uma representação de um sistema real e, assim como um modelo físico, um modelo matemático apresenta algum grau de simplificação e abstração e pode representar um ou mais processos (SPADOTTO, 2002). Um simulador é uma ferramenta computacional que apresenta um ou mais modelos matemáticos para descrever um sistema. Por sua vez, a simulação é a operacionalização do simulador por meio do uso de cenários.

Vários simuladores do comportamento e destino ambiental de agrotóxicos têm sido desenvolvidos, como AGNPS (YOUNG et al., 1987); CMLS (NOFZIGER; HORNSBY, 1985, 1986, 1994); CREAMS (HEATWOLE et al., 1987, 1988, 1989a, 1989b; KNISEL, 1980); GLEAMS (KNISEL et al., 1993a, 1993b; LEONARD et al., 1987); LEACHM (HUTSON; WAGENET, 1992); OPUS (FERREIRA; SMITH, 1992; RICHARDSON; WRIGHT, 1984); PEARL (LEISTRA et al., 2002; TIKTAK et al., 2002); PRZM (CARSEL et al., 1984, 1985; MULLINS et al., 1993); SWAP (VAN DAM et al., 1997a), que têm sido aplicados para diferentes finalidades.

Alguns modelos e simuladores demandam grande quantidade de dados, por vezes de difícil obtenção; no entanto, trabalhos têm mostrado que as respostas de sistemas ecológicos complexos podem frequentemente ser representadas por modelos mais simples e com poucos parâmetros, mas que incorporem as variáveis dominantes do processo (DeCOURSEY, 1992). Segundo Foster e Lane (1987), o volume de recursos e tempo requeridos para a obtenção e a compilação de dados e parâmetros necessários para a aplicação de modelos mais complexos baseados em processos no lugar de modelos empíricos são desafios a serem vencidos.

Os simuladores do comportamento e destino ambiental de agrotóxicos no sistema solo-água-planta-atmosfera podem ser classificados conforme suas funções e níveis de complexidade. Atualmente, existem diferentes propostas de classificação com o objetivo de agrupá-los conforme características comuns.

De Wit (1993) classificou os simuladores em dois subgrupos mais gerais: (i) descritivos ou empíricos e (ii) explanatórios. Os simuladores descritivos ou empíricos são os mais difundidos nas ciências agrárias e correspondem a equações matemáticas que apenas representam os dados experimentais de forma aceitável, sem nenhuma preocupação em explicar os processos envolvidos. Como consequência, qualquer extrapolação das conclusões para condições diferentes daquelas em que o experimento foi realizado é extremamente perigosa. Dessa forma, esses simuladores apresentam uma limitação na sua capacidade preditiva. Uma das principais razões e vantagens na utilização de simuladores descritivos ou empíricos é a necessidade de um número reduzido de dados de entrada.

Já os simuladores explanatórios têm como objetivo explicar os processos e são formados por diferentes níveis de organização ou conhecimento, que são diferenciados pelos níveis de integração em que os processos ocorrem. Esses diferentes níveis de integração podem ser classificados de acordo com o tamanho ou escala do sistema, tais como moléculas, partículas de solo, agregados, perfil do solo, gleba, bacia hidrográfica e região. O menor nível de integração é o nível explicativo e o maior, o nível a ser explicado. Por exemplo, para descrever o comportamento ambiental de agrotóxicos em um escala de parcela ou campo (nível a ser explicado) utilizam-se dados ou experimentos de laboratório (degradação, sorção etc.) em combinação com dados de clima, do solo e da cultura (nível explicativo). Utilizando-se essa forma de organização do conhecimento, pressupõe-se que não há intenção de explicar os dados experimentais obtidos em laboratório. Procura-se, então, por meio desses simuladores explanatórios, descrever os processos do comportamento ambiental de agrotóxicos em condições de campo utilizando-se dos dados referentes às propriedades do solo e do agrotóxico. É importante mencionar que os simuladores explanatórios demandam pelo menos dois níveis de integração.

Na Figura 3, são apresentados os diferentes passos para teste de um simulador explanatório para descrever o comportamento de agrotóxicos em escala de campo, conforme Boesten (2000). Como primeiro passo, é necessário definir o problema para o qual o simulador será desenvolvido. Após essa definição, um modelo conceitual é elaborado juntamente com os modelos ou equações matemáticas para descrever cada processo considerado, que serão traduzidos em um programa de computador que resolve as equações usando um procedimento estável e confiável. Os modelos conceituais devem apresentar, de forma clara, objetiva e organizada, os principais processos que descrevem o sistema a ser estudado, possibilitando, assim, uma visão holística do sistema. Na sequência, dados de entrada são obtidos por meio de experimentos de laboratório (por exemplo, degradação para estimativa de meia-vida e sorção para estimativa dos coeficientes de partição). O próximo importante passo corresponde à condução de experimentos de campo para a obtenção de dados observados sobre o comportamento ambiental do agrotóxico e que serão comparados com as simulações. Finalmente, decide-se se o simulador explanatório descreveu o comportamento ambiental do agrotóxico no campo de forma satisfatória ou não, com base em dados de laboratório, clima, solo e cultura.

Caso as simulações não tenham sido satisfatórias, há necessidade de rever todos os passos novamente (Figura 3), começando-se pelo modelo conceitual. É importante ressaltar que os métodos experimentais para a obtenção dos dados em laboratório e no campo são importantes fontes de erro e, portanto, podem influenciar o teste de um simulador.

Outra classificação dos simuladores do comportamento ambiental de agrotóxicos foi proposta por Addiscott e Wagenet (1985), que os diferenciou em determinísticos, estocásticos, mecanísticos, funcionais, para uso em pesquisa e

para manejo. Um simulador determinístico assume que um único conjunto de dados de entrada dá origem a um único conjunto de valores simulados. Por outro lado, um simulador estocástico assume que os dados de entrada podem ser representados por variáveis aleatórias. Entende-se por variáveis aleatórias aquelas que podem ser representadas por uma distribuição de probabilidade, ou seja, atribui-se uma probabilidade para sua ocorrência. Um exemplo de variável aleatória bastante comum quando se estuda o comportamento ambiental de agrotóxicos é a condutividade hidráulica do solo, que pode levar à variação espacial da lixiviação desses agrotóxicos. Consequentemente, os resultados simulados correspondem a intervalos de valores e não apenas a valores únicos.

Um simulador mecanístico utiliza, para descrição dos processos considerados, modelos ou equações matemáticas baseadas em processos químicos, físicos e/ou biológicos da forma como são atualmente entendidos. Por exemplo, para a descrição da lixiviação de agrotóxicos, esses simuladores utilizam equação que combina os mecanismos de fluxo de massa, difusão e dispersão. Já os simuladores funcionais dão um tratamento aos processos de forma mais simplificada.

Embora Addiscott e Wagenet (1985) tenham classificado e diferenciado alguns tipos de simuladores do comportamento ambiental de agrotóxicos, Jarvis et al. (1995) mencionam que uma distinção bem clara entre esses tipos pode ser difícil em alguns casos. Isso ocorre porque existem simuladores que tratam alguns processos de forma mecanística e outros, de forma funcional. Por exemplo, pode-se ter um simulador no qual o submodelo do fluxo da água no solo é tratado de forma mecanística enquanto o submodelo para degradação do agrotóxico no solo é tratado de forma funcional.

É importante entender que dar um tratamento mecanístico a um determinado processo pode não ser possível, em alguns casos, devido à falta de conhecimento ou, ainda, porque é muito difícil parametrizar esse processo. Os simuladores para uso em pesquisa são usados para melhorar ou ajudar no entendimento de um determinado sistema e podem ser usados para identificar lacunas na pesquisa que precisam ser estudadas ou testar hipóteses. Já os simuladores para manejo são usados principalmente no auxílio à tomada de decisão sobre adoção de algumas práticas em áreas agrícolas.

Os simuladores para lixiviação de agrotóxicos em solos podem ser classificados como simuladores de fluxo cromatográfico (SFC) e simuladores de transporte preferencial (STP). Os simuladores SFC são baseados na equação de convecção/dispersão e assumem fluxo uniforme dos agrotóxicos e da água no solo. Geralmente, os simuladores SFC descrevem de forma satisfatória a lixiviação de agrotóxicos em solos com condições de fluxo uniforme. No entanto, essa condição de fluxo uniforme em condições de campo é de difícil ocorrência. Flury et al. (1994) mencionam que condições de fluxo uniforme no campo são mais exceção do que regra. Essa condição de fluxo não uniforme é denominada de transporte preferencial. Com base nos avanços obtidos no entendimento do processo de transporte preferencial, simuladores do tipo STP foram

desenvolvidos nos últimos anos. Os simuladores STP dividem o solo em dois domínios (microporos e macroporos) com diferentes taxas de fluxo.

