

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON

VINÍCIUS HENRIQUE DIAS DE OLIVEIRA

MODELAGEM AGRO-HIDROLÓGICA: ABORDAGENS RECENTES E
APLICAÇÃO DE MODELO EM LATOSSOLO

MARECHAL CÂNDIDO RONDON - PARANÁ
2025

VINÍCIUS HENRIQUE DIAS DE OLIVEIRA

**MODELAGEM AGRO-HIDROLÓGICA: ABORDAGENS RECENTES E
APLICAÇÃO DE MODELO EM LATOSSOLO**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Prof. Dr. Élcio Silvério Klosowski

Coorientadores: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior; Dr. Vander Kaufmann

MARECHAL CÂNDIDO RONDON - PARANÁ

2025

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Oliveira, Vinícius Henrique Dias de
Modelagem Agro-Hidrológica: Abordagens Recentes e
Aplicação de Modelo em Latossolo / Vinícius Henrique Dias de
Oliveira; orientador Élcio Silvério Klosowski; coorientador
Affonso Celso Gonçalves Junior. -- Marechal Cândido Rondon,
2025.

102 p.

Tese (Doutorado Campus de Marechal Cândido Rondon) --
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Ciências
Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2025.

1. Impacto ambiental. 2. Práticas agrícolas. 3. Percolação
de água no solo. 4. Lixiviação de pesticidas. I. Klosowski,
Élcio Silvério, orient. II. Gonçalves Junior, Affonso Celso,
coorient. III. Título.



unioeste

Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Campus de Marechal Cândido Rondon - CNPJ 78680337/0003-46
Rua Pernambuco, 1777 - Centro - Cx. P. 91 - <http://www.unioeste.br>
Fone: (45) 3284-7878 - Fax: (45) 3284-7879 - CEP 85960-000
Marechal Cândido Rondon - PR.



VINÍCIUS HENRIQUE DIAS DE OLIVEIRA

Modelagem agro-hidrológica: abordagens recentes e aplicação de modelo em Latossolo

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Agronomia, área de concentração Produção Vegetal, linha de pesquisa Sistemas de Produção Vegetal Sustentáveis, APROVADO pela seguinte banca examinadora:

Orientador - Elcio Silvério Klosowski

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Marechal Cândido Rondon (UNIOESTE)

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Marechal Cândido Rondon (UNIOESTE)

Eurides Küster Macedo Junior

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Marechal Cândido Rondon (UNIOESTE)

Pontificia Universidad Católica de Chile (PUC-Chile)

Victor Mateus Prasniewski

Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS)

Marechal Cândido Rondon, 5 de dezembro de 2024

À Deus, aos meus pais, Henrique e Adiles,
à minha companheira, Erica, e aos meus
irmãos, Mylena e Lorenzo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela imensa dádiva da vida e pelas oportunidades nela recebidas.

Em especial aos meus pais, Henrique Dias de Oliveira e Adiles Pazzini de Oliveira, pelos ensinamentos, pela educação e por todo apoio necessário para que me tornasse a pessoa que sou e aonde cheguei.

Ao orientador Prof. Dr. Élcio Silvério Klosowski, bem como aos coorientadores Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior e Dr. Vander Kaufmann pela dedicação e contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus professores, pelo desafio de sua profissão, por transmitirem de forma eficaz seus conhecimentos e pela contribuição essencial ao desenvolvimento de seus alunos como pessoas e profissionais.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE e ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia - PPGA, pela oportunidade do curso de doutorado.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Aos colegas do Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente e do Grupo de Pesquisas em Ambiência do Oeste do Paraná.

A toda minha família e amigos que, de alguma forma, contribuíram para realização deste trabalho.

Muito obrigado!

“Uma escolha é melhor do que nenhuma. Não importa qual o resultado.”

Elizabeth Comstock, Bioshock Infinite

BIOGRAFIA

Vinícius Henrique Dias de Oliveira, filho mais velho de Henrique Dias de Oliveira e Adiles Pazzini de Oliveira, nasceu em Cascavel (PR), aos 20 dias do mês de setembro de 1995.

Cursou o Ensino Médio integrado ao Curso Técnico em meio ambiente no Centro Estadual de Educação Profissional Pedro Boaretto Neto em Cascavel. Em 2014 iniciou o ensino superior no curso de Agronomia na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste), no município de Marechal Cândido Rondon onde, cumpriu as exigências e recebeu o título de Eng.º Agrônomo em fevereiro de 2019.

Em março de 2019 ingressou como pós-graduando no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Unioeste, no município de Cascavel onde, cumpriu as exigências e recebeu o título de Mestre em Engenharia Agrícola em fevereiro de 2021.

Nos anos de 2019 e 2020 atuou como analista de agricultura de precisão na C.Vale - Cooperativa Agroindustrial, localizada no município de Palotina-PR.

No ano de 2021 atuou como professor regente assistente na UDC - Faculdade Educacional de Medianeira, localizada no município de Medianeira-PR.

Atualmente é discente em nível de Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Unioeste/Campus de Marechal Cândido Rondon.

RESUMO

OLIVEIRA, Vinícius H. D. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, fevereiro de 2025. **Modelagem Agro-Hidrológica: Abordagens Recentes e Aplicação de Modelo em Latossolo**. Orientador: Prof. Dr. Élcio Silvério Klosowski. Coorientadores: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior e Dr. Vander Kaufmann.

A modelagem agro-hidrológica é uma ferramenta fundamental para simular o movimento da água no solo e compreender a interação dos pesticidas com o sistema solo-planta-água-atmosfera. A primeira parte deste trabalho revisa pesquisas recentes, abordando o uso de pesticidas, os riscos associados, as metodologias de modelagem, suas limitações, desafios e perspectivas futuras. A modelagem agro-hidrológica auxilia pesquisadores e agricultores a entenderem os efeitos das práticas de manejo sobre o meio ambiente, especialmente em relação às mudanças climáticas e ao uso do solo. Essas ferramentas são essenciais para o desenvolvimento de estratégias agrícolas sustentáveis, que minimizam os impactos ambientais e otimizam a produção. Além disso, contribuem para a formulação de políticas públicas voltadas à proteção dos recursos hídricos e do solo. O futuro da modelagem inclui o uso de tecnologias emergentes, como sensoriamento remoto e dados em tempo real, aumentando a precisão e eficiência no manejo sustentável dos ecossistemas agrícolas. Em relação à previsão do movimento de pesticidas no solo, especialmente em águas subterrâneas, modelos matemáticos são calibrados com dados experimentais para compreender a dinâmica desses compostos. A segunda parte deste estudo avaliou a capacidade do modelo MACRO 5.2 em descrever o movimento da água e a distribuição de atrazina em um campo de milho no oeste do Paraná, utilizando dados de um lisímetro sob chuva simulada de alta intensidade. O modelo foi ajustado considerando a percolação da água e os níveis de pesticida no percolado. Após os ajustes nos parâmetros hidrológicos, as concentrações de atrazina foram calibradas, com pequenas alterações nas taxas de sorção e degradação. Os resultados, avaliados estatisticamente, mostraram uma estimativa de 0,71%, 4,63% e 3,05% da massa total de atrazina no percolado, escoamento superficial e retenção no solo, respectivamente, confirmando a adequação do modelo na previsão do transporte de atrazina.

Palavras-chave: Impacto ambiental; Práticas agrícolas; Percolação de água no solo; Lixiviação de pesticidas.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Vinícius H. D. Western Paraná State University, October 2025. **Agro-Hydrological Modeling: Recent Approaches and Model Application in Rhodic Ferralsol**. Advisor: Prof. Dr. Élcio Silvério Klosowski. Co-advisors: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Junior and Dr. Vander Kaufmann.

Agro-hydrological modeling is a fundamental tool for simulating water movement in the soil and understanding the interaction of pesticides with the soil-plant-water-atmosphere system. The first part of this work reviews recent research, addressing pesticide use, associated risks, modeling methodologies, their limitations, challenges, and future perspectives. Agro-hydrological modeling aids researchers and farmers in understanding the effects of management practices on the environment, particularly regarding climate change and land use. These tools are essential for developing sustainable agricultural strategies that minimize environmental impacts and optimize production. Additionally, they contribute to the formulation of public policies aimed at protecting water and soil resources. The future of modeling includes the use of emerging technologies, such as remote sensing and real-time data, increasing precision and efficiency in the sustainable management of agricultural ecosystems. Regarding the prediction of pesticide movement in the soil, particularly in groundwater, mathematical models are calibrated using experimental data to understand the dynamics of these compounds. The second part of this study evaluated the capacity of the MACRO 5.2 model to describe water movement and atrazine distribution in a cornfield in western Paraná, using data from a lysimeter under simulated high-intensity rainfall. The model was adjusted by considering water percolation and pesticide levels in the percolate. After adjustments to the hydrological parameters, atrazine concentrations were calibrated with slight changes in sorption and degradation rates. The results, statistically evaluated, showed an estimate of 0.71%, 4.63%, and 3.05% of the total mass of atrazine in the percolate, surface runoff, and retention in the soil, respectively, confirming the model's adequacy in predicting atrazine transport.

Keywords: Environmental impact; Agricultural practices; Soil water percolation; Pesticide leaching

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

MODELAGEM AGRO-HIDROLÓGICA: PERSPECTIVAS RECENTES, SIMULAÇÃO DE PESTICIDAS E NOVOS DESAFIOS

Figura 2.1	Aumento populacional global e uso de pesticidas entre os anos de 1990 e 2022	05
Figura 2.2	Principais categorias de pesticidas utilizados mundialmente entre 1990 e 2022	06
Figura 2.3	Aumento populacional e uso de pesticidas no Brasil entre os anos de 1990 e 2022	06
Figura 2.4	Dinâmica dos herbicidas no solo.....	07
Figura 2.5	Fluxo de trabalho geral para tentativa e erro manual, a primeira fase do histórico correspondendo a um modelo destinado à previsão	22
Figura 2.6	Diagrama esquemático da análise de sensibilidade global de parâmetros para modelo agro-hidrológico (SWAP-EPIC) utilizando métodos LH-OAT e MGA modificado	28
Figura 2.7	Resolução espacial e temporal dos modelos investigados por GASSMAN, 2021	33

ARTIGO - MODELAGEM DA DINÂMICA DA MOLÉCULA DE ATRAZINA EM LATOSSOLO: CALIBRAÇÃO E TESTE DO MODELO MACRO 5.2

Figura 3.1	Localização do lisímetro de drenagem no campo experimental da Unioeste, Marechal Cândido Rondon - PR.....	64
Figura 3.2	Lisímetro de drenagem instalado no campo experimental da Unioeste, Marechal Cândido Rondon - PR em 2013.....	65
Figura 3.3	Aplicação do herbicida atrazina sobre as plantas de milho na área do lisímetro.....	66
Figura 3.4	Simulador de chuva instalado sobre a área do lisímetro. À esquerda uma simulação com intensidade elevada (150 mm h ⁻¹)	67
Figura 3.5	Dados meteorológicos de 15 de outubro de 2018 a 28 de fevereiro de 2019	74

Figura 3.6	Dados meteorológicos de 1º de março de 2019 a 1º de agosto de 2019	74
Figura 3.7	Dados meteorológicos de 8 de outubro de 2019 a 12 de fevereiro de 2020.....	75
Figura 3.8	Dados meteorológicos de 15 de fevereiro de 2018 a 7 de julho de 2019	75
Figura 3.9	Processo de calibração do modelo MACRO 5.2 para o conteúdo de água com base nos dados observados de água percolada	83
Figura 3.10	Comparação da concentração de atrazina na água percolada observada e simulada após simulações de chuva na primeira safra de verão	88
Figura 3.11	Massa acumulada de atrazina na água percolada entre 15/10/2018 e 07/07/2020	89
Figura 3.12	Degradação total da atrazina no perfil do solo entre 15/10/2018 e 07/07/2020	90

LISTA DE TABELAS E QUADROS

MODELAGEM AGRO-HIDROLÓGICA: PERSPECTIVAS RECENTES, SIMULAÇÃO DE PESTICIDAS E NOVOS DESAFIOS

Quadro 2.1 Classificação de herbicidas de acordo com o modo de ação.....09

ARTIGO - MODELAGEM DA DINÂMICA DA MOLÉCULA DE ATRAZINA EM LATOSSOLO: CALIBRAÇÃO E TESTE DO MODELO MACRO 5.2

Tabela 3.1	Propriedades físicas e químicas do solo do lisímetro, Marechal Cândido Rondon, 2018	65
Tabela 3.2	Manejo agrícola e parâmetros de crescimento da cultura	68
Tabela 3.3	Descrição dos processos no modelo MACRO 5.2	73
Tabela 3.4	Parâmetros hidráulicos para o modelo MACRO 5.2	76
Tabela 3.5	Propriedades selecionadas da atrazina	77
Tabela 3.6	Valores de MAROV e sinais obtidos em VR para os parâmetros do modelo MACRO com a influência mais significativa nos resultados de percolação. Os parâmetros são apresentados em ordem decrescente de influência	81
Tabela 3.7	Parâmetros hidráulicos para calibrar o modelo MACRO 5.2.....	82
Tabela 3.8	Parâmetros estatísticos da simulação de água percolada para todas as variações	84
Tabela 3.9	Balanço hídrico do solo simulado pelo modelo MACRO 5.2 de 15 de outubro de 2018 a 22 de julho de 2020.....	85
Tabela 3.10	Parâmetros da atrazina e estimativas estatísticas obtidas após a calibração do soluto no modelo MACRO 5.2	86
Tabela 3.11	Balanço de massa para atrazina entre 15/10/2018 e 07/07/2020	91

LISTA DE ABREVIACÕES

APEX	Agricultural Policy Environmental eXtender
ATZ-OH	Hidroxi-atrazina
CMO	Conteúdo de Matéria Orgânica
CMR	Coeficiente de Massa Residual
DACT	Diamino Clorotriazina
DEA	Desetylatriazina
DEM	Modelo Digital de Elevação
DIA	Desisopropil Atrazina
EF	Eficiência da Modelagem
EPA	Environmental Protection Agency
FDA	Food and Drug Administration
GIS	Sistemas de Informações Geográficas
LAI	Índice de Área Foliar
MAROV	Razão Absoluta Máxima de Variação
mHM	Modelo Hidrológico de Mesoescala
PCPI	Período Crítico de Prevenção à Interferência
PRZM	Pesticide Root Zone Model
PTF	Funções <i>pedotransfer</i>
RMSE	Erro Quadrático Médio Residual
RV	Razão de Variação
SWAP	Soil-Water-Atmosphere-Plant
SWAT	Soil and Water Assessment Tool
SWIM	Soil Water Infiltration and Movement
TWS	Armazenamento de Água Terrestre
VRE	Variação Relativa na Entrada
VRS	Variação Relativa na Saída
WATPPASS	Watershed Agricultural Techniques and Pesticide Practices Assessment

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	01
2	MODELAGEM AGRO-HIDROLÓGICA: PERSPECTIVAS RECENTES, SIMULAÇÃO DA DINÂMICA DE PESTICIDAS E NOVOS DESAFIOS	03
	RESUMO	03
2.1	INTRODUÇÃO.....	03
2.2	HISTÓRICO DO USO DE PESTICIDAS E DINÂMICA NA AGRICULTURA.	05
2.2.1	Modos e mecanismos de ação	08
2.2.2	Impactos Ambientais e na Saúde	10
2.2.3	Regulamentação de Pesticidas	11
2.3	AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE AMBIENTAL.....	12
2.3.1	Métodos de Avaliação de Exposição	12
2.3.2	Abordagens para a Saúde Pública	13
2.3.3	Abordagens de Risco Ecológico	14
2.3.3.1	Exposição de Pesticidas a Organismos Não-Alvos e seus Efeitos.....	14
2.4	METODOLOGIAS DE MODELAGEM AGRO-HIDROLÓGICA.....	15
2.4.1	Componentes e Princípios Básicos	16
2.4.2	Tipos de Modelos Agro-Hidrológicos	17
2.4.2.1	Modelos de Balanço Hídrico do Solo.....	18
2.4.2.2	Modelos de Crescimento de Culturas.....	19
2.4.2.3	Modelos de Interação de Águas Superficiais e Subterrâneas	20
2.4.2.4	Modelos Integrados à Gestão de Água	21
2.4.3	Coleta de Dados, Calibração e Sensibilidade Do Modelo	21
2.5	DESAFIOS E LIMITAÇÕES DA MODELAGEM AGRO-HIDROLÓGICA	23
2.5.1	Disponibilidade e Qualidade dos Dados	25
2.5.2	Complexidade do Modelo	27
2.5.2.1	Dificuldade em Calibrar com Precisão Modelos Complexos	31
2.5.3	Generalização de Escala	32
2.5.3.1	Escala Espacial	34
2.5.3.2	Escala Temporal	35
2.5.4	Fatores Sociais e Institucionais	36
2.5.5	Limitações dos Modelos que Avaliam a Eficiência dos Pesticidas	37

2.5.5.1	Dificuldades em Modelar com Precisão Cenários Reais Complexos	38
2.5.6	Incerteza e Variabilidade	38
2.6	PERSPECTIVAS E RECOMENDAÇÕES.....	39
2.6.1	Avanços na Tecnologia para Modelagem	40
2.6.2	Integração de Cenários de Mudanças Climáticas e Mudanças de Uso do Solo na Modelagem Agro-Hidrológica.....	41
2.6.3	Integração da Modelagem de Paisagem na Modelagem Agro-Hidrológica	41
2.6.4	Melhores Práticas para Preparar Dados de Entrada	42
2.6.5	Importância dos Esforços de Colaboração para Aprimorar a Modelagem Agro-Hidrológica.....	43
2.6.6	Identificação de Lacunas de Pesquisa e Pesquisas Futuras	44
2.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	44
	REFERÊNCIAS	46
3	MODELAGEM DA DINÂMICA DE MOLÉCULA HERBICIDA EM LATOSSOLO: CALIBRAÇÃO E TESTE DO MODELO MACRO 5.2	59
	RESUMO.....	59
3.1	INTRODUÇÃO.....	60
3.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	63
3.2.1	Seleção e Identificação da Área de Estudo.....	63
3.2.2	Instalação do Lisímetro.....	64
3.2.3	Caracterização Física e Química do Solo	65
3.2.4	Cultivo de Milho, Aplicação de Herbicida Atrazina e Simulações de Chuvas.....	66
3.2.5	Descrição do Modelo MACRO	68
3.2.6	Dados Meteorológicos	73
3.2.7	Características do Solo e Parâmetros da Atrazina	75
3.2.8	Avaliação da Sensibilidade do Modelo.....	77
3.2.9	Calibração do Modelo	78
3.2.10	Avaliação do Desempenho do Modelo	79
3.2.11	Saída de Dados	80
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	80

3.3.1	Avaliação da Sensibilidade do Modelo, Calibração e Avaliação do Desempenho - Primeira Etapa.....	80
3.3.2	Calibração do Modelo e Avaliação do Desempenho - Segunda etapa...86	86
3.4	CONCLUSÃO	92
	REFERÊNCIAS	94
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	102

1 INTRODUÇÃO GERAL

A agricultura contemporânea tem se mostrado um dos pilares fundamentais para garantir a segurança alimentar global, especialmente em face do crescimento populacional e das mudanças climáticas. No entanto, o aumento da produtividade agrícola, muitas vezes impulsionado pelo uso intensivo de pesticidas e outros agroquímicos, tem gerado preocupações crescentes sobre seus impactos ambientais, particularmente em relação à contaminação dos recursos hídricos (HERRERO-HERNÁNDEZ et al., 2013; FAOSTAT, 2024). Nesse contexto, a modelagem agro-hidrológica surge como uma ferramenta para a compreensão detalhada da dinâmica desses compostos no solo, em águas subterrâneas e superficiais, e para o desenvolvimento de práticas agrícolas mais sustentáveis (GASSMANN, 2021).

A modelagem agro-hidrológica permite simular o movimento da água no solo e a interação de pesticidas com os diferentes compartimentos ambientais, ajudando a prever seu destino e impacto. Este tipo de modelagem, além de oferecer uma abordagem prática para reduzir a poluição, é amplamente utilizado na pesquisa científica e nos processos de registro de pesticidas, auxiliando na criação de políticas públicas voltadas para a proteção dos recursos naturais e a mitigação de riscos ambientais (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015; CURK; GLAVAN, 2021). Dentre os modelos matemáticos desenvolvidos nas últimas décadas para esse fim, destacam-se o SWAT, APEX e MACRO, cada um oferecendo particularidades sobre diferentes aspectos da dinâmica de pesticidas nos ecossistemas agrícolas (PAN et al., 2023; LARSBO; JARVIS, 2003).

Com base nesse cenário, este trabalho busca aprofundar o estudo da modelagem agro-hidrológica, abordando, tanto as recentes metodologias, quanto a aplicação prática de um modelo em solos tropicais, como o Latossolo. O objetivo principal deste trabalho é explorar como esses modelos podem ser calibrados e ajustados para descrever o movimento de pesticidas, como a atrazina, e seus efeitos no ambiente agrícola. Ao utilizar dados experimentais coletados de lisímetros sob simulações de chuvas intensas, espera-se avaliar a eficiência do modelo MACRO 5.2 em simular a movimentação de água e a lixiviação desse herbicida em Latossolo. Assim, este trabalho se propõe a fornecer uma visão integrada sobre os desafios e avanços da modelagem agro-hidrológica, com foco no desenvolvimento de

ferramentas que auxiliem pesquisadores, profissionais do setor agrícola e agricultores na adoção de práticas que conciliem alta produtividade e proteção ambiental.

REFERÊNCIAS

ANDERSON, M. P.; WOESSNER, W. W.; HUNT, R. J. **Applied Groundwater Modeling: simulation of flow and advective transport**. Elsevier Academic Press, 2015, 2nd ed., p. 630.

CURK, M.; GLAVAN, M. Perspectives of Hydrologic Modeling in Agricultural Research. **Hydrology**, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.95179>>.

FAOSTAT. **Pesticides use and trade – 1990–2022**. Analytical Briefs, No. 89. Rome, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.4060/cd1486en>>.

GASSMANN, M. Modelling the Fate of Pesticide Transformation Products from Plot to Catchment Scale—State of Knowledge and Future Challenges. **Frontiers in Environmental Science**, v. 9, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3389/fenvs.2021.717738>>.

HERRERO-HERNÁNDEZ, E.; ANDRADES, M. S.; ÁLVAREZ-MARTÍN, A.; POSE-JUAN, E.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J. Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. **Journal of Hydrology**, v. 486, p. 234-245, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.01.025>>.

LARSBO, M.; JARVIS, N. **MACRO 5.0: a model of water flow and solute transport in macroporous soil: technical description**. Uppsala: Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, 2003.

PAN, F.; FENG, Q.; YEN, H.; REN, D.; TANG, Z.; SUR, R.; CHEN, J.; ENGEL, B. A. GeoAPEX-P, A web-based, spatial modeling tool for pesticide related environmental assessment. **Environmental Modelling & Software**, v. 167, p. 105747, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2023.105747>>.

2 MODELAGEM AGRO-HIDROLÓGICA: PERSPECTIVAS RECENTES, SIMULAÇÃO DA DINÂMICA DE PESTICIDAS E NOVOS DESAFIOS

RESUMO

A modelagem agro-hidrológica é uma ferramenta essencial para simular o movimento da água no solo e entender a interação dos pesticidas com o sistema solo-planta-água-atmosfera. Esses modelos ajudam a prever o destino e o transporte de pesticidas, fornecendo informações valiosas sobre seus impactos ambientais. Esta revisão examina pesquisas recentes, abordando o uso histórico de pesticidas, riscos associados ao mau uso, metodologias de modelagem, limitações e desafios, além de perspectivas futuras. Os modelos agro-hidrológicos permitem que pesquisadores, profissionais do setor agrícola e agricultores compreendam como as práticas de manejo afetam os compartimentos ambientais, e se relacionam com os problemas atuais como mudanças climáticas e mudanças no uso e ocupação do solo. Ao integrar variáveis climáticas, características do solo e práticas de manejo, essas ferramentas se tornam fundamentais para desenvolver estratégias sustentáveis que minimizem o impacto ambiental e otimizem a produção agrícola. Além disso, esses modelos auxiliam na formulação de políticas públicas voltadas para a proteção dos recursos hídricos e do solo, promovendo práticas agrícolas mais eficientes e sustentáveis. O futuro da modelagem agro-hidrológica inclui o uso de novas tecnologias, como integração de sensoriamento remoto e dados em tempo real, para melhorar a precisão e a capacidade de simulação, consolidando seu papel no manejo sustentável da agricultura e dos ecossistemas.

Palavras-chave: Transporte de solutos; Impacto ambiental; Práticas agrícolas; Recursos hídricos

2.1 INTRODUÇÃO

A discussão sobre o uso de pesticidas na agricultura moderna destaca a importância desses produtos desde sua introdução nas décadas de 1940 e 1950. Desde então, os pesticidas tornaram-se ferramentas indispensáveis no controle de pragas, possibilitando uma agricultura mais produtiva (ABUBAKAR et al., 2020). No entanto, o aumento expressivo no uso de pesticidas nas últimas décadas levantou preocupações sobre seus impactos ambientais e na saúde humana (FAOSTAT, 2024; MISHRA et al., 2020). Nesse contexto, a modelagem agro-hidrológica se apresenta como uma ferramenta para estudar o transporte e o destino dos pesticidas em sistemas de solo, águas subterrâneas e superficiais, além de simular seus efeitos

sobre a produtividade agrícola, eficiência no uso e sustentabilidade ambiental (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015).

A modelagem agro-hidrológica oferece uma avaliação abrangente da dinâmica dos pesticidas nos agroecossistemas, incorporando diversos fatores como o escoamento superficial, percolação e fluxo de águas subterrâneas (GASSMANN, 2021). Além disso, os modelos agro-hidrológicos servem como ferramentas importantes para tomadas de decisão, permitindo avaliar a eficácia de diferentes práticas de manejo e cenários que visam reduzir a poluição por pesticidas, garantindo que as atividades agrícolas sejam tanto produtivas quanto ambientalmente responsáveis (CURK; GLAVAN, 2021).

Diversos modelos têm se destacado nessa área, cada um contribuindo para o avanço no entendimento da dinâmica dos pesticidas em ambientes agrícolas. O modelo Agricultural Policy Environmental eXtender (APEX) (PAN et al., 2023) tem sido usado como instrumento na avaliação do impacto dos pesticidas sobre políticas agrícolas e o meio ambiente. O modelo Soil and Water Assessment Tool (SWAT) (JANNEY; JENKINS, 2019; GHEBREMICHAEL et al., 2022) oferece um quadro sofisticado para a avaliação da influência dos pesticidas na qualidade da água e na produção agrícola. Já o modelo SWAP (Soil-Water-Atmosphere-Plant) é utilizado para simular o crescimento e o desenvolvimento de culturas (HU et al., 2019), enquanto o PEARL, em conjunto com o SWAP, simula a lixiviação de pesticidas em solos macroporosos em uma escala regional (URBINA et al., 2020). O modelo MACRO 5.2, por sua vez, é um modelo de fluxo preferencial (macro e microporos) utilizado para simular a lixiviação de pesticidas e o movimento para drenos, que também é utilizado em avaliações regulatórias (LARSBO; JARVIS, 2003). Outro modelo relevante é o Watershed Agricultural Techniques and Pesticide Practices Assessment (WATPPASS), que contribui para a avaliação de práticas sustentáveis de manejo de pesticidas (GHEBREMICHAEL et al., 2022).

Com isso, a modelagem agro-hidrológica não apenas permite prever os efeitos dos pesticidas sobre os ecossistemas agrícolas e aquáticos, mas também possibilita a formulação de políticas e práticas agrícolas que conciliem produtividade com preservação ambiental e saúde pública. Este capítulo tem como objetivo fornecer uma revisão abrangente sobre a modelagem agro-hidrológica e a simulação de moléculas de pesticidas na agricultura, destacando os processos dinâmicos que afetam sua eficácia e impactos ambientais. Com base em estudos recentes, das

metodologias de calibração e validação, e da avaliação dos riscos ambientais e à saúde, objetiva-se também identificar os desafios atuais e apresentar recomendações para o aprimoramento da modelagem agro-hidrológica em sistemas agrícolas.

2.2 HISTÓRICO DO USO DE PESTICIDAS E DINÂMICA NA AGRICULTURA

Os pesticidas desempenham um papel fundamental na agricultura moderna, sendo amplamente utilizados para o controle de pragas e para a garantia de altos rendimentos agrícolas. De acordo com dados recentes da FAOSTAT (2024), cerca de 3,69 milhões de toneladas de pesticidas foram utilizados em todo o mundo, representando um aumento maior que 100% desde 1990 (1,8 milhão de toneladas). Além disso é possível comparar esse crescimento com o aumento populacional no mesmo período. Na Figura 2.1 é possível observar que a população mundial em 1990 foi estimada em 5,32 bilhões de pessoas e em 2022, cerca de 8,02 bilhões de pessoas (ONU, 2024), o que representa um aumento de 66,4%.

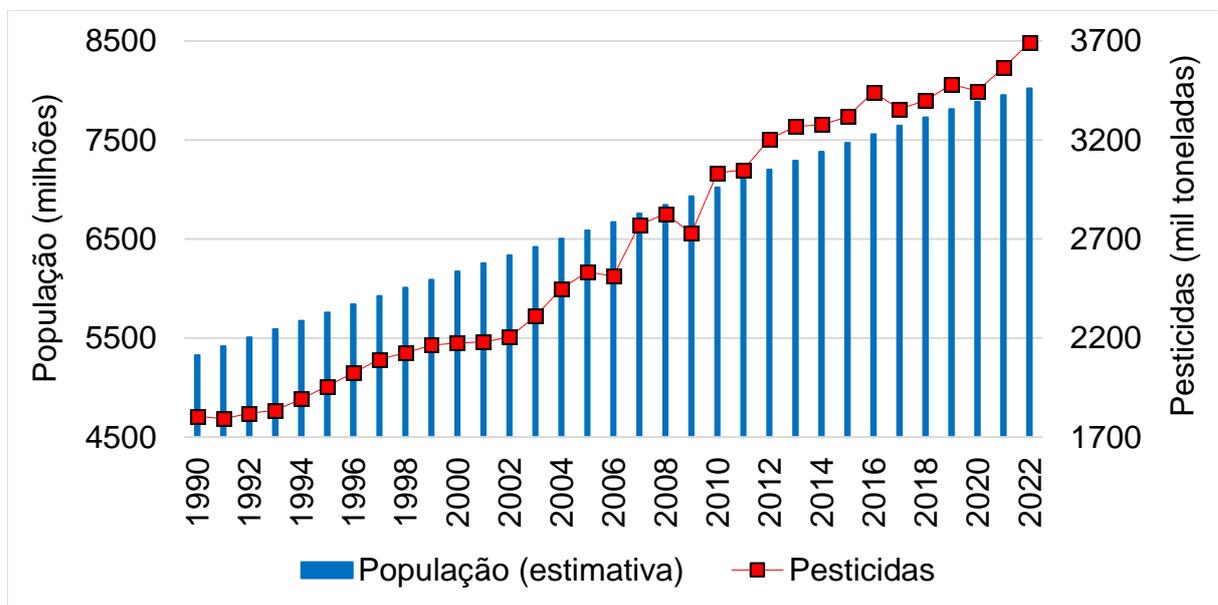


Figura 2.1 - Aumento populacional global e uso de pesticidas entre os anos de 1990 e 2022. Fonte: Adaptado de FAOSTAT, 2024; ONU, 2024.

Entre os pesticidas mais utilizados estão os herbicidas, como é possível observar na Figura 2.2 (FAOSTAT, 2024). Herbicidas, como o paraquat por exemplo, podem ser extremamente tóxicos e podem causar danos pulmonares irreversíveis, falência renal e hepática, e morte, mesmo em pequenas doses se ingeridos (MISHRA et al., 2020; RAO, 2019; SOUSA et al., 2019).

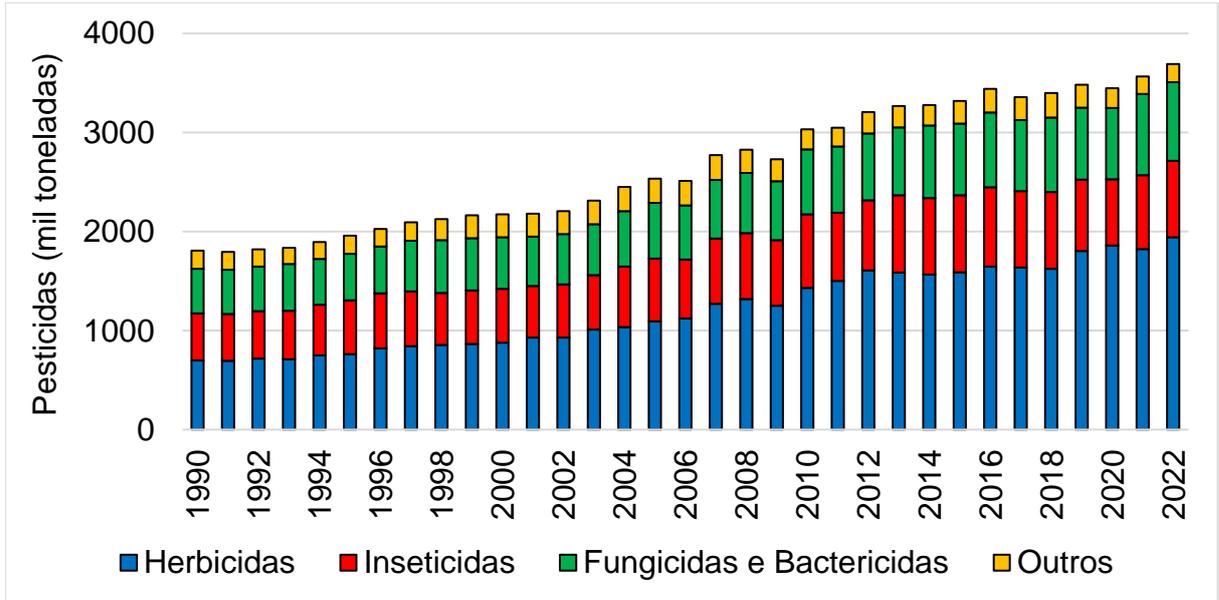


Figura 2.2 - Principais categorias de pesticidas utilizados mundialmente entre 1990 e 2022. Fonte: Adaptado de FAOSTAT, 2024.

No Brasil o uso dos pesticidas seguiu um crescimento ainda maior como mostra a Figura 2.3. De 1990 a 2022 a estimativa populacional teve um aumento de aproximadamente 41% (149,1 milhões para 210,3 milhões de pessoas) (ONU, 2024), enquanto o uso de pesticidas teve um aumento de aproximadamente 1567% (51,1 mil toneladas em 1990 para 800,6 mil toneladas em 2022).

