

SIMULAÇÃO DO TRANSPORTE DE PACLOBUTRAZOL EM SOLOS DE UMA ESTAÇÃO EXPERIMENTAL EM JUAZEIRO (BA)

SIMULATION OF TRANSPORT OF PACLOBUTRAZOL IN SOIL OF SEASON IN EXPERIMENTAL JUAZEIRO (BA)

Manuella Salgueiro Gondim¹, Antonio Celso Dantas Antonino², Suzana Maria Gico Lima Montenegro¹, André Maciel Netto², Jaime Joaquim da Silva Pereira Cabral¹, Jean Martins³, Edevaldo Miguel Alves¹

Artigo recebido em: 29/04/2013 e aceito para publicação em: 16/09/2013.

Abstract: The Brazilian Northeast meets the export demand for mango in the month in which the offer is nonexistent. One of the factors responsible for increasing yield of these fruits are plant growth regulators. Among them, stands out the paclobutrazol (PBZ). However, this compound may remain active in soil for several years and it is necessary to study the fate and the consequences of its transport in soil. The mathematical models emerge as tools in the study of chemical compounds in soil. Therefore, the transport of paclobutrazol was simulated with Hydrus1D in soils classified Ultisol and Vertisol, located in São Francisco river region. The objective was to analyze case studies of close to real field conditions over a period of four years and investigate the groundwater contamination. Whereas groundwater a depth of 100 cm was observed, in both soils, higher mobility when the PBZ was observed applied to the Ultisol in both time pulse studied.

Keywords: Solute transport. Hydrus1D. Groundwater contamination. Paclobutrazol.

Resumo: Os estados do nordeste brasileiro suprem a demanda de exportação de manga nos meses em que a oferta é inexistente. Um dos fatores responsáveis pelo aumento da produção destes frutos é a presença de substâncias reguladoras de crescimento vegetal. Entre elas destaca-se o paclobutrazol (PBZ). Porém, este composto pode permanecer ativo no solo durante alguns anos, sendo necessário estudar os destinos e as conseqüências de seu transporte no solo. Os modelos matemáticos atuam como boas ferramentas no estudo de compostos químicos no solo. O transporte do paclobutrazol foi simulado com o modelo Hydrus1D em dois solos classificados como Argissolo e Vertissolo numa estação experimental em Juazeiro-BA, localizada na região do Vale do São Francisco. O objetivo deste trabalho foi realizar estudos de caso, aproximando a aplicação do PBZ às condições reais de campo durante um período de quatro anos e analisar a possibilidade de contaminação do lençol freático. Considerando um lençol freático a uma profundidade de 100 cm, observou-se, em ambos os solos, uma maior mobilidade quando o PBZ foi aplicado para o Argissolo em ambos os tempos de pulso estudados.

Palavras-chave: Transporte de soluto. Hydrus1D. Contaminação do lençol freático. Paclobutrazol.

INTRODUÇÃO

A manga (*Mangifera indica* L.) é o fruto tropical mais produzido no mundo representando aproximadamente 50% de todos os frutos tropicais produzidos, sendo um importante produto agrícola para a economia de países em desenvolvimento (JEDELE et al., 2003). Em 2000, a área cultivada de manga, na região nordestina, representou 51,66% da área cultivada total brasileira e revelou um crescimento da ordem 104,65 % no período compreendido entre os anos de 1990 e 2000. No nordeste brasileiro, as principais áreas cultivadas de manga estão localizadas nos estados da Bahia, Pernambuco e Ceará, que participaram, respectivamente, com 38,54 %, 18,17 % e 12,14 %. O Brasil, mais precisamente o Vale do São Francisco, por possuir condições climáticas favoráveis e por dispor de tecnologia para manejar a floração da mangueira, pode exportar durante

¹ Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco: R. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife-PE, CEP:50740-530, (81) 2126-7216, e-mail:manuellavirginia@yahoo.com.br; edevaldofisica@gmail.com; suzanam@ufpe.br; jcabral@ufpe.br

² Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, av. Prof. Luiz Freire, 1000, Cidade Universitária, Recife-PE, CEP 50740-540, (81) 2126-7973. e-mail: acda@ufpe.br; amnetto@ufpe.br

³ Laboratoire d'Etude des Transferts en Hydrologie et Environnement; Université de Grenoble, Bâtiment OSUG-B Domaine universitaire BP 53 38041 Grenoble França; jean.martins@Ujf-grenoble.fr; 00-33-0476635604

todo o período em que há uma menor concentração na oferta de manga no mercado internacional. (SILVA & GOMES, 2004). Um dos fatores responsáveis pelo aumento da produção de frutos é o uso de substâncias reguladoras de crescimento vegetal. Dentre os agroquímicos utilizados, destacam-se os xenobióticos, que são compostos químicos poluentes da biosfera, com estruturas moleculares e seqüências de ligações que não são reconhecidas pelas enzimas degradativas existentes na natureza e, portanto, resistem à biodegradação ou não são completamente metabolizadas, resultando em um acúmulo no ambiente (SILVA & FAY, 1997). O Paclobutrazol (PBZ), composto xenobiótico, é um regulador do crescimento vegetal, cujo modo de ação é a inibição da síntese de giberelina, o que resulta na indução floral para o incremento da produção.