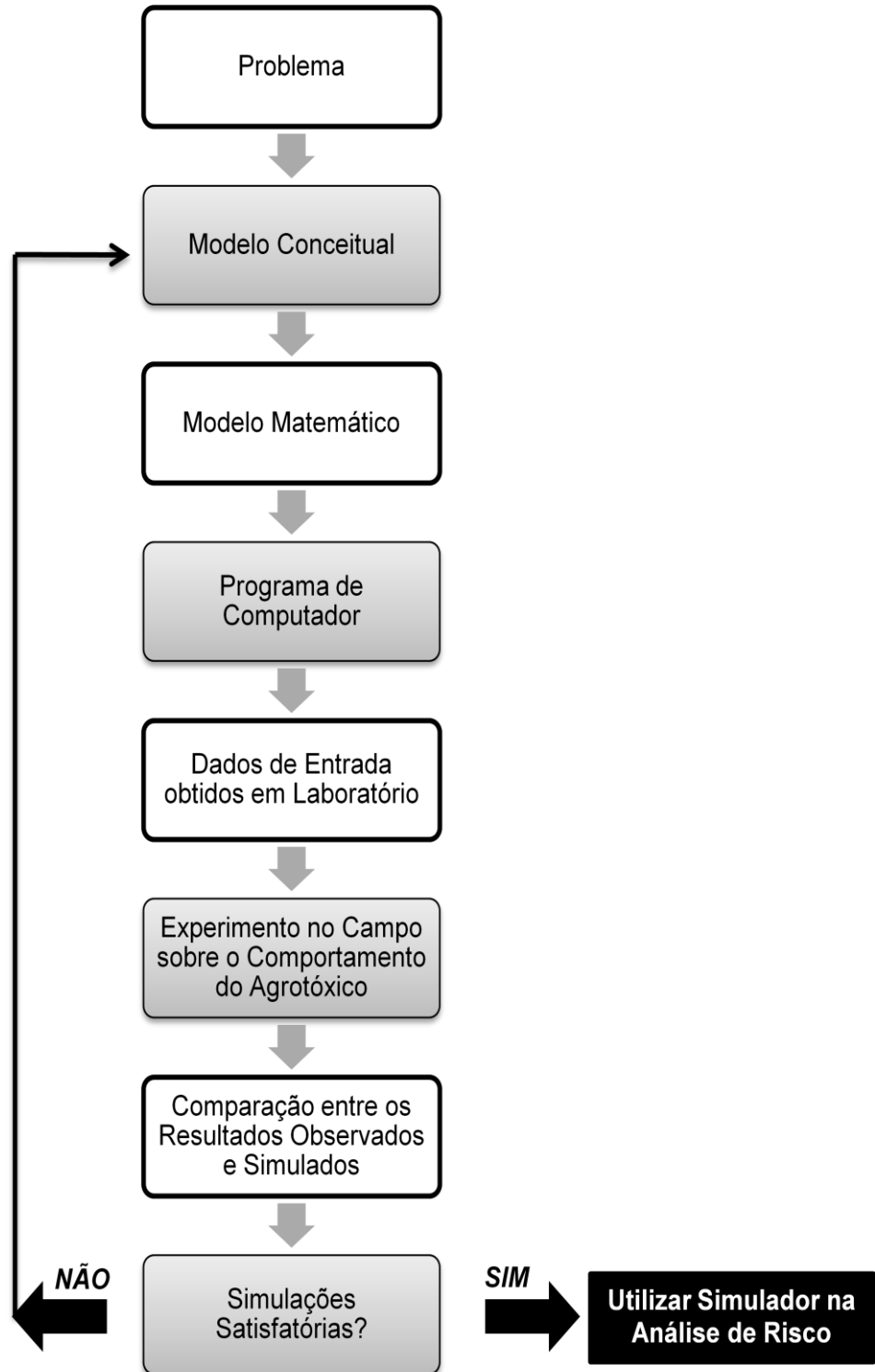


Figura 3. Etapas para teste de um simulador explanatório para descrever o comportamento ambiental de agrotóxicos adaptado de Boesten (2000).

Descrição e aplicação de um simulador

Descrição teórica do simulador PEARL

O simulador PEARL versão 3.3.3 (LEISTRA et al., 2002; TIKTAK et al., 2002) tem como objetivo principal simular a lixiviação de agrotóxicos em solos por meio da integração de diversos fatores que atuam de forma direta e indireta nesse tipo de transporte, como, por exemplo, os atributos químicos e físicos do solo, o clima e as características físico-químicas das moléculas de agrotóxicos. São descritos a seguir os principais processos e seus respectivos modelos matemáticos utilizados pelo simulador. PEARL, por sua vez, utiliza o simulador SWAP para descrever o fluxo da água e a temperatura no solo. SWAP descreve o fluxo da água no solo utilizando a equação de Darcy e considerando um fluxo unidimensional, vertical e transiente. A combinação da equação de Darcy com a de continuidade resulta na conhecida equação de Richards, dada por

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] - S \quad (6),$$

onde θ é a umidade volumétrica do solo ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), t é o tempo (dia), K é a condutividade hidráulica (cm dia^{-1}), h é o potencial da água no solo (cm), z é a profundidade (cm) e S é taxa de absorção de água pelas raízes das plantas (dia^{-1}). A relação entre a umidade do solo e o seu potencial (curva de retenção) é descrita através do modelo de Van Genuchten (1980),

$$\text{dado por } \theta(h) = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{\left(1 + |\alpha h|^n\right)^{1-1/n}} \quad (7),$$

onde θ é a umidade volumétrica residual ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), θ_s é a umidade volumétrica saturada ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) e α (cm^{-1}) e n (-) são parâmetros obtidos após o ajuste do modelo aos dados observados da curva de retenção. Já a relação entre condutividade hidráulica em meio não saturado e o potencial da água no solo é descrita pelo modelo de Mualem (1976), dado por

$$K(h) = K_s \frac{\left[\left(1 + |\alpha h|^n\right)^{1-1/n} - |\alpha h|^{n-1} \right]^2}{\left(1 + |\alpha h|^n\right)^{(1-1/n)(\lambda+2)}} \quad (8),$$

onde K_s é a condutividade hidráulica em meio saturado (cm dia^{-1}) e λ (-) é um parâmetro obtido após o ajuste do modelo aos dados observados. A taxa de absorção de água pelas raízes, S (dia^{-1}), é dada por (FEDDES et al., 1978) $S = \alpha_{red} \cdot S_p$ (9), onde α_{red} é um fator de redução adimensional e S_p é a taxa potencial de absorção de água pelas raízes (dia^{-1}),

$$\text{obtida por } S_p = \frac{T_p}{d_r} \quad (10),$$

onde T_p é a taxa de transpiração potencial (cm dia^{-1}) e d_r é espessura da camada radicular (cm). O cálculo da taxa de evapotranspiração potencial, ET_p (cm dia^{-1}), é necessário para quantificar as condições de contorno na superfície do solo e o valor de S_p . ET_p é calculado utilizando-se a equação de Penman-Monteith (VAN DAM et al., 1997b). Com isso, T_p (cm dia^{-1}) é obtido por $T_p = (1 - f_w) \cdot ET_p - E_p$ (11), onde f_w corresponde à fração do dia em que a cobertura foliar está molhada (-) e E_p (cm dia^{-1}) é a taxa de evaporação potencial

da água no solo, calculada por $E_p = e^{-\kappa \cdot IAF} \cdot ET_p$ (12), onde κ é o coeficiente de extinção da radiação solar global (-) e o IAF é o índice de área foliar (-).

A temperatura do solo é obtida utilizando-se uma combinação entre a lei de Fourier e a equação de conservação de calor no solo.

A concentração total de um agrotóxico no solo, C^* (g cm^{-3}), é definida pela soma da concentração na fase sólida, líquida e gasosa: $C^* = \theta \cdot C_L + \rho \cdot X + \varepsilon \cdot C_G$ (13), onde C_L é a concentração do agrotóxico na fase líquida do solo (g cm^{-3}), ρ é a densidade aparente do solo (g cm^{-3}), X é a concentração do agrotóxico na fase sólida do solo (g g^{-1}), ε é a fração gasosa do solo ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) e C_G é a concentração do agrotóxico na fase gasosa do solo (g cm^{-3}). A sorção do agrotóxico na fase sólida do solo é descrita pela isoterma de Freundlich, dada

por $X = m_{OM} \cdot K_{OM} \cdot C_{L,REF} \left(\frac{C_L}{C_{L,REF}} \right)^N$ (14), onde: m_{OM} é a fração da matéria orgânica

no solo (-); K_{OM} é o coeficiente de partição do agrotóxico entre a matéria orgânica e a solução do solo ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$); e $C_{L,REF}$ é um valor de referência para C_L (definido como 1 mg L^{-1}), utilizado com objetivo de evitar que a unidade de K_{OM} seja dependente do expoente N de Freundlich. A relação entre K_{OM} e o coeficiente de partição de um agrotóxico entre o carbono orgânico e a solução do solo, K_{OC} , é dada por $K_{OM} = K_{OC} \cdot 1,724$ (15).

O fluxo de massa de um agrotóxico no solo, J ($\text{g cm}^{-2} \text{dia}^{-1}$), é descrito considerando-se os mecanismos de convecção, dispersão e difusão na fase líquida e apenas de difusão na fase gasosa, dado por $J = q \cdot C_L - D_L \cdot \frac{\partial C_L}{\partial z} - D_G \cdot \frac{\partial C_G}{\partial z}$ (16), onde q é a densidade do fluxo de água (cm dia^{-1}), D_L é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($\text{cm}^2 \text{dia}^{-1}$) e D_G é o coeficiente de difusão gasosa ($\text{cm}^2 \text{dia}^{-1}$). Os coeficientes D_G e D_L são calculados por meio das equações $D_L = L_{dis} \cdot |q| + \xi_L \cdot D_W$ (17) e $D_G = \xi_G \cdot D_A$ (18), onde L_{dis} é a dispersividade (cm), D_W é o coeficiente de difusão do agrotóxico na água ($\text{cm}^2 \text{dia}^{-1}$), D_A é o coeficiente de difusão do agrotóxico no ar ($\text{cm}^2 \text{dia}^{-1}$) e ξ_L e ξ_G são os coeficientes de tortuosidade adimensionais para difusão do agrotóxico em meio líquido e gasoso, respectivamente.

