

SELEÇÃO DE PESTICIDAS USADOS EM CULTURAS IRRIGADAS QUE DEVEM  
SER PRIORITARIAMENTE MONITORADOS QUANTO A MOBILIDADE E A  
PERSISTÊNCIA EM LATOSSOLO ROXO.<sup>1</sup>

LOURIVAL COSTA PARAÍBA<sup>2</sup>  
ROSANGELA BLOTA ABAKERLI<sup>3</sup>  
MANOEL DORNELAS DE SOUZA<sup>3</sup>  
ADERALDO DE SOUZA SILVA<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup>Contribuição do Projeto 11.0.94.222.02 do Programa de Qualidade Ambiental da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

<sup>2</sup>Centro de Pesquisa Agrícola dos Tabuleiros Costeiros - CPATC/EMBRAPA

<sup>3</sup>Centro Nacional de Pesquisa de Monitoramento e Avaliação de Impacto Ambiental - CNPMA/EMBRAPA

## RESUMO

Este trabalho apresenta o resultado da simulação matemática da mobilidade e da persistência dos pesticidas trifluralina, metribuzin, metamidofos, captan e clorotalonil aplicados na cultura de tomate irrigado por aspersão por pivô-central em Guaíra - SP.

Utilizando-se de dados de precipitação e evaporação diária observados para o período de maio de 1993 a maio de 1994, características físico-químicas dos pesticidas, dados de irrigação e as constantes hídricas de perfis de Latossolo roxo adotou-se o modelo *Chemical Movement in Layered Soils* (CMLS) projetado para prever o movimento de pesticidas em camadas não saturadas de solos. A aplicação desse modelo permite recomendar que os pesticidas metamidofos e metribuzin sejam monitorados quanto ao seu poder de lixiviação e os pesticidas trifluralina e clorotalonil quanto à sua capacidade de permanência na superfície do solo.

## 1. INTRODUÇÃO

Quanto ao potencial contaminante de fontes de água potável, têm sido necessárias metodologias que determinem quais os pesticidas que devem ser monitorados. A modelagem matemática é uma ferramenta valiosa na previsão do risco ambiental de um pesticida. Somente em relação à água, o *United Department of Agriculture*, no seu boletim nº 450-2-6 (1992), apresenta um levantamento de 50 modelos

matemáticos já desenvolvidos e mais 14 que estavam em fase de desenvolvimento. O uso crescente de pesticidas e a recente preocupação em se praticar uma agricultura que preserve os recursos naturais para as gerações futuras conduzem à necessidade de se prever o comportamento e o destino dos produtos utilizados.

Se por um lado a disponibilidade limitada de dados e os problemas de adequação dos modelos podem restringir a tarefa de análise de risco de um pesticida, por sua vez o grande número de modelos existentes (MOUSE, PRZM, GLEAMS, LEACHMP, EPIC, etc.) e suas complexidades ampliam a nossa capacidade de fazer inferência a respeito do comportamento de um pesticida no ambiente. Porém, se esses recursos não forem acompanhados da disposição efetiva de gerarmos dados para utilizá-los, pouco poderemos afirmar sobre o risco ambiental de um pesticida decorrente do seu uso agrícola.

O destino de um pesticida está relacionado com a sua distribuição e persistência, ou seja, sua concentração no ambiente deve ser apresentada como uma função do espaço e do tempo a partir da sua aplicação. O comportamento de um pesticida agrícola depende de muitos fatores tais como: as características físico-químicas do produto, a quantidade e o método de aplicação, das propriedades químicas e hídricas do solo, do comportamento do clima e da atividade microbiana.

Modelos computadorizados ou simuladores da mobilidade dos pesticidas objetivam representar matematicamente, os processos de dispersão, persistência e degradação. Contudo, a descrição desses processos não deve ser extremamente complexa e requerer dados de

coleta infactíveis a ponto de inviabilizar o seu uso.

Os modelos podem ser usados como ferramenta para auxiliar a análise de risco de novos produtos; como orientador na seleção dos pesticidas que devem ser monitorados; para selecionar práticas de manejo ou definir os pesticidas que reduzam o risco de lixiviação; assim como sugerir a aplicação de diferentes pesticidas em anos alternados ou aplicações alternadas de um pesticida em um mesmo ano.

O termo lixiviação significa que o pesticida, quando usado na agricultura como foi recomendado pelo seu fabricante, sofre um processo de deslocamento pela água de drenagem no perfil do solo podendo ser encontrado em concentrações detectáveis em zonas saturadas. Persistência diz respeito ao tempo que um produto se mantém ativo no ambiente além daquele definido como tempo de ação agrícola.

Para as finalidades deste trabalho, as áreas com conexão direta entre a superfície do solo e a zona saturada estão excluídas da definição de lixiviação. Macroporo ou fluxo preferencial é frequentemente desconsiderado em análise de risco de lixiviação pela sua natureza variável em extensão e tamanho tornando difícil a previsão da sua contribuição à contaminação de águas subterrâneas.

O objetivo principal deste trabalho é usar o modelo *Chemical Movement in Layered Soils - CMLS* (NOFZIGER & HORNSBY, 1986), para selecionar entre os 5 pesticidas mais usados na cultura de tomate irrigado do município de Guaira aqueles que são passíveis de lixiviação, para fins de monitoramento da qualidade da água encontrada abaixo da zona radicular e definir os pesticidas que

apresentam persistência em condições de campo.

O local onde foram coletados os dados é do tipo Latossolo roxo o qual é representativo de 98% das demais propriedades do Município de Guaíra.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O CMLS é usado neste trabalho para estimar o processo de dispersão dos pesticidas no solo, o qual consiste de uma modificação realizada por NOFZIGER & HORNSBY (1986) de um modelo matemático apresentado inicialmente por RAO et alii (1976). No CMLS, o pesticida move-se somente na fase líquida como consequência do movimento da água no solo. A sua implementação, permite observar o pesticida em no máximo 25 camadas ou horizontes abaixo da superfície.

Seja  $p_s$  a profundidade em que se encontra o soluto em um solo uniforme, a mudança na profundidade,  $\Delta p_s$ , devido ao evento de infiltração é dada por:

$$\begin{aligned} \Delta p_s &= (q/R) \phi_{FC} && \text{se } q > 0, \\ \text{ou} &&& [1] \\ \Delta p_s &= 0 && \text{se } q \leq 0, \end{aligned}$$

onde  $q$  é a quantidade de água passando pelo solo de profundidade  $p_s$ ,  $\phi_{FC}$  é o conteúdo percentual de água no solo a  $-0.1$ bars e  $R$  é o fator

de retardação dado por:

$$R = 1 + (\rho K_D) / \phi_{FC}, \quad [2]$$

onde  $\rho$  é a densidade do solo expressa em  $(g/cm^3)$  e  $K_D$  é o coeficiente de partição solo-água em  $(ml/g)$ .

O coeficiente de partição entre o solo e a água é determinado em estado de equilíbrio para diferentes concentrações. Assumindo-se tal comportamento, a razão entre o valor da concentração no solo ( $C_s$ ) e na fase aquosa ( $C_w$ ) é denotada por  $K_D$  (LYMAN et alii, 1982):

$$K_D = C_s / C_w \quad [3]$$

Com  $C_s$  medido em  $[\mu g/g]$  e  $C_w$  medido em  $[\mu g/ml]$ , as unidades de  $K_D$  são dadas em  $[mL/g]$ . Obviamente, os pesticidas com altos valores de  $K_D$  movem-se mais lentamente no solo, por causa de sua interação com a fase sólida.

Como apontado por LYMAN et alii (1982) o valor de  $K_D$  medido para um pesticida em particular, em diferentes solos, varia proporcionalmente com o conteúdo de carbono orgânico do solo ( $f_{oc}$ ), medido em  $[g_{oc}/g_{solo}]$ . Esta relação tem sido usada para estimar uma medida de mobilidade na qual o efeito do tipo do solo é fracionado por:

$$K_{oc} = K_D / f_{oc} \quad [4]$$

A vantagem do  $K_{oc}$  é a representação da mobilidade independente do solo. Para um determinado pesticida, a variabilidade do  $K_{oc}$  é mais lenta do que a variabilidade do  $K_D$ . Por esta razão, o  $K_{oc}$  é pode ser usado para estimar o valor do  $K_D$  para solos nos quais o teor de carbono orgânico é conhecido. No CMLS, o  $K_D$  é estimado a partir do  $K_{oc}$  para as camadas de solo onde o valor de  $f_{oc}$  é conhecido.