O PBZ, composto da família do triazol, inicialmente aplicado como fungicida, é usado como regulador do crescimento vegetal em diferentes colheitas, induz o florescimento, melhora a qualidade e redução no tempo de maturação dos frutos. Estudos realizados apresentam como efeito do PBZ em vegetais, a inibição da biossíntese de giberelina pelo bloqueio da oxidação de caureno para ácido caurenóico e redução da divisão celular (SILVA et al., 2003). Em diversos estudos, têm-se evidenciado a grande importância da aplicação do PBZ ao solo e subseqüente absorção pelas raízes, pois resultam em efeitos mais acentuados sobre a indução do florescimento e a produção comercial, principalmente na região Nordeste, em períodos de baixa oferta do produto nos mercados interno e externo. Estudos revelam que, nas condições tropicais semi-áridas, a eficiência do uso do PBZ no manejo da produção de frutos foi diretamente proporcional às doses utilizadas (MOUCO & ALBUQUERQUE, 2005). Este composto pode permanecer ativo por vários meses após a sua aplicação no solo.

O uso incorreto de produtos químicos em áreas agrícolas representa grande ameaça ao meio ambiente, sendo necessário estudar os destinos e as consequências do transporte destas moléculas e seus resíduos (MATTOS & SILVA, 1999). Os modelos matemáticos atuam como ferramentas úteis na simulação do movimento da água e do transporte de elementos químicos no solo, ajudando a compreender o seu comportamento e visando apresentar uma resposta rápida e segura, tanto para a necessidade de planejar e de aperfeiçoar projetos em uma escala local ou regional, como para gestão da qualidade da água subterrânea. No entanto, a qualidade dos resultados obtidos por modelagem depende da disponibilidade de dados e precisão dos parâmetros que descrevem o movimento da água e o transporte e retenção de solutos no solo (VOGEL et al., 1996).

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo simular numericamente o transporte unidimensional do paclobutrazol em solos classificados como Vertissolo e Argissolo na estação experimental de Juazeiro, no estado da Bahia, localizada na região do Vale do São Francisco; aproximando às condições de aplicação reais de campo durante um período de quatro anos e analisar a capacidade de contaminação do lençol freático.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os solos e obtenção dos parâmetros

Os solos para os ensaios de coluna e determinação dos parâmetros de transporte de soluto (MILFONT et al., 2008), utilizados nas simulações, foram coletados de áreas com plantio de manga (*Mangifera indica* L. cv. Tommy Atkins) irrigada na estação experimental de Bebedouro (PE) e Mandacaru (BA), pertencentes à EMBRA-PA Semiárido, localizadas no vale do São Francisco no Nordeste do Brasil. Os solos foram classificados como Argissolo Amarelo Eutrófico e Vertissolo. Os parâmetros hidráulicos do solo utilizados como dados de entrada no Hydrus-1D foram realizados em laboratório pelo método Beerkam.

Modelagem Matemática

Apesar da grande quantidade de aplicação do paclobutrazol nas culturas e do risco de contaminação do solo não existe dados disponíveis sobre contaminação do lençol freático e profundidade atingida pelo composto.

Hydrus

O programa Hydrus 1D (SIMUNEK et al., 2008) possibilita a simulação da transferência de água, calor, vírus e colóides, bactérias e de solutos podendo ser consideradas as condições de equilíbrio e não-equilíbrio físico e químico simultaneamente ou separadamente. O programa resolve numericamente a equação de Richards (Equação 1), para fluxo de água, e as equações de convecção-dispersão para o transporte de solutos.

$$C_{h}(h)\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(h) \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial z} - 1\right) \right]$$
(1)

Na qual, C_h é a capacidade especifica $[L^{-1}]$, h é a pressão da água em termos de cargo hidráulica [L] e K(h) é a condutividade hidráulica

em função da umidade do solo $[L.T^{-1}]$ e z é a profundidade do solo [L].

