

**SORÇÃO, DEGRADAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO
INSETICIDA THIAMETHOXAM EM
LATOSSOLO E ARGISSOLO**

NÉLIO RICARDO AMARAL CASTRO

2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

NÉLIO RICARDO AMARAL CASTRO

**SORÇÃO, DEGRADAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO INSETICIDA
THIAMETHOXAM EM LATOSSOLO E ARGISSOLO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agronomia/Entomologia, área de concentração em Entomologia Agrícola, para obtenção do título de “Doutor”.

Orientador

Prof. Renê Luís de Oliveira Rigitano

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
2005

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

Castro, Nélio Ricardo Amaral

Sorção, degradação e lixiviação do inseticida thiamethoxam em
Latossolo e Argissolo / Nélio Ricardo Amaral Castro. -- Lavras: UFLA,
2005.

161 p. : il.

Orientador: Renê Luís de Oliveira Rigitano.

Tese (Doutorado) –UFLA.

Bibliografia.

1. Comportamento de pesticida em solo. 2. Inseticida thiamethoxam. 3.
Sorção. 4. Degradação. 5. Lixiviação em lisímetros. 6. Simulação da
lixiviação. 7. Simulador MACRO. I. Universidade Federal de Lavras. II.
Título.

CDD-632.951

NÉLIO RICARDO AMARAL CASTRO

**SORÇÃO, DEGRADAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO INSETICIDA
THIAMETHOXAM EM LATOSSOLO E ARGISSOLO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agronomia/Entomologia, área de concentração em Entomologia Agrícola, para obtenção do título de “Doutor”.

APROVADA em 1º de julho de 2005

Prof. José Maria de Lima UFLA

Prof. Mário César Guerreiro UFLA

Prof. Luiz Antônio Lima UFLA

Rômulo Penna Scorza Júnior EMBRAPA

Prof. Renê Luís de Oliveira Rigitano
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

À minha mãe, Maria Lúcia, e ao meu irmão, Daniel (*In memoriam*),
que certamente ficaram torcendo por mim lá de cima,
guiando meus passos e iluminando meu caminho,

DEDICO

Ao meu pai, Nélio, a Irani e às minhas irmãs, Adriana e Luciana,
que foram o meu suporte e me possibilitaram chegar aqui;
aos meus cunhados, Lúcio e Renê, e à minha sobrinha Ana Luíza,
que me apoiaram nesta conquista,
todos com muita confiança, carinho e compreensão,

AGRADEÇO

Ao meu filho, Bruno, do qual tirei a força e o incentivo necessários,
ao qual espero servir de exemplo e inspiração,

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que me tem proporcionado.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), pela oportunidade de realização do curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento de meus estudos.

Aos professores do Departamento de Entomologia (DEN) da UFLA, pela cordialidade e pelos ensinamentos que contribuíram para minha formação.

Especialmente ao professor Renê Luís de O. Rigitano, a quem gostaria de escrever algumas páginas e não somente algumas linhas, antes de tudo pela pessoa que é, pela confiança, orientação competente, profissionalismo, dedicação e incentivo.

Aos funcionários do DEN/UFLA, entre eles Fábio, Lisiane, Nazaré, Elaine e Marli, pelo carinho e cooperação, e em especial ao Anderson, pela força e amizade, pelo acompanhamento no laboratório e pela companhia agradável; e aos colegas de pós-graduação pelo convívio, em especial Ana Paula, pela amizade e colaboração.

Aos professores do Departamento de Ciência do Solo (DCS) da UFLA, especialmente José Maria de Lima, pela co-orientação; aos pós-graduandos Vinícius, Bruno e Arystides, pela contribuição na obtenção de dados no campo e no laboratório; e aos funcionários do DCS/UFLA, entre eles Pezão, Delano, Dulce, Roberto, Carlinhos e Humberto, pelo auxílio nos trabalhos.

Ao professor Mário César Guerreiro, do Departamento de Química (DQI) da UFLA, pela atenção e contribuição.

Aos professores Luiz Antônio Lima e Antônio Marciano da Silva, à pós-graduanda Pollyana e ao funcionário Zé Luís, todos do Setor de Hidráulica do Departamento de Engenharia Agrícola (DEG) da UFLA, pela cooperação.

Ao professor Pedro Castro Neto, pela estimativa dos parâmetros meteorológicos, e ao funcionário Geraldo, pelo fornecimento dos dados climáticos, ambos do Setor de Agrometeorologia do DEG/UFLA.

Ao professor Ricardo Magela de Souza e às funcionárias Helô e Ana, do Departamento de Fitopatologia (DFP) da UFLA, pelo companheirismo.

Ao pesquisador Rômulo Penna Scorza Júnior, do Centro de Pesquisa Agropecuária do Oeste (CPAO)/EMBRAPA - Dourados (MS), pela orientação, ensinamentos, humildade e dedicação, e ao CPAO pela acolhida.

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

A toda a minha família, pelo apoio, torcida, compreensão, amor e carinho. Creio que a distância e a saudade foram compensadas pela realização deste trabalho.

A Ivana, minha namorada, pelo amor, incentivo, cumplicidade e preocupação, a qual fez os meus dias mais felizes e ajudou nesta minha jornada, e à sua família, que me acolheu de braços abertos.

Aos companheiros da “Toca dos Gabiru”, Pirla, Edmílson, Bodinho, Baiano, Jodnes, Luís, Bruno, Renê, Daniel, e a nossa secretária Vaninha, pela fraternidade e pela convivência, que guardarei para sempre e com muito carinho na memória.

Aos demais amigos que aqui faço questão de homenagear: Paulinho Cara-de-Jegue, Cabacinha, Afrânio, Luquinha, Joema, Marcinha, Lílian, Vivy, Milena e demais do DCF; Serginho, Alexandre, Toninho, Lizi, Leyser, Jonas, Júlio e demais do DCS; Alexandre, Daniela e Lucília do DQI; Bruno e Murilo

do DEN, pela amizade e momentos de descontração inesquecíveis, impagáveis e insubstituíveis.

Aos formandos da turma de julho/2005 da Administração de Empresas da UFLA e aos demais amigos deste curso, os quais tive a felicidade de conhecer por intermédio da minha namorada.

Ao André, pela hospedagem em Piracicaba nos períodos em que realizei cursos na Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP) e pelos favores prestados.

À minha professora de inglês, Krishna, pelos ensinamentos e conselhos.
A todos meu muito obrigado!

*“Nunca ande pelo caminho traçado,
pois ele conduz somente até onde os outros foram.”*

Alexander Graham Bell

SUMÁRIO

| | Página |
|---|---------------|
| RESUMO..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| CAPÍTULO 1..... | 1 |
| 1. Introdução Geral..... | 1 |
| 2. Referencial Teórico..... | 4 |
| 2.1 Destino dos pesticidas no solo..... | 4 |
| 2.2 Sorção de pesticidas no solo..... | 6 |
| 2.2.1 Mecanismos de sorção de pesticidas no solo..... | 6 |
| 2.2.2 Fatores que afetam a sorção de pesticidas no solo..... | 8 |
| 2.2.2.1 Características dos pesticidas..... | 8 |
| 2.2.2.2 Propriedades físico-químicas do solo..... | 8 |
| 2.2.3 Coeficientes de distribuição do pesticida no solo..... | 9 |
| 2.2.4 Isotermas de Freundlich..... | 11 |
| 2.3 Degradação de pesticidas no solo..... | 12 |
| 2.3.1 Tipos de degradação..... | 13 |
| 2.3.1.1 Fotodegradação..... | 13 |
| 2.3.1.2 Degradação microbiológica..... | 14 |
| 2.3.1.3 Degradação química..... | 15 |
| 2.3.2 Cinética de degradação..... | 16 |
| 2.3.3 Fatores que afetam a degradação de pesticidas no solo..... | 18 |
| 2.4 Lixiviação de pesticidas no solo..... | 19 |
| 2.4.1 Fatores que afetam a lixiviação..... | 20 |
| 2.4.1.1 Características físico-químicas do pesticida..... | 20 |
| 2.4.1.2 Propriedades físico-químicas do solo..... | 21 |
| 2.4.1.3 Condições ambientais..... | 21 |
| 2.4.1.4 Práticas de manejo do solo e do pesticida..... | 22 |
| 2.4.2 Contaminação de recursos hídricos..... | 22 |
| 2.5 Simulação da lixiviação de pesticidas..... | 25 |
| 2.5.1 Tipos de simuladores..... | 26 |
| 2.5.2 Utilização de simuladores para predição da lixiviação de pesticidas.... | 28 |
| 2.6 Thiamethoxam: características gerais..... | 31 |
| 2.6.1 Propriedades físico-químicas do thiamethoxam..... | 33 |
| 2.6.2 Modo de ação do thiamethoxam..... | 34 |
| 2.6.3 Toxicidade do thiamethoxam a organismos não-alvo..... | 35 |
| 2.6.4 Comportamento do thiamethoxam em solos..... | 36 |
| 3 Referências Bibliográficas..... | 39 |
| CAPÍTULO 2: Sorção e degradação do inseticida thiamethoxam em duas classes de solo: Latossolo e Argissolo..... | 51 |

| | |
|--|-----|
| Resumo..... | 51 |
| Abstract..... | 52 |
| 1 Introdução..... | 53 |
| 2 Material e Métodos..... | 55 |
| 2.1 Determinação dos valores de K_{ow} do thiamethoxam e do CGA 322704..... | 55 |
| 2.2 Sorção do thiamethoxam..... | 55 |
| 2.3 Degradação do thiamethoxam..... | 57 |
| 3 Resultados e Discussão..... | 59 |
| 3.1 Valores de K_{ow} do thiamethoxam e do CGA 322704..... | 60 |
| 3.2 Sorção do thiamethoxam..... | 61 |
| 3.3 Degradação do thiamethoxam..... | 66 |
| 4 Conclusões..... | 72 |
| 5 Referências Bibliográficas..... | 73 |
| CAPÍTULO 3: Lixiviação do inseticida thiamethoxam em macrolisímetros de duas classes de solo: Latossolo e Argissolo..... | 75 |
| Resumo..... | 75 |
| Abstract..... | 76 |
| 1 Introdução..... | 77 |
| 2 Material e Métodos..... | 80 |
| 3 Resultados e Discussão..... | 83 |
| 3.1 Propriedades físicas e químicas dos solos..... | 83 |
| 3.2 Dados meteorológicos..... | 83 |
| 3.3 Condutividade hidráulica..... | 84 |
| 3.4 Lixiviação do thiamethoxam em lisímetros..... | 85 |
| 4 Conclusões..... | 100 |
| 5 Referências Bibliográficas..... | 101 |
| CAPÍTULO 4: Simulação da lixiviação do inseticida thiamethoxam em duas classes de solo: Latossolo e Argissolo..... | 106 |
| Resumo..... | 106 |
| Abstract..... | 107 |
| 1 Introdução..... | 108 |
| 2 Descrição do Simulador..... | 111 |
| 3 Parametrização, Calibração e Teste do Simulador MACRO..... | 118 |
| 3.1 Estratégias e procedimentos de teste e calibração..... | 118 |
| 3.2 Parametrização..... | 121 |
| 4 Resultados e Discussão..... | 133 |
| 4.1 Percolação da água..... | 133 |
| 4.2 Lixiviação do thiamethoxam..... | 141 |
| 5 Conclusões..... | 154 |
| 6 Referências Bibliográficas..... | 155 |

RESUMO

CASTRO, Nélio Ricardo Amaral. **Sorção, degradação e lixiviação do inseticida thiamethoxam em Latossolo e Argissolo**. 2005. 161 p. Tese (Doutorado em Entomologia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

Os objetivos deste trabalho foram investigar a sorção, a degradação e a lixiviação do inseticida thiamethoxam nas classes de solo Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (LVA_d) e avaliar o simulador MACRO para a predição da lixiviação desse inseticida nesses solos. As isotermas de sorção/dessorção do thiamethoxam em amostras dos horizontes A e B dos solos foram determinadas, em laboratório, pelo método de equilíbrio em lotes. A degradação foi medida em amostras de solo incubadas com o inseticida, a 25 ± 2 °C, na ausência de luz e com o grau de umidade do solo mantido a 80% da capacidade de campo. A lixiviação do composto foi investigada em condições de campo, usando-se macrolisímetros (1,0 m de diâmetro e 0,45, 0,90 e 1,80 m de profundidade) contendo material indeformado dos solos. As determinações quantitativas do thiamethoxam foram feitas por cromatografia líquida de alta eficiência. A sorção do thiamethoxam nos solos estudados ajustou-se bem à equação de Freundlich e revelou-se bastante baixa, com valores de K_f abaixo de $1,1 (L\ kg^{-1})^n$ nas amostras dos horizontes A e B dos dois solos, sendo que o composto apresentou uma sorção maior no LV_{wf} do que no PVA_d . O thiamethoxam revelou-se altamente persistente nos solos estudados, com valores de meia-vida variando de 173 a 315 dias, sendo o composto mais estável no PVA_d do que no LV_{wf} . Os resultados da lixiviação do thiamethoxam mostraram uma alta mobilidade desse inseticida nos solos, sendo que a sua lixiviação no PVA_d foi mais intensa do que no LV_{wf} . A simulação da lixiviação do thiamethoxam pelo MACRO foi satisfatória, sendo que o simulador proporcionou uma boa reprodução do fluxo da água e do transporte do inseticida, demonstrando um grande potencial de utilização, nas condições estudadas, como ferramenta para avaliação dos riscos de contaminação de águas subterrâneas com resíduos do pesticida.

¹ Comitê Orientador: Renê Luís de Oliveira Rigitano - DEN/UFLA (Orientador); José Maria de Lima - DCS/UFLA (Co-orientador); Rômulo Penna Scorza Júnior - CPAO/EMBRAPA (Co-orientador).

ABSTRACT

CASTRO, Nélio Ricardo Amaral. **Sorption, degradation and leaching of the insecticide thiamethoxam in Latosol and Argisol**. 2005. 161 p. Thesis (Doctorate in Entomology) - Federal University of Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brazil.²

The objectives of this work were to investigate the sorption, the degradation and the leaching of the insecticide thiamethoxam in two Brazilian soils, a typical Acriferric Red Latosol (LV_{wf}) and a typical Dystrophic Red-Yellow Argisol (PVA_d), and to evaluate the MACRO model to predict the leaching of this compound in these soils. Sorption/desorption isotherms of thiamethoxam in samples of the A and B horizons of these soils were determined, in laboratory, using the batch equilibrium method. Degradation was determined in soil samples incubated with the insecticide, at 25 ± 2 °C, in the dark and with humidity degree of soil kept at 80% field capacity. The leaching of the compound was investigated in macrolysimeters having 1.0 m of diameter and 0.45, 0.90 and 1.80 m of depth, under field conditions. The determinations of thiamethoxam were performed by HPLC. Sorption of thiamethoxam in the studied soils fitted very well to the Freundlich model and was shown to be low in both soils, with K_f values not exceeding $1.1 (L\ kg^{-1})^n$ and comparatively lower in the PVA_d samples. Thiamethoxam was highly persistent in the studied soils, with half-life values varying between 173 and 315 days, the greatest value found in the PVA_d - B horizon. Leaching of thiamethoxam was expressive in both soils, with the total amounts of the insecticide leached through the lysimeters of all depths being greater in those of the PVA_d . After calibration, the MACRO model simulated fairly well the leaching of thiamethoxam in both soils, indicating a great potential for the use of this simulator to predict the leaching of the pesticide in the studied conditions.

² Guidance Committee: Renê Luís de Oliveira Rigitano - DEN/UFLA (Adviser); José Maria de Lima - DCS/UFLA (Co-adviser); Rômulo Penna Scorza Júnior - CPAO/EMBRAPA (Co-adviser).

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

O constante desafio da agricultura é a obtenção de altos níveis de produtividade das lavouras em atendimento à crescente demanda por produtos agrícolas, determinada pela necessidade de abastecimento interno e geração de divisas por meio da exportação desses produtos. Entre os entraves da atividade agrícola destaca-se a perda de produtividade das culturas causada pelos insetos-praga que, nos agroecossistemas, encontram as condições favoráveis para o desenvolvimento devido à prática da monocultura em extensas áreas. Neste contexto, os inseticidas contribuem de maneira significativa para a elevação da produtividade, exercendo o controle destes organismos.

Embora existam outros métodos ou estratégias de controle, a aplicação de inseticidas químicos organo-sintéticos tem sido o método mais empregado devido à facilidade de aplicação, à rápida obtenção de resultados e à falta de outros métodos igualmente eficientes. Esses inseticidas constituem uma ferramenta indispensável para a atividade agrícola atual.

O setor de defensivos agrícolas no Brasil, impulsionado pelo excelente desempenho da agricultura, triplicou seu faturamento na última década. O mercado brasileiro, que era de US\$ 947 milhões em 1992, chegou a US\$ 3,1 bilhões em 2003. O mercado brasileiro “continua promissor, colocando-se em terceiro lugar no ranking mundial”, segundo Cristiano Walter Simon, presidente da Associação Nacional de Defesa Vegetal. A demanda das principais culturas chegou a 160,1 mil toneladas de defensivos em 2003, o que coloca o Brasil como oitavo consumidor no mundo, com um crescimento médio de 11,4% ao

ano, em comparação com um aumento de 1% a 2% ao ano nos países desenvolvidos (Defensivos, 2004).

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

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

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

Muitos são os relatos de contaminação de poços e nascentes com resíduos de pesticidas em decorrência de sua lixiviação em solos. Em vista disso, simuladores da movimentação de pesticidas têm sido desenvolvidos para prever o destino destes compostos em condições práticas de uso. Esses simuladores possibilitam grande economia de tempo e de recursos financeiros, os quais seriam necessários em estudos sobre o destino dos diferentes compostos, nas diferentes condições de solo e clima. Em países da União Européia e nos Estados Unidos, estes simuladores têm sido utilizados como ferramentas para amparar os órgãos competentes com relação à previsão de impacto ambiental e ao registro de pesticidas. Um exemplo de simulador é o MACRO, desenvolvido por Larsbo & Jarvis (2003).

O thiamethoxam, um inseticida da classe dos neonicotinóides, foi recentemente registrado no Brasil para o controle de pragas em diversas culturas. Destacado como alternativa para o controle do bicho-mineiro das folhas do cafeeiro, *Leucoptera coffeella* (Guérin-Mèneville, 1842) (Lepidoptera: Lyonetiidae), o uso do thiamethoxam na cafeicultura tem aumentado a cada ano. A forma de aplicação, incorporado ao solo na forma de grânulos ou diluído em água, e a falta de conhecimento sobre o destino desse composto em solos brasileiros, justificam a necessidade de pesquisas nessas condições de solo e clima para avaliar o potencial de contaminação da água do lençol freático e, conseqüentemente, de poços e nascentes com resíduos desse inseticida.

Sendo assim, os objetivos deste trabalho foram: i) determinar a sorção e a degradação do thiamethoxam nas classes de solo Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d) em condições de laboratório; ii) investigar a lixiviação deste inseticida em lisímetros desses mesmos solos, em condições de campo; e iii) avaliar a eficiência do simulador MACRO para previsão da lixiviação do thiamethoxam nesses solos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Destino dos pesticidas no solo

O comportamento de pesticidas no solo é influenciado por diferentes processos de caráter físico, químico ou biológico, como a adsorção, que é a capacidade das partículas do solo (frações minerais e orgânicas) de reterem as moléculas dos pesticidas; a degradação, que “quebra” as moléculas dos compostos; e o transporte, que transfere os pesticidas nos diferentes compartimentos ambientais (água, ar e solo). Esses processos ocorrem simultaneamente e estão sujeitos a complexas interações. Dentre os principais fatores que influenciam esses processos têm-se: (i) propriedades físico-químicas dos pesticidas; (ii) atributos físicos e químicos dos solos; (iii) características climáticas e geológicas do local; e (iv) práticas de manejo do solo e dos pesticidas (Cheng, 1990; Lavorenti, 1996).

A adsorção é o resultado da atração entre as moléculas de pesticidas e as partículas do solo ou da partição hidrofóbica de moléculas neutras com a matéria orgânica do solo (Chiou et al., 1979). Uma vez que um pesticida intensamente adsorvido encontra-se menos dissolvido na água, é também menos provável que este seja absorvido pelas raízes das plantas e organismos do solo. Assim, esses compostos ficam menos disponíveis para serem degradados, e com menor possibilidade de percolar para além da zona radicular (Goring et al., 1975). Pesticidas adsorvidos às partículas de solo podem, entretanto, ser removidos do local de aplicação juntamente com sedimentos de erosão (Koskinen & Harper, 1990).

Já os processos de degradação de pesticidas são responsáveis pela minimização dos problemas associados com persistência, acúmulo e efeitos ambientais associados a esses produtos depois que as pragas alvo tenham sido

controladas. São três os tipos principais: 1) fotodegradação, que é a quebra de moléculas pela ação da luz do sol, podendo ocorrer na folhagem, na superfície do solo e até mesmo no ar; 2) biodegradação, que ocorre quando microrganismos como fungos, algas e bactérias usam a molécula dissolvida na solução do solo como substrato alimentar, podendo ser acelerada quando um mesmo pesticida é usado repetidamente no campo; 3) degradação química, que corresponde à quebra de pesticidas por processos que não envolvem organismos vivos, podendo ser de diversos tipos e com diferentes taxas de reações químicas, sendo a hidrólise a reação mais importante (Khan, 1980; Bollag & Liu, 1990; Wolfe et al., 1990).

Quanto ao transporte de pesticidas em solos, os principais processos envolvidos são: 1) lixiviação, que se trata do movimento vertical da água e compostos químicos dissolvidos ao longo do perfil do solo, sendo que a lixiviação para além da zona radicular do solo representa maior potencial de poluir as águas subterrâneas; 2) “runoff” ou escoamento superficial, que corresponde ao movimento do produto juntamente com a enxurrada, sendo que os pesticidas podem se mover dissolvidos na água ou ligados às partículas de solo erodidas; 3) volatilização, que é a conversão de um produto químico no estado sólido ou líquido em gás, podendo mover-se em correntes de ar para longe da superfície tratada; 4) difusão, que se trata do deslocamento dos pesticidas na fase aquosa do solo ou nos espaços ocupados por ar, no caso de compostos voláteis, em função de um gradiente na concentração; 5) absorção, que corresponde ao movimento de entrada de pesticidas em plantas e animais, podendo ser, então, degradados, excretados ou acumulados no organismo; e 6) remoção física, que ocorre quando plantas ou animais tratados com pesticidas são removidos de uma área, levando junto qualquer resíduo do produto (Brown et al., 1997; Agrichemical, 2001; Wright et al., 2001; Hornsby, 2003).

2.2 Sorção de pesticidas no solo

O termo sorção tem sido preferencialmente utilizado para caracterizar o processo de imobilização das moléculas de pesticidas pelos constituintes do solo, de forma reversível ou parcialmente irreversível, por abranger processos de adsorção, absorção e precipitação (Koskinen & Harper, 1990). A adsorção refere-se à atração das moléculas à superfície das partículas do solo; a absorção está relacionada à penetração das moléculas nos organismos do solo; enquanto a precipitação refere-se à formação de uma fase sólida do composto no solo, resultante do acúmulo em camadas do mesmo na superfície das partículas. O processo de dessorção é aquele em que as moléculas do adsorbato são liberadas da fase sólida para a fase aquosa do solo.

A sorção de pesticidas constitui um dos fatores mais importantes que governam o destino dessas moléculas no solo, já que pode retardar ou prevenir o transporte, a transformação e a disponibilidade dos compostos para plantas e organismos do solo (Genuchten & Wagenet, 1989; Wagenet & Rao, 1990). A correlação negativa entre a sorção e a mobilidade já foi bem estabelecida (Hornsby & Davidson, 1973; Chiou, 1989; Guo et al., 1993).

2.2.1 Mecanismos de sorção de pesticidas no solo

Os mecanismos de sorção são caracterizados pelas diferentes forças intermoleculares que podem atrair moléculas à interface solução aquosa e superfície sólida e, então, retê-las nessa última. A extensão da adsorção depende do tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente, podendo ser classificada em adsorção física, química e de interações hidrofóbicas.

De acordo com Koskinen & Harper (1990), a adsorção física caracteriza-se por envolver baixa energia de ligação (20 kcal mol^{-1} ou menos) e pela formação de múltiplas camadas adsorvidas. As interações intermoleculares ou mecanismos envolvidos neste tipo de adsorção são as forças de London, forças

dipolares, pontes de hidrogênio e trocas iônicas. Os processos químicos caracterizam-se por envolver ligações fortes, com energias variando de 50 a 110 kcal mol⁻¹ dependendo dos elementos e radicais envolvidos. Os mecanismos dominantes para adsorção química são as ligações covalentes e interações por transferência de cargas (Koskinen & Harper, 1990).

A interação hidrofóbica, também conhecida como partição hidrofóbica, diz respeito à afinidade de uma molécula orgânica pela fração orgânica do solo. Essa interação está relacionada à polaridade da molécula e é de fundamental importância para a sorção de pesticidas hidrofóbicos não-iônicos (Koskinen & Harper, 1990). A polaridade de pesticidas tem sido comumente expressa pelo coeficiente de partição dos compostos entre octanol e água (K_{ow}).

$$K_{ow} = \frac{\text{Concentração do pesticida na fase n - octanol}}{\text{Concentração do pesticida na fase aquosa}} \quad (1)$$

Esse coeficiente representa a hidrofobicidade ou lipofilicidade do pesticida, propriedade determinante do comportamento ambiental do composto após sua aplicação no solo (Bedient et al., 1994).

Um grande número de trabalhos relata o papel e a importância da matéria orgânica nativa ou adicionada ao solo na adsorção e retenção de pesticidas (Felsot & Dahm, 1979; Briggs, 1981; Baskaran et al., 1996; Barriuso et al., 1997; Celis et al., 1998a). Solos com baixos teores de matéria orgânica possuem baixa capacidade de adsorção, favorecendo as perdas do produto por lixiviação (Kruger et al., 1993) e, dependendo do mecanismo de ligação e da força de retenção dos pesticidas na matéria orgânica, estes compostos podem ter a sua persistência prolongada, à medida que a molécula se torna inacessível à ação de microrganismos.

2.2.2 Fatores que afetam a sorção de pesticidas no solo

A extensão da sorção e dessorção dos pesticidas no solo depende das propriedades químicas de suas moléculas, assim como das propriedades físico-químicas do solo (Wagenet & Rao, 1990; McBride, 1994; Sparks, 1995).

2.2.2.1 Características dos pesticidas

A identidade dos grupos funcionais das moléculas, a natureza dos grupos substituintes e a presença e magnitude de insaturações na molécula afetam o balanço hidrofílico/hidrofóbico e as propriedades químicas dos compostos que influenciam a sorção dos mesmos. Entre essas propriedades destacam-se a acidez/basicidade, a polaridade e carga da molécula e a sua facilidade de polarização (Green, 1974; McBride, 1994). Estas propriedades determinam a hidrofobicidade do pesticida e a sua tendência de adsorção na superfície do solo.

2.2.2.2 Propriedades físico-químicas do solo

Tem sido demonstrado que a sorção de compostos não-iônicos em solos ocorre principalmente na matéria orgânica presente nos mesmos (Briggs, 1981; Chiou, 1990; Canellas et al., 1999). Tal sorção é descrita como um fenômeno de partição hidrofóbica. O termo partição refere-se à interação de moléculas orgânicas com a matéria orgânica do solo, sendo essas moléculas distribuídas de forma homogênea na matéria orgânica do solo.

A adsorção controla a quantidade de pesticida na solução do solo e determina a persistência, lixiviação, mobilidade e biodisponibilidade da maioria dos pesticidas. A extensão da adsorção depende da natureza e propriedades do pesticida, do tipo e quantidade de matéria orgânica e das condições do próprio ambiente em que ocorrerá a interação (Canellas et al., 1999).

A adição de matéria orgânica aos solos pode, portanto, ser uma técnica para controlar o impacto ambiental desses xenobióticos (Benoit & Preston,

2000). A adição de resíduos de plantas ao solo geralmente aumenta a capacidade de sorção para poluentes orgânicos e este efeito depende da natureza e do grau de decomposição da matéria orgânica (Martínez-Iñigo & Almendros, 1992). O aumento da sorção no solo em que é adicionada a matéria orgânica fresca pode resultar em uma proteção temporária ao ataque microbiano. Por outro lado, a adição de material orgânico prontamente disponível pode estimular a biodegradação pelo aumento da atividade microbiana (Topp et al., 1996).

2.2.3 Coeficientes de distribuição do pesticida no solo

A sorção de pesticidas em solos pode ser expressa na forma do coeficiente de distribuição simples (K_d). Esse coeficiente representa a relação da concentração do pesticida adsorvido às partículas do solo com a concentração do pesticida na solução do solo, determinado a partir de misturas de solução aquosa do composto com amostra de solo, após o equilíbrio ter sido atingido (Goring, 1962; Briggs, 1981).

$$K_d = \frac{\text{Concentração do composto nos sólidos do solo}}{\text{Concentração do composto na solução do solo}} \quad (2)$$

Quanto menor o valor de K_d , maior a proporção do composto na solução do solo e, portanto, maior a sua possibilidade de degradação e lixiviação (Schwarzenbach et al., 1993).

Briggs (1981) mediu a sorção de cerca de 70 compostos não-ionizáveis em várias classes de solo da Inglaterra e constatou uma estreita correlação entre valores de K_d ; teor de matéria orgânica (M.O.) no solo, em %; e a polaridade do composto ($\log K_{ow}$). Essa relação foi expressa pela equação (3).

$$K_d = 0,045 \cdot \log K_{ow}^{0,52} \cdot \text{M.O.} \quad (3)$$

Com isso, foi demonstrado que o principal mecanismo de sorção da grande maioria dos pesticidas aplicados no solo, em geral compostos eletricamente neutros, ou seja, não-ionizáveis, envolve interação com a matéria

orgânica do solo. Compostos polares apresentaram valores de K_d mais baixos, o que foi atribuído à menor afinidade desses compostos com a matéria orgânica do solo, que é de natureza lipofílica.

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

$$K_{om} = \frac{\text{Concentração do composto na matéria orgânica}}{\text{Concentração do composto na solução do solo}} \quad (4)$$

Briggs (1973) estimou o valor de K_{om} de 30 compostos não-ionizáveis em solos da Inglaterra e obteve uma estreita correlação entre o valor de K_{om} e a polaridade dos compostos, obtida através da determinação do coeficiente de partição do composto entre octanol e água (K_{ow}).

O teor de carbono orgânico do solo (C_{org}) tem sido usado como preditor dos coeficientes de sorção para pesticidas não-iônicos ou hidrofóbicos (Chiou, 1989). Os coeficientes de sorção para um pesticida em particular, quando normalizados em relação ao C_{org} , têm se mostrado não dependentes do tipo de solo, levando à definição do coeficiente de sorção normalizado K_{oc} :

$$K_{oc} = \left(\frac{K_d}{\% C_{org}} \right) \times 100 \quad (5)$$

Chiou et al. (1979) e Green & Karickhoff (1990) mostraram que os valores de K_{oc} obtidos em seus estudos para diferentes solos convergem para uma constante. Conseqüentemente, o K_d para um dado composto está intimamente relacionado ao teor de carbono orgânico do solo. Desta forma, a matéria orgânica do solo funciona como um meio de partição para a dissolução das moléculas orgânicas.

2.2.4 Isotermas de Freundlich

O coeficiente K_d , às vezes, não é suficiente para descrever a adsorção de um dado pesticida em uma faixa ampla de concentração. Por este motivo, a sorção de pesticidas em solos tem sido descrita, também, a partir de isotermas.

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

A isoterma de Freundlich é um dos modelos utilizados para expressar a sorção, sendo sua equação dada por:

$$C_s = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

em que C_s é a concentração de equilíbrio na fase sólida do solo ($\mu\text{mol kg}^{-1}$); K_f é a constante de Freundlich ($(\text{L kg}^{-1})^n$); C_e é a concentração de equilíbrio em solução ($\mu\text{mol L}^{-1}$) e $1/n$ é a constante que expressa a linearidade da equação (Green & Karickhoff, 1990).

Valores de $1/n > 1$ descrevem uma situação em que moléculas previamente sorvidas levam a uma modificação na superfície que favorece a sorção posterior, sendo, segundo Weber & DiGiano (1996), citados por Lesan & Bhandari (2000), indicativo de adsorção em meio heterogêneo, no qual os sítios mais energéticos são ocupados primeiramente, seguidos pela sorção nos sítios menos energéticos, ou seja, uma maior concentração do adsorbato facilita a sorção de outras moléculas. Quando $1/n < 1$, reflete a situação em que quanto maiores as concentrações do adsorbato, torna-se cada vez mais difícil a sorção ou o acesso e disponibilidade de sítios para a sorção de moléculas adicionais,

sendo ainda que, de acordo com Chen & Wagenet, 1997, pode refletir forte sorção a baixas concentrações. No caso de $1/n = 1$, tem-se a situação em que a atratividade das moléculas do adsorbato às moléculas adsorventes permanece a mesma para qualquer nível de C_s , sendo esse o caso da isoterma linear (Schwarzenbach et al., 1993). Neste caso, a constante de Freundlich se torna igual à constante de distribuição K_d , ou seja, a quantidade sorvida é diretamente proporcional à adicionada, sem limite de disponibilidade de sítios, podendo indicar partição dentro da matéria orgânica amorfa do solo.

A vantagem da equação de Freundlich é que ela descreve uma sorção em que os sítios não apresentam homogeneidade e pode ocorrer a formação de várias camadas de soluto no substrato. Uma das maiores desvantagens deste modelo é que ele não prediz o máximo de adsorção (Sparks, 1995).

2.3 Degradação de pesticidas no solo

Uma vez que o composto esteja no ambiente, ele estará sujeito a alterações em sua estrutura, podendo ser convertido a um ou mais produtos através de reações de quebra ou formação de novas ligações químicas. A degradação é um processo de grande importância no destino de pesticidas em solos, resultando na formação de produtos mais ou menos tóxicos que o composto original ou na mineralização deste, com formação de compostos mais simples como H_2O , CO_2 e NH_3 (Schwarzenbach et al., 1993).

Os processos de degradação podem reduzir as concentrações de pesticidas a um nível ambientalmente seguro depois que as pragas alvo tenham sido controladas, minimizando, assim, os problemas associados com a persistência, acúmulo e efeitos ambientais associados. A degradação pode, entretanto, ser preocupante quando o pesticida é destruído antes de a praga alvo ter sido controlada (Khan, 1980).

Conhecer quanto um pesticida é persistente no ambiente é um dos indicativos sobre o impacto ambiental que ele pode causar. A medida da persistência, segundo Anderson (1986), é dada pelo tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), o qual corresponde ao tempo, em dias, necessário para que a concentração de um composto decresça à metade de seu valor inicial.

2.3.1 Tipos de degradação

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

2.3.1.1 Fotodegradação

A luz pode promover a quebra dos compostos (fotólise), produzindo moléculas menores e geralmente menos tóxicas, sendo que a principal reação responsável pela fotodegradação de pesticidas é a oxidação (Wolfe et al., 1990). Os pesticidas, uma vez aplicados, variam consideravelmente quanto à sua estabilidade sob luz natural. Os fatores que influenciam a fotodegradação incluem a intensidade da luz do sol; características do local de aplicação, como tipo de solo e vegetação; método de aplicação, como, por exemplo, a lanço ou em sulco; e propriedades físico-químicas dos pesticidas. As perdas de pesticidas por fotodegradação podem ser reduzidas pela incorporação do pesticida no solo durante ou imediatamente após a aplicação (Miller et al., 1989).

São muitos os fatores que influenciam a degradação fotolítica dos pesticidas como, por exemplo, a presença de ácidos húmicos, óxidos e umidade, entre outros. Aguer & Richard (1999) investigaram a influência dos ácidos húmicos extraídos do solo na degradação de feniluréias. As substâncias húmicas são responsáveis pela formação de espécies reativas na degradação dos pesticidas. A adição de substâncias orgânicas acelerou a degradação de

pesticidas feniluréias. Outros autores obtiveram resultados semelhantes em trabalhos sobre a degradação fotolítica de procymidone e vinclozolin (Hustert & Moza, 1997) e organofosforados (Kamyia & Kameyama, 1998).

2.3.1.2 Degradação microbiológica

É a degradação realizada pelos microrganismos do solo ao utilizarem o pesticida como substrato alimentar. A degradação microbiológica pode ser rápida e completa sob condições de solo que favorecem a atividade microbiana, como temperaturas altas, níveis de pH favoráveis e umidade, aeração e fertilidade do solo adequadas. O grau de adsorção também influencia a atividade microbiana, porque os pesticidas devem estar em solução para serem absorvidos e metabolizados pelos microrganismos (Bollag & Liu, 1990).

As transformações biológicas, em muitos casos, são consideradas mais importantes do que os mecanismos físicos e químicos. Basicamente, cinco processos estão envolvidos na degradação microbiana de pesticidas: a) biodegradação (mineralização), em que o pesticida serve como substrato para o desenvolvimento dos microrganismos, sendo metabolizado a CO_2 e/ou outros componentes inorgânicos; b) cometabolismo, em que os microrganismos, enquanto estão se desenvolvendo às custas de um outro substrato, são capazes de transformar o composto sem a produção de nutrientes ou energia desse processo, podendo levar à acumulação de produtos intermediários de toxidez menor ou maior que o composto original; c) polimerização ou conjugação, em que reações nas quais moléculas de pesticidas ligam-se a outros pesticidas, sendo mediadas por microrganismos; d) acumulação, na qual os pesticidas são incorporados no interior dos microrganismos; e e) efeitos secundários da atividade microbiana, com os pesticidas transformados devido a mudanças no pH, condições de redox e formação de produtos reativos no meio terrestre e aquático, pela ação dos microrganismos (Bollag & Liu, 1990).

Os principais processos envolvendo o metabolismo microbiano, de acordo com Bollag & Liu (1990), são as reações oxidativas (hidroxilação, N-dealquilação, β -oxidação, decarboxilação, clivagem da ligação éter, reações de condensação, clivagem do anel aromático, clivagem dos anéis heterocíclicos, sulfoxidação); as reações de redução (grupo nitro, ligações duplas e triplas, redução sulfóxida, dehalogenação); e as reações hidrolíticas e sintéticas.