HAMAKER e THOMPSON (1972) e KARICKOFF (1981) mostraram que o coeficiente de partição para um determinado produto químico em um solo, dividido pelo conteúdo de carbono orgânico do solo, é constante para uma grande variedade de solos. Assim, no CMLS o coeficiente de partição é dado por:

$$K_D = K_{oc} f_{oc} \quad [5]$$

onde  $K_{oc}$  é o coeficiente de sorção linear normalizado pelo conteúdo de carbono orgânico (OC) do solo. O uso do  $K_{oc}$ , como definido na equação [4], é aplicável somente para solutos orgânicos não-iônicos.

Para a degradação do pesticida, o CMLS calcula o percentual total restante do valor aplicado, usando a equação

$$F = \exp[-t * \ln(2) / t_{1/2}] \quad [6]$$

onde  $t$  é o tempo a partir da aplicação e  $t_{1/2}$  é o tempo de meia-vida de mineralização do pesticida.

O conjunto de dados para os pesticidas,  $K_{oc}$  e  $t_{1/2}$ , foram

compilados pelo *California Department of Food and Agriculture* (CFDA) no documento *Specific Numerical Values* (1986), e são apresentados na Quadro 1.

Pesticidas	$K_{oc}$ ml/g	$t_{1/2}$ dias
captan	33	3
clorotalonil	1380	68
metamidofos	1	25
metribuzin	53	48
trifluralina	7180	94

QUADRO 1 - Coeficiente de partição e meia-vida de mineralização no solo.

Para realizar o balanço diário de água no solo o CMLS requer, para cada horizonte, o valor do ponto de murchamento, ou seja, o percentual de água a -15 bars e também o percentual de água no solo quando saturado.

Os valores médios de carbono orgânico ( $f_{oc}$ ), densidade ( $\rho$ ), capacidade de campo ( $\phi_{FC}$ ) ponto de murchamento ( $p_m$ ) e saturação ( $s$ ) para a média de quatro perfis de solo em seis horizontes ( $h$ ) na profundidade ( $\rho$ ) da área de estudo estão apresentados no Quadro 2.

$h$	$\rho$ m	$f_{oc}$ %	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$\phi_{FC}$ %	$P_m$ %	$S$ %
1	0.20	1.98	1.37	40.0	23.0	66.0
2	0.40	1.16	1.36	40.0	23.0	66.8
3	0.60	0.68	1.23	37.0	24.0	73.1
4	0.80	0.54	1.14	34.0	17.0	75.4
5	1.00	0.48	1.17	33.0	23.0	75.8
6	1.20	0.36	1.11	33.0	23.0	76.6

QUADRO 2 - Constantes hidricas e teor de carbono orgânico do perfil de Latssolo roxo.

A simulação da mobilidade e persistência requer que sejam conhecidos a data e a quantidade de ingrediente ativo de cada aplicação. O Quadro 3 apresenta a quantidade e a data da aplicação de cada um dos pesticidas estudados.

Pesticida						
data	Kg i. a. /ha					
captan						
30/7/93	1.00	8/8/93	1.32	18/8/93	1.32	2/9 1.32
9/9/93	1.32	3/10/93	0.94			
clorotalonil						
26/6/93	1.03	8/7/93	1.23	23/7/93	1.21	8/8/93 1.45
18/8/93	1.45	26/8/93	1.45	18/8/93	1.45	26/8/93 1.45
2/9/93	1.45	17/9/93	1.25			
metamidofos						
26/6/93	0.38	30/6/93	0.38	8/7/93	0.38	9/7/93 0.49
metribuzin						
30/5/93	0.51					
trifluralina						
27/5/93	0.07					

QUADRO 3 - Data e kg i. a. /ha aplicado no cultivo de tomate irrigado, Guaíra - SP.

O modelo CMLS foi usado com dados fornecidos pela Seção de Climatologia do Instituto Agronomico de Campinas - SP, de precipitação e evapotranspiração diária observados para o período de maio de 1993 a maio de 1994 e estimado pela função gama para o mês de junho de 1994. A precipitação total, incluindo os valores irrigados, e a evapotranspiração para o período da simulação foram, respectivamente, 1558.5mm e 1364.4mm.

O emprego da equação [1], requer que seja determinada a quantidade de água passando com o soluto. O modelo estima essa quantidade através do registro diário de infiltração e evapotranspiração. Assim, informações diárias de pluviosidade e evaporação devem ser fornecidos ao modelo. Os seguintes passos são conduzidos pelo CMLS, para cada dia no qual o fluxo está sendo simulado:

1. Balanço diário do conteúdo de água na zona de raiz pela evapotranspiração.
2. Balanço diário do conteúdo de água na zona de raiz, decorrente de qualquer infiltração e a determinação da quantidade da solução do solo por profundidade.
3. Determinação da nova profundidade da solução do solo.

A implementação computacional de cada um dos passos acima para o CMLS é apresentada em NOFZIGER & HORNSBY (1986).

A evapotranspiração diária requerida pelo CMLS é a evapotranspiração potencial, ou seja, a perda de água diária por evaporação e transpiração (ET) de uma superfície natural, coberta por vegetação rasteira em fase de crescimento ativo, cujo teor de

umidade do solo esteja próximo da capacidade de campo.

A profundidade de média de raiz para a cultura irrigada de tomate considerada foi de 40cm.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No município de Guaíra cerca de 9429ha são de culturas irrigadas sendo 921,64ha de tomate o que representa 10% de toda a área irrigada. O local de estudo (27,2ha) foi irrigado no período de 24/5/93 a 07/07/93 com um total de 97.3mm de água. A Figura 1 mostra a carga total em Kg i.a./ha e o número de aplicações efetuadas dos herbicidas trifluralina e metribuzin, do inseticida metamidofós e dos fungicidas clorotalonil e captan durante o período de 27/05/93 a 03/10/93.

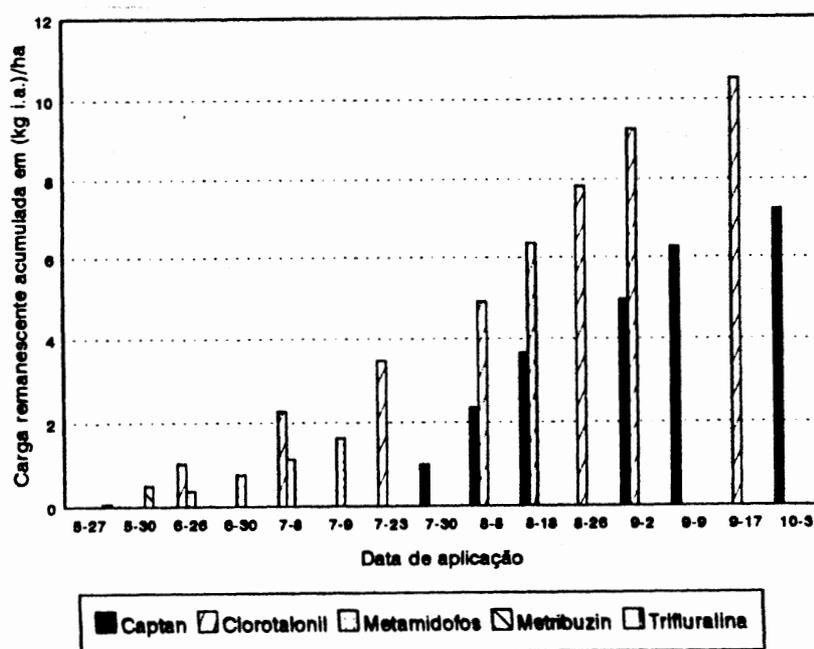


FIGURA 1. Quantidades de ingredientes ativos aplicados na cultura de tomate irrigado durante o ano de 1993, Guaíra - SP.