O modelo de não-equilíbrio químico a dois sítios de sorção considera que a sorção em alguns sítios seja instantânea, enquanto que a sorção nos sítios restantes é governada por cinética de primeira ordem (SELIM et al., 1976; CA-MERON & KLUTE, 1977). Este modelo representa adequadamente os dados experimentais das curvas de eluição do paclobutrazol (MILFONT et al., 2008). Na forma adimensional, o modelo de convecção-dispersão (CDE) que representa o nãoequilíbrio químico a dois sítios de sorção é dado por:

$$\beta R \frac{\partial c_1}{\partial T} + (1 - \beta) R \frac{\partial c_2}{\partial T} + \mu_1 c_1 = \frac{1 \partial^2 c_1}{P \partial z^2} - \frac{\partial c_1}{\partial z}$$
(2)

$$(1-\beta)R\frac{\partial c_2}{\partial T} = \omega(c_1 - c_2)$$
(3)

Na qual, $c_1 e c_2$ são as concentrações $[M.L^{-3}]$ no sítio em equilíbrio e não-equilíbrio respectivamente; R é o fator de retardo, T = vt/L é o tempo, P = vL/D é o número de Peclet; μ_1 é a constante de degradação; β é o coeficiente de partição entre os dois sítios de sorção; ω é o número de Damköhler, representando o coeficiente de transferência de massa adimensionalizado, para o modelo de dois sítios de sorção; β e ω são definidos como:

$$\beta = \frac{\theta + \rho_d f K_D}{\theta + \rho_d K_D} \tag{4}$$

$$\omega = \frac{\alpha (1 - \beta) RL}{v}$$
⁽⁵⁾

Na qual, $f \notin a$ fração de sítios em equilíbrio, $\alpha \notin a$ taxa de cinética de primeira ordem para sítios em não-equilíbrio, $L \notin o$ comprimento da coluna [L], $\theta \notin a$ umidade volumétrica [L³.L⁻³] e v $\notin a$ velocidade média da água no poro [L.T⁻¹], $\rho_d \notin a$ massa específica do solo seco [M.L⁻³] e K_D $\notin o$ coeficiente de partição solo-solução [L³.M⁻¹].

O coeficiente de dispersão do soluto no solo (D) pode ser calculado como:

$$D = \lambda \cdot \nu + D_s \cdot \tau \tag{6}$$

Na qual, λ é a dispersividade longitudinal [L] e Ds é o coeficiente de difusão molecular do contaminante [L².T⁻¹] e τ é o fator de tortuosidade [-].

Calibração

Em estudos com colunas homogêneas de solo, Milfont et al., (2008) observaram que o paclobutrazol é influenciado no solo pelo nãoequilíbrio devido à sorção. Foram realizadas simulações com o Hydrus1D, utilizando o modelo convecção dispersão a dois sítios de sorção, do transporte do PBZ em colunas de solo (z = 20 cm) com o Argissolo-Amarelo e com o Vertissolo.

Os parâmetros hidráulicos do solo (umidade volumétrica de saturação, θ_s e a densidade de fluxo darciana, q), assim como, os parâmetros relativos ao ajuste do modelo convecçãodispersão a dois sítios de sorção (f, α , μ , λ e K_D) e o tempo de pulso (t_p) foram obtidos por Milfont et al. (2008) e estão apresentados nas Tabelas 3 e 4.

A calibração foi necessária devido à informação disponível ser a constante de degradação (μ), e no Hydrus1D a mesma é calculada a partir das taxas de decaimento na fase sólida (μ_s) e na fase líquida (μ_l) pela expressão:

$$\mu = \frac{L(\theta_s \mu_l + f \rho_d k_D \mu_s)}{\theta \nu}$$
(7)

Para avaliar a concordância entre os valores calculados e os observados, foram utilizados: i) o erro quadrático médio (EOM), que indica o grau de desvio entre as determinações experimentais e os valores calculados pelo modelo teórico correspondente. Esse índice é expresso em porcentagem, e tende para zero quando os valores estimados e teóricos tendem a ser iguais. Esse teste fornece informações de fácil entendimento no desempenho dos modelos, além de permitir uma comparação, termo a termo, do desvio real entre o valor calculado e o valor medido; ii) a eficiência da modelagem (EM) que indica se o modelo teórico fornece uma estimativa melhor das determinações experimentais que o valor médio dessas determinações, além do coeficiente de determinação R². As concentrações seguintes expressam os índices citados.

$$EQM = \left[\frac{\sum_{i=1}^{N} (T_{i} - M_{i})^{2}}{N}\right]^{\frac{1}{2}} * \frac{100}{\overline{M}}$$
(8)

$$EM = \frac{\sum_{i=1}^{N} (M_{i} - \overline{M})^{2} - \sum_{i=1}^{N} (T_{i} - \overline{M})^{2}}{\sum_{i=1}^{N} (M_{i} - \overline{M})^{2}}$$
(9)

Sendo T_i os valores calculados pelo modelo, os valores experimentais, a média dos valores experimentais e N o número de determinações.

Dados gerais

As simulações do transporte unidimensional de água e soluto foram realizadas considerando o solo homogêneo. A discretização do perfil do solo foi uniforme com elementos (Δz) de 1 cm de espessura. O lençol freático, na região do São Francisco, encontra-se em média a 150 cm de profundidade (PESSOA et al., 2003). Como aproximação, este estudo considerou, nas simulações, um lençol freático na base do perfil a 100 cm de profundidade com nível constante, com o intuito de avaliar o comportamento do composto. O tempo de simulação foi de 4 anos.