A frequência de aplicações de pesticidas também é um fator que pode influenciar a degradação microbiana. Degradação microbiana acelerada pode ocorrer quando o mesmo pesticida é usado repetidamente no campo, o que estimula o rápido aumento populacional dos organismos que são efetivos na degradação do composto. Como a população destes organismos aumenta, a taxa de degradação também aumenta e a quantidade disponível do pesticida pode ser insuficiente para o controle da praga (Brown et al., 1997). Esse fato foi observado por Trabue et al. (2000) na degradação do carbofuran em solos com repetidas aplicações desse produto, sendo que a comunidade microbiana permaneceu a mesma.

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

2.3.1.3 Degradação química

Consiste na quebra das moléculas do pesticida por processos nos quais os organismos vivos não estejam envolvidos. Estas reações podem ocorrer tanto na fase líquida como na interface das fases sólida/líquida do solo. As reações mais importantes, na fase líquida, são a hidrólise e as reações de oxi-redução. A capacidade de adsorção, pH, temperatura, umidade e mineralogia do solo influenciam a taxa e o tipo dessas reações (Wolfe et al., 1990). Segundo Khan

(1980), a reação mais importante é a hidrólise, uma reação influenciada pelo pH, envolvendo moléculas complexas na presença da água. Alguns inseticidas organofosforados e carbamatos são particularmente suscetíveis à hidrólise rápida sob condições alcalinas. A reatividade química geralmente aumenta com a temperatura.

2.3.2 Cinética de degradação

Através dos conceitos da termodinâmica pode-se avaliar a extensão que uma reação química reversível alcança quando no equilíbrio. Porém, quando se deseja conhecer o mecanismo, é importante conhecer a taxa de conversão das reações. A cinética química trata das velocidades das reações químicas e relaciona a taxa de decaimento da concentração de um composto. Para a descrição desse processo são empregados modelos matemáticos (Wolfe et al., 1990).

O mecanismo da reação pode ser considerado como uma série de mudanças moleculares elementares descrevendo como as ligações químicas são quebradas ou formadas. Numa reação química pode haver várias etapas na formação de produtos e uma determinada etapa mais lenta é considerada determinante na velocidade da reação.

Admitindo-se para a reação de degradação do composto um mecanismo monomolecular irreversível de primeira ordem do tipo $A \rightarrow \text{produtos}$, a velocidade de reação, de acordo com Atkins (1990), pode ser matematicamente descrita como sendo:

$$v = -dC/dt = k \cdot C \quad (7)$$

em que C = concentração do produto no tempo t e k = constante de velocidade da reação (dia^{-1}).

Separando e integrando (sendo $C = C_0$ em $t = 0$ e $C = C_t$ no tempo t), encontra-se (Anderson, 1986):

$$C_t = C_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (8)$$

em que C_0 = concentração inicial do produto no teste.

Portanto, se a reação obedece a uma cinética de primeira ordem, ou seja, a taxa de variação da velocidade de degradação é constante, plotando-se o logaritmo natural de C/C_0 versus o tempo, deve-se encontrar uma reta cujo coeficiente angular é $-k$. Dessa forma, se a correlação for elevada, pode-se inferir que a reação segue uma cinética de primeira ordem, cuja constante de velocidade é determinada através da regressão linear.

Da equação de velocidade pode-se extrair o tempo necessário para atingir uma conversão de 50% do produto, que corresponde ao tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do mesmo. Portanto, $t_{1/2}$ é o tempo, em dias, necessário para que uma espécie química tenha sua concentração diminuída pela metade. Assim, quando a relação $C_t/C_0 = 1/2$, tem-se:

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad (9)$$

Nesse mecanismo, o tempo de meia-vida é independente da concentração do composto em questão.

Experimentalmente, as constantes de velocidade de reação variam como uma função exponencial da temperatura, que pode ser matematicamente expressa pela equação de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (10)$$

em que A = fator de frequência; E_a = energia de ativação da reação; R = constante universal dos gases ideais e T = temperatura absoluta.

Quando as faixas de temperatura do experimento são estreitas, como as amplitudes de temperatura encontradas no solo, pode-se considerar A e E_a independentes da temperatura. Portanto, se E_a é conhecida para a reação, o efeito da temperatura na constante de velocidade pode ser calculado. Para reações com energia de ativação (E_a) da ordem de 40 kJ mol^{-1} , considerando a

equação de Arrhenius, em média, para um aumento de 10°C, aumenta-se a constante de velocidade de reação em um fator de 1,8.

Dessa maneira, o estabelecimento da ordem da reação de degradação do pesticida, sua energia de ativação e o cálculo da constante de velocidade são parâmetros empregados em estudos de degradação. Em geral, as degradações são reações de primeira ordem. Modelos de segunda ordem são mais difíceis de se tratar, pois o tempo de meia-vida nesses modelos depende da concentração inicial do produto, o que torna o tratamento dos dados mais difícil pela complexidade que o solo representa enquanto sistema. Por fim, o tempo de meia-vida é que determina se um pesticida é persistente ou não no ambiente.

2.3.3 Fatores que afetam a degradação de pesticidas no solo

a) Temperatura: A taxa de degradação de um dado pesticida aumenta com a elevação da temperatura, devido à maior agitação térmica das moléculas. O efeito da temperatura sobre a taxa de degradação é descrito, normalmente, pela equação de Arrhenius. Alternativamente, para que ocorra a degradação é necessário que o produto encontre-se dissolvido na solução do solo, sendo que a temperatura influi nesse processo. A adsorção é uma interação exotérmica, enquanto a dessorção é endotérmica. Um aumento na temperatura acelera o processo endotérmico (dessorção do pesticida), aumentando a possibilidade de degradação. Mora et al. (1996) observaram esse fato na degradação do carbofuran. Além de aumentar a dessorção, a elevação da temperatura favorece a atividade microbiana do solo, aumentando a taxa de degradação do composto. Laabs et al. (2002), estudando a lixiviação e degradação dos pesticidas usados para milho e soja em latossolos dos cerrados brasileiros, verificaram maiores taxas de degradação dos pesticidas nas condições estudadas em relação às taxas encontradas em clima temperado. Os autores atribuíram os resultados ao

aumento das populações microbianas e da atividade dos microrganismos como resultado da maior temperatura do solo.

b) Umidade: Em solos muito secos a atividade microbiana é reduzida, sobressaindo os processos abióticos. A competição entre as moléculas de água e do pesticida pelos sítios de adsorção diminui a cinética da degradação. Muitas reações de hidrólise são dependentes da água de hidratação dos cátions trocáveis. O transporte dos reagentes é realizado pela água, aumentando a possibilidade de ocorrência da reação.

c) Superfície: Adsorção e degradação são influenciadas pelo tipo de substrato que existe no solo. Em um substrato cuja superfície favorece a adsorção, haverá menor degradação porque, para esta ocorrer, o pesticida precisa estar dissolvido na solução do solo.

d) Concentração: A concentração do pesticida é importante na escolha do modelo de degradação. O modelo de primeira ordem não é adequado quando a concentração inicial influenciar a taxa de degradação.

2.4 Lixiviação de pesticidas no solo

A lixiviação é o processo que consiste na movimentação dos pesticidas ao longo do perfil do solo, juntamente com a percolação da solução do solo, em direção ao lençol freático (Cheng, 1990). O movimento de pesticidas no solo ocorre principalmente por fluxo de massa, juntamente com a água. O grau de sorção de um pesticida nas partículas do solo determina a sua taxa de movimento em relação à taxa de movimento da água (Hartley & Graham-Bryce, 1980). Quanto menor a sorção no solo, maior será a proporção do composto na solução do solo e, portanto, maior será sua mobilidade potencial.

Compostos polares apresentam menor sorção no solo, apresentando, portanto, maior mobilidade potencial, o que é atribuído à menor afinidade desses

compostos com a matéria orgânica do solo, que é de natureza lipofílica (Briggs, 1973; Hornsby & Davidson, 1973; Guo et al., 1993).

O movimento de pesticidas em solos também é influenciado pela quantidade de água que percola o solo e pela taxa de movimento da água no solo, ou seja, pela sua condutividade hidráulica (Leistra et al., 1980; Nicholls et al., 1982; Jones, 1987). A quantidade de água que percola o solo depende da precipitação pluviométrica, irrigação e evapotranspiração, enquanto a condutividade hidráulica do solo é influenciada, principalmente, pela textura e estrutura do solo. No geral, tem sido verificado que quanto mais arenoso e estruturado for o solo, maior será a permeabilidade e, conseqüentemente, a facilidade de movimento do pesticida através do perfil, devido à maior presença de macroporos existentes entre os agregados e outros espaços deixados por raízes mortas, fendas, atividade de formigas e cupins, entre outros.

2.4.1 Fatores que afetam a lixiviação

Estudos têm mostrado que a lixiviação de pesticidas no solo tem sido influenciada por diferentes fatores, que incluem: i) características físico-químicas do pesticida; ii) propriedades físico-químicas do solo; iii) condições ambientais; e iv) práticas de manejo de solo e do produto.

2.4.1.1 Características físico-químicas do pesticida

Devido aos átomos que compõem as moléculas dos pesticidas, ao número e à maneira como eles são arranjados na estrutura química, os compostos possuem uma série específica de propriedades físico-químicas, as quais determinam o destino dos mesmos no solo (Lavorenti et al., 1997). A propriedade mais importante, neste aspecto, é a polaridade da molécula, que, conforme abordado no item 2.2.2, está diretamente relacionada à sorção de pesticidas em solos. Outras propriedades físico-químicas dos pesticidas que mais

influenciam o seu movimento no solo são a solubilidade em água, a pressão de vapor e, no caso de pesticidas ácidos ou bases fracas, a sua constante de ionização (Saeed et al., 1996; Ma et al., 2000).

2.4.1.2 Propriedades físico-químicas do solo

As fases líquida e gasosa são os principais meios de transporte dos pesticidas solúveis e voláteis no perfil do solo. A fase sólida é o principal local em que ocorrem as retenções e transformações químicas, uma vez que tanto sólidos orgânicos como inorgânicos servem, entre outros aspectos, como superfície de adsorção (Barceló & Hennion, 1997).

De modo geral, entre os atributos do solo, os que mais interferem no movimento de pesticidas são: textura, estrutura, permeabilidade, conteúdo de matéria orgânica, conteúdo de água, pH e atividade microbiana (Waldron, 1992; Flury, 1996; Saeed et al., 1996; Alencar et al., 1998; Ma et al., 2000; Prata, 2002).

2.4.1.3 Condições ambientais

As condições ambientais em que os pesticidas são aplicados podem exercer um importante efeito sobre a lixiviação dos mesmos. Estas condições incluem as condições climáticas, principalmente a precipitação pluviométrica e a temperatura, sendo que esta última aumenta a evapotranspiração e a degradação do pesticida (Cohen et al., 1995; Saeed et al., 1996; Ma et al., 2000). Outros fatores que podem afetar a contaminação de águas subterrâneas, e conseqüentemente de recursos hídricos, com resíduos de pesticidas são a profundidade do lençol freático e a proximidade de rios e lagos (Waldron, 1992), camadas sub-superficiais de impedimento ao movimento da água (Waldron, 1992) e relevo local (Dores & De-Lamonica-Freire, 1999).

2.4.1.4 Práticas de manejo do solo e do pesticida

Em geral, sistemas de manejo de solo que contribuem para aumentar e/ou preservar a matéria orgânica no solo têm reduzido o movimento de pesticidas por lixiviação no solo. Neste sentido, práticas agronômicas que aumentam o conteúdo de matéria orgânica no solo, a exemplo do plantio direto e cultivo mínimo, entre outros, podem contribuir para redução do movimento de pesticidas no solo (Guo et al., 1993; Davis-Carter & Burgoa, 1993; Barriuso et al., 1997). No entanto, outros trabalhos têm mostrado que, devido ao aumento na permeabilidade do solo nos sistemas de manejo conservacionistas, consequência direta da melhor estruturação desses solos, o transporte preferencial de pesticidas devido, entre outros aspectos, à maior porcentagem de macroporos, pode elevar a lixiviação desses compostos (Isensee & Sadeghi, 1994; Langenbach, 1997; Lima, 2004; Arantes, 2005).

No que diz respeito à prática de manejo de pesticidas, tem-se observado que a forma de aplicação, formulação, dose aplicada e frequência de aplicação dos compostos influenciam a sua lixiviação em solos (Waldron, 1992; Wauchope et al., 1992; Zheng et al., 1993; Cohen et al., 1995; Flury, 1996).

2.4.2 Contaminação de recursos hídricos

Os benefícios proporcionados pelos pesticidas em áreas agrícolas são inquestionáveis por estes garantirem a produção de colheitas crescentes a um custo razoável. Entretanto, preocupações por parte de governos, pesquisadores e sociedade civil têm sido constantes quanto ao seu uso devido à alta toxicidade de muitos pesticidas a mamíferos, incluindo os humanos, as aves, peixes e outros organismos não-alvo. Entre os motivos de preocupação está o fato de que resíduos de muitos pesticidas foram encontrados tanto em águas superficiais (Goolsby & Battaglin, 1993; Pereira & Hostettler, 1993; Brown et al., 1995) como sub-superficiais (Guzzella et al., 1996; Riparbelli et al., 1996; Walls et al.,

1996; Dörfler et al., 1997; Bersani et al., 1998; Kolpin et al., 1998) em diferentes países.

A detecção de muitos pesticidas na água do lençol freático pode ser resultado de interação incompleta entre os pesticidas e matéria orgânica/inorgânica do solo ou devido à formação de complexos solúveis com componentes da solução do solo, como a matéria orgânica dissolvida. Estes últimos têm sido objeto de vários estudos (Celis et al., 1998b; Gao et al., 1998; Seol & Lee, 2000; Li et al., 2003).

O movimento descendente do pesticida é intensificado quando o solo possui fendas, canais ou descontinuidades que favoreçam o fluxo preferencial da solução do solo. Sob condições de fluxo preferencial, a água e solutos movem-se somente nos poros não estagnantes (Flury, 1996), o que favoreceria a lixiviação do pesticida logo após sua aplicação.

O fluxo preferencial de água que possibilita o movimento rápido do pesticida ao longo do perfil do solo tem sido apontado como um processo significativo na mobilidade de pesticidas (Flury et al., 1995; Flury, 1996; Jarvis, 1998; Johnson et al., 1999). Sob condições de campo, esse fluxo deve ser considerado regra e não exceção (Jarvis et al., 1995).

O termo transporte preferencial de pesticidas tem sido usado quando compostos com diferentes características de adsorção, aplicados simultaneamente na superfície do solo, aparecem ao mesmo tempo em drenos sub-superficiais (Kladivko et al., 1991; Flury et al., 1995; Flury, 1996). Kladivko et al. (1991) verificaram que alachlor ($K_{oc} = 170 \text{ mL g}^{-1}$), atrazina ($K_{oc} = 100 \text{ mL g}^{-1}$), carbofuran ($K_{oc} = 22 \text{ mL g}^{-1}$), chlorpyrifos ($K_{oc} = 6070 \text{ mL g}^{-1}$), cyanazina ($K_{oc} = 190 \text{ mL g}^{-1}$) e terbufos ($K_{oc} = 500 \text{ mL g}^{-1}$) apareceram ao mesmo tempo nos drenos, após aplicação simultânea na superfície do solo. Entretanto, segundo os autores, maiores concentrações foram encontradas para os pesticidas mais móveis do que para aqueles mais fortemente adsorvidos.

Neste caso, esperava-se que os diferentes valores de K_{oc} para os diferentes compostos causassem diferenciações na mobilidade dos pesticidas, pois quanto maior o valor de K_{oc} de um pesticida, maior será o tempo requerido para que o mesmo seja transportado ao longo do perfil do solo.

A contaminação do lençol freático, segundo alguns pesquisadores (Saeed et al., 1996; Tornisiello et al., 1998), constitui hoje uma das causas mais preocupantes de poluição ambiental causada por pesticidas. Essa preocupação é demonstrada, em parte, pela legislação estabelecida em alguns países nas duas últimas décadas.

No Brasil, embora o impacto ambiental dos pesticidas nas águas superficiais seja reconhecido há algumas décadas, estudos sobre a contaminação de águas sub-superficiais têm sido mais recentes e ainda incipientes. Essa carência de estudos no país é bastante preocupante, devido não somente à crescente demanda hídrica para o abastecimento urbano, industrial e para a ampliação de áreas irrigadas, mas também ao fato de esses aquíferos, quando comparados aos de superfície, possuem menor atividade microbiana, uma das principais formas de degradação de pesticidas (Gomes, 1997).

Rodrigues et al. (1997) mostraram a classificação de risco (baixo, médio e alto) em áreas de recarga de aquífero e o comprometimento de lençóis subterrâneos em várias regiões pontuais do estado de São Paulo. Esses autores mostraram que para a distribuição espacial do risco de contaminação por pesticidas, houve grande influência dos inseticidas, associados tanto às culturas anuais, em especial algodão e feijão/soja (regiões da Sorocabana, Pirassununga e Oeste do Estado), quanto às áreas fornecedoras de hortifrutigranjeiros aos grandes centros metropolitanos. Além destes produtos, representados principalmente por organofosforados sistêmicos e alguns carbamatos, aparecem as áreas de distribuição de herbicidas, que ocorrem em níveis semelhantes de risco, com forte aderência à distribuição da cultura canavieira no estado, além de

áreas de expansão da citricultura. O inseticida aldicarbe foi estudado por Rodrigues et al. (1997), considerando somente as áreas cafeicultoras e bananicultoras do estado, sendo estabelecida área de risco de contaminação para este produto no Vale do Ribeira, além de outros municípios com expressão para cafeicultura/bataticultura, como Cesário Lange, Divinolândia e Casa Branca, entre outros. Os autores relataram que os principais produtos diagnosticados como geradores de risco de contaminação compõem um grupo com características próprias, associando valores de K_{oc} menores que 400, com ocorrência mais pronunciada em culturas economicamente mais importantes no estado, solos com menores teores de matéria orgânica e regiões de maior intensividade agrícola ou maiores taxas de ocupação agrícola dos solos.

2.5 Simulação da lixiviação de pesticidas

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

Modelos matemáticos têm sido desenvolvidos e testados para simular o destino e o comportamento de pesticidas no ambiente (Leistra et al., 1980; Nicholls et al., 1982; Jones et al., 1986; Brown et al., 1996; Ma et al., 2000; Larsbo & Jarvis, 2003). Nos últimos anos, os simuladores da lixiviação de pesticidas têm sido cada vez mais utilizados para amparar autoridades responsáveis pelo registro de pesticidas na União Européia (FOCUS Leaching Modeling Workgroup, 1995; FOCUS Surface Water Modeling Workgroup, 1997) e nos Estados Unidos (Russell et al., 1994), com relação à tomada de decisão na aprovação e renovação dos registros.

A validação de simuladores da lixiviação de pesticidas tem sido considerada insatisfatória (Thorsen et al., 1998; Vanclooster et al., 2000), especialmente quando são esperadas concentrações da ordem de 0,1% da dose aplicada. Apesar disso, vários trabalhos visando validar esses simuladores sob diversas condições são relatados na literatura (Brown et al., 1996; Larsson & Jarvis, 1999; Dust et al., 2000).

De acordo com Ma et al. (2000), pelo fato de o movimento de pesticidas em solos envolver diversos fatores, estes devem ser integrados na construção dos simuladores. Segundo os mesmos autores, pode-se dizer que, até o momento, os simuladores têm apresentado um sucesso razoável, embora algumas vezes superestimem e outras subestimem os resultados obtidos em nível de campo. A razoável concordância entre resultados simulados e observados, acerca do movimento de pesticidas em solos, indica que os principais parâmetros envolvidos são realmente aqueles requeridos pelo modelo de simulação.

Os simuladores da lixiviação de pesticidas representam uma simplificação da realidade, precisando ainda ser aperfeiçoados e validados para diversos cenários de solo, clima e práticas culturais (Boesten, 2000). A maioria das simulações, quando comparada com dados observados, precisa envolver algum grau de calibração para melhorar o desempenho do simulador, afetando de maneira negativa sua capacidade preditiva (Jarvis et al., 1995).

2.5.1 Tipos de simuladores

De uma maneira geral, os simuladores da lixiviação de pesticidas em solos podem ser divididos em duas grandes categorias: os simuladores de fluxo cromatográfico, que são baseados no modelo convectivo-dispersivo; e os simuladores de fluxo preferencial, que dividem o solo em pelo menos dois domínios (microporos e macroporos) com taxas de fluxo diferentes. Os simuladores de fluxo cromatográfico são mais simples e descrevem melhor a

lixiviação em solos desestruturados (homogêneos) com fluxo uniforme de água e soluto, em que somente se considera o fluxo nos microporos (Boesten, 2000). Porém, em condições de campo, principalmente em solos argilosos bem estruturados ou com alta macroporosidade, os simuladores de fluxo preferencial são mais bem sucedidos, pois levam em consideração a existência de macroporos e a ocorrência de uma condição de não-equilíbrio, apesar de serem mais complexos e possuírem parâmetros de difícil determinação.

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

Uma segunda distinção é feita entre modelos mecanísticos e empíricos. Os modelos mecanísticos utilizam o entendimento científico atual mais complexo para descrever os principais processos que afetam a lixiviação dos

pesticidas. Já os modelos empíricos descrevem os fatores que afetam a lixiviação de uma maneira mais simplista, requerendo, assim, um menor número de parâmetros para realização da simulação. No caso de modelos mais complexos que são formados por vários submodelos, a distinção entre modelos mecanísticos e empíricos é difícil, já que em um único modelo podem ocorrer sub-modelos mecanísticos e empíricos (Jarvis et al., 1995).

2.5.2 Utilização de simuladores para predição da lixiviação de pesticidas

Bergström (1996) avaliou o simulador MACRO através da comparação dos resultados preditos com os observados num estudo de 11 meses da lixiviação do chlorsulfuron em lisímetros com um solo argiloso, identificando como processos críticos o fluxo preferencial e a taxa de degradação. Apesar da pequena lixiviação observada do herbicida, o simulador descreveu com sucesso o padrão de lixiviação do composto, com um mínimo de calibração, demonstrando ser eficiente na predição de concentrações baixas de pesticidas no eluado.

Vink et al. (1997) avaliaram a capacidade preditiva, ou seja, sem calibração, dos simuladores de lixiviação VARLEACH, LEACHP, MACRO, PESTLA E SIMULAT quanto ao transporte de água, brometo, aldicarbe e simazina em lisímetros de um solo argiloso com simulador de chuva, durante 10 meses. Os autores concluíram que nenhum dos simuladores foi capaz de descrever a percolação da água e a lixiviação dos pesticidas em um grau inteiramente satisfatório. Durante todo o período do experimento, o SIMULAT e o PESTLA geraram os resultados mais satisfatórios tanto para a percolação da água como para o traçador (brometo). Entretanto, para a predição do momento em que as concentrações máximas são encontradas na água dos drenos, os simuladores que consideram o transporte preferencial, SIMULAT e MACRO,

forneceram os melhores resultados para o brometo e para os pesticidas estudados.

Vanclouster et al. (2000) testaram 12 simuladores de lixiviação utilizando, neste estudo, 36 usuários, tanto para avaliar os simuladores como para caracterizar a variabilidade dos resultados devido à interpretação pessoal dos usuários com relação aos dados de entrada e dos parâmetros do simulador. Foram usados conjuntos de dados experimentais coletados em quatro países, incluindo dados de campo e lisímetros, com solos estruturados e não estruturados, consistindo em um dos trabalhos mais abrangentes conduzidos com simuladores da lixiviação de pesticidas na União Européia. Os autores formularam algumas recomendações para melhorar a qualidade da modelagem do conjunto de dados e da descrição dos processos de transporte da água, soluto, calor e destino dos pesticidas, além de indicarem a aplicação dos princípios da “prática da boa modelagem” (GMP) para fins de registro de produtos. De acordo com a GMP, o teste do simulador não deve apenas testar a parte “conceitual” deste, mas também a maneira como os dados de entrada são gerados e utilizados pelo usuário.

Scorza Júnior (2002) estudou a lixiviação no campo, durante um ano, de dois pesticidas de mobilidades diferentes, bentazone e imidacloprid, e do brometo, usado como traçador, em um solo argiloso com alta macroporosidade da Holanda, e em virtude da forte evidência de transporte preferencial observada, testou um simulador de fluxo preferencial (MACRO) e outro de fluxo cromatográfico (PEARL), visando avaliar se este último seria capaz de prever o transporte preferencial através da calibração de alguns parâmetros que poderiam mimetizar este fenômeno. A calibração do PEARL mostrou que uma elevada distância de dispersão era necessária para simular a lixiviação do traçador, implicando em uma alta desuniformidade no transporte do soluto. Esta simulação funcionou bem para o bentazone, o pesticida mais móvel, mas não

para o imidacloprid, que é moderadamente adsorvido. Portanto, não foi possível descrever o transporte de soluto naquele solo pela equação de convecção-dispersão, mesmo após o aumento na distância de dispersão. Já o MACRO subestimou o total da lixiviação do bentazone, apesar de ter simulado a lixiviação do imidacloprid razoavelmente bem. O MACRO simulou bem o rápido transporte das substâncias pelo fluxo preferencial nos macroporos, embora tenha havido a necessidade da calibração de alguns parâmetros sensíveis e de difícil determinação. Apesar disso, o MACRO apresentou um considerável sucesso na simulação da lixiviação dessas substâncias de mobilidades contrastantes nas condições estudadas.

Dubus et al. (2003) realizaram análise de sensibilidade nos quatro simuladores da lixiviação de pesticidas mais usados para fins de registro na Europa (PELMO, PRZM, PEARL e MACRO), para determinar quais parâmetros exercem maiores influências nos resultados. Foram considerados quatro cenários para a simulação da lixiviação, sendo dois pesticidas teóricos com propriedades distintas em dois tipos de solo, um arenoso e outro argiloso. As predições para cada cenário diferiram entre os simuladores de fluxo cromatográfico e o simulador de fluxo preferencial MACRO, no qual perdas grandes mas passageiras de pesticidas foram preditas no solo argiloso. As predições da perda de pesticidas foram sensíveis a um grande número de parâmetros e a uma extensão muito maior do que as predições da percolação de água. Os parâmetros que tiveram a maior influência na predição da perda de pesticida foram aqueles relacionados à sorção e degradação. Além disso, uma significativa influência das propriedades do solo (como a capacidade de campo, a densidade global e os parâmetros que definem o limite entre os domínios de fluxo no MACRO) também foi observada em pelo menos um cenário para todos os simuladores testados.

Em um dos poucos estudos realizados no Brasil, Scorza Júnior et al. (2000) avaliaram os simuladores CALF e PESTLA (atualmente denominados VARLEACH e PEARL, respectivamente) para predição da lixiviação de sulfona de aldicarbe em um Latossolo Vermelho-Amarelo local, através da comparação com a lixiviação observada em colunas de solo de 45 cm de profundidade e 9 cm de diâmetro, instaladas nas entrelinhas da cultura de café com chuva simulada. Aos 44 dias após a aplicação do inseticida e com uma lâmina de água acumulada de 241,4 mm, a quantidade média de sulfona de aldicarbe remanescente nas colunas de solo foi equivalente a 17,92% da dose aplicada, enquanto os simuladores CALF e PESTLA estimaram 20,52% e 37,82%, respectivamente. O simulador CALF gerou melhores estimativas da quantidade média do composto no perfil do solo, enquanto o simulador PESTLA gerou melhores estimativas da distribuição do inseticida ao longo do perfil do solo, nas diferentes datas de amostragem. De maneira geral, o simulador PESTLA foi considerado o mais indicado para predição da lixiviação do composto nas condições de solo e clima estudadas.

2.6 Thiamethoxam: características gerais

A molécula de thiamethoxam foi sintetizada pela primeira vez em 1991; entretanto, começou a ser comercializada somente a partir de 1998, sob os nomes comerciais de Actara® para aplicação no solo e pulverização foliar e Cruiser® para o tratamento de sementes. O thiamethoxam apresenta uma estrutura única (Figura 1) e destacável atividade inseticida, sendo considerado o primeiro representante dos neonicotinóides de segunda geração e pertencente à subclasse dos compostos thianicotinilas (Figura 2) (Maienfisch et al., 2001b). O nome químico do thiamethoxam, de acordo com a IUPAC, é 3-(2-cloro-tiazol-5-il-metil)-5-metil-[1,3,5]oxadiazinan-4-ilideno-N-nitroamina.

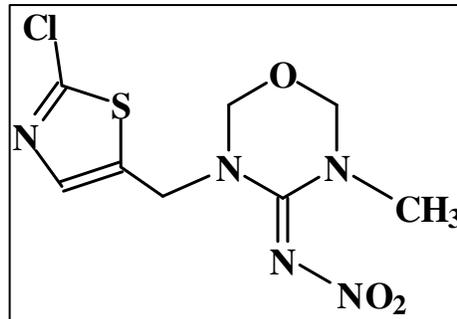


FIGURA 1. Estrutura química do thiamethoxam.

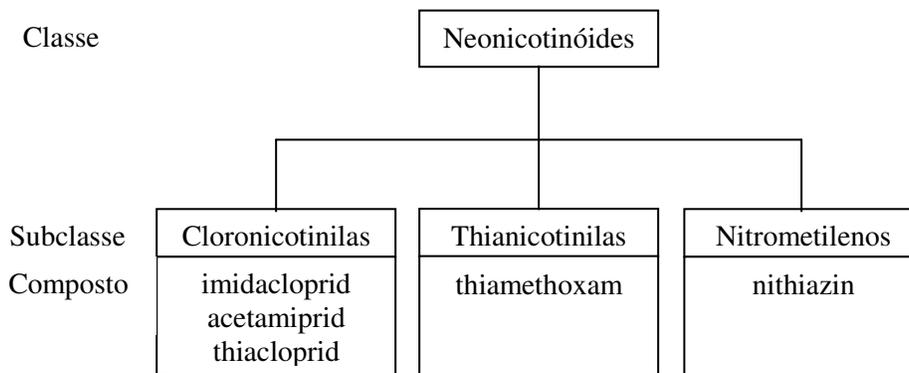


FIGURA 2. Classificação dos inseticidas neonicotinóides.

O sucesso dos inseticidas neonicotinóides pode ser explicado através de algumas de suas características, entre elas o amplo espectro de ação sobre insetos-praga, a baixa taxa de aplicação no campo, a excelente translocação na planta e, principalmente, uma segurança ambiental favorável, em função de doses de aplicação relativamente baixas. Além disso, estes produtos têm demonstrado uma grande flexibilidade quanto ao método de aplicação e bom

efeito residual sobre as culturas. Estes compostos podem atuar por ingestão ou contato, sendo que sua ação sistêmica demonstra resultados excelentes sobre insetos sugadores e mastigadores. De modo geral, a eficiência de controle pela utilização destes produtos tem se mostrado superior ou equivalente à dos inseticidas organofosforados registrados atualmente (Salles, 2000; Maienfisch et al., 2001a; Maienfisch et al., 2001b).

Para Maienfisch et al. (2001b), o thiamethoxam apresenta características excepcionais como baixa taxa de aplicação, flexibilidade dos métodos de aplicação e excelente eficácia, combinado com um considerável efeito residual, sendo que o seu desempenho supera todos os outros produtos, incluindo aqueles pertencentes à classe dos neonicotinóides correntemente utilizados no mercado. Isto é resultado de sua molécula única, que difere da dos outros neonicotinóides pela substituição do anel 1,3,5-oxadiazinano na posição 5 por um grupo metil, o que aumentou sua atividade sobre insetos sugadores, além de ser o primeiro neonicotinóide disponível comercialmente a possuir um 2-cloro-5-thiazolil heterocíclico, o que melhorou sua eficácia contra insetos mastigadores.

O composto também difere em relação ao mecanismo de ação dos produtos organofosforados, carbamatos e piretróides convencionalmente utilizados, permitindo, portanto, o controle efetivo de insetos que desenvolveram resistência a estes inseticidas. Além destas vantagens, o thiamethoxam constitui uma excelente ferramenta para operações de manejo integrado de pragas em diversos sistemas agrícolas (Novartis, [1998]a).

2.6.1 Propriedades físico-químicas do thiamethoxam

O thiamethoxam é um composto cristalino e sem cheiro, com ponto de fusão de 139,1°C. O composto apresenta baixa massa molar (291,72 g mol⁻¹), solubilidade em água relativamente alta (4,1 g L⁻¹ a 25°C) e baixo coeficiente de partição entre octanol e água (log Kow = - 0,13 a pH 6,8). Nenhuma dissociação

é observada na faixa de pH de 2,0 a 12,0. O thiamethoxam é muito estável à hidrólise a pH 5,0 (meia-vida maior que um ano) e estável a pH 7,0 (meia-vida estimada de 200 a 300 dias), sendo mais instável a pH 9,0 (meia-vida de poucos dias). O composto é degradado rapidamente por fotólise (meia-vida de aproximadamente uma hora quando aplicado sobre lâmina de Teflon) (Maienfisch et al., 2001a).

2.6.2 Modo de ação do thiamethoxam

O composto age no organismo dos insetos como transmissor químico lentamente desdobrável pela acetilcolinesterase, afetando a transmissão de estímulos nervosos, pois fixa-se de forma permanente na proteína receptora da membrana da célula nervosa, denominada receptor de acetilcolina tipo B. Como esta união é desdobrada de forma muito lenta, ocorre a transmissão contínua de estímulos nervosos, levando o sistema nervoso ao colapso e, conseqüentemente, o inseto à morte. Outros inseticidas da mesma classe química, embora se fixem nas mesmas proteínas receptoras, o fazem em sítios distintos do thiamethoxam, o que o difere dos demais na atividade biológica e espectro de ação. O primeiro ensaio de laboratório realizado em mosca branca mostrou não haver resistência cruzada entre o thiamethoxam e outro produto padrão também da classe dos neonicotinóides (Novartis, [1998]a).

De acordo com informações do manual técnico do produto fornecidas pela empresa Novartis Agro (hoje Syngenta Proteção de Cultivos Ltda.), o thiamethoxam possui uma potente ação sistêmica, sendo lentamente metabolizado pelas plantas, permanecendo, portanto, ativo contra pragas sugadoras e mastigadoras por várias semanas após a aplicação.

Na formulação para aplicação no solo ou pulverização foliar o transporte do ingrediente ativo é acropetal (via xilema) e ocorre rapidamente após a aplicação, distribuindo-se por toda a planta a partir do local de aplicação e

acumulando-se nas pontas das folhas, além de uma pequena quantidade do produto ser transportada via floema (basipetal). Estudos de translocação mostram que o produto formulado degrada-se rapidamente nas superfícies tratadas e que a ação do composto pode ocorrer por contato e ingestão. Aplicado ao solo em esguicho dirigido ao colo da planta ou em superfície total, o composto é rapidamente absorvido pelas raízes, translocando-se para as diversas partes da planta, sendo que o produto exibe atividade sistêmica também quando aplicado sobre o caule ou tronco de plantas (Novartis, [1998]a).

Já na formulação para o tratamento de sementes, o transporte do ingrediente ativo ocorre na direção acropetal (via xilema), logo após o plantio e a emergência das plântulas, distribuindo-se por toda a planta e acumulando-se nas pontas das folhas, sendo que o composto, neste caso, age nos insetos por ação de ingestão (Novartis, [1998]b).

2.6.3 Toxicidade do thiamethoxam a organismos não-alvo

O thiamethoxam é considerado um composto de baixa toxicidade aguda a mamíferos, apresentando uma DL_{50} oral (24 h) para ratos de 1563 mg kg^{-1} de peso corpóreo. Por outro lado, estudos sobre sua toxicidade crônica a ratos revelaram efeitos tóxicos quando doses diárias muito inferiores a essa foram administradas aos animais teste. Em vista disso, a ingestão diária aceitável (IDA) do thiamethoxam, ou seja, a quantidade que, de acordo com o conjunto de dados toxicológicos conhecidos, pode ser ingerida diariamente por seres humanos, sem riscos apreciáveis à saúde, foi estabelecida em $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso corpóreo/dia (Antunes-Kenyon & Kennedy, 2001).

Com relação a outros organismos, o thiamethoxam é pouco tóxico para aves (DL_{50} oral aguda para codorna = 1552 mg kg^{-1} e para pato selvagem = 576 mg kg^{-1}), para peixes (CL_{50} (96 h) para truta arco-íris > 125 mg L^{-1}), *Daphnia* sp. (CE_{50} (48 h) > 100 mg L^{-1}), ostras (CE_{50} (96 h) > 119 mg L^{-1}), algas verdes

(CE_{50} (72 h) > 81,8 mg L⁻¹) e minhocas (*Eisenia foetida*) (CE_{50} (14 dias) > 1000 mg kg⁻¹ de solo) (Novartis, [1998]a). Esse inseticida apresenta, entretanto, alta toxicidade para larvas de insetos aquáticos, como é o caso de dípteros da espécie *Chironomus riparius*, para a qual o composto mostrou-se tóxico a concentrações na água acima de 0,013 mg L⁻¹ (New York State, 2002).

2.6.4 Comportamento do thiamethoxam em solos

A maioria das informações sobre o comportamento do thiamethoxam em solos encontra-se disponibilizada apenas em relatórios técnicos publicados por órgãos oficiais, preparados com base em informações fornecidas pela empresa fabricante desse inseticida, por ocasião da solicitação de registro do mesmo. Informações sobre a degradação e lixiviação do thiamethoxam em solos, publicadas em revistas especializadas, até então são extremamente escassas e pouco detalhadas.

De acordo com os relatórios preparados por Robinson (2001) e Antunes-Kenyon & Kennedy (2001), respectivamente para órgãos oficiais da Austrália e Estados Unidos, o thiamethoxam apresenta baixa sorção em solos, tendo sido relatados valores de K_d (coeficiente de distribuição entre as fases sólida e aquosa do solo) tão baixos quanto 0,93. Os valores calculados do coeficiente de sorção do composto na fração orgânica do solo (K_{oc}) nos solos estudados variaram de 32 a 70, admitindo-se que a sorção do composto ocorreu exclusivamente na matéria orgânica dos solos.

A baixa sorção do thiamethoxam em solos era de fato esperada, uma vez que trata-se de um composto não-ionizável e bastante polar, com coeficiente de partição entre octanol e água ($\log K_{ow}$) igual a - 0,13 (Antunes-Kenyon & Kennedy, 2001). Conforme abordado anteriormente (item 2.2.1), vários estudos mostraram que a sorção de compostos não-iônicos em solos ocorre

principalmente na matéria orgânica dos mesmos, e que tal sorção é diretamente relacionada ao valor de $\log K_{ow}$ do composto.