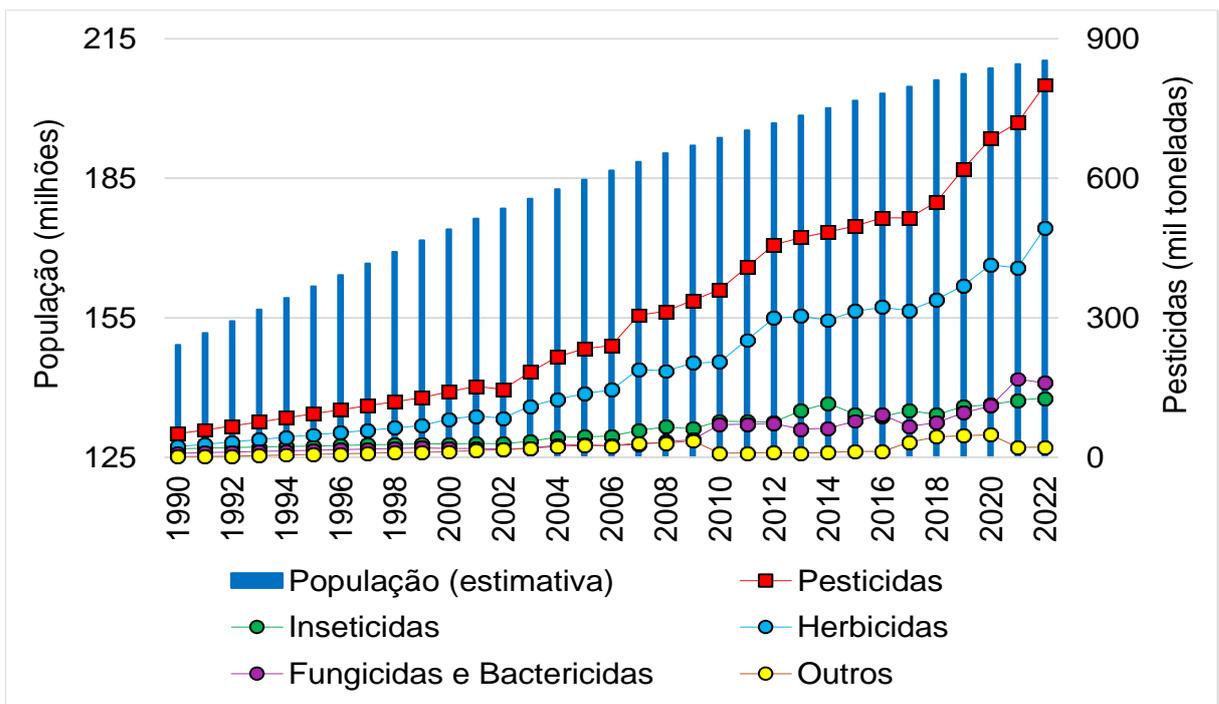


Figura 2.3 - Aumento populacional e uso de pesticidas no Brasil entre os anos de 1990 e 2022.

Fonte: Adaptado de FAOSTAT, 2024; ONU, 2024.

A atrazina é a terceira molécula herbicida mais comercializada no Brasil, com aproximadamente 27 mil toneladas de ingrediente ativo comercializadas em 2023, atrás apenas do glifosato e do 2,4-D (IBAMA, 2024).

O uso extensivo desses compostos traz consigo uma série de preocupações ambientais e de saúde pública (GOODMAN et al., 2020). A dinâmica dos pesticidas nos sistemas agrícolas é extremamente complexa, envolvendo interações entre o método de aplicação, características do solo, condições climáticas e cultura em questão (SHARMA; SHARMA; CHOPRA, 2020). Uma vez aplicados, não permanecem confinados à área tratada; podem se mover por diferentes meios, como ar, solo e água, contaminando ecossistemas adjacentes. O transporte pode ocorrer por processos (Figura 2.4) como escoamento superficial, lixiviação para lençóis freáticos e volatilização, dependendo das características físico-químicas do pesticida e do ambiente em que é aplicado (SANTOSH, 2022). Pesticidas altamente solúveis em água são mais propensos a lixiviar, contaminando reservas de água subterrâneas. Já pesticidas voláteis podem ser transportados por longas distâncias no ar, aumentando a área de exposição para organismos não-alvo (INDU et al., 2022).

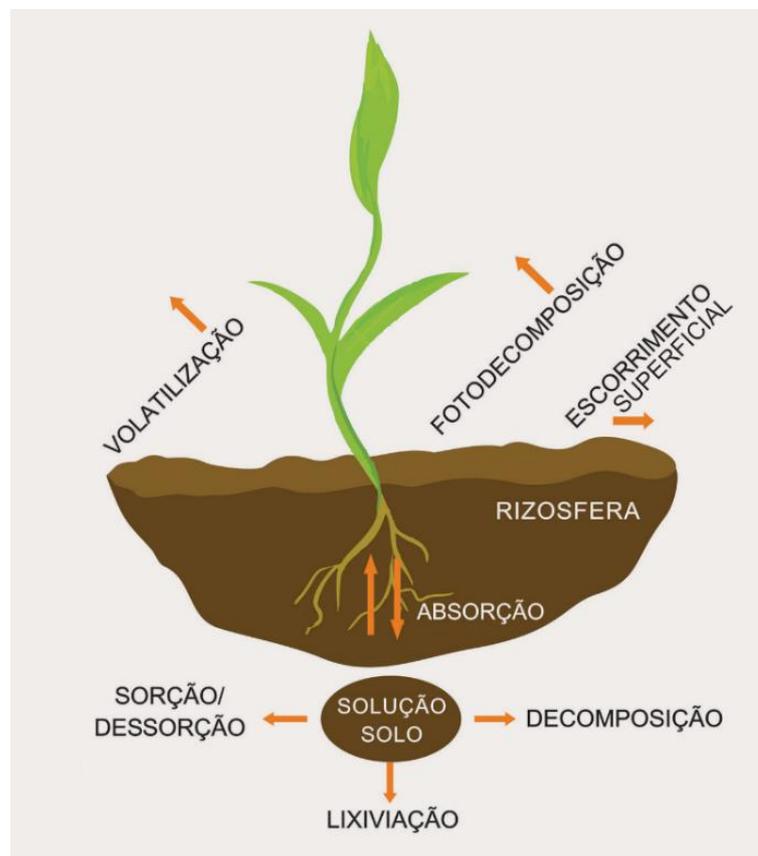


Figura 2.4 - Dinâmica dos herbicidas no solo.

Fonte: <<https://upherb.com.br/int/dinamica-dos-herbicidas-no-ambiente>>.

Além disso, a forma como os pesticidas interagem com o solo também é um fator determinante em sua persistência e potencial de contaminação. A capacidade de adsorção dos pesticidas ao solo varia conforme o tipo de solo, com solos ricos em matéria orgânica ou argila tendo maior propensão para reter essas substâncias (SANTOSH, 2022). No entanto, essa retenção nem sempre é benéfica, pois pode prolongar a persistência do pesticida no ambiente, aumentando os riscos de contaminação a longo prazo (DAI et al., 2023). A degradação dos pesticidas, seja por processos biológicos ou químicos, é outro fator que afeta sua dinâmica. Pesticidas com meia-vida longa podem continuar a exercer efeitos tóxicos sobre organismos não-alvo muito tempo após sua aplicação (RAO, 2019).

Além dos impactos ambientais diretos, os resíduos de pesticidas nos alimentos representam um risco considerável para a saúde humana. A presença de resíduos em níveis acima dos limites de segurança estabelecidos pode levar à exposição crônica a compostos tóxicos, o que está associado a uma série de efeitos adversos, como distúrbios endócrinos e riscos aumentados de câncer (MISHRA et al., 2020). Por essa razão, há uma pressão crescente por métodos que reduzem a dependência de pesticidas sintéticos, como o uso de biopesticidas e a adoção de práticas integradas de manejo de pragas (ESTRADA; MARQUES; VALENTE, 2019). Essas práticas buscam equilibrar a necessidade de controle eficaz de pragas com a proteção da saúde humana e a conservação do meio ambiente.

2.2.1 Modos e mecanismos de ação

A composição química dos pesticidas, bem como seu modo de ação, são fatores determinantes tanto na eficácia quanto na segurança desses produtos no contexto agrícola. Cada pesticida é desenvolvido levando em conta uma série de fatores que incluem o tipo de organismo-alvo, as condições ambientais e os métodos de aplicação (ABUBAKAR et al., 2020; BARBASÍ et al., 2023). Esse planejamento detalhado visa maximizar o desempenho do pesticida, ao mesmo tempo em que minimiza os efeitos adversos. A ação dos pesticidas está relacionada, em grande parte, à sua capacidade de interferir em processos bioquímicos essenciais nos organismos que atacam, sejam eles insetos, plantas invasoras ou microrganismos. Os herbicidas, que constituem uma das classes mais amplas de pesticidas, podem ser agrupados conforme o ponto específico de atuação nas plantas (Quadro 2.1). Alguns,

como a atrazina (triazina), age de forma seletiva sobre o fotossistema II, interrompendo a fotossíntese e levando à morte das plantas-alvo (SZÉKÁCS, 2021; SOUSA et al., 2019; LIU; LI; SONG, 2022).

Quadro 2.1 - Classificação de herbicidas de acordo com o modo de ação.

MODO DE AÇÃO	CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA
Mímicos de Auxina	6-Arylpicolinatos, 6-Cloropicolinatos, Benzoatos, Outros, Fenoxi-carboxilatos, Fenil carboxilatos, Piridiloxi-carboxilatos, Pirimidina-carboxilatos, Quinolina-carboxilatos
Inibidor de Transporte de Auxina	Aryl-carboxilatos
Inibição da Fotossíntese no PSII - Ligantes de Histidina 215	Benzotiadiazinona, Fenil-piridazinas, Nitrilas
Inibição da Fotossíntese no PSII - Ligantes de Serina 264	Amidas, Fenilcarbamatos, Piridazinona, Triazinas, Triazinonas, Triazolinona, Uracilas, Ureias
Inibição da Acetolactato Sintase	Imidazolinonas, Pirimidinil benzoatos, Sulfonanilidas, Sulfonilureias, Triazolinonas, Triazolopirimidinas - Tipo 1, Triazolopirimidinas - Tipo 2
Inibição da Acetil-CoA Carboxilase	Ariloxifenoxi-propionatos (FOPs), Cicloexanedionas (DIMs), Fenilpirazolona
Inibição da Síntese de Celulose	Alquilazinas, Benzamidas, Nitrilas, Triazolocarboxamida
Inibição da Deoxi-D-Xilulose Fosfato Sintase	Isoxazolidinona
Inibição da Dihidroorotato Desidrogenase	Aril pirrolidinona anilida
Inibição da Dihidropteroato Sintase	Carbamato
Inibição da Enolpiruvil Shiquimato Fosfato Sintase	Glicina
Inibição da Tioesterase de Ácidos Graxos	Benzamidas, Éter benzílico
Inibição da Glutamina Sintetase	Ácidos fosfínicos
Inibição da Homogentisato Solanesiltransferase	Fenoxipiridazina
Inibição da Hidroxifenil Piruvato Dioxigenase	Isoxazóis, Pirazóis, Tricetonas
Inibição da Montagem de Microtúbulos	Benzamidas, Ácido benzóico, Dinitroanilinas, Fosforamidas, Piridinas
Inibição da Organização de Microtúbulos	Carbamatos
Inibição da Desaturase de Fitoeno	Heterociclos difenil, Heterociclos N-fenil, Éteres fenólicos
Inibição da Protoporfirinogênio Oxidase	Éteres difenil, N-Fenil-imidas, N-Fenil-oxadiazolonas, N-Fenil-triazolinonas, Outros, Fenilpirazóis
Inibição da Serina-Treonina Proteína Fosfatase	Outros (Endothall)
Inibição da Solanesil Difosfato Sintase	Éteres difenil
Inibição da Síntese de Ácidos Graxos de Cadeia Muito Longa	Azolid-carboxamidas, Benzofuranos, Isoxazolininas, Oxiranes, Tiocarbamatos, α -Cloroacetamidas, α -Oxiacetamidas, α -Tioacetamidas
Desvio de Elétrons no PS I	Piridínicos
Desacopladores	Dinitrofenóis
Desconhecido	Acetamidas, Ácido arilaminopropiônico, Ácidos clorocarboxílicos, Fosforoditioato, Triazol, Trifluorometanossulfonanilidas

Fonte: Adaptado de HRAC, 2024.

Entretanto, à medida que os impactos negativos do uso de pesticidas sintéticos se tornam cada vez mais evidentes, especialmente em termos de contaminação ambiental e surgimento de resistência a pragas, novas soluções têm sido exploradas. Nessa linha, os biopesticidas, produtos formulados a partir de substâncias naturais, como extratos de plantas e microrganismos, vêm ganhando destaque. Esses compostos oferecem uma alternativa mais sustentável ao controle químico tradicional, reduzindo os riscos de poluição e danos à biodiversidade (BLYTHE et al., 2022). Além disso, eles geralmente apresentam menor toxicidade para espécies não-alvo e contribuem para práticas agrícolas que visam a sustentabilidade a longo prazo (DAR et al., 2021).

2.2.2 Impactos Ambientais e na Saúde

A aplicação excessiva e inadequada desses produtos químicos é um tema de preocupação devido aos seus profundos impactos na saúde e ambientais, afetando não apenas o solo e a água, mas também a saúde de todos os organismos vivos (SRIVASTAVA; RATNANJALI; SAXENA, 2023). Os resíduos de pesticidas podem se acumular nesses meios, levando a uma contaminação generalizada que representa possíveis riscos à saúde tanto para os seres humanos quanto para a vida selvagem (SANTOSH, 2022).

A exposição a pesticidas resulta em efeitos agudos e crônicos à saúde, que variam de cânceres a distúrbios reprodutivos e de desenvolvimento, além de vários problemas neurológicos (ALENGEBAWY et al., 2021). Uma noção particularmente alarmante é que certas populações, especialmente os trabalhadores rurais e suas famílias, são mais suscetíveis a essas exposições, muitas vezes apresentando maior prevalência de doenças (MISHRA et al., 2020). A cadeia alimentar se torna um canal crítico por meio do qual os pesticidas se infiltram, ameaçando a saúde humana e o bem-estar das espécies animais. Uma série de doenças e distúrbios, incluindo Alzheimer, Parkinson, asma, infertilidade, defeitos congênitos e vários tipos de câncer, têm correlação com a exposição a pesticidas (SHAH, 2021).

Além disso, a utilização de determinados pesticidas, como os carbamatos e ditiocarbamatos, deu início a uma era de contaminação. Seu acúmulo insidioso em produtos agrícolas (legumes, frutas e fontes de água) incita um conjunto de preocupações com a saúde, incluindo desregulação endócrina, anormalidades

reprodutivas e riscos aumentados de doenças como linfoma não-Hodgkin e demência (BANSAL, 2022).

2.2.3 Regulamentação de Pesticidas

Para garantir a segurança dos pesticidas usados na agricultura, bem como a proteção da integridade ambiental e da saúde pública, o monitoramento e a regulamentação desempenham um papel fundamental. O monitoramento de pesticidas engloba um conjunto abrangente de processos que envolvem a triagem regular de produtos agrícolas, corpos d'água e amostras ambientais para detectar qualquer presença de resíduos de pesticidas prejudiciais. Essa supervisão vigilante atua como uma sentinela, examinando constantemente o ambiente em busca de anomalias nos níveis de concentração de pesticidas (LAROCHE; OLTEANU; ROSSI, 2022).

À medida que a área de segurança de pesticidas evolui, surgem diversas metodologias e técnicas para fortalecer o monitoramento e a avaliação no suprimento de alimentos e no ambiente ao redor (LIANG et al., 2021). A *Food and Drug Administration* (FDA) dos EUA lidera os programas de monitoramento de resíduos de pesticidas, exercendo a autoridade para impor tolerâncias e divulgar relatórios anuais vitais detalhando os resultados dos testes de pesticidas (LACECILIA et al., 2021). Essa vigilância garante que o uso de pesticidas permaneça dentro de limites seguros, oferecendo uma camada de proteção tanto para os consumidores quanto para os ecossistemas.

Os avanços na tecnologia transformaram o cenário do monitoramento de pesticidas. Inovações como espectrômetros de massa de alta resolução e a capacidade de amostragem contínua abriram uma nova fronteira caracterizada pelo monitoramento de alta frequência, revelando padrões detalhados de concentração de pesticidas (ALAM et al., 2020).

Além disso, as implicações de garantir a segurança dos níveis de resíduos de pesticidas vão além da agricultura e se estendem a áreas especializadas, como o monitoramento de produtos medicinais à base de plantas, servindo como salvaguarda contra possíveis riscos à saúde pública e reforçando a segurança do paciente (OPUNI et al., 2021).

Na frente regulatória, a regulamentação de pesticidas ocupa o centro do palco, elaborando diretrizes meticulosamente definidas que determinam o uso seguro e responsável de pesticidas. Essas diretrizes abrangem aspectos fundamentais, como rotulagem, restrições de aplicação e protocolos rigorosos de armazenamento (ABUBAKAR et al., 2020). Órgãos reguladores como a Environmental Protection Agency (EPA) assumem a responsabilidade de estabelecer e aplicar rigorosamente essas diretrizes, operando com a intenção expressa de minimizar os possíveis riscos à saúde humana e à estabilidade ambiental. No Brasil, o uso de agrotóxicos é regulamentado pelo Ministério da Agricultura e Pecuária, por meio de legislações como a Lei n.º 14.785, de 27 de dezembro de 2023 (Nova Lei de Agrotóxicos).

2.3 AVALIAÇÃO DE RISCOS À SAÚDE AMBIENTAL

Os resultados gerados por avaliações ambientais são essenciais para garantir que os benefícios derivados da aplicação de pesticidas nas práticas agrícolas sejam maximizados e, ao mesmo tempo, que se busque minimizar os efeitos adversos no ecossistema e nas comunidades humanas. Conforme destacado por Curk e Glavan (2021), bem como por Shahid, Nadeem e Bakhat (2020), a incorporação de técnicas de avaliação robustas pode levar a práticas agrícolas mais sustentáveis. Além disso, Mirzaei et al. (2020) enfatizam que a pesquisa e a avaliação contínuas são necessárias para adaptar as estratégias de gerenciamento de acordo com a evolução das condições ambientais e os avanços na tecnologia de pesticidas.

2.3.1 Métodos de Avaliação de Exposição

Os métodos de avaliação da exposição se concentram na identificação das fontes de exposição, na determinação das vias pelas quais a exposição ocorre e na quantificação da quantidade de exposição por meio da medição da concentração de pesticidas no meio ambiente e na cadeia alimentar. Várias abordagens foram desenvolvidas para esse fim, incluindo modelagem matemática, monitoramento ambiental e o uso de biomarcadores (SANDOVAL-HERRERA et al., 2023; RITZ, 2022).

A modelagem matemática emprega equações para estimar a exposição potencial, levando em conta fatores ambientais, como padrões climáticos e propriedades do solo. Esse método fornece uma estrutura teórica para prever riscos

em vários cenários. Por outro lado, o monitoramento ambiental envolve a coleta de amostras de diferentes ambientes, como ar livre, solo, água e até mesmo ambientes domésticos, para medir diretamente as concentrações de pesticidas (RITZ, 2022).

Além desses métodos tradicionais, a integração de técnicas avançadas, como biomarcadores, aumenta a compreensão da exposição a pesticidas. Os biomarcadores, que incluem indicadores de alterações fisiológicas, como danos ao DNA e atividade da Acetilcolinesterase (AChE), podem monitorar com eficácia a exposição a pesticidas na vida selvagem, inclusive em morcegos de vida livre (GOODMAN et al., 2020).

2.3.2 Abordagens para a Saúde Pública

Determinando a absorção e a translocação de pesticidas pelas plantas é possível prever a exposição humana por meio do consumo de alimentos. Modelos como o dynamiCROP estimam os resíduos de pesticidas presentes nas culturas, destacando a ingestão humana significativa resultante das aplicações diretas de pesticidas nas plantas (LIU et al., 2021; ALENGBAWY et al., 2021). As propriedades químicas dos pesticidas, especialmente sua hidrofobicidade, são utilizadas para determinar a rapidez e a extensão com que eles se acumulam nos tecidos das plantas (LIU et al., 2021). Em meios agrícolas, os modelos de exposição humana são adaptados para considerar as vias dérmicas e de inalação, permitindo a identificação de áreas de alto risco e informando a implementação de medidas de segurança projetadas para minimizar os riscos de exposição (LESMES-FABIAN; BINDER, 2013).

Além disso, os modelos espaço-temporais avaliam a bioacumulação de pesticidas nas plantas, revelando que as variáveis climáticas, como temperatura e umidade, podem afetar significativamente a absorção de pesticidas e os riscos correspondentes à saúde humana (LI, 2020). Os modelos de biodegradação, especialmente aqueles centrados em fatores genéticos, aprimoram as previsões de decomposição de pesticidas no solo e conseguem isso incorporando dados sobre a atividade microbiana e a expressão gênica, o que, em última análise, melhora a precisão dos modelos de destino de pesticidas em ambientes de solo (RODRIGUEZ et al., 2020).

Além disso, a análise da distribuição espaço-temporal das concentrações de pesticidas em solos superficiais integra fatores como taxas de degradação,

volatilização e absorção pelas plantas (LI; NIU, 2021). Tecnologias de detecção como substratos baseados em espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS), apresentam métodos sensíveis e reutilizáveis para identificar resíduos de pesticidas em frutas e vegetais (CHEN et al., 2020).

2.3.3 Abordagens de Risco Ecológico

As técnicas de modelagem facilitam a avaliação dos possíveis danos que os pesticidas causam a organismos não-alvos e a ecossistemas inteiros. Li, Li e Niu (2023) desenvolveram um modelo voltado especificamente para os riscos ecológicos associados aos inseticidas neonicotinoides, utilizando abelhas e minhocas como organismos representativos.

Martínez-Megías et al. (2023) ampliaram essa questão explorando como vários cenários de mudança climática e práticas de aplicação de pesticidas influenciam o risco ecológico nas zonas úmidas costeiras do Mediterrâneo. O estudo demonstra a interação entre estressores ambientais e práticas agrícolas, enfatizando a necessidade de abordagens adaptativas de avaliação de risco. Além disso, Landis (2020) implementou redes bayesianas em modelos de risco relativo para calcular os riscos associados a diversos locais e fatores de estresse, incluindo uma série de aplicações de pesticidas.

Alengebawy et al. (2021) destacaram os efeitos prejudiciais dos metais pesados, juntamente com os pesticidas, sobre a saúde do solo, a vitalidade das plantas e o bem-estar humano. Os metais pesados, como cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu) e zinco (Zn), afetam negativamente os microrganismos do solo e o crescimento das plantas por meio de diferentes mecanismos prejudiciais. Da mesma forma, os resíduos de pesticidas podem alterar as propriedades do solo, diminuir a atividade enzimática e desencadear distúrbios fisiológicos nas plantas, o que acaba gerando consequências ecológicas mais amplas.

2.3.3.1 Exposição de Pesticidas a Organismos Não-Alvos e seus Efeitos

Os organismos não-alvos são seres vivos que não são os beneficiários pretendidos da aplicação de pesticidas, mas que, mesmo assim, são afetados por ela. Esses organismos abrangem uma variedade de espécies, incluindo insetos, aves, mamíferos e organismos aquáticos (TAN et al, 2023; KUMAR et al., 2023).

As evidências demonstram que os pesticidas podem exercer efeitos tóxicos em uma infinidade de organismos não-alvos, incluindo seres humanos. Esses efeitos adversos podem se manifestar de várias formas, como danos neurológicos, genotoxicidade e estresse oxidativo. Foi demonstrado que os inseticidas piretróides sintéticos possuem altos níveis de toxicidade para invertebrados, peixes e anfíbios, o que ameaça significativamente a biodiversidade (RANATUNGA; KELLAR; PETTIGROVE, 2023). Além disso, foi relatado que certos acaricidas quirais, como o ciflumetofeno, têm impactos específicos de enantiômeros em organismos não-alvos, funcionando como desreguladores endócrinos e alterando a expressão de proteínas em abelhas (ZHANG et al., 2023).

Estudos indicaram que os pesticidas de uso recorrente presentes nas lavouras cultivadas nas regiões tropicais da China apresentam riscos potenciais para os organismos não-alvos, particularmente preocupantes são os resíduos de neonicotinoides e benzoato de emamectina, que representam ameaças à saúde ecológica e humana (TAN et al., 2023). Consequentemente, há uma necessidade urgente de regulamentação rigorosa e monitoramento contínuo do uso de pesticidas para mitigar esses impactos adversos (KUMAR et al., 2023).

2.4 METODOLOGIAS DE MODELAGEM AGRO-HIDROLÓGICA

A modelagem agro-hidrológica ganhou importância fundamental na previsão do fluxo de água e destinação de moléculas de pesticidas em ambientes agrícolas. Essa abordagem é caracterizada por sua natureza multidisciplinar, reunindo vários campos para abordar a complexidade, a não linearidade e a variabilidade inerentes aos processos hidrológicos e agrícolas (HUANG; LIU; HUANG, 2022). No centro da modelagem agro-hidrológica está uma metodologia abrangente que incorpora processos físicos, químicos, biológicos e meteorológicos que regem o transporte e a transformação da água e dos solutos no contínuo solo-planta-atmosfera (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015). A utilização de modelos matemáticos permite simular de forma intrincada as múltiplas interações entre solo, água, atmosfera, plantas e pesticidas (HUANG; LIU; HUANG, 2023). Essa metodologia deu início a uma nova era de compreensão, fornecendo um caminho para soluções inovadoras para uma série de desafios multifacetados (WU et al., 2020).

Além disso, os modelos agro-hidrológicos não são estáticos; eles evoluem continuamente à medida que integram novas tecnologias e metodologias destinadas a aumentar a precisão da simulação (REN et al., 2019). Nesse cenário progressivo, as redes neurais surgiram como uma ferramenta notável, facilitando aproximações precisas da intrincada dinâmica dos sistemas agro-hidrológicos. Essa tecnologia não apenas enriquece a precisão do modelo, mas também oferece a perspectiva de reduzir os custos computacionais (HUANG; LIU; HUANG, 2022; HUANG; LIU; HUANG, 2023).

A integração de um módulo de evapotranspiração de culturas nas estruturas de modelagem existentes cultiva um equilíbrio delicado entre precisão, complexidade e generalidade, melhorando o desempenho geral do modelo (WU et al., 2020). Há também a adoção de modelos agro-hidrológicos para esclarecer as complexidades hidrológicas introduzidas por diversos tipos de cobertura da terra e condições de águas subterrâneas rasas (REN et al., 2019).

Para fortalecer ainda mais a precisão e a consistência da modelagem agro-hidrológica, a incorporação de observações baseadas em satélite fornece dados sobre a umidade do solo, o índice de área foliar, a precipitação e a evapotranspiração. Essas observações de sensoriamento remoto acrescentam uma camada significativa de precisão à modelagem, aumentando a capacidade de captar as sutilezas dos sistemas agrícolas (EINI; MASSARI; PINIEWSKI, 2023).

2.4.1 Componentes e Princípios Básicos

Um dos aspectos fundamentais da modelagem agro-hidrológica envolve componentes essenciais, como propriedades do solo e da cultura, dados climáticos e propriedades de pesticidas. Esses componentes servem como blocos de construção para a criação de um modelo de simulação sofisticado baseado em princípios fundamentais, como balanço de massa, advecção e difusão e transformações químicas (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015). O princípio do balanço de massa é particularmente significativo; ele afirma que a taxa de alteração da concentração de pesticidas em um local específico é determinada pela diferença entre as entradas e saídas desse pesticida nessa área (GILBERT; EDWIN, 2021).

Além disso, a incorporação de dinâmicas não lineares nos sistemas agro-hidrológicos, que muitas vezes podem ser complexas para representar com precisão,

podem se beneficiar da aplicação de estruturas avançadas de redes neurais (HUANG; LIU; HUANG, 2022). Igualmente importante é o cálculo preciso da evapotranspiração da cultura, que é parte integrante do processo de modelagem. Para atingir esse nível de precisão, é necessária a integração de uma abordagem de coeficiente duplo de cultura. Esse método refina a capacidade de entender a perda de água, levando em conta a transpiração da planta e a evaporação do solo de uma maneira mais sutil (WU et al., 2020).

A análise de sustentabilidade concentra-se na modelagem de componentes hidrológicos representados pela dinâmica do sistema. Essa lente analítica emprega um conjunto de equações que elucidam vários níveis de armazenamento e fluxos dentro do ecossistema agrícola, enfatizando a interconexão da água, do solo e das práticas agrícolas (REDONDO et al., 2020).

A calibração de modelos hidrológicos surge como outro componente fundamental nesse processo. As previsões precisas dependem da estimativa precisa dos parâmetros do modelo. Diversos algoritmos de otimização são utilizados para refinar esses parâmetros a valores ideais, garantindo que os modelos preditivos confiáveis em diferentes cenários (YULIZAR; SINGH, 2021).

2.4.2 Tipos de Modelos Agro-Hidrológicos

A gama de modelos agro-hidrológicos é diversificada, abrangendo diferentes abordagens que atendem a necessidades e aplicações agrícolas específicas. Os modelos utilizados podem ser divididos em duas categorias principais, conforme explicado por Anderson, Woessner e Hunt (2015): os modelos físicos e os modelos matemáticos. Os modelos físicos são representações experimentais em laboratório que utilizam materiais porosos, como tanques ou colunas de areia, para reproduzir parcialmente o fluxo de água subterrânea. Esses modelos permitem a medição direta da pressão e do movimento da água em condições controladas. Já os modelos matemáticos são baseados em equações e processos numéricos para simular o fluxo de água. Podem ser divididos em dois tipos: os orientados por dados e os baseados em processos físicos. Os modelos orientados por dados utilizam equações empíricas ou estatísticas para prever uma variável desconhecida, como a altura do lençol freático, a partir de dados observáveis, como precipitação. Por outro lado, os modelos baseados em processos físicos representam o fluxo de água com base em leis da

física e podem ser estocásticos, quando incluem incertezas probabilísticas, ou determinísticos, quando utilizam valores fixos para os parâmetros.

Entre as estruturas mais sofisticadas estão os Modelos Hidrológicos Contínuos Distribuídos Espacialmente, que são meticulosamente projetados para calcular os principais componentes do balanço hidrológico e outros parâmetros críticos diariamente. Esses modelos oferecem uma compreensão espacial detalhada do movimento e da distribuição da água em meios agrícolas, otimizando, assim, as práticas de gerenciamento de água agrícola (KONSTANTINOS; DEERCAS, 2010).

A estrutura teórica para a validação de modelos garante a confiabilidade e a precisão desses modelos agro-hidrológicos. Isso envolve o estabelecimento de esquemas de testes de validação hierárquicos que avaliam rigorosamente o desempenho dos modelos na previsão do escoamento, especialmente em bacias hidrográficas com e sem medição (HUNT; KADAVY, 2021).

Além disso, o Modelo Integrado de Solo e Água (SWIM) exemplifica um modelo ecohidrológico semidistribuído e em tempo contínuo, integrando uma série de processos, inclusive a dinâmica hidrológica, o crescimento da vegetação, o ciclo de nutrientes e a erosão, oferecendo assim uma visão holística das interações do ecossistema (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015).

As aplicações dos modelos agro-hidrológicos se estendem a áreas como gestão agrícola da água, avaliação dos impactos das mudanças climáticas, avaliação de estratégias de adaptação e mitigação e realização de avaliações de impacto em escala de bacia hidrográfica (XU et al., 2016).

2.4.2.1 Modelos de Balanço Hídrico do Solo

Os modelos de balanço hídrico do solo oferecem uma abordagem sistemática para prever a retenção e o armazenamento de água no solo, levando em conta os principais processos, como infiltração, evapotranspiração e percolação (TRAN; FEHÉR, 2022). Ao analisar a relação entre a precipitação e o esgotamento da umidade do solo, é possível otimizar práticas de irrigação e, como o crescimento das culturas depende significativamente da disponibilidade de umidade no solo, também é possível garantir uma produtividade robusta das culturas (ZHENG et al., 2020).

Modelos notáveis, como o Soil and Water Assessment Tool (SWAT), foram empregados em várias regiões geográficas para avaliar as mudanças no balanço

hídrico do solo e no uso e cobertura do solo (UCS). Em um estudo recente de Ampofo et al. (2020) utilizaram o SWAT na bacia hidrográfica da represa de Tono, em Gana, revelando uma complexa interação entre as mudanças de UCS e a dinâmica da água no solo.

Além disso, o modelo numérico de balanço hídrico do solo foi aproveitado para melhorar a compreensão da dinâmica da umidade do solo, especialmente em ambientes de pastagens temperadas. Um estudo realizado na Alemanha aplicou esse modelo a lisímetros de solo, permitindo aos pesquisadores ajustar seu desempenho e melhorar a precisão na previsão da dinâmica da água do solo em ecossistemas de pastagens (RUFULLAYEV, 2020).

Ademais, surgiu um conjunto diversificado de modelos hidrológicos para lidar com as complexidades do ciclo hidrológico. Um estudo abrangente analisou e comparou onze modelos hidrológicos amplamente utilizados, esclarecendo seus pontos fortes e fracos - uma etapa essencial para selecionar o modelo mais aplicável a cenários agrícolas específicos (TRAN; FEHÉR, 2022).

2.4.2.2 Modelos de Crescimento de Culturas

Os modelos de crescimento de culturas permitem simulação e análise do crescimento e o desenvolvimento de culturas sob condições ambientais variadas. Esses modelos são projetados para incorporar vários fatores que influenciam o crescimento das plantas, como flutuações de temperatura, níveis de umidade do solo, disponibilidade de nutrientes e pressões de pragas (SANGALE; AWARI; INGLE, 2022; SIAD et al., 2019).

Entre os vários modelos de crescimento de culturas, os modelos agro-hidrológicos concentram-se especificamente na relação entre as culturas e seu ambiente, aprofundando-se em processos físicos críticos, como o balanço de carbono da planta, a interação solo-planta-água e o balanço solo-planta-nitrogênio. Além disso, são hábeis em simular o desenvolvimento, o crescimento, a produção, a absorção de água e de nutrientes das culturas (SIAD et al., 2019).