A taxa de degradação de agrotóxicos no solo, R_T ($\text{g cm}^3 \text{dia}^{-1}$), é descrita por meio de uma equação de primeira ordem, dada por $R_T = \frac{dC^*}{dt} = k \cdot C^*$ (19), onde

k é o coeficiente da taxa de degradação do agrotóxico no solo (dia^{-1}). O efeito dos fatores ambientais (temperatura, umidade e profundidade) na degradação do agrotóxico no solo é calculado por $k = f_T \cdot f_\theta \cdot f_z \cdot \frac{\ln(2)}{DT50_{REF}}$ (20), onde f_T , f_θ e

f_z são coeficientes de redução adimensionais para contabilizar o efeito da temperatura, umidade e profundidade do solo, respectivamente. $DT50_{REF}$ é o

valor de meia-vida do agrotóxico nas condições de referência, ou seja, solo coletado nos primeiros 30 cm de profundidade e incubado a 20 °C e umidade volumétrica correspondente ao potencial mátrico de 10 kPa (\cong 100 cm de coluna de água). O coeficiente de redução devido ao efeito da temperatura, f_T , é calculado por meio da equação de Arrhenius, dada

por $f_T = \exp\left[-\frac{U}{G}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}}\right)\right]$ (21), onde U é a energia de ativação (kJ mol^{-1}), G é

a constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura do solo (K) e T_{REF} é T nas condições de referência (K), ou seja, a 20 °C. Com relação ao efeito

da umidade do solo, o coeficiente de redução é dado por $f_\theta = \min\left[1, \left(\frac{\theta}{\theta_{REF}}\right)^B\right]$

(22), onde \min significa o menor valor, θ_{REF} é a umidade volumétrica correspondente a 10 kPa, ou seja, na condição de referência, e B é uma constante. Com base na Equação (22), não há influência da umidade do solo na degradação do agrotóxico quando ela é superior a θ_{REF} . O fator f_z não é definido por uma equação. No entanto, seus valores podem ser especificados para cada horizonte do solo.

A taxa de absorção de agrotóxicos pelas raízes das plantas, R_U ($\text{g cm}^{-3} \text{dia}^{-1}$), é descrita como um processo passivo e controlado pela taxa de absorção de água pelas raízes: $R_U = S \cdot f_u \cdot C_L$ (23), onde f_u é o fator de concentração na corrente transpiratória (-).

A equação de conservação de massa do agrotóxico no solo no simulador PEARL

é dada por $\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(q \cdot C_L - D_L \frac{\partial C_L}{\partial z} - D_G \frac{\partial C_G}{\partial z} \right) - R_T - R_U$ (24).

Aplicação do simulador PEARL: estudo da lixiviação do inseticida tiametoxam em solo com cultura de soja em Dourados, MS

Parametrização do simulador

Para fins de parametrização do simulador PEARL, um experimento de campo foi realizado em uma área experimental de 900 m² (30 m x 30 m) localizada na Embrapa Agropecuária Oeste, no Município de Dourados, MS (latitude 22°16'26''S, longitude 54°48'50''W e 408 m de altitude), que foi dividida em quatro quadrantes com 25 subparcelas de 9 m² (3 m x 3 m) cada um. O solo é classificado como Latossolo Vermelho distroférico típico de textura muito argilosa. O período experimental compreendeu de 21 de novembro de 2007 a 8 de maio de 2008. O plantio da soja cultivar BRS 240, utilizando-se espaçamento de 45 cm entre linhas e 22 sementes m⁻¹, foi feito em 21 de novembro de 2007, e a colheita foi realizada em 7 de abril de 2008. A aplicação do tiametoxam ocorreu no dia 4 de dezembro de 2007 e foi feita utilizando-se um pulverizador

acoplado a um trator equipado com uma barra de 14 m com bicos do tipo leque espaçados em 50 cm e com vazão de 280 L ha⁻¹. O produto comercial utilizado continha 141 g L⁻¹ do i.a. tiametoxam e foi aplicado na dose de 2 L ha⁻¹. Dados meteorológicos (velocidade do vento, umidade relativa, número de horas de luz, precipitação e temperatura diária máxima e mínima do ar) foram coletados diariamente durante o período experimental por meio da estação meteorológica automática da Embrapa Agropecuária Oeste, localizada a 500 m de distância da área experimental. Amostras de solo nas profundidades de 0–10, 10–30, 30–50, 50–70 e 70–100 cm foram coletadas para determinação dos resíduos de tiametoxam. Para determinação da quantidade aplicada ao solo, 20 amostras foram coletadas ao acaso em toda a área experimental logo após a aplicação na profundidade de 0–5 cm. As datas de amostragem foram: 0 (4 de dezembro de 2008), 15 (19 de dezembro de 2007), 73 (15 de fevereiro de 2008) e 156 (8 de maio de 2008) dias após aplicação. Em cada data de amostragem, quatro subparcelas (uma de cada quadrante da área experimental) foram sorteadas para coleta de amostras de solo nas diferentes profundidades. Após completa homogeneização de cada amostra, subamostras com aproximadamente 200 g de solo foram retiradas e colocadas em sacos plásticos para armazenamento em freezer a -20 °C até o momento de envio para o Laboratório de Toxicologia de Inseticidas da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, MG.

A condição de contorno inferior estabelecida para as simulações foi a de drenagem livre, já que determinações do nível do lençol freático na área experimental não estavam disponíveis durante o período experimental. Medições anteriores mostraram que o lençol freático na área experimental é profundo, com valores sempre maiores que 1 m de profundidade. Parâmetros relacionados à cultura da soja foram medidos experimentalmente ou obtidos da literatura. Apenas um ciclo da cultura da soja foi considerado nas simulações. Os valores de IAF (Eq. 12) obtidos de Vissotto Júnior (2003) foram: 0,5 em 26 de novembro de 2007 e 17 de dezembro de 2007; 1,5 em 16 de janeiro de 2008; 3 em 20 de fevereiro de 2008; 2,5 em 4 de abril de 2008; e 2 em 7 de abril de 2008. O simulador PEARL faz a interpolação linear entre os valores de IAF para as outras datas. A estimativa dos valores de d_r (Eq. 10) foi baseada na observação visual em diferentes datas de amostragem. Os valores de d_r foram iguais a 10 cm em 26 de novembro de 2007, aumentaram de 30 cm para 60 cm no período de 17 de dezembro de 2007 a 16 de janeiro de 2008 e permaneceram iguais a 80 cm até a colheita da soja. Os valores de α_{red} em função do potencial da água no solo foram obtidos de Wesseling (1991). Foi considerado valor de α_{red} igual a zero (nenhuma absorção de água pela cultura) para potenciais de água no solo maiores que 0 cm e menores que -16.000 cm. Considerou-se o valor máximo de absorção de água pela cultura ($\alpha_{red} = 1$) quando o potencial de água no solo oscilou entre -1 cm e -500 cm e um linear acréscimo/decrécimo no valor de α_{red} quando o potencial variou entre -1 cm e 0 cm e entre -16.000 cm e -500 cm. Para as simulações, o perfil do solo foi dividido em seis camadas (0–10 cm, 10–30 cm, 30–50 cm, 50–70 cm, 70–100 cm e 100–200 cm de profundidade) e os parâmetros de Van Genuchten (Eqs. 7 e 8) foram obtidos por meio dos ajustes das curvas de retenção obtidas

em laboratório utilizando-se o pacote computacional RETC (VAN GENUCHTEN et al., 1991), conforme mostrado na Tabela 2. Os parâmetros de Van Genuchten utilizados para a camada de 100–200 cm foram semelhantes aos da camada de 70–100 cm de profundidade. Assumiu-se que θ_s seja equivalente à umidade do solo no potencial igual a 60 cm (CLAESSEN, 1997).

A taxa de aplicação do tiametoxam utilizada como dado de entrada no simulador PEARL foi igual a $0,21 \text{ kg ha}^{-1}$, que corresponde ao valor médio recuperado logo após a aplicação. Essa taxa de aplicação corresponde a 76% da dose inicialmente calculada de $0,28 \text{ kg ha}^{-1}$. Parâmetros relacionados à interação agrotóxico-solo foram determinados experimentalmente. Os valores de K_{OM} e N (Eq. 14) foram iguais a $37,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $0,84$, respectivamente, para a camada de 0–30 cm. Abaixo de 30 cm de profundidade, o valor de K_{OM} foi reduzido por um fator igual a $0,4$, de acordo com os resultados experimentais para a camada de 50–70 cm. A meia-vida do tiametoxam no solo para as condições de referência ($DT50_{REF}$ na Eq. 20) foi igual a 501 dias e o valor de U (Eq. 21), igual a $68,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os valores de f_z (Eq. 20) foram iguais a $1,0$ para a camada de 0–30 cm e $0,82$ para as camadas abaixo de 30 cm. Utilizou-se um valor padrão para B (Eq. 22) igual a $0,7$ e, para f_U (Eq. 23), o valor estimado com base no modelo de Briggs et al. (1982) foi igual $0,18$.