Com relação à degradação do thiamethoxam em solos, Antunes-Kenyon & Kennedy (2001) descreveram que, em condições de laboratório, a degradação do composto segue uma cinética de primeira ordem. Valores de meia-vida de 47 a 385 dias foram relatados, com o composto sendo mais estável quando as amostras de solo não foram expostas à luz. Vários produtos de transformação do thiamethoxam foram observados nos solos estudados, mas, conforme apontado pelos autores, apenas o composto N-(2-cloro-tiazol-5-il-metil)-N'-metil-N''-nitroguanidina, referido como CGA 322704, apresenta propriedades tóxicas comparáveis àquelas do thiamethoxam.

Em um artigo científico de autoria de pesquisadores da empresa produtora do thiamethoxam é feito um breve e vago relato sobre o comportamento desse inseticida em solos (Maienfisch et al., 2001a). De acordo com esses autores, “Em condições de laboratório, o thiamethoxam degrada em solos a taxas moderadas a baixas. Os valores de meia-vida variam de 34 a 75 dias em condições favoráveis, mas podem aumentar três vezes em condições desfavoráveis. Em condições de campo, a degradação é geralmente mais rápida, porque nessas condições os solos têm maior atividade biológica e a exposição à luz é outro importante mecanismo de degradação”.

Em um estudo pioneiro sobre a sorção e degradação do thiamethoxam em solos brasileiros, Urzedo (2004) observou que o composto foi fracamente adsorvido nos solos, que houve uma elevada correlação entre o coeficiente de sorção (K_d) do inseticida e o teor de matéria orgânica do solo e que a sua sorção em componentes da fração mineral de solos foi negligível. Com relação à degradação do thiamethoxam, a autora observou que esta seguiu uma cinética de primeira ordem, com valores de meia-vida de 117 a 301 dias nos solos

estudados, em condições de laboratório, e que a atividade microbiana foi um importante fator a determinar a taxa de degradação do composto nesses solos.

Com relação à lixiviação do thiamethoxam em solos, Robinson (2001) relatou os resultados de um estudo conduzido em colunas de 30 cm de quatro solos diferentes, com aplicação do composto na superfície das colunas e subsequente aplicação de água em quantidade equivalente a 200 mm de precipitação pluviométrica. As quantidades totais do thiamethoxam lixiviadas nas colunas variaram de 0 a 23% da quantidade aplicada, com valores maiores para os solos mais arenosos. De acordo com Antunes-Kenyon & Kennedy (2001), o thiamethoxam apresenta propriedades e características associadas com pesticidas detectados na água do lençol freático em várias partes dos Estados Unidos. Tal assertiva foi baseada no valor de $\log K_{ow}$ do composto, no seu baixo coeficiente de sorção e na sua estabilidade moderada a alta em solos. Conforme apontado por esses autores, o potencial de lixiviação do composto está reconhecido no rótulo do produto comercial Actara 250 WG®, no qual está escrito que “O uso desse composto em áreas onde os solos são permeáveis, particularmente onde o lençol freático é próximo à superfície, pode resultar na contaminação da água do mesmo”.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AGRICHEMICAL FACT SHEET. **The fate of pesticides in the environment**. Disponível em: <<http://www.pested.psu.edu/fact8.html>>. Acesso em: 28 maio 2001.

AGUER, J. P.; RICHARD, C. Influence of the excitation wavelength on the photoinductive properties of humic substances. **Chemosphere**, London, v. 38, n. 10, p. 2293-2301, 1999.

ALENCAR, J.A. et al. Descarte de embalagens de agrotóxicos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 9, p. 9-26, 1998.

ANDERSON, A. C. Calculating biodegradation rates. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, B21, n. 1, p. 41-56, 1986.

ANTUNES-KENYON, S. E.; KENNEDY, G. **Thiamethoxam**: a new active ingredient review. Massachusetts Pesticide Bureau, 2001. Disponível em: <http://www.state.ma.us/dfa/pesticides/water/REVIEW_THIAMETHOXAM.pdf>. Acesso em: 18 mar. 2002.

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

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 4. ed. Oxford: Oxford University Press, 1990. 995 p.

BARCELÓ, D.; HENNION, M. C. Trace determination of pesticides and their degradation products in water. In: _____. **Pesticides and their degradation products**: characteristics, usage and environmental behaviour. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1997. v. 19, cap. 1, p. 1-94.

BARRIUSO, E.; HOUOT, S.; SERRA-WITTLING, H. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. **Pesticide Science**, Oxford, v. 49, p. 65-75, 1997.

BASKARAN, S. et al. Non-equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. **Pesticide Science**, Oxford, v. 46, p. 333-343, 1996.

BEDIENT, P. H.; RIFAI, H. S.; NEWELL C. J. **Ground water contamination: transport and remediation**. New York: Prentice Hall, 1994. 541 p.

BENOIT, P.; PRESTON, C. M. Transformation and binding of ^{13}C and ^{14}C -labelled atrazine in relation to straw decomposition in soil. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 51, p. 43-54, 2000.

BERGSTRÖM, L. Model predictions and field measurements of chlorsulfuron leaching under non-steady-state flow conditions. **Pesticide Science**, Oxford, v. 48, p. 37-45, 1996.

BERSANI, M. et al. Contamination of groundwater table by triazines in the Po plain. In: INTERNATIONAL CONGRESS "PESTICIDE CHEMISTRY – THE FOOD-ENVIRONMENT CHALLENGE", 9., 1998, London. **Abstracts...** London: IUPAC, 1998. 1 CD-ROM.

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

BOLLAG, J. M.; LIU, S. Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, H. H. et al. (Eds.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: SSSA, 1990. p. 169-212.

BRIGGS, G. G. A simple relationship between soil adsorption of organic chemicals and their octanol/water partition coefficients. In: BRITISH INSECTICIDE AND FUNGICIDE CONFERENCE, 7., 1973, Brighton. **Proceedings...** Brighton: Britain Crop Protection Council, 1973. p. 83-86.

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

BROWN, C. D. et al. Movement of pesticides to surface waters from a heavy clay soil. **Pesticide Science**, Oxford, v. 43, n. 2, p. 131-140, 1995.

BROWN, C. D. et al. Ring test with the models LEACHP, PRZM-2 and VARLEACH: variability between model users in prediction of pesticide leaching using a standard data set. **Pesticide Science**, Oxford, v. 47, p. 249-258, 1996.

BROWN, C. L. et al. **Pesticides and the environment**. 1997. Disponível em: <<http://muextension.missouri.edu/xplor/agguides/pests/g07520.htm>>. Acesso em: 28 maio 2001.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo**. Porto Alegre: Gênese, 1999. p. 69-90.

CELIS, R.; BARRIUSO, E.; HOUOT, S. Effect of liquid sewage sludge addition on atrazine sorption and desorption by soil. **Chemosphere**, London, v. 37, n. 6, p. 1091-1107, 1998a.

CELIS, R.; BARRIUSO, E.; HOUOT, S. Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil: dissolved organic matter effect. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, p. 1348-1356, 1998b.

CHEN, W.; WAGENET, R. J. Description of atrazine transport in soil with heterogeneous nonequilibrium sorption. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 61, p. 360-371, 1997.

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

CHIOU, C. T.; PETERS, L. J.; FREED, V. H. A physical concept of soil water equilibria for nonionic compounds. **Science**, Washington, s. 1, v. 206, p. 831-832, 1979.

CHIOU, C. T. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic compounds by soil organic matter. In: SAWHNEY, B. L. (Ed.). **Reactions and movement of organic chemicals in soils**. Madison: SSSA, 1989. p. 1-29.

CHIOU, C. T. Roles of organic matter, minerals, and moisture in sorption nonionic compounds and pesticides by soil. In: MACCARTHY, P. et al. (Eds.). **Humic substances in soil and crop sciences: selected readings**. Madison: ASA/SSSA, 1990. p. 111-149.

COHEN, S. Z. et al. Offsite transport of pesticide in water: mathematical models of pesticide leaching and runoff. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 67, n. 12, p. 2109-2148, 1995.

DAVIS-CARTER, J. G.; BURGOA, B. Atrazine runoff and leaching losses from soil in tilted beds as influenced by three rates of lagoon effluent. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, B 28, p. 1-18, 1993.

DEFENSIVOS. **Gazeta Mercantil**. 05 out. 2004. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/new/noticias/interna.php?cod=476>>. Acesso em: 05 out. 2004.

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

DÖRFLER, U.; FEICHT, E. A.; SCHEUNERT, I. S-triazine residues in groundwater. **Chemosphere**, Oxford, v. 35, n. 1-2, p. 99-106, 1997.

DUBUS, I. G.; BROWN, C. D.; BEULKE, S. Sensitivity analyses for four pesticide leaching models. **Pest Management Science**, Sussex, v. 59, p. 962-982, 2003.

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

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

FELSOT, A.; DAHM, P. A. Sorption of organophosphorus and carbamate insecticides by soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 27, n. 3, p. 557-563, 1979.

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

FLURY, M. et al. Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy field soils. **Water Resources Research**, Washington, v. 31, n. 3, p. 823-835, 1995.

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

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

GAO, J. P. et al. Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (southern Germany). I: equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. **Water Research**, London, v. 32, n. 5, p. 1662-1672, 1998.

GENUCHTEN, M. Th. van; WAGENET, R. J. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation. I: theoretical development and analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 53, p. 1303-1310, 1989.

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

GOOLSBY, D. A.; BATTAGLIN, W. A. Occurrence, distribution, and transport of agricultural chemicals in surface waters of the Midwestern United States. In: GOOLSBY, D. A.; BOYER, L. L.; MALLARD, G. E. (Eds.). **Selected papers on agricultural chemicals in water resources of the midcontinental United States**. Washington: U. S. Geological Survey, 1993. p. 1-25. Open-File Report 93-418.

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

GORING, C. A. I. et al. Principles of pesticide degradation in soil. In: HAQUE, R.; FREED, V. H. **Environmental dynamics of pesticides**. New York: Plenum Press, 1975. p. 135-172.

- GREEN, R. E.; KARICKHOFF, S. W. Sorption estimates for modeling. In: CHENG, H. H. et al. (Eds.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: SSSA, 1990. p. 79-101.
- GREEN, R. E. Pesticide-clay-water interactions. In: GUENZI, W. D. **Pesticides in soil and water**. Madison: Soil Science Society of America, 1974. p. 3-37.
- GUO, L. et al. Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich waster. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 22, p. 186-194, 1993.
- GUZZELLA, I. et al. Migration of pesticide residues from agricultural soil to groundwater. **International Journal Environmental Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 65, n. 1/4, p. 261-275, 1996.
- HARTLEY G. S.; GRAHAM-BRYCE, I. J. **Physical principles of pesticide behaviour**. London: Academic Press, 1980. v. 1, 518 p.
- HORNSBY, A. G.; DAVIDSON, J. M. Solution and adsorbed fluometuron concentration distribution in a water-saturated soil: experimental and predict evaluation. **Soil Science Society of America Proceeding**, Madison, v. 37, p. 823-828, 1973.
- HORNSBY, A. G. **How contaminants reach groundwater**. University of Florida: Institute of Food and Agricultural Sciences. 2003. Disponível em: <<http://edis.ifas.ufl.edu/SS194>>. Acesso em: 14 jun. 2005.
- HUSTERT, K.; MOZA, P. N. Photochemical degradation of dicarboximide fungicides in the presence of soil constituents. **Chemosphere**, Oxford, v. 35, n. 1/2, p. 33-37, 1997.
- ISENSEE, A.; SADEGHI, A. M. Effect of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil. **Weed Science**, Champaign, v. 42, p. 462-467, 1994.
- JARVIS, N. J. Modeling the impact of preferential flow on non-point source pollution. In: SELIM, H. M.; MA, L. (Eds.). **Physical nonequilibrium in soils: modeling and application**. USA: Ann Arbor Press, 1998. p. 195-221.
- JARVIS, N. J.; BERGSTRÖM, L. F.; BROWN, C. D. Pesticide leaching models and their use for management purposes. In: ROBERTS, T. R.; KEARNEY, P. C. (Eds.). **Environmental behaviour of agrochemicals**. New York: John Willey, 1995. p. 185-220.

JOHNSON, A. C.; BETTINSON, R. J.; WILLIAMS, R. J. Differentiating between physical and chemical constraints on pesticide and water movement into and out of soil aggregates. **Pesticide Science**, Oxford, v. 55, n. 5, p. 524-530, 1999.

JONES, R. L.; BLACK, G. W.; ESTES, T. L. Comparison of computer predictions with unsaturated zone field data for aldicarb and aldoxycarb. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Elmsford, v. 5, p. 1027-1037, 1986.

JONES, R. L. **The aldicarb experience: 2.** Results of monitoring and research programs. Triagle Park, NC: Union Carbide Agricultural Products Company International, 1987. 46 p.

KAMYIA, M.; KAMEYAMA, K. Photochemical effects of humic substances on the degradation of organophosphorus pesticides. **Chemosphere**, Oxford, v. 36, n. 10, p. 2337-2344, 1998.

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

KLADIVKO, E. J. et al. Pesticide and nutrient movement into subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 20, n. 1, p. 264-270, 1991.

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

KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H. H. et al. (Eds.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling.** Madison: SSSA, 1990. p. 51-78.

KRUGER, E. L. et al. Persistence and degradation of C-14 atrazine and C-14 deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Elmsford, v. 12, p. 1959-1967, 1993.

LAABS, V. et al. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 256-268, 2002.

LANGENBACH, T. Os destinos dos agrotóxicos no ambiente – o caso das triazinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 1997. 1 CD-ROM.

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

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**, Amsterdam, v. 215, p. 153-171, 1999.

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

LAVORENTI, A. et al. Comparação entre hidróxido de sódio e pirofosfato de sódio na extração e distribuição do resíduo ligado de ¹⁴C-atrazina nas frações húmicas de dois solos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 7, p. 77-88, 1997.

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

LESAN, H. M.; BHANDARI, A. **Evaluation of atrazine binding to surface soils**. Denver: Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research, 2000. p. 76-89. Disponível em: <<http://www.engg.ksu.edu/HSRC/00Proceed/bhandari.pdf>>. Acesso em: 15 abr. 2003.

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

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

MA, Q. L. et al. Persistence and leaching of the herbicides acetochlor and terbuthylazine in a allophanic soil: comparisons of field results with PRZM-3 predictions. **Pest Management Science**, Sussex, v. 56, p. 154-158, 2000.

MAIENFISCH, P. et al. Chemistry and biology of thiamethoxam: a second generation neonicotinoid. **Pest Management Science**, Sussex, v. 57, p. 906-913, 2001a.

MAIENFISCH, P. et al. The discovery of thiamethoxam: a second-generation neonicotinoid. **Pest Management Science**, Sussex, v. 57, p. 165-176, 2001b.

MARTÍNEZ-IÑIGO, M. J.; ALMENDROS, G. Pesticide sorption on soils treated with evergreen oak biomass at different humification stages. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 23, p. 1717-1729, 1992.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

MILLER, G. C.; HEBERT, V. R.; MILLER, W. W. Effect of sunlight on organic contaminants at the atmosphere-soil interface. In: SAWHNEY, B. L.; BROWN, K. (Eds.). **Reactions and movement of organic chemicals in soils**. Madison: SSSA Special Publication, 1989. p. 99-110.

MORA, A.; CORNEJO, J.; HERMOSIN, M. C. Persistence and degradation of carbofuran Spanish soil suspensions. **Chemosphere**, Oxford, v. 32, n. 8, p. 1585-1598, 1996.

NEW YORK STATE. Department of Environmental Conservation. 2002. Disponível em: <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/insect-mite/propetamphos-zetacyperm/thiamethoxam/thiamethoxam_let_602.html>. Acesso em: 12 maio 2005.

NICHOLLS, P. H.; BROMILOW, R. H.; ADDISCOTT, T. M. Measured and simulated behaviour of fluometuron, aldoxycarb and chloride ion in a fallow structured soil. **Pesticide Science**, Oxford, v. 13, n. 5, p. 475-483, 1982.

NIELSEN, D. R.; GENUCHTEN, M. Th. van; BIGGAR, J. W. Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. **Water Resources Research**, Washington, v. 22, n. 9, p. 89S-108S, 1986.

NOVARTIS. **Thiamethoxam 250 WG**. São Paulo, [1998]a.

NOVARTIS. **Thiamethoxam 700 WS**. São Paulo, [1998]b.

PEREIRA, W. E.; HOSTETTLER, F. D. Nonpoint source contamination of the Mississippi river and its tributaries by herbicides. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 27, n. 8, p. 1542-1552, 1993.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. 149 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luís de Queros", Piracicaba, SP.

RIPARBELLI, C. et al. Groundwater contamination from herbicides in the region of Lombardy Italy. Period 1986-1993. In: SYMPOSIUM PESTICIDE CHEMISTRY, 10., 1996, Piacenza, Italy. **Proceedings...** Piacenza: 1996. p. 559-566.

ROBINSON, P. **Evaluation of the new active thiamethoxam in the product Cruiser 350 FS insecticide seed treatment**. Australia: National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, 2001. Disponível em: <<http://www.apvma.gov.au/publications/prsthi.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2003.

RODRIGUES, G. S.; PARAÍBA, L. C.; BUSCHINELLI, C. C. Estimativa da carga contaminante de pesticidas e nitrato para as águas subterrâneas no estado de São Paulo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 7, p. 89-108, 1997.

RUSSELL, M. H.; LAYTON, R. J.; TILLOTSON, P. M. The use of pesticide leaching models in a regulatory setting: an industrial perspective. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, Part A, v. 29, p. 1105-1116, 1994.

SAEED, I. A. M.; HARKIN, J. M.; ROUSE, D. I. Leaching of methyl isothiocyanate in plainfield sand chemigated with metan-sodium. **Pesticide Science**, Oxford, v. 46, p. 375-380, 1996.

SALLES, L. A. Eficiência do inseticida thiamethoxam (Actara) no controle das pragas de solo da batata, *Diabrotica speciosa* (Coleoptera: Chrysomelidae) e *Heteroderes* spp. (Coleoptera: Elateridae). **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 6, n. 2, p. 149-151, 2000.

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

SCORZA JÚNIOR, R. P. **Pesticide leaching in macroporous clay soils: field experiment and modeling.** 2002. 234 p. Doctoral Thesis - Wageningen University and Research Centre, Wageningen, the Netherlands.

SCORZA JÚNIOR, R. P. et al. Avaliação de dois simuladores para predição da lixiviação de sulfona de aldicarbe em um Latossolo Vermelho-Amarelo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 2, p. 241-250, 2000.

SEOL, Y.; LEE, L. S. Effect of dissolved organic matter in treated effluents on sorption of atrazine and prometryn by soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, p. 1976-1983, 2000.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry.** California: Academic Press, 1995. 267 p.

THORSEN, M. et al. Evaluation of a stepwise procedure for comparative validation of pesticide leaching models. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, p. 1183-1193, 1998.

TOPP, E.; TESSIER, L.; GREGORICK, E. G. Dairy manure incorporation stimulates rapid atrazine mineralization in an agricultural soil. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 6, p. 403-409, 1996.

TORNISIELO, V. L. T. et al. Lixiviação do inseticida ¹⁴C-endosulfan em solos do estado de São Paulo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 8, p. 1-8, 1998.

TRABUE, S. L.; OGRAM, A. V.; OU, L. T. Dynamics of carbofuran-degrading microbial communities in soil during three successive annual applications of carbofuran. **Soil Biology and Biochemistry**, London, v. 33, p. 75-81, 2000.

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

VANCLOOSTER, M. et al. A European test of pesticide-leaching models: methodology and major recommendations. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 44, p. 1-19, 2000.

VINK, J. P. M. et al. Simulation and model comparison of unsaturated movement of pesticides from a large clay lysimeter. **Ecological Modelling**, v. 105, p. 113-127, 1997.

WAGENET, R. J.; RAO, P. S. C. Modeling pesticide fate in soils. In: CHENG, H. H. et al. (Eds.). **Pesticide in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: SSAA, 1990. p. 351-399.

WALDRON, A. C. **Pesticides and groundwater contamination**. Ohio: Ohio State University, 1992. (Extension Bulletin, 820). Não paginado.

WALLS, D.; SMITH, P. G.; MANSELL, M. G. Pesticides in groundwater in Britain. **International Journal of Environment**, Washington, v. 6, n. 1, p. 55-62, 1996.

WAUCHOPE, R. D. et al. The SCS/ARS/CES pesticides properties database for environmental decision-making. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 123, p. 1-35, 1992.

WOLFE, N. L.; MINGELGRIN, U.; MILLER, G. C. Abiotic transformations in water, sediments and soils. In: CHENG, H. H. et al. (Eds.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: SSSA, 1990. p. 103-168.

WRIGHT, R. J.; WITKOWSKY, J. F.; SCHULZE, L. D. **Best management practices for agricultural pesticides to protect water resources**. Disponível em: <<http://www.ianr.unl.edu/pubs/water/g1182.htm>>. Acesso em: 28 maio 2001.

ZHENG, S. Q. et al. Distribution and dissipation of metolachlor in soil column. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v. 6, p. 641-653, 1993.

CAPÍTULO 2

CASTRO, Nélio Ricardo Amaral. **Sorção e degradação do inseticida thiamethoxam em duas classes de solo: Latossolo e Argissolo**. 2005. Cap. 2, p. 51-74. Tese (Doutorado em Entomologia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.³

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar, em laboratório, a sorção e a degradação do thiamethoxam em amostras dos horizontes A e B de solos das classes Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d) da região de Lavras, MG. Foram determinadas as isothermas de sorção e dessorção do inseticida usando o método de agitação de subamostras de solo com solução aquosa do composto. Para o estudo da degradação, subamostras dos solos foram incubadas com o composto e mantidas no escuro, com grau de umidade correspondente a 80% da capacidade de campo, em sala climatizada a 25 ± 2 °C e $70 \pm 10\%$ de UR. As determinações quantitativas do thiamethoxam foram feitas por cromatografia líquida de alta eficiência, com detector de ultravioleta. Os resultados de sorção/dessorção se ajustaram bem à equação de Freundlich, sendo que os valores de K_f revelaram-se bastante baixos ($< 1,1$ ($L\ kg^{-1}$)ⁿ), indicando uma baixa sorção do composto nos solos estudados. A sorção do thiamethoxam foi relativamente menor no PVA_d do que no LV_{wf} . As taxas de variação da velocidade de degradação do thiamethoxam nas amostras dos solos revelaram-se bastante baixas e pouco variáveis em função do tempo, indicando uma cinética de degradação próxima ao tipo de primeira ordem. Os valores de meia-vida do composto variaram de 173 a 315 dias, com uma persistência maior no solo PVA_d em relação ao solo LV_{wf} e no horizonte B em relação ao horizonte A, em ambos os solos.

³ Comitê Orientador: Renê Luís de Oliveira Rigitano - DEN/UFLA (Orientador); José Maria de Lima - DCS/UFLA (Co-orientador); Rômulo Penna Scorza Júnior - CPAO/EMBRAPA (Co-orientador).

CHAPTER 2

CASTRO, Nélio Ricardo Amaral. **Sorption and degradation of the insecticide thiamethoxam in two soil classes: Latosol and Argisol**. 2005. Chap. 2, p. 51-74. Thesis (Doctorate in Entomology) - Federal University of Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brazil.⁴

ABSTRACT

The sorption and degradation of thiamethoxam in two Brazilian soils, a typical Acriferric Red Latosol (LV_{wf}) and a typical Dystrophic Red-Yellow Argisol (PVA_d), were investigated in the laboratory. Sorption/desorption isotherms of the insecticide in samples of the horizons A and B of these soils were determined using the batch equilibrium method. For the degradation study, soil samples were incubated with the pesticide and kept in the dark, at 25 ± 2 °C and $70 \pm 10\%$ RH, with water content in the samples being maintained at 80% of field capacity. The determinations of thiamethoxam were performed by HPLC, with UV detector. Sorption isotherms showed to be well fitted to Freundlich model, with very low K_f values (< 1.1 (L kg⁻¹)ⁿ), indicating a low sorption of the pesticide in the soils. Sorption of thiamethoxam was relatively lower in the PVA_d than in the LV_{wf}. Degradation of thiamethoxam was very slow in both soils, closely following first order kinetics. The half-life values of the compound varied from 173 to 315 days, with greater values for the PVA_d, and for the B horizon of both soils.

⁴ Guidance Committee: Renê Luís de Oliveira Rigitano - DEN/UFLA (Adviser); José Maria de Lima - DCS/UFLA (Co-adviser); Rômulo Penna Scorza Júnior - CPAO/EMBRAPA (Co-adviser).

1 INTRODUÇÃO

O conhecimento sobre a sorção e degradação de pesticidas em solos é essencial para a avaliação do potencial de lixiviação dos compostos em solos, e portanto do risco de contaminação da água do subsolo, e eventualmente de poços e nascentes com resíduos dos mesmos. Quanto menor a sorção do composto nos colóides do solo e menor a sua taxa de degradação no solo, maiores os riscos de contaminação da água do subsolo.

O inseticida thiamethoxam (3-(2-cloro-tiazol-5-il-metil)-5-metil-[1,3,5]oxadiazinan-4-ilideno-N-nitroamina), um composto sistêmico da classe dos neonicotinóides, foi recentemente registrado no Brasil para utilização em várias culturas, sendo comercializado sob os nomes de Actara®, para aplicação no solo e pulverização foliar, e Cruiser®, para o tratamento de sementes. Apesar do já expressivo uso do thiamethoxam na agricultura brasileira, especialmente em aplicação direta no solo, pouco se sabe sobre a sua sorção e degradação em nossos solos.

Estudos sobre a sorção e degradação do thiamethoxam em solos europeus e norte-americanos, em condições de laboratório, mostraram que o composto apresenta baixa sorção e moderada a alta estabilidade nos solos estudados (Robinson, 2001; Antunes-Kenyon & Kennedy, 2001; Maienfisch et al., 2001). Valores do coeficiente de distribuição do composto entre as fases sólida e aquosa do solo (K_d) tão baixos quanto 0,93 foram relatados. A degradação do thiamethoxam nos solos seguiu uma cinética de primeira ordem, com valores de meia-vida entre 47 e 385 dias, sendo os maiores valores verificados em amostras de solo não expostas à luz. Dentre os produtos de transformação do thiamethoxam em solos foi relatada a ocorrência, embora em proporções relativamente baixas, do composto N-(2-cloro-tiazol-5-il-metil)-N'-

metil-N''-nitroguanidina, referido como CGA 322704, o qual apresenta propriedades tóxicas semelhantes ao composto original.

Urzedo (2004) estudou a sorção e a degradação do thiamethoxam em alguns solos brasileiros, tendo constatado que o composto foi fracamente adsorvido nos mesmos, que houve uma elevada correlação entre o coeficiente de sorção (K_d) do composto e o teor de matéria orgânica dos solos e que a sorção nos minerais de argila estudados foi negligível. Com relação à degradação, a autora observou que esta seguiu uma cinética de primeira ordem, com valores de meia-vida de 117 a 301 dias, e que a atividade microbiana foi um importante fator a determinar a taxa de degradação do composto nos solos estudados. Nesse estudo, a degradação do thiamethoxam nos solos foi investigada em condições de laboratório, com as subamostras dos solos incubadas com o composto e mantidas em regime de 12 h de fotofase. Conforme apontado por Antunes-Kenyon & Kennedy (2001), o thiamethoxam é bastante susceptível à fotólise, de maneira que valores de meia-vida ainda maiores do que aqueles observados por Urzedo (2004) seriam esperados em condições de não exposição à luz, as quais seriam mais próximas às condições de campo, no caso de incorporação do composto ao solo ou no caso de sua lixiviação abaixo da camada superficial do solo.

As propriedades e características do thiamethoxam consideradas acima caracterizam-no como um inseticida passível de sofrer intensa lixiviação em solos tropicais, com riscos de contaminação do lençol freático com resíduos do mesmo, em condições práticas do seu uso. Assim, o trabalho descrito neste capítulo teve como objetivo investigar a sorção e a degradação do thiamethoxam em amostras de solo das classes Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d), de forma a subsidiar a discussão dos resultados obtidos no estudo de lixiviação do composto nesses solos (Capítulo 3) e permitir a parametrização do simulador MACRO, o qual foi

avaliado com relação à sua eficiência de previsão da lixiviação do composto nos mesmos solos (Capítulo 4).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Determinação dos valores de K_{ow} do thiamethoxam e do CGA 322704

Primeiramente, foi realizado um ensaio para determinação do coeficiente de distribuição entre octanol e água (K_{ow}) do thiamethoxam e do CGA 322704. Neste ensaio foi preparada uma solução de thiamethoxam e outra de CGA 322704 na concentração de $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$, em água saturada com octanol. De cada solução foram transferidos 10 mL para funis de separação (250 mL), aos quais foram adicionados 10 mL de 1-octanol saturado com água. Foram realizadas 50 inversões, conforme o procedimento padrão descrito por Fujita et al. (1964), e deixou-se em repouso durante 20 minutos. A seguir, coletou-se a fase aquosa inferior, a qual foi submetida à centrifugação por 10 minutos, a 3.680 g. A concentração dos compostos na fase aquosa antes e após a partição com octanol foi feita em sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, conforme descrito adiante. A concentração dos compostos no octanol foi calculada com base nas concentrações na fase aquosa antes e após a partição.

2.2 Sorção do thiamethoxam

Esta etapa consistiu da determinação das isotermas de adsorção e dessorção do thiamethoxam, na qual foi empregado o método do equilíbrio em lote, em materiais de solo dos horizontes A e B das classes Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wt}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d), de acordo com a classificação da Empresa Brasileira de Pesquisa

Agropecuária - Embrapa (1999). Estes solos foram escolhidos porque o estudo da lixiviação do thiamethoxam foi realizado em lisímetros com os mesmos solos (Capítulo 3), sendo a coleta das amostras realizada nos mesmos locais onde os solos foram retirados para a implantação da bateria de lisímetros. As amostras do solo LV_{wf} foram coletadas no campus da UFLA (21°13'39" S e 44°58'12" W), na profundidade de 0 a 20 cm para o horizonte A e de 80 a 100 cm para o horizonte B, enquanto as amostras do solo PVA_d foram coletadas em lavoura de milho, a 12 km da cidade de Lavras, MG, ao lado da estrada que liga Lavras à Comunidade do Funil (21°09'03" S e 45°00'29" W), na profundidade de 0 a 20 cm para o horizonte A e de 50 a 70 cm para o horizonte B.

Para a análise do efeito da concentração do composto sobre sua sorção/dessorção nestes solos, as amostras foram secas ao ar, passadas em peneira de 1 mm de malha, pesadas 2 g e acondicionadas em tubos de centrífuga de policarbono com tampas de plástico. Foram feitas duas repetições para cada solo/horizonte, às quais foram adicionados 5 mL de solução aquosa de thiamethoxam, preparada em 0,01 M de CaCl₂ para manutenção da força iônica dos solos, nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 µg mL⁻¹. Um volume de aproximadamente 2,5 mL das diferentes concentrações foi armazenado em freezer, para posterior determinação da concentração real do inseticida no tempo zero.

A sorção do thiamethoxam foi determinada mantendo-se os tubos em mesa agitadora durante 4 horas para garantir que o conjunto material de solo/composto atingisse o equilíbrio de adsorção, tempo esse superior ao mínimo necessário de 1 hora, conforme observado por Urzedo (2004). Após a agitação, os tubos foram submetidos à centrifugação a 10.510 g, durante 10 minutos, a 25 °C. Foram coletados 2 mL do sobrenadante para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O restante do sobrenadante foi descartado, retirando-se o máximo possível com o auxílio de pipeta de

Pasteur. Os tubos foram pesados para determinar o volume da solução que não foi possível retirar e, em seguida, receberam 5,0 mL de solução 0,01 M de CaCl_2 em água destilada para o estudo de dessorção. Após os mesmos procedimentos de agitação, centrifugação e coleta do sobrenadante, alíquotas das soluções foram injetadas no sistema de cromatografia líquida para a determinação da quantidade dessorvida do composto. Anteriormente à injeção, as soluções sobrenadantes foram passadas por filtros, com membrana PTFE modificada para filtração de solventes orgânicos e aquosos, 0,45 μm , 13 mm, não-estéril, com o auxílio de uma seringa de vidro.

2.3 Degradação do thiamethoxam

O experimento de degradação do thiamethoxam foi realizado em amostras dos horizontes A e B dos mesmos solos utilizados no estudo de sorção do composto. As amostras de solo foram acondicionadas em copos de vidro do tipo americano numa quantidade, de acordo com a umidade de cada solo, correspondente a 50,0 g de solo seco, aos quais foi adicionada água destilada em quantidade suficiente para atingir 80% da capacidade de campo de cada solo/horizonte, determinada sob tensão de 0,10 atm. Foram preparadas 14 subamostras de cada horizonte dos solos, correspondentes a 2 repetições para 7 datas de amostragem para quantificação da degradação do thiamethoxam.

Os materiais de solo foram fortificados com 0,25 mg de thiamethoxam, através da aplicação de 1 mL de solução preparada com o padrão analítico em água destilada. Essa quantidade foi baseada na dose recomendada de 300 g i.a. ha^{-1} do produto Actara 250 WG®, considerando a aplicação em sulcos dos dois lados dos cafeeiros, cultivados em espaçamento de 3,5 x 1,0 m, e considerando uma distribuição inicial do composto numa faixa de solo de 10 cm de largura e 10 cm de profundidade. Os copos contendo cada tipo de solo foram colocados em 2 bandejas de plástico que ficaram envolvidas em sacos de polietileno

escuras para evitar a fotodegradação, simulando a incorporação do produto no solo, e estes sacos foram perfurados para permitir a aeração. Este material permaneceu em laboratório com temperatura e umidade controladas (25 ± 2 °C e $70 \pm 10\%$ UR) e a umidade do solo foi mantida ao longo do tempo através de adição periódica de água, com o auxílio de uma balança até atingir o peso do conjunto copo+solo+água correspondente a 80% da capacidade de campo.

Para a determinação da degradação do thiamethoxam, as amostras foram retiradas para análise aos 3, 7, 21, 50, 100, 180 e 300 dias após a aplicação. A extração do produto do solo foi realizada em erlenmeyers de 500 mL, aos quais foram adicionados 200 mL de acetona, permanecendo em mesa agitadora durante 1 hora e em repouso por 2 horas para decantação das partículas de solo. Em seguida, do extrato sobrenadante de cada amostra transferiu-se 1 mL para um balão volumétrico de 50 mL, ao qual foram adicionados 5 mL de acetona para facilitar a eliminação da água presente na alíquota de 1 mL, que foi feita em rotavapor com banho a 50 °C. Do balão volumétrico, a amostra foi transferida para tubo de centrífuga graduado através de 2 lavagens com 2,5 mL da solução utilizada como fase móvel (água Milli-Q: 65/acetonitrila: 35), sendo depois filtrada em filtro 0,45 μm , com o auxílio de uma seringa de vidro, ficando pronta para a análise por CLAE.

Para a verificação da eficiência do procedimento analítico, foram realizados testes de recuperação do thiamethoxam e do CGA 322704 em amostras de solo fortificadas com os compostos nas concentrações de 5 e 0,5 mg kg^{-1} de solo, sendo conduzidas três repetições para cada concentração.

Os resultados de sorção/dessorção foram analisados com relação à sua adequação à isoterma de Freundlich. Os resultados de degradação foram analisados com relação à sua adequação ao modelo de cinética de primeira ordem, obtendo-se as equações de regressão para cada solo/horizonte, entre o logaritmo da porcentagem remanescente do composto e o tempo de incubação.

Para a determinação quantitativa do thiamethoxam e do CGA 322704 foi utilizado um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Agilent 1100 Series, operando com detector de ultravioleta (255 nm). Utilizou-se uma coluna LiChroCART (25 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno), preenchida com LiChrospher RP-18, 5 μm . A fase móvel utilizada foi uma solução de H₂O Milli-Q: acetonitrila na proporção 65: 35, com um fluxo de 0,3 mL min⁻¹. Nestas condições, o tempo de retenção do thiamethoxam foi de 6 minutos e 54 segundos e o do CGA 322704, de 8 minutos e 30 segundos, mantidos os volumes de injeção em 20 μL . A quantificação dos compostos foi realizada através da comparação das áreas dos picos nas amostras com a curva de calibração obtida com as injeções dos padrões. O padrão analítico utilizado foi obtido junto à Syngenta Proteção de Cultivos Ltda., tendo especificação de pureza acima de 99%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Algumas propriedades físico-químicas dos solos utilizados no experimento foram determinadas no Laboratório de Análise de Solo do Departamento de Ciência do Solo da UFLA (Tabela 1).

TABELA 1. Matéria orgânica, pH e textura dos horizontes A e B das classes de solo Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d).

| Solo/Horizonte | M.O. (dag kg ⁻¹) | pH | | Textura (%) | | | |
|----------------------|---------------------------------|------------------|-----|-----------------|---------------|-------|--------|
| | | H ₂ O | KCl | areia grossa | areia fina | silte | argila |
| LV _{wf} – A | 3,3 | 4,4 | 4,1 | 10 | 16 | 8 | 66 |
| LV _{wf} – B | 2,9 | 4,3 | 4,2 | 10 | 14 | 8 | 68 |
| PVA _d – A | 2,4 | 6,1 | 5,0 | 15 | 21 | 22 | 42 |
| PVA _d – B | 1,3 | 6,4 | 5,3 | 20 | 21 | 17 | 42 |

3.1 Valores de K_{ow} do thiamethoxam e do CGA 322704

Os testes de recuperação do thiamethoxam e do CGA 322704 em solução aquosa revelaram eficiências de 101,28% e 99,68%, respectivamente, mostrando a adequabilidade do método analítico utilizado.

Os valores de log K_{ow} determinados para o thiamethoxam e o CGA 322704 estão expostos na Tabela 2.