Para cada simulação foi considerada uma dose de 1,65 g de PBZ para cada 2 m de diâmetro da copa da mangueira diluído em 1L de água (Villela, 2005). A aplicação do PBZ foi realizada no dia 1 de janeiro de 2005, sendo este dia escolhido de acordo com a produção de manga para a melhor janela de mercado nacional e internacional. A freqüência de aplicação foi considerada uma vez por ano.

Foram realizadas duas simulações com diferentes fluxos de água na superfície do solo, condição de fronteira superior: uma com um fluxo de 0,025 cm/h e a outra com um fluxo de 2,5 cm/h.

O cálculo do PBZ adicionado ao solo leva em consideração o fluxo de água e a dose de PBZ recomendada. Considerou-se uma aplicação em torno do tronco de uma planta, em oito locais espaçados uniformemente, cada um com uma área aproximada de 400 cm² (20x20cm). Assim, a vazão de entrada é obtida pelo produto do fluxo, q₀, pela área de aplicação. O produto da vazão (cm³.h⁻¹) pela concentração (mg.cm⁻³) permite estimar a massa de soluto infiltrado por hora. Desta forma, pode-se estimar o tempo de aplicação necessário para que a massa de soluto desejada seja introduzida no solo.

Para os fluxos de água na superfície do solo, q_0 , de 0,025cm/h e 2,5cm/h a uma concentração, c_0 , de 30 mg/L, os tempos de aplicação foram de 687 e 7h, respectivamente.

Parâmetros do fluxo de água

Os parâmetros hidráulicos em solo não saturado foram considerados pelas equações de van Genuchten (1980) para a curva de retenção $h(\theta)$ e curva de condutividade hidráulica $K(\theta)$, como descrito a seguir:

$$S_{e} = \left(\theta - \theta_{r}\right) / \left(\theta_{s} - \theta_{r}\right) = \left[1 + \left|\left(\frac{1}{h_{s}}\right)h\right|^{n}\right]^{-m}$$
(10)

$$K(S_{e}) = K_{s}S_{e}^{\frac{1}{2}} \left[1 - \left(1 - S_{e}^{\frac{1}{m}}\right)^{m}\right]^{2}$$
(11)

Na qual, S_e a saturação efetiva; θ_r e θ_s a umidade volumétrica residual e saturada, respectivamente; h_g a pressão de entrada de ar e n e m parâmetros de forma. Sendo, m = 1-1/n; n > 1(Mualem, 1976). A equação 11 também é válida para pressões positivas. Para condições de saturação, $\theta = \theta_s$ tem-se K(S_e) = K_s. Foram realizados ensaios de infiltração para aplicação do método Beerkan (SOUZA et al., 2008). Os parâmetros n, m, hg e Ks foram obtidos utilizando o método Beerkan (HAVERKAMP et al., 1998; SOUZA et al., 2008), sendo a relação n e m calculada considerando a hipótese de Burdine (1953). Foi necessário ajustar os parâmetros n e h_g da equação proposta por van Genuchten com a hipótese de Mualem às curvas obtidas pelo método Beerkan (Tabela 1) devido a metodologia utilizada no programa Hydrus 1D.

- $\begin{array}{c} \textbf{Tabela 1 -} Parâmetros n, m e h_g da equação de van \\ Genuchten com a hipótese de Mualem para \\ o Argissolo e Vertissolo \end{array}$
- Table 1 Parameters m, n and hg of the van Genuch-
ten equation with the Mualem assumption
for the Ultisol and Vertisol

	n	m	h _g (cm)	Ks
Argissolo	1,80	0,582	-54,078	4,85
Vertissolo	1,13	0,112	-28,747	4,76

A Tabela 2 apresenta os parâmetros hidráulicos (θ_s e q) do solo e o tempo de pulso (t_p), obtidos por Milfont et al. (2008), por meio de ensaios de deslocamento miscível do traçador (KBr) em laboratório, considerando duas vazões, 0,4 e 1,6 cm³.min⁻¹. A umidade residual (θ_r) foi considerada igual a zero. Mesmo em solos que contém fração de argila, essa hipótese vem sendo usada quando não se dispõe de dados experimentais para ajuste da curva característica (WESSO-LEK et al., 1994; ANTONINO et al., 2005; LIMA et al., 2006).