Modelos agro-hidrológicos de crescimento de culturas proeminentes incluem o modelo LAWSTAC (CHEN; MAO; SHUKLA, 2020), o modelo CROPGRO (BOOTE; JONES; HOOGENBOOM, 2018) e o modelo DSSAT-CSM (SACHIN et al., 2019). Esses modelos utilizam uma gama robusta de entradas, como níveis de água no solo

e processos de carbono e nitrogênio, e avaliam várias práticas de gerenciamento para projetar resultados de longo prazo de estratégias de gerenciamento de culturas.

Também são importantes para explicar a dinâmica entre a atmosfera, as culturas e o solo. Consequentemente, por serem ferramentas avançadas de modelagem desempenham um papel significativo em todo o ciclo das culturas (no gerenciamento de pragas, nas estratégias de melhoramento genético, no gerenciamento de recursos naturais e na avaliação dos impactos gerais das mudanças climáticas) (SANGALE; AWARI; INGLE, 2022; SIAD et al., 2019).

2.4.2.3 Modelos de Interação de Águas Superficiais e Subterrâneas

A interação entre as águas superficiais (GW-SW) e subterrâneas é um processo importante quanto ao transporte e ao destino de pesticidas em cenários agrícolas. Essas simulações fornecem dados sobre as taxas e os caminhos do movimento de pesticidas, importantes para pesquisadores e políticas públicas sobre práticas agrícolas e gerenciamento de água (GILBERT; EDWIN, 2021).

Em regiões agrícolas, o ciclo hidrológico é influenciado pelas interações entre as águas superficiais e subterrâneas (REDONDO et al., 2020). De acordo com Conant et al. (2019) os modelos agro-hidrológicos que integram as interações entre as águas superficiais e subterrâneas oferecem uma compreensão desses processos, principalmente em regiões áridas e semiáridas, onde as práticas agrícolas contribuem significativamente para o esgotamento das águas subterrâneas e para as preocupações ecológicas. Ao acoplar modelos de interação, os autores puderam aumentar a precisão das previsões relativas ao escoamento superficial e às tendências do lençol freático.

Modelos aprimorados, como o SWAT-AG, foram projetados para capturar diferentes dinâmicas agrícolas, como entre água e solutos no solo, flutuações na profundidade das águas subterrâneas e o crescimento das culturas em bacias hidrográficas caracterizadas por águas subterrâneas rasas (XIONG et al., 2019). Além disso, a aplicação de traçadores naturais juntamente com modelos numéricos permite maior compreensão das interações entre água subterrânea e água superficial em pequena escala, em termos de variabilidade temporal e espacial (CONANT et al., 2019). Modelos como o ParFlow, que incorporam simuladores de fluxo terrestre e

subsuperficial, apresentam um método holístico, reduzindo a dependência de estruturas tradicionais de condutância (YANG et al., 2021).

Particularmente em regiões frias, os modelos hidrológicos integrados devem não apenas abordar os processos termo-hidrológicos, mas também acomodar fatores como variações na cobertura de neve e ciclos de congelamento e descongelamento (YANG et al., 2021).

2.4.2.4 Modelos Integrados à Gestão de Água

Os modelos integrados à gestão de água levam em conta vários fatores como os padrões de chuva e as técnicas de irrigação, otimizando assim o uso da água em nível de campo. Puig-Bargués e Rallo (2022) se concentraram na otimização dos recursos hídricos na agricultura, enfatizando especialmente a redução dos volumes de água de irrigação e do consumo de energia.

Em um contexto socio-hidrológico, Wendt et al. (2021) desenvolveram um modelo que avalia os efeitos das políticas de seca sobre o fluxo de base e as secas de águas subterrâneas. Koch et al. (2013) adotaram uma abordagem mais integrada ao introduzir um modelo eco-hidrológico que mescla a gestão de recursos hídricos com a gestão de reservatórios.

Além disso, Wolfs e Willems (2016) avançaram no campo ao criar uma estrutura flexível que transforma modelos detalhados de quantidade de rios e esgotos em modelos conceituais simplificados e agrupados. Com foco em desafios regionais específicos, Romance et al. (2022) propuseram um modelo de gestão integrada da água no Peru. Esse modelo mostra a adaptabilidade das abordagens de gestão integrada da água, demonstrando os problemas localizados de recursos hídricos.

2.4.3 Coleta de Dados, Calibração e Sensibilidade Do Modelo

A precisão e a confiabilidade dos modelos agro-hidrológicos dependem principalmente da coleta meticulosa de dados, da calibração do modelo e da análise abrangente de sensibilidade. Metodologias recentes ressaltam a importância da análise prática de identificabilidade. Conforme destacado por Coudron et al. (2021), essa abordagem é fundamental ao orquestrar métodos de medição. Tal fator ajuda os pesquisadores a determinar o número mínimo de pontos de dados, frequência ideal

de medições e a seleção de variáveis relevantes necessários para uma estimativa precisa dos parâmetros.

No atual ambiente orientado por dados, a utilização de conjuntos de dados abrangentes sustenta a profundidade da modelagem agro-hidrológica. Reichenau et al. (2020) enfatizam que esses conjuntos de dados abrangem um amplo espectro de informações, incluindo dados climáticos, características do solo, práticas agrícolas e os estados atuais da vegetação.

A calibração de um modelo agro-hidrológico pode ser exemplificada pelo fluxograma proposto por Anderson, Woessner e Hunt (2015) (Figura 2.5).

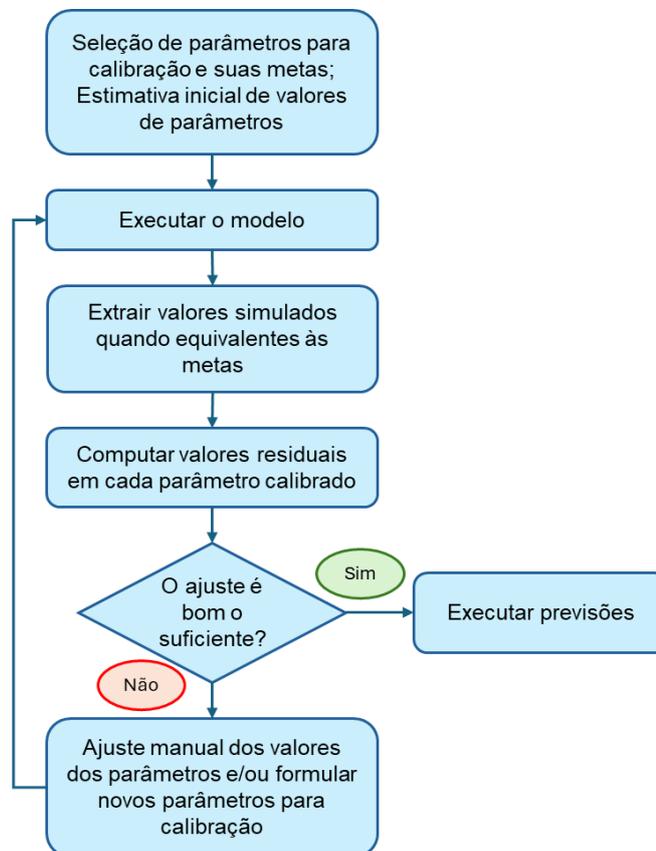


Figura 2.5 - Fluxo de trabalho geral para tentativa e erro manual, a primeira fase do histórico correspondendo a um modelo destinado à previsão.

Fonte: Adaptado de ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015.

A natureza cada vez mais complexa da modelagem agro-hidrológica exige técnicas sofisticadas de análise de sensibilidade. Ferramentas como LH-OAT, EFAST e Sobol são frequentemente empregadas na dinâmica não linear dos modelos e identificar quais parâmetros influenciam mais significativamente os resultados (XU et al., 2016; LI; REN, 2019; URBINA et al., 2020; LEI et al., 2021).

Variáveis sensíveis, como propriedades do solo, demanda de água das culturas e práticas de irrigação, exigem calibração precisa por meio de análises de sensibilidade iterativas (TOLLEY; FOGLIA; HARTEER, 2019; SUÁREZ-REY et al., 2019). No entanto, o processo de calibração não termina sem uma validação rigorosa do modelo. Essa fase depende muito dos dados de campo do mundo real, empregando métricas de avaliação como o coeficiente de Nash-Sutcliffe (Eficiência do Modelo), o coeficiente de determinação (R^2) e o viés percentual (PBIAS) (XU et al., 2016; LI; REN, 2019; URBINA et al., 2020).

O conceito de equifinalidade ilustra que várias configurações de parâmetros podem produzir resultados de modelos aparentemente semelhantes. Para lidar com isso, estão sendo empregadas cada vez mais técnicas como simulações de Monte Carlo e métodos bayesianos, que quantificam e gerenciam a incerteza. Além disso, o emprego de estratégias de redução de parâmetros orientadas pela sensibilidade pode simplificar o processo de calibração e, ao mesmo tempo, manter a precisão, principalmente em modelos afetados por vários parâmetros que interagem entre si (SUÁREZ-REY et al., 2019; URBINA et al., 2020; LEI et al., 2021; TOLLEY; FOGLIA; HARTEER, 2019).

2.5 DESAFIOS E LIMITAÇÕES DA MODELAGEM AGRO-HIDROLÓGICA

Apesar de sua importância, a modelagem enfrenta uma série de desafios e limitações que afetam inerentemente sua precisão e eficácia. Uma das principais preocupações é a alta demanda por dados e os processos de calibração necessários para desenvolver esses modelos complexos. Muitos modelos agro-hidrológicos precisam de conjuntos de dados extensos e confiáveis, o que pode exigir muitos recursos, dificultando bastante sua aplicação em larga escala (VAN GAELEN et al., 2017; LI; REN, 2019). Embora os modelos simplificados apresentem uma possível solução para o problema dos dados, eles geralmente não têm a precisão necessária, não capturando adequadamente os processos essenciais envolvidos na dinâmica dos pesticidas e, conseqüentemente, levando a resultados menos confiáveis (VAN GAELEN et al., 2017).

Além disso, a modelagem agro-hidrológica é inerentemente complexa pelas fortes não linearidades observadas nos sistemas de solo e planta, juntamente com condições hidrológicas e climáticas imprevisíveis. Essas respostas não lineares

apresentam desafios consideráveis para a previsão precisa de variáveis críticas, incluindo a sustentabilidade da água no solo (CURK; GLAVAN, 2021). A sensibilidade desses modelos a variações nos parâmetros agrava o problema, pois diferentes condições e mudanças de variáveis podem induzir diversos padrões de sensibilidade, aumentando assim a incerteza nos resultados do modelo (SUÁREZ-REY et al., 2019). Essa variabilidade complica a generalização dos resultados em diversos cenários e condições.

Outra limitação significativa está na necessidade de maior integração e acoplamento de vários modelos. Diversos modelos agro-hidrológicos atuais não têm a capacidade de simular todos os serviços ecossistêmicos relevantes e a biodiversidade simultaneamente. Isso destaca a necessidade urgente de estruturas modulares mais dinâmicas e baseadas em processos que aumentariam a flexibilidade e a confiabilidade (RAHMAN et al., 2023). Além disso, a complexidade computacional também serve como barreira, pois as leis que regem a dinâmica agro-hidrológica tendem a resistir à simplificação e, muitas vezes, necessitam de recursos computacionais consideráveis. Embora os algoritmos simplificados possam aliviar alguns desses custos, eles correm o risco de simplificar demais os processos essenciais, o que pode levar a simulações imprecisas (HUANG; LIU; HUANG, 2022; YANG et al., 2009).

Abordar a heterogeneidade espacial e temporal continua sendo um desafio fundamental na modelagem agro-hidrológica. Simulações confiáveis são baseadas na representação precisa das várias dinâmicas espaciais e temporais de fatores como meteorologia, propriedades do solo, culturas e padrões de uso da terra (LI; REN, 2019). Alguns modelos distribuídos frequentemente têm dificuldades para encapsular adequadamente essa complexidade. Além disso, a validação desses modelos em relação aos dados reais de campo é necessária, porém difícil, pois as condições ambientais podem variar significativamente, e a compilação de dados observacionais abrangentes geralmente se mostra impraticável, o que torna essencial garantir que os modelos possam ser facilmente adaptados e aplicados em diferentes contextos para aumentar sua utilidade prática (YANG et al., 2009). À luz desses desafios e limitações, fica claro que há uma necessidade urgente de aprimoramento contínuo das técnicas de modelagem agro-hidrológica.

2.5.1 Disponibilidade e Qualidade dos Dados

A precisão e a confiabilidade dos modelos estão fortemente ligadas à qualidade e à acessibilidade dos dados de entrada. Para aumentar a utilidade do modelo, políticas suficientes de compartilhamento de dados, juntamente com avanços nas tecnologias de sensoriamento remoto e métodos de assimilação de dados, podem melhorar a acessibilidade e a qualidade das informações usadas em aplicações agro-hidrológicas (VAN GAELEN et al., 2017; NIROULA; WALLINGTON; CAI, 2023). As tecnologias de sensoriamento remoto fornecem dados distribuídos espacialmente, como o Índice de Área Foliar (LAI) e as taxas de evapotranspiração, aumentando substancialmente a precisão do modelo. Ao utilizar esses conjuntos de dados, é possível obter uma melhor representação do uso da terra e dos parâmetros de vegetação, refinando as simulações de modelos para obter resultados mais relevantes (FERRANT et al., 2014; PAUL et al., 2021).

Apesar desses avanços, muitas regiões, especialmente nos países em desenvolvimento, enfrentam desafios significativos devido à escassez de dados. A falta de dados de alta qualidade é particularmente problemática em áreas caracterizadas por altas demandas de irrigação, onde os processos de calibração e validação de modelos se tornam cada vez mais difíceis, diminuindo, em última análise, a confiabilidade dos resultados gerados (UNIYAL et al., 2019). Além disso, as complexidades introduzidas pelas calibrações em vários locais e multivariáveis agravam ainda mais esse desafio. Inconsistências, erros e dados observacionais insuficientes em diferentes locais e variáveis podem prejudicar seriamente a robustez dos resultados do modelo (NIROULA; WALLINGTON; CAI, 2023).

Para enfrentar o desafio dos conjuntos de dados observacionais limitados, os pesquisadores geralmente recorrem a conjuntos de dados de reanálise. Embora esses conjuntos de dados ofereçam uma grande quantidade de informações complementares, eles podem introduzir vieses e incertezas inerentes que precisam ser gerenciados com cuidado para não comprometer a precisão do modelo (UNIYAL et al., 2019). A implementação de técnicas de assimilação de dados, por exemplo, a incorporação de dados de armazenamento de água terrestre (TWS) do GRACE¹ em

¹ O *Gravity Recovery and Climate Experiment* - GRACE é um projeto conjunto entre a *National Aeronautics and Space Administration* (NASA), dos Estados Unidos, e o *Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt* (DLR), da Alemanha. Seu objetivo é obter medições precisas do campo gravitacional da Terra, sua variabilidade ao longo do tempo e sua aplicabilidade a mudanças climáticas.

modelos hidrológicos, representa outra estratégia viável para melhorar o desempenho. No entanto, essas técnicas exigem um gerenciamento rigoroso dos erros e incertezas dos dados para garantir que as melhorias fornecidas ao modelo permaneçam válidas e confiáveis (SOLTANI; ATAIE-ASHTIANI; SIMMONS, 2021).

Métodos avançados de otimização são indispensáveis para melhorar a calibração do modelo. Ao ajustar as práticas agrícolas, como datas de semeadura e cronogramas de irrigação, é possível alinhar as previsões do modelo mais de perto com os dados observados. Esse processo iterativo aumenta muito a precisão das simulações relacionadas ao crescimento da cultura e ao uso da água, permitindo a tomada de decisões agrícolas mais bem informadas (FERRANT et al., 2014; BOUADI et al., 2017).

Apesar da promessa do sensoriamento remoto, os desafios relacionados à calibração e à validação de modelos agro-hidrológicos continuam problemáticos. Em muitas regiões os dados disponíveis tendem a ser escassos ou de qualidade inferior, o que contribui para aumentar a incerteza nas previsões dos modelos (LI; REN, 2019; SUÁREZ-REY et al., 2019; KARIMI et al., 2022). Além disso, a significativa variabilidade espacial e temporal encontrada nas práticas agrícolas e nas condições ambientais ressalta a necessidade de dados localizados e sensíveis ao tempo, que frequentemente faltam. Essa inadequação pode comprometer a eficiência dos modelos em refletir com precisão os cenários do mundo real (FERRANT et al., 2014; SIAD et al., 2019).

As repercussões da insuficiência de dados se estendem ao desempenho geral dos modelos agro-hidrológicos, particularmente em sua capacidade de capturar a diversidade de rendimentos de culturas e uso de água que existe em diferentes regiões e períodos de tempo (AI; HANASAKI, 2023; LI; REN, 2019; KARIMI et al., 2022). Técnicas como o estabelecimento de repositórios de dados e mapeamento digital avançado do solo, apresentam soluções para o gerenciamento e a análise dos dados disponíveis, melhorando assim os resultados do modelo em regiões onde os dados convencionais podem ser escassos (BOUADI et al., 2017; PAUL et al., 2021).

Muitas vezes, os dados disponíveis refletem apenas determinadas práticas agrícolas ou estratégias de gerenciamento, o que complica ainda mais o processo de modelagem. Um dos principais desafios está nos vieses introduzidos durante os processos de assimilação de dados. Por exemplo, métodos como o filtro Ensemble Kalman (EnKF) são suscetíveis à criação de previsões de fundo tendenciosas devido

às características não lineares dos processos hidrológicos. Isso pode resultar em erros de balanço de massa (SOLTANI; ATAIE-ASHTIANI; SIMMONS, 2021). Da mesma forma, os vieses nos dados de entrada - especialmente em relação à precipitação e à evapotranspiração potencial - agravam as dificuldades na modelagem das respostas hidrológicas, principalmente quando se utilizam Modelos Climáticos Regionais (RCMs) (WANG et al., 2023).

Os dados de reanálise também estão propensos a erros, especialmente com relação ao momento dos eventos de precipitação. Quaisquer imprecisões podem se propagar pelos modelos hidrológicos (WANG et al., 2023). Isso destaca a necessidade de implementação de procedimentos de discriminação de dados (TOLLEY; FOGLIA; HARTER, 2019).

2.5.2 Complexidade do Modelo

A complexidade do modelo refere-se especificamente à sofisticação e aos detalhes incorporados nas estruturas matemáticas que são implantadas para simular esses sistemas intrincados. Esses modelos abrangem vários componentes, incluindo propriedades ambientais, condições meteorológicas e práticas agrícolas, que contribuem para uma representação abrangente da dinâmica dos pesticidas em relação ao ambiente. À medida que a complexidade do modelo aumenta, há um aumento correspondente nos custos de computação e nos requisitos de dados envolvidos.

De acordo com Ren et al. (2019) a fragmentação da cobertura da terra em agroecossistemas amplia significativamente as complexidades hidrológicas, principalmente em regiões com águas subterrâneas rasas. Esses fatores afetam processos essenciais como a retenção de umidade do solo, os níveis de salinidade e as taxas de evapotranspiração, que podem diferir acentuadamente em vários ecossistemas. Segundo os autores, notavelmente, as áreas de cultivo geralmente funcionam como zonas de recarga estáveis para as águas subterrâneas, enquanto as áreas naturais funcionam como zonas de descarga, promovendo o movimento de água e sais entre os ecossistemas agrícolas e naturais.

Algumas metodologias avançadas foram estabelecidas, incluindo análise de sensibilidade global e técnicas de estimativa de parâmetros, como Hipercubo Latino (LH-OAT) e Análise de Monte Carlo Modificada (MGA) (Figura 6). Esses métodos são

projetados para reduzir efetivamente os parâmetros sensíveis e melhorar o desempenho geral dos modelos empregados (XU et al., 2016).

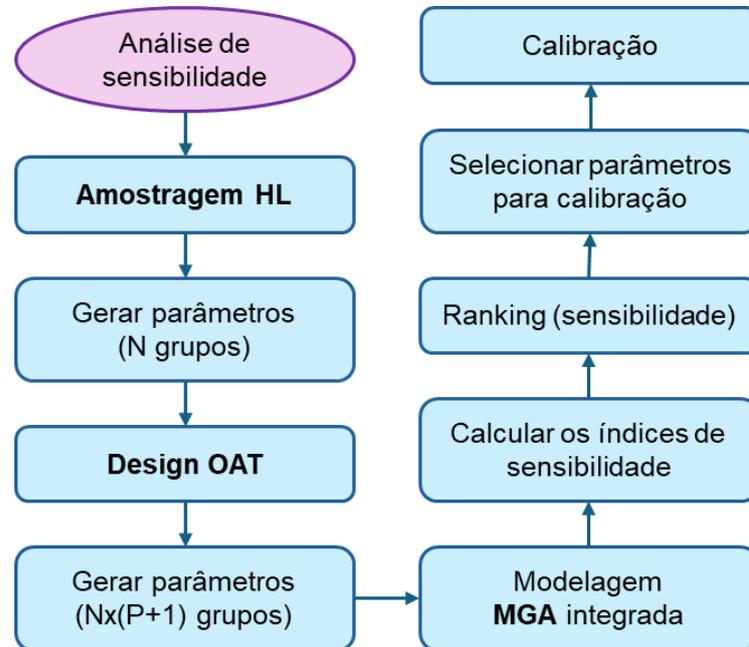


Figura 2.6 - Diagrama esquemático da análise de sensibilidade global de parâmetros para modelo agro-hidrológico (SWAP-EPIC) utilizando métodos LH-OAT e MGA modificado. N - número de intervalos, P - número de parâmetros; OAT - Um fator por vez.

Fonte: Adaptado de XU et al., 2016.

Para agravar esses desafios, há o fato de que muitos pesticidas são deliberadamente projetados para persistir no meio ambiente. Essa característica complica a medição de sua dinâmica ao longo do tempo e exige técnicas sofisticadas para monitorar e analisar com precisão seus efeitos de longo prazo (BARBAŚ et al., 2023; MISHRA et al., 2020).

Considerando os rápidos avanços no campo, também é fundamental que os modelos para estimar o destino dos produtos de transformação de pesticidas sejam atualizados para refletir o conhecimento contemporâneo. Esses modelos devem incorporar esquemas complexos de transformação e compartimentalização, conforme observado por Gassmann (2021). Alguns modelos, como o SWAT, usado para simulações de destino e transporte de pesticidas em escala de bacia hidrográfica, precisam de melhorias. Especificamente, os aprimoramentos nos algoritmos internos e a melhor vinculação com outros modelos são essenciais para representar com mais precisão as condições naturais, conforme destacado por Wang et al. (2019).

Além disso, os modelos que incorporam simultaneamente os ciclos do nitrogênio e da água fornecem previsões aprimoradas sobre as respostas das culturas aos fertilizantes e facilitam as avaliações dos impactos ambientais de diversas práticas agrícolas (ZHANG et al., 2010; LEI et al., 2021).

Muitos modelos geralmente sacrificam a precisão em favor da simplicidade, permitindo assim uma usabilidade mais fácil e requisitos de dados reduzidos. Exemplos desses modelos incluem o Pesticide Root Zone Model (PRZM) da EPA, que avalia o transporte e a persistência de pesticidas no solo (GHEBREMICHAEL et al., 2022). Além disso, o modelo Soil Water Infiltration and Movement (SWIM), desenvolvido pela FAO, simplifica a dinâmica da água no solo para uma aplicação mais ampla (KOCH; LIERSCH; HATTERMANN, 2013). Embora esses modelos possam ser insuficientes em termos de previsões altamente precisas, eles servem como ferramentas para avaliar tendências de longo prazo na qualidade da água.

Um modelo proeminente nesse contexto é o AquaCrop-Hydro Model, que integra o modelo de produtividade da cultura com uma estrutura hidrológica conceitual. Esse modelo foi projetado para simular a produtividade das culturas e o balanço hídrico, exigindo o mínimo de entrada de dados e esforços de calibração, o que o torna fácil de usar (VAN GAELLEN et al., 2017). Da mesma forma, os modelos que empregam um algoritmo simples para transferência de água, como o uso de uma abordagem de coeficiente de cultura dupla, agilizam o processo de modelagem simplificando a dinâmica da água e reduzindo a carga computacional (YANG et al., 2009).

O equilíbrio entre simplicidade e precisão também é exemplificado pelo modelo SWAP-WOFOST. Esse modelo, embora mais complexo, mantém um equilíbrio prático que permite a simulação eficaz da produtividade da água da cultura e das estratégias de irrigação (LI; REN, 2019). Além disso, o modelo SMCR_N melhora o desempenho da simulação dos ciclos de água e nitrogênio sem comprometer a facilidade de uso, graças ao seu algoritmo simples para o fluxo de água no solo (ZHANG et al., 2010). O modelo SWAT-AG representa outro avanço, com foco nos processos agro-hidrológicos em bacias hidrográficas com sistemas de águas subterrâneas rasas. Ele oferece uma abordagem mais simples para descrever as interações entre a água do solo, a água subterrânea e o crescimento das plantas (XIONG et al., 2019).

A incerteza paramétrica desempenha um papel significativo nesses modelos, principalmente no que diz respeito às variações de temperatura durante os estágios críticos de crescimento da cultura e ao cálculo dos graus-dias de crescimento (YUAN et al., 2023). Esses fatores podem influenciar profundamente as projeções de rendimento em várias zonas agroclimáticas e cenários climáticos. As análises de sensibilidade demonstram que várias combinações de parâmetros podem produzir resultados semelhantes, ilustrando o conceito de equifinalidade nos resultados do modelo, em que diversos conjuntos de parâmetros produzem simulações igualmente válidas (KARIMI et al., 2022; SUÁREZ-REY et al., 2019).

Outro desafio surge da suposição de estacionariedade, que se baseia em dados históricos para informar previsões futuras. Essa suposição geralmente ignora a natureza dinâmica da mudança climática e seu potencial para alterar os processos agro-hidrológicos fundamentais, levando a vieses e imprecisões nas projeções futuras (KARIMI et al., 2022). As incertezas estruturais também surgem das simplificações e suposições necessárias envolvidas no projeto do modelo, em que estruturas de modelos variados podem gerar desempenhos divergentes com base na dinâmica hidrológica observada nos campos específicos que estão sendo analisados (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015).

Além disso, as incertezas dos dados - incluindo imprecisões de medição e lacunas de dados existentes - podem influenciar significativamente os resultados do modelo (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015; XU et al., 2016). As incertezas relacionadas às propriedades hidráulicas do solo, sejam elas derivadas de medições laboratoriais ou de funções *pedotransfer* (PTF), podem levar a variações notáveis nos resultados do modelo relativos aos níveis de água subterrânea e ao conteúdo de água do solo (MOGES et al., 2020).

Para quantificar e propagar as várias incertezas nos modelos hidrológicos, são utilizados métodos de análise de incerteza, como simulações de Monte Carlo, estatísticas bayesianas e análise de vários modelos. Cada um desses métodos possui pontos fortes e limitações exclusivas em relação a diferentes fontes de incerteza, sendo a análise bayesiana particularmente hábil na diferenciação entre erros estruturais e erros relacionados a dados por meio do emprego de modelos de erro (MOGES et al., 2020; XU et al., 2016; YUAN et al., 2023).

Além disso, a não estacionariedade - caracterizada por mudanças nos padrões de erro do modelo ao longo do tempo - representam desafios adicionais.

Esses fatores podem distorcer os dados de calibração e comprometer a precisão das previsões futuras (YUAN et al., 2023). As incertezas ligadas às assinaturas hidrológicas - indicadores quantitativos que refletem os processos de precipitação e escoamento - geralmente decorrem de problemas de gerenciamento de dados e escolhas subjetivas nos métodos de cálculo, o que pode distorcer os resultados das análises hidrológicas (MOGES et al., 2020). É necessário estimar as distribuições de probabilidade associadas a várias incertezas por meio de simulação, reconhecendo a aleatoriedade como uma característica intrínseca dos sistemas hidrológicos (REN et al., 2019).

2.5.2.1 Dificuldade em Calibrar com Precisão Modelos Complexos

A interdependência de parâmetros de modelos agro-hidrológicos complexos gera desafios durante o processo de calibração. Um grande obstáculo decorre da complexidade dos modelos e das fortes correlações entre os parâmetros, o que complica o equilíbrio de diversas variáveis. Isso geralmente resulta em soluções não exclusivas, dificultando a interpretação dos resultados (COUDRON et al., 2021; TOLLEY; FOGLIA; HARTER, 2019; XU et al., 2016).

As altas demandas computacionais associadas à execução dessas simulações não podem ser subestimadas. Esses modelos normalmente exigem várias iterações para obter a calibração adequada, o que pode resultar em custos computacionais e consumo de tempo significativos. Essas limitações podem impedir a identificação de conjuntos de parâmetros ideais, afetando, conseqüentemente, a fidelidade da calibração (COUDRON et al., 2021; XU et al., 2016). Para agravar esses problemas, os modelos agro-hidrológicos exigem dados extensos e de alta qualidade para uma calibração precisa. Infelizmente, especialmente em regiões com infraestrutura de monitoramento agrícola limitada, a aquisição desses dados de qualidade costuma ser um desafio considerável (BECKER et al., 2019; VAN GAELLEN et al., 2017; IMMERZEEL; DROOGERS, 2008).

Para que os modelos produzam simulações confiáveis, é necessário acomodar também variabilidades espaciais e temporais inerente dos fluxos de balanço hídrico, dos tipos de uso da terra e das condições climáticas, o que exige dados abrangentes e estruturas de modelo sofisticadas (BECKER et al., 2019; LI; REN, 2019; YULIZAR; SINGH, 2021). As generalizações numéricas causadas por

esquemas de tempo inadequados podem induzir irregularidades nas funções objetivas empregadas durante a calibração. Essas generalizações podem complicar o processo de calibração, gerando resultados difíceis de interpretar (COUDRON et al., 2021). A questão da equifinalidade, em que diferentes conjuntos de parâmetros produzem resultados de modelos semelhantes, introduz um problema de qual conjunto de parâmetros realmente representa a solução ideal (IMMERZEEL; DROOGERS, 2008).

A incorporação de dados de sensoriamento remoto, como o Índice de Área Foliar (LAI) e o Armazenamento de Água Terrestre (TWS), oferece o potencial de aprimorar significativamente as previsões do modelo, fornecendo ampla cobertura espacial e consistência temporal. No entanto, essas técnicas sofisticadas de integração de dados vêm com seu próprio conjunto de desafios, especialmente no que diz respeito aos métodos de assimilação de dados e ao gerenciamento dos erros inerentes associados às informações de sensoriamento remoto (PAUL et al., 2021; SOLTANI; ATAIE-ASHTIANI; SIMMONS, 2021). Além disso, os modelos orientados por dados que utilizam *machine-learning* enfrentam suas próprias barreiras. Questões como o viés de seleção de variáveis, processos de validação inconsistentes e a necessidade de um pré-processamento meticuloso dos dados de entrada podem afetar muito a precisão e a generalização dos resultados da modelagem (GHARIB; DAVIES, 2021).

Não é incomum que pesquisadores privilegiem abordagens de modelagem conhecidas em detrimento daquelas mais alinhadas com objetivos de pesquisa específicos. Essas decisões podem comprometer ainda mais os resultados do modelo, resultando em objetivos desalinhados (ADDOR; MELSEN, 2019).

Um obstáculo adicional decorre do apego institucional a modelos antigos, o que pode dificultar avanços. As instituições geralmente apresentam uma propensão a se ater a metodologias bem estabelecidas, limitando assim as explorações de modelos inovadores que poderiam oferecer melhor desempenho ou facilidade de uso (ADDOR; MELSEN, 2019).

2.5.3 Generalização de Escala

A generalização de escala desempenha um papel fundamental na modelagem agro-hidrológica, pois se refere à capacidade de um modelo de simular com eficiência os processos em escalas variadas (Figura 2.7), desde áreas locais até níveis regionais

mais amplos. Um dos principais desafios para alcançar a generalização em escala é a necessidade de representar com precisão as características diversas e heterogêneas das paisagens agrícolas (GASSMAN, 2021).

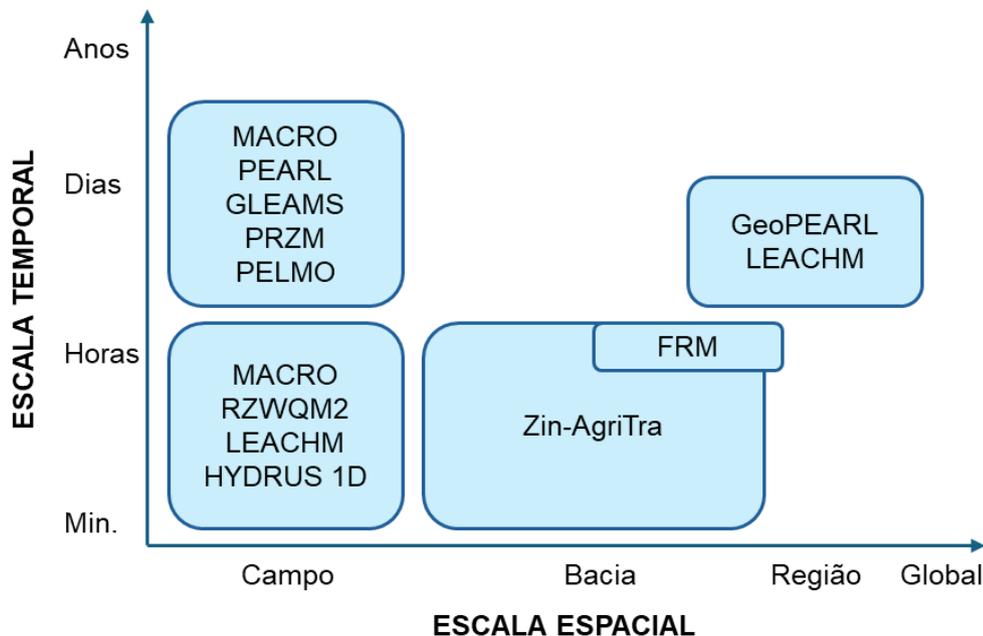


Figura 2.7 - Resolução espacial e temporal dos modelos investigados por GASSMAN, 2021.

As abordagens tradicionais de agregação geralmente se baseiam na suposição de que os modelos de pequena escala podem simplesmente ser ampliados para áreas maiores por meio do uso de valores de parâmetros efetivos. No entanto, esses métodos frequentemente não levam em conta perturbações históricas e geológicas influentes, o que leva a imprecisões. Como solução, surgiu uma abordagem de desagregação, utilizando parametrizações de subgrades para capturar com mais precisão a heterogeneidade hidrológica em diversas paisagens (DEMIRCI; DEMIREL, 2023).