TABELA 2. Valores médios de log K_{ow} determinados para o thiamethoxam e CGA 322704.

| Produto | Log K _{ow} |
|--------------|---------------------|
| thiamethoxam | - 0,165 |
| CGA 322704 | 0,97 |

Os resultados obtidos confirmam que o thiamethoxam é um inseticida bastante polar e, portanto, com potencial de lixiviação em solos, sendo que o valor de log K_{ow} encontrado foi bem próximo ao descrito por Antunes-Kenyon

& Kennedy (2001). Já o valor de $\log K_{ow}$ do CGA 322704 mostrou que este metabólito é menos polar que o composto original e, portanto, com esperada maior sorção na matéria orgânica e menor mobilidade em solos, em comparação com o thiamethoxam.

3.2 Sorção do thiamethoxam

As isothermas de sorção e dessorção de Freundlich, obtidas para o thiamethoxam em amostras do horizonte A e B dos solos LV_{wf} e PVA_d, são apresentadas nas Figuras 1 a 4.

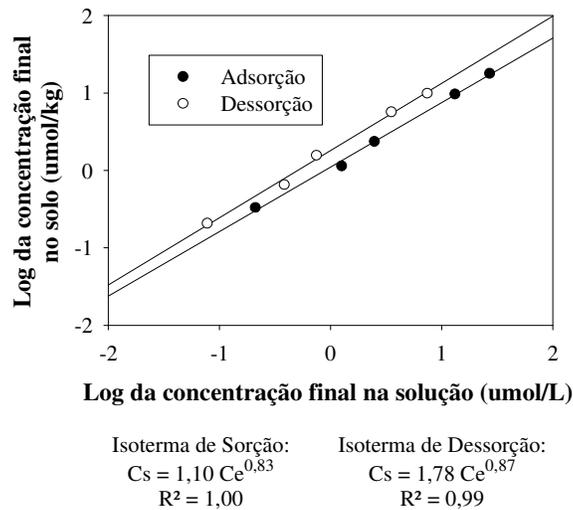


FIGURA 1. Isothermas de sorção e dessorção do thiamethoxam em material do horizonte A de um Latossolo Vermelho Acriférrico típico.

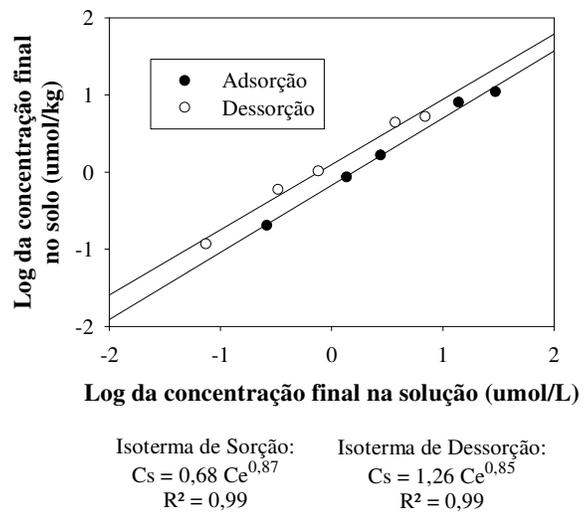


FIGURA 2. Isotermas de sorção e dessorção do thiamethoxam em material do horizonte B de um Latossolo Vermelho Acriférico típico.

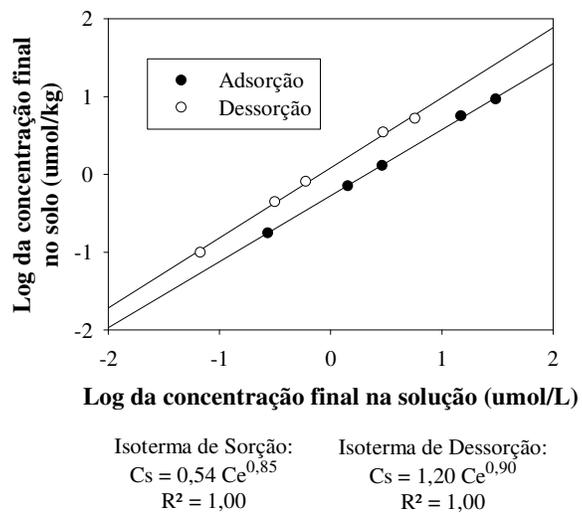


FIGURA 3. Isotermas de sorção e dessorção do thiamethoxam em material do horizonte A de um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico.

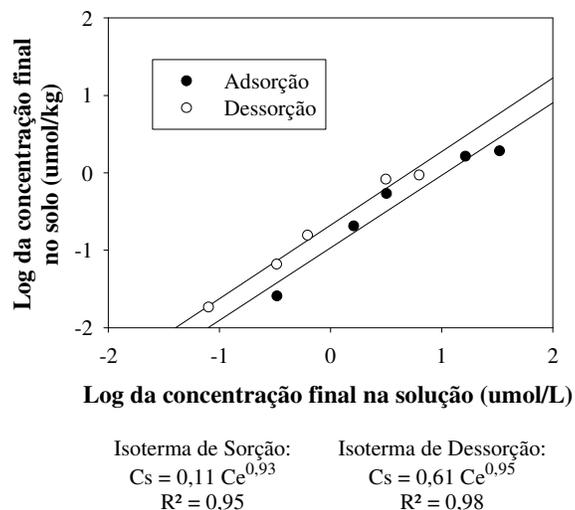


FIGURA 4. Isotermas de sorção e dessorção do thiamethoxam em material do horizonte B de um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico.

Os resultados se ajustaram bem à equação empírica da isoterma de Freundlich, com coeficientes de determinação (R^2) variando de 0,95 a 1,00. Os valores de K_f , calculados a partir da equação $\log C_s = \log K_f + (1/n) \log C_e$ são apresentados na Tabela 3.

TABELA 3. Valores da constante de Freundlich (K_f) e do coeficiente de linearidade ($1/n$) para a sorção e dessorção do thiamethoxam em materiais dos horizontes A e B dos solos estudados.

| Solo-Horizonte | Sorção | | Dessorção | |
|----------------------|------------------------|-------|------------------------|-------|
| | $K_f ((L\ kg^{-1})^n)$ | $1/n$ | $K_f ((L\ kg^{-1})^n)$ | $1/n$ |
| LV _{wf} - A | 1,10 | 0,83 | 1,78 | 0,87 |
| LV _{wf} - B | 0,68 | 0,87 | 1,26 | 0,85 |
| PVA _d - A | 0,54 | 0,85 | 1,20 | 0,90 |
| PVA _d - B | 0,11 | 0,93 | 0,21 | 0,95 |

De acordo com o critério do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA (1990) para classificação dos pesticidas quanto à sua capacidade de adsorção no solo, o thiamethoxam apresenta baixa sorção, pois possui um valor de K_f menor que $24 \text{ (L kg}^{-1}\text{)}^n$.

A sorção do thiamethoxam no horizonte A de ambos os solos foi maior que a sorção no horizonte B, o que é atribuído ao menor teor de matéria orgânica nesse último. Urzedo (2004) determinou o coeficiente de sorção do thiamethoxam em 12 solos com diferentes teores de matéria orgânica e obteve boa correlação linear ($R^2 = 0,92$) entre os valores de K_d e o conteúdo de matéria orgânica dos solos, mostrando que a interação do composto com a matéria orgânica do solo é o principal mecanismo de sorção do mesmo nos solos estudados. A autora sugeriu ainda que a natureza da matéria orgânica e/ou outros atributos do solo afetam a sorção do thiamethoxam em solos.

Altas correlações entre a sorção de compostos não iônicos e o teor de matéria orgânica em solos também foram observadas por vários autores. Felsot & Dahm (1979) estudaram a sorção e dessorção de aldicarbe, forato, paration, terbufós e clorpirifós em cinco solos com diferentes conteúdos de matéria orgânica e observaram que todos os inseticidas foram sorvidos em maior extensão em solos com maiores teores de matéria orgânica. Em tratamentos em que a matéria orgânica dos solos foi parcialmente destruída, utilizando H_2O_2 , houve acentuada redução da sorção. Valores menores da constante de Freundlich (K_f) do fungicida triadimenol foram observados por Gao et al. (1998) quando a matéria orgânica foi removida do solo. Carvalho et al. (2002) verificaram variação nos valores de K_d do triadimenol entre 0,8 e 3,5 em solos com teores de matéria orgânica variando de 1,1 a 3,8%.

A sorção do thiamethoxam foi reversível em ambos os solos e horizontes, porém os valores de K_f obtidos para o processo de dessorção foram maiores que para a sorção (Tabela 3), indicando a presença de histerese, ou seja,

que as forças de interação envolvidas no processo de dessorção foram maiores do que no processo de sorção do thiamethoxam. Tal fenômeno de histerese tem sido frequentemente observado na sorção de pesticidas em solos (Felsot & Dahm, 1979; Gao et al., 1998; Herwig et al., 2001; Ding et al., 2002; Singh, 2002), incluindo o thiamethoxam (Urzedo, 2004).

Os valores dos coeficientes de Freundlich (K_f), para ambos os solos e horizontes (Tabela 3), indicam que a capacidade de sorção do thiamethoxam do solo PVA_d é menor que a do solo LV_{wf}, resultando em um maior potencial de lixiviação do produto no PVA_d.

Os valores do parâmetro $1/n$ para a sorção ficaram abaixo de 0,90, exceto para o PVA_d - B, mostrando que o coeficiente de sorção (K_d) do thiamethoxam varia pouco em função de sua concentração no solo. Segundo Hamaker & Thompson (1972) e Rao & Davidson (1980), o valor de $1/n$ para muitos compostos está comumente entre 0,75 e 0,95. Convencionalmente, quando o valor de $1/n$ varia de 0,90 a 1,10, o valor de K_f pode ser usado para comparar a sorção de diferentes pesticidas em vários solos ou para estudar a dependência da sorção e outras propriedades físico-químicas de um pesticida, pois, neste caso, o K_f é muito próximo ao valor de K_d . De acordo com Sonon & Schwab (1995), os mecanismos responsáveis pela não-linearidade da isoterma de adsorção podem ser a diminuição da disponibilidade de sítios, quando se aumenta a adsorção, e os tipos de sítios de adsorção, pois sítios de alta energia tendem a adsorver primeiro as moléculas orgânicas, seguindo progressivamente a adsorção pelos sítios de baixa energia.

Os coeficientes de distribuição do thiamethoxam por unidade de carbono orgânico (K_{oc}) variaram de 14,67 a 57,59 nos solos estudados (Tabela 4). Estes valores foram menores do que o descrito por Antunes-Kenyon & Kennedy (2001), que encontraram um valor médio de K_{oc} para o thiamethoxam de

aproximadamente 70. Robinson (2001) também encontrou valores menores, variando de 32 a 35, em um solo ácido e dois neutros.

A estimativa do K_d do thiamethoxam pela equação de Briggs (1981), para os diferentes materiais de solo, considerando a concentração de equilíbrio de $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, originou valores menores do que aqueles obtidos experimentalmente (Tabela 4), confirmando que a referida equação não se ajusta bem no caso do thiamethoxam, conforme relatado por Urzedo (2004).

TABELA 4. Valores de K_{oc} e K_d obtidos, e de K_d estimados, do thiamethoxam nos solos estudados.

| Solo | Horizonte | M.O. (dag kg^{-1}) | K_{oc} | K_d (obtido) | K_d (estimado) ¹ |
|------------------|-----------|----------------------------------|----------|-------------------|----------------------------------|
| LV _{wf} | A | 3,3 | 57,59 | 0,95 | 0,122 |
| | B | 2,9 | 40,48 | 0,60 | 0,107 |
| PVA _d | A | 2,4 | 38,85 | 0,45 | 0,089 |
| | B | 1,3 | 14,67 | 0,17 | 0,048 |

¹ com base na equação de Briggs (1981) ($K_d = 0,045 \cdot \log K_{ow}^{0,52} \cdot \text{M.O.}$).

3.3 Degradação do thiamethoxam

A eficiência do procedimento analítico empregado para a determinação do thiamethoxam em amostras de solo fortificadas com o produto, estimada com base nos resultados do teste de recuperação, foi de $102 \pm 3\%$, mostrando que o método analítico utilizado foi satisfatório.

A degradação do thiamethoxam revelou-se bastante lenta em ambos os solos, conforme mostrado nas Figuras 5 a 8. A concentração do produto de transformação do thiamethoxam, o CGA 322704, foi sempre inferior a 1,0% da quantidade remanescente do thiamethoxam, em todos os tratamentos.

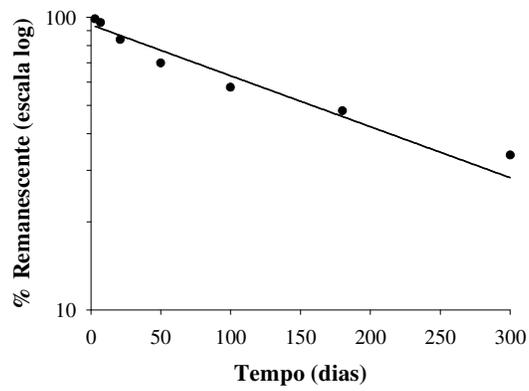


FIGURA 5. Degradação do thiamethoxam no Latossolo Vermelho Acriférico típico - Horizonte A.

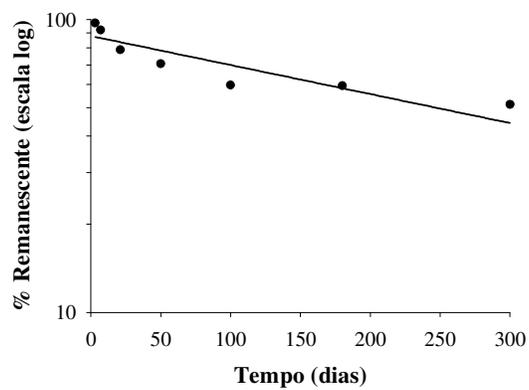


FIGURA 6. Degradação do thiamethoxam no Latossolo Vermelho Acriférico típico - Horizonte B.

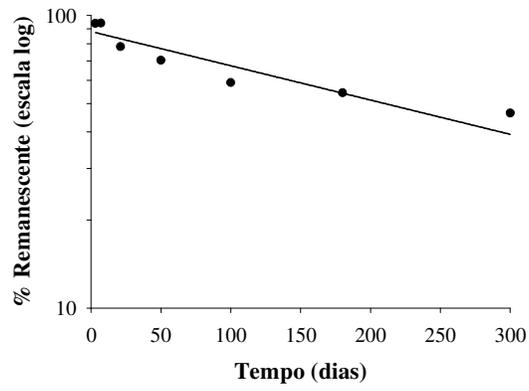


FIGURA 7. Degradação do thiamethoxam no Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico - Horizonte A.

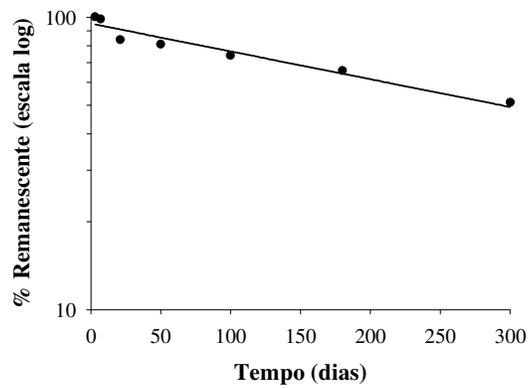


FIGURA 8. Degradação do thiamethoxam no Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico - Horizonte B.

Em ambos os solos foram constatados coeficientes de determinação acima de 0,8 entre o logaritmo da porcentagem remanescente de thiamethoxam e o tempo decorrido desde a aplicação do composto. Isso mostra que a degradação do thiamethoxam nos solos estudados seguiu proximamente uma cinética de primeira ordem, ou seja, a sua taxa de variação da velocidade de degradação variou pouco no transcorrer do tempo. Urzedo (2004) também constatou que a degradação do thiamethoxam em solos das classes Latossolo Vermelho-Amarelo Distroférico (LVA_{df}), Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (LVA_d) e Latossolo Vermelho Distrófico (LV_d) seguiu o modelo de cinética de primeira ordem.

Anderson (1987) observou que, em condições de laboratório, a degradação de pesticidas em solos tende a ser mais lenta a partir dos primeiros meses de incubação, tendo atribuído esse efeito ao comprometimento da população microbiana do solo e, conseqüentemente, à redução da sua atividade. Examinando as Figuras 5 a 8, observa-se que a degradação do thiamethoxam nos solos aqui estudados foi, de fato, um pouco mais rápida nos primeiros 50 dias de incubação, o que teria contribuído para um menor ajuste ao modelo de cinética de primeira ordem, quando o período total de incubação foi considerado.

Considerando os resultados observados até os 50 dias desde a aplicação, as correlações entre o logaritmo da porcentagem remanescente e o tempo de incubação foram maiores do que aquelas obtidas considerando o período total de incubação (300 dias), exceto no caso do horizonte B do solo PVA_d . Os valores das constantes de degradação e os correspondentes valores de meia-vida são mostrados na Tabela 5, admitindo-se o modelo de cinética de primeira ordem em ambos os períodos de incubação considerados.

TABELA 5. Coeficientes de determinação (R^2), constantes de velocidade da reação de degradação (k) e tempos de meia-vida do thiamethoxam ($t_{1/2}$) para os materiais de solo utilizados, considerando o período total de incubação (300 dias) e apenas os primeiros 50 dias.

| Solo/ Horizonte | R^2 | | k (dia ⁻¹) | | $t_{1/2}$ (dias) | |
|----------------------|----------|---------|--------------------------|---------|------------------|---------|
| | 300 dias | 50 dias | 300 dias | 50 dias | 300 dias | 50 dias |
| LV _{wf} - A | 0,95 | 0,99 | 0,0040 | 0,0074 | 173,3 | 93,7 |
| LV _{wf} - B | 0,81 | 0,92 | 0,0023 | 0,0066 | 301,4 | 105,0 |
| PVA _d - A | 0,87 | 0,92 | 0,0027 | 0,0065 | 256,7 | 106,6 |
| PVA _d - B | 0,93 | 0,80 | 0,0022 | 0,0046 | 315,1 | 150,7 |

A taxa de degradação do thiamethoxam nos horizontes B dos solos estudados foi menor que nos horizontes A (Tabela 5), o que é atribuído à menor atividade microbiana nestes horizontes mais profundos. A maior diferença entre os horizontes foi encontrada no LV_{wf}, considerando o período de 300 dias. O horizonte A do solo LV_{wf} foi o primeiro em que se atingiu uma conversão de 50%, enquanto o horizonte B do PVA_d apresentou a menor taxa de degradação entre as amostras.

De acordo com os tempos de meia-vida determinados nas diferentes situações (Tabela 5), o thiamethoxam pode ser classificado, segundo o IBAMA (1990), como de persistência alta ($t_{1/2}$ acima de 180 dias), no caso do horizonte B do LV_{wf} e ambos os horizontes do PVA_d; ou de média persistência ($t_{1/2}$ entre 90 e 180 dias), no caso do horizonte A do LV_{wf}.

Urzedo (2004) investigou a degradação do thiamethoxam no solo LVA_{df} até 210 dias após a sua aplicação, mantendo as amostras em câmaras climáticas a 25 °C, com fotoperíodo de 12 horas, visando determinar a influência da umidade do solo e da atividade microbiana na degradação do composto. A autora mostrou que a degradação do thiamethoxam seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem, com as seguintes taxas de degradação e tempos de

meia-vida: $k = 0,0027$ e $t_{1/2} = 257$ dias para o solo autoclavado com 19,4% de umidade (correspondente à umidade média entre a capacidade de campo e o ponto de murcha permanente); $k = 0,0058$ e $t_{1/2} = 120$ dias para o solo sem autoclavar e com 19,4% de umidade; e $k = 0,0059$ e $t_{1/2} = 117$ dias para o solo sem autoclavar e com 30% de umidade. A autora concluiu que a variação no grau de umidade do solo não teve efeito significativo sobre a degradação do composto e que a atividade microbiana desempenha importante papel na degradação do thiamethoxam.

As menores taxas de degradação, e o conseqüente maior tempo de meia-vida do thiamethoxam encontrado no presente trabalho, em comparação com os obtidos por Urzedo (2004), deve-se, ao menos em parte, ao fato de aquela autora ter conduzido seu experimento com fotoperíodo de 12 horas, enquanto neste estudo as amostras de solo permaneceram na ausência de luz, envolvidas em sacos de polietileno perfurados, porém de cor preta. De acordo com Antunes-Kenyon & Kennedy (2001), o thiamethoxam é mais rapidamente degradado em condições de exposição à luz.

Embora as taxas de degradação do thiamethoxam nos solos aqui estudados, medidas em condições de laboratório, possam não refletir com precisão as taxas de degradação em condições práticas de uso do composto nos mesmos solos, os resultados obtidos neste trabalho mostram que a degradação desse inseticida nesses solos, principalmente quando o produto é incorporado ao solo, é bastante lenta. Tal fato, associado à baixa sorção do thiamethoxam nos solos estudados, confirma o alto potencial de lixiviação desse composto nesses solos, impondo a necessidade de estudos detalhados sobre essa lixiviação em condições de campo.

4 CONCLUSÕES

O thiamethoxam revelou-se um inseticida com sorção baixa e reversível em Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d).

As taxas de degradação do thiamethoxam nos solos revelou-se lenta, apresentando uma cinética próxima àquela de primeira ordem, com valores de meia-vida superiores a 173 dias.

Tanto a sorção quanto a degradação do composto foram maiores em materiais do horizonte A do que do horizonte B dos solos estudados.

Em relação aos solos utilizados, o inseticida apresentou maior sorção e menor persistência na classe LV_{wf} do que na classe PVA_d .

Pela baixa sorção e alta estabilidade da molécula nos solos estudados, o pesticida ficou caracterizado como de grande potencial de lixiviação em condições de campo, em ambos os solos.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, J. P. E. Handling and storage of soils for pesticide experiments. In: SOMERVILLE, L.; GREAVES, M. P. (Eds.) **Pesticide effects on soil microflora**. London: Taylor and Francis, 1987. p. 45-60.

ANTUNES-KENYON, S. E.; KENNEDY, G. **Thiamethoxam**: a new active ingredient review. Massachusetts Pesticide Bureau, 2001. Disponível em: <http://www.state.ma.us/dfa/pesticides/water/REVIEW_THIAMETHOXAM.pdf>. Acesso em: 18 mar. 2002.

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

CARVALHO, R. F. de; RIGITANO, R. L. de O.; LIMA, J. M. de. Sorção e degradação do fungicida triadimenol em solos representativos do Município de Lavras – MG. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 26, p. 332-341, 2002.

DING, G. W. et al. Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behaviour. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, n. 9, p. 897-904, 2002.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.

FELSOT, A.; DAHM, P. A. Sorption of organophosphorus and carbamate insecticides by soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 27, n. 3, p. 557-563, 1979.

FUJITA, T.; IWASA, J.; HANSCH, C. A new substituent constant, π , derived from partition coefficients. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 86, p. 5175-5180, 1964.

GAO, J. P. et al. Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweisher pond (Southern Germany). I: equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. **Water Research**, London, v. 32, n. 5, p. 1622-1672, 1998.

HAMAKER, J. W.; THOMPSON, J. M. Adsorption. In: GORING, C. A. I.; HAMAKER, J. W. **Organic chemicals in the soil environment**. New York: Marcel Dekker, 1972. v. 1, p. 49-143.

HERWIG, U. et al. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. **Applied Clay Science**, New York, v. 18, n. 5/6, p. 211-222, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA. **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. 2. ed. Brasília, 1990. 351 p.

MAIENFISCH, P. et al. Chemistry and biology of thiamethoxam: a second generation neonicotinoid. **Pest Management Science**, Sussex, v. 57, p. 906-913, 2001.

RAO, P. S. C.; DAVIDSON, J. M. Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models. In: OVERCRASH, M. R.; DAVIDSON, J. M. **Environmental impacts of nonpoint source pollution**. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publications, 1980. p. 23-67.

ROBINSON, P. **Evaluation of the new active thiamethoxam in the product Cruiser 350 FS insecticide seed treatment**. Australia: National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals. 2001. Disponível em: <<http://www.apvma.gov.au/publications/prsthi.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2003.

SINGH, N. Sorption behaviour of triazole fungicides in Indian soils and its correlation with soil properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 50, n. 22, p. 6434-6439, 2002.

SONON, L. S.; SCHWAB, A. P. Adsorption characteristics of atrazine and alachor in Kansas soil. **Weed Science**, Champaign, v. 43, n. 3, p. 461-466, 1995.

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

CAPÍTULO 3

CASTRO, Nélio Ricardo Amaral. **Lixiviação do inseticida thiamethoxam em macrolisímetros de duas classes de solo: Latossolo e Argissolo**. 2005. Cap. 3, p. 75-105. Tese (Doutorado em Entomologia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.⁵

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar a lixiviação do inseticida thiamethoxam em solos das classes Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d), de ocorrência na região de Lavras, MG. Foram utilizados macrolisímetros de material indeformado desses solos, os quais foram mantidos sem vegetação e sob regime hídrico natural no campo. Tais lisímetros apresentavam 1,0 m de diâmetro e profundidade de 0,45, 0,90 e 1,80 m. A aplicação do thiamethoxam foi realizada no final de novembro de 2002, utilizando-se o produto Actara 250 WG®, o qual foi diluído em 100 mL de água, na concentração recomendada pelo fabricante para o controle do bicho-mineiro do cafeeiro, e aplicado na superfície dos lisímetros. O volume de água percolada nos lisímetros foi medido periodicamente, sendo que uma amostra de 5 mL foi separada para determinação dos resíduos. Estes foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência, usando-se detector de ultravioleta. Os resultados mostraram uma alta mobilidade do thiamethoxam em ambos os solos, sendo que sua lixiviação no PVA_d foi mais intensa do que no LV_{wf} , nas três profundidades estudadas, o que é atribuído ao menor coeficiente de sorção (K_d) e à maior persistência ($t_{1/2}$) do composto no solo PVA_d , além da maior ocorrência de fluxo preferencial da água nesse solo, através de macroporos presentes no mesmo. A quantidade total de thiamethoxam lixiviada nos lisímetros de 0,90 m do PVA_d foi, inclusive, maior do que aquela observada nos lisímetros de 0,45 m do LV_{wf} (média de 31,26% contra 19,35% da dose aplicada). Ficou caracterizado um elevado potencial de lixiviação do thiamethoxam em direção ao lençol freático, em condições práticas de uso desse inseticida nos solos estudados, embora nessas condições a lixiviação do composto seja parcialmente reduzida, em função da maior evapotranspiração da água do solo e da remoção de parte dos resíduos pelas plantas.

⁵ Comitê Orientador: Renê Luís de Oliveira Rigitano - DEN/UFLA (Orientador); José Maria de Lima - DCS/UFLA (Co-orientador); Rômulo Penna Scorza Júnior - CPAO/EMBRAPA (Co-orientador).

CHAPTER 3

CASTRO, Nélio Ricardo Amaral. **Leaching of the insecticide thiamethoxam in macrolysimeters of two soil classes: Latosol and Argisol**. 2005. Chap. 3, p. 75-105. Thesis (Doctorate in Entomology) - Federal University of Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brazil.⁶

ABSTRACT

The leaching of thiamethoxam in two Brazilian soils, a typical Acriferic Red Latosol (LV_{wf}) and a typical Dystrophic Red-Yellow Argisol (PVA_d) was investigated. Macrolysimeters of undisturbed material of these soils were used, being kept without vegetation and under field conditions. The lysimeters were 1.0 m diameter and 0.45, 0.90 or 1.80 m deep. Thiamethoxam was applied in November, 2002, using the formulation Actara 250 WG®, which was diluted in 100 mL of water, at the concentration recommended by the manufacturer to the control of the coffee leaf miner, and applied on the lysimeter surface. The volume of water that was percolated from the lysimeters was periodically measured, and a 5-mL sample was separated for the determination of the residues, which was performed by HPLC, with UV detector. The results showed a high mobility of thiamethoxam in both soils, with more intense leaching of the compound in the PVA_d than in the LV_{wf} , which is due to the smaller sorption coefficient (K_d) and the higher persistence ($t_{1/2}$) of the compound in the PVA_d , as well as to the greater occurrence of preferential water flow in this soil through macropores. The amount leached from the 0.90 m lysimeters of the PVA_d was higher than that observed for the 0.45 m lysimeters of the LV_{wf} (31.26% and 19.35% of the applied amount, respectively). These results indicate high leaching potential of thiamethoxam towards the groundwater under field conditions, despite the effects of water evapotranspiration and partial transfer to plant canopy on the reduction of leaching in cultivated soils.

⁶ Guidance Committee: Renê Luís de Oliveira Rigitano - DEN/UFLA (Adviser); José Maria de Lima - DCS/UFLA (Co-adviser); Rômulo Penna Scorza Júnior - CPAO/EMBRAPA (Co-adviser).

1 INTRODUÇÃO

Os pesticidas são insumos agrícolas reconhecidamente importantes para a obtenção de níveis aceitáveis de produtividade das lavouras. Contudo, muitos pesticidas são tóxicos a organismos não-alvo, incluindo mamíferos, aves e peixes. Daí a necessidade de estudos detalhados sobre o destino desses compostos no ambiente.

No ambiente do solo, os pesticidas podem ser transportados superficialmente, juntamente com a água e partículas na enxurrada, ou então juntamente com a água que percola no perfil do solo, sendo essa última forma de transporte conhecida como lixiviação. Em ambos os casos, o transporte de pesticidas pode resultar na contaminação de recursos hídricos com resíduos desses compostos, com potencial de impacto no ambiente e efeito direto ou indireto à saúde humana.

Muito se evoluiu nas últimas décadas a respeito do conhecimento dos processos que governam o destino de pesticidas no ambiente, principalmente após a constatação de resíduos destes compostos em corpos d'água superficiais e subterrâneos nos EUA (Hallberg, 1989; Domagalski & Dubrovsky, 1992; Kolpin et al., 1998) e na Europa (Leistra & Boesten, 1989; Legrand et al., 1992; Riparbelli et al., 1996). Ênfase maior foi dada à lixiviação de pesticidas, por esta ser responsável pela contaminação de águas subterrâneas e sub-superficiais utilizadas para consumo humano (Flury, 1996). A contaminação do lençol freático, segundo alguns pesquisadores (Saeed et al., 1996; Tornisiello et al., 1998), constitui uma das causas mais preocupantes de poluição ambiental causada por pesticidas.

A lixiviação de pesticidas no solo ocorre na fase aquosa, seja por difusão ou por fluxo de massa, sendo essa última mais importante. O grau de sorção de

um dado pesticida nas partículas do solo determina a sua taxa de movimento em relação à taxa de movimento da água (Hartley & Graham-Bryce, 1980). Quanto menor for a sorção de um pesticida no solo, maior será a proporção do composto na solução do solo e, portanto, maior será sua mobilidade potencial. Compostos polares apresentam menor grau de sorção no solo, o que é atribuído à menor afinidade desses compostos com a matéria orgânica do solo, que é de natureza lipofílica, apresentando, portanto, maior mobilidade potencial em solos (Briggs, 1973).

O entendimento dos fatores que afetam a lixiviação de pesticidas é fundamental para a avaliação do potencial de impacto ambiental desses compostos. Estudos têm mostrado que a lixiviação de pesticidas no solo é influenciada por diferentes fatores, dentre os quais destacam-se propriedades físico-químicas do produto (Chesters et al., 1989; Ma et al., 2000); atributos físico-químicos do solo (Waldron, 1992; Alencar et al., 1998; Ma et al., 2000); condições ambientais (Chesters et al., 1989; Waldron, 1992; Saeed et al., 1996; Ma et al., 2000); práticas de manejo de solo (Isensee & Sadeghi, 1994; Saeed et al., 1996; Barriuso et al., 1997) e de aplicação do produto (Chesters et al., 1989; Flury, 1996; McLaughlin et al., 1997).

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

Estudos de laboratório utilizando colunas de solo têm sido extensivamente utilizados na determinação da lixiviação de pesticidas em diferentes classes de solos. No entanto, vale destacar que nesses estudos utiliza-se material de solo peneirado e, portanto, a estrutura natural do solo não é preservada. A utilização de lisímetros, em condições de campo, contendo o solo em sua estrutura original, apresenta-se como uma técnica mais adequada para estudos de lixiviação de pesticidas, pois as condições experimentais são mais

próximas das condições práticas de uso dos compostos. Entre as vantagens oferecidas por esse método de estudo destacam-se a reprodução do ambiente de campo e a facilidade de condução. Como desvantagens destacam-se a falta de controle sobre as condições ambientais, embora estas possam ser medidas, e sobre a variabilidade existente no solo (Führ & Hance, 1992).

Segundo Flury (1996), pesticidas que apresentam baixa mobilidade em colunas de solo desestruturado poderão apresentar mobilidade bem mais elevada em condições de campo, devido à maior continuidade dos poros deixados no solo por raízes mortas, minhocas e fendas, entre outros. Esses poros, bem como aqueles que fazem parte da estrutura natural do solo, porém com tamanho acima de 0,05 mm, são conjuntamente referidos como macroporos. O rápido transporte de pesticidas nos macroporos dos solos, resultante do rápido fluxo de água através desses, é conhecido como transporte preferencial.

Sob condições de campo, o transporte preferencial de pesticidas é muito comum (Jarvis et al., 1995). Outros estudos têm confirmado que os pesticidas podem ser rapidamente transportados pelos macroporos presentes na zona não-saturada do solo, aumentando o risco de contaminação de águas subterrâneas em solos onde essa forma de transporte seja expressiva (Johnson et al., 1996; Larsson & Jarvis, 1999; Zehe & Flühler, 2001; Scorza Júnior et al., 2004). O transporte preferencial de pesticidas pode aumentar os riscos de contaminação do lençol freático devido ao fato de a camada superficial do solo, reconhecidamente com maior capacidade de reações químicas e biológicas, ser ultrapassada mais rapidamente. Como consequência, os pesticidas atingem prontamente as camadas de solo mais profundas, onde os processos de sorção e degradação são geralmente menos efetivos.

O inseticida thiamethoxam foi recentemente introduzido no Brasil para o controle de insetos-praga de diversas culturas. Na cultura do cafeeiro esse inseticida é aplicado ao solo visando o controle do bicho-mineiro das folhas do

cafeeiro, *Leucoptera coffeella* (Guérin-Mèneville, 1842) (Lepidoptera: Lyonetiidae). O uso do thiamethoxam em lavouras cafeeiras no Brasil tem se intensificado nos últimos anos, embora pouco se saiba sobre o seu destino em solos tropicais.

Com base nos resultados de estudos sobre a sorção e degradação do thiamethoxam em solos norte-americanos, Antunes-Kenyon & Kennedy (2001) comentam que “o thiamethoxam tem propriedades e características que enquadram-no como contaminante potencial da água do subsolo”. Tal assertiva foi baseada na baixa adsorção do composto nos colóides do solo e na sua alta estabilidade nos solos.

Face ao exposto, o objetivo do trabalho descrito neste capítulo foi investigar a lixiviação do thiamethoxam em macrolisímetros de duas classes de solos representativos do Brasil, em condições de campo, a fim de avaliar o potencial de contaminação do lençol freático e, conseqüentemente, de poços e nascentes com resíduos desse inseticida, em condições práticas de seu uso.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A lixiviação do thiamethoxam foi investigada em macrolisímetros de solos das classes Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d) (Embrapa, 1999), no período de novembro de 2002 a abril de 2004, sob regime hídrico natural.

A bateria de lisímetros está localizada no Departamento de Ciência do Solo, campus da UFLA, no município de Lavras, MG, a 21° 14' de latitude Sul e a 45° 00' de longitude Oeste de Greenwich, com altitude média de 918 m, ao sul do Estado de Minas Gerais. O clima da região, segundo a classificação de

Koppen, é Cwa, com chuvas irregularmente distribuídas ao longo do ano, havendo excesso de água nos meses de novembro a março e deficiência no período de abril a agosto (Castro Neto & Silveira, 1981).

As colunas de solo foram implantadas em 1983, sendo que o LV_{wf} foi coletado no campus da UFLA e o PVA_d em área de pastagem, a 12 km da cidade de Lavras-MG, ao lado da estrada que ligava Lavras à Ponte do Funil, usando a metodologia descrita por Souza (1983). Tais colunas de solo foram coletadas em cilindros de aço de 1,0 m de diâmetro com 0,45 m, 0,90 m e 1,80 m de profundidade, mantendo-se a estrutura original dos solos. A base de cada lisímetro foi conectada a uma tubulação de aço para coleta da água percolada.

A aplicação do thiamethoxam foi realizada uma única vez no início do período chuvoso de 2002, no dia 23 de novembro, seguindo-se a dose recomendada pelos fabricantes, para cafeeiros adultos, do produto Actara 250 WG® (250 g de thiamethoxam kg^{-1}), um inseticida granulado sistêmico para aplicação no solo. Assumindo-se a área do lisímetro equivalente a uma cova de cafeeiro, foram aplicados 100 mL de uma solução aquosa de thiamethoxam contendo 140 mg do ingrediente ativo em cada lisímetro. A remoção da vegetação na superfície do solo dos lisímetros foi efetuada durante toda a condução do experimento. Os dados climatológicos foram obtidos junto à Estação Meteorológica da UFLA, a cerca de 40 m da área experimental.

Devido a restrições impostas pelo número de lisímetros disponíveis, foram utilizadas, para cada classe de solo, duas repetições para a profundidade de 0,45 m, três repetições para a profundidade de 0,90 m e outras duas para 1,80 m de profundidade.

A água percolada nos lisímetros foi coletada em recipientes de aço inox, com capacidade de 15 L, acoplados à tubulação conectada à base de cada lisímetro. O volume de água percolada foi medido periodicamente após a ocorrência de chuvas e conseqüente acúmulo nos recipientes, sendo que uma

subamostra de 5 mL era separada, filtrada em membrana PTFE (0,45 μm) e armazenada em freezer até ser analisada.

Para a determinação quantitativa dos resíduos do produto foi utilizado um cromatógrafo líquido, modelo Agilent 1100 Series, operando com detector de ultravioleta (255 nm). Utilizou-se uma coluna LiChroCART (25 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno) preenchida com LiChrospher RP-18, 5 μm . A fase móvel utilizada foi uma solução de H₂O Milli-Q: acetonitrila, na proporção 65:35, com um fluxo de 0,3 mL min⁻¹. Nestas condições, o tempo de retenção do thiamethoxam foi de 6 minutos e 42 segundos. A quantificação do thiamethoxam foi realizada através da comparação das áreas dos picos nas amostras com a curva de calibração, a qual foi obtida injetando soluções padrão do composto nas concentrações de 0,4 e 2,0 ng μL^{-1} , mantidos os volumes de injeção em 20 μL . O padrão analítico utilizado foi obtido junto à Syngenta Proteção de Cultivos Ltda., tendo especificação de pureza acima de 99%.