A profundidade para a qual um pesticida se move no solo, quando estimada pelo CMLS, depende fundamentalmente da precipitação e da evapotranspiração diária, das propriedades hídricas do solo e do pesticida. As propriedades do solo que influenciam no movimento incluem: densidade, capacidade de campo, ponto de murcha permanente, conteúdo volumétrico de água na saturação e o percentual de carbono orgânico. As propriedades do pesticida que influem no seu movimento incluem: coeficiente de partição entre o solo e a água e a meia-vida de mineralização medida, preferencialmente, para cada horizonte do perfil do solo. Assim, o risco de contaminação de zonas saturadas decorrente do uso de pesticidas em agricultura irrigada será determinado pelas velocidades relativas de percolação e de degradação no perfil do solo.

A contaminação será muito menos provável se a velocidade de degradação dos compostos for muito maior do que sua velocidade de percolação naquele perfil.

As saídas gráficas do CMLS (Figuras 2, 3 e 4) ilustram o impacto da precipitação, do solo e das propriedades físico-químicas dos diferentes pesticidas na sua mobilidade e persistência. Dado que um pesticida tende a mover-se com a água do solo, as práticas de irrigação podem afetar drasticamente o seu movimento.

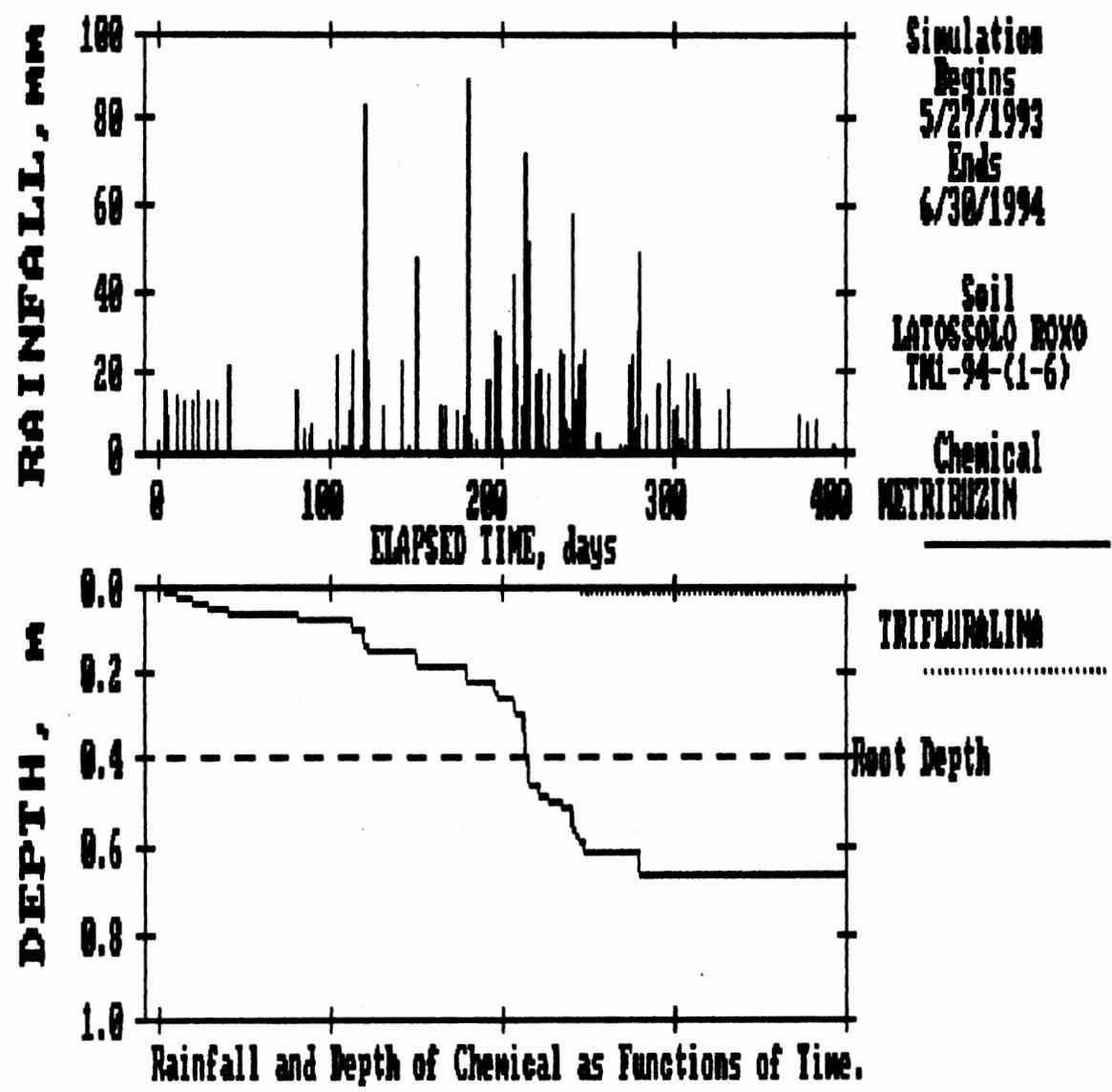


Figura 2. Precipitação e deslocamento de Metribuzin e Trifluralina, para o período de 27/05/93 a 30/06/94.

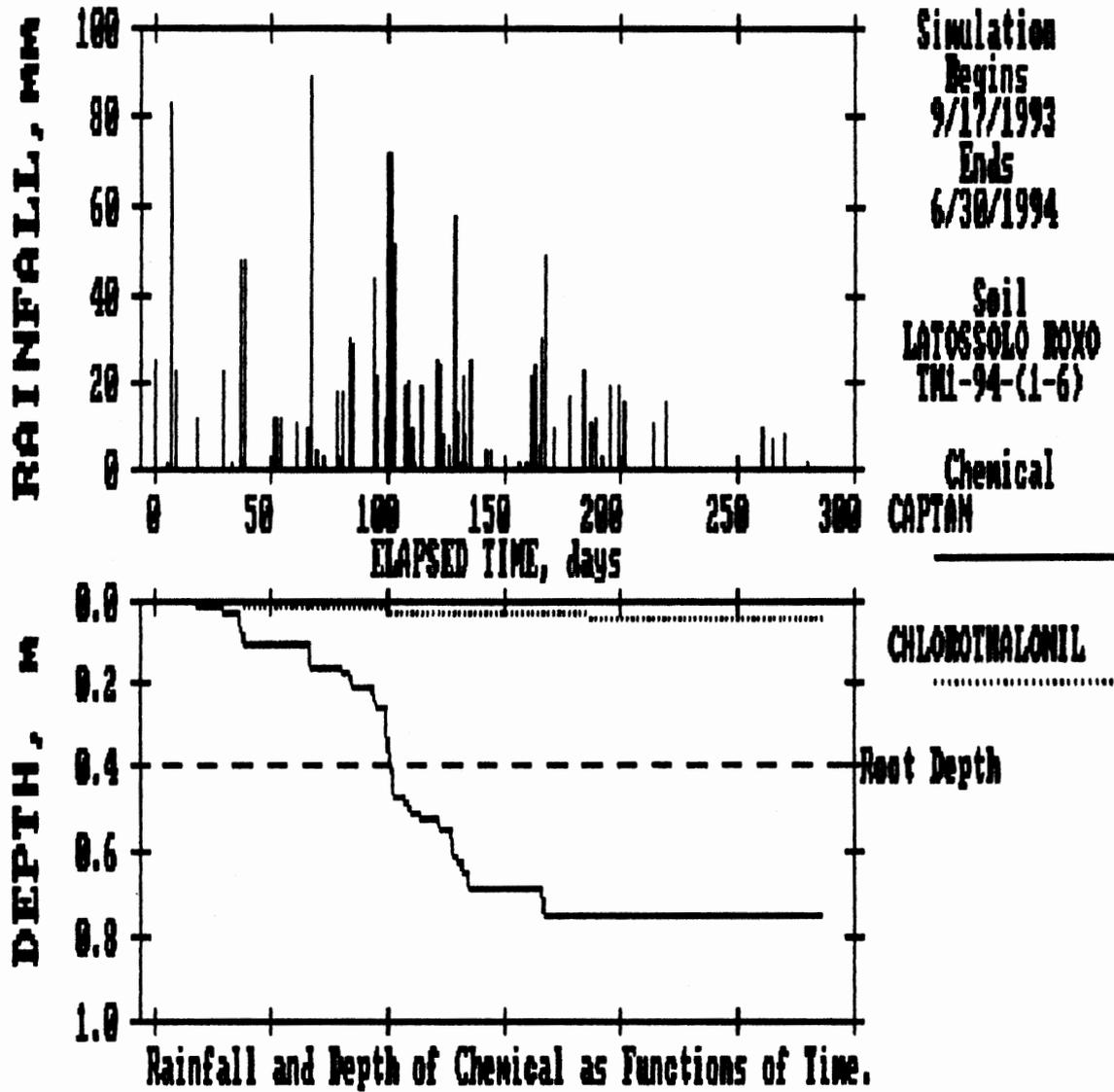


Figura 3. Precipitação e deslocamento de Clorotalonil e Captan, para o período de 17/09/93 a 30/06/94.