Tabela 2 - Parâmetros hidráulicos	do solo	$(\theta_{s} e$	q) e
tempo de pulso (t _p)			

Table 2 - Soil hydraulic parameter ($\theta_s e q$) and step time (t_p)

	Argissolo	Vertissolo
θ_{s} (cm ³ .cm ⁻³)	0,38	0,512
q (cm.h⁻¹)	4,85	4,76
t _p (h)	1,58	2,17

(MILFONT et al., 2008)

Parâmetros do transporte de soluto

Para o modelo de convecção-dispersão a dois sítios de sorção, os parâmetros de transporte do soluto foram determinados pela curva de eluição do paclobutrazol utilizando o modelo CDE a 2 sítios de sorção por intermédio do programa CXTFIT 2.0 (MILFONT et al., 2008). Os parâmetros de transporte estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de transporte do soluto (f, λ , α , $K_D e \mu$) para o PBZ

Table 3 – Solute transport parameters (f, λ , α , $K_D e \mu$)to the PBZ. (MILFONT et al., 2008)

	Argissolo	Vertissolo
f	0,628	0,657
λ (cm)	1,2	0,9
α (h ⁻¹)	0,106	0,203
$K_D (L.kg^{-1})$	2,18	0,88
μ (h ⁻¹)	0,378	0,152
	2000)	

(MILFONT et al., 2008)

Condições iniciais e de contorno

A condição de contorno superior utilizada na calibração do modelo foi a umidade volumétrica constante e inferior, a drenagem livre. Considerou-se a coluna de solo saturada e a concentração do paclobutrazol aplicado na superfície do solo de 25 mg/L (MILFONT et al., 2008).

A condição de contorno superior para o fluxo utilizada foi a condição atmosférica (precipitação e evaporação) e a inferior foi a carga constante h(z=100, t) = 0 cm (potencial nulo), simulando o solo com nível do lençol freático na profundidade de 100 cm. A evapotranspiração de referência (ET₀) foi calculada pela equação de Penman-Monteith (ALLEN et al., 1998) utilizando dados climáticos de uma estação meteorológica do município de Petrolina (Lamepe/Itep). A equação é descrita como:

$$ETo = \frac{0,408\Delta(Rn-G) + \gamma \frac{900}{(T+273)} \cdot U_2(e_s - e_a)}{\Delta + \gamma(1+0,34U_2)}$$
(12)

Na qual, ET_o é a Evapotranspiração de referência [L.T⁻¹], Rn é o saldo de radiação na superfície da cultura [MT⁻³], G é a densidade do fluxo de calor no solo [MT⁻³]; T é a temperatura média diária do ar a 2m de altura (°C), U₂ é a velocidade média do vento medida a 2 m [L.T⁻¹], e_s é a pressão de vapor a saturação [ML⁻¹T⁻²], e_a é a pressão de vapor atual [ML⁻¹T⁻²], Δ é a inclinação da curva de pressão de vapor [ML⁻¹T⁻²oθ⁻¹], γ é a constante psicrométrica [ML⁻¹T⁻²oθ⁻¹], 0,408 corresponde ao inverso do calor latente de evaporação da água, igual a 2,45 MJ.kg⁻¹ a 20°C e 900 é coeficiente para a cultura de referência, que envolve os valores constantes da equação.

Nos dias de ausência de chuva foi considerada uma irrigação igual a 6 mm/dia, distribuída durante o dia, referente a uma média da evapotranspiração. A Figura 1 apresenta a precipitação e evaporação, utilizada em todo o período de simulação, no município de Petrolina no ano de 2005.

Para a condição inicial de água no solo foi utilizado um gradiente de pressão entre a superfície do solo e o lençol freático variando de -100 a 0 cm d'água. Como condição inicial para o transporte de soluto foi considerado:

C(z,t) = 30 mg / L (Para t = 0)

A condição de contorno de Cauchy (condições de contorno de terceiro tipo), foi considerada como:

$$-\theta \cdot D \frac{\partial c}{\partial z} + q \cdot c = q_0 \cdot c_0$$
(Para z = 0) (13)



Figura 1 - Precipitação mensal e evapotranspiração de referência no ano de 2005 no município de Petrolina

Figure 1 - Monthly rainfall (a) and evaporation (b) in 2005 in the city of Petrolina

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Calibração

Os valores dos índices estatísticos que comparam os valores experimentais e simulados para o Argissolo e para o Vertissolo, ambos nas vazões de 0,4 e 1,6 cm³/min, durante a fase de calibração da constante de degradação (μ) em colunas de solos, estão apresentados na Tabela 4.

- Tabela 4 Índices estatísticos do transporte de Paclobutrazol (PBZ) em colunas de solos, durante a fase de calibração da constante de degradação (μ) do modelo Hydrus1D.
- $\label{eq:table4-Statistical indices transport Paclobutrazol (PBZ) in soil columns during the calibration phase of the decay constant (\mu) of the model Hydrus1D$