Para a estimativa da quantidade total de resíduos lixiviados em cada coluna, calculou-se a quantidade lixiviada em cada coleta de água, com base na concentração de resíduos na subamostra analisada e no volume de água da respectiva coleta, sendo os resultados expressos em termos de porcentagem lixiviada da quantidade aplicada de ingrediente ativo.

Para a determinação da condutividade hidráulica saturada (K_s) dos solos, foram coletadas amostras indeformadas dos mesmos, em cilindros de Uhland com três repetições para cada profundidade, nos mesmos locais onde os solos foram retirados para a implantação da bateria de lisímetros. As amostras de solo foram coletadas nas profundidades de 0-20, 30-50, 80-100 e 120-140 cm para o LV_{wf} e de 0-20, 20-40, 60-80 e 100-120 cm para o PVA_d. As amostras foram levadas ao laboratório, no qual permaneceram em uma bandeja com água para atingirem a saturação, sendo a condutividade hidráulica de cada camada determinada com a utilização do frasco de Mariotte. Entretanto, por causa do

entupimento dos poros ocorrido na saturação das amostras da classe PVA_d, não foi possível utilizar esse procedimento para este solo, sendo a sua condutividade hidráulica determinada no campo, nas mesmas profundidades, porém por intermédio do permeâmetro de Guelph (Reynolds & Elrick, 1985).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades físicas e químicas dos solos

As propriedades físicas e químicas dos solos LV_{wf} e PVA_d foram determinadas em amostras coletadas no campo dos horizontes A e B dos mesmos, já mostradas na Tabela 1 do Capítulo 2 desta tese.

3.2 Dados meteorológicos

Os dados meteorológicos do período do experimento foram arranjados de maneira semanal, possibilitando a identificação de dois períodos chuvosos (nov/2002 a fev/2003 e nov/2003 a fev/2004) e de um período seco no inverno de 2003, com as temperaturas mais baixas (Figura 1). Embora o composto tenha sido aplicado no dia 23 de novembro de 2002, os dados foram coletados a partir de 01 de outubro daquele ano para indicar o volume de precipitação anterior ao início do experimento.

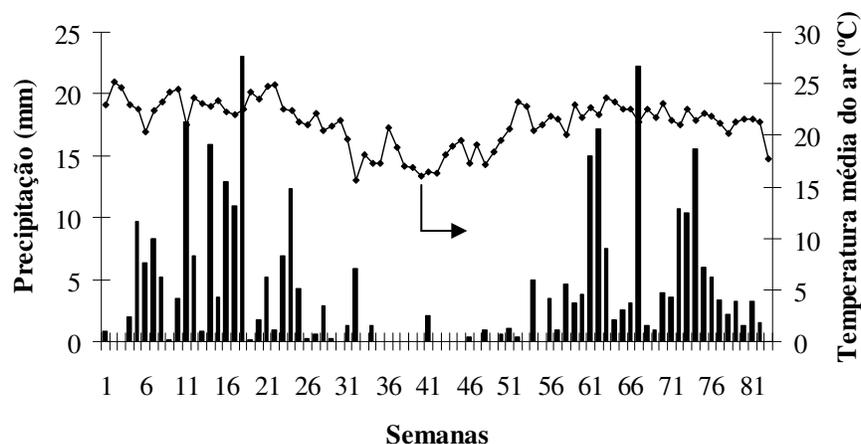


FIGURA 1. Precipitação (mm) e temperatura média do ar (°C) semanais, no período de 01/10/2002 a 30/04/2004.

3.3 Condutividade hidráulica

A determinação da condutividade hidráulica saturada dos solos (K_s), em diferentes profundidades no campo, mostrou que o solo LV_{wf} apresenta uma condutividade maior que o solo PVA_d , com exceção da camada mais superficial (Tabela 1).

TABELA 1. Condutividade hidráulica saturada (K_s) dos solos Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d).

| Solo | Profundidade (m) | Condutividade hidráulica ($mm\ h^{-1}$) |
|-----------|------------------|---|
| LV_{wf} | 0-20 | 17,92 |
| | 30-50 | 217,92 |
| | 80-100 | 97,08 |
| | 120-140 | 148,33 |
| PVA_d | 0-20 | 30,83 |
| | 20-40 | 0,05 |
| | 60-80 | 60,00 |
| | 100-120 | 25,00 |

3.4 Lixiviação do thiamethoxam em lisímetros

Nos lisímetros de 0,45 m (Figuras 2 e 3), houve uma maior lixiviação do thiamethoxam no PVA_d do que no LV_{wf}, sendo que logo nas primeiras coletas de água do primeiro solo, os resíduos foram detectados em concentrações em torno de 0,2 mg L⁻¹. Em ambos os solos as maiores concentrações de resíduos foram detectadas por volta dos 50 dias, com valores em torno de 0,5 mg L⁻¹ para o PVA_d, enquanto, para o LV_{wf}, as maiores concentrações ficaram abaixo de 0,2 mg L⁻¹. No final do primeiro período chuvoso, os dois solos já apresentavam uma diminuição na concentração do composto na água percolada, embora essa queda tenha sido mais acentuada no PVA_d. Já no segundo período chuvoso, as concentrações detectadas na água percolada nos lisímetros de 0,45 m ficaram abaixo de 0,05 mg L⁻¹, demonstrando não haver maiores quantidades passíveis de lixiviação nos solos. Apesar de o volume de água percolada no lisímetro 37 do LV_{wf} ter sido o menor entre todos os lisímetros (661,1 L), a lixiviação do produto foi semelhante à outra repetição (lisímetro 34).

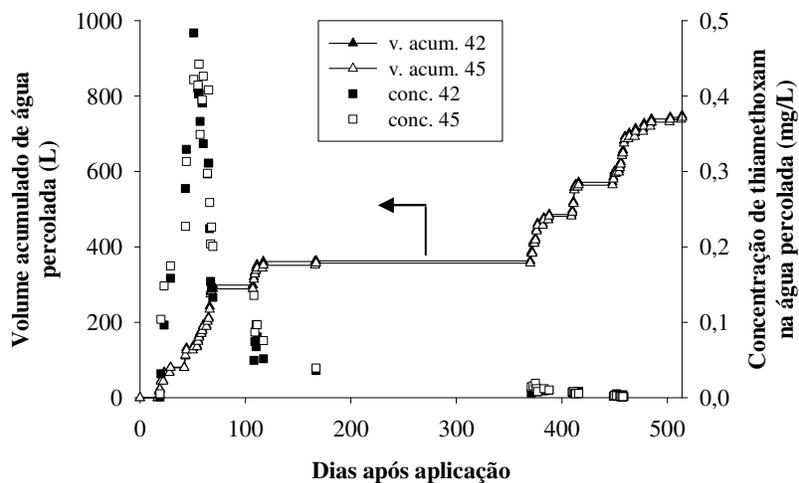


FIGURA 2. Volume acumulado de água percolada e concentração de resíduos de thiamethoxam nos lisímetros de nº 42 e 45 do Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico, com 0,45 m de profundidade.

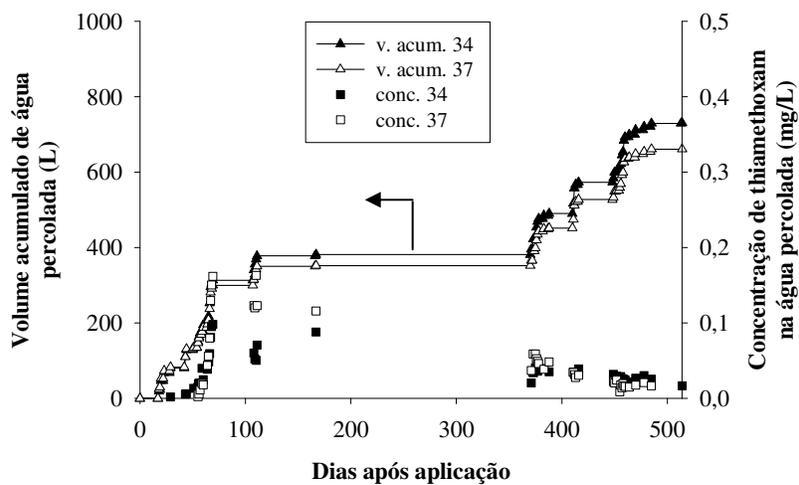


FIGURA 3. Volume acumulado de água percolada e concentração de resíduos de thiamethoxam nos lisímetros de nº 34 e 37 do Latossolo Vermelho Acriférico típico, com 0,45 m de profundidade.

Nos lisímetros de 0,90 m de profundidade (Figuras 4 e 5), também ocorreu uma maior lixiviação dos resíduos de thiamethoxam no PVA_d do que no LV_{wf}, sendo que, como esperado, devido à maior profundidade, o tempo para detecção dos primeiros resíduos foi maior do que nos lisímetros de 0,45 m. Os lisímetros do solo LV_{wf} apresentaram maior diferença no volume de água percolado entre as repetições, provavelmente devido a diferenças na condutividade hidráulica dos lisímetros, o que não foi verificado nos lisímetros contendo o solo PVA_d. Observou-se que no PVA_d a concentração dos resíduos atingiu um pico máximo de 0,3 mg L⁻¹ por volta dos 60 dias e diminuiu ao final do primeiro período chuvoso, enquanto no LV_{wf} não foi observado um pico típico, sendo que as concentrações encontradas no início do segundo período de chuvas foram semelhantes àsquelas no final da primeira estação chuvosa, comprovando a baixa taxa de degradação do thiamethoxam nas camadas mais profundas do solo, conforme discutido no Capítulo 2.

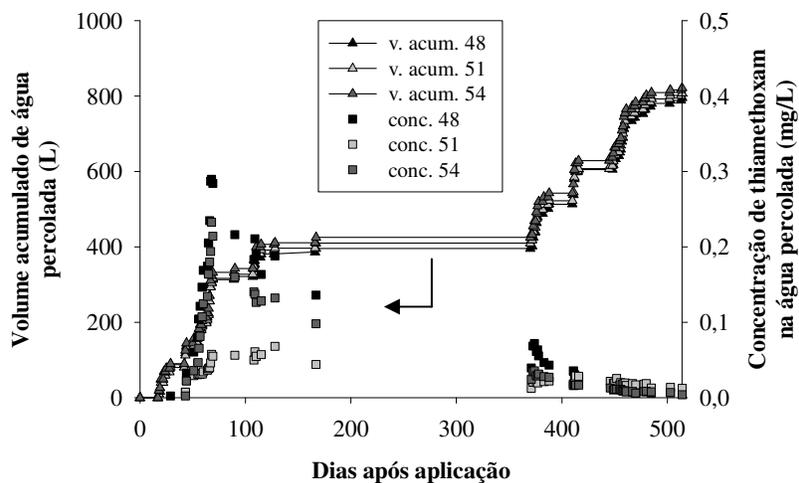


FIGURA 4. Volume acumulado de água percolada e concentração de resíduos de thiamethoxam nos lisímetros de nº 48, 51 e 54 do Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico, com 0,90 m de profundidade.

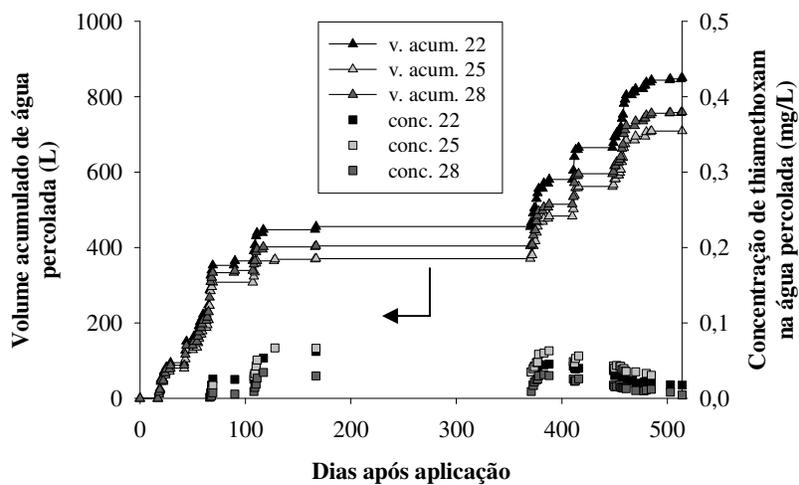


FIGURA 5. Volume acumulado de água percolada e concentração de resíduos de thiamethoxam nos lisímetros de nº 22, 25 e 28 do Latossolo Vermelho Acriférico típico, com 0,90 m de profundidade.

Nos lisímetros de 1,80 m de profundidade (Figuras 6 e 7), o volume de água percolada nas duas repetições do solo LV_{wf} foi bem similar, o que não ocorreu com as repetições do PVA_d , nas quais o lisímetro 69 se destacou como aquele de maior percolação de água (930,4 L durante todo o período experimental), o que é atribuído à sua maior condutividade hidráulica. Apesar disso, as concentrações encontradas na água percolada nesse lisímetro foram menores do que aquelas detectadas na outra repetição (lisímetro 72), na qual o comportamento de lixiviação foi bastante semelhante aos dos lisímetros de 0,90 m do solo LV_{wf} , provavelmente devido à ocorrência de um transporte preferencial mais intenso no lisímetro 72. Quanto à lixiviação dos resíduos no LV_{wf} , estes foram encontrados em concentrações muito pequenas e ultrapassaram a profundidade de 1,80 m somente no segundo ano, após os 450 dias da aplicação do produto, confirmando que a lixiviação do composto neste solo é mais lenta, diferentemente do solo PVA_d , no qual os resíduos alcançaram a profundidade de 1,80 m logo após os 105 dias, ainda no primeiro período de chuvas.

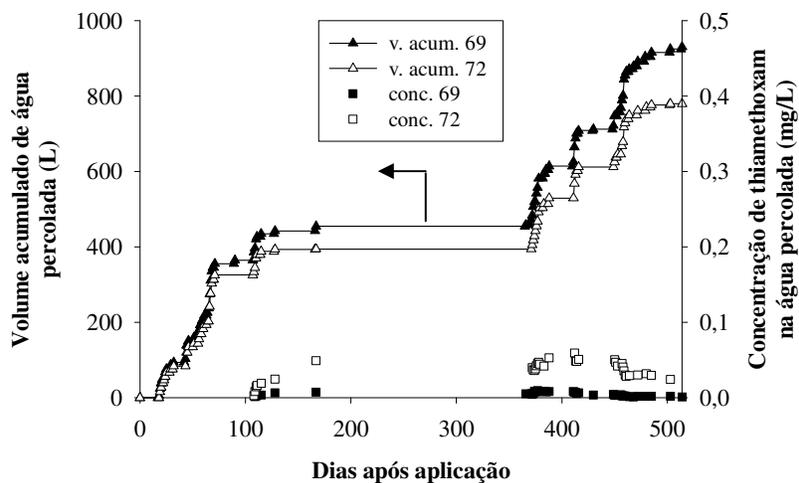


FIGURA 6. Volume acumulado de água percolada e concentração de resíduos de thiamethoxam nos lisímetros de nº 69 e 72 do Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico, com 1,80 m de profundidade.

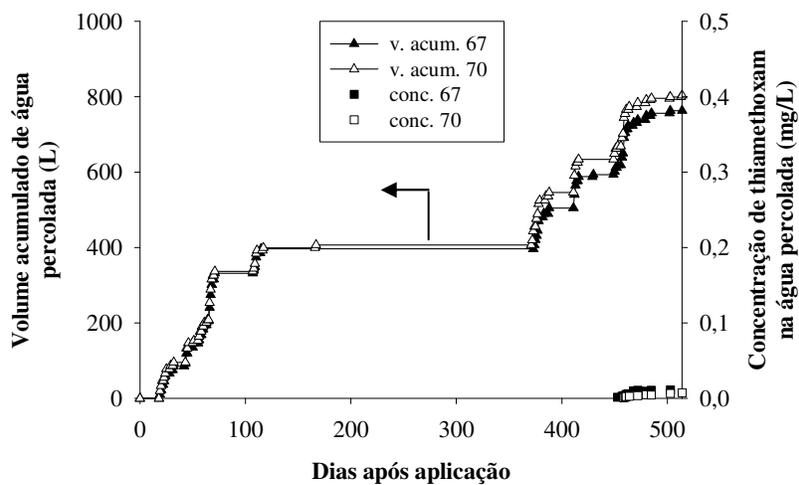


FIGURA 7. Volume acumulado de água percolada e concentração de resíduos de thiamethoxam nos lisímetros de nº 67 e 70 do Latossolo Vermelho Acriférico típico, com 1,80 m de profundidade.

As quantidades totais do thiamethoxam lixiviadas em cada lisímetro, calculadas com base na quantidade aplicada do produto, são apresentadas na Tabela 2. A quantidade lixiviada do composto abaixo de 0,45 m de profundidade, no solo da classe PVA_d, ultrapassou a metade da dose aplicada do mesmo.

TABELA 2. Quantidade de resíduos lixiviada (%) em relação ao total aplicado nos lisímetros de diferentes profundidades, nas classes de solo Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d) e Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}).

| Prof. (m) | % lixiviada em relação ao total aplicado | | | | | | | |
|--------------|--|--------|--------|-------|------------------|--------|--------|-------|
| | LV _{wf} | | | | PVA _d | | | |
| | Lisím. | 1º ano | 2º ano | Total | Lisím. | 1º ano | 2º ano | Total |
| 0,45 | 34 | 10,13 | 7,66 | 17,79 | 42 | 49,61 | 1,36 | 50,97 |
| | 37 | 13,98 | 6,94 | 20,92 | 45 | 55,03 | 1,69 | 56,72 |
| 0,90 | 22 | 3,22 | 9,71 | 12,93 | 48 | 36,70 | 8,50 | 45,20 |
| | 25 | 2,14 | 10,61 | 12,75 | 51 | 9,38 | 5,81 | 15,19 |
| | 28 | 0,99 | 4,86 | 5,85 | 54 | 28,54 | 4,85 | 33,39 |
| | 67 | 0,00 | 0,58 | 0,58 | 69 | 0,19 | 1,72 | 1,91 |
| 1,80 | 70 | 0,00 | 0,17 | 0,17 | 72 | 0,70 | 11,85 | 12,55 |

Os lisímetros de 1,80 m do PVA_d foram os que apresentaram a maior discrepância relativa entre as repetições quanto aos valores totais lixiviados, sendo que o lisímetro 72 apresentou uma lixiviação surpreendentemente alta (12,55% da dose aplicada), equivalente à observada na profundidade de 0,90 m do LV_{wf} (Tabela 2), enquanto na outra repetição (lisímetro 69), a quantidade lixiviada foi de 1,91% da dose aplicada. Essa discrepância não é necessariamente um aspecto negativo, visto que pode estar representando uma variabilidade espacial existente nesse solo, embora seja um indicativo da necessidade de utilização de um número maior de repetições em estudos dessa

natureza, o que não foi possível devido ao número limitado de lisímetros disponíveis.

A lixiviação do thiamethoxam observada no presente trabalho foi maior no PVA_d do que no LV_{wf} em todas as profundidades investigadas. Nos lisímetros de 0,45 m de profundidade, a lixiviação foi mais de duas vezes e meia maior no PVA_d do que a ocorrida no LV_{wf}, enquanto, na profundidade de 0,90 m, essa proporção entre os solos foi ainda maior, chegando a uma porcentagem total lixiviada em torno de três vezes maior (Tabela 2).

Embora o PVA_d apresente uma camada de impedimento na qual há um acúmulo de argila que dificulta a infiltração da água no solo, caracterizada pelo horizonte B-textural (Bt), esta característica não foi suficiente para provocar uma menor lixiviação do produto em relação ao LV_{wf}, no qual, por sua vez, é comum a existência de uma camada de selamento superficial, embora menos intensa.

O motivo da lixiviação mais intensa do thiamethoxam no PVA_d em relação ao solo LV_{wf} é atribuído, em grande parte, ao comportamento de sorção e degradação do mesmo nestes solos, conforme determinado no Capítulo 2.

A maior lixiviação do thiamethoxam no PVA_d pode ser explicada pela menor capacidade sortiva do composto neste solo, como demonstrado pelo coeficiente de Freundlich (horizonte A: $K_f = 0,54 \text{ (L kg}^{-1})^n$ no PVA_d e $K_f = 1,10 \text{ (L kg}^{-1})^n$ no LV_{wf}; horizonte B: $K_f = 0,11 \text{ (L kg}^{-1})^n$ no PVA_d e $K_f = 0,68 \text{ (L kg}^{-1})^n$ no LV_{wf}). A maior sorção do produto no LV_{wf} é consequência do maior teor de matéria orgânica neste solo (horizonte A: LV_{wf} = 3,3 dag kg⁻¹ e PVA_d = 2,4 dag kg⁻¹; horizonte B: LV_{wf} = 2,9 dag kg⁻¹ e PVA_d = 1,3 dag kg⁻¹). Quanto menor a sorção, o pesticida fica mais disponível na solução do solo e mais susceptível à lixiviação.

A diferença na lixiviação do thiamethoxam observada entre os solos estudados também está relacionada à degradação do composto no horizonte A,

haja vista a maior persistência do inseticida no solo PVA_d ($t_{1/2} = 256,7$ dias, contra $t_{1/2} = 173,3$ dias no LV_{wf}). Apesar de a taxa de degradação no horizonte B ter sido semelhante ($t_{1/2} = 315,1$ dias no PVA_d e $t_{1/2} = 301,4$ dias no LV_{wf}), é na camada superficial que a degradação é mais importante por ser mais intensa, em decorrência da maior atividade microbiana (Urzedo, 2004) e da susceptibilidade do thiamethoxam à fotólise (Antunes-Kenyon & Kennedy, 2001). Vale salientar que estes valores foram determinados em laboratório na ausência de luz (Capítulo 2) e que, após a aplicação do produto na superfície do solo dos lisímetros, transcorreram alguns dias sem chuva e o composto permaneceu na superfície sujeito à fotodegradação.

A maior lixiviação do thiamethoxam no PVA_d pode ter sido decorrente, ao menos em parte, da diferença na estrutura dos solos, pois enquanto o LV_{wf} possui uma estrutura granular, o primeiro apresenta uma estrutura em blocos. Esta estruturação do PVA_d, juntamente com sua textura, favorece uma maior incidência de macroporos, incluindo fendas, em relação ao LV_{wf}, o que explica o transporte mais rápido do produto em uma condição inicial de não-equilíbrio após as primeiras chuvas, devido ao tempo insuficiente para a completa interação dos resíduos com os colóides do solo. A elevada lixiviação de resíduos abaixo de 1,80 m de profundidade no PVA_d (média dos lisímetros de 7,23% da dose aplicada) é um indicativo da presença de macroporos permanentes no subsolo deste. A maior ocorrência de macroporos no PVA_d pode ser confirmada pelo aparecimento de resíduos do pesticida nos lisímetros de 0,45 m logo após as primeiras chuvas e pela ocorrência de picos de lixiviação no período de precipitação mais intensa do primeiro período chuvoso. Esses picos ocorreram tanto nos lisímetros de 0,45 m quanto nos de 0,90 m de profundidade do PVA_d, fazendo com que a maior parte da lixiviação nessas profundidades tenha ocorrido ainda no primeiro ano, enquanto, no LV_{wf}, somente os lisímetros de 0,45 m é que apresentaram uma lixiviação maior no primeiro período de chuvas

do que no segundo (Tabela 2). O surgimento de resíduos logo após as primeiras chuvas e a existência de picos de lixiviação podem ser considerados como indicativos da ocorrência de fluxo preferencial, comprovando a presença de macroporos ao longo do perfil do solo.

É possível identificar a ocorrência do transporte preferencial do thiamethoxam por meio de um cálculo, embora simplificado, com os dados observados. Para este procedimento, considera-se a lâmina de água acumulada observada no dia da primeira detecção do inseticida no eluado. Considerando o transporte mais rápido, ou seja, o fluxo por pistão, no qual não se considera difusão nem dispersão, somente a convecção (fluxo de massa), pode-se calcular a profundidade esperada (Z) para o transporte do composto:

$$Z = q / \theta$$

em que q é a quantidade de água coletada (mm) e θ é a umidade volumétrica do solo ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), a qual foi assumida ser igual a 0,35.

Dessa maneira, obtém-se a profundidade máxima esperada que o produto seria transportado nessas condições (Tabela 3).

TABELA 3. Profundidade esperada (Z) para o transporte do thiamethoxam nos lisímetros de três profundidades dos solos Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_{d}).

| Solo | Profundidade (m) | Z (cm) | | |
|-------------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|
| | | 1ª repetição | 2ª repetição | 3ª repetição |
| LV_{wf} | 0,45 | 29,3 | 53,7 | - |
| | 0,90 | 104,6 | 103,7 | 116,7 |
| | 1,80 | 225,3 | 271,2 | - |
| PVA_{d} | 0,45 | 8,7 | 8,0 | - |
| | 0,90 | 32,0 | 41,0 | 45,7 |
| | 1,80 | 144,6 | 121,6 | - |

Este cálculo superestima o transporte do produto, pois além de considerar apenas o fluxo de massa, que é mais rápido, não considera qualquer interação do pesticida com a matriz do solo. Apesar disso, a profundidade máxima esperada a que o thiamethoxam poderia chegar nos lisímetros do PVA_d foi bem menor do que aquela que atingiu quando foi detectado pela primeira vez, ou seja, a profundidade dos lisímetros. Isto é indicativo da ocorrência de transporte preferencial. Já no LV_{wf}, o mesmo só ocorreu em um lisímetro de 0,45 m de profundidade, indicando que neste solo o transporte preferencial deve ser menos pronunciado.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram uma expressiva lixiviação do thiamethoxam nos solos estudados, nas condições em que este trabalho foi realizado, ou seja, com a aplicação do produto no início do período chuvoso. Ao final do segundo período chuvoso foram encontrados resíduos de thiamethoxam na água percolada nos lisímetros de ambos os solos, após uma única aplicação do composto no início do experimento, mostrando o potencial de acumulação de resíduos desse inseticida na água do subsolo, no caso de aplicações anuais sucessivas do mesmo.

Deve-se salientar, ainda, que o experimento foi conduzido em solo nu, ou seja, em uma condição extrema de lixiviação do pesticida, sendo que, excetuando a fração de água evaporada na superfície, toda a precipitação foi percolada, contribuindo para o arraste do produto. A lixiviação numa condição sob cultura seria menor devido à evapotranspiração da água e à transferência do inseticida para as raízes e parte aérea das plantas, o que resultaria em uma menor quantidade dos mesmos susceptível ao transporte. Franco & Inforzato (1950) mediram a transpiração de cafeeiros durante um ano na região de Campinas, SP, e converteu a transpiração/planta (L) no equivalente em precipitação pluviométrica (mm), mostrando que um cafezal no espaçamento 3,5 x 3,5 m perde por transpiração o equivalente a mais de 40% da água da chuva/ano.

Logicamente, este cálculo é uma simplificação da realidade e não indica que a lixiviação seria diminuída nessa magnitude, já que nos meses de intensa precipitação há um excesso de água que o solo não consegue reter que é percolado para além da zona radicular, levando consigo uma fração da quantidade aplicada do produto. Além disso, nos meses mais secos a transpiração da lavoura chega a ser maior do que a precipitação. Entretanto, admitindo a existência de um cafeeiro em cada lisímetro, já que a quantidade aplicada do produto foi correspondente à dose recomendada para um cafeeiro adulto, a percolação de água seria parcialmente diminuída pela transpiração da planta, além da retirada de parte do composto da solução do solo pela absorção radicular e posterior translocação para as folhas, visto que o composto apresenta atividade sistêmica.

Independentemente da presença de uma cultura nas condições do experimento, este estudo mostrou um alto potencial de lixiviação do thiamethoxam, que pode inclusive comprometer a sua eficiência no combate ao bicho-mineiro do cafeeiro, principalmente se este for aplicado no início do período chuvoso. A época de aplicação do produto, portanto, deve ser melhor investigada para reduzir os riscos de contaminação de águas subterrâneas e aumentar a eficiência agrônômica e o período residual do inseticida. Neste contexto, Souza et al. (2002) pesquisaram a aplicação do thiamethoxam em diferentes modalidades, obtendo excelentes resultados no controle do bicho-mineiro com a aplicação na formulação grânulos dispersíveis em água (WG) nas formas de gotejamento junto com a água de irrigação e de esguicho na região do colo do cafeeiro. Dando continuidade ao estudo, Souza & Reis (2004) testaram diferentes épocas de aplicação do thiamethoxam via irrigação por gotejamento, alcançando uma elevada e prolongada eficiência no controle do bicho-mineiro do cafeeiro com aplicação nos meses de fevereiro ou março, evitando, assim, a

ocorrência de alta precipitação após sua aplicação no solo e, com isso, reduzindo a lixiviação do produto e proporcionando um período residual satisfatório.

Bastos (2002) investigou a lixiviação do inseticida-nematicida aldicarbe em macrolisímetros de solos das classes Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}) e Latossolo Amarelo Distroférico típico (LA_{df}). A lixiviação observada dos resíduos de aldicarbe foi bastante inferior àquela verificada para o thiamethoxam no presente estudo, embora o aldicarbe apresente coeficientes de sorção em solos semelhantes àquelas do thiamethoxam (Piasarolo, resultados não publicados^{*}). Contudo, conforme apontado pela autora, a intensa degradação dos resíduos de aldicarbe nos solos foi o fator limitante à sua lixiviação.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, a análise de risco de contaminação da água do lençol freático com resíduos do thiamethoxam, em condições práticas de uso desse inseticida nos solos estudados, é bastante complexa e depende, dentre outros fatores, da profundidade do lençol freático. Flury (1996) e Carter (2000) relatam que as quantidades de pesticidas lixiviadas abaixo da zona radicular em eventos críticos de chuva, ou seja, chuvas pesadas logo após a aplicação dos pesticidas, dependem das propriedades químicas dos compostos e podem atingir até 5% da dose aplicada, sendo que, na ausência desses eventos críticos, a massa lixiviada anualmente abaixo da zona radicular é menor que 1%, ocasionalmente podendo atingir até 4%. Portanto, a lixiviação do thiamethoxam observada no presente estudo é considerada extremamente alta para os padrões ambientais internacionais.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) (Barceló, 1993) e a Organización Mundial de la Salud - OMS (1995) estabeleceram níveis máximos para pesticidas individuais em água destinada ao consumo humano, baseados em estudos toxicológicos e epidemiológicos. No caso do thiamethoxam, tal nível máximo ainda não foi estabelecido. Na União Européia,

^{*} Lenin Piasarolo. Mestrando do Departamento de Química da UFLA, Lavras, MG. 2005

a concentração máxima admissível de qualquer pesticida em águas destinadas ao consumo humano foi estabelecida em $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e a concentração máxima para o total de resíduos, no caso de mais de um pesticida, foi fixada em $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Barceló, 1993). Este limite tem sido motivo de questionamento, uma vez que não considera a toxicidade de cada produto e, ainda, as metodologias analíticas para alguns compostos não atingem limites de detecção desta ordem de grandeza (Walls et al., 1996). De qualquer maneira, as concentrações máximas do thiamethoxam na água percolada nos lisímetros são várias vezes maiores do que os níveis máximos permitidos, conforme estabelecidos por essas entidades.

No Brasil, a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (2005), estabelece limites máximos de contaminantes em águas dependendo de seu destino, sendo que, dentre estes, estão alguns pesticidas organoclorados, organofosforados e carbamatos. A Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, do Ministério da Saúde (Padrão e Potabilidade de Água Destinada ao Abastecimento de Populações Humanas) (Ministério da Saúde, 2004) estabelece Valores Máximos Permitidos (VMP) somente para 22 ingredientes ativos de pesticidas em águas destinadas ao consumo humano. No entanto, estas legislações não contemplam a maioria dos pesticidas em uso atualmente, como, por exemplo, os inseticidas piretróides e a maioria dos herbicidas (Dores & De-Lamonica-Freire, 2001). Portanto, no Brasil não há limite estabelecido para contaminação de recursos hídricos (subterrâneos, superficiais e destinados ao consumo humano) com resíduos do inseticida thiamethoxam.

A grande vantagem do thiamethoxam é a sua baixa toxicidade a mamíferos, aves e peixes, comparativamente a outros produtos disponíveis no mercado. O composto é praticamente não tóxico para *Daphnia* sp. (CE_{50} (48 h) > 100 mg L^{-1}) e para peixes (CL_{50} (96 h) para truta arco-íris > 125 mg L^{-1}) (Novartis, [1998]). Por outro lado, o thiamethoxam é altamente tóxico a insetos

aquáticos. Um exemplo destes insetos é o *Chironomus riparius*, ao qual o thiamethoxam apresenta uma CL_{50} de $0,035 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, esta concentração do pesticida na água causa a mortalidade de metade da população deste inseto, e uma CE_{50} menor ainda e igual a $0,0114 \text{ mg L}^{-1}$, que é a concentração na água que causa uma redução de 50% na emergência desse inseto (New York State, 2002). Estas concentrações estabelecidas para esse inseto são muito menores do que aquelas máximas encontradas no eluado dos lisímetros de 0,90 m do PVA_d, que foram em torno de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$.

A ingestão diária aceitável (IDA) do thiamethoxam para seres humanos é igual a $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso corpóreo dia^{-1} (Australian Government, 2004). A IDA é definida como a quantidade de uma substância química que, de acordo com o conjunto de dados toxicológicos conhecidos, pode ser ingerida diariamente, sem riscos apreciáveis à saúde humana.

Considerando que a concentração máxima do thiamethoxam encontrada na água percolada nos lisímetros de 0,90 m do PVA_d ($0,29 \text{ mg L}^{-1}$) fosse encontrada em uma água destinada ao consumo humano, um indivíduo adulto de 70 kg que bebesse 2 L dessa água por dia estaria ingerindo $0,0083 \text{ mg}$ de thiamethoxam kg^{-1} de peso corpóreo dia^{-1} , ou seja, uma quantidade do produto que não causaria riscos à sua saúde, já que estaria bem abaixo da IDA de $0,02 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$. Entretanto, no caso de uma criança de 10 kg que bebesse 1 L de água por dia, a sua ingestão seria de $0,029 \text{ mg}$ de thiamethoxam kg^{-1} de peso corpóreo dia^{-1} , ou seja, maior que a ingestão diária aceitável (IDA).

Com base nessas considerações e na lixiviação do thiamethoxam em solos, conforme se observa neste trabalho, pode-se inferir que o risco de contaminação da água do lençol freático com resíduos desse composto é alto em ambos os solos, após a utilização prática do mesmo, na qual até duas aplicações são feitas por ano. Portanto, o composto deve ser utilizado com precaução mesmo em áreas de Latossolos, que são tipicamente profundos, e principalmente

em áreas de Argissolos com relevo acidentado, onde o lençol freático pode estar mais próximo à superfície. Nesses últimos, além de pouco profundos, é comum a ocorrência de camada de impedimento ao fluxo de água, resultando no fluxo lateral subsuperficial desta e, conseqüentemente, dos resíduos de thiamethoxam, implicando em maiores riscos de contaminação de nascentes nesses solos, em áreas onde esse inseticida seja utilizado em larga escala.

4 CONCLUSÕES

O inseticida thiamethoxam revelou-se altamente lixiviável em macrolisímetros de material indeformado dos solos Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d) sob regime hídrico natural.

A lixiviação do thiamethoxam no solo PVA_d foi mais intensa do que no LV_{wf} , o que é atribuído ao menor coeficiente de sorção (K_f) e à maior persistência ($t_{1/2}$) do pesticida no solo PVA_d , bem como à maior incidência de macroporos nesse solo, favorecendo o transporte preferencial do produto em condições de não-equilíbrio.

A aplicação do thiamethoxam nesses solos no início do período chuvoso, em condições práticas de uso do composto visando o controle do bicho-mineiro das folhas do cafeeiro, pode resultar no transporte de quantidades apreciáveis do composto a profundidades abaixo de 0,50 m e, portanto, reduzir sua disponibilidade para absorção pelo sistema radicular do cafeeiro.

Em condições práticas de uso do thiamethoxam nos solos aqui estudados, os resultados indicam um risco de contaminação do lençol freático com resíduos desse composto em ambos os solos, especialmente se estes forem pouco profundos.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENCAR, J. A. et al. Descarte de embalagens de agrotóxicos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 9, p. 9-26, 1998.

ANTUNES-KENYON, S. E.; KENNEDY, G. **Thiamethoxam**: a new active ingredient review. Massachusetts Pesticide Bureau, 2001. Disponível em: <http://www.state.ma.us/dfa/pesticides/water/REVIEW_THIAMETHOXAM.pdf>. Acesso em: 18 mar. 2002.

AUSTRALIAN GOVERNMENT. Department of Health and Ageing. **ADI List**: acceptable daily intakes for agricultural and veterinary chemicals. Australia, 2004. Disponível em: <<http://www.tga.gov.au/docs/pdf/adi.pdf>>. Acesso em: 18 fev. 2005.

BARCELÓ, D. Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. **Journal of Chromatography A**, New York, v. 643, n. 1/2, p. 117-143, 1993.

BARRIUSO, E.; HOUOT, S.; SERRA-WITTLING, H. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. **Pesticide Science**, Oxford, v. 49, p. 65-75, 1997.

BASTOS, C. J. **Lixiviação dos pesticidas aldicarbe e triadimenol em macrolisímetros de latossolos da região de Lavras-MG**. 2002. 80 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

BRIGGS, G. G. A simple relationship between soil adsorption of organic chemicals and their octanol/water partition coefficients. In: BRITISH INSECTICIDE AND FUNGICIDE CONFERENCE, 7., 1973, Brighton. **Proceedings...** Brighton: Britain Crop Protection Council, 1973. p. 83-86.

CARTER, A. How pesticides get into water - and proposed reduction measures. **Pesticide Outlook**, v. 11, p. 149-156, 2000.

CASTRO NETO, P.; SILVEIRA, J. V. Precipitação provável para Lavras, região Sul de Minas Gerais, baseada na função de distribuição de probabilidade gama. I. Períodos mensais. **Ciência e Prática**, Lavras, v. 5, n. 2, p. 144-151, 1981.