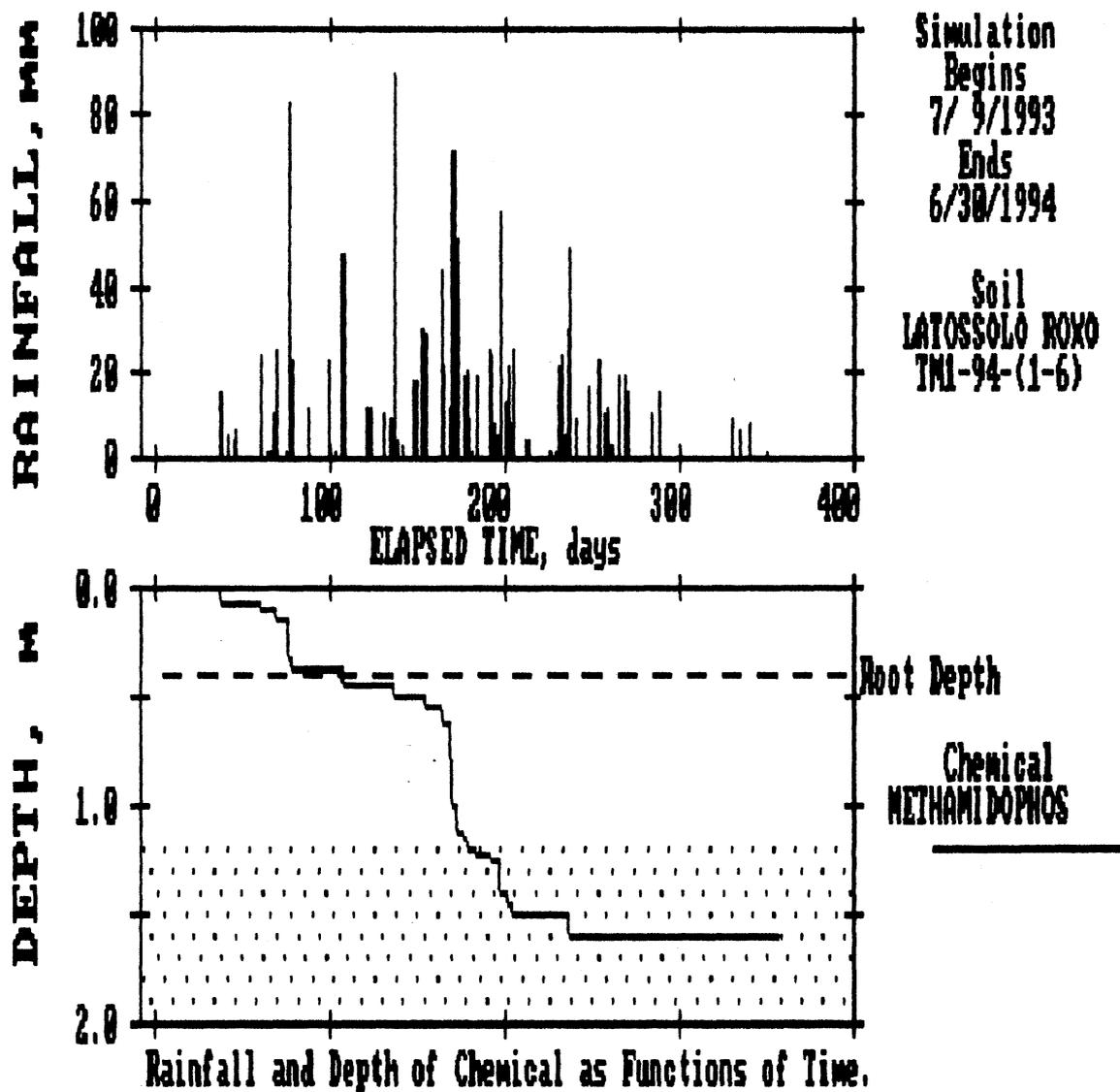


Figura 4. Precipitação e deslocamento de Metamidofós, para o período de 09/07/93 a 30/06/94.

O CMLS está configurado para simular a mobilidade do pesticida por aplicação. Assim, para os pesticidas com várias aplicações as mobilidades foram simuladas individualmente tantas vezes quanto foram aplicados. As saídas gráficas dizem respeito somente as últimas aplicações.

Para os pesticidas com mais do que uma aplicação os resultados das simulações individuais foram trabalhados com auxílio de uma planilha eletrônica. As Figuras de 5 a 9 mostram as estimativas das profundidades que podem ser alcançadas pela carga total remanescente de ingrediente ativo. As Figuras de 10 a 14 mostram o tempo de deslocamento necessário para aquelas cargas totais atingirem as profundidades apresentadas nas Figuras de 5 a 9.

Profundidade (m)