	μ	μs	μl	EQM(%)	EM	R ²
Argissolo (0,4 cm³/min)		0,07125	0,050	68,94	0,63	0,92
	0 555	0,00343	0,080	19,60	0,97	0,99
	0,335	0,00112	0,085	10,93	0,99	0,99
		0,00019	0,087	10,69	0,99	0,99
Argissolo (1,6 cm³/min)		0,07125	0,0500	53,74	0,72	0,98
	0.279	0,06382	0,0700	50,76	0,75	0,98
	0,378	0,00443	0,2300	26,56	0,93	0,96
		0,05268	0,1000	46,66	0,79	0,98
		0,00012	0,2416	13,83	0,98	0,99
Vertissolo (0,4 cm³/min)		0,02559	0,0009	27,95	0,94	0,98
		0,01838	0,0100	23,55	0,96	0,98
	0,285	0,00254	0,0300	15,22	0,98	0,99
		0,02313	0,0040	26,46	0,95	0,98
		0,02155	0,0060	25,49	0,95	0,98
Vertissolo (1,6 cm³/min)		0,04294	0,0001	12,74	0,99	0,99
	0,152	0,04240	0,0010	12,73	0,99	0,99
		0,01874	0,0400	12,33	0,99	0,99
		0,00055	0,0700	12,15	0,99	0,99

Para o Argissolo, na vazão de 0,4 cm³/min ($\mu = 0,555$), observa-se que dois conjuntos de valores obtiveram resultados muito próximos, a eficiência da modelagem (EM) mostrou-se semelhante nos dois casos, com valores iguais a 0,99. A diferença entre os valores do Erro Quadrado Médio (EQM) foi insignificante, com uma leve superação pelo segundo grupo. Assim, o melhor ajuste entre a curva de eluição simulada e experimental foi obtido para os valores de μ l e μ s de 0,087 e 0,00019, respectivamente. Na vazão de 1,6 cm³/min ($\mu = 0,378$), o melhor ajuste ocorreu para valores de μ l igual a 0,2416 e μ s igual a 0,00012, que obtiveram, respectivamente, valores de EM e EQM de 0,98 e 13,83.

Para o Vertissolo, na vazão de 0,4 cm³/min ($\mu = 0,285$), observa-se que para o par de valores de μ l e μ s de 0,030 e 0,00254, obtive-se EM e EQM de 0,98 e 15,22, respectivamente, produzindo o melhor ajuste entre as curvas simuladas e experimentais. Na vazão de 1,6 cm³/min ($\mu = 152$), os valores de EM e EQM mostraram-se muito semelhantes em todos os casos estudados, sendo o melhor ajuste para o par de valores de μ l e μ s de 0,0700 e 0,00055, respectivamente. Para ambos os solos, os valores de μ l foram bastante superiores aos de μ s, estando de acordo com a afirmação de Pignatello (1989) de que a degradação de compostos orgânicos ocorre principalmente na fase líquida.

Neste trabalho, os parâmetros "n" e " h_g " foram obtidos indiretamente, pelo método de Beerkan, o que permite a possibilidade de erros sucessivos devidos a ajuste por regressão. Isto poderia ser minimizado com ajustes dos parâmetros, pelo modelo de van-Genucten, a partir de determinações experimentais de curva deretenção.

Vertissolo

A Figura 2 apresenta a evolução da concentração relativa (C/C0) do paclobutrazol presente na solução, nas profundidades de 1, 5, 10 e 15 cm, considerando o tempo de aplicação de 7 e 687 h, para o Vertissolo e um período de 4 anos de simulação.

Em todos os anos estudados, na camada de 1 cm o pico de concentração relativa (C/C0) foi de aproximadamente 0,98 no dia 1 de Janeiro para a aplicação com tempo de pulso de 7 h. Para o dia 13 de Janeiro a concentração relativa máxima foi de 0,86 e no dia 26 de Janeiro a concentração relativa máxima foi de 0,95 para o tempo de pulso de 687. Na camada de 15 cm, o valor de C/C0 considerando o tempo de pulso de 687 h foi aproximadamente 10 vezes inferior quando comparado ao tempo de pulso de 7 h.

As Figuras 3 e 4 apresentam o perfil de concentração relativa do paclobutrazol nos quatro anos de simulação para o Vertissolo e tempo de pulso de 7 e 687 h.

Nas Figuras 3 e 4 pode-se comparar o perfil da concentração relativa do PBZ durante o período simulado. Observa-se o valor máximo de concentração relativa na superfície do solo após 13 e 26 dias da aplicação do composto para o tempo de pulso de 687 h e no primeiro dia de aplicação para o tempo de pulso de 7h. A concentração relativa do PBZ alcança a profundidade de 75 cm com $5,6x10^{-8}$ de C/C0 após 7 h de aplicação.

Argissolo

A Figura 5 apresenta a evolução da concentração relativa do paclobutrazol presente na solução, nas profundidades de 1, 5, 10 e 15 cm, considerando o tempo de aplicação de 7 e 687 h, para o Argissolo e um período de 4 anos de simulação.

O comportamento do PBZ foi semelhante nos 4 anos estudados. O pico de concentração relativa do paclobutrazol presente na solução foi observado no dia 1 de Janeiro, camada de 1 cm para o tempo de pulso igual a 7h e nos dias 13 e 26 de Janeiro para o tempo de pulso igual a 687 h.