CHESTERS, G. et al. Environmental fate of alachlor and metolachlor. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 110, p. 1-74, 1989.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução n. 357, 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, n. 53, p. 58-63, 18 mar. 2005. Seção I.

DOMAGALSKI, J. L.; DUBROVSKY, N. M. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 130, n. 1/4, p. 299-338, 1992.

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

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.

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

FRANCO, C. M.; INFORZATO, R. Quantidade de água transpirada pelo cafeeiro cultivado ao sol. **Bragantia**, Campinas, v. 10, n. 9, p. 247-257, 1950.

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

HALLBERG, G. R. Pesticide pollution of groundwater in the humid United States. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 26, p. 299-367, 1989.

HARTLEY, G. S.; GRAHAM-BRYCE, I. J. **Physical principles of pesticide behaviour**. London: Academic Press, 1980. v. 1, 518 p.

ISENSEE, A.; SADEGHI, A. M. Effect of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil. **Weed Science**, Champaign, v. 42, p. 462-467, 1994.

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

JOHNSON, A. C. et al. Preferential flow pathways and their capacity to transport isoproturon in a structured clay soil. **Pesticide Science**, Oxford, v. 48, p. 225-237, 1996.

KOLPIN, D. W.; BARBASH, J. E.; GILLION, R. J. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: initial results from the National Water-Quality Assessment Program. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 32, p. 558-556, 1998.

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**, Amsterdam, v. 215, p. 153-171, 1999.

LEGRAND, M. F.; COSTENTIN, E.; BRUCHET, A. Occurrence of 38 pesticides in various French surface and ground waters. **Environmental Technology**, London, v. 12, p. 985-996, 1992.

LEISTRA, M.; BOESTEN, J. J. T. I. Pesticide contamination of groundwater in Western Europe. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 26, p. 369-389, 1989.

MA, Q. L. et al. Persistence and leaching of the herbicides acetochlor and terbuthylazine in na allophanic soil: comparisons of field results with PRZM-3 predictions. **Pest Management Science**, Sussex, v. 56, p. 154-158, 2000.

McLAUGHLIN, R. A.; WEBER, J. B.; WARREN, R. L. **Soilfacts**: protecting groundwater in North Carolina. A pesticide and soil ranking system. North Carolina Cooperative Extension Service, 1997. Não paginado.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria n. 518, de 25 de março de 2004. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, n. 59, p. 266-270, 26 mar. 2004. Seção I.

NEW YORK STATE. Department of Environmental Conservation. 2002. Disponível em: <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/insect-mite/propetamphos-zetacyperm/thiamethoxam/thiamethoxam_let_602.html>. Acesso em: 12 maio 2005.

NOVARTIS. **Thiamethoxam 250 WG**. São Paulo, [1998].

ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD - OMS. **Guias para la calidad del agua potable**: v. 1 - recomendaciones. 2. ed. Genebra: OMS, 1995.

REYNOLDS, W. D.; ELRICK, D. E. In situ measurement of field-saturated hydraulic conductivity, sorptivity, and the α -parameter using the Guelph Permeameter. **Soil Science**, Baltimore, v. 140, n. 4, p. 292-302, 1985.

RIPARBELLI, C. et al. Groundwater contamination from herbicides in the region of Lombardy Italy. Period 1986-1993. In: SYMPOSIUM PESTICIDE CHEMISTRY, 10., 1996, Piacenza, Italy. The Environmental Fate of Xenobiotics. **Proceedings...** Piacenza, 1996. p. 559-566.

SAEED, I. A. M.; HARKIN, J. M.; ROUSE, D. I. Leaching of methyl isothiocyanate in plainfield sand chemigated with metan-sodium. **Pesticide Science**, Oxford, v. 46, p. 375-380, 1996.

SCORZA JÚNIOR, R. P. et al. Preferential flow of bromide, bentazon, and imidacloprid in a dutch clay soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, p. 1473-1486, 2004.

SOUZA, J. C. de et al. Eficiência de thiamethoxam 250 WG aplicado em diferentes modalidades no controle do bicho-mineiro do cafeeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 28., 2002, Caxambu. **Trabalhos Apresentados...** Rio de Janeiro: MAPA - SARC/PROCAFÉ, 2002. p. 343-345.

SOUZA, J. C. de; REIS, P. R. Épocas de aplicação de thiamethoxam 250 WG na água de irrigação, por gotejamento, no controle do bicho-mineiro, na cafeicultura do cerrado mineiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS CAFEEIRAS, 30., 2004, São Lourenço. **Trabalhos Apresentados...** Rio de Janeiro: MAPA - SDR/PROCAFÉ - SPC/DECAF, 2004. p. 283-285.

SOUZA, J. J. de. Complemento de uma bateria de lisímetros – coleta dos solos e implantação do complexo. In: ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA DE LAVRAS. **Materiais corretivos**: relatório final. Lavras, 1983. p. 171-198.

TORNISIELO, V. L. T. et al. Lixiviação do inseticida ^{14}C -endosulfan em solos do estado de São Paulo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 8, p. 1-8, 1998.

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

WALDRON, A. C. **Pesticides and groundwater contamination**. Ohio: Ohio State University, 1992. (Extension Bulletin, 820). Não paginado.

WALLS, D.; SMITH, P. G.; MANSELL, M. G. Pesticides in groundwater in Britain. **International Journal of Environment**, Washington, v. 6, n. 1, p. 55-62, 1996.

ZEHE, E.; FLÜHLER, H. Preferential transport of isoproturon at a plot scale and a field scale tile-drained site. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 247, p. 100-115, 2001.

CAPÍTULO 4

CASTRO, Nélio Ricardo Amaral. **Simulação da lixiviação do inseticida thiamethoxam em duas classes de solo: Latossolo e Argissolo**. 2005. Cap. 4, p. 106-161. Tese (Doutorado em Entomologia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.⁷

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do simulador MACRO (Larsbo & Jarvis, 2003) para predição da lixiviação do thiamethoxam em solos das classes Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d). Os resultados da lixiviação do composto em lisímetros de 1,0 m de diâmetro e 0,45, 0,90 e 1,80 m de profundidade, contendo os solos em sua estrutura original, foram comparados com os resultados simulados durante dois anos após a aplicação do composto, feita no final de novembro de 2002. A calibração do simulador revelou-se necessária e foi feita inicialmente para a simulação da percolação da água, ajustando-se principalmente os parâmetros relacionados à condutividade hidráulica dos solos, sendo posteriormente conduzida para a simulação do transporte do thiamethoxam, ajustando-se os parâmetros associados à sorção e à degradação do mesmo nos solos. Feita a calibração, os fluxos de água observados e simulados foram bastante semelhantes, assim como o foram os valores referentes à quantidade de água percolada nos lisímetros, durante todo o período experimental. A simulação da lixiviação do inseticida nos solos também foi satisfatória, com o instante de aparecimento dos resíduos e suas concentrações no eluado no transcorrer do tempo sendo razoavelmente bem reproduzidos. Ficou caracterizado um grande potencial de uso do simulador MACRO para a previsão da lixiviação do thiamethoxam nos solos estudados.

⁷ Comitê Orientador: Renê Luís de Oliveira Rigitano - DEN/UFLA (Orientador); José Maria de Lima - DCS/UFLA (Co-orientador); Rômulo Penna Scorza Júnior - CPAO/EMBRAPA (Co-orientador).

CHAPTER 4

CASTRO, Nélio Ricardo Amaral. **Leaching simulation of the insecticide thiamethoxam in two soil classes: Latosol and Argisol**. 2005. Chap. 4, p. 106-161. Thesis (Doctorate in Entomology) - Federal University of Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brazil.⁸

ABSTRACT

The objective of this work was to assess the efficiency of the MACRO model (Larsbo & Jarvis, 2003) to predict the leaching of thiamethoxam in two Brazilian soils, a typic Acriferric Red Latosol (LV_{wf}) and a typic Dystrophic Red-Yellow Argisol (PVA_d). The observed leaching of the compound in lysimeters of 1.0 m diameter and 0.45, 0.90 and 1.80 m depth, with undisturbed soils, were compared with the simulated results for two years after the application of the compound. A calibration of the model was shown to be necessary and was done initially to fit the water flow, by adjusting the parameters related to soil hydraulic conductivity, and then it was carried out to fit the thiamethoxam transport, adjusting the parameters associated to its sorption and degradation in the soils. The observed and simulated water flows were fairly similar, as well as the total amounts of percolated water in the lysimeters. The simulation of the thiamethoxam leaching in the soils was also satisfactory, with the initial detection of the insecticide and its concentrations in the percolated water being reasonably well reproduced. These results indicated a great potential for the use of the MACRO model to predict the leaching of thiamethoxam in the studied soils.

⁸ Guidance Committee: Renê Luís de Oliveira Rigitano - DEN/UFLA (Adviser); José Maria de Lima - DCS/UFLA (Co-adviser); Rômulo Penna Scorza Júnior - CPAO/EMBRAPA (Co-adviser).

1 INTRODUÇÃO

Pouco se conhece sobre a lixiviação de pesticidas em solos brasileiros, apesar de muitos dos compostos utilizados serem altamente tóxicos ao homem e outros animais. Os poucos estudos sobre a lixiviação de pesticidas em solos brasileiros são relativamente recentes, com destaque para os trabalhos de Piffer & Rigitano (1991), Corrêa (1996), Scorza Júnior et al. (2000), Laabs et al. (2000), Laabs et al. (2002), Reichenberger et al. (2002), Bastos (2002), Amaral (2004), Nóbrega (2004), Lima (2004) e Arantes (2005).

Por outro lado, a contaminação de recursos hídricos com resíduos de pesticidas, decorrente de sua lixiviação em solos, tem sido relatada em vários países (Leistra & Boesten, 1989; Domagalski & Dubrovsky, 1992; Walls et al., 1996; Dörfler et al., 1997; Kolpin et al., 1998), impondo a necessidade de estudos adicionais e mais detalhados sobre o destino desses compostos em nossos solos.

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

Neste contexto, uma estratégia que tem sido desenvolvida nos últimos anos é o emprego de simuladores como ferramenta para prever a lixiviação de pesticidas e, conseqüentemente, a possível contaminação do lençol freático. Apesar de a utilização destes simuladores constituir uma opção atrativa quanto à economia de recursos financeiros e tempo, dados experimentais confiáveis ainda são necessários para testar sua eficácia (Dubus et al., 2002).

Um grande número de simuladores da lixiviação de pesticidas em solos foi proposto nos últimos 25 anos e, em virtude desta variedade, os simuladores podem ser classificados como determinísticos, estocásticos, mecanísticos e empíricos. Entre os simuladores mais empregados estão o PEARL (Leistra et al., 2002), o PRZM2 (Trevisan et al., 2000a), o VARLEACH (Trevisan et al., 2000b), o GLEAMS (Rekolainen et al., 2000), o MACRO (Larsbo & Jarvis, 2003), o SIMULAT (Aden & Diekkrüger, 2000), o CRACKP (Armstrong et al., 2000) e o LEACHP (Dust et al., 2000). Estes modelos diferem em seus conceitos básicos para o cálculo do fluxo da água (capacitância x equação de Richard), do transporte do produto (convecção x convecção/dispersão) e do comportamento de sorção do pesticida no solo (coeficiente de distribuição linear x isoterma de Freundlich; K_d constante x K_d variável), sendo que todos consideram a degradação como sendo de cinética de primeira ordem.

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

Estudos recentes sobre o fluxo preferencial de água e pesticidas nos macroporos proporcionaram um melhor entendimento a respeito deste complexo processo, cuja extensão é influenciada pelo teor inicial de água no solo, pela intensidade de precipitação e pela época e método de aplicação do pesticida (Flury et al., 1994; Magesan et al., 1995; Kätterer et al., 2001; Scorza Júnior et al., 2004). Este acúmulo de conhecimento possibilitou o desenvolvimento de

simuladores que levam em consideração os processos de transporte preferencial de pesticidas (Hutson & Wagenet, 1995; Feyen et al., 1998; Jarvis, 2000; Šimůnek et al., 2003). Um desses simuladores é o MACRO (Larsbo & Jarvis, 2003), que vem sendo amplamente empregado em testes de campo e tem se mostrado bastante promissor. Ele é um dos quatro simuladores recomendados para os procedimentos de registro de pesticidas na União Européia (Forum for the Coordination of Pesticide Fate Models and Their Use - FOCUS, 1995). Diversos autores já testaram este simulador, comparando-o com dados obtidos em laboratório e campo em condições temperadas (Jarvis et al., 1991a; Jabro et al., 1994; Saxena et al., 1994; Larsson & Jarvis, 1999).

O MACRO é um simulador unidimensional que considera fluxos não permanentes de água, calor e soluto em um perfil de solo subdividido em camadas. O simulador divide a porosidade total do solo em duas regiões de fluxo distintas (macroporos e microporos), cada qual caracterizada por um grau de saturação e condutividade, o que possibilita uma avaliação quantitativa do impacto do transporte preferencial de solutos em solos estruturados.

Uma das desvantagens dos simuladores de transporte preferencial de pesticidas é o grande número de parâmetros requeridos e a dificuldade em determiná-los experimentalmente. A seleção dos parâmetros no MACRO requer um bom conhecimento sobre física de solos e deve ser aplicado por usuários experientes, sendo que a calibração deve ser incluída quando necessária. Por outro lado, esse simulador tem uma interface gráfica de fácil compreensão pelo usuário. Beulke et al. (2001) sugerem que o MACRO continuará sendo o simulador de transporte preferencial preferido para propósitos regulatórios na Comunidade Européia.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do simulador MACRO em descrever a lixiviação do inseticida thiamethoxam nas classes de solo Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-

Amarelo Distrófico típico (PVA_d), tendo como base os resultados de lixiviação desse inseticida observados em macrolisímetros desses solos, sob condições de campo.

O simulador MACRO foi escolhido pelo fato de os solos utilizados serem caracterizados por uma elevada macroporosidade e terem, a princípio, demonstrado transporte preferencial, sendo a primeira vez que o simulador MACRO (versão 5.0) está sendo utilizado no Brasil. Com isso, espera-se contribuir para o aperfeiçoamento do simulador, a fim de que este seja adaptado para se tornar uma ferramenta de grande utilidade na recomendação de uso de pesticidas, notadamente o thiamethoxam, no Brasil.

2 DESCRIÇÃO DO SIMULADOR

Foi utilizada a versão 5.0 do simulador MACRO, cuja descrição teórica foi detalhada por Larsbo & Jarvis (2003). A descrição do simulador apresentada a seguir trata-se de uma reprodução resumida do trabalho destes autores, sendo que, para um maior detalhamento e obtenção das referências aqui omitidas, o trabalho original deve ser consultado.

O MACRO é um simulador mecanístico que simula o fluxo da água, o fluxo de calor e os processos de transformação e transporte de pesticidas no sistema solo-planta. Como variáveis climáticas, este simulador requer dados meteorológicos padrões (precipitação, temperaturas máxima e mínima do ar e evapotranspiração, ou ainda outras variáveis para que esta última seja calculada, como velocidade do vento, pressão de vapor e radiação global). O perfil do solo é dividido em compartimentos para os quais diferentes valores para os atributos químicos e físicos podem ser especificados. A porosidade total do solo é

dividida em dois domínios de fluxo, microporos e macroporos. O primeiro domínio é caracterizado por uma grande capacidade de armazenamento e pequena capacidade de fluxo (matriz do solo) e o outro domínio (macroporos), por uma pequena capacidade de armazenamento e grande capacidade de fluxo. Os dois domínios são caracterizados por valores próprios de conteúdo de água e condutividade hidráulica, sendo que o limite entre eles é definido por um potencial mátrico da água no solo próximo à saturação; este limite é que determina o momento no qual os macroporos começam a funcionar. O fluxo da água nos microporos é calculado pela equação de Richard, enquanto nos macroporos assume-se um fluxo governado apenas pela gravidade. O transporte de pesticidas nos microporos é dado pelo modelo convectivo-dispersivo, enquanto nos macroporos, apenas por fluxo de massa, assumindo-se ainda que os pesticidas obedecem a uma cinética de primeira ordem para degradação e uma sorção instantânea e reversível.

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

O fluxo vertical da água e o transporte do soluto são calculados primeiramente nos microporos. Valores reais de armazenamento de água nos microporos e sua capacidade máxima de armazenamento são usados para determinar o excesso da quantidade de água que migra para os macroporos. Os fluxos de água originados nos macroporos são então calculados e as concentrações do soluto nos dois domínios são deduzidas para fechar o balanço

de massa do soluto. A troca de massa entre os domínios é calculada com expressões aproximadas de primeira ordem, levando em consideração o gradiente de concentração.

São permitidos até 200 compartimentos numéricos nas simulações, o que garante um elevado grau de precisão numérica. A versão 5.0 do MACRO pode ser usada para simular o transporte de traçadores não-reativos como o brometo, de trítium e de pesticidas, incluindo ainda um metabólito deste.

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

O fluxo vertical de água nos microporos é calculado pela equação de Richard:

$$C \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K_{mi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} + 1 \right) \right] - \sum U_i \quad (1)$$

em que $C = \partial\theta/\partial\psi$ é o gradiente de potencial da água do solo (cm^{-1}), θ é a umidade volumétrica do solo ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), ψ é o potencial mátrico da água no solo (cm), t é o tempo (dia), z é a profundidade (cm), K é a condutividade hidráulica não saturada (cm dia^{-1}) e U_i são termos de aporte/perda da troca de água com macroporos, drenagem e absorção de água pelas raízes. No presente estudo, desconsideraram-se os dois últimos termos devido à ausência de drenos e plantas.

Um potencial mátrico limite (ψ_b), definido pelo usuário, separa a porosidade total em micro e macroporosidade, enquanto uma umidade volumétrica (θ_b) e uma condutividade hidráulica (K_b) correspondentes representam o estado saturado dos microporos da matriz do solo (Figura 1).

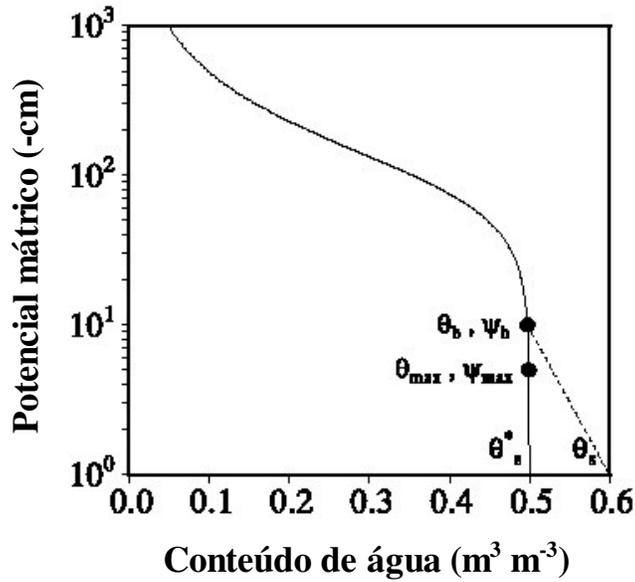


FIGURA 1. Função modificada de van Genuchten para retenção de água no solo (Larsbo & Jarvis, 2003).

A retenção de água nos microporos do solo é descrita por:

$$S = \frac{\theta_{mi} - \theta_r}{\theta_b - \theta_r} = \left[1 + (\alpha_{vg} \cdot \psi)^{n_{vg}} \right]^{-m_{vg}} \quad (2)$$

em que S é o grau de saturação (-); m_{vg} (-), n_{vg} (-) e α_{vg} (cm^{-1}) são parâmetros (em que m_{vg} é igual a $1-1/n_{vg}$); θ_r é a umidade volumétrica residual ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) e θ_b é a umidade volumétrica saturada “fictícia” ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), obtida pelo ajuste da equação (2) aos dados de retenção para potenciais mátricos menores que ψ_b (ou seja, é a umidade volumétrica de saturação dos microporos). O sinal (-) indica que o parâmetro é adimensional.

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

$$K_{mi} = K_b \left(\frac{S}{S_{mi}(\theta_b)} \right)^l \left\{ \frac{\left[1 - \left(1 - S^{1/m_{vg}} \right)^{m_{vg}} \right]}{\left[1 - \left(1 - \left(S_{mi}(\theta_b) \right)^{1/m_{vg}} \right)^{m_{vg}} \right]} \right\}^2 \quad (3)$$

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

O uso da equação (1) para calcular os fluxos de água no domínio dos macroporos é problemático devido à falta de informação relativa ao $\psi(\theta)$ próximo à saturação. Por esta razão, assume-se que a capilaridade seja negligível nos macroporos, sendo o fluxo da água dominado pela gravidade ($d\psi/dz = 0$). A equação que governa o fluxo da água nos macroporos é dada por:

$$\frac{\partial \theta_{ma}}{\partial t} = \frac{\partial K_{ma}}{\partial z} - \sum S_i \quad (4)$$

em que θ_{ma} é a umidade volumétrica nos macroporos ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) e K_{ma} é a condutividade hidráulica nos macroporos (cm dia^{-1}).

A função da condutividade hidráulica nos macroporos é dada por uma simples expressão direta do grau de saturação nos macroporos S_{ma} :

$$K_{ma} = K_{s(ma)} \cdot S_{ma}^{n^*} \quad (5)$$

em que n^* é o expoente “cinemático” que reflete a distribuição do tamanho dos macroporos e a tortuosidade (-).

A transferência de água entre macroporos e microporos (S_w) é tratada como uma aproximação de primeira ordem, assumindo uma geometria retangular em placas para os agregados:

$$S_w = \left(\frac{3 \cdot D_w \cdot \gamma_w}{d^2} \right) \cdot (\theta_b - \theta_{mi}) \quad (6)$$

em que d é a distância efetiva de difusão (mm) relacionada ao tamanho do agregado e à influência de camadas sobre as superfícies dos agregados e dos macroporos; D_w é a difusividade efetiva da água ($\text{mm}^2 \text{h}^{-1}$) e γ_w é um fator de escala introduzido para ajustar as soluções aproximada e exata para o problema da difusão (-).

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

$$\frac{\partial [c \cdot \theta_{mi(m)} + (1-f) \cdot \gamma \cdot s]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \theta_{mi(m)} \cdot \frac{\partial c}{\partial z} - q \cdot c \right) - \Sigma U_i \quad (7)$$

em que s é a concentração sorvida na fase de equilíbrio (g g^{-1}), c é a concentração do soluto na fase líquida (g cm^{-3}), f é a fração da massa do material sólido em contato com a água no domínio dos macroporos (-), $\theta_{mi(m)}$ é o teor de água móvel ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$), considerando um volume de solo inacessível devido à exclusão aniônica, q é a taxa de fluxo da água (cm h^{-1}) e D é o coeficiente de dispersão ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$).

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

O termo de aporte/perda para transferência de massa do soluto entre micro e macroporos, U_e ($\text{g cm}^{-3} \text{h}^{-1}$), é dado por uma combinação de um componente de difusão e um componente de fluxo de massa:

$$U_e = \left(\frac{3 \cdot D_e \cdot \theta_{mi(m)}}{d^2} \right) \cdot (c_{ma} - c_{mi}) + S_w \cdot c' \quad (8)$$

em que o primeiro termo indica tanto a concentração do soluto nos macroporos como nos microporos, dependendo da direção do fluxo de água S_w (por exemplo, $c' = c_{ma}$ se a água flui dos macroporos para os microporos), e D_e é um coeficiente de difusão efetivo ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$).

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

$$C_s = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (9)$$

em que K_f é o coeficiente de sorção ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) e $1/n$ é o expoente de Freundlich (-).

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

$$\mu = \mu_{ref} \cdot F_w \cdot F_t \quad (10)$$

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

$$F_w = \left(\frac{\theta}{\theta_b} \right)^B \quad (11)$$

em que B é um expoente empírico.

A função da temperatura do solo é dada por:

$$F_t = e^{\alpha(T-T_{ref})} ; T > 5 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (12)$$

em que T é a temperatura do solo, T_{ref} é a temperatura na qual μ_{ref} é determinada e α é um parâmetro composto dependente de T , T_{ref} , da constante universal dos gases ideais e da energia de ativação molar.

A concentração do soluto na água que flui para os macroporos, c_{ma}^* ($g\ cm^{-3}$), é calculada assumindo-se equilíbrio local instantâneo e uma mistura completa instantânea da água da chuva com a água armazenada em uma estreita camada da superfície do solo, denominada camada de mistura, z_d (mm):

$$c_{ma}^* = \frac{Q_d(t-\Delta t) + P \cdot c_p}{P + \left\{ z_d \cdot \left[\theta_{mi(1/n)(l)} + \left((1-f) \cdot \gamma_l \cdot k_{f(l)} \cdot c_{mi(t-\Delta t)(l)}^{1/n-1} \right) \right] \right\}} \quad (13)$$

em que Q_d é a quantidade de soluto armazenada na camada de mistura ($g\ cm^{-2}$), P é o volume total de precipitação (cm), c_p é a concentração do pesticida na água que chega até a superfície do solo ($g\ cm^{-3}$), γ é a densidade do solo ($g\ cm^{-3}$), o subscrito (l) refere-se à camada de solo superficial, c_{mi} é a concentração do pesticida na fração líquida dos microporos ($g\ cm^{-3}$) e $1/n$ é o expoente da isoterma de Freundlich (-). O fluxo do soluto nos macroporos é então dado como o produto de I_{ma} e c_{ma}^* , em que I_{ma} é a quantidade de água que flui para os macroporos.

3 PARAMETRIZAÇÃO, CALIBRAÇÃO E TESTE DO SIMULADOR MACRO

3.1 Estratégias e procedimentos de teste e calibração

A estratégia de teste adotada foi baseada nas recomendações de Armstrong et al. (1996) e Vanclouster et al. (2000). Inicialmente, foi testado o sub-modelo do fluxo da água. O passo seguinte consistiu em rodar as simulações relativas ao transporte do thiamethoxam com os parâmetros calibrados para fluxo da água e, então, otimizar os parâmetros relacionados à sorção e degradação do produto no solo, quando necessário.

As simulações da lixiviação do thiamethoxam nos lisímetros abrangeram o período de 01 de agosto de 2002 a 30 de abril de 2004, tendo sido iniciadas 84 dias antes da aplicação do pesticida, efetuada em 23 de novembro de 2002, para permitir que o MACRO ajustasse o balanço hídrico em função dos dados meteorológicos. Inicialmente, os resultados das simulações do volume acumulado de água percolada e da quantidade acumulada do produto lixiviado foram comparados graficamente com os resultados observados. Após um bom ajuste ter sido alcançado, procederam-se as simulações do fluxo da água e da taxa de lixiviação do thiamethoxam nos lisímetros.

As simulações foram conduzidas, primeiramente, nos lisímetros de 0,45 m, e subseqüentemente nos mais profundos, procurando repetir nas camadas mais superficiais destes últimos os valores dos parâmetros estabelecidos nas mesmas camadas daqueles de menor profundidade. Além disso, os valores dos parâmetros testados durante a calibração ficaram limitados dentro de um intervalo de coerência, passíveis de ocorrerem em condições de campo, e também o mais próximo possível dos valores determinados.

Para simuladores de fluxo preferencial como o MACRO, Armstrong et al. (1999) consideraram que a correta descrição do fluxo da água era mais importante que um bom ajuste da umidade do solo ao longo do perfil. Portanto, como não foi mesmo possível determinar a umidade ao longo do perfil dos solos nos lisímetros, o teste consistiu basicamente de uma calibração inicial do volume acumulado de água percolada, seguida de uma calibração da quantidade acumulada do composto lixiviado.

A umidade volumétrica inicial dos dois solos, θ_i ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$), que inicialmente foi considerada constante ao longo do perfil do solo, teve de ser calibrada aumentando-a gradualmente nas camadas mais profundas, o que pode ser justificado pelo maior teor de água no solo à medida que se aumenta a profundidade. A condutividade hidráulica saturada, K_s (mm h^{-1}), que abrange a

condutividade dos macro e microporos e é responsável pelo fluxo preferencial, precisou ser reduzida na primeira camada dos dois solos, em relação ao valor determinado no campo (Capítulo 3), para um bom ajuste da água e do soluto, além de ter sido aumentada na segunda e terceira camadas no PVA_d, pois o valor determinado no campo mostrou-se muito baixo, devido à camada de impedimento caracterizada pelo horizonte B textural (B_t). Com relação à condutividade hidráulica dos microporos, K_b (mm h⁻¹), que controla o fluxo da água entre os dois domínios, também foi preciso reduzir o seu valor na primeira camada de ambos os solos, conforme feito para K_s , pois K_b tem de ser menor que K_s . Os valores admitidos para a distância efetiva de difusão, d (mm), que corresponde à metade do diâmetro médio geométrico dos agregados, mostraram-se mais sensíveis ao transporte do composto do que ao fluxo da água, sendo reduzidos com o aumento da profundidade nos dois solos; no caso do PVA_d, foi preciso usar valores maiores.

Como passos finais da calibração, foi necessário alterar a sorção para antecipar a saída do produto que estava atrasada principalmente no LV_{wf}, por meio da redução da constante de Freundlich, K_f (cm³ g⁻¹). Esta calibração se justifica pelo fato de que os valores de k_f foram determinados em amostras de solo coletadas no campo e, provavelmente, estes valores são menores nos solos dos lisímetros devido ao menor conteúdo de matéria orgânica nos mesmos. Finalmente, a taxa de degradação do thiamethoxam nos dois solos, μ (dia⁻¹), foi elevada na primeira camada a fim de diminuir a quantidade lixiviada acumulada do produto no final da série temporal. Contudo, este aumento na taxa de degradação foi embasado no período de tempo no qual o produto permaneceu na superfície do solo desde sua aplicação até a primeira chuva (em torno de 11 dias), ficando exposto a altas temperaturas e à luminosidade, tratando-se de um composto bastante sensível à fotodegradação. No caso do PVA_d, a taxa de

degradação do produto também teve de ser aumentada nas outras camadas para gerar um bom ajuste.

3.2 Parametrização

Como condições iniciais foram assumidas as seguintes premissas: que a lixiviação ocorreria em condições de livre drenagem nos lisímetros, que o teor de água no solo seria definido pelo usuário, que não haveria lençol freático na base do lisímetro e que a temperatura do solo seria calculada com base na equação da condutividade de calor. Quanto ao manejo do local, considerou-se que o solo não sofreu nenhum tipo de preparo, que houve uma irrigação mínima para promover a aplicação do produto e que não havia nenhum sistema de drenos instalado. Com relação à cultura, foi indicado que se tratava de solo nu, sem qualquer cobertura vegetal. Quanto ao soluto, cuja lixiviação seria simulada, foi indicado se tratar apenas do composto original e considerando sorção instantânea. E, por fim, com relação às características locais baseadas nos dados meteorológicos, foi estabelecida uma temperatura anual média de 20 °C, uma amplitude térmica anual média de 15 °C, uma insolação refletida, denominada albedo, de 0,25 (sendo que no Brasil varia de 0,21 a 0,26), e que a velocidade do vento foi tomada a 2 m de altura.

Para garantir uma precisão numérica adequada durante as simulações, o perfil do solo de todos os lisímetros foi dividido em 60 compartimentos numéricos, cujas espessuras foram determinadas automaticamente pelo simulador, obviamente com compartimentos mais delgados para os lisímetros de 0,45 m e mais espessos para os de 1,80 m, embora em todos eles a espessura do primeiro compartimento tenha sido estabelecida em 0,3 cm. O valor de z_d tem de ser menor que a espessura do primeiro compartimento numérico e foi fixado em 0,1 mm para todos os lisímetros.

Os dados meteorológicos foram obtidos junto à Estação Meteorológica da Universidade Federal de Lavras, localizada a cerca de 40 m da bateria de lisímetros. A precipitação diária, em mm, foi determinada por meio do pluviógrafo, porém o MACRO requer estes dados em mm h^{-1} , os quais foram obtidos dos respectivos pluviogramas. Quanto às variáveis climáticas diárias necessárias para o cálculo da evapotranspiração pela equação de Penman-Monteith, as temperaturas máxima e mínima do ar e a velocidade do vento foram obtidas de medições diretas na Estação Meteorológica, enquanto a pressão de vapor e a radiação global foram estimadas a partir de outros dados determinados na Estação, como a insolação.

Para as simulações, as colunas de solo de cada lisímetro foram divididas em camadas e a cada uma foi atribuído um valor para cada parâmetro, sendo este previamente determinado ou estimado (Tabelas 1 a 3). Os parâmetros mais importantes utilizados nas simulações e que constam nessas tabelas estão definidos a seguir:

- θ_i : umidade volumétrica inicial do solo;
- θ_s : umidade volumétrica saturada;
- θ_b : umidade volumétrica limite entre macro e microporos;
- θ_r : umidade volumétrica residual do solo;
- γ : densidade aparente do solo;
- ψ_b : potencial mátrico limite da água no solo;
- n_{vg} : parâmetro da curva de retenção da água no solo (van Genuchten);
- K_s : condutividade hidráulica saturada;
- K_b : condutividade hidráulica limite (microporos);
- d : distância efetiva de difusão;
- α_{vg} : parâmetro da curva de retenção da água no solo (van Genuchten);
- K_f : constante de Freundlich;
- μ : coeficiente de degradação do pesticida no solo;

- $1/n$: expoente da isoterma de Freundlich;
- z_d : camada de mistura.

TABELA 1. Parâmetros calibrados do solo e dos pesticidas usados como dados de entrada no simulador MACRO, para o Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LV_{wf}) na profundidade de 1,80 m.

| Parâmetros | Camadas (cm) | | | | | | |
|--|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0-25 | 25-50 | 50-75 | 75-100 | 100-125 | 125-150 | 150-180 |
| θ_i (%) ¹ | 25 | 25 | 30 | 30 | 35 | 40 | 40 |
| θ_s (%) | 60,80 | 61,10 | 61,65 | 61,50 | 62,20 | 63,00 | 63,00 |
| θ_b (%) | 47,28 | 42,55 | 45,70 | 47,48 | 48,63 | 49,29 | 49,29 |
| θ_r (%) | 19,39 | 21,75 | 21,48 | 19,61 | 20,61 | 20,25 | 20,25 |
| γ (g cm ⁻³) | 0,9716 | 0,9649 | 0,9486 | 0,9530 | 0,9327 | 0,9105 | 0,9105 |
| ψ_b (cm) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| n_{vg} (-) | 1,902 | 2,288 | 2,595 | 1,750 | 1,603 | 1,856 | 1,856 |
| K_s (mm h ⁻¹) | 7 | 218 | 218 | 95 | 95 | 150 | 150 |
| K_b (mm h ⁻¹) | 6 | 190 | 190 | 65 | 35 | 70 | 70 |
| d (mm) | 1,75 | 1,75 | 1,75 | 1,50 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| α_{vg} (cm ⁻¹) | 0,0119 | 0,0063 | 0,0082 | 0,0069 | 0,0113 | 0,0133 | 0,0133 |
| K_f (cm ³ g ⁻¹) | 0,8 | 0,7 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| μ (d ⁻¹) | 0,00866 | 0,00693 | 0,00577 | 0,00577 | 0,00577 | 0,00577 | 0,00577 |
| $1/n$ (-) | 0,86 | 0,86 | 0,87 | 0,87 | 0,87 | 0,87 | 0,87 |
| z_d (mm) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

¹ Percentagem em volume.

Nos lisímetros de 0,45 m foram usados os mesmos valores dos parâmetros empregados nas duas primeiras camadas dos lisímetros de 1,80 m (Tabela 1), com a diferença de que a segunda camada foi de 25 a 45 cm de profundidade, o mesmo ocorrendo para as quatro primeiras camadas dos lisímetros de 0,90 m, porém com a quarta camada variando de 75 a 90 cm de profundidade.

TABELA 2. Parâmetros calibrados do solo e dos pesticidas usados como dados de entrada no simulador MACRO, para o Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d) na profundidade de 0,90 m.

| Parâmetros | Camadas (cm) | | | | |
|--|--------------|----------|----------|----------|----------|
| | 0-18 | 18-35 | 35-55 | 55-75 | 75-90 |
| θ_i (%) ¹ | 25 | 25 | 25 | 30 | 30 |
| θ_s (%) | 59,90 | 63,70 | 63,70 | 58,80 | 61,10 |
| θ_b (%) | 37,30 | 38,81 | 38,81 | 43,25 | 42,25 |
| θ_r (%) | 13 | 15 | 15 | 17 | 15 |
| γ (g cm ⁻³) | 1,00 | 0,89 | 0,89 | 1,03 | 0,96 |
| ψ_b (cm) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| n_{vg} (-) | 1,642 | 2,179 | 2,179 | 1,725 | 1,930 |
| K_s (mm h ⁻¹) | 13 | 2 | 2 | 60 | 60 |
| K_b (mm h ⁻¹) | 5 | 0,04 | 0,04 | 30 | 30 |
| d (mm) | 7 | 7 | 7 | 6 | 6 |
| α_{vg} (cm ⁻¹) | 0,0178 | 0,0091 | 0,0091 | 0,0105 | 0,0059 |
| K_f (cm ³ g ⁻¹) | 0,44 | 0,4 | 0,35 | 0,1 | 0,1 |
| μ (d ⁻¹) | 0,00693 | 0,005775 | 0,005775 | 0,004331 | 0,004331 |
| 1/n (-) | 0,86 | 0,86 | 0,86 | 1,00 | 1,00 |
| z_d (mm) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

¹ Percentagem em volume.

Os mesmos valores dos parâmetros mostrados nas três primeiras camadas dos lisímetros de 0,90 m (Tabela 2) foram utilizados para os lisímetros de 0,45 m, diferenciando apenas a terceira camada, que variou de 35 a 45 cm de profundidade.

Como os valores de alguns parâmetros da quinta camada dos lisímetros de 0,90 e 1,80 m diferiram em virtude da variação na profundidade desta camada (75 a 90 cm nos lisímetros de 0,90 m e 75 a 115 cm nos de 1,80 m), os parâmetros dos lisímetros de 1,80 m foram expostos à parte (Tabela 3).