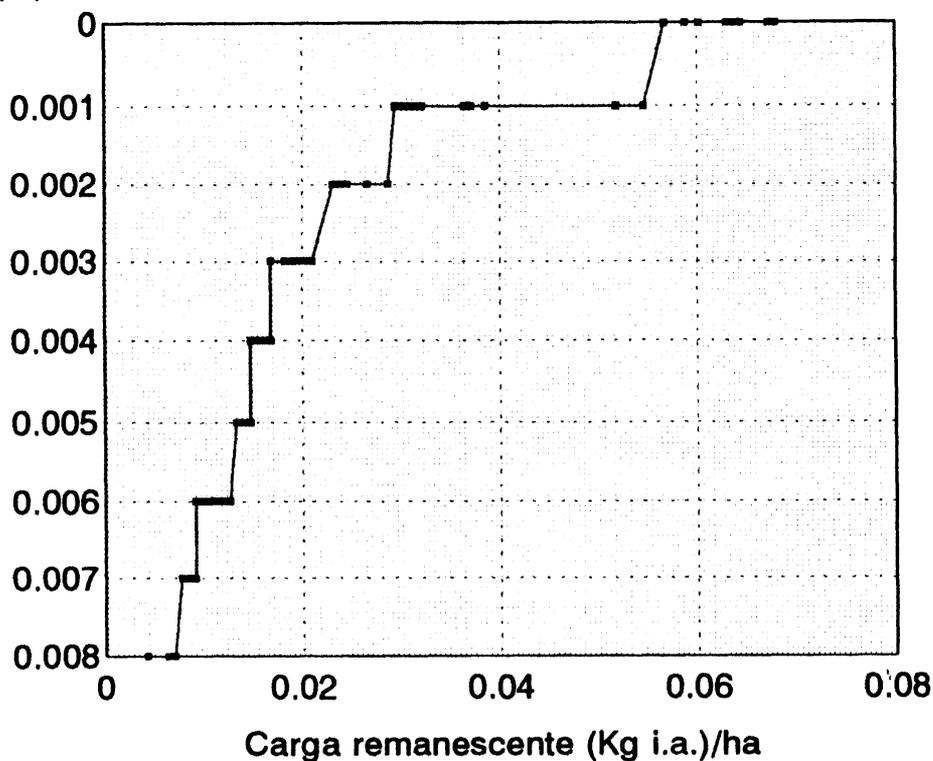


FIGURA 5 - Mobilidade da trifluralina aplicada em Latossolo roxo

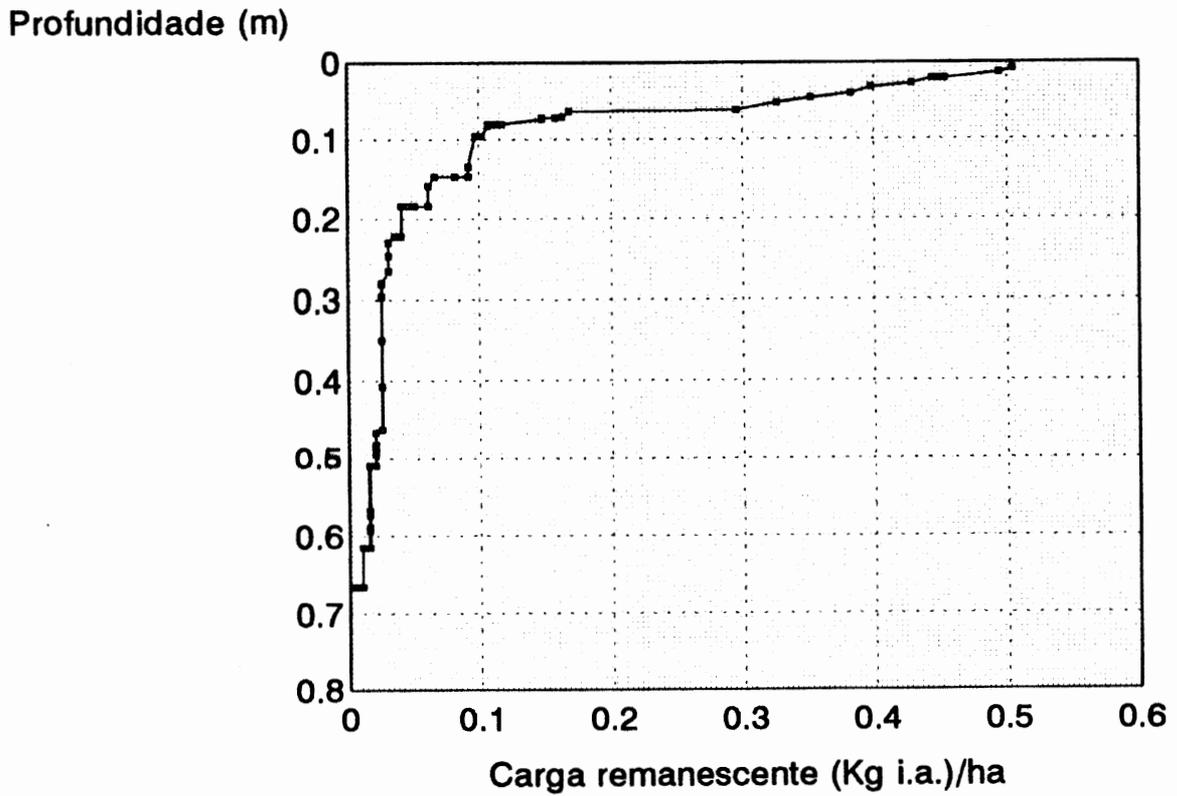


FIGURA 6 - Mobilidade do metribuzin aplicado em Latossolo roxo

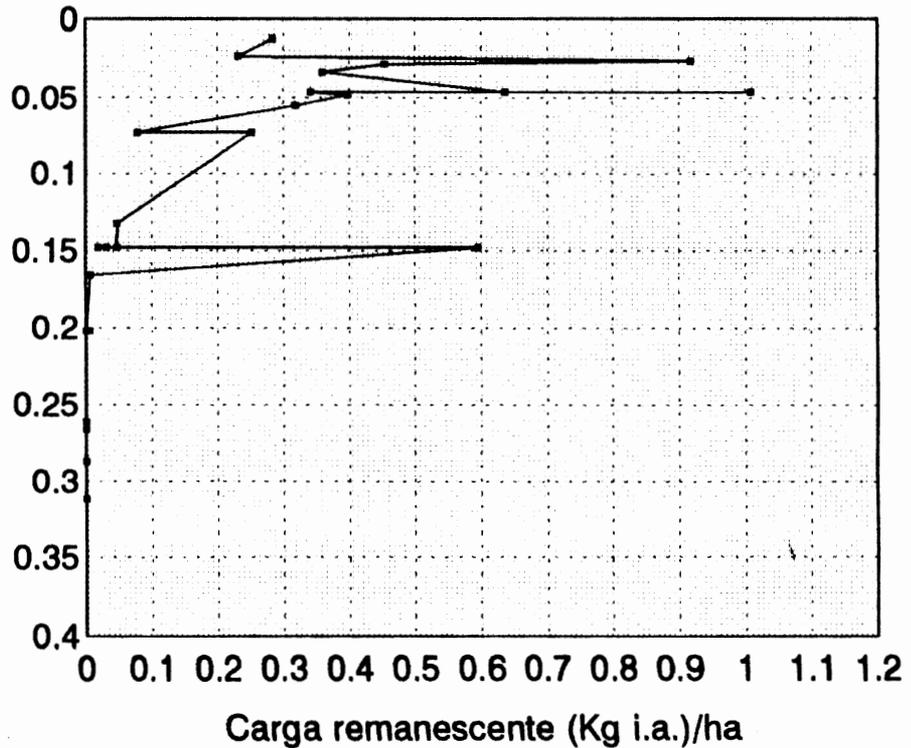


FIGURA 7 - Mobilidade do Captan após seis aplicações sucessivas em Latossolo roxo

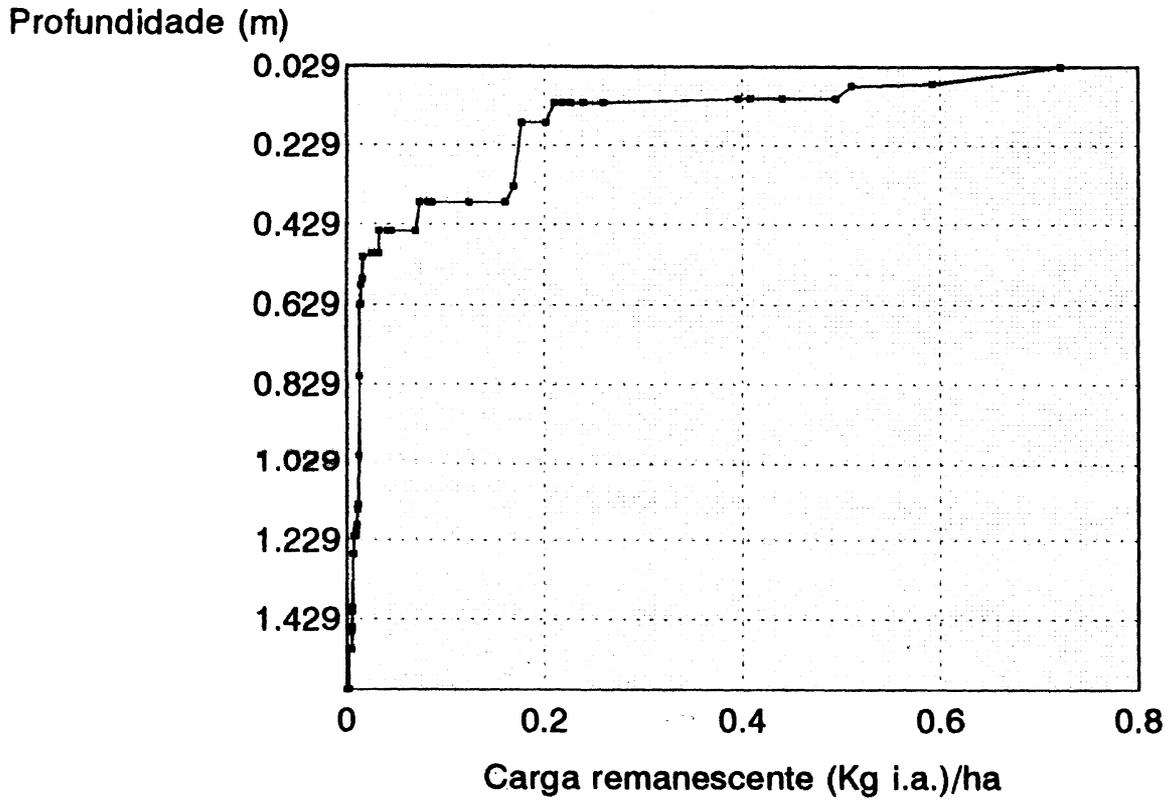


FIGURA 8 - Mobilidade do Metamidofós após quatro aplicações sucessivas em Latossolo roxo