Essa diferença nas datas em que ocorreram os picos do PBZ foi devido à maior quantidade de água aplicada no tempo de pulso de 7h facilitando assim a mobilidade do soluto. Nas camadas de 5, 10 e 15 cm houve um pico na concentração relativa do PBZ no dia 1 de Janeiro de cada ano atingindo aproximadamente 0,81, 0,68 e 0,57, respectivamente, para o tempo de pulso de 7 h. O pico da concentração relativa do PBZ no dia 26 de janeiro nas camadas de 5, 10 e 15 cm foi de 0,63, 0,33 e 0,14, respectivamente, para o tempo de pulso de 687 h.





Figure 2 - Evolution of the relative concentration of PBZ in the solution versus time at depths of 1 (a), 5 (b), 10 (c) e 15 (d) cm (Vertisol, and pulse duration of 7 h or 687 h).











Figure 4 - Profile of the relative concentration of paclobutrazol to the Vertisol Vertissolo (CC e t = 687) in: a) 2005, b) 2006, c) 2007 e d) 2008



- Figura 5 Evolução da concentração relativa do PBZ na solução em função do tempo nas profundidades de 1 (a), 5 (b),10 (c) e 15 (d) cm, para o Argissolo (solo Argissolo e tempo de pulso de 7 h ou 687 h)
- Figure 5 Evolution of the relative concentration of PBZ in the solution versus time at depths of 1 (a), 5 (b),10 (c) e 15 (d) cm (Ultisol and pulse duration of 7 h or 687 h)





Figure 6 - Profile of the relative concentration of paclobutrazol in the Ultisol Vertissolo (CC e t = 7) in: a) 2005, b) 2006, c) 2007 e d) 2008

As Figuras 6 e 7 apresentam o perfil de concentração relativa do paclobutrazol nos quatro anos de simulação para o Argissolo com tempo de pulso de 7 e 687 h.

Observa-se nas Figuras 6 e 7 que o valor máximo de concentração relativa na superfície do solo no primeiro dia da aplicação do composto para o tempo de pulso de 7 h e após 13 e 26 dias para o tempo de pulso de 687 h. O PBZ alcança a profundidade de 75 cm com $1,82.10^{-7}$ de C/C0 após 7 h de aplicação para o menor tempo de pulso e 20 cm com um valor de C/C0 de 3.10^{-3} no dia 26 de janeiro para o maior tempo de pulso.

A Figura 9 apresenta a profundidade máxima atingida, em um ano de simulação, pela concentração relativa do PBZ no valor de 10⁻⁵ quando o composto foi aplicado com o tempo de pulso igual a 7 e 687 h para os dois solos estudados nos 4 anos de simulação . A figura 9 apresenta a concentração do paclobutrazol que atinge o lençol freático.

Observa-se nas Figuras 8 e 9 uma maior mobilidade do PBZ para o Argissolo e tempo de pulso de 7h atingindo a uma profundidade de 100 cm, na concentração relativa máxima igual a $3,7x10^{-5}$ (1,12 µg/L). Esta concentração é 10 vezes maior que Concentração Máxima Admissível (CMA) de qualquer pesticida em águas destinadas para consumo humano estabelecido pela Comunidade Econômica Européia que é de 0,1 µg/L (Official Journal of the European Communities, 1998).



- Figura 7 Perfil da concentração relativa do paclobutrazol para o Argissolo (CC e t = 687) nos anos de: a) 2005, b) 2006, c) 2007 e d) 2008
- **Figure 7** Profile of the relative concentration of paclobutrazol to the Ultisol Vertissolo (CC e t = 687) in: a) 2005, b) 2006, c) 2007 e d) 2008



Figura 8 - Profundidade atingida pela concentração relativa do PBZ **Figure 8 -** Depth achieved by the relative concentration of PBZ



Figura 9 – Concentração do Paclobutrazol que atinge o lençol freático Figure 9 – Concentration of paclobutrazol that reaches the groundwater

CONCLUSÕES

- Ao longo dos anos, não houve aumento significativo da concentração relativa máxima do soluto.
- O paclobutrazol atingiu uma maior profundidade para o Argissolo em ambos os tempos de pulso estudados.
- O PBZ atingiu o lençol freático na profundidade de 100 cm para o Argissolo.
- A ferramenta pode ser usada para simulação de outros cenários.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo suporte financeiro, ao LAMAPE-ITEP pelos dados meteorológicos e aos revisores pelas contribuições.

REFERÊNCIAS

ANTONINO, A.C.D; HAMMECKER, C; MONTENEGRO, S.M.L.G; NETTO, A.M; ANGULO-JARAMILLO, A.M, R.; LIRA, C.A.B.O. Subirrigation of land bordering small reservoirs in the semi-arid region in the Northeast of Brazil: monitoring and water balance, **Agricultural Water Management** 73 p. 131–147, 2005.

ALLEN, G. R.; PEREIRA, S. L.; RAES, D.; SMITH, M.; **Crop evapotranspiration** – Guidelines for computing crop water requirements. FAO (Food and Agriculture Organization) Irrigation and drainage, Rome, v. 56, 1998.