Tabela 2. Parâmetros de Van Genuchten (Eqs. 7 e 8) utilizados como dados de entrada nas simulações com o PEARL.

Parâmetro	Camada (cm)				
	0–10	10–30	30–50	50–70	70–100
θ_s ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)	0,58	0,54	0,45	0,45	0,44
θ_r ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)	0,20	0,27	0,14	0,13	0,06
α (cm^{-1})	0,0186	0,0294	0,0097	0,0084	0,0052
n (-)	1,955	1,957	1,437	1,446	1,487
λ (-)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
K_s (cm dia^{-1})	91	98	149	72	171

As simulações foram realizadas para o período de 1 de outubro de 2007 a 9 de maio de 2008, e os resultados foram comparados aos perfis de umidade e de concentração do tiametoxam. Com o objetivo de permitir estabilização do sistema a ser simulado, as simulações foram iniciadas dois meses antes da aplicação do tiametoxam. Diante disso, tentou-se minimizar a influência das condições iniciais nas primeiras datas de amostragem e na posterior comparação com as simulações.

Resultados

As maiores variações nos perfis de umidade, em todas as datas de amostragem, foram observadas no intervalo de 0–30 cm (Figura 4). Essa maior variação da umidade na camada superficial do solo deve-se à alta demanda da atmosfera e, também, à absorção de água pelas raízes da soja. Abaixo de 10 cm de profundidade, a umidade do solo não diminuiu de $0,3 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ em todas as datas de amostragem. As simulações não calibradas resultaram em perfis de umidade mais secos que os observados no intervalo de 10 cm a 100 cm de

profundidade (Figura 4). Essa discrepância entre os perfis de umidade observados e não calibrados sugere que as curvas de retenção de água no solo obtidas em laboratório não representam a situação do campo experimental. Essa falta de representatividade pode ter sido causada pelo manuseio inadequado da variabilidade espacial, visto que as amostras para determinação das curvas de retenção foram coletadas em apenas uma trincheira da área experimental de 0,09 ha. Como próximo passo, as curvas de retenção foram calibradas utilizando-se os perfis de umidade em todas as datas de amostragem. Após a calibração, simulações satisfatórias foram obtidas para os perfis de umidade em todas as datas de amostragem (Figura 4). Os valores simulados ficaram entre os valores médios ± 2 desvios padrões para quase todas as datas de amostragem e profundidades.

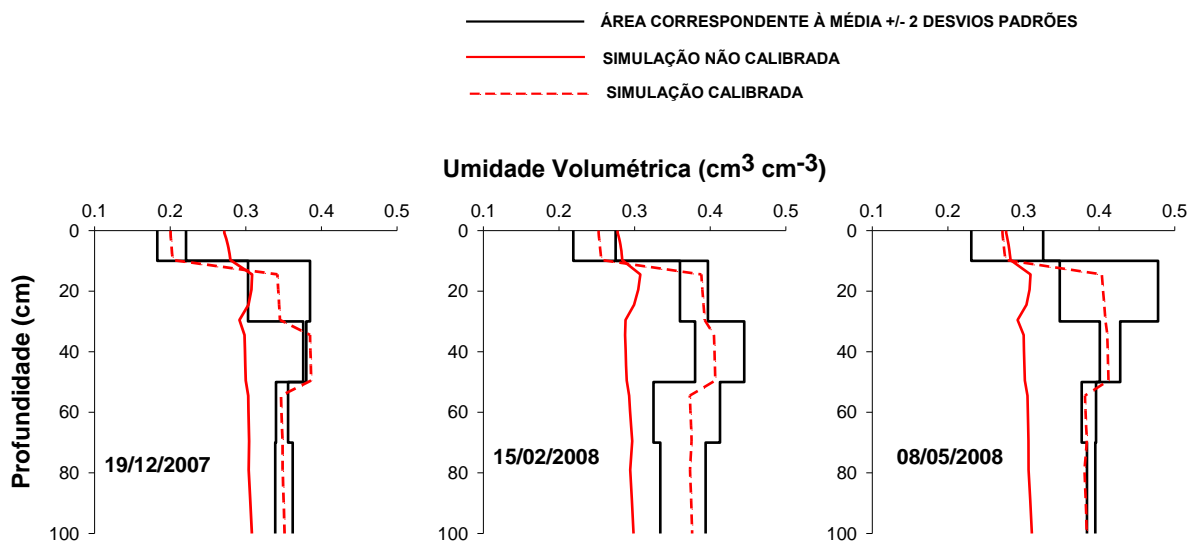


Figura 4. Valores observados e simulados dos perfis de umidade em um solo com a cultura da soja em Dourados, MS.

O inseticida tiametoxam não lixiviou para camadas abaixo de 50 cm de profundidade após precipitação acumulada de 823 mm durante todo o período experimental (Figura 5). Devido ao baixo valor de K_{OM} do tiametoxam (que o caracteriza como um agrotóxico móvel no solo) e ao volume de precipitação ocorrido, era esperada maior lixiviação deste agrotóxico. Uma provável explicação para a pequena lixiviação do tiametoxam nesse solo é que grande parte da massa lixiviada pode ter sido protegida pelo transporte preferencial via macroporos. O solo em estudo possui macroporosidade média em todo o perfil do solo (0–100 cm) igual a 14%. Em outras palavras, o transporte via macroporos pode ter reduzido a lixiviação do tiametoxam, conforme observado também por Larsson e Jarvis (1999). Geralmente considera-se que o transporte via macroporos aumenta os riscos de contaminação da água subterrânea por agrotóxicos. No entanto, esses resultados sugerem que este processo pode reduzir esses riscos.

Houve uma tendência do simulador PEARL (simulações não calibradas) em superestimar as concentrações do tiametoxam no perfil do solo (Figura 5). Para as datas de 15 de fevereiro e 8 de maio de 2008, os valores simulados ficaram dentro dos intervalos observados para a profundidade de 0–10 cm. Essa tendência de superestimar as concentrações é uma indicação de que a persistência desse agrotóxico, estimada em laboratório por meio de experimentos de incubação com temperatura e umidade controladas, não foi representativa para descrever as condições de campo.

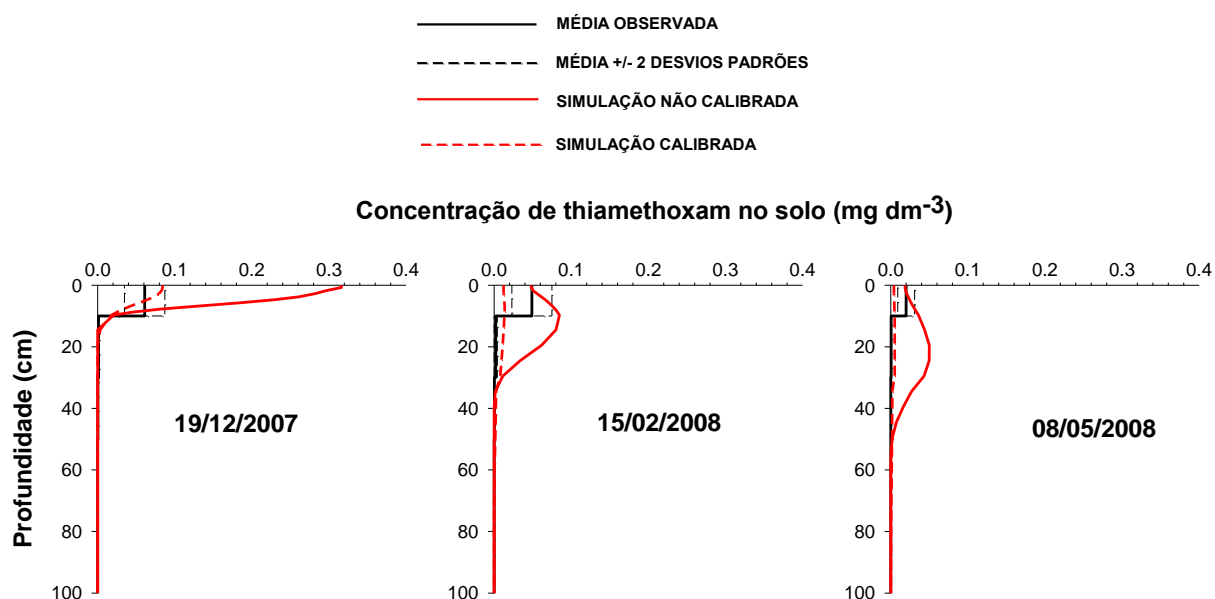


Figura 5. Valores observados e simulados da lixiviação do tiametoxam em solo com cultura de soja em Dourados, MS.

Como próximo passo, procedeu-se à calibração dos valores de meia-vida do tiametoxam utilizando-se as concentrações totais no perfil do solo nas diferentes datas de amostragem. Esse procedimento resultou em decréscimo no valor de meia-vida que foi satisfatório para descrever a rápida dissipação desse agrotóxico logo após a aplicação (entre a aplicação e a primeira data de amostragem em 19 de dezembro de 2007). No entanto, o decréscimo no valor de meia-vida não foi coerente para descrever a taxa de degradação do tiametoxam observada no campo para as outras datas de amostragem. Assim, decidiu-se reduzir a quantidade aplicada do tiametoxam utilizada como dado de entrada no simulador e fazer nova calibração da meia-vida. Essa rápida dissipação observada logo após a aplicação no campo provavelmente foi causada por sua volatilização, considerando-se que não houve chuva após a aplicação e que a temperatura do solo pode ter atingido 40 °C ou mais. O simulador PEARL não considera o processo de volatilização dos agrotóxicos depositados na superfície do solo e, portanto, utilizou-se o recurso de diminuir a dose aplicada. Após calibração da meia-vida e redução da dose aplicada, boas simulações para a lixiviação do tiametoxam entre 0–10 cm de profundidade em 19 de dezembro de 2007 foram obtidas. No entanto, houve uma tendência de superestimar a lixiviação para as datas posteriores.