A integração dos Sistemas de Informações Geográficas (GIS) oferece ferramentas para estimar a distribuição dos parâmetros do modelo em superfícies heterogêneas de terra, aumentando assim a capacidade de representar áreas agrícolas com precisão. À medida que a extensão espacial da modelagem aumenta, os métodos baseados em GIS podem substituir efetivamente as medições diretas. Com essa transição é possível dimensionar os modelos de processo e, ao mesmo tempo, minimizar o viés, permitindo a integridade dos resultados em áreas maiores (AI; HANASAKI, 2023).

Um dos componentes vitais que afetam o dimensionamento é a parametrização da condutividade hidráulica do solo. Os ajustes para acomodar a agregação espacial - como a implementação de fatores de amplificação com base nos princípios de entropia de informações - podem reduzir significativamente a perda de informações que geralmente ocorre durante a agregação. Ao empregar esses ajustes, o desempenho do modelo pode ser aprimorado, especialmente no que diz respeito às previsões de umidade do solo e balanço hídrico (NASTA et al., 2019).

Além disso, a resolução dos modelos digitais de elevação (DEMs) é um fator essencial para o sucesso dos esforços de dimensionamento. Os DEMs mais grosseiros tendem a suavizar as características essenciais do terreno e a encurtar os caminhos do fluxo, o que pode afetar negativamente as simulações de escoamento. Os DEMs de alta resolução, por outro lado, retêm os detalhes geomorfológicos necessários para uma modelagem hidrológica precisa (AI; HANASAKI, 2023).

2.5.3.1 Escala Espacial

O escalonamento espacial em modelos agro-hidrológicos implica a transferência de informações de observações em pequena escala para modelos em escala maior, com o objetivo de minimizar o viés e preservar a variabilidade espacial dos principais atributos, como solo, vegetação e topografia. A incorporação de dados de sensoriamento remoto, como o índice de área foliar e características topográficas, aprimora o desempenho de modelos como o Modelo Hidrológico de Mesoescala (mHM). Essa integração melhora as simulações da evapotranspiração real e do balanço hídrico geral, retendo efetivamente a heterogeneidade espacial que a modelagem em grande escala geralmente desconsidera (DEMIRCI; DEMIREL, 2023; FERRANT et al., 2014).

As análises geoestatística e fractal, que permitem capturar a diversidade dentro dos meios agrícolas facilitam o dimensionamento das variáveis e aprofundam a compreensão da estrutura espacial das paisagens, o que é fundamental para a modelagem precisa de simulações distribuídas em áreas extensas (NASTA et al., 2019). O surgimento de dados de satélite de alta resolução, exemplificado pelas imagens da missão Sentinel-2, tornou possível aprimorar a modelagem agro-hidrológica fornecendo informações espaciais e temporais detalhadas (FERRANT et al., 2014).

Em relação às propriedades do solo, os fatores de escala específicos relativos à carga de pressão, ao conteúdo de água e à condutividade hidráulica contribuem para a capacidade de modelar a erosão do solo e os impactos das práticas agrícolas nos regimes hídricos do solo (NIKODEM et al., 2021).

Técnicas como regularização e análise de variograma são empregadas para prever e corrigir vieses, promovendo previsões mais precisas da umidade do solo em extensões espaciais variadas (EINI; MASSARI; PINIEWSKI, 2023).

2.5.3.2 Escala Temporal

A escala temporal refere-se à estrutura dentro da qual os dados são coletados e analisados na modelagem agro-hidrológica. É fundamental uma compreensão profunda de como os parâmetros do modelo e as variáveis hidrológicas se ajustam em escalas temporais variadas, pois essas alterações afetam diretamente os resultados do modelo. Tecnologias como imagens de satélite de alta resolução, por exemplo, melhoram consideravelmente a calibração temporal dos modelos agro-hidrológicos, fornecendo dados detalhados sobre o índice de área foliar, o que pode, por exemplo, influenciar as previsões de fluxo de nitrogênio no meio (FERRANT et al., 2014).

Além disso, as propriedades hidráulicas do solo, como conteúdo de água e condutividade hidráulica, apresentam uma variabilidade temporal (variações sazonais e mensais) acentuada decorrente das práticas agrícolas e da erosão do solo (NIKODEM et al., 2021). De acordo com os autores, os sistemas hidrológicos demonstram dinâmicas de escala temporal; a infiltração, a evapotranspiração e o fluxo de água, por exemplo, apresentam autocorrelação temporal significativa à medida que a água atravessa os subsistemas, incluindo a superfície terrestre, a zona insaturada e a zona saturada.

Os efeitos da irrigação abastecida por água subterrânea não devem ser negligenciados, pois essas práticas podem intensificar a variabilidade de alta frequência e, ao mesmo tempo, amortecer a variabilidade de baixa frequência, enfatizando a necessidade de levar em conta a dinâmica da irrigação ao analisar a escala temporal em sistemas hidrológicos (NASTA et al., 2019). Além disso, as propriedades multifractais da precipitação permitem a geração de dados sintéticos de precipitação que mantêm as características estatísticas da precipitação real (DEIDDA;

BENZI; SICCARDI, 1999). Os processos de escala de tempo mais curta, inclusive a precipitação e o escoamento superficial, podem ser capturados com eficácia em modelos de etapas de tempo mais grosseiras que empregam estratégias como taxas efetivas de precipitação ou esquemas de desagregação de precipitação, que ajudam a manter a precisão da previsão mesmo em meio a uma resolução temporal mais baixa (NIKODEM et al., 2021).

2.5.4 Fatores Sociais e Institucionais

A interação da dinâmica social e institucional não apenas influenciam as políticas, mas também moldam as práticas agrícolas e as tendências de mercado, preparando o terreno para uma abordagem diferente da agricultura (PONNAMBALAM; MOUSAVI, 2020).

Dentro dessa estrutura, as políticas regulatórias, a disponibilidade de recursos científicos para agricultores e formuladores de políticas e o financiamento direcionado à pesquisa e, possivelmente, ao desenvolvimento de novos modelos de simulação de pesticidas são componentes que criam um ambiente no qual os profissionais da agricultura podem implementar com confiança métodos cientificamente sólidos (VIOLA; CARACCILO; DEIDDA, 2021).

Interações complexas entre o homem e o ambiente, como o crescimento populacional e as condições econômicas, exigem representações sofisticadas nos esforços de modelagem para capturar seus impactos diferenciados nos sistemas hidrológicos (PONNAMBALAM; MOUSAVI, 2020; VIOLA; CARACCILO; DEIDDA, 2021). Os desafios surgem quando os modelos existentes não conseguem considerar adequadamente a complexa interação entre os serviços ecossistêmicos, a biodiversidade e as demandas agrícolas, destacando a necessidade de modelos dinâmicos e baseados em processos que possam integrar de forma holística os processos ambientais, agrícolas e hidrológicos (RAHMAN et al., 2023).

As limitações de pessoal, equipamentos e financiamento podem levar a lacunas significativas na confiabilidade e na consistência dos dados, complicando a modelagem agrícola eficaz (VAN GAELLEN et al., 2017; UNİYAL et al., 2019). Do ponto de vista técnico, embora os modelos complexos ofereçam percepções aprofundadas, os modelos mais simples estão ganhando força devido à redução dos requisitos de

dados e à facilidade de uso (VAN GAELLEN et al., 2017; YANG et al., 2009; ZHANG et al., 2010).

Por outro lado, muitos modelos existentes, muitas vezes são simplistas ou intrincados demais para aplicações práticas na formulação de políticas, principalmente devido à escassez de dados de alta qualidade (PÉREZ-BLANCO; GIL-GARCÍA; SAIZ-SANTIAGO, 2021). Além disso, as políticas de gestão de recursos hídricos vigentes frequentemente negligenciam a integração da modelagem agro-hidrológica, juntamente com fatores socioeconômicos (elementos essenciais para alcançar um equilíbrio entre a produtividade agrícola e a utilização sustentável dos recursos) (ANE BAGILU et al., 2021; CHRISTENSEN et al., 2019).

Além disso, as ferramentas de apoio à decisão existentes destinadas a auxiliar os formuladores de políticas frequentemente não têm a flexibilidade necessária para incorporar condições localizadas e o parecer das partes interessadas, o que prejudica sua eficácia em aplicações do mundo real (CHRISTENSEN et al., 2019; ISMAIL et al., 2020).

2.5.5 Limitações dos Modelos que Avaliam a Eficiência dos Pesticidas

O desempenho dos pesticidas pode ser influenciado por condições ambientais flutuantes, incluindo temperatura e precipitação, que nem sempre são representadas com precisão nesses modelos. Kafkas et al. (2019) destacam como as restrições temporais e espaciais dos estudos ambientais podem prejudicar a compreensão abrangente da eficiência dos pesticidas. Muitas vezes, esses estudos são executados em prazos curtos e em áreas geograficamente confinadas, limitando a variabilidade para avaliar o desempenho dos pesticidas. Isso inclui aspectos como as variações nas formulações de pesticidas, diferenças na composição do solo, diversas práticas de manejo agrícola e a dinâmica imprevisível dos padrões climáticos. As conclusões dessas investigações restritas devem ser abordadas com cautela antes de serem generalizadas para contextos mais amplos.

Outra limitação crítica gira em torno da definição adequada dos objetivos da modelagem, incluindo as escalas espaciais e temporais necessárias. Conforme ilustrado por Gassman (2021), a seleção de modelos apropriados ou combinações deles adaptadas aos objetivos específicos da pesquisa depende em grande parte dessas definições críticas.

2.5.5.1 Dificuldades em Modelar com Precisão Cenários Reais Complexos

Um dos principais desafios ao modelar pesticidas em cenários multifacetados é a tendência de empregar as piores hipóteses. Embora essas suposições tenham como objetivo garantir a segurança destacando as condições mais extremas, elas podem, involuntariamente, levar a avaliações de risco excessivamente pessimistas (LANDIS, 2020). Isso pode resultar em modelos que não fornecem um retrato abrangente e realista da dinâmica dos pesticidas em contextos ambientais variados, ressaltando a necessidade de uma abordagem de modelagem que incorpore uma série de cenários possíveis.

Além disso, os efeitos cumulativos à saúde de pesticidas semelhantes são frequentemente ignorados. As metodologias tradicionais geralmente isolam pesticidas individuais em suas avaliações, negligenciando os efeitos aditivos ou sinérgicos que podem surgir da exposição simultânea a vários pesticidas com propriedades ou modos de ação análogos (GILBERT; EDWIN, 2021).

As práticas predominantes nas ciências experimentais geralmente se inclinam para uma abordagem reducionista, que pode encapsular inadequadamente a verdadeira complexidade dos sistemas naturais (BEROHO et al., 2023). Esse método envolve a desconstrução de sistemas em componentes mais simples para análise, o que pode encobrir interações que influenciam a dinâmica dos pesticidas em ambientes reais.

2.5.6 Incerteza e Variabilidade

A importância da incerteza e da variabilidade vai além da dinâmica dos pesticidas; os processos de infiltração na hidrologia apresentam uma variabilidade tanto espacial quanto temporalmente, enfatizando a necessidade de os modelos incorporarem essas flutuações (NIYAZI et al., 2023). Além disso, as projeções hidrológicas são influenciadas pela variabilidade climática interna em escala local, apresentando outro tipo de incerteza (YUAN et al., 2023). Ao modelar a distribuição bivariada das secas hidrológicas, os desvios das proporções críticas predefinidas, juntamente com a variabilidade temporal das características da seca devido às atividades antropogênicas, complicam ainda mais as previsões (MOGES et al., 2020). A teoria da entropia surgiu como uma ferramenta para analisar os padrões de evolução

da incerteza nos dados de fluxo de água, oferecendo percepções por meio de correlações com outras medidas estatísticas (NIYAZI et al., 2023).

2.6 PERSPECTIVAS E RECOMENDAÇÕES

À medida que o campo da modelagem agro-hidrológica avança, há perspectivas interessantes para o desenvolvimento de modelos mais precisos e detalhados. Modelos como o SWAT-AG e o SMCR_N tiveram melhorias em sua capacidade de simular a dinâmica da água do solo e as interações com as águas subterrâneas e, ao mesmo tempo, considerar as respostas das culturas aos fertilizantes nitrogenados (XIONG et al., 2019; ZHANG et al., 2010). A tendência de modelos modulares e simples, exemplificada por estruturas como o AquaCrop-Hydro, reflete a necessidade de equilibrar a complexidade do modelo com os requisitos práticos de dados. Essa versatilidade permite que esses modelos sejam aplicados em diversos sistemas agrícolas, do campo individual à escala de bacia (ADDOR; MELSEN et al., 2019; VAN GAELLEN et al., 2017).

Além disso, há um interesse crescente em integrar a coleta e a análise de dados em tempo real a esses esforços de modelagem. As preferências herdadas na seleção de modelos muitas vezes podem ditar as escolhas em vez da adequação, levando a possíveis incompatibilidades entre os recursos de um modelo e as necessidades específicas de pesquisa (ADDOR; MELSEN et al., 2019).

Modelos hidrológicos e de culturas acoplados oferecem uma compreensão de como a disponibilidade de água afeta o crescimento das culturas, permitindo assim estratégias de manejo mais eficazes (SIAD et al., 2019). Modelos como o SWAP-WOFOST e o TNT2, que incorporam a heterogeneidade espacial por meio de unidades de simulação distribuídas, demonstraram eficiência na avaliação da irrigação e do manejo de nitrogênio adaptados às condições locais (LI; REN, 2019; BOUADI et al., 2017).

A aplicação de técnicas de controle preditivo, como o controle preditivo de modelo de zona para irrigação, aprimora ainda mais a gestão de recursos, mantendo níveis ideais de umidade do solo e reduzindo o consumo de água durante as mudanças nas condições climáticas (EINI; MASSARI; PINIEWSKI, 2023).

2.6.1 Avanços na Tecnologia para Modelagem

Os avanços tecnológicos aperfeiçoaram significativamente a precisão e a usabilidade desses modelos. O modelo SWAT-AG alcançou avanços notáveis na simulação da dinâmica da água do solo, da água subterrânea e de nutrientes, especialmente em bacias hidrográficas caracterizadas por águas subterrâneas rasas. Esse modelo supera notavelmente o modelo SWAT original quando avaliado em relação a várias métricas de desempenho (XIONG et al., 2019).

Paralelamente, o modelo SMCR_N integrou algoritmos atualizados especificamente para o fluxo de água no solo, permitindo uma melhor simulação da dinâmica da água e do nitrogênio nos sistemas de cultivo do solo, demonstrando sua utilidade, conforme evidenciado pela pesquisa conduzida por ZHANG et al. (2010). Além disso, a incorporação de dados de sensoriamento remoto de alta resolução, como as imagens capturadas pelas missões dos satélites Sentinel, melhoraram significativamente a calibração da dinâmica de crescimento das culturas, conforme demonstrado pelo modelo TNT2; isso proporcionou representações espaciais mais precisas da produtividade das culturas e dos fluxos de nitrogênio (FERRANT et al., 2014).

Outro foco é a simplificação dos procedimentos de modelagem sem sacrificar a precisão. Um exemplo dessa simplificação metodológica é o modelo AquaCrop-Hydro, que mescla a produtividade da cultura e as simulações hidrológicas, minimizando os requisitos de dados e calibração (VAN GAELLEN et al., 2017).

Também foram feitos avanços no gerenciamento e na análise de dados devido à introdução de repositórios de dados como o N-Catch. Essas plataformas permitem o armazenamento, a análise e a exploração de dados de simulação derivados de modelos agro-hidrológicos distribuídos espacialmente, melhorando assim a acessibilidade e a usabilidade dos resultados (BOUADI et al., 2017). Além disso, o advento de técnicas avançadas de estimativa, incluindo métodos baseados em consenso, filtragem de Kalman estendida distribuída e estimativa de horizonte móvel, melhorou consideravelmente a precisão das estimativas de umidade do solo nesses sistemas (YIN et al., 2020).

Além disso, os sistemas de controle preditivo passaram por melhorias significativas, especialmente com o surgimento de métodos de controle preditivo de modelo de zona (MPC), eficaz para manter os níveis de umidade do solo dentro das

zonas-alvo e, ao mesmo tempo, reduzir o uso da água de irrigação (EINI; MASSARI; PINIEWSKI, 2023).

2.6.2 Integração de Cenários de Mudanças Climáticas e Mudanças de Uso do Solo na Modelagem Agro-Hidrológica

O contexto mais amplo dos sistemas agrícolas exige um exame abrangente de como as mudanças nos padrões de uso da terra podem influenciar a eficiência dos pesticidas (GIRI; ARBAB; LATHROP, 2019). Diversos estudos evidenciaram que a incorporação de cenários climáticos e de uso da terra em modelos hidrológicos leva a alterações significativas na quantidade e na qualidade da água. As projeções relacionadas às futuras mudanças climáticas e ao uso da terra geralmente preveem o aumento do fluxo de água e das cargas de nutrientes, reforçando a necessidade de considerar simultaneamente as variáveis para modelos preditivos precisos (REN et al., 2019; GIRI; ARBAB; LATHROP, 2019; PANDEY et al., 2021).

Em termos práticos, essas estruturas de modelagem integradas podem ser usadas para avaliar novas políticas e tecnologias e aliviar os efeitos adversos das mudanças climáticas (ISMAIL et al., 2020; JANNEY; JENKINS, 2019).

Além disso, as implicações para a produtividade agrícola geralmente preveem reduções, e o impacto das modificações no uso da terra pode exacerbar ou aliviar essas reduções, dependendo de como os resultados são postos em prática (GIRI; ARBAB; LATHROP, 2019; YOUREK et al., 2023; RAHMAN et al., 2023).

2.6.3 Incorporação da Modelagem de Paisagem na Modelagem Agro-Hidrológica

A integração da modelagem em nível de paisagem é cada vez mais reconhecida por seu potencial de aprimorar os modelos agro-hidrológicos, capturando a heterogeneidade espacial dos sistemas agrícolas e ambientais. Ferramentas como o Cycles-L ilustram como a combinação de modelos de paisagem e hidrológicos melhora a previsão de processos como o fluxo de água do córrego, a descarga de nitrogênio e a produtividade das culturas (SHI; MONTES; KEMANIAN, 2023).

Da mesma forma, o modelo NitroScape exemplifica a importância das interações espaciais na determinação dos fluxos e das perdas de nitrogênio em diversos ambientes agrícolas (CHRISTENSEN et al., 2019). Outras pesquisas mostram modelos agro-hidrológicos distribuídos espacialmente, como o TNT2, que

são aproveitados para analisar o impacto das mudanças na estrutura do meio e nos sistemas agrícolas sobre a qualidade da água dos riachos (BOUADI et al., 2017).

Para melhorar ainda mais a compreensão, muitos desses modelos incorporam atributos do terreno para prever propriedades e processos do solo (SHI; MONTES; KEMANIAN, 2023). A inclusão de modelos avançados de água no solo, como os modelos baseados na Equação de Richards (APEX e EPIC, por exemplo) refina as simulações hidrológicas em nível de bacia hidrográfica em diversos cenários, inclusive aqueles que envolvem a produção de culturas de bioenergia (JONES et al., 2021).

Além da hidrologia, a adoção de simulações de crescimento de plantas em modelos hidrológicos em escala de paisagem permite a modelagem precisa de ciclos biogeoquímicos (SANGALE; AWARI; INGLE, 2022). Há, também, os modelos preditivos que se concentram na dinâmica da matéria orgânica do solo (MOS) em escala de paisagem (SHI; MONTES; KEMANIAN, 2023). Essas estruturas de modelagem integrada aproveitam os pontos fortes combinados de ferramentas e oferecem uma perspectiva holística.

2.6.4 Melhores Práticas para Preparar Dados de Entrada

A validação dos dados de entrada é a principal etapa no preparo de dados para modelagem agro-hidrológica (ANDERSON; WOESSNER; HUNT, 2015). A utilização de métodos de análise de sensibilidade global, como o LH-OAT e a MGA, facilita a identificação e a calibração de parâmetros sensíveis nesses modelos (XU et al., 2016). Ao combinar dados de sensoriamento remoto com medições baseadas no solo, algoritmos como o Algoritmo Genético (GA) e o filtro de Kalman melhoram a estimativa das principais variáveis hidrológicas, como a umidade do solo (BECKER et al., 2019; SHI; MONTES; KEMANIAN, 2023). No âmbito do gerenciamento da irrigação, a implementação do controle preditivo de modelo de zona com base em modelos de variação linear de parâmetros (LPV) ajuda a otimizar o uso da água, garantindo que a umidade do solo permaneça dentro dos limites desejados (EINI; MASSARI; PINIEWSKI, 2023).

A estimativa da umidade do solo em tempo real é aumentada ainda mais com o uso de algoritmos recursivos, incluindo o Filtro de Kalman Estendido e a maximização da expectativa. Esses algoritmos são particularmente vantajosos para

lidar com discrepâncias ou incertezas do modelo (LIU et al., 2023). Além disso, o desenvolvimento de algoritmos simplificados para simular a transferência de água no sistema lavoura-solo contribui para tornar os modelos agro-hidrológicos mais acessíveis sem comprometer sua precisão (YANG et al., 2009).

Outro componente para melhorar a eficiência da modelagem agro-hidrológica é o estabelecimento de repositórios de dados projetados para armazenar, gerenciar, explorar e analisar grandes volumes de dados de simulação (BOUADI et al., 2017). A integração de tecnologias e metodologias avançadas, juntamente com processos de validação cuidadosos, leva a resultados de modelagem aprimorados.

2.6.5 Importância dos Esforços de Colaboração para Aprimorar a Modelagem Agro-Hidrológica

A integração de esforços colaborativos em âmbito multidisciplinar é fundamental para o desenvolvimento de modelos agro-hidrológicos. Para otimizar a aplicabilidade desses modelos, é imperativo incorporar os avanços recentes na representação de processos hidrológicos, como as interações entre água subterrânea e água superficial (LI; ZHANG; HUO, 2020).

Além disso, a divulgação de configurações de modelos, dados de entrada e resultados promove um desenvolvimento coordenado para a modelagem agro-hidrológica (EINI; MASSARI; PINIEWSKI, 2023). Os modelos colaborativos projetados para otimizar as estratégias de irrigação e drenagem contribuem para a eficiência do uso da água e para o gerenciamento da salinidade do solo - particularmente crítico em regiões áridas (LI; ZHANG; HUO, 2020).

A importância da colaboração interdisciplinar é demonstrada por meio de iniciativas como o Projeto de Intercomparação e Melhoria de Modelos Agrícolas. Essa colaboração permite a integração de modelos climáticos, agrícolas e econômicos, facilitando melhores projeções dos impactos climáticos na segurança alimentar e auxiliando no desenvolvimento de estratégias de adaptação robustas (ROSENZWEIG et al., 2013). A inclusão de comunidades locais na modelagem agro-hidrológica participativa enriquece o processo de modelagem ao garantir que uma variedade de perspectivas seja representada, o que pode ajudar a mitigar conflitos socioambientais e promover a criação de estratégias de gerenciamento de água socialmente aceitáveis (OCAMPO-MELGAR et al., 2022).

2.6.6 Identificação de Lacunas de Pesquisa e Pesquisas Futuras

Embora a literatura atual tenha feito avanços consideráveis, especialmente na simulação de uma seleção de pesticidas, ela geralmente ignora a dinâmica associada às interações de vários pesticidas (GILBERT; EDWIN, 2021). Uma preocupação urgente diz respeito à incerteza paramétrica e ao viés de calibração inerente aos modelos agro-hidrológicos existentes. Em geral, esses modelos operam com suposições de estacionariedade, o que pode introduzir vieses consideráveis, especialmente ao projetar rendimentos em cenários de mudanças climáticas (KARIMI et al., 2022).

A integração de cenários prospectivos de uso e cobertura da terra (LULC) em modelos agro-hidrológicos é fundamental para produzir previsões precisas de produção de água, lixiviação de sedimentos e balanço hídrico geral (BEROHO et al., 2023).

Ainda há desafios significativos no desenvolvimento de metodologias de acoplamento mais sofisticadas de conservação de recursos, que considerem adequadamente as interações entre os sistemas hídricos e de cultivo em diversos ambientes (SIAD et al., 2019).

A padronização dos protocolos nas avaliações de impacto das mudanças climáticas também merece atenção, pois as discrepâncias nas metodologias podem levar a inconsistências que impedem comparações significativas entre estudos (KARIMI et al., 2022).

Os modelos atuais projetados para simular os serviços ecossistêmicos e a biodiversidade nos sistemas agroflorestais são relativamente limitados (RAHMAN et al., 2023). Por fim, é essencial abordar as incertezas nos resultados dos modelos relacionados à poluição e aos impactos ambientais - especificamente no que se refere à lixiviação de nutrientes e pesticidas e à erosão do solo (CURK; GLAVAN, 2021).

2.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

É possível entender que o desenvolvimento e a aplicação de modelos agro-hidrológicos para previsão do movimento de fluxos de água e a simulação de moléculas de pesticidas na agricultura têm avançado consideravelmente nos últimos anos. Os modelos oferecem uma análise detalhada do destino e do transporte de pesticidas no meio ambiente, contribuindo para um manejo mais preciso.

A integração de diferentes tecnologias com ferramentas avançadas tem ampliado a precisão e a capacidade preditiva, permitindo maior eficiência em estudos e políticas no uso de pesticidas.

Ainda são necessárias pesquisas adicionais para garantir a calibração e validação desses modelos em uma variedade de agroecossistemas. A identificação de lacunas de pesquisa continua sendo um passo importante para assegurar a aplicação eficaz desses modelos em contextos reais.

A modelagem agro-hidrológica proporciona uma abordagem promissora para mitigar os impactos dos pesticidas no ambiente e na saúde humana, além de promover a adoção de práticas agrícolas mais sustentáveis.

REFERÊNCIAS

- ABUBAKAR, Y.; TIJJANI, H.; EGBUNA, C.; ADETUNJI, C. O.; KALA, S.; KRYEZIU, T. L.; IFEMEJE, J. C.; PATRICK-IWUANYANWU, K. C. Pesticides, History, and Classification. **Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control**, p. 29-42, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-819304-4.00003-8>>.
- ADDOR, N.; MELSEN, L. A. Legacy, Rather Than Adequacy, Drives the Selection of Hydrological Models. **Water Resources Research**, v. 55, n. 1, p. 378-390, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1029/2018wr022958>>.
- AI, Z.; HANASAKI, N. Simulation of crop yield using the global hydrological model H08 (crp. v1). **Geoscientific Model Development**, v. 16, n. 11, p. 3275-3290, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5194/gmd-16-3275-2023>>.
- ALAM, M. S.; AKHTAR, M. Q.; ALBRATTY, M.; ALHAZMI, H. A.; AHSAN, W. Chemical Pesticides: integrated methods in assessment and monitoring. **Bioremediation and Biotechnology**, v. 3, p. 39-63, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-46075-4_4>.
- ALENGEBAWY, A.; ABDELKHALEK, S. T.; QURESHI, S. R.; WANG, M. Q. Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants: ecological risks and human health implications. **Toxics**, v. 9, n. 3, p. 42, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/toxics9030042>>.
- AMPOFO, S.; AMPADU, B.; DOUTI, N. B.; KUSIBU, M. M. Modeling soil water balance of an agricultural watershed in the Guinea Savannah Agro-ecological Zone; a case of the Tono irrigation dam watershed. **Ghana Journal of Science, Technology and Development**, v. 7, n. 1, p. 69-81, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.47881/223.967x>>.
- ANDERSON, M. P.; WOESSNER, W. W.; HUNT, R. J. **Applied Groundwater Modeling: simulation of flow and advective transport**. Elsevier Academic Press, 2015, 2nd ed., p. 630.
- ANEBAGILU, P. K.; DIETRICH, J.; PRADO-STUARDO, L.; MORALES, B.; WINTER, E.; ARUMI, J. L. Application of the theory of planned behavior with agent-based modeling for sustainable management of vegetative filter strips. **Journal of Environmental Management**, v. 284, p. 112014, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112014>>.
- BANSAL, O. P. Health Impacts of the Carbamate and Dithiocarbamate Pesticides: a review. **International Journal of Scientific and Research Publications**, v. 12, n. 2, p. 366, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.29322/ijsrp.12.02.2022.p12250>>.
- BARBAŚ, P.; ASLAN, H.; ASLAN, I.; SKIBA, D.; OTEKUNRIN, O. A.; SAWICKA, B. H. Prospects for using pesticides in agriculture. **Agronomy Science**, v. 78, n. 1, p. 97-120, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.24326/as.2023.5078>>.

BECKER, R.; KOPPA, A.; SCHULZ, S.; USMAN, M.; BEEK, T. A. D.; SCHÜTH, C. Spatially distributed model calibration of a highly managed hydrological system using remote sensing-derived ET data. **Journal of Hydrology**, v. 577, p. 123944, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.123944>>.

BEROHO, M.; BRIAK, H.; CHERIF, E. K.; BOULAHFA, I.; OUALLALI, A.; MRABET, R.; KEBEDE, F.; BERNARDINO, A.; ABOUMARIA, K. Future Scenarios of Land Use/Land Cover (LULC) Based on a CA-Markov Simulation Model: case of a mediterranean watershed in Morocco. **Remote Sensing**, v. 15, n. 4, p. 1162, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/rs15041162>>.

BLYTHE, J.; EARLEY, F. G.P.; PIEKARSKA-HACK, K.; FIRTH, L.; BRISTOW, J.; HIRST, E. A.; GOODCHILD, J. A.; HILLESHEIM, E.; CROSSTHWAITE, A. J. The mode of action of isocycloseram: a novel isoxazoline insecticide. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 187, p. 105217, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pestbp.2022.105217>>.

BOOTE, K. J.; JONES, J. W.; HOOGENBOOM, G. Simulation of Crop Growth: cropgro model. **Agricultural Systems Modeling and Simulation**, p. 651-692, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1201/9781482269765-18>>.

BOUADI, T.; CORDIER, M. O.; MOREAU, P.; QUINIYOU, R.; SALMON-MONVIOLA, J.; GASCUEL-ODOUX, C. A data warehouse to explore multidimensional simulated data from a spatially distributed agro-hydrological model to improve catchment nitrogen management. **Environmental Modelling & Software**, v. 97, p. 229-242, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.07.019>>.

CHEN, S.; MAO, X.; SHUKLA, M. K. Evaluating the effects of layered soils on water flow, solute transport, and crop growth with a coupled agro-eco-hydrological model. **Journal of Soils and Sediments**, v. 20, n. 9, p. 3442-3458, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11368-020-02647-7>>.

CHEN, Y.; LIU, H.; TIAN, Y.; DU, Y.; MA, Y.; ZENG, S.; GU, C.; JIANG, T.; ZHOU, J. In Situ Recyclable Surface-Enhanced Raman Scattering-Based Detection of Multicomponent Pesticide Residues on Fruits and Vegetables by the Flower-like MoS₂@Ag Hybrid Substrate. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 12, p. 14386-14399, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsami.9b22725>>.

CHRISTENSEN, A. A.; ANDERSEN, P. S.; PIIL, K.; ANDERSEN, E.; VEJRE, H.; GRAVERSGAARD, M. Pursuing implementation solutions for targeted nitrogen management in agriculture – a novel approach to synthesize knowledge and facilitate sustainable decision making based on collaborative landscape modelling. **Journal of Environmental Management**, v. 246, p. 679-686, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.107>>.

CONANT, B.; ROBINSON, C. E.; HINTON, M. J.; RUSSELL, H. A. J. A framework for conceptualizing groundwater-surface water interactions and identifying potential impacts on water quality, water quantity, and ecosystems. **Journal of Hydrology**, v. 574, p. 609-627, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.04.050>>.

COUDRON, W.; GOBIN, A.; BOECKAERT, C.; CUYPERE, T. de; LOOTENS, P.; POLLET, S.; VERHEYEN, K.; FRENNE, P. de; SWAEF, T. de. Data collection design for calibration of crop models using practical identifiability analysis. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 190, p. 106457, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compag.2021.106457>>.

CURK, M.; GLAVAN, M. Perspectives of Hydrologic Modeling in Agricultural Research. **Hydrology**, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.95179>>.

DAI, X.; JIAO, J.; QUAN, Q.; ZHOU, A. Dynamics of a predator–prey system with sublethal effects of pesticides on pests and natural enemies. **International Journal of Biomathematics**, v. 17, n. 01, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1142/s1793524523500079>>.

DAR, S. A.; WANI, S. H.; MIR, S. H.; SHOWKAT, A.; DOLKAR, T.; DAWA, T. Biopesticides: Mode of action, efficacy, and scope in pest management. **Journal of Advanced Research in Biochemistry and Pharmacology**, v. 4, n. 1, p. 1-8, 2021.

DEIDDA, R.; BENZI, R.; SICCARDI, F. Multifractal modeling of anomalous scaling laws in rainfall. **Water Resources Research**, v. 35, n. 6, p. 1853-1867, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1029/1999wr900036>>.

DEMIRCI, U.; DEMIREL, M. C. Effect of Dynamic PET Scaling with LAI, and Aspect on the Spatial Performance of a Distributed Hydrologic Model. **Agronomy**, v. 13, n. 2, p. 534, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/agronomy13020534>>.

EINI, M. R.; MASSARI, C.; PINIEWSKI, M. Satellite-based soil moisture enhances the reliability of agro-hydrological modeling in large transboundary river basins. **Science of the Total Environment**, v. 873, p. 162396, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162396>>.

ESTRADA, F. G. A.; MARQUES, J. M. C.; VALENTE, A. J. M. Molecular Dynamics Insights for Screening the Ability of Polymers to Remove Pesticides from Water. **Chemistryopen**, v. 8, n. 4, p. 438-446, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/open.201800293>>.

FAOSTAT. **Pesticides use and trade – 1990–2022**. Analytical Briefs, No. 89. Rome, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.4060/cd1486en>>.

FERRANT, S.; GASCOIN, S.; VELOSO, A.; SALMON-MONVIOLA, J.; CLAVERIE, M.; RIVALLAND, V.; DEDIEU, G.; DEMAREZ, V.; CESCHIA, E.; PROBST, J.-L. Agro-hydrology and multi-temporal high-resolution remote sensing: toward an explicit spatial processes calibration. **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 18, n. 12, p. 5219-5237, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5194/hess-18-5219-2014>>.

GASSMANN, M. Modelling the Fate of Pesticide Transformation Products from Plot to Catchment Scale—State of Knowledge and Future Challenges. **Frontiers in Environmental Science**, v. 9, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3389/fenvs.2021.717738>>.

GHARIB, A.; DAVIES, E. G. R. A workflow to address pitfalls and challenges in applying machine learning models to hydrology. **Advances in Water Resources**, v. 152, p. 103920, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.advwatres.2021.103920>>.