TABELA 3. Parâmetros calibrados do solo e dos pesticidas usados como dados de entrada no simulador MACRO, para o Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d) na profundidade de 1,80 m.

| Parâmetros | Camadas (cm) | | | | | | |
|--|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0-18 | 18-35 | 35-55 | 55-75 | 75-115 | 115-160 | 160-180 |
| θ_i (%) ¹ | 25 | 25 | 25 | 30 | 35 | 40 | 40 |
| θ_s (%) | 59,90 | 63,70 | 63,70 | 58,80 | 62,50 | 61,20 | 61,20 |
| θ_b (%) | 37,30 | 38,81 | 38,81 | 42,75 | 44,39 | 42,66 | 42,66 |
| θ_r (%) | 13 | 15 | 15 | 17 | 16 | 16 | 16 |
| γ (g cm ⁻³) | 1,00 | 0,89 | 0,89 | 1,03 | 0,93 | 0,96 | 0,96 |
| ψ_b (cm) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| n_{vg} (-) | 1,642 | 2,179 | 2,179 | 1,725 | 2,058 | 1,614 | 1,614 |
| K_s (mm h ⁻¹) | 13 | 2 | 2 | 60 | 60 | 25 | 25 |
| K_b (mm h ⁻¹) | 5 | 0,04 | 0,04 | 30 | 30 | 10 | 10 |
| d (mm) | 7 | 7 | 7 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| α_{vg} (cm ⁻¹) | 0,0178 | 0,0091 | 0,0091 | 0,0105 | 0,0086 | 0,0126 | 0,0126 |
| K_f (cm ³ g ⁻¹) | 0,44 | 0,4 | 0,35 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| μ (d ⁻¹) | 0,00693 | 0,00577 | 0,00577 | 0,00433 | 0,00433 | 0,00433 | 0,00433 |
| $1/n$ (-) | 0,86 | 0,86 | 0,86 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| z_d (mm) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

¹ Percentagem em volume.

A diferença entre os parâmetros θ_s e θ_b representa a macroporosidade existente nos solos. Essa diferença revelou-se maior no PVA_d do que no LV_{wf} (Tabelas 1 e 3), indicando uma maior ocorrência de macroporos no solo PVA_d e, conseqüentemente, um transporte preferencial potencialmente expressivo do composto nesse solo, algo que foi efetivamente observado, conforme discutido no Capítulo 3. Esta análise mostra outra utilidade do emprego de simuladores, que é o auxílio na compreensão dos processos envolvidos e na interpretação dos resultados obtidos experimentalmente.

A condutividade hidráulica saturada dos solos (K_s) foi determinada no campo, nos mesmos locais em que os solos dos lisímetros foram coletados para a implantação do sistema, devido à impossibilidade de ser medida diretamente

nos lisímetros. As profundidades e os métodos utilizados para a determinação de K_s foram descritos no Capítulo 3.

As curvas de retenção da água nos solos estudados foram determinadas a partir de amostras deformadas de solo retiradas dos lisímetros de 1,80 m de profundidade, coletadas a cada 25 cm. Para esta coleta, foi aberta uma trincheira na lateral externa dos lisímetros, perfurando-se a parede dos mesmos nessas profundidades, por onde as amostras de solo foram coletadas com o auxílio de um trado de 50 cm de comprimento. Os espaços deixados no solo foram preenchidos com sensores de tensão da água no solo, com o mesmo diâmetro do trado utilizado. Tais sensores foram colocados nos lisímetros no final do experimento, para estudos futuros sobre a tensão da água nos solos e, portanto, os dados gerados pelos mesmos não foram utilizados no presente estudo. Os furos nas paredes dos lisímetros foram vedados com massa plástica, não comprometendo a estrutura dos lisímetros. Os dados observados das curvas de retenção da água no solo foram ajustados ao modelo de van Genuchten por meio do programa RETC (Genuchten et al., 1991) (Figuras 2 a 5). As curvas características tiveram um bom ajuste, o que pode ser comprovado pelos coeficientes de determinação (R^2), cujos valores variaram de 0,91 a 0,99.

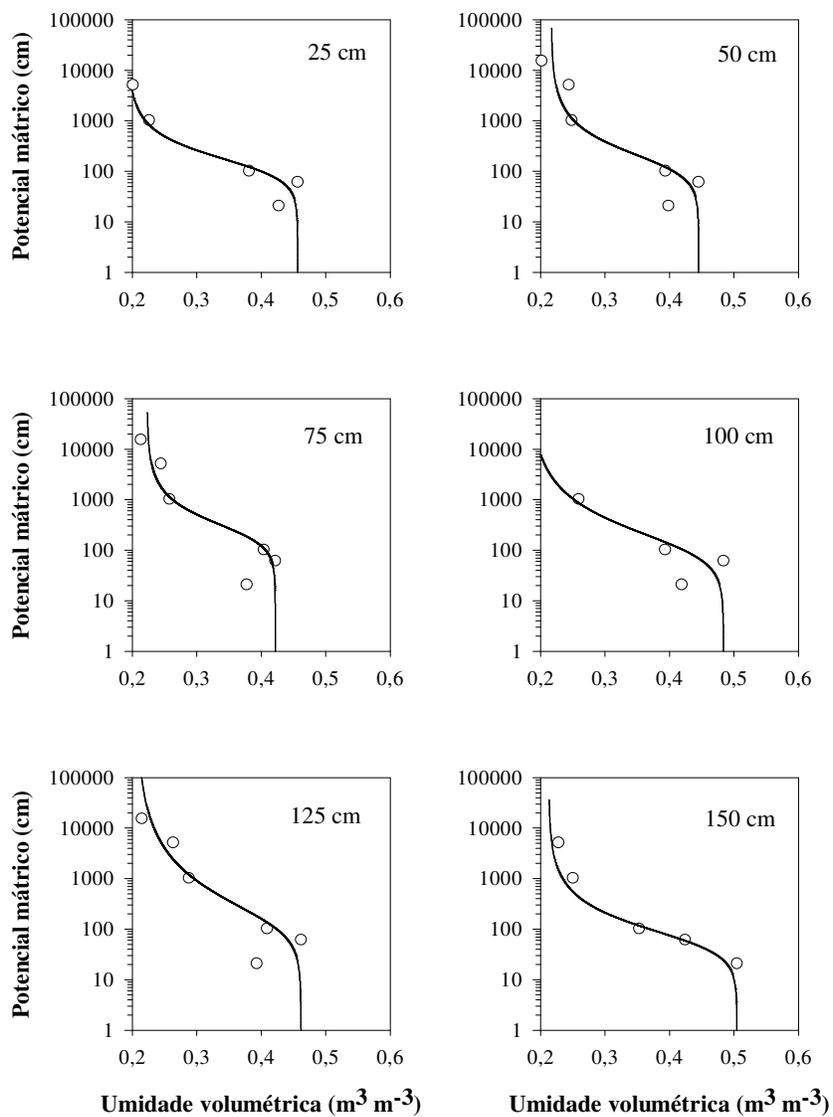


FIGURA 2. Curvas de retenção da água no solo LV_{wf} , em amostras coletadas no lisímetro 67 em diferentes profundidades, ajustadas ao modelo de van Genuchten.

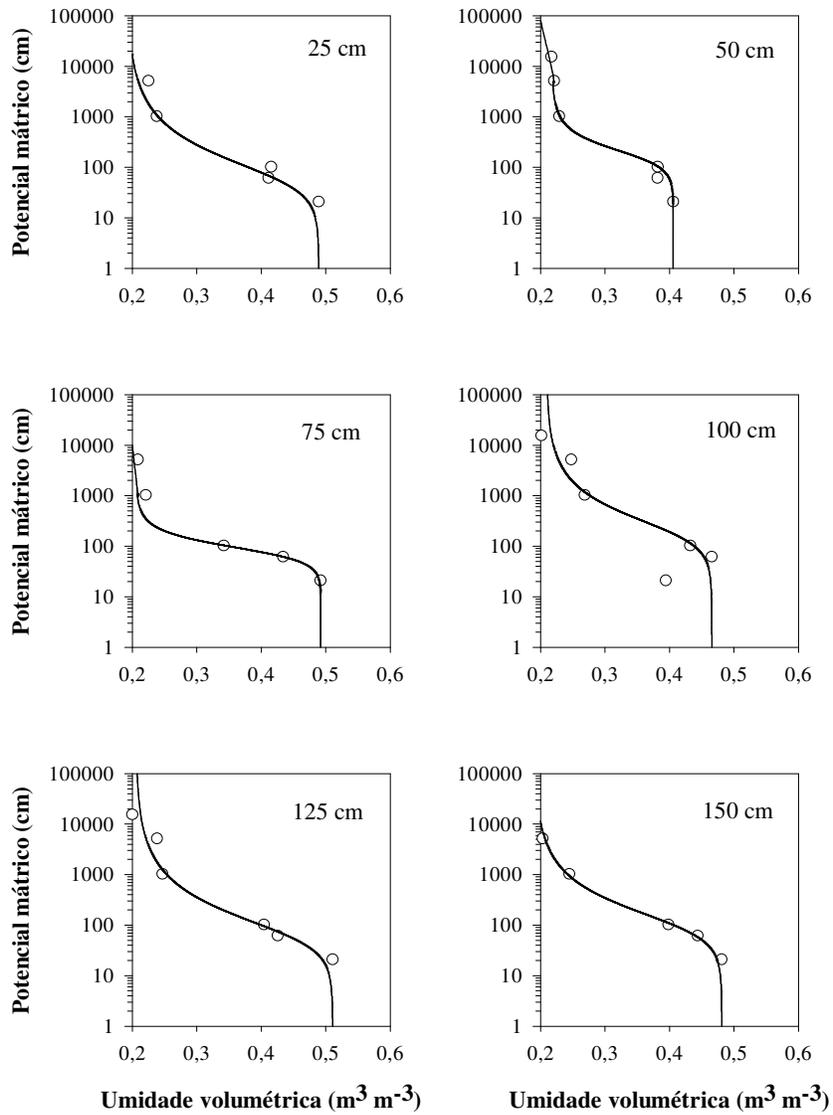


FIGURA 3. Curvas de retenção da água no solo LV_{wf} , em amostras coletadas no lisímetro 70 em diferentes profundidades, ajustadas ao modelo de van Genuchten.

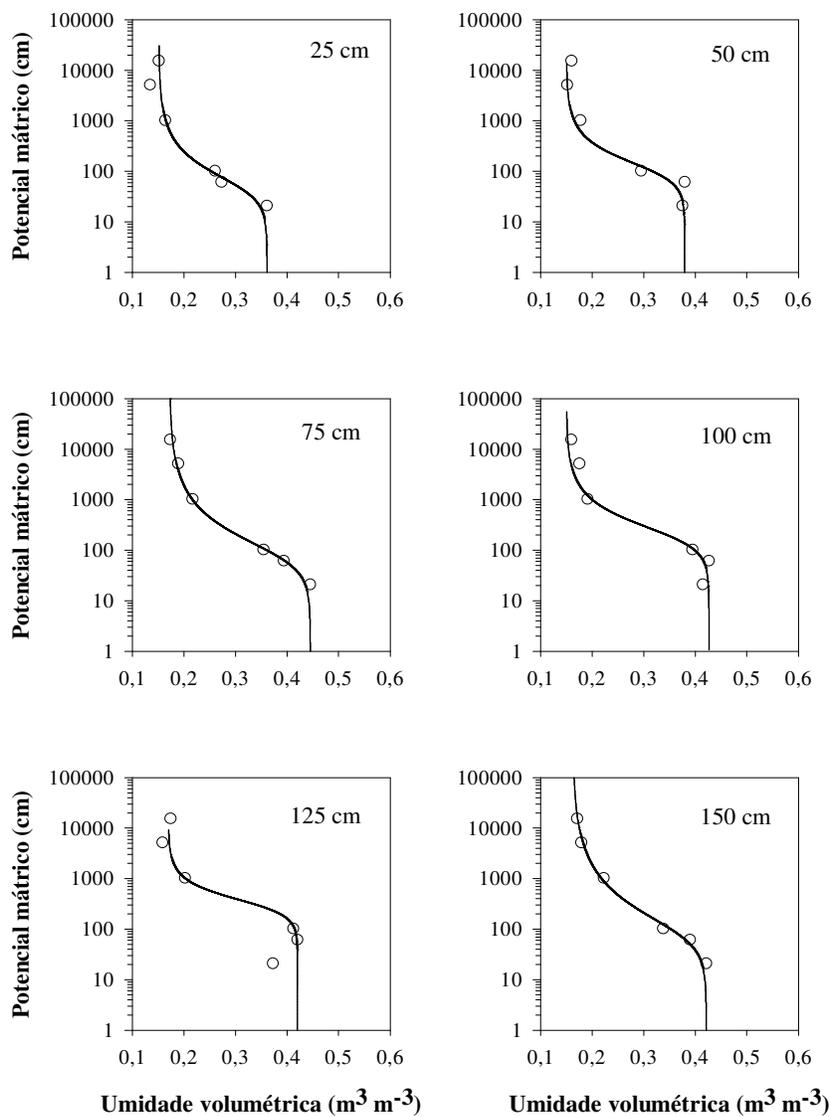


FIGURA 4. Curvas de retenção da água no solo PVA_d, em amostras coletadas no lisímetro 69 em diferentes profundidades, ajustadas ao modelo de van Genuchten.

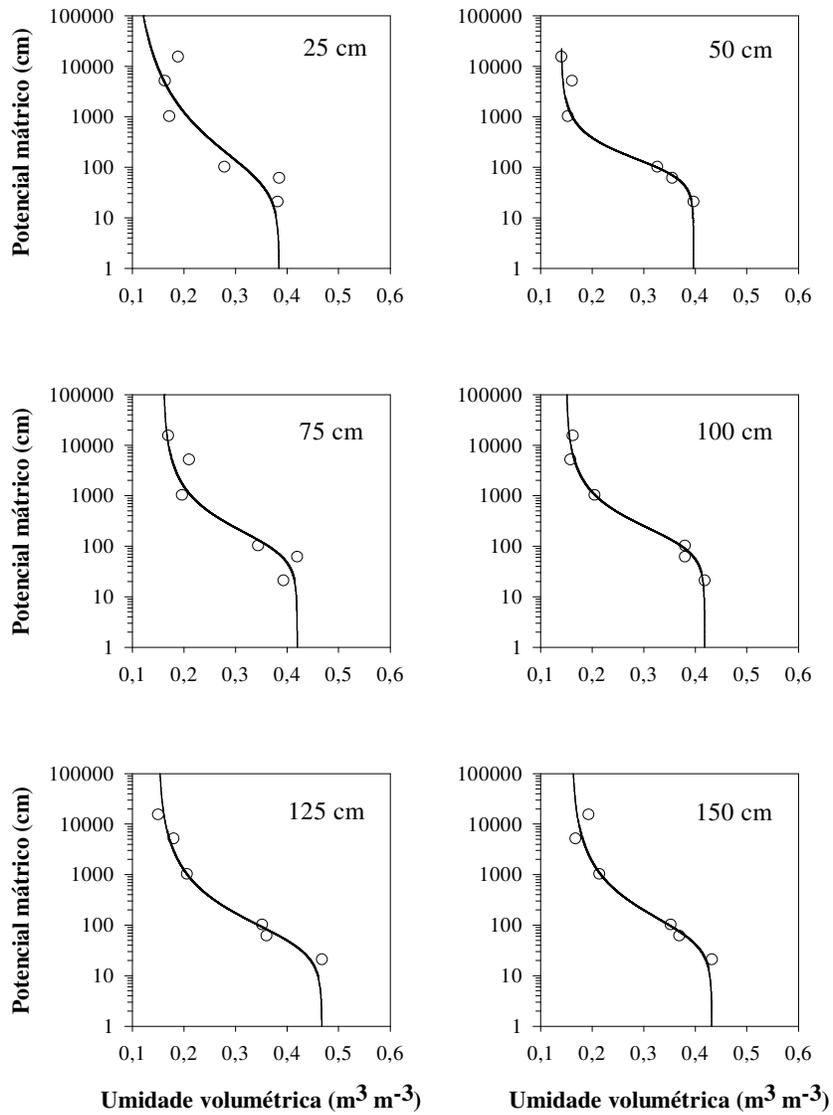


FIGURA 5. Curvas de retenção da água no solo PVA_d, em amostras coletadas no lisímetro 72 em diferentes profundidades, ajustadas ao modelo de van Genuchten.

O programa RETC também foi utilizado para a estimativa dos parâmetros de van Genuchten (Tabela 4) e da condutividade hidráulica não saturada dos solos (K_b) (Genuchten, 1980).

TABELA 4. Parâmetros do modelo de van Genuchten para as curvas de retenção nas diferentes profundidades das amostras dos solos LV_{wf} e PVA_d coletadas nos lisímetros (médias de duas repetições).

| Solo | Prof. (cm) | θ_s ($cm^3 cm^{-3}$) | θ_r ($cm^3 cm^{-3}$) | α (cm^{-1}) | n (-) | K_s ($mm h^{-1}$) |
|-----------|---------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------|----------|--------------------------|
| LV_{wf} | 25 | 0,47 | 0,19 | 0,012 | 1,902 | 17,92 |
| | 50 | 0,43 | 0,22 | 0,006 | 2,288 | 217,92 |
| | 75 | 0,46 | 0,21 | 0,008 | 2,595 | 217,92 |
| | 100 | 0,47 | 0,20 | 0,007 | 1,750 | 97,08 |
| | 125 | 0,49 | 0,21 | 0,011 | 1,603 | 97,08 |
| | 150 | 0,49 | 0,20 | 0,013 | 1,845 | 148,33 |
| PVA_d | 25 | 0,37 | 0,13 | 0,018 | 1,642 | 30,83 |
| | 50 | 0,39 | 0,15 | 0,009 | 2,179 | 0,05 |
| | 75 | 0,43 | 0,17 | 0,011 | 1,725 | 60,00 |
| | 100 | 0,42 | 0,15 | 0,006 | 1,930 | 60,00 |
| | 125 | 0,44 | 0,16 | 0,011 | 2,185 | 25,00 |
| | 150 | 0,43 | 0,16 | 0,013 | 1,614 | 25,00 |

A umidade volumétrica saturada (θ_s) foi considerada igual à porosidade total (ϕ), em que ϕ foi calculado a partir da densidade aparente (γ) usando uma densidade das partículas do solo (d_a) igual a $2,65 g cm^{-3}$ (Koorevaar et al., 1983). Os valores da densidade aparente dos solos, nas diferentes profundidades, foram determinados utilizando material remanescente das amostras retiradas dos lisímetros de 1,80 m, para determinação das curvas de retenção da água nos solos. Os valores obtidos foram um pouco menores do que os relatados para amostras indeformadas dos mesmos, quais foram em torno de $1,1 g cm^{-3}$

(Ferreira et al., 2002), porém, os valores obtidos foram aqueles utilizados. O potencial mátrico limite da água no solo entre macro e microporos (ψ_b) foi definido em 20 cm para todas as camadas nos dois solos estudados. As condutividades hidráulicas referentes ao ψ_b representam a condutividade da matriz do solo, ou seja, a condutividade hidráulica saturada dos microporos (K_b) (Tabelas 1, 2 e 3). Os valores de distância efetiva de difusão (d) foram inicialmente assumidos como sendo a metade dos valores do diâmetro médio geométrico dos agregados dos solos estudados, os quais foram relatados por Ferreira et al. (2002). No entanto, os valores de “ d ” utilizados para o PVA_d foram cerca de três vezes maiores do que os valores inicialmente utilizados, em função de um melhor ajuste das simulações. O índice de distribuição do tamanho dos macroporos (n^*), também relacionado à tortuosidade dos macroporos, foi definido como 2, enquanto o fator de tortuosidade dos microporos (l) foi definido como 0,5 (Larsbo & Jarvis, 2003). A textura, o teor de matéria orgânica e o valor do pH nos horizontes dos solos usados neste trabalho podem ser consultados no Capítulo 3 desta tese.

O volume de água considerado durante a aplicação do thiamethoxam foi de 100 mL, nos quais estavam diluídos 140 mg do inseticida. As taxas de degradação do composto nos solos LV_{wf} e PVA_d, utilizadas nestas simulações, foram baseadas naquelas determinadas em laboratório por meio do experimento de incubação do thiamethoxam nos horizontes A e B dos mesmos solos (Capítulo 2). Essas taxas apresentam tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) correspondentes, os quais foram convertidos para as condições de referência do MACRO utilizando a função do conteúdo de água do solo (equação 11), embora tenha sido necessário alterar esses parâmetros durante a calibração. O tempo de meia-vida utilizado no LV_{wf} foi de 80 dias na primeira camada, 100 dias na segunda e 120 dias nas outras camadas, enquanto, no PVA_d, foi utilizado um tempo de meia-vida de 100 dias na primeira camada, 120 dias na segunda e terceira

camadas e 160 dias nas demais. Foi assumido que a taxa de degradação do thiamethoxam no solo foi a mesma nas duas fases (sólida e líquida) e nos dois domínios de fluxo (macro e microporos). As constantes K_f e os expoentes $1/n$ (equação 9) usados nas simulações foram extraídos do experimento de sorção do thiamethoxam em amostras destes mesmos solos nos horizontes A e B em laboratório (Capítulo 2). Durante a calibração, o K_f do thiamethoxam nos solos teve que ser reduzido em algumas camadas para um melhor ajuste, sendo que este parâmetro foi paulatinamente reduzido em profundidade, devido ao menor teor de matéria orgânica no subsolo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas simulações para quatro variáveis diferentes, duas delas relacionadas à percolação da água e outras duas ao transporte do produto. Foram elas: fluxo da água, água acumulada, taxa de lixiviação e massa acumulada do produto. As simulações estão apresentadas juntamente com os resultados observados de cada variável nas classes de solo Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d), para as três profundidades dos lisímetros.

4.1 Percolação da água

O momento em que o simulador previu o primeiro fluxo de água foi praticamente simultâneo com os valores observados para os lisímetros de 0,45 m, ocorrendo um pequeno atraso de quatro dias na simulação da saída da água para os lisímetros de 0,90 e 1,80 m do solo PVA_d (Figuras 6, 7 e 8).

Houve pouca diferença na magnitude dos valores observados e simulados em ambos os solos, sendo que houve uma coincidência satisfatória entre os momentos dos maiores fluxos de água nas três profundidades. Porém, o fluxo de água simulado no início do primeiro período chuvoso ficou abaixo dos valores observados nos lisímetros de 0,90 m do PVA_d e de 1,80 m do LV_{wf}, enquanto nos lisímetros de 1,80 m de profundidade do PVA_d, o simulador subestimou o fluxo de água nas duas estações chuvosas.

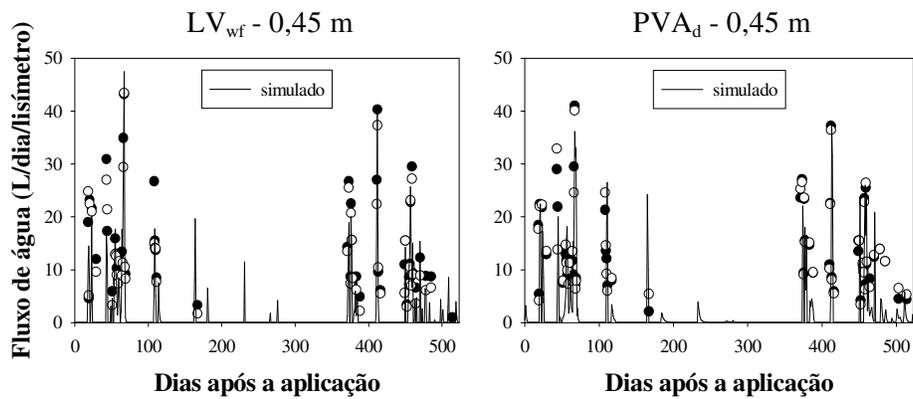


FIGURA 6. Fluxos de água, observados (duas repetições) e simulados, nos lisímetros de 0,45 m de profundidade nos solos LV_{wf} e PVA_d.

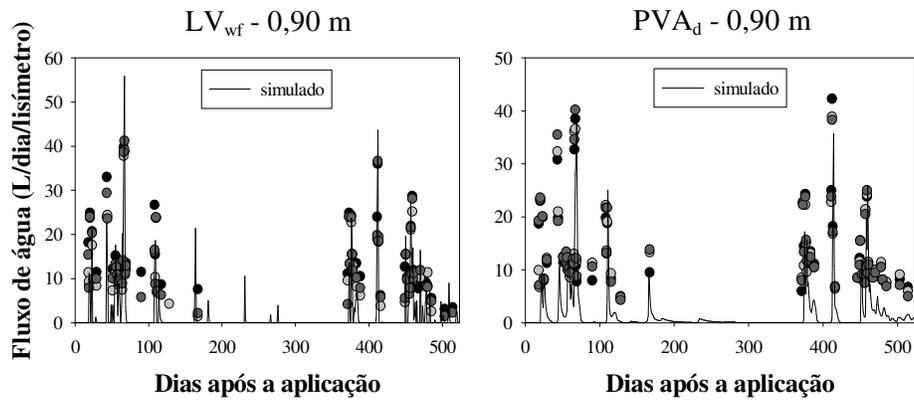


FIGURA 7. Fluxos de água, observados (três repetições) e simulados, nos lisímetros de 0,90 m de profundidade nos solos LV_{wf} e PVA_d (gráficos com escalas diferentes no eixo Y).

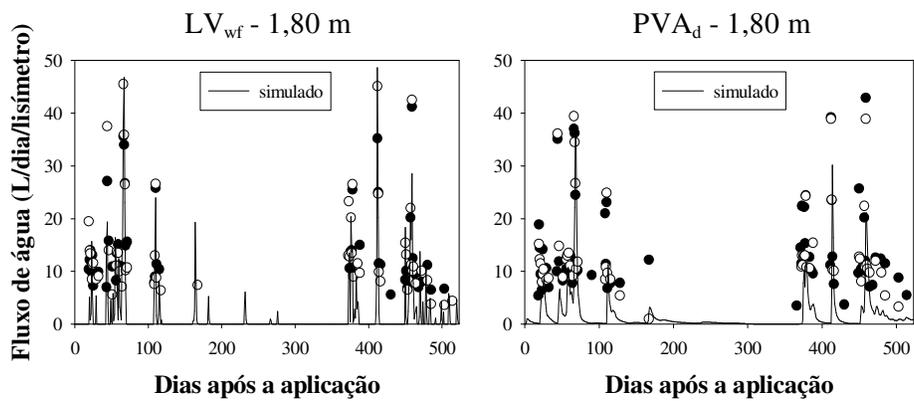


FIGURA 8. Fluxos de água, observados (duas repetições) e simulados, nos lisímetros de 1,80 m de profundidade nos solos LV_{wf} e PVA_d.

Nos períodos de intensa precipitação, o simulador conseguiu representar bem o fluxo da água nas duas classes de solo, chegando muito próximo aos

valores dos maiores fluxos observados, exceto para o maior fluxo de água na primeira estação chuvosa do LV_{wf} na profundidade de 0,90 m, que ficou superestimado, e para o maior fluxo do segundo período chuvoso nos lisímetros de 1,80 m de profundidade do PVA_d, para os quais o MACRO subestimou os maiores fluxos de água (Tabela 5).

Em todas as profundidades do solo LV_{wf} e nos lisímetros de 0,45 m do PVA_d, entre 150 e 250 dias após a aplicação do produto, correspondentes ao período seco do ano, foram simulados fluxos de água superestimados em relação aos observados, além de fluxos em épocas que não houve percolação de água. Além disso, na profundidade de 1,80 m do PVA_d, durante grande parte do período seco foi simulado um pequeno fluxo diário de água. Para a redução ou eliminação desses picos seria necessário calibrar a condutividade hidráulica do solo, reduzindo K_s ou aumentando K_b, mas isto causaria uma diminuição na magnitude dos outros picos de fluxo da água, portanto optou-se por não fazer essa calibração.

TABELA 5. Valores observados médios e simulados do fluxo de água dos maiores picos nas duas estações chuvosas, nas diferentes profundidades dos solos Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d).

| Solo | Profundidade (m) | Fluxo de água (L dia ⁻¹ lisímetro ⁻¹) | | | |
|------------------|---------------------|--|----------|----------------------|----------|
| | | 1º ano | | 2º ano | |
| | | Observado (média) | Simulado | Observado (média) | Simulado |
| LV _{wf} | 0,45 | 43,3 | 47,5 | 38,8 | 39,6 |
| | 0,90 | 39,7 | 55,9 | 36,3 | 43,6 |
| | 1,80 | 40,5 | 46,7 | 40,2 | 48,6 |
| PVA _d | 0,45 | 40,5 | 36,1 | 36,8 | 37,2 |
| | 0,90 | 38,4 | 37,6 | 39,8 | 35,7 |
| | 1,80 | 38,2 | 36,9 | 40,9 | 21,1 |

* valores destacados apresentaram maior discrepância.

As simulações da água acumulada representaram bem o que foi observado nos lisímetros para esta variável (Figuras 9, 10 e 11).

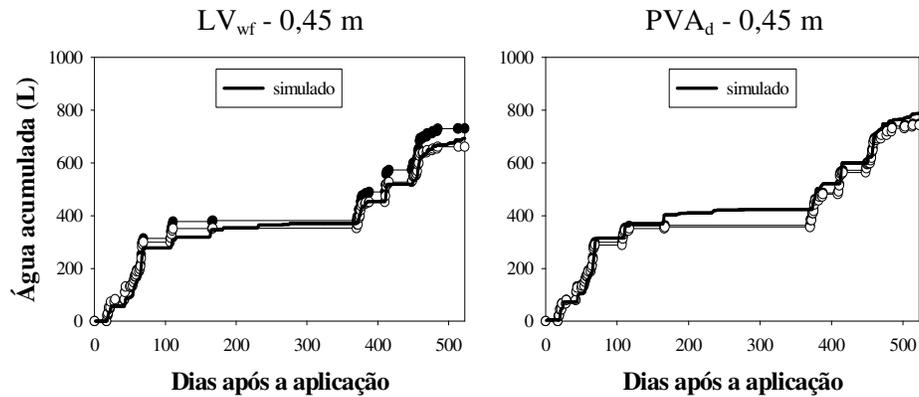


FIGURA 9. Volumes acumulados de água, observados (duas repetições) e simulados, nos lisímetros de 0,45 m de profundidade nos solos LV_{wf} e PVA_d.

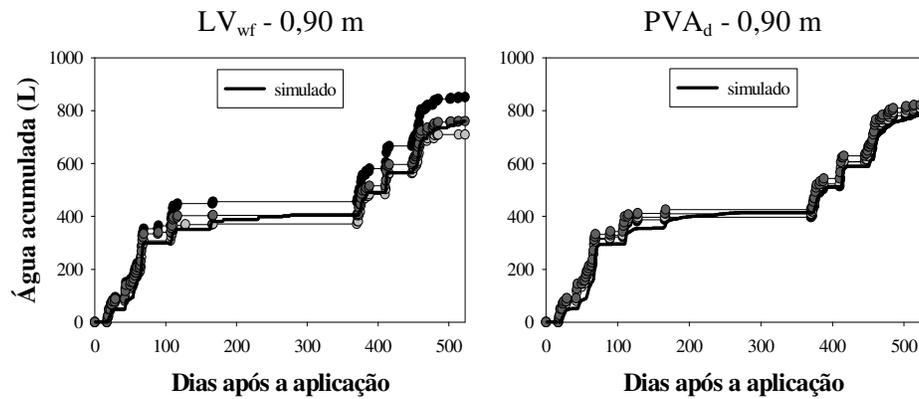


FIGURA 10. Volumes acumulados de água, observados (três repetições) e simulados, nos lisímetros de 0,90 m de profundidade nos solos LV_{wf} e PVA_d.

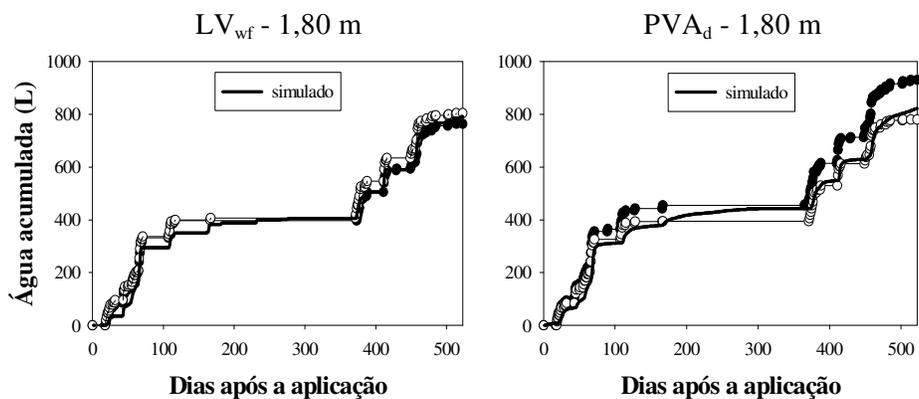


FIGURA 11. Volumes acumulados de água, observados (duas repetições) e simulados, nos lisímetros de 1,80 m de profundidade nos solos LV_{wf} e PVA_d .

A simulação da água acumulada ficou coerente com os valores observados dessa variável, sendo que os valores totais observados variaram de 661,1 a 850,7 L no LV_{wf} e de 743,1 a 930,4 no PVA_d , enquanto os valores totais simulados ficaram entre 692,3 e 792,0 L no LV_{wf} e entre 785,0 e 822,0 no PVA_d .

Na maioria das situações a simulação da água acumulada ajustou-se muito bem ao padrão observado nos lisímetros, sendo que os maiores desajustes ocorreram nas profundidades de 0,45 e 1,80 m do solo PVA_d . Na profundidade de 0,45 m, o simulador superestimou os valores de água acumulada após o primeiro ano, provavelmente pelos valores de condutividade hidráulica saturada (K_s) usados na segunda e terceira camadas, que durante a calibração precisaram ser elevados de 0,05 para 2,0 $mm\ h^{-1}$ a fim de gerar um melhor ajuste do fluxo da água em todas as profundidades, pois os picos simulados dessa variável haviam ficado subestimados e limitados ao patamar de 20 $L\ dia^{-1}$, considerando o valor determinado de K_s igual a 0,05 $mm\ h^{-1}$. Na primeira camada dos solos, a redução de K_s foi de 60,94% no LV_{wf} e de 57,83% no PVA_d , enquanto a redução

de K_b foi de 36,17% no LV_{wf} e de 27,54% no PVA_d . Nos lisímetros de 1,80 m desse mesmo solo, o MACRO simulou um lento aumento da água acumulada durante o período seco, que foi reflexo do pequeno fluxo de água, porém contínuo, durante esse mesmo período, conforme mostrado na Figura 8. Esse fluxo contínuo pode ter sido causado pelos baixos valores de K_b (condutividade hidráulica saturada dos microporos) utilizados na segunda e terceira camadas ($K_b = 0,04 \text{ mm h}^{-1}$). Foi verificado que um aumento de cinco vezes nos valores utilizados de K_b diminuiria bastante esse fluxo contínuo da água no período seco, melhorando sensivelmente a simulação da variável água acumulada na profundidade de 1,80 m (Figura 11). Entretanto, essa calibração prejudicou consideravelmente as simulações de todas as outras variáveis, subestimando o fluxo da água e superestimando a taxa de lixiviação e a massa acumulada do produto; por isso optou-se pela manutenção dos valores originais de K_b .

Em um estudo de análise da sensibilidade do simulador MACRO usando dois pesticidas hipotéticos com características contrastantes em dois solos diferentes, Dubus & Brown (2002) constataram que o parâmetro que mais influenciou a predição da percolação de água foi o θ_b , um parâmetro específico desse simulador, sendo que os parâmetros ψ_b , θ_b e K_b determinaram parcialmente a extensão do fluxo preferencial. No presente trabalho, estes parâmetros foram estimados a partir das curvas de retenção da água nos solos, sendo que o valor de ψ_b foi o mesmo para ambos os solos e o parâmetro K_b foi o que apresentou a maior diferença entre o LV_{wf} e o PVA_d .

A condutividade hidráulica do solo é um parâmetro de difícil determinação e uma crítica que pode ser feita a este trabalho foi quanto à sua determinação. Além de este parâmetro variar consideravelmente, mesmo em medições subseqüentes em pontos adjacentes, foi determinado no campo e não nos lisímetros, por métodos diferentes (Capítulo 3), por meio de poucas repetições, e não foi levada em consideração a sua variabilidade espacial e

temporal. Apesar disso, as simulações não foram comprometidas e uma calibração relativamente pequena demonstrou que os seus valores estavam de acordo com as condições reais dos lisímetros.

Hillel et al. (1972) salientam que a diferença mais importante entre os escoamentos em meio saturado e não saturado está na condutividade hidráulica. Tanto para meios porosos saturados como para os não saturados, a maior dificuldade na quantificação do fluxo da água reside na determinação da condutividade hidráulica (Pauletto et al., 1988). A condutividade hidráulica envolve o conhecimento da permeabilidade intrínseca, relacionada ao volume total e à distribuição do tamanho de poros, além da tortuosidade e das características do fluído, como densidade e viscosidade (Cintra, 1997).

Outra dificuldade na determinação da condutividade hidráulica é que esta apresenta uma grande variabilidade espacial e temporal. Warrick & Nielsen (1980) sintetizaram os principais resultados obtidos na quantificação da variabilidade espacial de atributos físicos do solo. Pode-se concluir desses resultados que alguns atributos, determinados de forma direta, como a densidade do solo, umidade de saturação e granulometria, apresentam uma variabilidade muito menor em relação aos atributos que são obtidos de uma forma menos direta, como a condutividade hidráulica do solo, o coeficiente de difusão da água e a condutividade elétrica, entre outros. Os autores, quando compararam o coeficiente de variação (CV) de diferentes parâmetros do solo, encontraram, para a condutividade hidráulica do solo saturado, valores entre 100 e 200%, e para a condutividade hidráulica de solo não saturado, valores entre 280 e 420%.

Reichardt et al. (1990) e Bacchi & Reichardt (1992) mostram essas dificuldades, indicando a necessidade de um grande número de pontos de amostragem para a estimativa de médias, mostrando a dificuldade prática de utilização dessas médias e indicando a necessidade de estudos que envolvam a

variabilidade temporal de atributos físicos do solo, principalmente da condutividade hidráulica e da curva de retenção da água no solo.

Na literatura nota-se a escassez de trabalhos sobre variabilidade temporal dessas propriedades. Um dos poucos é o de Vachaud et al. (1985), em que é analisada a estabilidade temporal da variabilidade espacial de medidas de umidade do solo. Um outro trabalho é o de Kachanosky & de Jong (1988), que discute a variabilidade temporal de medidas de armazenamento da água no solo.