BURDINE, N.T. Relative permeability calculation from size distribution data.

Petroleum Transactions, AIME, v. 198: p.71-78, 1953.

CAMERON, D.A.; KLUTE, A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. **Water Resources Research**. n. 19, p.718-724, 1977.

HAVERKAMP, R.; PARLANGE, J. Y.; CUENCA, R.; ROSS, P. J.; STEENHUIS, T. S. Scaling of the Richards equation and its application to watershed modeling. In: Sposito, G. (ed.). **Scale dependence and scale invariance in hydrology**. Cambridge: Cambridge University Press, p.190– 223, 1998.

JEDELE, S.; HAU, A. M.; VAN OPPEN, M. An analysis of the world market for mangos and its importance for developing countries. International Agricultural Research for Development, p. 8-10, 2003.

LIMA, J. R. SOUSA; Antonino, A. C. D.; Soares, W. A.; Souza, E. S.; Lira, C. A. B. O. Balanço hídrico no solo cultivado com feijão caupi. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias** v.1, p.89-95, out.-dez, 2006.

MATTOS, L. M.; SILVA, E. F. Influência das propriedades de solos e de pesticidas no potencial de contaminação

de solos e águas subterrâneas, Pesticidas: R, Ecotoxicol, e Meio Ambiente, Curitiba, v. 9, p.103-124, 1999.

MILFONT, M. L.; MARTINS, J. M. F.; ANTONINO, A, C. D.; GOUVEIA, E. R.; NETTO, A. M.; GUINÉ, V.; MAS, H.; FREIRE, M. B. G. S. Reactivity of the Plant Growth Regulator Paclobutrazol (Cultar) with Two Tropical Soils of the Northeast Semiarid Region of Brazil. Journal of Environmental Quality v. 37, p. 90-97, Jan. 2008.

MOUCO, M. A. C.; ALBUQUERQUE, J. A. S. Efeito do paclobutrazol em duas épocas de produção da mangueira. Bragantia, Campinas, v. 64, n. 2, p. 219-225, 2005.

MUALEM, Y., A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, **Water Resources Research**, v. 12(3), p. 513-522, 1976.

Official Journal of the European Communities. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality pf water intended for human consumption.

PESSOA, M. C. P. Y.; Chaim, A.; Gomes, M. A. F.; Silva, A. S.; Soares, J. M. Simulação de aldicarb e tebuthiuron movimento em solos sob cultivos de banana e cana-de-açúcar no semi-árido brasileiro. **Revista brasileira engenharia agrícola**. ambiental. v.7, n.2, p. 297-302, 2003.

SELIM, H.M.; DAVIDSON, J.M.; MANSELL, R.S. Evaluation of a two-site adsorption-desorption model for describing solute transport in soils. In: **Proceedings of the Summer Computer Simulation Conf.**, Washington, D.C. p. 444-448, July. Simulation Councils, La Jolla, CA. 1976.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. Persistência e biomagnificação de moléculas xenobióticas, In: MELO, I, S, AZEVE-DO, J, L. **Microbiologia ambiental**, Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, p. 67-105, 1997.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F.; VIEIRA, R. F. Degradação do paclobutrazol em solos tropicais. Pesquisa Agropecuária Brasileira. In: Impacto Ambiental do Regulador de Crescimento Vegetal Paclobutrazol, Brasília, v. 38, n. 10, p. 1223-1227, 2003.

SILVA, M. S. L. & GOMES, T. C. A. Cultivo da mangueira. In: **Sitemas de produção**, EMBRAPA, julho, 2004.

SIMUNEK, J.; SEJNA, M; SAITO, H; SAKAI, M.; VAN GENUCHTEN.M. TH. The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in: **Variably-Saturated Media**. Version 4.0 Department of Environmental Sciences University of California Riverside Riverside, California, 2008.

SOUZA, E. S.; ANTONINO, A. C. D.; ÂNGULO-JARAMILLO, R.; NETTO, A. M. Caracterização hidrodinâmica de solos: Aplicação do método Beerkan. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Capina Grande, v.12, n.2, p.128 – 135, 2008.

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

VILLELA, A. L. G. Programas Syngenta na proteção fitossanitária da mangueira e manejo da indução floral com cultar como fator de lucratividade, I Simpósio de Manga do Vale do São Francisco, 2005.

VOGEL, T.; HUANG, K.; ZHANG, R.; VAN GENUCH-TEN, M. TH. **The HYDRUS code for simulating onedimensional water flow, solute transporte, and heat movement in variably-saturated media**. Research Report,. 131p, 1996.

WESSOLEK, G., PLAGGE, R., LEIJ, F.J., VAN GENUCHTEN, M.T. Analysing problems in describing field and laboratory measured soil hydraulic properties. Geoderma 64, 93–110. 1994.