GHEBREMICHAEL, L.; CHEN, W.; JACOBSON, A.; ROY, C.; PERKINS, D. B.; BRAIN, R. Coupling field-scale and watershed models for regulatory modeling of pesticide aquatic exposures in streams. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 18, n. 6, p. 1678-1693, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ieam.4596>>.

GILBERT, E. P. K.; EDWIN, L. A Review on Prediction Models for Pesticide Use, Transmission, and Its Impacts. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, p. 37-68, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/398_2020_64>.

GIRI, S.; ARBAB, N. N.; LATHROP, R. G. Assessing the potential impacts of climate and land use change on water fluxes and sediment transport in a loosely coupled system. **Journal of Hydrology**, v. 577, p. 123955, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.123955>>.

GOODMAN, J. E.; PRUEITT, R. L.; BOFFETTA, P.; HALSALL, C.; SWEETMAN, A. "Good Epidemiology Practice" Guidelines for Pesticide Exposure Assessment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 14, p. 5114, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ijerph17145114>>.

HRAC - Herbicide Resistance Action Committee. **Global Herbicide Moa Classification Working Group Report**, 2024. Disponível em: <<https://hracglobal.com/tools/2024-hrac-global-herbicide-moa-classification>>.

HU, S.; SHI, L.; HUANG, K.; ZHA, Y.; HU, X.; YE, H.; YANG, Q. Improvement of sugarcane crop simulation by SWAP-WOFOST model via data assimilation. **Field Crops Research**, v. 232, p. 49-61, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fcr.2018.12.009>>.

HUANG, Z.; LIU, J.; HUANG, B. A two-layer NN framework for modeling agro-hydrological systems. **2022 IEEE International Symposium on Advanced Control of Industrial Processes**, v. 1, p. 1-6, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1109/adconip55568.2022.9894137>>.

HUANG, Z.; LIU, J.; HUANG, B. Model predictive control of agro-hydrological systems based on a two-layer neural network modeling framework. **International Journal of Adaptive Control and Signal Processing**, v. 37, n. 6, p. 1536-1558, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/acs.3586>>.

HUNT, S. L.; KADAVY, K. C. Types I, II, III, and IV Stilling Basin Performance for Stepped Chutes Applied to Embankment Dams. **Journal of Hydraulic Engineering**, v. 147, n. 6, 2021. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)hy.1943-7900.0001877](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)hy.1943-7900.0001877)>.

IBAMA. **Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002**. 2024. Disponível em: <<https://acesse.one/relatorios-ibama>>.

IMMERZEEL, W. W.; DROOGERS, P. Calibration of a distributed hydrological model based on satellite evapotranspiration. **Journal Of Hydrology**, v. 349, n. 3-4, p. 411-424, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.11.017>>.

INDU; BAGHEL, A. S.; BHARDWAJ, A.; IBRAHIM, W. Optimization of Pesticides Spray on Crops in Agriculture using Machine Learning. **Computational Intelligence and Neuroscience**, v. 2022, p. 1-10, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2022/9408535>>.

ISMAIL, H.; KAMAL, M. R.; ABDULLAH, A. F. B.; MOHD, M. S. F. B. Climate-smart agro-hydrological model for a large-scale rice irrigation scheme in Malaysia. **Applied Sciences**, v. 10, n. 11, p. 3906, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/app10113906>>.

JANNEY, P.; JENKINS, J. A Systems Approach to Modeling Watershed Ecohydrology and Pesticide **Transport**. **Journal of Environmental Quality**, v. 48, n. 4, p. 1047-1056, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2134/jeq2018.09.0334>>.

JONES, C. D.; REDDY, A. D.; JEONG, J.; WILLIAMS, J. R.; HAMILTON, S. K.; HUSSAIN, M. Z.; BANDARU, V.; IZAURRALDE, R. C. Improved hydrological modeling with APEX and EPIC: model description, testing, and assessment of bioenergy producing landscape scenarios. **Environmental Modelling & Software**, v. 143, p. 105111, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2021.105111>>.

KAFKAS, E.; DAGLIOGLU, N.; YARPUZ-BOZDOGAN, N.; ZARIFIKHOSROSHAHI, M. Pesticide analysis techniques, limitations, and applications. **Advances in Environmental Engineering and Green Technologies**, p. 301-317, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4018/978-1-5225-6111-8.ch017>>.

KARIMI, T.; REED, P.; MALEK, K.; ADAM, J. Diagnostic framework for evaluating how parametric uncertainty influences agro-hydrologic model projections of crop yields under climate change. **Water Resources Research**, v. 58, n. 6, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1029/2021wr031249>>.

KOCH, H.; LIERSCH, S.; HATTERMANN, F. F. Integrating water resources management in eco-hydrological modelling. **Water Science and Technology**, v. 67, n. 7, p. 1525-1533, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2166/wst.2013.022>>.

KONSTANTINOS, S.; DERCAS, N. AgroHydroLogos: development and testing of a spatially distributed agro-hydrological model on the basis of ArcGIS. **International Congress on Environmental Modelling and Software**. 502, 2010. Disponível em: <<https://scholarsarchive.byu.edu/iemssconference/2010/all/502>>.

KUMAR, V.; SHARMA, N.; SHARMA, P.; PASRIJA, R.; KAUR, K.; UMESH, M.; THAZEEM, B. Toxicity analysis of endocrine disrupting pesticides on non-target organisms: a critical analysis on toxicity mechanisms. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 474, p. 116623, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.taap.2023.116623>>.

LACECILIA, D.; DAX, A.; EHMANN, H.; KOSTER, M.; SINGER, H.; STAMM, C. Continuous high-frequency pesticide monitoring to observe the unexpected and the overlooked. **Water Research X**, v. 13, p. 100125, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wroa.2021.100125>>.

LANDIS, W. G. The origin, development, application, lessons learned, and future regarding the Bayesian network relative risk model for ecological risk assessment. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 17, n. 1, p. 79-94, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ieam.4351>>.

LAROCHE, C.; OLTEANU, M.; ROSSI, F. Pesticide concentration monitoring: investigating spatiotemporal patterns in left censored data. **Environmetrics**, v. 34, n. 2, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/env.2756>>.

LARSBO, M.; JARVIS, N. **MACRO 5.0: a model of water flow and solute transport in macroporous soil: technical description**. Uppsala: Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, 2003.

LEI, G.; ZENG, W.; JIANG, Y.; AO, C.; WU, J.; HUANG, J. Sensitivity analysis of the SWAP (Soil-Water-Atmosphere-Plant) model under different nitrogen applications and root distributions in saline soils. **Pedosphere**, v. 31, n. 5, p. 807-821, 2021. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0160\(21\)60038-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0160(21)60038-3)>.

LESMESS-FABIAN, C.; BINDER, C. Pesticide Flow Analysis to Assess Human Exposure in Greenhouse Flower Production in Colombia. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 10, n. 4, p. 1168-1185, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ijerph10041168>>.

LI, P.; REN, L. Evaluating the effects of limited irrigation on crop water productivity and reducing deep groundwater exploitation in the North China Plain using an agro-hydrological model: I. Parameter sensitivity analysis, calibration, and model validation. **Journal of Hydrology**, v. 574, p. 497-516, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.04.053>>.

LI, X.; ZHANG, C.; HUO, Z. Optimizing irrigation and drainage by considering agricultural hydrological process in arid farmland with shallow groundwater. **Journal of Hydrology**, v. 585, p. 124785, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124785>>.

LI, Z. Spatiotemporal pattern models for bioaccumulation of pesticides in common herbaceous and woody plants. **Journal of Environmental Management**, v. 276, p. 111334, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111334>>.

LI, Z.; LI, M.; NIU, S. A modeling approach for assessing ecological risks of neonicotinoid insecticides from emission to nontarget organisms: a case study of cotton plant. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 928-938, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/etc.5583>>.

LI, Z.; NIU, S. Modeling pesticides in global surface soils: evaluating spatiotemporal patterns for usetox-based steady-state concentrations. **Science of the Total Environment**, v. 791, p. 148412, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148412>>.

LIANG, C. P.; SACK, C.; MCGRATH, S.; CAO, Y.; THOMPSON, C. J.; ROBIN, L. P. US Food and Drug Administration regulatory pesticide residue monitoring of human foods: 2009-2017. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 38, n. 9, p. 1520-1538, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/19440049.2021.1934574>>.

LIU, Q.; LIU, Y.; DONG, F.; SALLACH, J. B.; WU, X.; LIU, X.; XU, J.; ZHENG, Y.; LI, Y. Uptake kinetics and accumulation of pesticides in wheat (*Triticum aestivum* L.): impact of chemical and plant properties. **Environmental Pollution**, v. 275, p. 116637, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116637>>.

LIU, Z.; LI, Q. X.; SONG, B. Pesticidal Activity and Mode of Action of Monoterpenes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 70, n. 15, p. 4556-4571, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jafc.2c00635>>.

LIU, Z.; LIU, J.; ZHAO, S.; LUAN, X.; LIU, F. State estimation for one-dimensional agro-hydrological processes with model mismatch. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.48550/ARXIV.2306.01757>>.

MARTÍNEZ-MEGÍAS, C.; MENTZEL, S.; FUENTES-EDFUF, Y.; MOE, S. J.; RICO, A. Influence of climate change and pesticide use practices on the ecological risks of pesticides in a protected Mediterranean wetland: a Bayesian network approach. **Science of the Total Environment**, v. 878, p. 163018, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163018>>.

MIRZAEI, M.; JAFARI, A.; GHOLAMALIFARD, M.; AZADI, H.; SHOOSHTARI, S. J.; MOGHADDAM, S. M.; GEBREHIWOT, K.; WITLOX, F. Mitigating environmental risks: modeling the interaction of water quality parameters and land use cover. **Land Use Policy**, v. 95, p. 103766, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.landusepol.2018.12.014>>.

MISHRA, I.; PANDEY, N. K.; JOSHI, N.; NATH, P. Pesticide applications in Agriculture and its Environmental and Human Health Impacts. **G-Journal of Environmental Science and Technology**, v. 7, n. 4, p. 48-53, 2020. Disponível em: <<https://gjestenv.com/index.php/gjest/article/view/110>>.

MOGES, E.; DEMISSIE, Y.; LARSEN, L.; YASSIN, F. Review: sources of hydrological model uncertainties and advances in their analysis. **Water**, v. 13, n. 1, p. 28, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/w13010028>>.

NASTA, P.; BOAGA, J.; DEIANA, R.; CASSIANI, G.; ROMANO, N. Comparing ERT- and scaling-based approaches to parameterize soil hydraulic properties for spatially distributed model applications. **Advances in Water Resources**, v. 126, p. 155-167, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.advwatres.2019.02.014>>.

NIKODEM, A.; KODEŁOVÁ, R.; FÉR, M.; KLEMENT, A. Using scaling factors for characterizing spatial and temporal variability of soil hydraulic properties of topsoils in areas heavily affected by soil erosion. **Journal of Hydrology**, v. 593, p. 125897, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125897>>.

NIROULA, S.; WALLINGTON, K.; CAI, X. Addressing data challenges in riverine nutrient load modeling of an intensively managed agro-industrial watershed. **Jawra Journal of the American Water Resources Association**, v. 59, n. 2, p. 213-225, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/1752-1688.13097>>.

NIYAZI, B.; MASOUD, M.; ELFEKI, A.; RAJMOHAN, N.; ALQARAWY, A.; RASHED, M. Modeling variability of infiltration tests in ephemeral stream beds as a random function for uncertainty quantification. **Applied Water Science**, v. 13, n. 3, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s13201-023-01870-0>>.

OCAMPO-MELGAR, A.; BARRIA, P.; CHADWICK, C.; RIVAS, C. Cooperation under conflict: participatory hydrological modeling for science policy dialogues in the Aculeo Lake. **Hydrology and Earth System Sciences**, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5194/hess-2021-643>>.

OPUNI, K. F. M.; ASARE-NKANSAH, S.; OSEI-FOSU, P.; AKONNOR, A.; BEKOE, S. O.; DODOO, A. N. O. Monitoring and risk assessment of pesticide residues in selected herbal medicinal products in Ghana. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 193, n. 8, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10661-021-09261-1>>.

PAN, F.; FENG, Q.; YEN, H.; REN, D.; TANG, Z.; SUR, R.; CHEN, J.; ENGEL, B. A. GeoAPEX-P, A web-based, spatial modeling tool for pesticide related environmental assessment. **Environmental Modelling & Software**, v. 167, p. 105747, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2023.105747>>.

PANDEY, B. K.; KHARE, D.; KAWASAKI, A.; MESHESHA, T. W. Integrated approach to simulate hydrological responses to land use dynamics and climate change scenarios employing scoring method in upper Narmada basin, India. **Journal of Hydrology**, v. 598, p. 126429, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126429>>.

PAUL, M.; RAJIB, A.; NEGAHBAN-AZAR, M.; SHIRMOHAMMADI, A.; SRIVASTAVA, P. Improved agricultural water management in data-scarce semi-arid watersheds: value of integrating remotely sensed leaf area index in hydrological modeling. **Science of the Total Environment**, v. 791, p. 148177, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148177>>.

PÉREZ-BLANCO, C. D.; GIL-GARCÍA, L.; SAIZ-SANTIAGO, P. An actionable hydroeconomic decision support system for the assessment of water reallocations in irrigated agriculture: a study of minimum environmental flows in the Douro River Basin, Spain. **Journal of Environmental Management**, v. 298, p. 113432, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113432>>.

PONNAMBALAM, K.; MOUSAVI, S. J. CHNS modeling for study and management of human–water interactions at multiple scales. **Water**, v. 12, n. 6, p. 1699, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/w12061699>>.

PUIG-BARGUÉS, J.; RALLO, G. Applications of Agro-Hydrological Sensors and Models for Sustainable Irrigation. **Water**, v. 14, n. 14, p. 2274, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/w14142274>>.

RAHMAN, M. H. U.; AHRENDTS, H. E.; RAZA, A.; GAISER, T. Current approaches for modeling ecosystem services and biodiversity in agroforestry systems: challenges and ways forward. **Frontiers in Forests and Global Change**, v. 5, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3389/ffgc.2022.1032442>>.

RANATUNGA, M.; KELLAR, C.; PETTIGROVE, V. Toxicological impacts of synthetic pyrethroids on non-target aquatic organisms: a review. **Environmental Advances**, v. 12, p. 100388, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100388>>.

RAO, K. S. Toxicity of Pesticides. **Biology, Engineering, Medicine and Science Reports**, v. 4, n. 2, p. 31-36, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5530/bems.4.2.8>>.

REDONDO, J. M.; IBARRA-VEGA, D.; CATUMBA-RUÍZ, J.; SÁNCHEZ-MUÑOZ, M. P. Hydrological system modeling: approach for analysis with dynamical systems. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1514, n. 1, p. 012013, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1514/1/012013>>.

REICHENAU, T. G.; KORRES, W.; SCHMIDT, M.; GRAF, A.; WELP, G.; MEYER, N.; STADLER, A.; BROGI, C.; SCHNEIDER, K. A comprehensive dataset of vegetation states, fluxes of matter and energy, weather, agricultural management, and soil properties from intensively monitored crop sites in western Germany. **Earth System Science Data**, v. 12, n. 4, p. 2333-2364, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5194/essd-12-2333-2020>>.

REN, D.; XU, X.; ENGEL, B.; HUANG, Q.; XIONG, Y.; HUO, Z.; HUANG, G. Hydrological complexities in irrigated agro-ecosystems with fragmented land cover types and shallow groundwater: insights from a distributed hydrological modeling method. **Agricultural Water Management**, v. 213, p. 868-881, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2018.12.011>>.

RITZ, B. Geographic and record-based pesticide exposure assessment, biologic exposure signatures, and chronic disease modelling in California. **ISEE Conference Abstracts**, v. 2022, n. 1, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1289/isee.2022.o-sy-068>>.

RODRIGUEZ, L. C.; INGALLS, B.; SCHWARZ, E.; STRECK, T.; UKSA, M.; PAGEL, H. Gene-centric model approaches for accurate prediction of pesticide biodegradation in soils. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 21, p. 13638-13650, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.0c03315>>.

ROMANCE, A. M. M.; PEREZ, E. G.; MARCACUZCO, A. M. Need for integrated water resources management. **Dyna Energia y Sostenibilidad**, v. 11, n. 1, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.6036/es10470>>.

ROSENZWEIG, C.; JONES, J. W.; HATFIELD, J. L.; RUANE, A. C.; BOOTE, K. J.; THORBURN, P.; ANTLE, J. M.; NELSON, G. C.; PORTER, C.; JANSSEN, S. The Agricultural Model Intercomparison and Improvement Project (AgMIP): protocols and pilot studies. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 170, p. 166-182, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2012.09.011>>.

RUFULLAYEV, E. **Modelling the water balance of a grassland soil**. Swedish University of Agricultural Sciences, 2020, 57 p. Disponível em: <https://stud.epsilon.slu.se/15921/1/rufullayev_e_200806.pdf>.

SACHIN, G.; AHAMED, J. M.; NAGAJOTHI, K.; RANA, M.; MURUGAN, B. S. Automation of the DSSAT crop growth simulation model. **The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences**, v. - 3/6, p. 251-256, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5194/isprs-archives-xlii-3-w6-251-2019>>.

SANDOVAL-HERRERA, N.; CASTILLO, J. P.; CHING, M. E. A.; HERRERA, M. L. G.; FAURE, P. A.; WELCH, K. Non-destructive methods to assess pesticide exposure in free-living bats. **Science of the Total Environment**, v. 870, p. 162011, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162011>>.

SANGALE, B.; AWARI, U. M. K. H. W.; INGLE, V. Crop Growth Simulation Modelling - A Review. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 11, n. 1, p. 78-84, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.20546/ijcmas.2022.1101.010>>.

SANTOSH, S. P. Environmental Impacts of Pesticides - A Review. **International Journal of Zoological Investigations**, v. 08, n. 02, p. 847-856, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.33745/ijzi.2022.v08i02.102>>.

SHAH, R. Pesticides and Human Health. **Emerging Contaminants**, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.93806>>.

SHAHID, M.; NADEEM, M.; BAKHAT, H. F. Environmental toxicology and associated human health risks. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 32, p. 39671-39675, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-10516-6>>.

SHARMA, A. K.; SHARMA, D.; CHOPRA, A. K. An overview of pesticides in the development of agriculture crops. **Journal of Applied and Natural Science**, v. 12, n. 2, p. 101-109, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.31018/jans.vi.2254>>.

SHI, Y.; MONTES, F.; KEMANIAN, A. R. Cycles-L: a coupled, 3D, land surface, hydrologic, and agroecosystem landscape model. **Water Resources Research**, v. 59, n. 8, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1029/2022wr033453>>.

SIAD, S. M.; IACOBELLIS, V.; ZDRULI, P.; GIOIA, A.; STAVI, I.; HOOGENBOOM, G. A review of coupled hydrologic and crop growth models. **Agricultural Water Management**, v. 224, p. 105746, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2019.105746>>.

SOLTANI, S. S.; ATAIE-ASHTIANI, B.; SIMMONS, C. T. Review of assimilating GRACE terrestrial water storage data into hydrological models: advances, challenges, and opportunities. **Earth-Science Reviews**, v. 213, p. 103487, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103487>>.

SOUSA, S.; MAIA, M. L.; CORREIRA-SÁ, L.; FERNANDES, V. C.; DELERUE-MATOS, C.; CALHAU, C.; DOMINGUES, V. F. Chemistry and Toxicology Behind Insecticides and Herbicides. **Controlled Release of Pesticides for Sustainable Agriculture**, p. 59-109, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-23396-9_3>.

SRIVASTAVA, A.; RATNANJALI; SAXENA, S. Impact of pesticides on agro products, health, and environment. **International Journal of Agricultural Sciences**, v. 19, n. 1, p. 376-379, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.15740/has/ijas/19.1/376-379>>.

SUÁREZ-REY, E. M.; GALLARDO, M.; ROMERO-GÁMEZ, M.; GIMÉNEZ, C.; RUEDA, F. J. Sensitivity, and uncertainty analysis in agro-hydrological modelling of drip fertigated lettuce crops under Mediterranean conditions. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 162, p. 630-650, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compag.2019.05.011>>.

SZÉKÁCS, A. Herbicide mode of action. **Herbicides**, p. 41-86, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-823674-1.00008-0>>.

TAN, H.; WU, Q.; HAO, R.; WANG, C.; ZHAI, J.; LI, Q.; CUI, Y.; WU, C. Occurrence, distribution, and driving factors of current-use pesticides in commonly cultivated crops and their potential risks to non-target organisms: a case study in Hainan, China. **Science of the Total Environment**, v. 854, p. 158640, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158640>>.

TOLLEY, D.; FOGLIA, L.; HARTEK, T. Sensitivity Analysis and Calibration of an Integrated Hydrologic Model in an Irrigated Agricultural Basin with a Groundwater-Dependent Ecosystem. **Water Resources Research**, v. 55, n. 9, p. 7876-7901, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1029/2018wr024209>>.

TRAN, H. Q.; FEHÉR, Z. Z. Water balance calculation capability of hydrological models. **Acta Agraria Kaposváriensis**, v. 26, n. 1, p. 37-53, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.31914/aak.2877>>.

United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division. **World Population Prospects 2024: Ten Key Messages**, 2024. Disponível em: <<https://population.un.org/wpp/>>.

UNIYAL, B.; DIETRICH, J.; VU, N. Q.; JHA, M. K.; ARUMÍ, J. L. Simulation of regional irrigation requirement with SWAT in different agro-climatic zones driven by observed climate and two reanalysis datasets. **Science of the Total Environment**, v. 649, p. 846-865, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.248>>.

URBINA, C. A. F.; BERG, F. D.; VAN DAM, J. C.; TANG, D. W. S.; RITSEMA, C. J. Parameter sensitivity of SWAP–PEARL models for pesticide leaching in macroporous soils. **Vadose Zone Journal**, v. 19, n. 1, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/vzj2.20075>>.

VAN GAELLEN, H.; VANUYTRECHT, E.; WILLEMS, P.; DIELS, J.; RAES, D. Bridging rigorous assessment of water availability from field to catchment scale with a parsimonious agro-hydrological model. **Environmental Modelling & Software**, v. 94, p. 140-156, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.02.014>>.

VIOLA, F.; CARACCILO, D.; DEIDDA, R. Modelling the mutual interactions between hydrology, society, and water supply systems. **Hydrological Sciences Journal**, v. 66, n. 8, p. 1265-1274, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/02626667.2021.1909729>>.

WANG, J.; ZHUO, L.; RICO-RAMIREZ, M. A.; ABDELHALIM, A.; HAN, D. Interacting effects of precipitation and potential evapotranspiration biases on hydrological modeling. **Water Resources Research**, v. 59, n. 3, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1029/2022wr033323>>.

WANG, R.; YUAN, Y.; YEN, H.; GRIENEISEN, M.; ARNOLD, J.; WANG, D.; WANG, C.; ZHANG, M. A review of pesticide fate and transport simulation at watershed level using SWAT: current status and research concerns. **Science of the Total Environment**, v. 669, p. 512-526, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.141>>.

WENDT, D. E.; BLOOMFIELD, J. P.; VAN LOON, A. F.; GARCIA, M.; HEUDORFER, B.; LARSEN, J.; HANNAH, D. M. Evaluating integrated water management strategies to inform hydrological drought mitigation. **Natural Hazards and Earth System Sciences**, v. 21, n. 10, p. 3113-3139, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5194/nhess-21-3113-2021>>.

WOLFS, V.; WILLEMS, P. **CMD: fast and tailored conceptual river and sewer models for integrated water management**. 9th International Conference on planning and technologies for sustainable management of Water in the City, Lyon, France, 2016.

WU, F. Q.; LI, P.; WU, G. F.; ZHANG, K. F. A generic agrohydrological model with readily available parameters for water management in crop production. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 18, n. 3, p. 4759-4773, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.15666/aeer/1803_47594773>.

XIONG, L.; XU, X.; REN, D.; HUANG, Q.; HUANG, G. Enhancing the capability of hydrological models to simulate the regional agro-hydrological processes in watersheds with shallow groundwater: based on the SWAT framework. **Journal of Hydrology**, v. 572, p. 1-16, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.02.043>>.

XU, X.; SUN, C.; HUANG, G.; MOHANTY, B. P. Global sensitivity analysis and calibration of parameters for a physically-based agro-hydrological model. **Environmental Modelling & Software**, v. 83, p. 88-102, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.05.013>>.

YANG, D.; ZHANG, T.; ZHANG, K.; GREENWOOD, D. J.; HAMMOND, J. P.; WHITE, P. J. An easily implemented agro-hydrological procedure with dynamic root simulation for water transfer in the crop–soil system: validation and application. **Journal of Hydrology**, v. 370, n. 1-4, p. 177-190, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.03.005>>.

YANG, X.; HU, J.; MA, R.; SUN, Z. Integrated Hydrologic Modelling of Groundwater-Surface Water Interactions in Cold Regions. **Frontiers in Earth Science**, v. 9, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3389/feart.2021.721009>>.

YIN, X.; BO, S.; LIU, J.; HUANG, B. Consensus-based approach for parameter and state estimation of agro-hydrological systems. **AIChE Journal**, v. 67, n. 2, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/aic.17096>>.

YOUREK, M.; LIU, M.; SCARPARE, F. V.; RAJAGOPALAN, K.; MALEK, K.; BOLL, J.; HUANG, M.; CHEN, M.; ADAM, J. C. Downscaling global land-use/cover change scenarios for regional analysis of food, energy, and water subsystems. **Frontiers in Environmental Science**, v. 11, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3389/fenvs.2023.1055771>>.

YUAN, Q.; THORARINSDOTTIR, T. L.; BELDRING, S.; WONG, W. K.; XU, C.-Y. Assessing uncertainty in hydrological projections arising from local-scale internal variability of climate. **Journal of Hydrology**, v. 620, p. 129415, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129415>>.

YULIZAR, Y.; SINGH, S. K. Hydrological model parameterising using various automatic calibration techniques. **Sustainable Earth Review**, v. 1, n. 4, p. 1-15, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.52547/sustainearth.1.4.1>>.

ZHANG, K.; GREENWOOD, D. J.; SPRACKLEN, W. P.; RAHN, C. R.; HAMMOND, J. P.; WHITE, P. J.; BURNS, I. G. A universal agro-hydrological model for water and nitrogen cycles in the soil–crop system SMCR_N: critical update and further validation. **Agricultural Water Management**, v. 97, n. 10, p. 1411-1422, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2010.03.007>>.

ZHANG, Y.; KONG, Z.; GREGOIRE, N.; LI, L.; YANG, L.; ZHAO, M.; JIN, N.; WANG, F.; FAN, B.; FRANCIS, F. Enantioselective activity, and toxicity of chiral acaricide cyflumetofen toward target and non-target organisms. **Chemosphere**, v. 325, p. 138431, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138431>>.

ZHENG, Y.; TIAN, Y.; DU, E.; HAN, F.; WU, Y.; ZHENG, C.; LI, X. Addressing the water conflict between agriculture and ecosystems under environmental flow regulation: an integrated modeling study. **Environmental Modelling & Software**, v. 134, p. 104874, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2020.104874>>.

3 MODELAGEM DA DINÂMICA DA MOLÉCULA DE ATRAZINA EM LATOSSOLO: CALIBRAÇÃO E TESTE DO MODELO MACRO 5.2

RESUMO

A avaliação dos riscos do uso de pesticidas no meio ambiente, especialmente nas águas subterrâneas, exige a previsão do movimento desses agentes. Os modelos matemáticos são ajustados e calibrados com base em dados experimentais para entender melhor a dinâmica dos pesticidas no solo e garantir sua eficiência. Os modelos de lixiviação de pesticidas representam um método acessível e econômico para prever a poluição das águas subterrâneas e superficiais. Esse estudo de longo prazo explorou a capacidade do modelo MACRO de descrever o movimento da água e a distribuição da atrazina ao longo do perfil do solo em um campo de milho no oeste do Paraná, Brasil, usando dados de um lisímetro de drenagem sob chuva simulada de alta intensidade (150 mm h^{-1}). O modelo de porosidade dupla MACRO 5.2 foi calibrado usando informações de água percolada e níveis de pesticidas no percolado do solo. Os parâmetros do solo analisados em laboratório foram usados como funções *pedotransfer*; essas transformações foram necessárias para calibrar o modelo de percolação. As simulações iniciais mostraram diferenças significativas, devido às particularidades do modelo e à complexidade do solo e seu espaço poroso, de modo que as execuções experimentais ajustaram a curva de retenção e os parâmetros de sorção. Após os ajustes finais no modelo, os resultados simulados da massa de atrazina foram avaliados. A calibração das concentrações do pesticida exigiu pequenas alterações nas taxas de sorção e degradação, e os resultados foram comparados com as quantidades medidas em uma profundidade específica usando métricas estatísticas. A simulação do transporte de atrazina foi considerada aceitável, estimando 0,71, 4,63 e 3,05% da massa total de atrazina no percolado, escoamento e retenção no perfil, respectivamente.

Palavras-chave: Lixiviação de pesticidas; Poluição de águas subterrâneas; Simulação de chuvas; Percolação de água no solo

3.1 INTRODUÇÃO

Uma das questões mais importantes da atualidade é a conservação ambiental. De acordo com dados de monitoramento, a agricultura é uma das principais fontes de contaminação das águas subterrâneas devido ao uso extensivo de pesticidas e outros agroquímicos (HERRERO-HERNÁNDEZ *et al.*, 2013). Embora geralmente seja inferior a 1% da quantidade aplicada, a lixiviação de pesticidas pode chegar a 7,2% (MAGGI *et al.*, 2023).

Com uma área semeada de cerca de 206,29 milhões de hectares, o milho (*Zea mays*) é a cultura mais cultivada no mundo, perdendo apenas para o trigo em termos de área cultivada. Em 2022, seu rendimento médio de grãos foi de 5,9 t ha⁻¹ (USDA, 2023). Além da necessidade frequente de irrigação, a proteção do milho no Brasil é altamente dependente de pesticidas, principalmente herbicidas. Um dos herbicidas mais utilizados no mundo é a atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilaminos-triazina) que, embora alguns países tenham proibido seu uso, como a União Europeia e a Noruega (ROHR, 2021), o composto e seus metabólitos são comumente encontrados em águas superficiais e subterrâneas devido ao seu uso generalizado no passado e à sua persistência ambiental (SHARMA *et al.*, 2019).

A significativa mobilidade ambiental da atrazina está bem estabelecida, sendo o herbicida comumente detectado em águas superficiais e subterrâneas (BRADLEY *et al.*, 2017; MONTIEL-LEÓN *et al.*, 2019). Essa alta mobilidade se deve principalmente às suas características físico-químicas, como a solubilidade em água e a mínima adsorção às partículas do solo (MONTIEL-LEÓN *et al.*, 2019). A estrutura química da atrazina, que inclui grupos funcionais que têm interação limitada com os colóides do solo, facilita ainda mais seu movimento por meio das camadas do solo (GILLIOM *et al.*, 2006). Consequentemente, a atrazina pode se infiltrar facilmente no solo, resultando na contaminação das águas subterrâneas.

A atrazina e seus metabólitos primários, como hidróxi-atrazina (ATZ-OH), desethylatrazina (DEA), desisopropil atrazina (DIA) e diamino clorotriazina (DACT), foram detectados em vários compartimentos ambientais, incluindo águas superficiais, solo, ar e amostras biológicas como leite, sangue e urina (OUYANG *et al.*, 2019; PAN *et al.*, 2019; MAJEWSKI *et al.*, 2014; BARCHANSKA *et al.*, 2012; KAUR *et al.*, 2018; NAMULANDA *et al.*, 2017). Algumas das preocupações mais críticas envolvem o papel da atrazina como desregulador endócrino, associado a efeitos graves, como

hermafroditismo em anfíbios (HAYES *et al.*, 2011), diminuição da viabilidade do esperma em mamíferos (COOK *et al.*, 2019) e malformações genitais em humanos (AGOPIAN *et al.*, 2013). O DACT, um importante metabólito da atrazina, é considerado ainda mais tóxico do que a própria atrazina (LIU *et al.*, 2016).

É possível evitar consequências indesejadas da aplicação de pesticidas e tomar medidas para reduzir os efeitos adversos por meio da previsão do destino de pesticidas, e por esse motivo mais de cem modelos foram desenvolvidos para prever o destino dos pesticidas no ambiente desde a década de 1980. Esses modelos são comumente usados para apoiar o processo de registro de pesticidas e para pesquisa (ANDERSON *et al.*, 2015).

Alguns desses modelos incluem GLEAMS (KNISEL; DAVIS, 2000), PRZM 3.21 (CARSEL *et al.*, 1998) e PEARL (LEISTRA *et al.*, 2001). Com certa precisão, esses modelos podem reproduzir o destino dos pesticidas, o fluxo de água e a maioria dos processos que compõem a massa e o balanço hídrico. No entanto, houve uma forte tendência nos modelos de lixiviação para incluir o fluxo preferencial - a transferência de água do solo por meio de macroporos. Esse resultado levou ao desenvolvimento de vários modelos que levam em conta o fluxo preferencial, incluindo HYDRUS S (ŠIMŮNEK *et al.*, 2012), CRACK-NP (ARMSTRONG *et al.*, 2000) e MACRO (LARSBO; JARVIS, 2003). Embora os modelos matemáticos tenham muitos benefícios, pode haver diferenças entre dois ou mais modelos que precisam ser comparados (MARÍN-BENITO *et al.*, 2018).

Entretanto, os modelos nem sempre são suficientes. Resultados insatisfatórios são frequentemente obtidos em comparação com dados de campo quando os modelos não são adequadamente parametrizados, ou quando há limites para a qualidade e a quantidade de dados experimentais acessíveis, ou ainda quando o modelo não consegue refletir com precisão processos pedológicos e agrônômicos específicos, tornando necessária a calibração de parâmetros específicos (ANDERSON *et al.*, 2015).

Em geral, dois estágios estão envolvidos na calibração dos modelos de lixiviação de pesticidas no solo: o modelo de fluxo de água e os modelos de distribuição ou destino de pesticidas. Portanto, o modelo é calibrado primeiro comparando os valores esperados e observados de percolação e conteúdo de água. O valor da eficiência do modelo ou outros parâmetros de ajuste são usados para avaliar as diferenças entre a percolação observada e a prevista (ou o teor de água)

até que seja encontrada uma correspondência ideal, com os valores de cada parâmetro fluando dentro dos limites teoricamente permitidos (BARATELLI *et al.*, 2010; KOLUPAEVA *et al.*, 2022).