Bacchi et al. (1989) compararam quatro métodos diferentes para a avaliação da condutividade hidráulica dos solos e os resultados obtidos mostraram uma superioridade dos métodos propostos por Hillel et al. (1972) e Libardi et al. (1980), os quais apresentaram uma maior coerência com a base teórica dos meios similares, enquanto o método desenvolvido por Genuchten (1980) subestimou o valor da condutividade hidráulica, principalmente nas umidades próximas à saturação, e o método proposto por Pauletto et al. (1988) superestimou a condutividade hidráulica para todos os valores de umidade. Uma das possíveis causas das discrepâncias de resultados entre o método de Genuchten (1980) e os outros métodos, segundo Vauclin et al. (1982), é a questionável universalidade do valor 0,5 para o fator “ I ” do modelo de Mualem (1976), utilizado no método de Genuchten (1980). Apesar disso, o modelo de Mualem (1976) é o utilizado pelo simulador MACRO para a avaliação da condutividade hidráulica dos solos, tendo obtido resultados satisfatórios, embora a sua substituição por outro método mais adequado possa gerar algum avanço.

4.2 Lixiviação do thiamethoxam

O MACRO simulou a primeira detecção do composto no eluado com atraso em relação ao que foi realmente verificado na maioria das situações referentes à taxa de lixiviação do thiamethoxam (Figuras 12, 13 e 14), exceto para as profundidades de 0,45 m do PVA_d e de 1,80 m para o LV_{wf}. Apesar do

atraso mais pronunciado da lixiviação do produto na profundidade de 0,90 m do solo LV_{wf} e de 1,80 m do PVA_d, esta defasagem não é comprometedora, pois a quantidade lixiviada observada foi muito pequena, conforme mostrado nas referidas figuras, as quais contêm escalas diferentes para melhor visualização dos resultados.

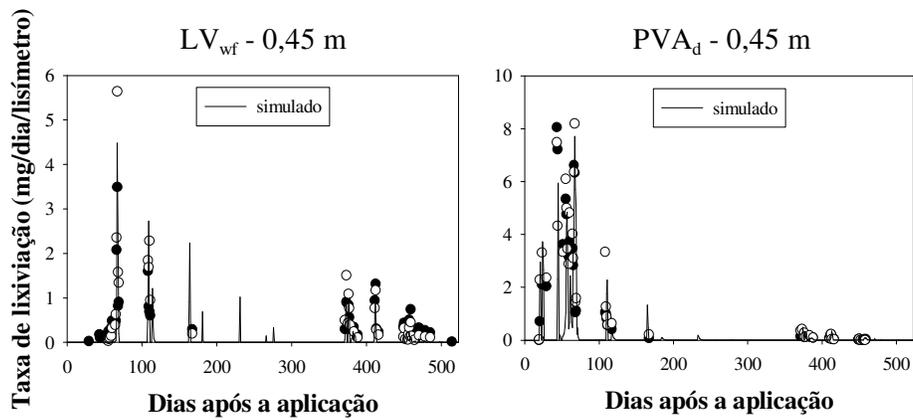


FIGURA 12. Lixiviação observada (duas repetições) e simulada do thiamethoxam nos lisímetros de 0,45 m de profundidade nos solos LV_{wf} e PVA_d (gráficos com escalas diferentes no eixo Y).

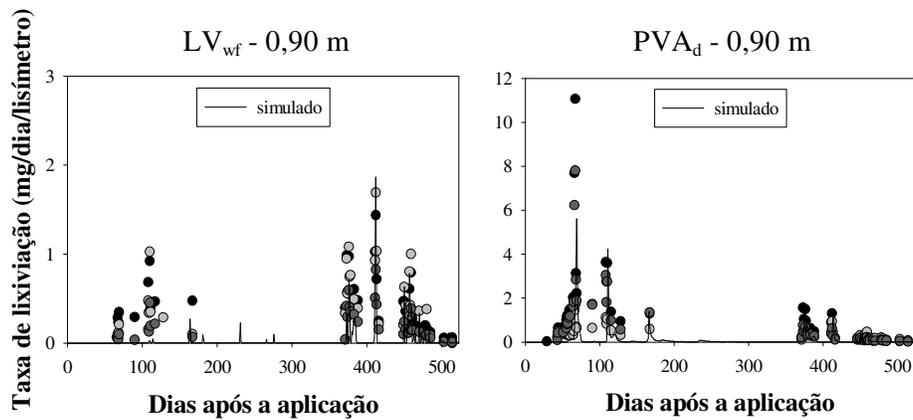


FIGURA 13. Lixiviação observada (três repetições) e simulada do thiamethoxam nos lisímetros de 0,90 m de profundidade nos solos LV_{wf} e PVA_d (gráficos com escalas diferentes no eixo Y).

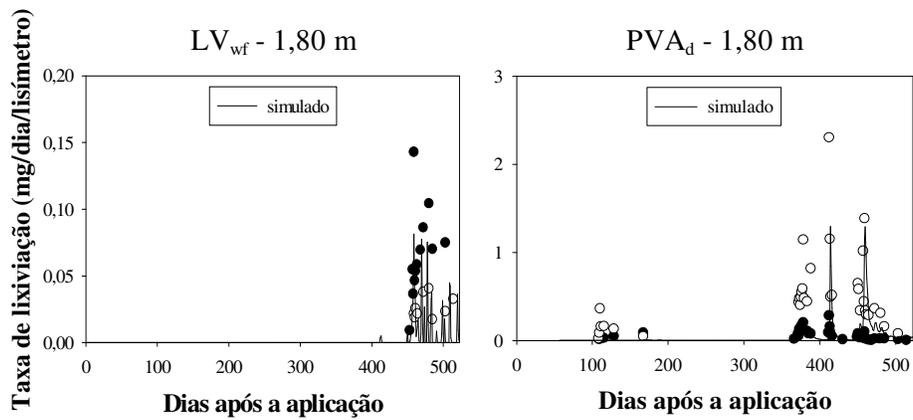


FIGURA 14. Lixiviação observada (duas repetições) e simulada do thiamethoxam nos lisímetros de 1,80 m de profundidade nos solos LV_{wf} e PVA_d (gráficos com escalas diferentes no eixo Y).

Considerando os momentos de aparecimento do thiamethoxam no eluado e a magnitude dos picos, a simulação da taxa de lixiviação revelou-se satisfatória nos lisímetros de 0,45 m de ambos os solos (Figura 12), inclusive com uma simulação adequada das maiores taxas de lixiviação do produto, durante o período de intensa precipitação (Tabela 6). No solo LV_{wf} e somente na profundidade de 0,45 m, o MACRO simulou uma lixiviação superestimada do thiamethoxam no período entre 150 e 250 dias (período seco), como consequência da percolação de água simulada também neste intervalo de tempo (Figura 6).

TABELA 6. Valores observados e simulados da taxa de lixiviação do produto nos maiores picos nas diferentes profundidades dos solos Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d).

| Solo | Profundidade (m) | Taxa de lixiviação do produto (mg dia ⁻¹ lisímetro ⁻¹) | | | Simulado |
|------------------|------------------|---|--------------------------|--------------------------|----------|
| | | Observado | | | |
| | | 1 ^a repetição | 2 ^a repetição | 3 ^a repetição | |
| LV _{wf} | 0,45 | 3,49 | 5,64 | - | 4,48 |
| | 0,90 | 1,43 | 1,69 | 0,82 | 1,86 |
| | 1,80 | 0,14 | 0,02 | - | 0,08 |
| PVA _d | 0,45 | 6,33 | 8,19 | - | 7,71 |
| | 0,90 | 11,05 | 1,70 | 7,80 | 5,61 |
| | 1,80 | 0,29 | 2,30 | - | 1,29 |

Na profundidade de 0,90 m, a simulação da taxa de lixiviação do thiamethoxam nos dois solos ficou subestimada em relação aos valores observados no primeiro período de chuvas, embora na segunda estação chuvosa a simulação tenha representado bem o momento e a magnitude das taxas de lixiviação observadas (Figura 13). As maiores taxas de lixiviação observadas, ocorridas no segundo período chuvoso no solo LV_{wf} e no primeiro no caso do PVA_d, foram relativamente bem reproduzidas pelo simulador, sendo que os

valores das maiores taxas simuladas nos dois solos ficaram próximos à média das maiores taxas de lixiviação observadas (Tabela 6).

Já nos lisímetros de 1,80 m de profundidade, nos quais ocorreram grandes diferenças entre as repetições dos dois solos, a magnitude da taxa de lixiviação simulada no segundo período chuvoso ficou em uma posição intermediária em relação aos valores observados nas duas repetições, embora mais próxima da repetição que apresentou a maior lixiviação (Figura 14).

O desempenho do MACRO na simulação da variável massa acumulada do thiamethoxam foi bastante satisfatório nos dois solos e profundidades consideradas (Figuras 15, 16 e 17), considerando que nesta variável os erros vão se acumulando ao longo do tempo, sendo que a massa acumulada simulada permaneceu bem próxima dos resultados observados durante todo o período experimental. Importante mencionar que os gráficos foram feitos em escalas diferentes para possibilitar a visualização das linhas das simulações.

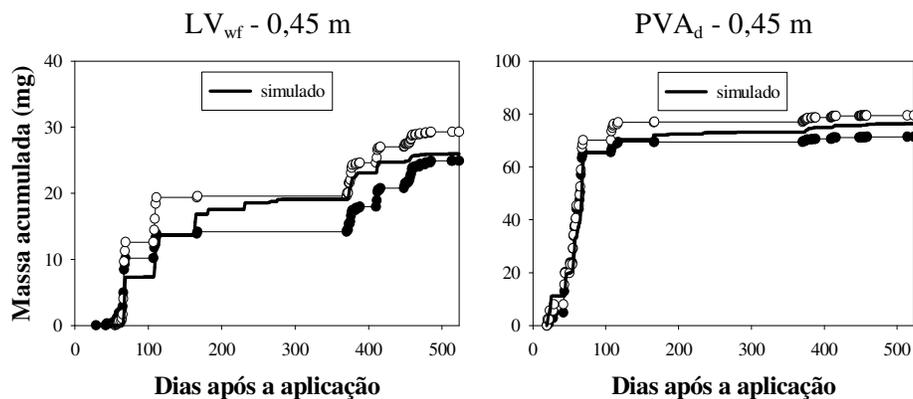


FIGURA 15. Massas acumuladas do thiamethoxam, observadas (duas repetições) e simuladas, lixiviadas nos lisímetros de 0,45 m de profundidade nos solos LV_{wf} e PVA_d (gráficos com escalas diferentes no eixo Y).

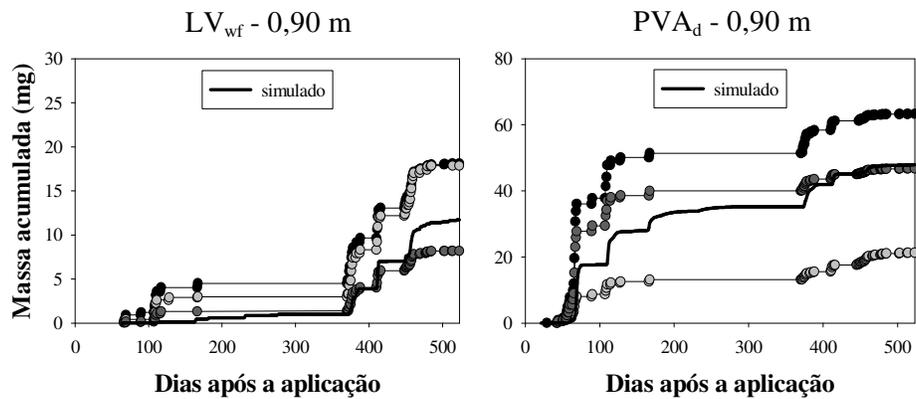


FIGURA 16. Massas acumuladas do thiamethoxam, observadas (três repetições) e simuladas, lixiviadas nos lisímetros de 0,90 m de profundidade nos solos LV_{wf} e PVA_d (gráficos com escalas diferentes no eixo Y).

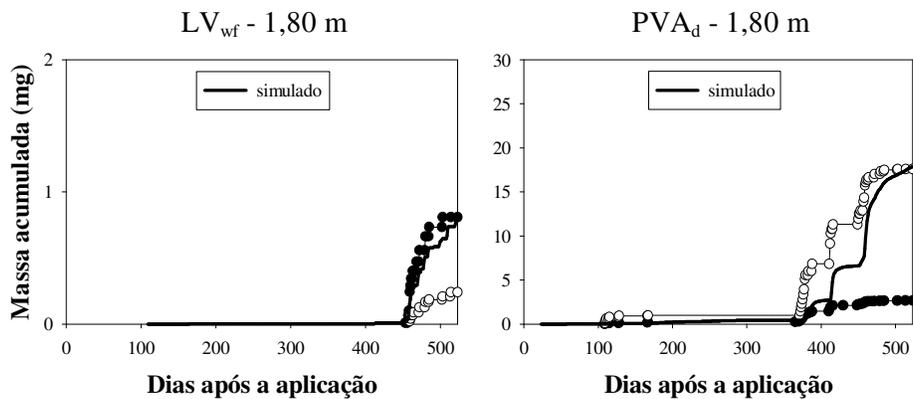


FIGURA 17. Massas acumuladas do thiamethoxam, observadas (duas repetições) e simuladas, lixiviadas nos lisímetros de 1,80 m de profundidade nos solos LV_{wf} e PVA_d (gráficos com escalas diferentes no eixo Y).

Apesar das discrepâncias ocorridas na lixiviação entre os lisímetros de 0,90 m de profundidade e entre os lisímetros de 1,80 m do solo PVA_d, a simulação da massa acumulada do composto ficou próxima à média das repetições, incluindo os valores totais de massa acumulada (Tabela 7).

TABELA 7. Valores observados e simulados da massa acumulada total do thiamethoxam, em porcentagem da quantidade aplicada, nas diferentes profundidades dos solos Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d).

| Solo | Profundidade (m) | % lixiviada do total aplicado | | | Simulado |
|------------------|---------------------|-------------------------------|--------------|--------------|----------|
| | | Observado | | | |
| | | 1ª repetição | 2ª repetição | 3ª repetição | |
| LV _{wf} | 0,45 | 17,79 | 20,92 | - | 18,57 |
| | 0,90 | 12,93 | 12,75 | 5,85 | 8,36 |
| | 1,80 | 0,58 | 0,17 | - | 0,56 |
| PVA _d | 0,45 | 50,97 | 56,72 | - | 54,53 |
| | 0,90 | 45,20 | 15,19 | 33,39 | 34,19 |
| | 1,80 | 1,91 | 12,55 | - | 12,74 |

A razoável concordância entre a lixiviação observada e simulada do thiamethoxam em ambos os solos indica que os valores utilizados para os parâmetros requeridos pelo simulador MACRO foram adequados. Embora muitos dos parâmetros tenham sido efetivamente medidos, outros foram calculados ou estimados. Dentre esses últimos tem-se a distância efetiva de difusão (d), cujo valor assumido para o PVA_d foi superior àquele para o LV_{wf}. Valores de “d” maiores para o PVA_d são coerentes com o transporte preferencial do thiamethoxam verificado nesse solo (Capítulo 3).

O parâmetro “d” consiste em uma das maiores críticas feitas ao MACRO por parte dos pesquisadores por se tratar de um parâmetro empírico que requer

experiência do usuário do simulador. O parâmetro “d” é importante porque, conforme sugere Jarvis (2000), um valor muito pequeno de “d” pode ser usado para a predição da lixiviação de pesticidas na ausência de fluxo preferencial. Um levantamento na literatura de como este parâmetro vem sendo parametrizado revela uma grande amplitude dos valores utilizados. Dubus & Brown (2002) empregaram valores de 10 a 40 mm em um estudo de análise de sensibilidade em dois solos. Jarvis (1998) demonstrou o efeito de “d” sobre o transporte preferencial variando este parâmetro de 1 a 200 mm. Larsson & Jarvis (1999) utilizaram valores variando de 100 a 300 mm em profundidade num mesmo solo argiloso bem estruturado para a avaliação do MACRO na predição da lixiviação de brometo e bentazone em escala de campo, além de testar o simulador com apenas um domínio de fluxo, ou seja, sem fluxo preferencial. Os elevados valores de “d” utilizados por esses autores, em comparação com os empregados no presente trabalho, são justificados pelo fato de os solos europeus utilizados nesses estudos apresentarem fissuras relativamente distantes umas das outras, sendo o parâmetro “d”, neste caso, assumido como a metade da distância entre as fissuras. Assim, como a característica dos macroporos dos solos usados neste trabalho são diferentes, os valores utilizados de “d” foram menores.

Para obter o ajuste mostrado, os coeficientes de sorção e as taxas de degradação também tiveram de ser calibrados, conforme explicado anteriormente. Os valores desses parâmetros determinados experimentalmente e utilizados nas simulações encontram-se nas Tabelas 8 e 9, respectivamente.

TABELA 8. Valores estabelecidos em laboratório do coeficiente de Freundlich (K_f), taxa de degradação (μ) e meia-vida ($t_{1/2}$) do thiamethoxam nos solos.

| Solo | Profundidade (cm) | K_f ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | 300 dias | | até 100 dias | |
|----------------------|-------------------|---------------------------------------|----------|-----------|--------------|-----------|
| | | | μ | $t_{1/2}$ | μ | $t_{1/2}$ |
| LV _{wf} - A | 0-20 | 1,10 | 0,0040 | 173,3 | 0,0056 | 123,8 |
| LV _{wf} - B | 80-100 | 0,68 | 0,0023 | 301,4 | 0,0048 | 144,4 |
| PVA _d - A | 0-20 | 0,54 | 0,0027 | 256,7 | 0,0048 | 144,4 |
| PVA _d - B | 50-70 | 0,11 | 0,0022 | 315,1 | 0,0030 | 231,0 |

TABELA 9. Valores utilizados nas simulações do coeficiente de Freundlich (K_f), taxa de degradação (μ) e meia-vida ($t_{1/2}$) do thiamethoxam nos solos.

| Solo | Profundidade (cm) | K_f ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | μ | $t_{1/2}$ (dias) |
|------------------|-------------------|---------------------------------------|----------|------------------|
| LV _{wf} | 0-25 | 0,8 | 0,008662 | 80 |
| | 25-50 | 0,7 | 0,00693 | 100 |
| | 50-75 | 0,3 | 0,005775 | 120 |
| | 75-100 | 0,2 | 0,005775 | 120 |
| | 100-125 | 0,2 | 0,005775 | 120 |
| | 125-150 | 0,2 | 0,005775 | 120 |
| | 150-180 | 0,2 | 0,005775 | 120 |
| PVA _d | 0-18 | 0,44 | 0,00693 | 100 |
| | 18-35 | 0,4 | 0,005775 | 120 |
| | 35-55 | 0,35 | 0,005775 | 120 |
| | 55-75 | 0,1 | 0,004331 | 160 |
| | 75-115 | 0,1 | 0,004331 | 160 |
| | 115-160 | 0,1 | 0,004331 | 160 |
| | 160-180 | 0,1 | 0,004331 | 160 |

Quanto à calibração da sorção do thiamethoxam nos solos estudados, o coeficiente de Freundlich (K_f) precisou ser reduzido no solo LV_{wf} em 27,27% e 70,59% nos horizontes A e B, respectivamente, enquanto no horizonte B do solo PVA_d a redução foi de 18,52%. Com relação à degradação do pesticida, em

todos os casos foi preciso aumentar a sua taxa (μ), que acabou ficando mais intensa do que os valores estabelecidos em laboratório até os 100 primeiros dias. Este aumento foi de 54,68% no horizonte A e de 20,31% no horizonte B do solo LV_{wf} , enquanto, no PVA_d , este aumento foi de 44,37% nos horizontes A e B. Mas o importante é que foram mantidas as diferenças, com a taxa de degradação no PVA_d mais lenta do que no solo LV_{wf} . Apesar de a taxa de degradação do horizonte B do LV_{wf} não ter ficado igual à do horizonte A do PVA_d , como determinado em laboratório, a maior taxa de degradação imposta neste último pode ser explicada pela maior degradação do composto na superfície do solo exposta à luz solar, o que não foi considerado no laboratório.

Essa maior taxa de degradação utilizada nas simulações está embasada em trabalhos que mostram que a degradação de pesticidas no campo é maior do que a determinada em laboratório, em virtude dos pré-tratamentos por que as amostras de solo passam antes de ser utilizadas em laboratório (secagem, passagem em peneira e re-umedecimento), de um possível armazenamento, da diminuição da atividade microbiana ao longo do tempo, da incubação de amostras de solo provenientes de campo não cultivado, sob condições estáticas e à temperatura e umidade constantes, além da dissipação ocorrida no campo devida a outras perdas como a fotólise, volatilização, erosão eólica e lixiviação (Walker & Brown, 1981; Anderson, 1987; Crowley et al., 1997; Jurado-Exposito & Walker, 1998; Rocha & Walker, 1995; Kookana et al., 1995).

Dubus & Brown (2002) conduziram um estudo sobre análise de sensibilidade do MACRO em dois solos e identificaram que a lixiviação dos pesticidas utilizados no solo arenoso foi principalmente afetada pelos parâmetros relacionados à sorção (K_f e $1/n$) e degradação (μ), assim como neste trabalho. A grande influência destes parâmetros nas predições dos simuladores da lixiviação de pesticidas já foi amplamente relatada (Boesten & Linden, 1991), sendo que esses processos contribuem largamente para a incerteza das predições do

simulador, pois apresentam uma grande variabilidade (uma variação de fator dois não é incomum para as taxas de degradação ou coeficientes de distribuição de Freundlich). Já para o solo argiloso mais estruturado, os parâmetros relacionados à descrição da hidrologia do solo foram os que apresentaram a maior influência relativa na predição da lixiviação dos pesticidas, destacando-se θ_s , n^* , K_b e θ_b . A grande influência dos parâmetros relacionados à descrição da hidrologia do solo, e em particular da definição do limite entre micro e macroporo, já havia sido reportado (Jarvis et al., 1991b). Em solos propensos ao fluxo preferencial, os parâmetros que determinam a extensão precisa da hidrologia do solo apresentam uma sensibilidade significativa à lixiviação dos pesticidas. Sabe-se também que o fluxo preferencial é relativamente mais importante na determinação da extensão da lixiviação dos pesticidas mais fortemente adsorvidos (Larsson & Jarvis, 2000). Por outro lado, a variação dos parâmetros hidráulicos em solos mais arenosos, nos quais o MACRO simula pouco ou nenhum fluxo preferencial, teria um impacto muito menor sobre a lixiviação dos pesticidas.

O desempenho do MACRO na predição da lixiviação do thiamethoxam nos solos estudados não foi considerado satisfatório, apenas fornecendo ao simulador, como dados de entrada, os valores dos parâmetros determinados experimentalmente ou estimados pelos modelos contidos no simulador. A simulação somente reproduziu adequadamente o comportamento de lixiviação do inseticida após o procedimento de calibração, no qual foi necessário ajustar, principalmente, os parâmetros θ_i (umidade inicial do solo), K_s (condutividade hidráulica saturada dos macroporos) e K_b (condutividade hidráulica saturada dos microporos) para o movimento da água, e os parâmetros d (distância efetiva de difusão), K_f (constante de Freundlich) e μ (taxa de degradação do composto no solo) para o transporte do produto. Portanto, a calibração revelou-se um processo indispensável para um bom desempenho da simulação da lixiviação de

pesticidas pelo simulador, concordando com Bergström & Jarvis (1994), que relataram que o MACRO, assim como outros simuladores de fluxo preferencial, requer uma calibração cuidadosa antes de ser usado com segurança como uma ferramenta de manejo.

Entre as causas das discrepâncias entre a lixiviação observada e predita pelo MACRO, ou seja, sem calibração, pode-se citar a simplicidade da descrição dos processos de sorção e degradação de pesticidas no simulador, considerando o potencial de complexas interações entre esses processos e a transferência de massa entre os quatro compartimentos do simulador (microporos-macroporos e fases sólida-líquida). Por exemplo, o equilíbrio de sorção é assumido ser instantâneo e fixo e a degradação é caracterizada como um processo único de primeira ordem (Dubus & Brown, 2002). Entretanto, relatos na literatura sugerem que essas considerações simplificadas não são universalmente válidas (Boesten, 2000) e as descrições desses processos no MACRO deveriam ser revisadas nos casos em que os parâmetros de sorção e degradação são dominantes sobre a lixiviação. Além disso, os valores de muitos parâmetros relacionados à descrição da hidrologia do solo são de difícil obtenção e geralmente é necessário o julgamento de peritos para sua dedução, como no caso de n^* , K_b e θ_b . Esta dificuldade limita potencialmente o uso preditivo do simulador, sendo que as pesquisas deveriam ser direcionadas para a descoberta de procedimentos experimentais independentes para obter valores adequados desses parâmetros ou para a utilização de parâmetros alternativos mais acessíveis a uma estimativa experimental (Dubus & Brown, 2002).

Outra dificuldade para um bom desempenho do MACRO, segundo Dubus & Brown (2002), é que a falta de conhecimento e de técnicas adequadas para a determinação dos parâmetros, as estimativas ou aproximações, as imprecisões e a variabilidade inerente dos parâmetros requeridos resultam em

uma incerteza na seleção dos valores de um número significativo de parâmetros, assim como outros simuladores da lixiviação de pesticidas em solos.

Além disso, não se pode descartar os problemas na determinação experimental dos parâmetros, ocorridos principalmente na determinação da curva de retenção da água no solo, que foi realizada com amostras deformadas de solo, e na determinação da condutividade hidráulica dos solos, a qual, além de ter sido medida no campo e extrapolada para os lisímetros, foi determinada por métodos diferentes (Capítulo 3).

De qualquer forma espera-se, com este trabalho inédito no país, contribuir para o aperfeiçoamento do simulador, principalmente na região tropical, onde tem sido muito pouco utilizado. Neste aspecto, uma evolução já foi obtida, pois um problema no balanço hídrico verificado durante as simulações foi detectado e os criadores do simulador tiveram que adaptar o programa de cálculo da evapotranspiração para regiões tropicais.

A perspectiva de utilização do simulador MACRO em nossas condições, portanto, é muito promissora, como já tem ocorrido nos países de clima temperado. Obviamente, ainda é necessário um aperfeiçoamento do simulador para melhorar a sua predição da lixiviação, o que já vem sendo realizado de maneira permanente e que, juntamente com um incremento na pesquisa dessa ferramenta, irá certamente adaptá-la às regiões tropicais, possibilitando a sua validação e tornando-a viável, e até mesmo imprescindível, na avaliação dos riscos de impacto ambiental causado pela lixiviação de pesticidas em um futuro próximo.

5 CONCLUSÕES

De uma maneira geral, o simulador MACRO foi capaz de reproduzir satisfatoriamente o fluxo da água e o transporte do thiamethoxam, gerando bons ajustes aos resultados observados nos lisímetros com os solos Latossolo Vermelho Acriférico típico (LV_{wf}) e Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVA_d). Contudo, simulações satisfatórias foram obtidas somente após um procedimento minucioso de calibração.

Para a obtenção de um bom ajuste, os parâmetros que precisaram ser calibrados foram, basicamente, aqueles associados à condutividade hidráulica dos solos, à sorção e à degradação do pesticida.

A parametrização do MACRO consistiu em uma das etapas mais difíceis neste estudo por requerer um grande número de parâmetros a serem determinados, sendo alguns empíricos, outros de complexa determinação, e ainda aqueles que apresentam grande variabilidade, como os relacionados à condutividade hidráulica e à retenção de água no solo.

Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram um alto potencial de utilização do simulador MACRO como ferramenta para a avaliação dos riscos de contaminação de águas subterrâneas com resíduos de thiamethoxam, em condições práticas de uso desse inseticida em solos das classes LV_{wf} e PVA_d .

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

ANDERSON, J. P. E. Handling and storage of soils for pesticide experiments. In: SOMERVILLE, L.; GREAVES, M. P. (Eds.) **Pesticide effects on soil microflora**. London: Taylor and Francis, 1987. p. 45-60.

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

ARMSTRONG, A. C. et al. CRACK-NP: a pesticide leaching model for cracking clay soils. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 44, p. 183-199, 2000.

ARMSTRONG, A. C. et al. Measurement of solute fluxes in macroporous soils: techniques, problems and precision. **Soil Use and Management**, v. 15, n. 4, p. 240-246, 1999.

ARMSTRONG, A. C. et al. The validation of pesticide leaching models. **Pesticide Science**, Oxford, v. 48, p. 47-55, 1996.

BACCHI, O. O. S. et al. Scaling of soil hydraulic properties in the evaluation of hydraulic conductivity determination methods. **Soil Technology**, v. 2, p. 163-170, 1989.

BACCHI, O. O. S.; REICHARDT, K. Estimativa da condutividade hidráulica do solo através do escalonamento do potencial matricial. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 16, p. 1-6, 1992.

BASTOS, C. J. **Lixiviação dos pesticidas aldicarbe e triadimenol em macrolisímetros de latossolos da região de Lavras-MG.** 2002. 80 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

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

BEULKE, S.; BROWN, C. D.; JARVIS, N. J. MACRO: a preferential flow model to simulate pesticide leaching and movement to drains. In: LINDERS, J. B. H. J. (Ed.). **Modeling of environmental chemical exposure and risk.** Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001. p. 117-132.

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

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

CINTRA, F. L. D. **Disponibilidade de água no solo para porta-enxerto de citros em ecossistema de tabuleiro costeiro.** 1997. 90 p. Tese (Doutorado)-Escola Superior de Agricultura "Luís de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba.

CORRÊA, M. M. **Mobilidade e retenção do inseticida-nematicida sulfona de aldicarbe em colunas de solos de regiões produtoras de batata de Minas Gerais.** 1996. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

CROWLEY, D. E.; ALVEY, S.; GILBERT, E. Rhizosphere ecology of xenobiotic degrading microorganisms. In: KRUGER, E. L. et al. (Eds.). **Phytoremediation of soil and water contaminants.** Washington: American Chemistry Society, 1997. p. 20-38.

DOMAGALSKI, J. L.; DUBROVSKY, N. M. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 130, n. 1/4, p. 299-338, 1992.

- DÖRFLER, U.; FEICHT, E. A.; SCHEUNERT, I. S-triazine residues in groundwater. **Chemosphere**, London, v. 35, n. 1/2, p. 99-106, 1997.
- DUBUS, I. G.; BEULKE, S.; BROWN, C. D. Calibration of pesticides leaching models: critical review and guidance for reporting. **Pest Management Science**, Sussex, v. 58, p. 745-758, 2002.
- DUBUS, I. G.; BROWN, C. D. Sensitivity and first-step uncertainty analyses for the preferential flow model MACRO. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 227-240, 2002.
- DUST, M. et al. Simulation of water and solute transport in field soils with the LEACHP model. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 44, p. 225-245, 2000.
- FERREIRA, L. et al. Tipos de dispersante, formas de agitação e suas relações com a erodibilidade de solos com altos teores de óxidos de ferro. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 26, n. 2, p. 342-353, 2002.
- FEYEN, J. et al. Modelling water flow and solute transport in heterogeneous soils: a review of recent approaches. **Journal of Agricultural Engineering Research**, London, v. 70, n. 3, p. 231-256, 1998.
- FLURY, M. et al. Susceptibility of soils to preferential flow of water: a field study. **Water Resources Research**, Washington, v. 30, p. 1945-1954, 1994.
- FORUM FOR THE COORDINATION OF PESTICIDE FATE MODELS AND THEIR USE - FOCUS. **The final report of the work of the regulatory modeling work group of FOCUS**. Brussels: EU Commission, 1995. EU Doc. 4952/VI/95.
- GENUCHTEN, M. Th. van. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 44, p. 892-898, 1980.
- GENUCHTEN, M. Th. van; LEIJ, F. J.; YATES, S. R. **The RETC code for quantifying the hydraulic functions of unsaturated soils**. Riverside, CA: USDA, 1991.
- HILLEL, D.; KRENTOS, V. D.; STYLIONOU, Y. Procedure and test of an internal drainage method for measuring soil hydraulic characteristics in situ. **Soil Science**, Baltimore, v. 114, p. 395-400, 1972.

HUTSON, J. L.; WAGENET, R. J. A multi-region model describing water flow and solute transport in heterogeneous soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, p. 743-751, 1995.

JABRO, J. D. et al. Predicting bromide leaching under field conditions using SLIM and MACRO. **Soil Science**, Baltimore, v. 157, p. 215-223, 1994.

JARVIS, N. J. et al. Modelling water and solute transport in macroporous soil. I. Model description and sensitivity analysis. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 41, p. 59-70, 1991b.

JARVIS, N. J.; BERGSTRÖM, L. F.; DIK, P. E. Modeling water and solute transport in macroporous soil. II. Chloride breakthrough under non-steady flow. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 42, p. 71-81, 1991a.

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

JARVIS, N. J. **The MACRO model (Version 4.2)**. Technical description. 2000. Disponível em: <<http://www.mv.slu.se/macro/doc/>>. Acesso em: 10 sept. 2004.

JURADO-EXPOSITO, M.; WALKER, A. Degradation of isoproturon, propyzamide and alachlor in soil with constant and variable incubation conditions. **Weed Research**, Oxford, v. 38, p. 309-318, 1998.

KACHANOSKY, R. G.; de JONG, E. Scale dependence and the temporal persistence of spatial patterns of soil water storage. **Water Resources Research**, Washington, v. 24, n. 1, p. 85-91, 1988.

KÄTTERER, T. et al. Single- and dual-porosity modeling of multiple tracer transport through soil columns: effects of initial moisture and mode of application. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 52, p. 25-36, 2001.

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

KOOKANA, R. S.; DI, H. J.; AYLMOORE, L. A. G. A field study of leaching and degradation of nine pesticides in a sandy soil. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 33, p. 1019-1030, 1995.

KOOREVAAR, P.; MENELIK, G.; DIRKSEN, C. **Elements of soil physics**. Elsevier: The Netherlands, 1983. 228 p. .

LAABS, V. et al. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 256-268, 2002.

LAABS, V. et al. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados. **Chemosphere**, London, v. 41, p. 1441-1449, 2000.

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

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**, Amsterdam, v. 215, p. 153-171, 1999.

LARSSON, M. H.; JARVIS, N. J. Quantifying interactions between compound properties and macropore flow effects on pesticide leaching. **Pest Management Science**, Sussex, v. 56, p. 133-141, 2000.

LEISTRA, M.; BOESTEN, J. J. T. I. Pesticide contamination of groundwater in Western Europe. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 26, p. 369-389, 1989.

LEISTRA, M. et al. **PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems**: description of the processes. Wageningen, the Netherlands. 2002. 107 p. Alterra Report 13.

LIBARDI, P. L. et al. Simplified field methods for estimating soil hydraulic conductivity. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 44, p. 3-7, 1980.

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

MAGESAN, G. N.; WHITE, R. E.; SCOTTER, D. R. The influence of flow rate on the concentration of indigenous and applied solute in mole-pipe drain effluent. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 172, p. 23-30, 1995.

MUALEM, Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. **Water Resources Research**, Washington, v. 12, p. 513-522, 1976.

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

PAULETTO, E. A. et al. Determinação da condutividade hidráulica de solos a partir da curva de retenção de água. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 12, n. 3, p. 1-8, 1988.

PIFFER, R.; RIGITANO, R. L. de O. Lixiviação e degradação do inseticida aldicarbe em dois diferentes solos. **Ciência e Prática**, Lavras, v. 15, n. 4, p. 355-363, out./dez. 1991.

REKOLAINEN, S. et al. Simulation of soil water, bromide and pesticide behaviour in soil with the GLEAMS model. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 44, p. 201-224, 2000.

REICHARDT, K. et al. Soil spatial variability and its implications on the establishment of water balances. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 14., Kyoto, Japan. **Transactions...** Kyoto, 1990. v. 1, p. 41-46.

REICHENBERGER, S. et al. Pesticide displacement along preferential flow pathways in a Brazilian Oxisol. **Geoderma**, Amsterdam, v. 110, p. 63-86, 2002.

ROCHA, F.; WALKER, A. Simulation of the persistence of atrazine in soil at different sites in Portugal. **Weed Research**, Oxford, v. 35, p. 179-186, 1995.

SAXENA, R. K.; JARVIS, N. J.; BERGSTRÖM, L. Interpreting non-steady state tracer breakthrough experiments in sand and clay soils using a dual-porosity model. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 162, p. 279-298, 1994.

SCORZA JÚNIOR, R. P. et al. Avaliação de dois simuladores para predição da lixiviação de sulfona de aldicarbe em um Latossolo Vermelho-Amarelo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 2, p. 241-250, fev. 2000.

SCORZA JÚNIOR, R. P. et al. Preferential flow of bromide, bentazon, and imidacloprid in a dutch clay soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, p. 1473-1486, 2004.

ŠIMŮNEK, J. et al. Review and comparison of models for describing nonequilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 272, p. 14-35, 2003.

TREVISAN, M. et al. Modelling ethoprophos and bentazone fate in a sandy humic soil with primary pesticide fate model PRZM-2. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 44, p. 317-335, 2000a.

TREVISAN, M. et al. Modelling pesticide leaching in a sandy soil with the VARLEACH model. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 44, p. 357-369, 2000b.

VACHAUD, G. et al. Temporal stability of spatially measured soil water probability density function. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 49, n. 4, p. 822-828, 1985.

VANCLOOSTER, M. et al. A European test of pesticide-leaching models: methodology and major recommendations. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 44, p. 1-19, 2000.

VAUCLIN, M.; IBERNON, J.; VACHAUD, G. Analyse comparative de différentes méthodes de détermination de la conductivité hydraulique des sols non saturés de la zone centre-nord du Sénégal. **L'Agronomie Tropicale**, v. 38, n. 3, p. 186-197, 1982.

WALKER, A.; BROWN, P. A. Effects of soil storage on degradation rates of metamitron, atrazine and propyzamide. In: **Proceedings of EWRS Symposium: Theory and Practice of the Use of Soil Applied Herbicides**. Versailles, France, 1981. p. 63-71.

WALLS, D.; SMITH, P. G.; MANSELL, M. G. Pesticides in groundwater in Britain. **International Journal of Environment**, Washington, v. 6, n. 1, p. 55-62, 1996.

WARRICK, A. W.; NIELSEN, D. R. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: HILLEL, D. (Ed.). **Applications of soil physics**. New York: Academic Press, 1980. Cap. 13, p. 319-344.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)