Interfaces de modelos e sistemas de informação geográfica

Muitos dos modelos capazes de simular o comportamento e o destino dos agrotóxicos foram desenvolvidos para estudos relacionados a processos e compartimentos ambientais específicos e apresentam limitação temporal e, principalmente, espacial.

Uma característica importante da modelagem ambiental de agrotóxicos é que todos os dados de entrada que alimentam os modelos têm distribuição espacial, o que afeta consideravelmente os processos envolvidos e suas interações. Portanto, a caracterização espacial do destino de agrotóxicos no ambiente requer uma ferramenta que possa efetivamente manejar dados georreferenciados.

Modelos de simulação podem ser mais efetivos com a visualização e a análise espacial da tecnologia de sistema de informação geográfica – SIG. A interpretação da simulação e o entendimento dos processos de contaminação ambiental são aprimorados pela visualização espacial dos resultados dos modelos (ENGEL et al., 1997), enquanto a análise espacial avançada facilita e melhora a simulação (CAMPBELL et al., 2000; STOORVOGEL, 1995).

A estrutura de um SIG é composta pela entrada e integração de dados, por funções de consulta e análise espacial, visualização e plotagem e por um sistema gerenciador de banco de dados (MOREIRA, 2001). A tecnologia de SIG pode trazer enormes benefícios devido à sua capacidade de tratar a informação espacial (georreferenciada) de forma precisa, rápida e sofisticada (GOODCHILD et al., 1993).

Entre várias definições que já foram propostas (BURROUGH, 1986; BURROUGH; McDONNELL, 1998; PARKER, 1988), pode-se dizer que SIG é um conjunto de ferramentas para coletar, armazenar, recuperar, transformar, analisar e mostrar dados espacialmente referenciados e integrados na solução de problemas ambientais.

Inicialmente, a aplicação da tecnologia de SIG era limitada ao tratamento de bases de dados geográficos e à produção de mapas. Porém, mais recentemente tem sido usada para planejar programas de proteção da qualidade da água e em estudos de processos de degradação ambiental (GOODCHILD et al., 1993, 1996). Modelagem espacial com SIG é um método bem documentado e várias aplicações têm sido descritas na literatura (GRINER, 1993; HESSION; SHANHOLTZ, 1988; MAIDMENT, 1993; TIM, 1996; TIM et al., 1992; VIEUX, 1991).

Uma vantagem da criação de interfaces de modelos e SIGs é a facilidade de análises simultâneas de variações espaciais e temporais. O termo interface é adotado para o uso simultâneo de ferramentas de SIG e modelagem e não implica um nível específico de interação. O SIG proporciona, ainda, a vantagem

de oferecer rigor matemático da análise por meio da visualização, simples e objetiva, dos resultados intermediários e finais por ele oferecidos (PIRES et al., 2000).

A interface de um modelo com SIG pode ser por junção, combinação ou integração, dependendo do grau de interação (BURROUGH, 1996; TIM, 1996). Junção é a mera troca de entradas e saídas entre o SIG e o modelo, combinação é quando essa troca ocorre automaticamente e integração é definida como a inserção de um modelo em um SIG ou vice-versa.

A integração de modelos ambientais de agrotóxicos com SIGs é uma importante tecnologia, porque o requisito para juntar modelos com amplo conjunto de dados espaciais descrevendo importantes variáveis ambientais é melhor atendido dentro de uma estrutura de SIG (HOLLIS et al., 1996). A integração de modelos com SIG tem diversas vantagens, tais como tempo curto de execução e rápida geração de resultados (BABAN, 1999).

As aplicações de SIG em modelagem ambiental de agrotóxicos podem ser agrupadas em três categorias: (i) utilização de SIG para extrair dados espaciais requeridos para a simulação do destino de agrotóxicos, (ii) interface de modelo de agrotóxico existente com o SIG e (iii) modelagem e simulação do destino de agrotóxicos inteiramente dentro do SIG.

Alguns exemplos de interfaces de modelos de agrotóxicos com SIG podem ser encontrados em Al-Abed e Whiteley (1995), Burkart et al. (1998), Chen (1991), Drungil et al. (1995), Foussereau et al. (1993), He et al. (1993), Hoogeweg e Hornsby (1998), Jacobson et al. (1995), Manguerra et al. (1998), Mitchell et al. (1993), Mizgalewicz e Maidment (1996), Rewerts e Engel (1991), Srinivasan e Arnold (1994), Srinivasan e Engel (1995), Tim e Jolly (1994), Tiktak et al. (1996, 2010), Wilson et al. (1993, 1996), Yoon et al. (1993).

Um exemplo de interface é o GeoPEARL (TIKTAK et al., 1996), que é a interação do modelo PEARL com SIG. A experiência com o GeoPEARL demonstrou que a variabilidade dos parâmetros afeta diretamente a lixiviação dos agrotóxicos, principalmente com relação aos fatores climáticos. Tiktak et al. (1996) aplicaram o modelo GeoPEARL sobre áreas da Holanda, criando mapas no formato matricial (*raster*) em uma malha com células de 250 m x 250 m, onde foram utilizados os planos de informação: tipo de solo, uso do solo, condição climática local e classificação da profundidade do lençol freático. Foram inicialmente geradas 100.000 combinações possíveis, o que tornava o estudo extremamente demorado, e formas de agilizar o trabalho foram testadas. Artíficos matemáticos e geotecnológicos, como o uso de diagramas relacionais, permitiram a redução para 6.405 parcelas com tamanhos que variaram entre 0,25 km² e 220 km², com tamanho médio de 3 km². Assim foi possível criar a interface de um modelo unidimensional, como o PEARL, com o SIG (TIKTAK et al., 2010), contemplando a variabilidade espacial do transporte de agrotóxicos no ambiente.

Muitos dos programas de SIG são equipados com uma linguagem macro, que permite ao usuário escrever modelos dentro da aplicação. Várias funções de SIG têm aplicação em modelos ambientais de agrotóxicos e têm sido utilizadas em diversos trabalhos, como os de Aller et al. (1987), Atkinson e Thomlinson (1994); Bach et al. (2001); Brody et al. (2002); DeBarry (1991); Evans e Myers (1990); Hamlett et al. (1992); Neal (2002); O'Leary (2001); Reddy e Montas (2002).

Considerações finais

Estudos do comportamento e destino de agrotóxicos no ambiente são fundamentais para o entendimento dos processos envolvidos e para a previsão dos efeitos sobre diferentes organismos. A modelagem matemática e o desenvolvimento de simuladores possibilitam tanto a identificação de falta de informações sobre processos de retenção, transformação e transporte, quanto o aprofundamento do conhecimento sobre o comportamento ambiental dos agrotóxicos em diferentes condições. Os modelos e simuladores também podem ser usados como apoio didático no ensino e treinamento nessa área do conhecimento.

O desenvolvimento e a utilização de modelos matemáticos, a formação de bancos de dados e a criação de ferramentas informatizadas podem tornar as simulações da exposição ambiental aos agrotóxicos mais ágeis e menos sujeitas a erros operacionais, garantindo a base científica necessária.

Um avanço significativo pode, ainda, ser obtido pela criação de interfaces de modelos de agrotóxicos no ambiente com geotecnologias, o que permite, a partir de dados georreferenciados, a visualização geográfica dos resultados das simulações e, conseqüentemente, a gestão ambiental de agrotóxicos em base territorial. Essa incorporação da dimensão espacial é fundamental para a abordagem das questões ambientais na agricultura, dada a característica difusa das atividades agrícolas, pecuárias e florestais.