Na segunda etapa, os valores inerentes ao pesticida são calibrados, pois têm um impacto substancial no resultado, ou seja, os resíduos no solo, sua distribuição no perfil do solo e sua concentração na água percolada, de modo que os parâmetros de sorção e degradação são passíveis de calibração (KOLUPAEVA *et al.*, 2022). Além disso, não é viável generalizar imediatamente os resultados dos parâmetros de sorção e degradação de estudos laboratoriais para solos estruturados no campo porque esses estudos geralmente são realizados em solos perturbados (VERECKEN *et al.*, 2011).

A literatura revela que os parâmetros mais sensíveis que precisam ser calibrados são os parâmetros da equação de Van-Genuchten (MARÍN-BENITO *et al.*, 2014), que contém coeficientes que descrevem a dispersão (MARÍN-BENITO *et al.*, 2020), o índice de cinética e o parâmetro que determina a infiltração para águas subterrâneas (SCORZA JÚNIOR *et al.*, 2007).

Portanto, o uso de modelos de permeabilidade dupla, representados pelo MACRO 5.2, para explorar o movimento de pesticidas no solo é de relevância prática e de pesquisa (KOLUPAEVA *et al.*, 2022). Toda a porosidade do solo é separada em dois domínios (microporos e macroporos) pelo MACRO 5.2. Cada domínio tem um volume único de percolado e concentrações de solutos (LARSBO; JARVIS, 2003).

O MACRO 5.2 foi escolhido porque usa um método físico para calcular o fluxo em macro e microporos que são razoavelmente fáceis de usar e eficientes em termos de dados (LARSBO; JARVIS, 2003). O modelo é amplamente utilizado nos procedimentos da União Europeia para prever a lixiviação de pesticidas em águas subterrâneas em vários cenários, com alguns envolvendo parâmetros pré-calibrados para o fluxo de água e o transporte de pesticidas (SCORZA JÚNIOR *et al.*, 2007). No entanto, apesar de sua utilidade, há relativamente poucos estudos abrangentes realizados com o modelo MACRO, especialmente no contexto de Latossolos e com a atrazina como pesticida de interesse. São necessárias mais avaliações para aumentar a confiança na capacidade do modelo de prever com precisão a lixiviação de pesticidas para essa finalidade (MARÍN-BENITO *et al.*, 2018). A escassez de pesquisas desse tipo destaca a novidade deste trabalho, pois fornece uma avaliação crítica do modelo MACRO nessas condições específicas, contribuindo com novos

entendimentos, que são essenciais para aumentar a confiabilidade do modelo na previsão da lixiviação de pesticidas em solos tropicais.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do modelo MACRO 5.2 por meio da hipótese testada neste estudo, de que o modelo, quando calibrado com parâmetros específicos do solo, pode simular com precisão o movimento da água e prever a distribuição da atrazina em Latossolo Vermelho, conforme avaliado pela comparação das previsões do modelo com os resultados de um experimento lisimétrico. Além disso, este estudo fornece suporte estatístico e matemático para o uso do modelo, calibrado com dados experimentais do sul do Brasil, especialmente de áreas de cultivo de milho, para prever e extrapolar com mais precisão a magnitude da percolação da atrazina e melhorar a compreensão da possível contaminação das águas subterrâneas por esse herbicida.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Seleção e Identificação da Área de Estudo

O estudo de campo foi realizado com um lisímetro de drenagem instalado em dezembro de 2013 na Estação de Cultivo Protegido e Controle Biológico Professor Mário Cesar Lopes (Fig. 3.1), pertencente à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste), *Campus* de Marechal Cândido Rondon - PR, sob as coordenadas geográficas: latitude 24,558086 S, longitude 54,045745 W e altitude de 471 m em Latossolo Vermelho.

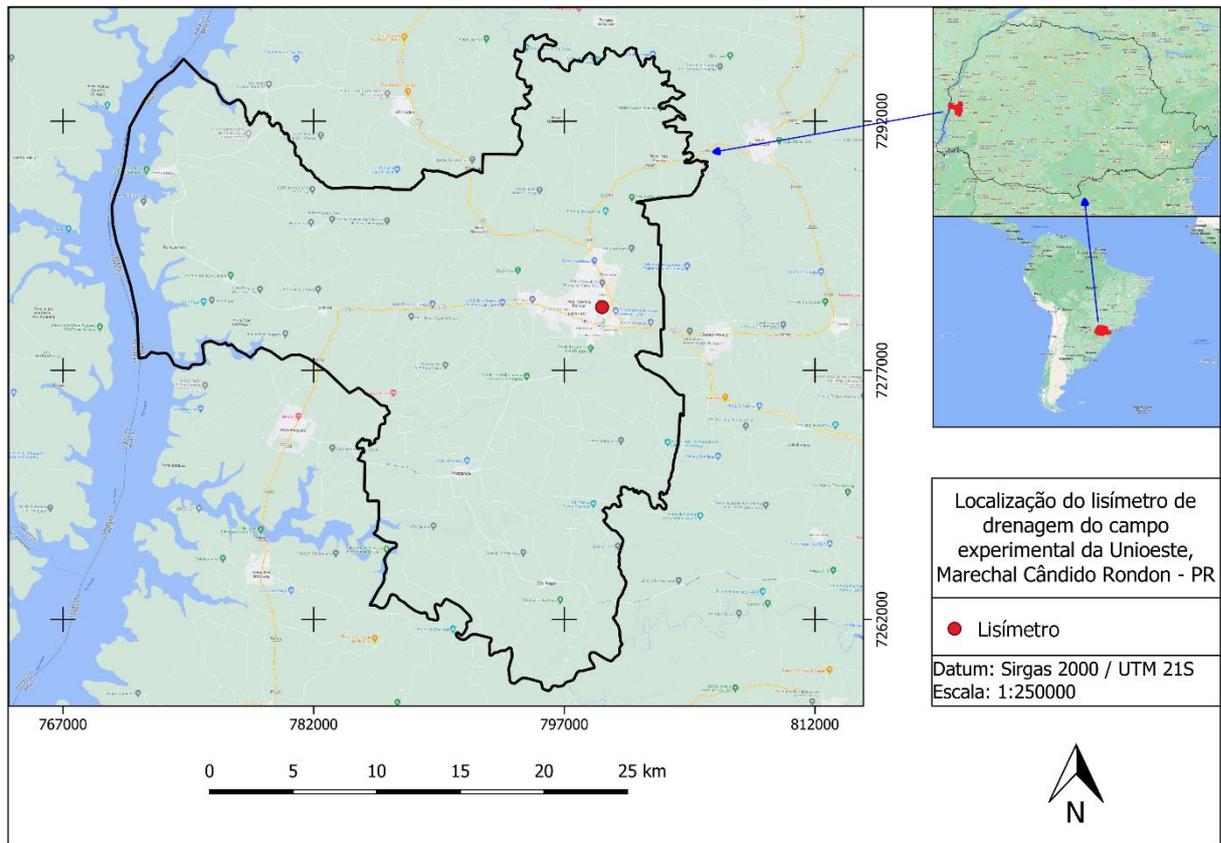


Figura 3.1 - Localização do lisímetro de drenagem no campo experimental da Uniãoeste, Marechal Cândido Rondon - PR.

3.2.2 Instalação do Lisímetro

O lisímetro (Figura 3.2), feito de material acrílico de 8 mm de espessura e com uma base de 1 m², contém uma amostra de solo não deformada de 1 m³. A amostra é isolada lateralmente e no fundo, não permitindo nenhuma troca com o solo que a originou.

Na parede a jusante do lisímetro, próximo à superfície do solo, há dois orifícios conectados por flanges, que coletam o escoamento superficial, e um orifício próximo à base (1 m de profundidade), que coleta a água percolada. Na base do lisímetro, os níveis de água do escoamento superficial e do percolado são registrados em *dataloggers* Siivias® durante um período determinado pelo usuário. Os dados foram coletados em um banco de dados semanalmente.



Figura 3.2 - Lisímetro de drenagem instalado no campo experimental da Unioeste, Marechal Cândido Rondon - PR em 2013. a. Orifícios para coleta de escoamento superficial. b. Orifício para coleta de escoamento percolado. c. *Dataloggers* para registro de níveis de escoamento superficial e percolado.

Fonte: Gonçalves Junior *et al.*, 2023.

3.2.3 Caracterização Física e Química do Solo

Os parâmetros físicos e químicos do solo foram analisados em laboratório (Tabela 3.1). A análise da matéria orgânica do solo foi realizada pelo método Walkley-Black, o pH foi medido com um eletrodo combinado imerso em uma suspensão do solo, e a análise granulométrica das amostras para classificação textural foi realizada pelo método da pipeta (EMBRAPA, 2017).

Tabela 3.1 - Propriedades físicas e químicas do solo do lisímetro, Marechal Cândido Rondon, 2018.

Parâmetro	Descrição	Horizonte	
		A	B
Profundidade (cm)		0-20	20-100
CMO (%)	Conteúdo de matéria orgânica	1,7	1,3
ρ (g cm) ⁻³	Densidade de solo seco	1,38	1,56
pH		5,77	5,41
Argila (%)		47,7	72,4
Silte (%)		31,4	19,2
Areia (%)		20,9	8,4

3.2.4 Cultivo de Milho, Aplicação de Herbicida Atrazina e Simulações de Chuvas

A área foi semeada em quatro safras diferentes de milho híbrido NS 50 PRO. As datas de semeadura foram 15 de outubro de 2018, 1º de março de 2019, 8 de outubro de 2019 e 15 de fevereiro de 2020, compreendendo duas safras de primavera/verão e duas de outono/inverno. As sementes foram semeadas a uma profundidade de 3 a 5 cm, com um espaçamento entre linhas de 50 cm. Em um sistema de plantio convencional, foram semeadas três sementes por metro ($65.000 \text{ plantas ha}^{-1}$).

Após a emergência da cultura, foram feitas aplicações do herbicida Siptroil® (Figura 3.3), que tem uma concentração de (40% m/v) do ingrediente ativo. A dose utilizada foi de 5 L ha^{-1} do produto comercial, conforme recomendado para a cultura.



Figura 3.3 - Aplicação do herbicida atrazina sobre as plantas de milho na área do lisímetro.

Foram feitas aplicações semanais de atrazina até 40 dias após a emergência (DAE), que coincide com o Período Crítico de Prevenção à Interferência (PCPI) para o milho, ou seja, o período em que a cultura de interesse econômico não pode sofrer nenhuma interferência de ervas daninhas. Foi feito um total de seis aplicações de atrazina.

Um simulador de chuva foi instalado sobre a caixa (Figura 3.4), permitindo que a intensidade da chuva fosse controlada usando um pluviômetro Davis® com um *logger* registrador Novus®, que registra dados de precipitação a cada minuto. As simulações de chuva foram realizadas 24 e 48 horas após a aplicação do pesticida, mais duas simulações ao final do ciclo, totalizando 14 simulações. Estas chuvas

correspondem a eventos de precipitação de alta intensidade (150 mm), cuja frequência de ocorrência é baixa. Cada simulação de chuva durou 60 minutos. Os volumes de escoamento superficial e percolado foram coletados em intervalos de cinco minutos, armazenados em garrafas de polietileno, acondicionados em caixas com isolamento térmico e transportados para o Laboratório de Solos e Meio Ambiente da Unioeste, onde foram analisados.



Figura 3.4 - Simulador de chuva instalado sobre a área do lisímetro. À esquerda uma simulação com intensidade elevada (150 mm h^{-1}).

Os dados relativos ao manejo agrícola da área do lisímetro e os estágios de desenvolvimento da cultura estão resumidos na Tabela 3.2. Foi estabelecida uma profundidade de raiz de 1 metro (profundidade do lisímetro) e um índice de área foliar máximo de 5 (FIGUEIREDO JUNIOR et al., 2005).

Tabela 3.2 - Manejo agrícola e parâmetros de crescimento da cultura.

Ano	Data	Estádio da cultura	Tratamento	IAF (m ² m ⁻²)	Profundidade de raiz (m)	Distribuição de raiz*	
2018	15 out		Semeadura				
	22 out	Emergência		0	0,01	0,6	
	23 out		Início das simulações de chuva				
	28 nov		Término das simulações				
	21 dez	Reprodutivo		5	1	0,6	
2019	28 fev		Colheita	4			
	01 mar		Semeadura				
	08 mar	Emergência		0	0,01	0,6	
	19 mar		Início das simulações de chuva				
	24 abr		Término das simulações				
	07 mai	Reprodutivo		5	1	0,6	
	01 ago		Colheita	4			
	08 out		Semeadura				
	15 out	Emergência		0	0,01	0,6	
	22 out		Início das simulações de chuva				
	27 nov		Término das simulações				
	07 dez	Reprodutivo		5	1	0,6	
	2020	12 fev		Colheita	4		
		15 fev		Semeadura			
		22 fev	Emergência		0	0,01	0,6
03 mar			Início das simulações de chuva				
08 abr			Término das simulações				
15 abr		Reprodutivo		5	1	0,6	
07 jul			Colheita	4			

*Fração da densidade radicular nos 25% superiores da profundidade para o modelo MACRO (JARVIS *et al.*, 2007).

3.2.5 Descrição do Modelo MACRO

O MACRO 5.2 é um modelo numérico unidimensional de base física que simula o fluxo de água transiente e o transporte de soluto em uma escala de parcela. Será fornecida uma breve descrição do modelo MACRO 5.2, enfatizando os elementos mais pertinentes a este estudo. O modelo é de uso público e é descrito em detalhes por Larsbo e Jarvis (2003).

A porosidade total de cada camada de solo é dividida em macroporos e microporos. O grau de saturação, fluxo e condutividade diferenciam cada parte. A mobilidade vertical da água nos microporos é calculada usando a equação de Richards:

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

em que C é a capacidade de água ($d\theta/dh_{mi}$) (cm⁻¹), h_{mi} é a coluna de pressão de água do solo nos microporos (cm), t é o tempo (dias), z é a profundidade (cm), K_{mi} é a

condutividade hidráulica nos microporos (cm dia^{-1}) e S_i é o termo de sumidouro/fonte para considerar a troca de água com macroporos, drenagem e absorção de água da raiz (dia^{-1}). Uma versão modificada da equação de van Genuchten (1980) descreve a retenção de água nos microporos, e o modelo de Mualem (1976) é usado para calcular a condutividade hidráulica. O fluxo de água nos macroporos é descrito usando um método simplificado que pressupõe um mecanismo não capilar acionado pela gravidade ($\partial h/\partial z = 0$). Portanto, não é necessário descrever a pressão da água do solo nos macroporos. A função de condutividade hidráulica nos macroporos, K_{ma} (cm d^{-1}), é expressa como uma função direta de lei de potência:

$$K_{ma} = (K_s - K_b)S_{ma}^{n^*} \quad (2)$$

e

$$S_{ma} = \frac{\theta_{ma}}{\theta_s - \theta_b} \quad (3)$$

em que K_s é a condutividade hidráulica saturada (cm dia^{-1}), K_b é a condutividade hidráulica saturada dos microporos (cm dia^{-1}), S_{ma} é a saturação efetiva nos macroporos ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$), n^* é um expoente cinemático relacionado à distribuição do tamanho dos macroporos, θ_{ma} é a fração volumétrica da fase líquida nos macroporos ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$), θ_s é a fração volumétrica saturada da fase líquida ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) e θ_b é a fração volumétrica da fase líquida no limite microporo/macroporo ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$). Uma função aproximada de primeira ordem com base física é usada para calcular as taxas de troca de água entre microporos e macroporos em função de uma meia largura efetiva do agregado, d (cm). Essa função ignora o impacto da gravidade e pressupõe que os agregados tenham uma geometria de placa retangular (GENUTCHEN; DALTON; 1986; BOOLTINK; HATANO; BOUMA, 1993):

$$S_w = \left(\frac{G_f D_w \gamma_w}{d^2} \right) (\theta_b - \theta_{mi}) \quad (4)$$

em que G_f é um fator de geometria sem dimensão (definido em um valor de 3 para uma geometria de laje retangular) (GERKE; GENUTCHEN; 1996), D_w é uma difusividade efetiva da água ($\text{cm}^2 \text{ dia}^{-1}$) e γ_w é um fator de escala sem dimensão para corresponder às soluções aproximadas e exatas do problema de difusão (GERKE; GENUCHTEN; 1993). O valor médio de γ_w no MACRO é definido como 0,8 (LARSBO; JARVIS, 2003).

Para calcular a evapotranspiração potencial usando o método Penman-Monteith, o modelo MACRO requer precipitação diária ou horária, bem como dados meteorológicos (temperaturas máximas e mínimas diárias do ar, velocidade do vento

diária, pressão de vapor diária e radiação global diária) (MONTEITH, 1965). A transpiração real, ou a taxa na qual as raízes das plantas extraem água do solo, é calculada usando uma função empírica que é simples, explicada por Jarvis (1989). No modelo, a água pode ser absorvida pelas raízes em qualquer área, embora se presuma que a água seja absorvida principalmente dos macroporos.

Nos modelos de permeabilidade dupla, a condição de limite superior para o fluxo de água é crucial, pois estabelece como a precipitação líquida e/ou a irrigação são distribuídas entre microporos e macroporos (SEVEN; GERMANN, 1981; BRONSWIJK, 1988). No MACRO, há essencialmente três cenários de fluxo possíveis perto da superfície do solo. No cenário inicial, a taxa de precipitação é menor do que a capacidade de infiltração dos microporos. Nesse ponto, toda a chuva se infiltrará nos microporos. No segundo cenário, a precipitação excede a capacidade de infiltração da matriz do solo, mas fica aquém da capacidade de infiltração dos macroporos. A água é então introduzida nos macroporos e microporos. Por fim, um terceiro cenário pode ocorrer quando a taxa de precipitação é maior do que a capacidade geral de infiltração do solo. O escoamento superficial é então causado pela superabundância na superfície do solo.

A teoria do potencial de infiltração, usada para camadas acima da profundidade de drenagem (LEEDS-HARRISON *et al.*, 1986), e a equação de Hooghoudt, usada para camadas abaixo, são usadas para calcular a taxa de drenagem, ou q_d (cm dia⁻¹), para domínios de macroporos e microporos saturados em cada camada do perfil do solo (LARSBO; JARVIS, 2003). A soma dos fluxos de drenagem dos domínios de macroporos e microporos determina o fluxo total de drenagem. O cálculo da percolação para a água subterrânea, q_{out} (cm dia⁻¹), segue uma relação linear com a altura do lençol freático, H (cm):

$$q_{out} = q_{const} \left(\frac{K}{K_s} \right) H \quad (5)$$

onde q_{const} (dia⁻¹) é um parâmetro empírico que regula a percolação para a água subterrânea K é a condutividade hidráulica saturada do domínio de macroporos ou microporos no horizonte mais profundo do perfil, e K_s (cm dia⁻¹) é a condutividade hidráulica saturada geral no horizonte mais profundo do perfil.

Usando as temperaturas do ar como condições de limite, a equação da condutividade térmica é usada para derivar as temperaturas do solo. A definição das propriedades térmicas do solo é uma função das propriedades físicas do solo (JARVIS, 1994).

A equação de dispersão por convecção é usada para calcular o transporte de soluto nos microporos:

$$\frac{\partial(\theta_{mi}C_{L,mi}+(1-f)X\rho)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D\theta_{mi} \frac{\partial C_{L,mi}}{\partial z} - qC_{L,mi} \right) - \sum R_i \quad (6)$$

em que $C_{L,mi}$ é a concentração de soluto na fase líquida nos microporos (g cm^{-3}), f é a fração de locais de sorção atribuídos aos macroporos, X é o conteúdo de soluto sorvido na fase sólida (g g^{-1}), ρ é a densidade aparente do solo seco (g cm^{-3}), D é o coeficiente de dispersão ($\text{cm}^2 \text{ dia}^{-1}$), q é o fluxo volumétrico de água no solo (cm dia^{-1}) e $\sum R_i$ representa os termos de fonte/sumidouro referentes à troca de massa entre domínios de fluxo, absorção de soluto pela cultura, transformação de soluto e perdas para drenos. O coeficiente D é calculado a partir de:

$$D = L_{dis}v_{mi} + D_0\zeta_L \quad (7)$$

em que L_{dis} é o comprimento de dispersão (cm), v_{mi} é a velocidade da água dos poros nos microporos (cm dia^{-1}) dada por q/θ_{mi} , D_0 é o coeficiente de difusão de soluto na água ($\text{cm}^2 \text{ dia}^{-1}$) e ζ_L é o fator de tortuosidade para difusão na fase líquida (MILLINGTON; QUIRK, 1961). Como se supõe que a convecção seja o principal modo de transporte de soluto em macroporos, a dispersão de soluto é desconsiderada. A isoterma de Freundlich pode ser usada para descrever como os solutos reativos são divididos entre as fases líquida e sólida em qualquer domínio de fluxo:

$$X = K_F C_{REF} \left(\frac{C_{L,mi/ma}}{C_{REF}} \right) \quad (8)$$

em que K_F é o coeficiente de sorção de Freundlich ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$), $C_{L,mi/ma}$ é a concentração de soluto na fase líquida em microporos ou macroporos (g cm^{-3}), N é o expoente de Freundlich e C_{REF} é uma concentração de referência (g cm^{-3}) introduzida para tornar as unidades de K_F independentes de N (BOESTEN, 1994).

A taxa de troca de soluto entre microporos e macroporos, R_e ($\text{g cm}^{-3} \text{ dia}^{-1}$), é dada por uma combinação de difusão e convecção (GENUCHTEN; DALTON, 1986; VALOCCHI, 1990):

$$R_e = \left(\frac{G_f D_e \theta_{mi}}{d^2} \right) (C_{L,ma} - C_{L,mi}) + S_w C_{L,mi/ma} \quad (9)$$

em que D_e é um coeficiente de difusão efetivo ($\text{cm}^2 \text{ dia}^{-1}$), $C_{L,ma}$ e $C_{L,mi}$ são concentrações de massa de soluto na fase líquida (g cm^{-3}) em macroporos e microporos, respectivamente, e $C_{L,mi/ma}$ indica $C_{L,ma}$ ou $C_{L,mi}$, dependendo da direção do fluxo de água. O coeficiente D_e é obtido por:

$$D_e = D_0\zeta_L S_{ma} \quad (10)$$

Considerando a mistura total de soluto na direção lateral em cada camada do solo, a taxa de descarga de soluto do sistema de drenagem, ou R_d ($\text{g cm}^{-3} \text{ dia}^{-1}$), é calculada da seguinte forma:

$$R_d = \frac{q_d}{\Delta z} C_{L,mi/ma} \quad (11)$$

A taxa de absorção de soluto pelas raízes das plantas, R_U ($\text{g cm}^{-3} \text{ dia}^{-1}$), é caracterizada como um processo passivo:

$$R_U = f_u S C_{L,mi/ma} \quad (12)$$

em que f_u é o fator de concentração do fluxo de transpiração (BOESTEN; LINDEN, 1991) e S é o consumo de água da raiz (dia^{-1}).

A cinética de primeira ordem descreve a mudança de soluto em cada fase do solo e domínio de fluxo. Ao utilizar fatores de redução para levar em conta a influência das condições ambientais, κ_{REF} (dia^{-1}) é usado para prever a taxa de transformação real no campo, κ (dia^{-1}) (BOESTEN; LINDEN, 1991):

$$\kappa = \kappa_{REF} f_T f_\theta \quad (13)$$

em que f_T e f_θ são os fatores de redução para levar em conta a influência da temperatura e do teor de umidade do solo, respectivamente. Uma estimativa numérica da equação de Arrhenius (BOESTEN, 1994), ajustada para baixas temperaturas, fornece o fator f_T :

$$f_T = e^{\alpha(T-T_{REF})} \quad \text{para } T > 5^\circ\text{C}$$

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

$$f_T = 0 \quad \text{para } T < 0^\circ\text{C} \quad (14)$$

em que T é a temperatura do solo ($^\circ\text{C}$), T_{REF} é a T em condições de referência e α é um parâmetro composto ($^\circ\text{C}^{-1}$) dependente de T , T_{REF} , energia de ativação molar e constante de gás. O fator de redução f_θ é calculado a partir de:

$$f_\theta = 1, \theta > \theta_{100}$$

$$f_\theta = \left[\left(\theta - \frac{\theta_W}{2} \right) / \left(\theta_{100} - \frac{\theta_W}{2} \right) \right]^B, \frac{\theta_W}{2} < \theta < \theta_{100}$$

$$f_\theta = 0, \theta < \frac{\theta_W}{2} \quad (15)$$

em que θ é a fração de volume da fase líquida ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$), θ_{100} é a fração de volume da fase líquida ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) em uma cabeça de pressão de 100 cm, θ_W é a fração de volume da fase líquida no ponto de murcha ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$) e B é uma constante.

A água canalizada para os macroporos é caracterizada por uma concentração C_{ma} (g cm^{-3}), que é determinada assumindo a mistura completa com o soluto

armazenado na fase líquida do solo em uma profundidade de mistura rasa de z_d (cm) na superfície do solo (STEENHUIS; WALTER, 1980):

$$C_{ma} = \frac{Q_s + (PC_P)}{P + (z_d(\theta_{mi,sur} + (1-f)\rho_{sur}K_f))} \quad (16)$$

em que Q_s é a quantidade de soluto armazenada em z_d (g cm^{-2}), C_P é a concentração de soluto na precipitação (g cm^{-3}), $\theta_{mi,sur}$ é a fração volumétrica da fase líquida na profundidade de mistura z_d ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$) e ρ_{sur} é a densidade aparente do solo seco na profundidade de mistura z_d (g cm^{-3}). Os principais processos do modelo MACRO 5.2 são sumarizados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Descrição dos processos no modelo MACRO 5.2.

Processo	Descrição
Água	
Hidrologia	Microporos: Equação de Richards Macroporos: Onda cinética Capilaridade Fluxo preferencial
Soluto	
Transporte	Microporos: Equação de convecção-dispersão Macroporos: Convecção (fluxo por gravidade)
Sorção	Linear ou Freundlich Equilíbrio instantâneo ou f (tempo) Sorção cinética para micro e macroporos
Degradação	Cinética de primeira ordem Coeficientes de taxa separados em micro e macroporos
Absorção de água	Condições empíricas de sumidouro
Absorção	f (transpiração)
Volatilização	Relação empírica ou coeficiente global (folhas)
Condição inicial	Conteúdo de água no solo e temperatura
Cultura	
ET _p	Equação de Penman-Monteith
ET _a	Funções de redução
Desenvolvimento	Cultura anual: Bi-linear (altura, profundidade de raiz) e linear + duas fases de lei de potência (taxa de incremento da área foliar) Cultura perene: Constante
Temperatura	
Solo	Equação de condutividade térmica

3.2.6 Dados Meteorológicos

Os dados meteorológicos foram coletados de uma estação meteorológica próxima, localizada no campo experimental da Unioeste, bem como dados de uma estação meteorológica no município de Marechal Cândido Rondon, que são de domínio público. A versão 5.2 do modelo MACRO exige que os dados meteorológicos

sejam formatados em arquivos específicos (.bin). As variáveis climáticas necessárias são a precipitação diária, as temperaturas máxima e mínima do ar, a amplitude térmica média anual, o albedo e a evapotranspiração. A evapotranspiração potencial diária foi calculada anteriormente usando o método Penman-Monteith (MONTEITH, 1965). A velocidade do vento foi medida a uma altura de dois metros. Nesse contexto, foi estabelecida uma temperatura média anual de 22,1 °C e um albedo (luz solar refletida) variando entre 0,1 (solo exposto) e 0,23 (copa fechada do milho) (PEREIRA *et al.*, 2002).

Durante o período de avaliação, as Figuras 3.5 e 3.7 ilustram as variáveis meteorológicas pertinentes às safras de primavera/verão, enquanto as Figuras 3.6 e 3.8 fornecem uma visão geral das condições meteorológicas associadas às safras de outono/inverno (adaptado de INMET, 2023).

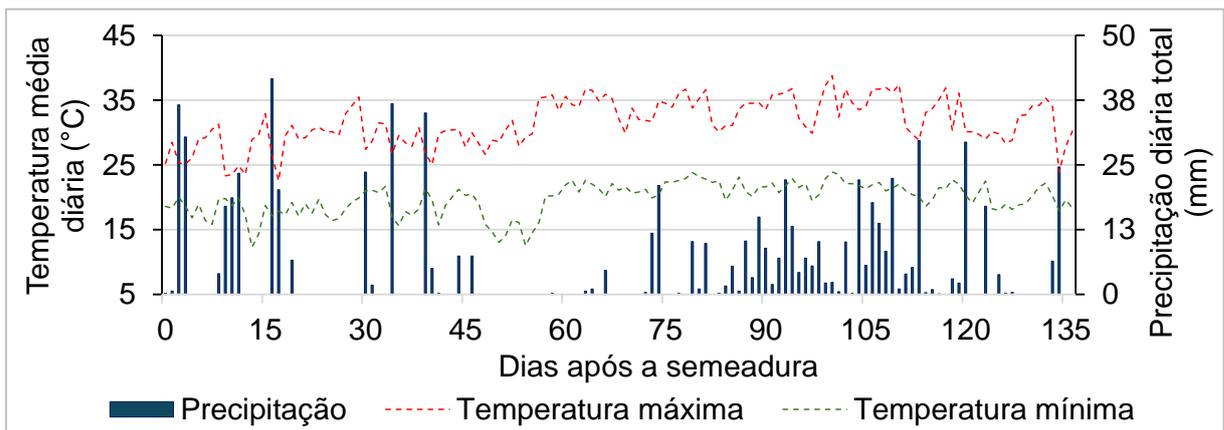


Figura 3.5 - Dados meteorológicos de 15 de outubro de 2018 a 28 de fevereiro de 2019.

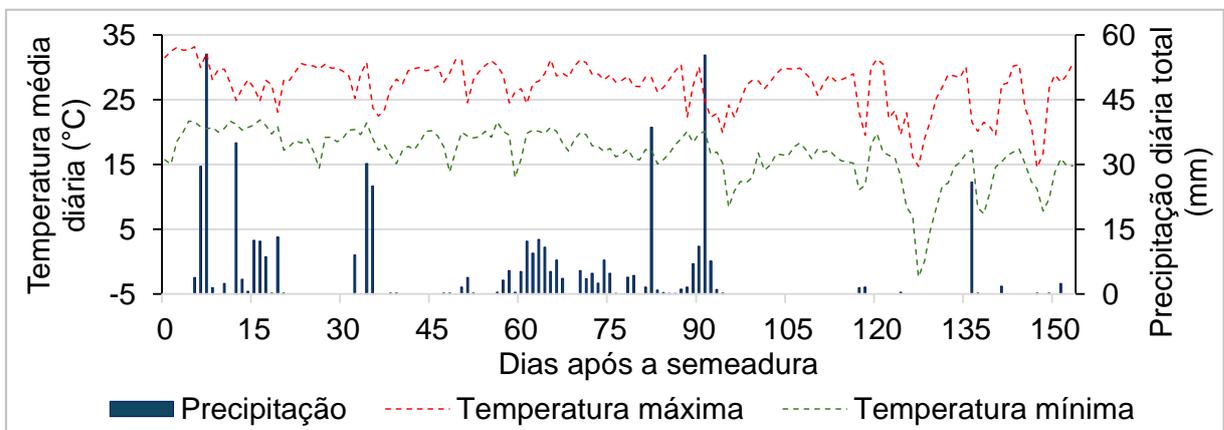


Figura 3.6 - Dados meteorológicos de 1º de março de 2019 a 1º de agosto de 2019.

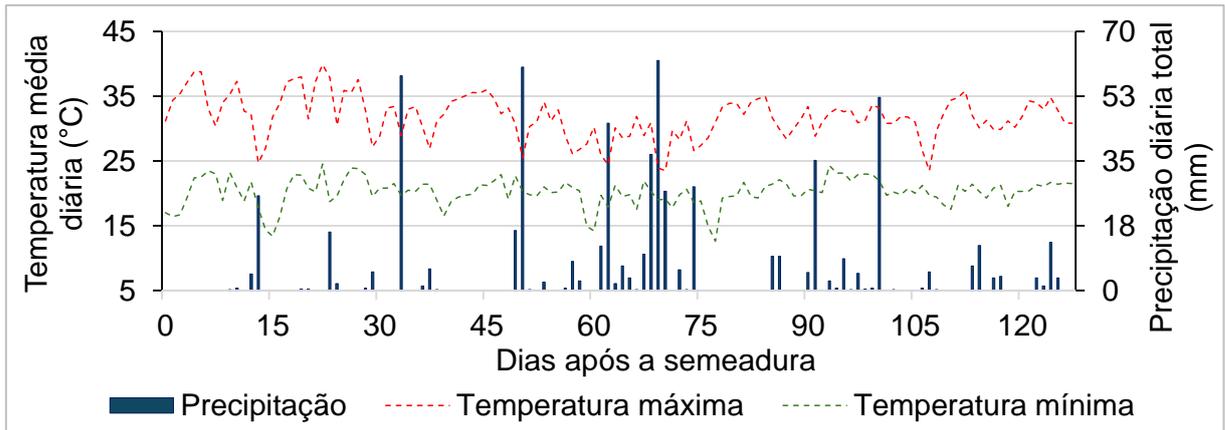


Figura 3.7 - Dados meteorológicos de 8 de outubro de 2019 a 12 de fevereiro de 2020.

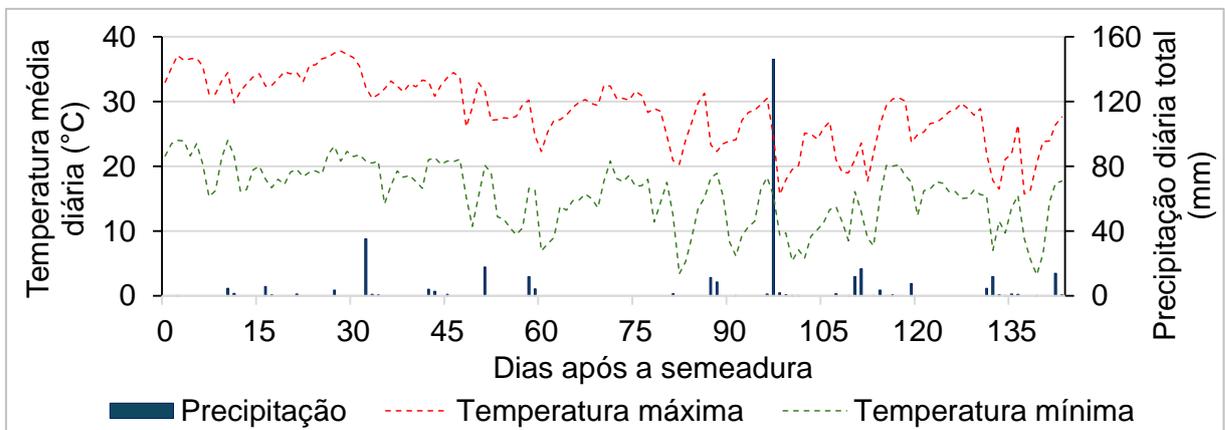


Figura 3.8 - Dados meteorológicos de 15 de fevereiro de 2018 a 7 de julho de 2019

Durante os dois anos do experimento, o tempo atmosférico apresentou certa regularidade, conforme evidenciado nas Figuras 02, 03, 04 e 05, em que as temperaturas máximas permaneceram consistentemente abaixo de 40 °C, enquanto as temperaturas mínimas não caíram abaixo de 12 °C. Uma exceção ocorreu na primeira safra de inverno (Fig. 03), em que houve apenas um registro de temperaturas abaixo de zero.