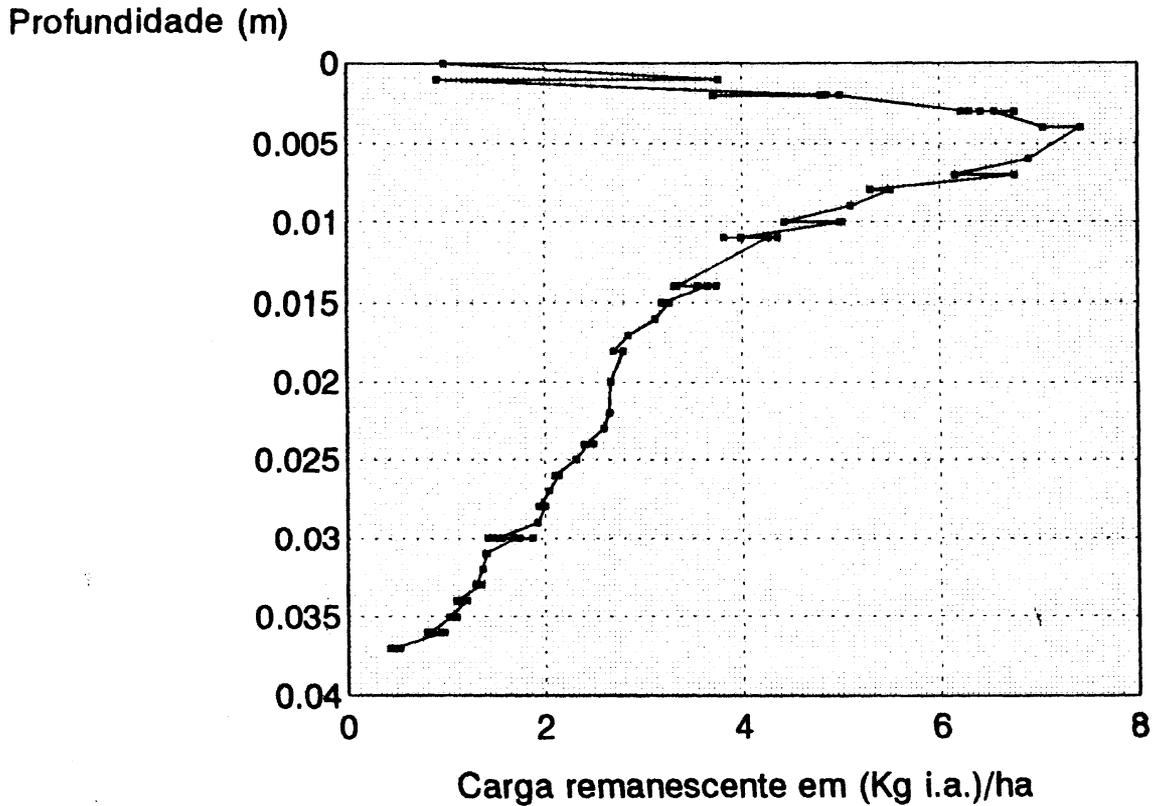


FIGURA 9 - Mobilidade do clorotalonil após oito aplicações sucessivas em Latossolo roxo