Referências

- ADDISCOTT, T. M. A.; WAGENET, R. J. Concepts of solute leaching in soils: a review of modeling approaches. **Journal of Soil Science**, v. 36, p. 411-424, 1985.
- AL-ABED, N.; WHITELEY, H. R. Modeling water quality and quantity in the lower portion of the Grand River Watershed, Ontario. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM WATER QUALITY MODELING, 1., 1995. Orlando, FL. **Proceedings...** St. Joseph, MI: American Society of Agricultural Engineers, 1995. p. 213-222.
- ALLER, L.; BENNET, T.; LEHR, J. H.; PETTY, R. J.; HACKET, G. **DRASTIC**: a standardized system for evaluating ground water pollution using hydrogeologic settings. ADA, OK: Environment Protection Agency Report, 1987. p. 621. EPA/600/2-87/035.
- ANTUNIASI, U. R.; BAILO, F. H. R. Tecnologia de aplicação de defensivos. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. (Ed.). **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004. p. 145-184.
- ATKINSON, R.; GUICHERIT, R.; HITES, R. A.; PALM, W. U.; SEIBER, J. N.; DE VOOGT, P. Transformations of pesticides in the atmosphere: a state of the art. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 115, p. 219-243, 1999.
- ATKINSON, S. F.; THOMLINSON, J. R. **An examination of ground water pollution potential through GIS modeling**. Texas: University of North Texas: ASPRS/ACSM, 1994. p. 71-80. (Technical Papers, 1).
- BABAN, S. M. J. Use of remote sensing and geographical information system in developing lake management strategies. **Hydrobiologia**, v. 42, p. 211-226, 1999.
- BACH, M.; HUBER, A.; FREDE, H. G. Modeling pesticide losses from diffuse sources in Germany. **Water Science Technology**, v. 44, p. 189-196, 2001.
- BARRIGOSI, J. A. F.; LANNA, A. C.; FERREIRA, E. **Inseticidas registrados para a cultura do arroz e análise de parâmetros indicadores de seu comportamento no ambiente**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 2005. 4 p. (Embrapa Arroz e Feijão. Circular Técnica, 74).
- BOESTEN, J. J. T. I. From laboratory to field: uses and limitations of pesticide behaviour models for the soil/plant system. **Weed Research**, v. 40, p. 123-138, 2000.
- BRIAND, O.; BERTRAND, F.; SEUX, R.; MILLET, M. Comparison of different sampling techniques for the evaluation of pesticide spray drift in apple orchards. **The Science of the Total Environment**, v. 288, p. 199-213, 2002.
- BRIGGS, G. G.; BROMILOW, R. H.; EVANS, A. A. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. **Pesticide Science**, v. 13, p. 495-504, 1982.
- BRODY, J. G.; VORHEES, D. J.; MELLY, S. J.; SWEDIS, S. R.; DRIVAS, P. J.; RUDEL, R. A. Using GIS and historical records to reconstruct residential exposure to large-scale pesticide application. **Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology**, v. 12, p. 64-80, 2002.
- BURKART, M. F.; GASSMAN, P. W.; JAMES, D. E.; KOLPIN, K. W. **Regional groundwater vulnerability to agrichemicals**. Ames, IA: National Soil Tilth Laboratory, 1998. p. 130-185.

BURROUGH, P. A. Opportunities and limitations of GIS-based modeling of solute transport at the regional scale. In: CORWIN, D. L.; LOAGUE, K. (Ed.). **Applications of GIS to the modelling of non-point source pollutants in the vadose zone**. Wisconsin: Soil Science Society of America, 1996. p. 19-31.

BURROUGH, P. A. **Principles of Geographical Information Systems for Land Resource Assessment**. Oxford: Clarendon Press, 1986. p. 104–156.

BURROUGH, P. A.; McDONNELL, R. A. **Principles of geographical information systems**. New York: Oxford University Press Inc., 1998. 333 p. (Spatial information systems and geostatistics).

CAMPBELL, K. R.; BARTELL, S. M.; SHAW, J. L. Characterizing aquatic ecological risks from pesticides using a diquat dibromide case study. II. Approaches using quotients and distributions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 19, p. 760–774, 2000.

CARSEL, R. F.; MULKEY, L. A.; LORBER, M. N.; BASKIN, L. B. The Pesticide Root Zone Model (PRZM): a procedure for evaluating pesticide leaching threats to groundwater. **Ecological Modelling**, v. 30, p. 49-69, 1985.

CARSEL, R. F.; SMITH, C. N.; MULKEY, L. A.; DEAN, J. D.; HOWISE, P. **User's manual for the pesticide root zone model (PRZM): release 1**. Washington, DC: EPA, 1984.

CARTER, A. D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Research**, v. 40; p. 113-122, 2000.

CHAIM, A.; VALARINI, P. J. OLIVEIRA, D. A.; MORSOLETO, R. V.; PIO, L. C. **Avaliação de perdas de pulverização em culturas de feijão e tomate**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 1999. 29 p. (Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa, 2).

CHEN, S. An agricultural chemical evaluation and management system. **Water Science Technology**, v. 24, p. 101–108, 1991.

CLAESSEN, M. E. C. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997.

DE WIT, C. T. Fundamentals of dynamic simulation: philosophy and terminology. In: LEFFELAAR, P. A. (Ed.). **On systems analysis and simulation of ecological processes: with examples in CSMP and FORTRAN**. Dordrecht: Kluwer, 1993. p. 3-9.

DeBARRY, P. A. GIS applications in nonpoint source pollution assessment. In: NATIONAL CONFERENCE ON HYDRAULIC ENGINEERING, 1., 1991, Reston. **Proceedings...** Reston: ASCE, 1991. p. 135.

DECOURSEY, D. G. Developing models with more detail: do more algorithms give more truth? **Weed Technology**, v. 6, p. 709-715, 1992.

DOBSON, R.; SCHEYER, A.; RIZET, A. L.; MIRABEL, O.; MILLET, M. Comparison of the efficiencies of different types of adsorbents at trapping currently used pesticides in the gaseous phase using the technique of high-volume sampling. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, p. 1781–1789, 2006.

DRUNGIL, C. E. C.; GETER, W. F.; SHEPHERD, R. G. Watershed scale water quality modeling in the NRCS HUWQ Project. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM WATER QUALITY MODELING, 1., 1995, Orlando, FL. **Proceedings...** St. Joseph, MI: ASAE, 1995. p. 177–185.

ENGEL, T.; HOOGENBOOM, G.; JONES, J. W.; WILKENS, P. W. Aegis/win: a computer program for the application of crop simulation models across geographical areas. **Agronomy Journal**, v. 89, p. 919–928, 1997.

EVANS, B. M.; MYERS, W. L. A GIS-based approach to evaluating regional groundwater pollution potential with DRASTIC. **Journal Soil Water Conservation**, v. 45, p. 242–245, 1990.

FAO. **Revised guidelines on environmental criteria for the registration of pesticides**. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1989. 51 p.

FEDDES, R. A.; KOWALIK, P. J.; ZARADNY, H. **Simulation of field water use and crop yield**. Wageningen: PUDOC, 1978.

FERRARI, F.; TREVISAN, M.; CAPRI, E. Predicting and Measuring Environmental Concentration of Pesticides in Air after Soil Application. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, p. 1623-1633, 2003.

FERREIRA, V. A.; SMITH, R. E. **Opus**: an integrated simulation model for transport of nonpoint-source pollutants at the field scale. User manual. Washington: USDA-ARS, 1992. 200 p. v. 2. (ARS-98).

FLURY, M.; FLÜHER, H.; JURY, W. A.; LEUENBERGER, J. Susceptibility of soils to preferential flow of water: a field study. **Water Resources Research**, v. 30, p. 1945-1954, 1994.

FOMSGAARD, I. S. Modelling the mineralization kinetics for low concentrations in surface and subsurface soil. **Ecological Modelling**, v. 102, p. 175-208, 1997.

FONTAINE, D. D.; LEHMAN, R. G.; MILLER, J. R. Soil adsorption of neutral and anionic forms of sulfonamide herbicide, flumetsulam. **Journal of Environmental Quality**, v. 20, p. 759-762, 1991.

FOSTER, G. R.; LANE, L. J. Beyond the USLE: advancements in soil erosion prediction. In: BOERSMA, L. L. (Ed.). **Future developments in soil science research**. Madison: Soil Science of America Society, 1987. p. 315-326.

FOUSSEREAU, X.; HORNSBY, A. G.; BROWN, R. B. Accounting for variability within map units when linking a pesticide fate model to soil survey. **Geoderma**, v. 60, p. 257–276, 1993.

FUNARI, E.; DONATI, L.; SANDRONI, D.; VIGHI, M. Pesticide levels in ground water: value and limitations of monitoring. In: VIGHI, M.; FUNARU, E. (Ed.). **Pesticide risk in groundwater**. Boca Raton, FL: CRC Press, p. 3-44, 1995.

GBLER, L.; SPADOTTO, C. A. Comportamento ambiental de herbicidas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. (Ed.). **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 2004. p. 57-87.

GIL, Y.; SINFORT, C. Emission of pesticides to the air during sprayer application: a bibliographic review. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 5183–5193, 2005.

GOODCHILD, M. F.; PARKS, B. O.; STEYAERT, L. T. **Geographic Information Systems and Environmental Modeling**. New York: Oxford University Press, 1993. p. 231–237.

GOODCHILD, M. F.; PARKS, B. O.; STEYAERT, L. T. **GIS World Books**. Fort Collins, Co: GIS, 1996. p. 154–206.

GRINER, A. J. Development of a water supply protection model in a GIS. **Water Resource Bulletin**, v. 29, p. 965–971, 1993.

GUIMARÃES, D. R. **Curso de aperfeiçoamento em agrotóxicos**. II etapa: herbicidas; comportamento dos herbicidas no solo. Florianópolis: Secretaria da Agricultura e do Abastecimento, 1986. 31 p.

HAMLETT, J. M.; MILLER, D. A.; DAY, R. L.; PETERSON, G. W.; BAUMER, G. M.; RUSSO, J. Statewide GIS-based ranking of watersheds for agricultural pollution prevention. **Journal of Soil and Water Conservation**, v. 47, p. 399–404, 1992.

HAPEMAN, C. J.; McCONNELL, L. L.; RICE, C. P. Current United States Department of Agriculture-agricultural research service research on understanding agrochemical fate and transport to prevent and mitigate adverse environmental impacts. **Pest Management Science**, v. 59, p. 681–690, 2003.