Além disso, houve certa uniformidade na quantidade de precipitação natural; nos três períodos analisados, os valores variaram aproximadamente entre 442,6 e 472,2 mm. No entanto, uma seca moderada durante o verão do segundo ano resultou no registro de apenas 130 mm de precipitação.

3.2.7 Características do Solo e Parâmetros da Atrazina

Os parâmetros de entrada para o modelo MACRO 5.2 são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Parâmetros hidráulicos para o modelo MACRO 5.2.

Parâmetros	Descrição	Termo MACRO	Horizonte	
			A	B
Profundidade (cm)			0-20	20-100
ρ (g cm ⁻³) ^a	Densidade do solo seco	GAMMA	1,38	1,56
α (cm ⁻¹) ^b	Alfa de Van Genutchen	ALPHA	0,0302	0,0121
N ^b	N de Van Genutchen	N	1,104	1,057
θ_s (m ³ m ⁻³) ^b	Conteúdo de água saturada	TPORV	46,36	40,23
θ_b (m ³ m ⁻³) ^b	Conteúdo de água limítrofe	XMPOR	44,33	39,23
θ_r (m ³ m ⁻³) ^b	Conteúdo de água residual	RESID	0	0
d ^b	Caminho de difusão eficaz	ASCALE	2	15
K_s (mm h ⁻¹) ^b	Condutividade hidráulica saturada	KSATMIN	8,43	6,15
K_b (mm h ⁻¹) ^b	Condutividade hidráulica limítrofe	KSM	0,30	0,14
h_b (cm) ^b	Tensão de água limítrofe no solo	CTEN	10	10
ZN ^b	Fator de distribuição de poros (macroporos)	ZN	4	4
ZM ^b	Fator de tortuosidade (microporos)	ZM	0,5	0,5

^a Características mensuradas.

^b Características estimadas usando funções *pedotransfer* do modelo MACRO 5.0/5.1.

Os parâmetros que definem os dois domínios foram definidos usando as funções *pedotransfer* incluídas no MACRO 5.2 (BEULKE *et al.*, 2002). Como é difícil determinar essas características físicas, o modelo usa essas funções para calculá-las. KSATMIN, KSM e ASCALE podem ser calculados independentemente para cada horizonte, e TPORV, XMPOR, ALPHA, N e CTEN podem ser calculados coletivamente. Além dos parâmetros mencionados acima, RESID, ZN e ZM também foram estimados usando as funções do MACRO 5.2.

As propriedades inerentes à molécula de atrazina também foram selecionadas e são mostradas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Propriedades selecionadas da atrazina.

Parâmetro (25 °C)	Descrição	Atrazina
Massa molar (g mol ⁻¹) ^a		215,68
Pressão de vapor (mmHg) ^a		2,89x10 ⁻⁷
Solubilidade em água (mg L ⁻¹) ^a		33,0
D ₀ (m ² s ⁻¹) ^b	Coefficiente de difusão do pesticida na água	2,6x10 ⁻¹⁰
K _d (cm ³ g ⁻¹) ^c	Coefficiente de sorção	2,59
K _{oc} (cm ³ g ⁻¹) ^c	Constante de sorção	281,64
μ _{ref} (dia ⁻¹) ^d	Coefficiente da taxa de degradação	0,055
n ^c	Expoente da isoterma de Freundlich	4,47
DT ₅₀ (d) ^c	Tempo de meia-vida do pesticida	75

^a PUBCHEM, 2023.

^b RAVETON et al., 1999.

^c GONÇALVES JUNIOR et al., 2023.

^d BOESTEN et al., 2000.

O coeficiente da taxa de degradação (μ_{ref}) da atrazina, estimado em 0,055 d⁻¹ (BOESTEN et al., 2000), foi usado como valor de referência para realizar a simulação, refletindo a taxa de degradação natural do pesticida no ambiente.

3.2.8 Avaliação da Sensibilidade do Modelo

A análise da relação entre os dados de entrada e saída de um modelo matemático é conhecida como análise de sensibilidade (SALTELLI et al., 2000). Os dados de sensibilidade são úteis para interpretar com eficiência os resultados do modelo e aumentar a validade dos resultados da modelagem (WOLT et al., 2002).

A razão entre a variação relativa na entrada (VRE) do modelo e a variação relativa na saída (VRS) do modelo foi usada para determinar a sensibilidade do modelo. A variação relativa na entrada e na saída do modelo foi calculada da seguinte forma para cada incremento de variação:

$$VRE = \frac{E - E_B}{E_B} \quad (17)$$

$$VRS = \frac{S - S_B}{S_B} \quad (18)$$

em que E é o valor do parâmetro de entrada, E_B é o valor do parâmetro de entrada para o cenário base, S é o valor da variável de saída e S_B é o valor da variável de saída para o cenário base. A razão de variação (RV) é definida pela seguinte fórmula:

$$RV = \frac{VRS}{VRE} \quad (19)$$

A equação pode resultar em uma proporção positiva ou negativa. Os valores negativos são obtidos nos casos em que um aumento em um parâmetro de entrada faz com que o valor de saída diminua ou uma diminuição em um parâmetro de entrada faz com que o valor de saída aumente. Ao categorizar os parâmetros de entrada com base em seu impacto no resultado do modelo, o sinal da relação não é muito importante. Portanto, para fins de categorização, foi considerado o valor absoluto (módulo) do VR ($|VR|$).

Foi determinado que a razão absoluta máxima de variação (MAROV) demonstraria melhor o impacto de um determinado parâmetro de entrada.

$$MAROV = \text{Max}|VR| \quad (20)$$

A influência de um parâmetro no resultado do modelo aumenta com seu índice MAROV. Quando o MAROV resulta em 1, isso indica que uma alteração de x% na entrada do modelo causará, no máximo, uma variação igual na saída do modelo (x%).

Neste estudo, apenas os parâmetros hidráulicos foram submetidos a uma análise de sensibilidade (na primeira etapa), já que os parâmetros relacionados ao herbicida foram todos submetidos a ajustes.

3.2.9 Calibração do Modelo

Pesquisadores têm usado o modelo ajustando diferentes parâmetros em diferentes conjuntos de dados e adotando diferentes critérios de avaliação de qualidade para calibrar. No entanto, até o momento, a disponibilidade de dados parece ser insuficiente para estabelecer um padrão nas estratégias de calibração do modelo MACRO (KOLUPAEVA *et al.*, 2022).

Neste estudo, a calibração do modelo MACRO 5.2 seguiu a metodologia adaptada de Kolupaeva *et al.*, 2022. Essa abordagem apresenta um método de calibração aprimorado, permitindo a interpretação de dados obtidos de experimentos numéricos de transporte usando uma técnica de dois domínios. Essa abordagem é promissora para modelar os efeitos das rotas de fluxo preferenciais.

Na primeira etapa da calibração, foi feito um ajuste em um dos parâmetros hidráulicos em cada variação, mantendo-o na variação seguinte ou fazendo um novo ajuste. Embora a metodologia ajuste o parâmetro CTEN, optou-se por não o fazer

neste trabalho e manter os valores estimados pelas funções *pedotransfer*, que foi mantido em 10 cm, valor indicado para solos argilosos (BEULKE et al., 2002).

Na segunda etapa, para os parâmetros relacionados à atrazina, taxa de degradação (DEG), coeficiente de sorção (ZKD) e dispersividade (DV), o modelo fez um ajuste automático em comparação com os valores de atrazina observados no experimento. Portanto, foi determinada uma faixa de valores para cada parâmetro: 0,001 a 0,02 para DEG, 0,1 a 10 para ZKD e 5-60 para DV (KOLUPAEVA et al., 2022).

3.2.10 Avaliação do Desempenho do Modelo

Uma comparação visual dos gráficos de percolação cumulativa observada e prevista (água e soluto) do limite inferior do perfil do solo do lisímetro foi realizada para avaliar a precisão da simulação e calcular três parâmetros estatísticos. A equação a seguir é usada para calcular a eficiência da modelagem (EF) (NASH; SUTCLIFFE, 1970), que mostra se os valores simulados correspondem aos valores observados:

$$EF = \frac{[\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2 - \sum_{i=1}^n (S_i - O_i)^2]}{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2} \quad (21)$$

em que S_i e O_i são os valores simulados e observados, respectivamente, \bar{O} é a média dos valores observados e n é o número de datas de amostragem. O intervalo desse coeficiente é de $-\infty$ a 1. Valores menores que 0 indicam um ajuste pior do que os dados médios, enquanto $EF = 1$ denota um ajuste perfeito.

O desvio padrão dos valores residuais, ou erros de previsão, é conhecido como erro quadrático médio residual, ou RMSE. Os valores residuais medem a distância entre os pontos de dados e a linha de regressão. O RMSE mede a dispersão do valor residual. Em outras palavras, ele indica o grau em que os dados estão centralizados em torno da linha de melhor ajuste. Os valores ideais de RMSE são 0.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - O_i)^2}{n}} \quad (22)$$

Sem considerar a sequência de medições, o coeficiente de massa residual (CMR) (SMITH et al., 1996) fornece uma ideia das imprecisões consistentes na distribuição dos valores simulados em todas as medições. Ele é calculado usando a fórmula:

$$CMR = \frac{\sum_{i=1}^n O_i - \sum_{i=1}^n S_i}{\sum_{i=1}^n O_i} \quad (23)$$

O intervalo desse coeficiente é de $-\infty$ a $+\infty$. Se forem encontrados valores negativos de CMR, os valores observados serão superestimados em comparação com os dados simulados, enquanto os valores positivos de CMR subestimam os valores observados. Não há tendências quando o valor de CMR é 0.

3.2.11 Saída de Dados

Os dados do modelo exigiram a avaliação de parâmetros específicos. Variáveis como precipitação acumulada (mm), percolação acumulada e escoamento superficial (mm) e parâmetros relacionados à evapotranspiração (mm) foram incluídos para ajustar o balanço hídrico. Por outro lado, o balanço de massa da atrazina envolveu o soluto total armazenado no perfil em miligramas por metro cúbico (mg m^{-3}), as taxas de degradação acumuladas no solo do lisímetro, calculadas em miligramas (mg), a concentração cumulativa de soluto na água percolada e no escoamento superficial (mg), bem como o soluto total acumulado absorvido e degradado pelas plantas de milho (mg).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Avaliação da Sensibilidade do Modelo, Calibração e Avaliação do Desempenho - Primeira Etapa

A sensibilidade do modelo aos parâmetros foi analisada na primeira execução de calibração no primeiro estágio (conteúdo de água). A calibração do modelo foi inicialmente necessária porque foram observadas discrepâncias significativas entre os dados medidos e simulados após a obtenção dos resultados usando parâmetros hidráulicos estimados pelas funções *pedotransfer* (v_0). A Tabela 3.6 mostra os valores de MAROV e o sinal de VR (valores com sinal negativo indicam uma influência inversa nos dados simulados) dos sete parâmetros que mais influenciam os resultados.

Tabela 3.6 - Valores de MAROV e sinais obtidos em VR para os parâmetros do modelo MACRO com a influência mais significativa nos resultados de percolação. Os parâmetros são apresentados em ordem decrescente de influência.

Parâmetros de entrada	MAROV	VR
N	1,100	+
KSATMIN	0,786	+
KSM	0,520	-
CTEN	0,259	-
ALPHA	0,159	+
ZN	0,082	-
ASCALE	0,007	-

GAMMA: Densidade do solo seco; ALPHA: Alfa de Van Genutchen; N: N de Van Genutchen; TPORV: Conteúdo de água saturada; XMPOR: Conteúdo de água limítrofe; RESID: Conteúdo de água residual; ASCALE: Caminho de difusão eficaz; KSATMIN: Condutividade hidráulica saturada; KSM: Condutividade hidráulica limítrofe; CTEN: Tensão de água limítrofe no solo; ZN Fator de distribuição de poros (macroporos); ZM: Fator de tortuosidade (microporos).

Em um trabalho de Belik, Kokoreva e Ezhelev (2021), a análise de sensibilidade destacou o impacto significativo de alguns parâmetros de entrada (ALPHA, N, CTEN, TPORV) sobre os resultados do teor de água no modelo. Estudos anteriores também indicaram que as condições meteorológicas presumivelmente fazem a principal contribuição para a previsão do balanço hídrico, e o volume de lixiviação do limite inferior do perfil é afetado por um número limitado de parâmetros de entrada e em uma extensão relativamente pequena (DUBUS *et al.*, 2003).

O N, o KSATMIN e o KSM resultaram em um índice MAROV relativamente alto em comparação com os outros parâmetros analisados, sugerindo uma influência mais substancial nos resultados. De acordo com vários estudos, o valor de N de Van Genutchen influencia significativamente o cálculo do fluxo em meios saturados usando a equação de Richards (PECHE *et al.*, 2023; MENBERU *et al.*, 2021). O KSATMIN e o KSM, além de influenciarem a taxa de fluxo de água em condições saturadas, conforme previsto pela equação de Richards, também atuam como fator de dimensionamento em várias aplicações de fluxo e transporte em situações não saturadas, especialmente em modelos que consideram a distribuição do tamanho dos poros (ZHANG; SCHAAP, 2019; MENBERU *et al.*, 2021). Dufilho e Falco (2020), usando o modelo MACRO em um estudo sobre Aridisol, também encontraram uma baixa sensibilidade do ASCALE.

Além disso, o sinal negativo associado aos parâmetros KSM, CTEN, ZN e ASCALE indica uma relação inversa com os resultados, ou seja, um aumento nesses parâmetros está correlacionado com uma diminuição nos valores simulados de

percolação de água (KOLUPAEVA *et al.*, 2022; MENBERU *et al.*, 2021; JARVIS; MESSING, 1995).

Para a calibração do modelo no primeiro estágio, o processo foi realizado com base nos resultados obtidos na análise de sensibilidade, em que os parâmetros hidráulicos com influência mais significativa foram variados no ajuste manual do modelo. Foram feitas oito variações nos parâmetros do modelo, mantendo a última modificação na variação seguinte, conforme mostrado na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Parâmetros hidráulicos para calibrar o modelo MACRO 5.2.

ID	Variação	α	N	θ_s	θ_b	θ_r	d	K_s	K_b	ZN
v0	Funções <i>pedotransfer</i>									
v1	KSM = 0,03								+	*
v2	KSATMIN + 50%							+	+	
v3	N + 100%		+					+	+	
v4	ALPHA + 100%	+	+					+	+	
v5	ZN = 2	+	+					+	+	+
v6	KSM = 0,05	+	+					+	+	+
v7	ASCALE = 20	+	+				+	+	+	+
v8	KSM = 0,08 e ASCALE = 30	+	+				+	+	+	+

* O sinal + indica que o parâmetro permaneceu inalterado na variação subsequente.

Na Figura 3.9 são apresentados os gráficos dos dados acumulados de água percolada observada e simulada durante o período de avaliação, com valores obtidos pelas funções *pedotransfer* e as oito variações subsequentes.

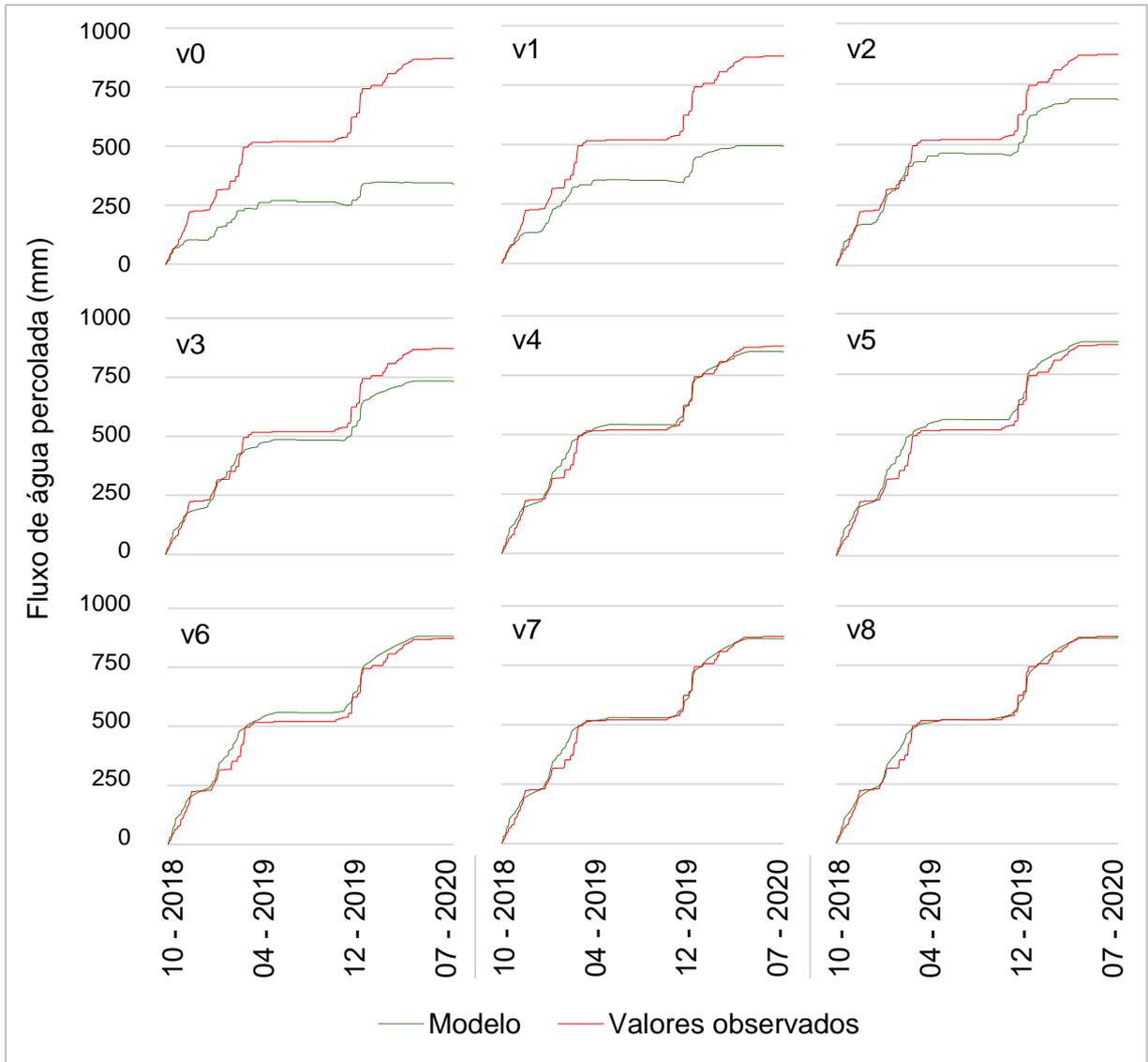


Figura 3.9 - Processo de calibração do modelo MACRO 5.2 para o conteúdo de água com base nos dados observados de água percolada.

Em v0, o modelo MACRO subestima a quantidade de água percolada, um total de 339,92 milímetros acumulados, em oposição aos 872,27 milímetros observados, fato que torna necessária a calibração do modelo. A modelagem realizada com os valores dos parâmetros obtidos pelas funções *pedotransfer* também subestimou a quantidade de água percolada em outros estudos (KOLUPAEVA et al., 2022; DUFILHO & FALCO, 2020; SPILL & GASSMANN, 2022).

Em v1, o parâmetro KSM foi alterado de 0,3 no horizonte A e 0,14 no horizonte B para 0,03 em ambos os horizontes. Esse resultado foi a primeira variação porque seu valor foi dez vezes menor do que o inicial no horizonte A. Os valores aumentaram até v5, em que o valor de ZN diminuiu de 4 para 2 (sem dimensão), resultando em uma superestimação do modelo (883,22 mm). Em v6, v7 e v8, os valores de KSM e

ASCALE foram ligeiramente alterados para ajustar melhor os resultados estimados pelo modelo.

As avaliações estatísticas foram realizadas em cada variação de calibração, incluindo v0. Os parâmetros EF, RMSE e CMR são mostrados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Parâmetros estatísticos da simulação de água percolada para todas as variações.

Variação	EF	RMSE	CMR
v0	-0,921	330,786	0,540
v1	0,058	231,629	0,371
v2	0,818	101,965	0,150
v3	0,901	75,036	0,104
v4	0,988	26,091	-0,017
v5	0,975	37,950	-0,057
v6	0,980	33,863	-0,051
v7	0,990	24,183	-0,017
v8	0,992	20,849	-0,010

EF: Eficiência de modelagem; RMSE: Erro quadrático médio residual; CMR: Coeficiente de massa residual.

De acordo com Ritter e Muñoz-Carpena (2013), a previsão do modelo pode ser considerada insatisfatória quando os valores resultam em uma EF inferior a 0,65, aceitável entre 0,65 e 0,8, boa entre 0,8 e 0,9 e excelente com valores acima de 0,9. Com base nos resultados obtidos com a variação v3 (EF = 0,901), os resultados podem ser considerados excelentes.

Ao analisar o RMSE, a discrepância típica entre a previsão do modelo e os resultados reais é de aproximadamente 21 milímetros de água percolada. Diferentes trabalhos usando o modelo MACRO indicam valores para o RMSE de percolação de 10,67 (GIANNOULI; ANTONOPOULOS, 2015), 17,19 (MARÍN-BENITO *et al.*, 2020) e 6,8 (HERBST *et al.*, 2005). Antes de calibrar o modelo usando funções *pedotransfer*, Kolupaeva *et al.* (2022) encontraram um RMSE de 222,07, chegando a 19,94 após o procedimento de calibração.

O valor de CMR em v8 (-0,01) indica uma superestimação insignificante do resultado modelado (SMITH *et al.*, 1996). Outros estudos também mostram valores de CMR próximos, como -0,06 (MARÍN-BENITO *et al.*, 2014) e 0,02 (KOLUPAEVA *et al.*, 2022).

Na Tabela 3.9 são apresentados os componentes do balanço hídrico simulados pelo modelo durante o período de avaliação.

Tabela 3.9 - Balanço hídrico do solo simulado pelo modelo MACRO 5.2 de 15 de outubro de 2018 a 22 de julho de 2020.

Componentes do balanço hídrico do solo	MACRO (mm)
Precipitação acumulada	10704,10
Precipitação acumulada	2304,10
Precipitação acumulada simulada	8400,00
Evapotranspiração acumulada	1088,49
Transpiração	437,91
Evaporação do solo	503,65
Evaporação da cultura	146,92
Escoamento superficial acumulado	8810,14
Percolação cumulativa	863,79
Diferença no conteúdo de água armazenado no perfil do solo	-58,32

Durante o período de avaliação, os valores indicam uma precipitação de 10704,10 mm, com o acúmulo de chuvas de 2304,10 mm e as simulações totalizando 8400 mm (14 simulações de 150 mm em quatro safras) em 631 dias. O escoamento superficial foi significativo com 8810,14 mm, com seus maiores valores diários nas datas correspondentes às simulações, o que explica a grande quantidade de água no escoamento (GIANNOULI; ANTONOPOULOS, 2015). A percolação, totalizando 863,79 mm (8,07% da precipitação total), demonstra a significativa movimentação de água no perfil do solo. A evapotranspiração acumulada atual, somando as contribuições da evaporação do solo, da evaporação da cultura e da transpiração, atinge um total de 1179,06 mm. Além disso, há uma discrepância de -58,32 mm no conteúdo de água armazenado no perfil do solo, o que pode indicar uma diferença na modelagem ou nas condições observadas em comparação com as previsões do modelo.

Marín-Benito *et al.* (2014), em um experimento de 920 dias, usaram o MACRO para estimar o balanço hídrico e, com uma precipitação acumulada de 2148 mm, obtiveram valores de percolação iguais a 450 mm (20,9%), sem escoamento superficial observado devido ao baixo volume de irrigação (em comparação com as

simulações de chuva neste trabalho) durante o período (560 mm). Os autores também obtiveram uma diferença no conteúdo de água no perfil de 63 mm no final do período.

Dufilho e Falco (2020), em uma avaliação do modelo MACRO com um número maior de dias (2282 dias), observaram uma precipitação acumulada de 1523,9 mm, dos quais 1350,1 mm foram provenientes de irrigação. Os autores estimaram uma percolação total de 550,1 mm (36,1 %), com uma diferença no teor de água de apenas 5,2 mm, o que pode estar relacionado a um período de experimento mais longo com uma quantidade menor de água do que no presente estudo.

Outros autores, como Giannouli e Antonopoulos (2015), estimaram uma diferença de -3,8 mm no conteúdo de água no perfil do solo, usando o MACRO, durante 183 dias. De acordo com os autores, foi estimada uma água percolada total de 61,7 mm (12,3%).

3.3.2 Calibração do Modelo e Avaliação do Desempenho - Segunda etapa

Os parâmetros DEG, ZKD e DV, relacionados à atrazina, foram submetidos a um ajuste automático no modelo dentro das faixas de valores apresentadas em Material e Métodos. Os resultados foram comparados com os dados observados no modelo MACRO e são mostrados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 -Parâmetros da atrazina e estimativas estatísticas obtidas após a calibração do soluto no modelo MACRO 5.2.

Profundidade (cm)	DEG (dia ⁻¹)	ZKD (cm ³ g ⁻¹)	DV (cm)
0-20	0,02	2,55	60
20-100	0,0167	1,95	60

Parâmetros estatísticos		
EF	RMSE	CMR
0,729	0,139	0,161

DEG: Taxa de degradação; ZKD: Coeficiente de sorção; DV: Dispersividade.

A taxa de degradação foi estimada em 0,02 e 0,0167 dia⁻¹ nas camadas A e B, respectivamente. Outros estudos indicam taxas de degradação entre 0,08 e 0,17 dia⁻¹ (XIAOZHEN *et al.*, 2005), 0,53 dia⁻¹ (ZHANG *et al.*, 2015), 0,18 dia⁻¹ (SATAPANAJARU *et al.*, 2008) e entre 0,014 e 0,004 dia⁻¹ (KOLUPAEVA *et al.*, 2022).

O coeficiente de sorção (K_d) foi de 2,55 e 1,95 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ para as camadas A e B, respectivamente, valores muito próximos aos encontrados em estudos anteriores com solos do mesmo experimento (GONÇALVES JUNIOR *et al.*, 2023), nos quais os autores encontraram um K_d de 2,59 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.

Dufilho e Falco (2020) realizaram uma análise de sensibilidade para os parâmetros relacionados à dinâmica do clorpirifós. Eles apontaram os maiores valores de MAROV para DEG e ZKD, indicando-os como os parâmetros que mais influenciam a dinâmica da molécula.

A dispersividade do pesticida foi estimada em 60 centímetros para os horizontes A e B, o que corrobora os resultados encontrados por Kolupaeva *et al.* (2019) e Kolupaeva *et al.* (2020) em estudos de lisímetro semelhantes aos valores de dispersividade observados de até 60 centímetros em solos argilosos.

Os parâmetros calibrados pelo modelo MACRO resultaram em um valor de EF de 0,729, que é considerado aceitável (RITTER; MUÑOZ-CARPENA, 2013). A modelagem para atrazina também resultou em um RMSE de 0,139 e CMR de 0,161, ambos próximos de 0, indicando um bom ajuste dos valores simulados (SMITH *et al.*, 1996). Kolupaeva *et al.* (2020) encontraram valores de 0,98, 1,13 e 0,43 para EF, RMSE e CMR, respectivamente, após realizar um ajuste automático (em faixas de valores) para a dinâmica da molécula de ciantraniliprole.

Os valores cumulativos observados e simulados de atrazina na água percolada a cada cinco minutos durante as simulações de chuva na primeira estação de verão são mostrados na Figura 3.10.

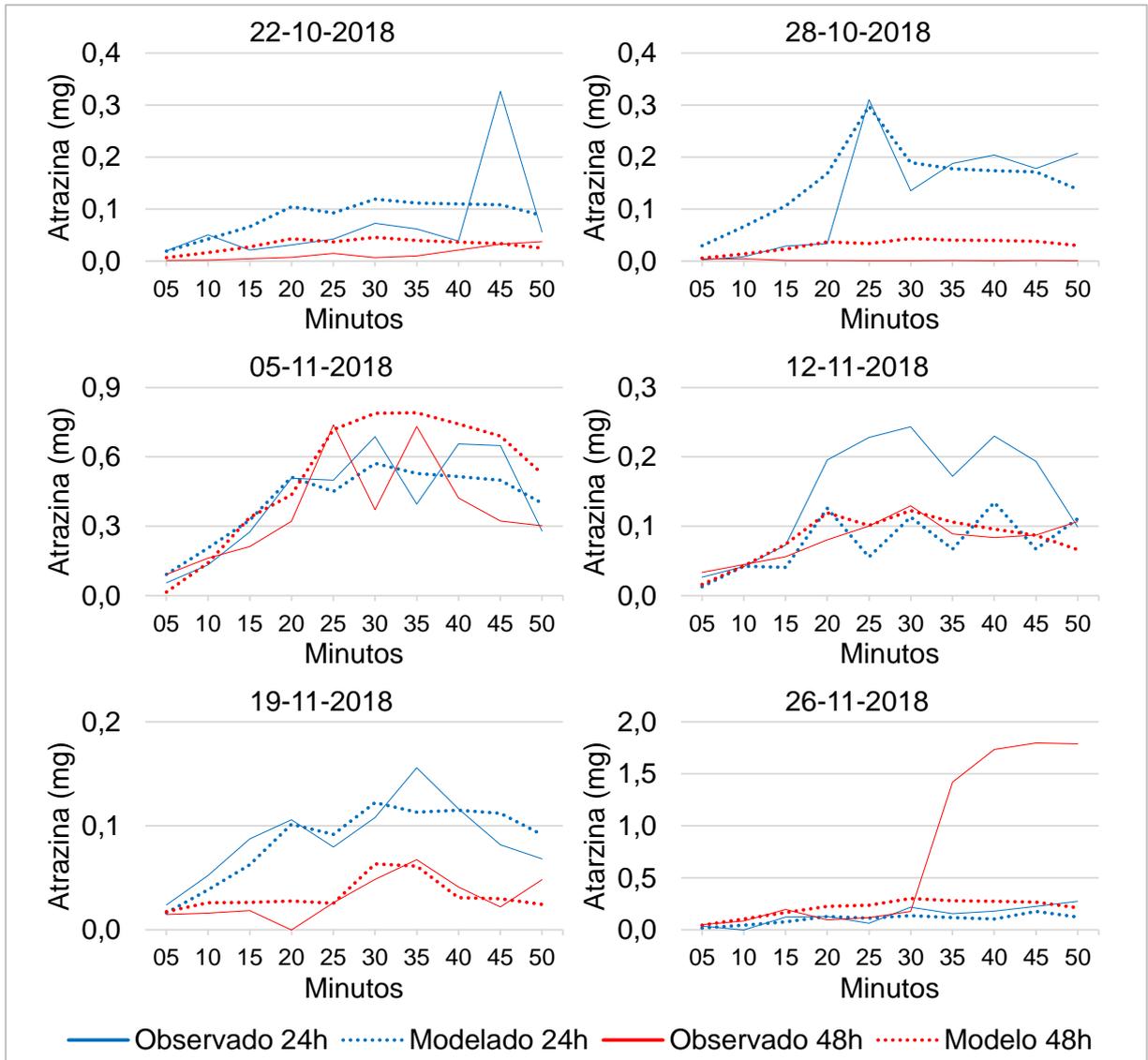


Figura 3.10 - Comparação da concentração de atrazina na água percolada observada e simulada após simulações de chuva na primeira safra de verão.

Os picos mais altos ocorrem 48 horas após a aplicação de 26/11/2020, com 1,79 mg total entre 40 e 45 minutos da simulação de chuva, o que o modelo subestima.

Embora o teor de matéria orgânica e a quantidade de argila favoreçam a adição de sítios de sorção cinética (GAO; PEDERSEN, 2010) e resultem em um fortalecimento da capacidade de retenção ao longo do tempo no modelo, essa influência pode não ser totalmente significativa (SPILL; GASSMANN, 2022). Esse resultado pode não apenas explicar as diferentes distribuições da lixiviação da atrazina, mas também pode ser a razão da dinâmica do herbicida 48 horas após a aplicação em 26/11/2018.

O limite de detecção para a concentração de atrazina é de aproximadamente $1,497 \mu\text{g L}^{-1}$ (GONÇALVES JUNIOR *et al.*, 2023). Os dados observados nas outras

três safras apresentaram valores abaixo do limite de detecção, com exceção do valor obtido aos 30 minutos de simulação 48 horas após a aplicação em 18/03/2019, na primeira cultura de inverno, onde foi observado um valor de 0,19 mg (concentração de 0,067 mg L⁻¹, a uma vazão de 0,563 L min⁻¹). Devido aos valores zero, decidiu-se não mostrar a dinâmica da atrazina em forma de gráfico durante as simulações das outras safras.

Em média, durante as simulações, os valores simulados indicam totais de 152 e 3,9 µg de atrazina lixiviados a cada 5 minutos na primeira e segunda estações de verão, respectivamente, e totais de 1,1 e 0,5 µg lixiviados a cada 5 minutos na primeira e segunda estações de inverno, respectivamente. Ajustando as médias para cada fluxo registrado, as médias de concentração para cada estação são 72,21 e 0,97 µg L⁻¹ na primeira e segunda estações de verão, respectivamente, e 0,23 e 0,11 µg L⁻¹ na primeira e segunda estações de inverno, respectivamente. Todas essas estimativas excedem o valor estabelecido como o limite máximo permitido para a presença de atrazina na água potável na União Europeia - 0,1 µg L⁻¹ (EUROPEAN COMMISSION, 1998). O valor estimado obtido na primeira safra de verão excede os limites estabelecidos no Brasil e nos Estados Unidos de 2,0 e 3,0 µg L⁻¹, respectivamente (BRASIL, 2017; USEPA, 2020).

Na Figura 3.11 é demonstrada a massa acumulada na água percolada durante o período de avaliação.