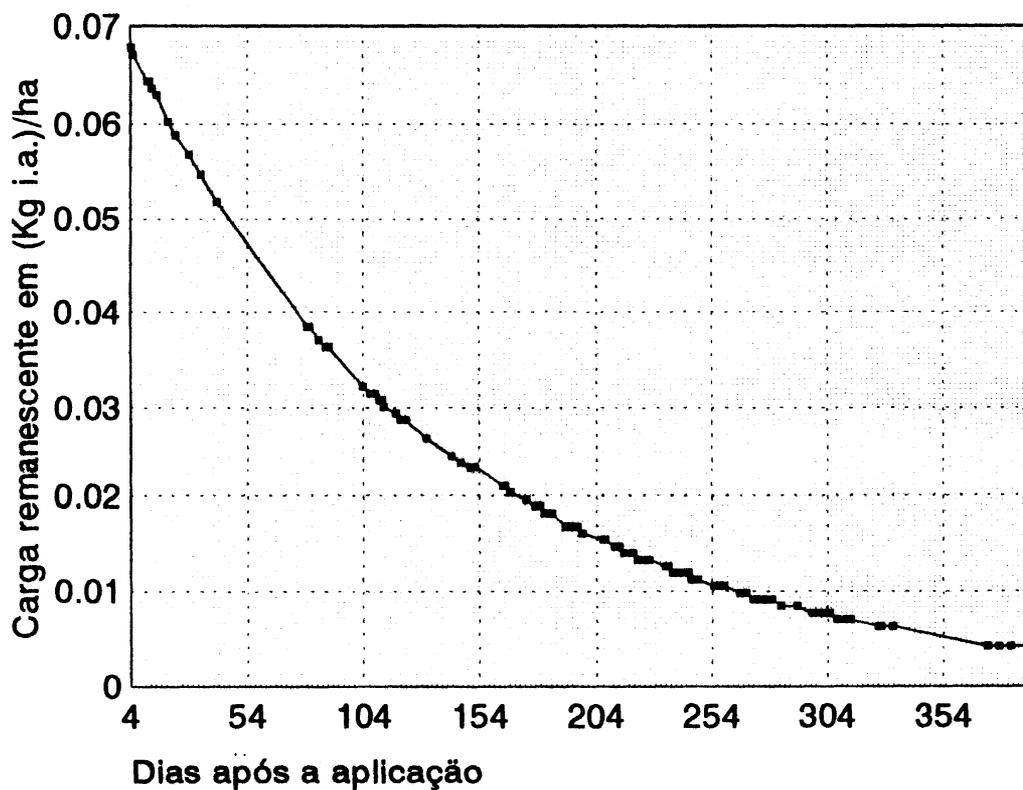


FIGURA 10 - Degradação de Trifluralina em Latossolo Roxo, Guaíra - SP

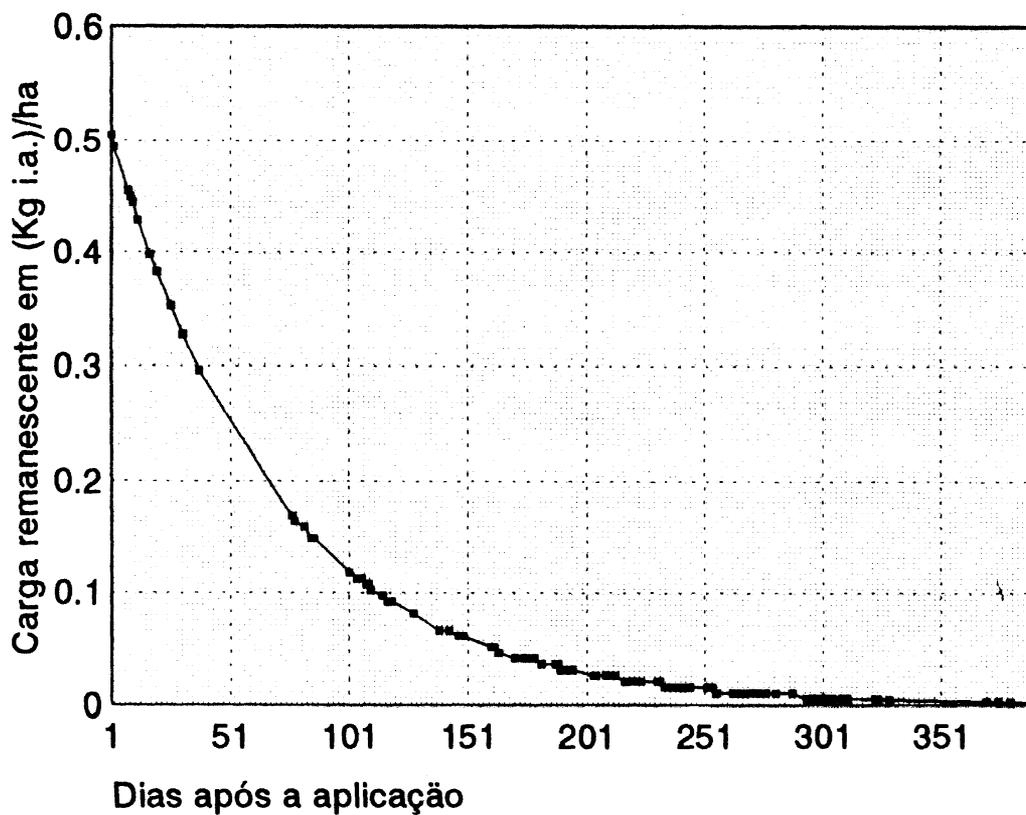


FIGURA 11 - Degradação de Metribuzin em Latossolo Roxo, Guaíra - SP

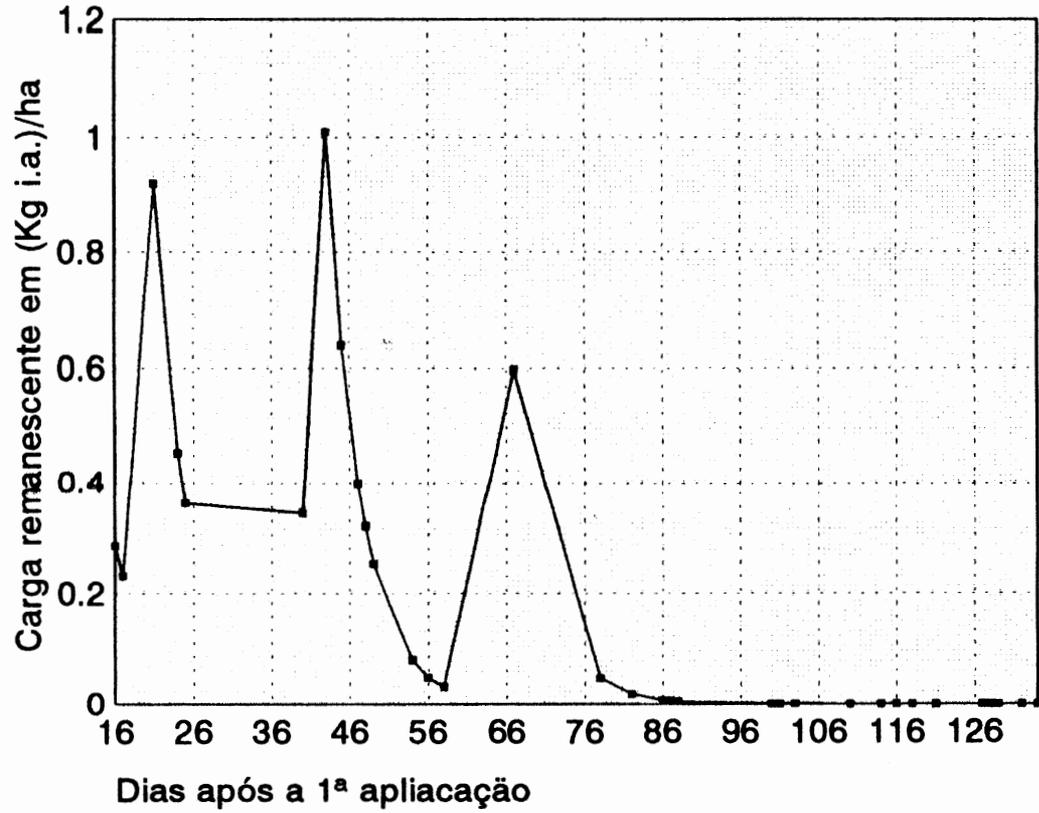


FIGURA 12 - Degradação de Captan após seis aplicações sucessivas em Latossolo roxo, Guaíra - SP

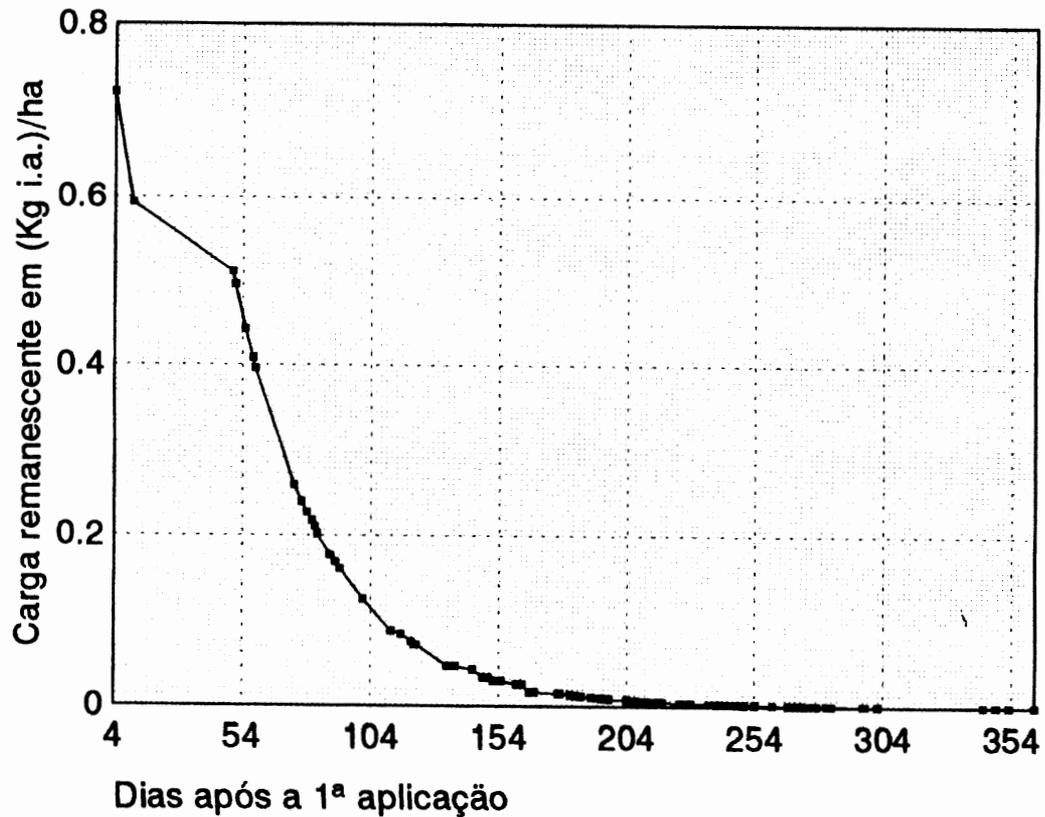


FIGURA 13 - Degradação de Metamidofós após quatro aplicações sucessivas em Latossolo roxo, Guaíra-SP