HAVENS, P. L.; SIMS, G. K.; ERHARDT-ZABIK, S. Fate of herbicides in the environment. In: SMITH, A. E. (Ed.) **Handbook of weed management systems**. New York: H. Wiley & Sons, 1995. p. 245-278.

HE, C.; RIGGS, F. J.; KANG, Y. Integration of Geographic Information Systems and a Computer Model to evaluate impacts of agricultural runoff on water quality. In: HARLIN, J. M.; LANFEAR, K. J. (Ed.). **Proceedings of the Symposium on Geographic Information Systems and Water Resources**. New York: AWRA Proc., 1993. p. 79–87.

HEATWOLE, C. D.; CAMPBELL, K. L.; BOTTCHEER, A. B. CREAMS-WT: field-scale model for sandy, high-water-table Coastal Plain watersheds. In: BEASLEY, D. B.; THOMAS, D. L. (Ed.). **Application of water quality models for agricultural and forested watersheds**. Athens: University of Georgia, 1989a. p. 53-62. (Southern Cooperative Series Bulletin, 338).

HEATWOLE, C. D.; CAMPBELL, K. L.; BOTTCHEER, A. B. **CREAMS-WT**: user's manual. Gainesville: University of Florida, Agricultural Engineering Department, 1989b.

HEATWOLE, C. D.; CAMPBELL, K. L.; BOTTCHEER, A. B. Modified CREAMS nutrient model for Coastal Plain watersheds. **Transactions of the ASAE**, v. 31, p. 154-160, 1988.

HEATWOLE, C. D.; CAMPBELL, K. L.; BOTTCHEER, A. B. Modified CREAMS hydrology model for Coastal Plain flatwoods. **Transactions of the ASAE**, v. 30, p. 1014-1022, 1987.

HESSION, W. C.; SHANHOLTZ, V. O. A geographic information system for targeting nonpoint-source agricultural pollution. **Journal of Soil and Water Conservation**, v. 43, p. 264–266, 1988.

HOERGER, F. D.; KENAGA, E. E. Pesticide residues on plants: correlation of representative data as a basis for estimation of their magnitude in the environment. **Environmental Quality**, v. 1, p. 9-28, 1972.

HOLLIS, J. M.; BROWN, C. D.; HALLETT, S. H. Coupling models and geographic information systems for environmental risk evaluation. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON PROCESSES OF PESTICIDE TRANSFER AND MODELLING IN WATERSHEDS, 1., 1996, Nancy. **Proceedings...** Nancy, France: Cemagref, 1996. p. 22–23.

HOOGEWEG, C. G.; HORNSBY, A. G. **Soil, environmental and agricultural management system: SEAMS Version 1.0**. University of Florida: SW112, 1998.

HÜSKES, R.; LEVSEN, K. Pesticides in rain. **Chemosphere**, v. 35, n. 12, p. 3013-3024, 1997.

HUTSON, J. L.; WAGENET, R. J. **LEACHM**: Leaching estimation and chemistry model: a process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone. Version 3.0. New York: Cornell University, Ithaca, 1992. (Department of Soil, Crop and Atmospheric Sciences. Research series, 93-3).

- JACOBSON, B. M.; FENG, J.; JENNINGS, G. D.; STONE, K. C. Watershed scale non-point source model evaluation for the North Carolina Coast. **Water Resource Bulletin**, v. 31, p. 235–243, 1995.
- JARVIS, N. J.; BERGSTRÖM, L. F.; BROWN, C. D. Pesticide leaching models and their use for management purposes. In: ROBERTS, T. R.; KEARNEY, P. C. (Ed.). **Environmental behaviour of agrochemicals**. New York: John Wiley, 1995. p. 185-220.
- KIEHL, J. I. **Manual de edafologia: relações solo-planta**. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1979. 264 p.
- KNISEL, W. G. (Ed.). **CREAMS: a field-scale model for chemicals, runoff, and erosion from agricultural management systems**. Washington: U.S. Department of Agriculture, 1980. (Conservation Research Report, 26).
- KNISEL, W. G.; DAVIS, F. M.; LEONARD, R. A.; NICKS, A. D. **GLEAMS version 2.1, part III: user manual**. Tifton: USDA-ARS: Southeast Watershed Research Laboratory, 1993a.
- KNISEL, W. G.; LEONARD, R. A.; DAVIS, F. M. **GLEAMS version 2.1, part I: nutrient component documentation**. Tifton: USDA-ARS: Southeast Watershed Research Laboratory, 1993b.
- LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ZECH, W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, p. 256-268, 2002.
- LARSSON, M. H.; JARVIS, N. J. Evaluation of a dual-porosity model to predict field-scale solute transport in a macroporous soil. **Journal of Hydrology**, v. 215, p. 153-171, 1999.
- LEISTRA, M.; VAN DER LINDEN, A. M. A.; BOESTEN, J. J. T. I.; TIKTAK, A.; VAN DEN BERG, F. **PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems: description of the processes in FOCUS PEARL v.1.1.1**. Wageningen: Alterra, 2002.
- LEONARD, R. A.; KNISEL, W. G.; STILL, D. A. GLEAMS: Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems. **Transactions of the ASAE**, v. 30, p. 1403-1418, 1987.
- LEPRI, L.; DESIDERE, P.; CINI, R.; MASI, F.; VAN ERK, M. S. Transport of organochlorine pesticides across the air/sea interface during the aerosol process. **Analytica Chimica Acta**, v. 317, p. 149-160, 1995.
- LINDE, C. D. **Physico-chemical properties and environmental fate of pesticides**. Sacramento: Environmental hazards assessment program, 1994. 53 p.
- MAIDMENT, D. R. GIS and hydrologic modeling. In: GOODCHILD, M. F.; PARKS, B. O.; STEYAERT, L. T. (Ed.). **Environmental modelling with GIS**. New York: Oxford University Press, 1993. p. 147–167.
- MANGUERRA, H. B.; TATE, W.; LAHLOU, M. Arc-View-GLEAMS integration for pesticide source loading estimation. In: ANNUAL INTERNATIONAL MEETING, 1., 1998, Orlando. **Proceedings...** Orlando: ASAE, 1998. p. 136. (Paper, 982227).
- MATALLO, M. B.; SPADOTTO, C. A.; LUCHINI, L. C.; GOMES, M. A. F. Sorption, degradation, and leaching of tebutiuron and diuron in soil columns. **Journal of Environmental Science and Health**, v. B40, p. 39-43, 2005.
- MILLET, M.; WORTHAM, H.; SANUSI, A.; MIRABEL, P. A multiresidue method for determination of trace levels of pesticides. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 31, p. 543-556, 1996.

- MITCHELL, J. K.; ENGEL, B. A.; SRINIVASAN, R.; WANG, S. S. Y. Validation of AGNPS for small watersheds using an integrated AGNPS/GIS system. **Water Resource Bulletin**, v. 29, p. 833-842, 1993.
- MIZGALEWICZ, P. J.; MAIDMENT, D. R. Modeling agrichemical transport in midwest rivers using geographic information systems. **Online Report 96-6**. Austin: Center for Research in Water Resources/ University of Texas, 1996.
- MONTEIRO, R. T. R. Degradação de pesticidas. In: MELO, I. S. (Org.). **Microbiologia ambiental**. Jaguariúna: EMBRAPA-CNPMA, 1997. p. 107-124.
- MOREIRA, M. A. **Fundamentos do sensoriamento remoto e metodologias de aplicação**. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), 2001. 250 p.
- MUALEM, Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. **Water Resource Research**, v. 12, p. 513-522, 1976.
- MULLINS, J. A.; CARSEL, R. F.; SCARBROUGH, J. E.; IVERY, A. M. **PRZM-2, a model for predicting pesticide fate in the crop root and unsaturated zones**: user's manual for release 2.0. Athens: U.S. Environmental Protection Agency, 1993. (EPA/600/R-93/046).
- NEAL, R. H. Identifying and tracking pesticide use in agriculture. **Model. Software**, v. 17, p. 721-730, 2002.
- NOFZIGER, D. L.; HORNSBY, A. G. A microcomputer-based management tool for chemical movement in soil. **Applied Agricultural Research**, v. 1, p. 50-56, 1986.
- NOFZIGER, D. L.; HORNSBY, A. G. **Chemical movement in layered soils**: CMLS 94. 1994. Disponível em: <<http://soilphysics.okstate.edu/software/cmls/index.html>>. Acesso em: 02 fev. 2010.
- NOFZIGER, D. L.; HORNSBY, A. G. **Chemical movement in soil**: IBM PC user's guide. Gainesville: University of Florida/ IFAS, 1985. (Circular, 654).
- O'LEARY, E. S. GIS in exposure assessment for pesticides in the Cape Cod breast cancer and environment study and the Long Island breast cancer study project. In: ANNUAL MEETING OF APHA, 129., 2001, Atlanta. **Abstracts...** Atlanta: APHA, 2001, p. 154.
- OGRAM, A. V.; JESSUP, R. E.; OU, L. T.; RAO, P. S. C. Effects of sorption on biological degradation rates of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid in soils. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 49, p. 582-587, 1985.
- PARKER, H. D. The unique qualities of a geographic information system: a commentary. **Photogrammetric Engineering and Remote Sensing**, v. 54, p. 1547-1549, 1988.
- PESSOA, M. C.; LUCHIARI JUNIOR, A.; FERNANDES, E. **Principais modelos matemáticos e simuladores utilizados para análise de impactos ambientais das atividades agrícolas**. Jaguariúna: EMBRAPA-CNPMA, 1999. 83 p.
- PIRES, A.; LINDEN, B. van der; FIGUEIRA, C. S. da; COELHO FILHO, J. M. D.; SAMPAIO, J. N. M.; DANTAS, L. de M. (Org.). **Geoprocessamento**. Recife: UNICAP / Centro de Ciências e Tecnologias, Curso de Ciências da Computação, 2000. Disponível em: <<http://www.dei.unicap.br/~almir/seminarios/2000.1/geoprocessamento/index.html>>. Acesso em: 3 jan. 2011.