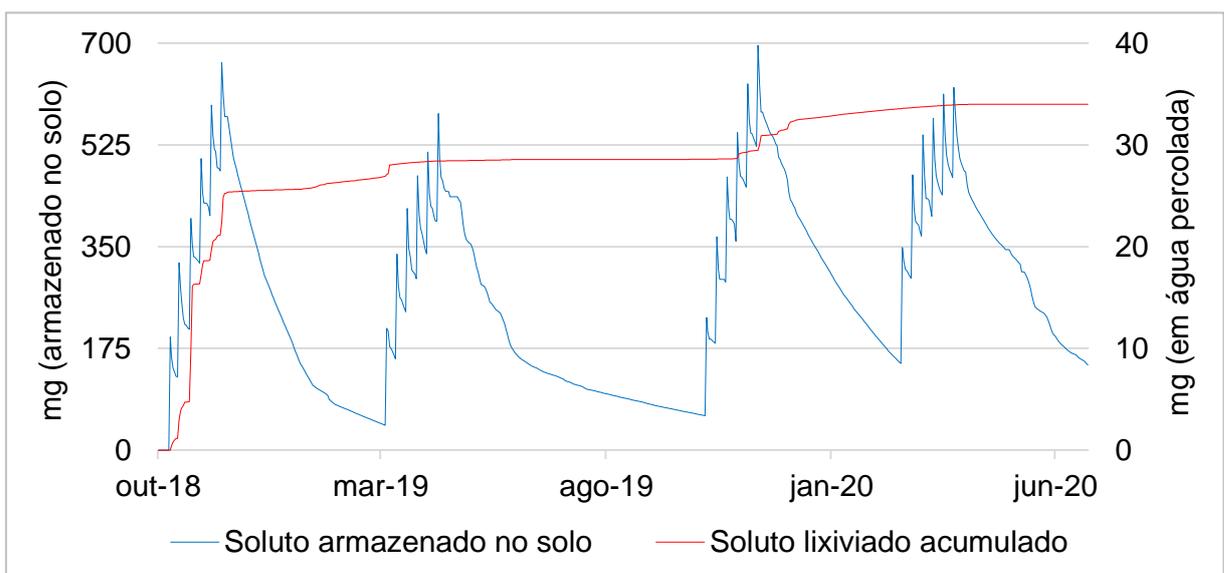


Figura 3.11 - Massa acumulada de atrazina na água percolada entre 15/10/2018 e 07/07/2020.

A quantidade total de atrazina lixiviada durante o período de avaliação foi de 33,99 mg. Até a primeira aplicação na primeira safra de inverno (18/03/2019), 26,90 mg foram lixiviados com a água, de acordo com o modelo, ou seja, cerca de 79,1% de toda a atrazina lixiviada durante o período de avaliação ocorreu na primeira safra de verão. Entre a primeira aplicação da segunda safra de verão (21/10/2019) e a primeira aplicação da segunda safra de inverno (02/03/2020), a quantidade de atrazina lixiviada foi de 4,98 mg, de acordo com o modelo, o que representa 14,6% do total de atrazina lixiviada.

Os resultados de um estudo realizado por Chowdury *et al.* (2021) indicaram que a variação na temperatura desempenhou um papel mais significativo na persistência da atrazina do que a variação na umidade do solo. A atrazina se difundiu mais rapidamente a 30 °C em comparação com 10 e 20 °C.

Por outro lado, o total de 33,99 mg de atrazina lixiviada representa 0,7% do herbicida aplicado na área do lisímetro. Grande parte dessa quantidade aplicada pode ter sido degradada no perfil do solo, de acordo com a estimativa do modelo, conforme mostrado na Figura 3.12.

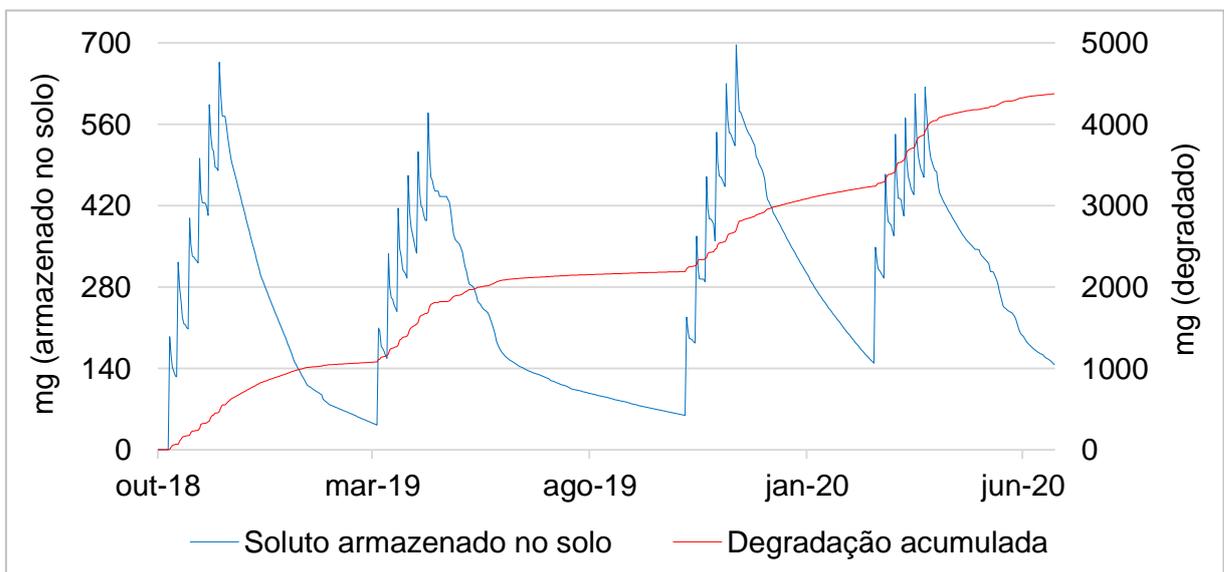


Figura 3.12 - Degradação total da atrazina no perfil do solo entre 10-15-2018 e 07-07-2020.

O alto teor de matéria orgânica, a presença significativa de argila e o baixo pH podem ter desempenhado um papel preponderante nos processos de retenção e degradação das moléculas. Essas condições possivelmente atenuaram a mobilidade das moléculas ao longo do perfil do solo, promovendo maior aderência ou interações

que dificultaram o deslocamento dessas substâncias (MENDES et al., 2019). A ausência de resíduos de atrazina na água percolada pode ser atribuída, em grande parte, ao sistema de manejo da cultura aplicado. Esse sistema modula o ambiente, resultando em condições menos limitantes para a atividade microbiana do solo e possivelmente selecionando microrganismos que utilizam a atrazina, como afirmaram Gonçalves *et al.* (2023). Essas condições possivelmente favorecem a degradação eficiente da molécula de atrazina. A degradação biológica é teorizada como um processo que ocorre predominantemente na fase líquida do ambiente em análise (FAN et al., 2011). Presume-se que as atividades biológicas, como reações enzimáticas e microbiológicas, sejam a degradação observada na fase líquida do sistema em estudo (LARSBO; JARVIS, 2003).

Além disso, evidências de estudos anteriores sugerem que a capacidade de retenção aumenta após a aplicação de pesticidas (BAILEY *et al.*, 2016; SRINIVASAN *et al.*, 2014).

Na Tabela 3.11 é apresentado o balanço de massa da atrazina estimado imediatamente antes e depois das sequências de aplicação (seis em cada safra) e no último dia de avaliação, de acordo com o modelo MACRO.

Tabela 3.11 -Balanço de massa para atrazina entre 15/10/2018 e 07/07/2020.

Ano	2018		2019				2020		
	22/10	27/11	18/03	23/04	21/10	26/11	02/03	07/04	07/07
Massa (mg)									
Armazenado no solo	0	666,63	42,47	579,14	59,30	696,35	148,86	624,44	146,53
Degradação	0	468,81	1079,2	1688,9	2189,9	2703,9	3238,4	3911,2	4374,6
Lixiviado	0	22,36	26,90	28,42	28,59	29,47	33,57	33,94	33,99
Escoamento	0	42,20	51,39	99,10	110,68	158,75	167,68	214,75	222,39
Absorção pelas plantas	0	0	0,01	4,44	11,46	11,46	11,46	15,48	22,05
Degradação por plantas	0	0	0	0	0	0	0	0,12	0,35
Massa total	0	1200	1200	2400	2400	3600	3600	4800	4800

Na simulação realizada pelo modelo MACRO, previu-se que quase 97,3% da massa de pesticida aplicada ficou retida nas fases líquida e sólida do solo no dia da primeira aplicação (22/10/2018) e que 55,5% de toda a aplicação da primeira safra ficou retida no perfil após a sexta aplicação (26/11/2018). Também foi estimado que aproximadamente 50% do total aplicado foi armazenado após 37 dias da primeira

aplicação, 25% após 55 dias e 10% após 96 dias. Além disso, cerca de 42,4 mg (3,5%) da atrazina aplicada no verão ainda estava presente no solo antes da primeira aplicação da primeira safra de inverno.

No último dia do experimento (07/07/2020), quando a massa total de 4800 mg foi aplicada ao lisímetro, aproximadamente 146,53 mg (3,05%) ainda estavam armazenados no perfil do solo.

Giannouli e Antonopoulos (2015), usando o MACRO, estimaram que 99% da massa de atrazina foi retida no perfil do solo no dia da aplicação, com aproximadamente 50% armazenada após 29 dias, 25% armazenada após 48 dias e 10% após 68 dias. A menor quantidade da massa total de atrazina aplicada sobre o milho pode ter influenciado a menor retenção do herbicida no solo, em termos de número de dias, do que no presente estudo.

3.4 CONCLUSÃO

O desempenho do modelo MACRO na simulação do movimento da água e da distribuição da molécula de atrazina em Latossolo estudado sob condições de alta intensidade de chuva foi satisfatório. A calibração referente às medições indicou que o ajuste de vários parâmetros foi necessário para descrever com precisão o transporte de solutos em solo argiloso.

Foi encontrado um ajuste adequado ($EF = 0,992$ para percolado e $EF = 0,729$) entre os valores obtidos nos lisímetros e as simulações, demonstrando um alto potencial para o uso do MACRO como uma ferramenta para avaliar os riscos de contaminação por atrazina em águas superficiais e subterrâneas sob as condições predominantes.

Por ser um solo argiloso, esse solo pode ser considerado um excelente exemplo de um cenário típico para avaliar os riscos de pesticidas para as águas superficiais, já que a descarga para os drenos (0,71 e 4,63% de atrazina total no percolado e no escoamento, respectivamente) e a retenção do solo (3,05% de atrazina total) foram estimadas para o local.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram a complexidade da parametrização do modelo MACRO em conjuntos de dados de campo cujas condições não puderam ser totalmente reproduzidas pelos modelos, como a condição do lisímetro. Além disso, quando faltam informações, o uso de dados da literatura ou de

funções *pedotransfer* para determinar alguns dos parâmetros do modelo que normalmente não são medidos *in situ* ou em estudos de laboratório pode ser muito útil, embora também apresente limitações.

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001.

Os autores agradecem à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste), ao Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente (GESOMA), à Universidade Regional de Blumenau (FURB) e à Martin Luther Universität Halle-Wittenberg em Halle-Saale pela parceria neste estudo.

REFERÊNCIAS

- AGOPIAN, A. J.; LUPO, P. J.; CANFIELD, M. A.; LANGLOIS, P. H. Case–Control Study of Maternal Residential Atrazine Exposure and Male Genital Malformations. **American Journal of Medical Genetics Part A**, v. 161, n. 5, p. 977-982, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ajmg.a.35815>>.
- ANDERSON, M. P.; WOESSNER, W. W.; HUNT, R. J. **Applied Groundwater Modeling**: simulation of flow and advective transport. 2. ed. Academic Press, 2015. 630 p.
- ARMSTRONG, A. C.; MATTHEWS, A. M.; PORTWOOD, A. M.; LEEDS-HARRISON, P. B.; JARVIS, N. J. CRACK-NP: a pesticide leaching model for cracking clay soils. **Agricultural Water Management**, v. 44, n. 1-3, p. 183-199, 2000. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/s0378-3774\(99\)00091-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-3774(99)00091-8)>.
- BAILEY, C.; SPIELMEYER, A.; HAMSCHER, G.; SCHÜTTRUMPF, H.; FRINGS, R. M. The veterinary antibiotic journey: comparing the behaviour of sulfadiazine, sulfamethazine, sulfamethoxazole and tetracycline in cow excrement and two soils. **Journal of Soils and Sediments**, v. 16, n. 6, p. 1690-1704, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11368-016-1370-0>>.
- BARATELLI, F.; GIUDICI, M.; VASSENA, C. Single and Dual-Domain Models to Evaluate the Effects of Preferential Flow Paths in Alluvial Sediments. **Transport in Porous Media**, v. 87, n. 2, p. 465-484, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11242-010-9695-4>>.
- BARCHANSKA, H.; JODO, E.; PRICE, R. G.; BARANOWSKA, I.; ABUKNESHA, R. Monitoring of atrazine in milk using a rapid tube-based ELISA and validation with HPLC. **Chemosphere**, v. 87, n. 11, p. 1330-1334, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.016>>.
- BELIK, A. A.; KOKOREVA, A. A.; EZHELEV, Z. S. Evaluation of sensitivity and setting of the MACRO 5.2. model on direct lysimeter studies of leachate. **Iop Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 723, n. 4, p. 042014, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/723/4/042014>>.
- BEULKE, S.; RENAUD, F.; BROWN, C. D. Development of Guidance on Parameter Estimation for the Preferential Flow Model MACRO 4.2. **Cranfield Centre for EcoChemistry**, p. 68, 2002.
- BOESTEN, J. J. T. I. Simulation of bentazon leaching in sandy loam soil from mellby (Sweden) with the pestla model. **Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology**, v. 29, n. 6, p. 1231-1253, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10934529409376105>>.
- BOESTEN, J. J. T. I.; LINDEN, A. M. A. Modeling the Influence of Sorption and Transformation on Pesticide Leaching and Persistence. **Journal of Environmental Quality**, v. 20, n. 2, p. 425-435, 1991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2134/jeq1991.00472425002000020015x>>.

BOESTEN, J., BUSINELLI, M., DELMAS, A., GOTTESBÜREN, B., HANZE, K., JARVIS, T., JONES, R., KLEIN, M., LINDEN, T., REKOLAINEN, S., RESSELER, H., ROQUERO, C., MAIER, W. M., STYCZEN, M., THORSEN, M., TRAVIS, K., VANCLOOSTER, M. **FOCUS Groundwater Scenarios in the EU Review of Active Substances Sanco/321/2000**. v. 1, 2000.

BOOLTINK, H. W. G.; HATANO, R.; BOUMA, J. Measurement and simulation of bypass flow in a structured clay soil: a physico-morphological approach. **Journal of Hydrology**, v. 148, n. 1-4, p. 149-168, 1993. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0022-1694\(93\)90257-a](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1694(93)90257-a)>.

BRADLEY, P. M.; JOURNEY, C. A.; ROMANOK, K. M.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T.; FOREMAN, W. T.; FURLONG, E. T.; GLASSMEYER, S. T.; HLADIK, M. L.; IWANOWICZ, L. R. Expanded Target-Chemical Analysis Reveals Extensive Mixed-Organic-Contaminant Exposure in U.S. Streams. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 9, p. 4792-4802, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.7b00012>>.

BRASIL. **Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017**. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília.

BRONSWIJK, J. J. B. Modeling of water balance, cracking and subsidence of clay soils. **Journal of Hydrology**, v. 97, n. 3-4, p. 199-212, 1988. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0022-1694\(88\)90115-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1694(88)90115-1)>.

CARSEL, R. F. **PRZM-3, a model for predicting pesticide and nitrogen fate in the crop root and unsaturated soil zones: users manual for release 3.0**, 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ceampubl/przm3.htm>>.

CHOWDHURY, I. F.; ROHAN, M.; STODART, B. J.; CHEN, C.; WU, H.; DORAN, G. S. Persistence of atrazine and trifluralin in a clay loam soil undergoing different temperature and moisture conditions. **Environmental Pollution**, v. 276, p. 116687, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116687>>.

COMISSÃO EUROPEIA. **Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the Quality of Water Intended for Human Consumption**. Disponível em: <<https://eurlex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31998L0083>>.

COOK, L. E.; FINGER, B. J.; GREEN, M. P.; PASK, A. J. Exposure to atrazine during puberty reduces sperm viability, increases weight gain and alters the expression of key metabolic genes in the liver of male mice. **Reproduction, Fertility and Development**, v. 31, n. 5, p. 920, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1071/rd18505>>.

DUBUS, I. G.; BROWN, C. D.; BEULKE, S. Sensitivity analyses for four pesticide leaching models. **Pest Management Science**, v. 59, n. 9, p. 962-982, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ps.723>>.

DUFILHO, A. C.; FALCO, S. Preferential flow modelling of chlorpyrifos leaching in two arid soils of irrigated agricultural production areas in Argentine Patagonia. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 229, p. 103584, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.103584>>.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Brasília: EMBRAPA-CNPQ, 2017.

FAN, Z.; CASEY, F. X. M.; HAKK, H.; LARSEN, G. L.; KHAN, E. Sorption, Fate, and Mobility of Sulfonamides in Soils. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 218, n. 1-4, p. 49-61, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-010-0623-6>>.

FIGUEREDO JÚNIOR, L. G. M.; DOURADO NETO, D.; OLIVEIRA, R. F.; MANFRON, P. A.; MARTIN, T. N. Modelo para estimativa do Índice de Área Foliar da cultura de Milho. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 4, n. 1, p. 8-13, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.18512/1980-6477/rbms.v4n1p8-13>>.

GAO, J.; PEDERSEN, J. A. Sorption of Sulfonamide Antimicrobial Agents to Humic Acid-Clay Complexes. **Journal of Environmental Quality**, v. 39, n. 1, p. 228-235, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2134/jeq2008.0274>>.

GENUCHTEN, M. T. A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, n. 5, p. 892-898, 1980. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x>>.

GENUCHTEN, M. T.; DALTON, F. N. Models for simulating salt movement in aggregated field soils. **Geoderma**, v. 38, n. 1-4, p. 165-183, 1986. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0016-7061\(86\)90013-3](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7061(86)90013-3)>.

GERKE, H. H.; GENUCHTEN, M. T. A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. **Water Resources Research**, v. 29, n. 2, p. 305-319, 1993. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1029/92wr02339>>.

GERKE, H. H.; GENUCHTEN, M. T. Macroscopic representation of structural geometry for simulating water and solute movement in dual-porosity media. **Advances in Water Resources**, v. 19, n. 6, p. 343-357, 1996. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0309-1708\(96\)00012-7](http://dx.doi.org/10.1016/0309-1708(96)00012-7)>.

GIANNOULI, D. D.; ANTONOPOULOS, V. Z. Evaluation of two pesticide leaching models in an irrigated field cropped with corn. **Journal of Environmental Management**, v. 150, p. 508-515, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014>>.

GILLIOM, R. J.; BARBASH, J. E.; CRAWFORD, C. G.; HAMILTON, P. A.; MARTIN, J. D.; NAKAGAKI, N.; NOWELL, L. H.; SCOTT, J. C.; STACKELBERG, P. E.; THELIN, G. P. **Pesticides in the Nation's Streams and Ground Water, 1992-2001**, 1291. US Geological Survey, 2006. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/publication/cir1291>>.

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; CONRADI, E.; SCHWANTES, D.; KAUFMANN, V.; BRACCINI, A. L.; SILVA, T. R. B.; ARANDA, M.; ZIMMERMANN, J. Atrazine fate in Rhodic Ferralsol grown with corn under high-intensity rainfall conditions. **Agricultural Water Management**, v. 276, p. 108065, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2022>>.

HAYES, T. B.; ANDERSON, L. L.; BEASLEY, V. R.; SOLLA, S. R.; IGUCHI, T.; INGRAHAM, H.; KESTEMONT, P.; KNIEWALD, J.; KNIEWALD, Z.; LANGLOIS, V. S. Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: consistent effects across vertebrate classes. **The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, v. 127, n. 1-2, p. 64-73, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jsbmb.2011.03.015>>.

HERBST, M.; FIALKIEWICZ, W.; CHEN, T.; PÜTZ, T.; THIÉRY, D.; MOUVET, C.; VACHAUD, G.; VERECKEN, H. Intercomparison of Flow and Transport Models Applied to Vertical Drainage in Cropped Lysimeters. **Vadose Zone Journal**, v. 4, n. 2, p. 354-359, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2136/vzj2004.0070>>.

HERRERO-HERNÁNDEZ, E.; ANDRADES, M. S.; ÁLVAREZ-MARTÍN, A.; POSE-JUAN, E.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J. Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. **Journal of Hydrology**, v. 486, p. 234-245, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.01.025>>.

INMET. **Banco de Dados Meteorológicos**. 2023. Disponível em: <<https://bdmep.inmet.gov.br/>>.

JARVIS, N. J. A simple empirical model of root water uptake. **Journal of Hydrology**, v. 107, n. 1-4, p. 57-72, 1989. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0022-1694\(89\)90050-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1694(89)90050-4)>.

JARVIS, N. J.; MESSING, I. Near-Saturated Hydraulic Conductivity in Soils of Contrasting Texture Measured by Tension Infiltrometers. **Soil Science Society of America Journal**, v. 59, n. 1, p. 27-34, 1995. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1995.03615995005900010004x>>.

JARVIS, N. J. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: principles, controlling factors and consequences for water quality. **European Journal of Soil Science**, v. 58, n. 3, p. 523-546, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00915.x>>.

KAUR, G.; DOGRA, N.; SINGH, S. Health Risk Assessment of Occupationally Pesticide-Exposed Population of Cancer Prone Area of Punjab. **Toxicological Sciences**, v. 165, n. 1, p. 157-169, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1093/toxsci/kfy140>>.

KNISEL, W. G.; DAVIS, F. M. GLEAMS (Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems), Version 3.0, User Manual. **US Department of Agriculture**, v. 1, p. 1999, 2000.

KOLUPAEVA, V.; KOKOREVA, A.; BELIK, A.; BOLOTOV, A.; GLINUSHKIN, A. Modelling Water and Pesticide Transport in Soil with MACRO 5.2: calibration with lysimetric data. **Agriculture**, v. 12, n. 4, p. 505, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/agriculture12040505>>.

KOLUPAEVA, V.; NYUKHINA, I.; BELIK, A. Study of cyantraniliprole sorption in soils of Russia. **E3S Web of Conferences**, v. 169, p. 01022, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1051/e3sconf/202016901022>>.

KOLUPAEVA, V.; KOKOREVA, A. A.; BELIK, A. A.; PLETENEV, P. A. Study of the behavior of the new insecticide cyantraniliprole in large lysimeters of the Moscow State University. **Open Agriculture**, v. 4, n. 1, p. 599-607, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1515/opag-2019-0057>>.

LARSBO, M.; JARVIS, N. **MACRO 5.0: a model of water flow and solute transport in macroporous soil: technical description**. Uppsala: Department of Soil Sciences, Swedish University of Agricultural Sciences, 2003.

LEEDS-HARRISON, P. B.; SHIPWAY, C. J. P.; JARVIS, N. J.; YOUNGS, E. G. The influence of soil macroporosity on water retention, transmission and drainage in a clay soil. **Soil Use and Management**, v. 2, n. 2, p. 47-50, 1986. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-2743.1986.tb00678.x>>.

LEISTRA, M.; LINDEN, A. M. A.; BOESTEN, J. J. T. I.; TIKTAK, A.; BERG, F. PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant system; Description of the processes in FOCUS PEARL v 1.1.1. **National Institute of Public Health and the Environment**, 2001. Disponível em: <<https://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/fulltext/26563>>.

LIU, Z.; WANG, Y.; ZHU, Z.; YANG, E.; FENG, X.; FU, Z.; JIN, Y. Atrazine and its main metabolites alter the locomotor activity of larval zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere**, v. 148, p. 163-170, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.007>>.

MAGGI, F.; TANG, F. H. M.; TUBIELLO, F. N. Agricultural pesticide land budget and river discharge to oceans. **Nature**, v. 620, n. 7976, p. 1013-1017, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41586-023-06296-x>>.

MAJEWSKI, M. S.; COUPE, R. H.; FOREMAN, W. T.; CAPEL, P. D. Pesticides in Mississippi air and rain: a comparison between 1995 and 2007. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 33, n. 6, p. 1283-1293, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/etc.2550>>.

MARÍN-BENITO, J. M.; POT, V.; ALLETTO, L.; MAMY, L.; BEDOS, C.; BARRIUSO, E.; BENOIT, P. Comparison of three pesticide fate models with respect to the leaching of two herbicides under field conditions in an irrigated maize cropping system. **Science of the Total Environment**, v. 499, p. 533-545, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.143>>.

MARÍN-BENITO, J. M.; MAMY, L.; CARPIO, M. J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S. Modelling herbicides mobility in amended soils: calibration and test of przm and macro. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 137019, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137019>>.

MARÍN-BENITO, J. M.; BARBA, V.; ORDAX, J. M.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S. Recycling organic residues in soils as amendments: effect on the mobility of two herbicides under different management practices. **Journal of Environmental Management**, v. 224, p. 172-181, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.045>>.

MENBERU, M. W.; MARTTILA, H.; RONKANEN, A. K.; HAGHIGHI, A. T.; KLØVE, B. Hydraulic and Physical Properties of Managed and Intact Peatlands: application of the van Genuchten-Mualem models to peat soils. **Water Resources Research**, v. 57, n. 7, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1029/2020wr028624>>.

MENDES, K. F.; SHIROMA, A. T.; PIMPINATO, R. F.; REIS, M. R.; TORNISIELO, V. L. Transport of Atrazine Via Leaching in Agricultural Soil with Mineral Oil Addition. **Planta Daninha**, v. 37, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s0100-83582019370100108>>.

MILLINGTON, R. J.; QUIRK, J. P. Permeability of porous solids. **Transactions of the Faraday Society**, v. 57, p. 1200, 1961. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/tf9615701200>>.

MONTEITH, J. L. Evaporation and environment. **Symposia of the Society for Experimental Biology**. 19, pp. 205-234, 1965. Disponível em: <<https://repository.rothamsted.ac.uk/item/8v5v7/evaporation-and-environment>>.

MONTIEL-LEÓN, J. M.; MUNOZ, G.; DUY, S. V.; DO, D. T.; VAUDREUIL, M. A.; GOEURY, K.; GUILLEMETTE, F.; AMYOT, M.; SAUVÉ, S. Widespread occurrence and spatial distribution of glyphosate, atrazine, and neonicotinoids pesticides in the St. Lawrence and tributary rivers. **Environmental Pollution**, v. 250, p. 29-39, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.125>>.

MUALEM, Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. **Water Resources Research**, v. 12, n. 3, p. 513-522, 1976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1029/wr012i003p00513>>.

NAMULANDA, G.; TAYLOR, E.; MAISONET, M.; BARR, D. B.; FLANDERS, W. D.; OLSON, D.; QUALTERS, J. R.; VENA, J.; NORTHSTONE, K.; NAEHER, L. In utero exposure to atrazine analytes and early menarche in the Avon Longitudinal Study of Parents and Children Cohort. **Environmental Research**, v. 156, p. 420-425, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2017.04.004>>.

NASH, J. E.; SUTCLIFFE, J. V. River flow forecasting through conceptual models part I - A discussion of principles. **Journal of Hydrology**, v. 10, n. 3, p. 282-290, 1970. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0022-1694\(70\)90255-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1694(70)90255-6)>.

PAN, L.; FENG, X.; CAO, M.; ZHANG, S.; HUANG, Y.; XU, T.; JING, J.; ZHANG, H. Determination and distribution of pesticides and antibiotics in agricultural soils from northern China. **Rsc Advances**, v. 9, n. 28, p. 15686-15693, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c9ra00783k>>.

OUYANG, W.; ZHANG, Y.; GU, X.; TYSKLIND, M.; LIN, C.; WANG, B.; XIN, M. Occurrence, transportation, and distribution difference of typical herbicides from estuary to bay. **Environment International**, v. 130, p. 104858, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2019.05.052>>.

PECHE, A.; HOUBEN, G.; ALTFELDER, S. Approximation of van Genuchten Parameter Ranges from Hydraulic Conductivity Data. **Groundwater**, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/gwat.13365>>.

PEREIRA, A. R.; ANGELOCCI, L. R.; SENTELHAS, P. C. **Agrometeorologia: Fundamentos e aplicações práticas**. Guaíba: Agropecuária, 2002. 478 p.

PUBCHEM. Atrazine. **Compound summary**, 2023. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Atrazine#section=Computed-Properties>>.

RAVETON, M.; SCHNEIDER, A.; DESPREZ-DURAND, C.; RAVANEL, P.; TISSUT, M. Comparative Diffusion of Atrazine inside Aqueous or Organic Matrices and inside Plant Seedlings. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 65, n. 1, p. 36-43, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1006/pest.1999.2422>>.

RITTER, A.; MUÑOZ-CARPENA, R. Performance evaluation of hydrological models: statistical significance for reducing subjectivity in goodness-of-fit assessments. **Journal of Hydrology**, v. 480, p. 33-45, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.12.004>>.

ROHR, J. R. The Atrazine Saga and its Importance to the Future of Toxicology, Science, and Environmental and Human Health. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 40, n. 6, p. 1544-1558, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/etc.5037>>.

SALTELLI, A.; CHAN, K.; SCOTT, E. M. **Sensitivity Analysis**. 1st. ed. WILEY, 2000.

SARRAUTE, S.; HUSSON, P.; GOMES, M. C. Effect of the diffusivity on the transport and fate of pesticides in water. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 4, p. 1857-1872, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s13762-018-1815-7>>.

SATAPANAJARU, T.; ANURAKPONGSATORN, P.; PENGTHAMKEERATI, P.; BOPARAI, H. Remediation of Atrazine-contaminated Soil and Water by Nano Zerovalent Iron. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 192, n. 1-4, p. 349-359, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-008-9661-8>>.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; JARVIS, N. J.; BOESTEN, J. J.; ZEE, S. E. D.; ROULIER, S. Testing MACRO (version 5.1) for pesticide leaching in a Dutch clay soil. **Pest Management Science**, v. 63, n. 10, p. 1011-1025, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ps.1434>>.

SEVEN, K.; GERMANN, P. Water flow in soil macropores II. A combined flow model. **Journal of Soil Science**, v. 32, n. 1, p. 15-29, 1981. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.1981.tb01682.x>>.

SHARMA, A.; KUMAR, V.; SHAHZAD, B.; TANVEER, M.; SIDHU, G. P. S.; HANDA, N.; KOHLI, S. K.; YADAV, P.; BALI, A. S.; PARIHAR, R. D. Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem. **Sn Applied Sciences**, v. 1, n. 11, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s42452-019-1485-1>>.

ŠIMŮNEK, J.; GENUCHTEN, M. T.; ŠEJNA, M. The HYDRUS Software Package for Simulating the Two- and Three-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Porous Media. **Technical manual**, v. 1, p. 241, 2012.

SMITH, J.; SMITH, P.; ADDISCOTT, T. **Quantitative methods to evaluate and compare soil organic matter (SOM) models**. NATO ASI Series, 38.; 1996. p. 181-99.

SPILL, C.; GASSMANN, M. Long-term sulfamethazine leaching simulation in two different soils using the MACRO model. **Journal of Environmental Quality**, v. 51, n. 3, p. 364-376, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jeq2.20337>>.

SRINIVASAN, P.; SARMAH, A. K.; MANLEY-HARRIS, M. Sorption of selected veterinary antibiotics onto dairy farming soils of contrasting nature. **Science of the Total Environment**, v. 472, p. 695-703, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.104>>.

STEENHUIS, T. S.; WALTER, M. F. Closed Form Solution for Pesticide Loss in Runoff Water. **Transactions of the Asae**, v. 23, n. 3, p. 0615-0620, 1980. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.13031/2013.34634>>.

USDA - United States Department of Agriculture. **World Agricultural Supply and Demand Estimates**, 2023. Disponível em: <<https://www.usda.gov/oce/commodity/wasde>>.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Pesticides**, 2020. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>>.

VALOCCHI, A. J. Use of temporal moment analysis to study reactive solute transport in aggregated porous media. **Geoderma**, v. 46, n. 1-3, p. 233-247, 1990. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0016-7061\(90\)90017-4](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7061(90)90017-4)>.

VERECKEN, H.; VANDERBORGHT, J.; KASTEEL, R.; SPITELLER, M.; SCHÄFFER, A.; CLOSE, M. Do Lab-Derived Distribution Coefficient Values of Pesticides Match Distribution Coefficient Values Determined from Column and Field-Scale Experiments? A Critical Analysis of Relevant Literature. **Journal of Environmental Quality**, v. 40, n. 3, p. 879-898, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2134/jeq2010.0404>>.

WOLT, J.; SINGH, P.; CRYER, S.; LIN, J. Sensitivity analysis for validating expert opinion as to ideal data set criteria for transport modeling. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 21, n. 8, p. 1558-1565, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620210805>>.

XIAOZHEN, F.; BO, L.; AIJUN, G. Dynamics of solar light photodegradation behavior of atrazine on soil surface. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 1, p. 75-79, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.09.011>>.

ZHANG, Y.; HAN, C.; NADAGOUDA, M. N.; DIONYSIOU, D. D. The fabrication of innovative single crystal N,F-codoped titanium dioxide nanowires with enhanced photocatalytic activity for degradation of atrazine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168-169, p. 550-558, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.009>>.

ZHANG, Y.; SCHAAP, M. G. Estimation of saturated hydraulic conductivity with pedotransfer functions: a review. **Journal of Hydrology**, v. 575, p. 1011-1030, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.05.058>>.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista as discussões, é notável que a modelagem agro-hidrológica é uma ferramenta indispensável para compreender o movimento da água e a dinâmica de pesticidas em ambientes agrícolas.

A adoção de tecnologias emergentes, como sensoriamento remoto e dados em tempo real, representa uma tendência promissora para o futuro da modelagem agro-hidrológica.

Os resultados evidenciam a importância de calibrar e validar esses modelos com dados experimentais, aprimorando a precisão das previsões sobre contaminação de águas subterrâneas e superficiais.

O uso do modelo como o MACRO 5.2 demonstrou ser eficaz na simulação da lixiviação de pesticidas, mostrando-se adequado para estudos regulatórios e na formulação de políticas públicas que visam minimizar impactos ambientais.

Por fim, este trabalho contribui para o avanço no uso de modelos agro-hidrológicos como ferramentas estratégicas no manejo de pesticidas, garantindo um equilíbrio entre produtividade agrícola e preservação dos recursos naturais. Espera-se que possa contribuir em futuras pesquisas, com diferentes variáveis (tipos de solo, culturas, temperaturas) e que também possa incluir previsões de manejo e mudanças climáticas.