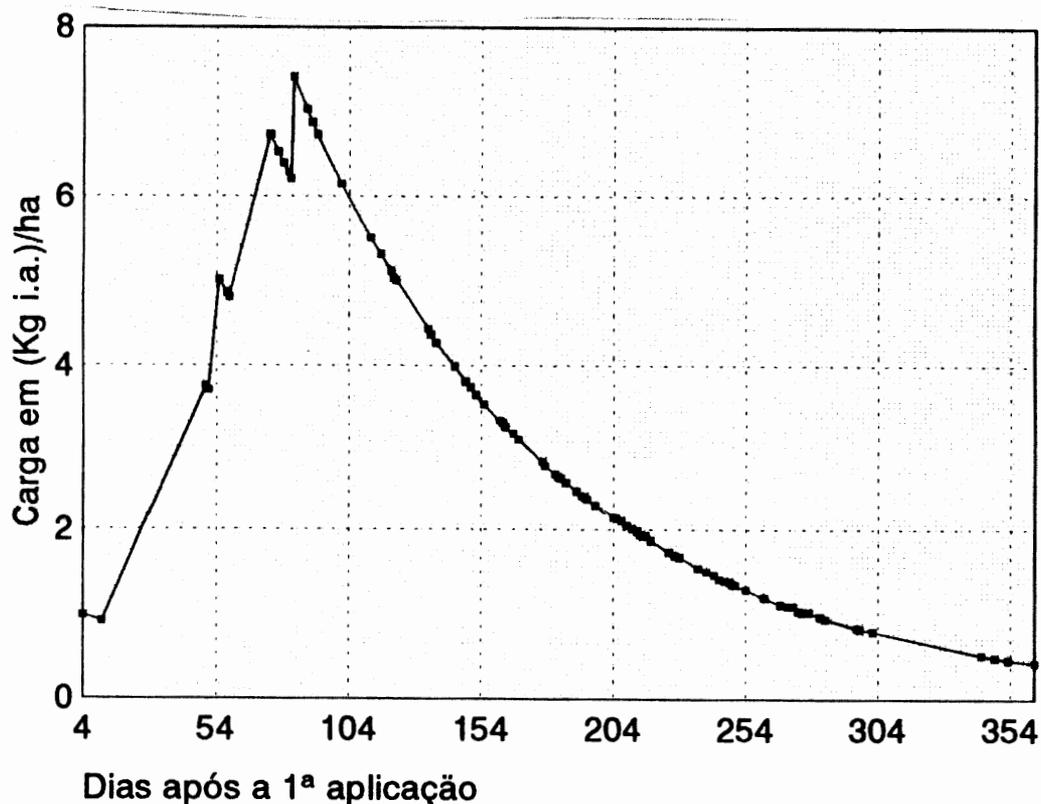


FIGURA 14 - Degradação do Clorotalonil após oito aplicações em Latossolo roxo, Guaíra - SP

O tempo necessário para os pesticidas atingirem determinadas profundidades no solo após a última aplicação bem como as quantidades em ng/g (ppb) desses compostos que permanecem no solo naquele tempo estão descritos no Quadro 4.

P cm	Metamidofós		Metribuzin		Captan		Clorotal.		Triflural.	
	T dias	QR ng/g	T dias	QR ng/g	T dias	QR ng/g	T dias	QR ng/g	T dias	QR ng/g
5							363	850	373	37.7
20	77	61.2	177	6.9	69	0.6E-04	---	---	---	---
40	108	13.1	211	4.4	85	0.5E-06	---	---	---	---
60	165	2.0	245	2.0	112	0.1E-08	---	---	---	---
80	170	1.4	>369	---	175	0.1E-12	---	---	---	---
100	171	1.0	---	---	>326	-----	---	---	---	---
120	180	0.7	---	---	---	-----	---	---	---	---

QUADRO 4 - Tempo (T) e quantidade remanescente (QR) dos pesticidas simulados na profundidade (P).

Dos compostos estudados observa-se que o inseticida metamidofós é aquele com maior capacidade de lixiviação, ou seja, com alto potencial de atingir a zona satura. O seu deslocamento parece ser função fundamentalmente da precipitação. O Quadro 4 mostra que quantidades detectáveis de metamidofós seriam encontradas pelo menos até a profundidades de 1,0m.

O herbicida metribuzin também apresenta capacidade de lixiviação porém com uma velocidade de percolação menor do que aquela do metamidofós. O fator adsorção parece exercer influência na sua percolação. Quantidades detectáveis de metribuzin poderiam ser encontradas até os 60cm de profundidade.

Tal fato não é observado com o fungicida captan onde a velocidade de degradação é preponderante em relação à de percolação. Nas diversas profundidades estimadas (Quadro 4) as quantidades possivelmente presentes são desprezíveis. Nas condições de campo para as quais esta simulação foi efetuada o fungicida seria detectável na camada de 0 a 20cm até cerca de 50 dias após sua última aplicação.

Os demais pesticidas clorotalonil e trifluralina permanecem na superfície independentemente da precipitação refletindo novamente a influência da capacidade de adsorção nas velocidades de percolação. Após cerca de um ano esses compostos poderiam ser detectados em quantidades bastante razoáveis na superfície do solo (0 a 5cm).

Os resultados obtidos constituem-se em valiosas informações no estabelecimento de programas de amostragens e de seleção dos compostos que devem ser prioritariamente monitorados no solo, na

água e nas culturas para a avaliação dos seus impactos.

#### 4. CONCLUSÕES

A comparação entre os resultados sugeridos pelo CMLS e a análise cromatográfica dos resíduos de metamidofós ou metribuzin em amostras de água e clorotalonil ou trifluralina em amostras de solo, é necessária para validar esta simulação. Quando nenhum resultado da mobilidade e da persistência de um pesticida é conhecido a priori, e se deseja inicializar um programa de monitoramento ou sugerir o uso de um pesticida que minimize o impacto ambiental, é factível a condução de uma análise de risco com o CMLS.

Qualquer que seja o modelo matemático escolhido na análise da persistência e da mobilidade de um pesticida, se faz necessário que dados climáticos e de solo estejam sempre disponíveis. Para solos brasileiros é também importante que os valores de  $K_{oc}$  e  $t_{1/2}$  sejam previamente determinados, seja para conferir os valores encontrados na literatura ou para confirmar a afirmação frequente de que estes valores não são válidos para as condições tropicais.

#### ABSTRACT

The mobility and persistence of trifluralin, metribuzin, methamidophos, captan and chlorothalonil used in irrigated tomatoes

fields were mathematically simulated using the *Chemical Movement in Layered Soils* model.

Daily information from may 1993 until may 1994 on precipitation regimes like rainfall and irrigation, the pesticides physic-chemical data, and some soil characteristics like organic carbon content, density, parameters at several depths were supplied to the mathematical model.

The simulation result suggest that methamidophos and metribuzin present leaching hazard and should be surveyed for ground water contamination.

The pesticides trifluralin, chlorothalonil and captan would be found at the soil surface and would not present any hazard of water contamination.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de expressar seus sinceros agradecimentos a Seção de Climatologia e a Seção de Irrigação ambas do Instituto Agronômico de Campinas - SP pelo fornecimento de dados, sem os quais seria impossível a realização deste trabalho.

#### REFERÊNCIAS

HAMAKER, J.W. and THOMPSON, J.M., 1972. Adsorption. In Goring,

- C.A.I., and J.W. Hamaker. (Ed). Organic Chemicals in the Environment. Mercel Dekker Inc., NY. pp. 49-143.
- KARICKHOFF, S.W., 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. Chemosphere 10:833-846.
- LYMAN, W.J., REEHL, W.F., and ROSENBLATT, D.H., 1982. Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behavior of Organic Compounds. McGraw Hill Book Company, New York, NY.
- NATIONAL BULLETIN No. 450-2-6, 1992. Inventory of water quality tools. Soil Conservation Service. United States Department of Agriculture.
- NOFZIGER, D.L. and HORNSBY, A.G., 1986. A microcomputer-based management tool for chemical movement in soil. Applied Agricultural Research. 1(1), 50-56.
- NOFZIGER, D.L. and HORNSBY, A.G., 1987. Chemical Movement in Layered Soils: User's Manual.. Circular 780. University of Florida, Gainesville, FL.
- RAO, P.S.C., DAVIDSON, J.M. and HAMMOND, L.C., 1976. Estimation of nonreactive and reactive solute front locations in soils. In Proc. Hazardous Wastes Research Symp., EPA-600/9-76-015, Tucson, Ariz. pp. 235-241.
- WILKERSON, M.R. and KIM, K.D., 1986. The pesticide contamination Prevention Act: Setting specific numerical values. California Department of Food and Agriculture, Environmental Monitoring and Pest Management, Sacramento, CA.