RACKE, K. D.; SKIDMORE, M. W.; HAMILTON, D. J.; UNSWORTH, J. B.; MIYAMOTO, J.; COHEN S. Z. Biocide fate in tropical soil (technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, n. 6, p. 1349-1371, 1997.

RADOSEVICH, S. R.; HOLT, J.; GHERSA, C. **Weed ecology**. New York: John Wiley & Sons, 1997. 589 p.

REDDY, P.; MONTAS, H. J. Targeting agrichemical export hot spots in Maryland using Hydromod and GIS. In: ANNUAL INTERNATIONAL MEETING, 2000, Toronto. **Proceedings...** St. Joseph, MI: USA: ASAE, 2002. (Paper, 99-3123).

REWERTS, C. C.; ENGEL, B. A. **ANSWERS on GRASS**: Integrating a watershed simulation with a GIS. St. Joseph, MI: ASAE, 1991. 2621 p. (Paper, 91-2621).

RICHARDSON, C. W.; WRIGHT, D. A. **WGEN**: a model for generating daily weather variables. Washington: USDA/ Agricultural Research Service, 1984. 83 p. (ARS-8).

SCHEYER, A.; MORVILLE, S.; MIRABEL, P.; MILLET, M. Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 3604–3618, 2007.

SCHNOOR, J. L. Chemical fate and transport in the environment. In: SCHNOOR, J. L. (Ed.). **Fate of pesticides & chemicals in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1992. 436 p.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1993. 681 p.

SPADOTTO, C. A. Comportamento de pesticidas em solos brasileiros. **Boletim Informativo**: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 27, p. 19-22, 2002.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDREA, M. M. de. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos**: princípios e recomendações. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 29 p. (Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 42).

SRINIVASAN, R.; ARNOLD, J. G. Integration of basin-scale water quality model with GIS. **Water Resource Bulletin**, v. 30, p. 453–462, 1994.

SRINIVASAN, R.; ENGEL, B. A. A spatial decision support system for assessing agricultural nonpoint source pollution. **Water Resource Bulletin**, v. 30, p. 441–452, 1995.

STOORVOGEL, J. J. Linking GIS and models: structure and operationalization for a Costa Rican case study. **Netherlands Journal of Agricultural Science**, v. 43, p. 19–29, 1995.

TIKTAK, A.; VAN DEN BERG, F.; BOESTEN, J. J. T. I.; VAN KRAALINGEN, D.; LEISTRA, M.; VAN DER LINDEN, A. M. A. **Manual of FOCUS PEARL version 1.1.1**. Bilthoven: RIVM/Alterra, 2002.

TIKTAK, A.; VAN DER LINDEN, A. M. A. BOESTEN, J. J. T. I. **The GeoPEARL model**: Model description, applications and manual. Disponível em: <<http://www.pearl.pesticidemodels.eu/home.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2010.

TIKTAK, A.; VAN DER LINDEN, A. M. A.; LEINE, I. Application of GIS to the Modeling of Pesticide Leaching on a Regional Scale in the Netherlands. In: CORWIN, D. L.; LOAGUE, K. (Ed.). **Application of GIS to the modeling of non-point source pollutants in the vadose zone**. Wisconsin: Soil Science Society of America, 1996. p. 259-281. (Special Publication, 48).

TIM, U. S. Coupling of vadose zone models with GIS: emerging trends and potential bottlenecks. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, p. 535–544, 1996.

TIM, U. S.; JOLLY, R. Evaluation of agricultural non-point source pollution using GIS and hydrologic/water quality modeling. **Journal of Environmental Quality**, v. 23, p. 25–35, 1994.

TIM, U. S.; MOSTAGHIMI, S.; SHANHOLTZ, V. O. Identification of critical nonpoint pollution source areas using geographic information systems and water quality modeling. **Water Resource Bulletin**, v. 28, p. 877–887, 1992.

USGS. **Pesticide in ground water**. Sacramento, CA: U.S. Geological Survey, 1996. 19 p. (Fact Sheet FS-244-95).

VAN DAM, J. C.; HUYGEN, J.; WESSELING, J. G.; FEDDES, R.A.; KABAT, P.; VAN WALSUM, P. E. V.; GROENENDIJK, P.; VAN DIEPEN, C. A. **SWAP version 2.0, Theory**: simulation of water flow, solute transport and plant growth in the soil-water-air-plant environment. Wageningen: DLO Winand Staring Centre, 1997a. (Technical Document, 45).

VAN DAM, J. C.; HUYGEN, J.; WESSELING, J. G.; FEDDES, R. A.; KABAT, P.; VAN WALSUM, P. E. V.; GROENENDIJK, P.; VAN DIEPEN, C. A. **Theory of SWAP version 2.0**: simulation of water flow, solute transport and plant growth in the soil-water-atmosphere-plant environment. Wageningen: Wageningen Agricultural University, 1997b. 167 p. (Wageningen Agricultural University. Report, 71).

VAN DEN BERG, F.; KUBIAK, R.; BENJEY, W. G.; MAJEWSKI, M. S.; YATES, S. R.; REEVES, G. L.; SMELT, J. H.; VAN DER LINDEN, A. M. A. Emission of pesticides into the air. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 115, p. 195-218, 1999.

VAN DIJK, H. F. G.; GUICHERIT, R. Atmospheric dispersion of current-use pesticides: review of the evidence from monitoring studies. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 115, p. 21-70, 1999.

VAN GENUCHTEN, M. T. H. A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, p. 892-898, 1980.

VAN GENUCHTEN, M. T. H.; LEIJ, F. J.; YATES, S. R. **The RETC code for quantifying the hydraulic functions of unsaturated soils**. Riverside: US Salinity Laboratory, 1991.

VAN JAARSVELD, J. H. A.; VAN PUL, W. A. J. Modeling of atmospheric transport and deposition of pesticides. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 115, p. 167-182, 1999.

VAN PUL, W. A. J.; BIDLAMAN, T. F.; BRORSTROM-LUNDÉN, E.; BUILTJES, P. J. H.; DUTCHAK, S.; DUYZER, J. H.; GRYNING, S.; JONES, K. C.; VAN DIJK, H. F. G.; VAN JAARSVELD, J. H. A. Atmospheric transport and deposition of pesticides: an assessment of current knowledge. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 115, p. 245-256, 1999.

VIEUX, B. E. Geographic information systems and non-point source water quality and quantity modeling. **Hydrological Processes**, v. 5, p. 101–113, 1991.

VISSOTTO JÚNIOR, D. **Modelagem numérica para interações superfície-atmosfera no Estado do Paraná**. 2003. 205 f. Dissertação (Mestrado em Métodos Numéricos em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

WEBER JUNIOR, W. **Physicochemical processes for water quality control**. New York: John Wiley & Sons, 1972. 640 p.

WEBER, J. B.; WEED, S. B. Effects of soil on the biological activity of pesticides. In: GUENZI, W. D. (Ed.). **Pesticides in soil & water**. Madison: Soil Science Society of America, 1974. p. 223-256. cap. 10.

WESSELING, J. G. Meerjarige simulaties van grondwateronttrekking voor verschillende bodemprofielen, grondwatertrappen en gewassen met het model SWATRE. Wageningen: SC-DLO, 1991.

WILSON, J. P.; INSKEEP, W. P.; RUBRIGHT, P. R.; COOKSEY, D.; JACOBSEN, J. S.; SNYDER, R. D. Coupling geographic information systems and models for weed control and groundwater protection. **Weed Technology**, v. 7, p. 255–264, 1993.

WILSON, J. P.; INSKEEP, W. P.; WRAITH, J. M.; SNYDER, R. D. GIS-based solute transport modeling applications: Scale effects of soil and climate databases. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, p. 120–128, 1996.

WOLFE, N. L. Abiotic transformations of pesticide in natural waters and sediments. In: SCHNOOR, J. L. (Ed.). **Fate of pesticides & chemicals in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1992. p. 93-104.

YARON, B. General principles of pesticide movement to groundwater. **Agriculture, Ecosystems, and Environment**, v. 26. p. 275-297, 1989.

YOON, J.; PADMANABHAN, G.; WOODBURY, L. H. Linking Agricultural Nonpoint Source Pollution Model (AGNPS) to a Geographic Information System (GIS). In: HARLIN, J. L.; LANFEAR, K. J. (Ed.). **Proceedings of the Geographic Information Systems and Water Resources**. New York: AWRA Proc., 1993. p. 79–87.

YOUNG, R. A.; ONSTAD, C. A.; BOSCH, D. D.; ANDERSON, W. P. **AGNPS (Agricultural non-point source pollution model)**: a watershed analysis tool. Washington, DC: Conservation research report: USDA ARS, 1987.



Monitoramento por Satélite

**Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento**

