


**AVALIAÇÃO DO RISCO DE CONTAMINAÇÃO DO LENÇOL FREÁTICO, PELO
HERBICIDA TEBUTHIURON EM CULTURA DE CANA-DE-AÇÚCAR, UTILIZANDO
GEOESTATÍSTICA E SIMULADOR CMLS**

Gilberto Nicolella
Bacharel em Física

Parecer

Este exemplar corresponde a
redação final da tese de doutorado
defendida por Gilberto Nicolella
e aprovada pela Comissão Jul-
gadora em 19 de fevereiro de
1999. Campinas, 17 de novem-
bro de 1999.

Orientador: Prof. Dr. Archimedes Perez Filho
Co-orientador: Dr. Sidney Rosa Vieira


Presidente da Banca

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de
Campinas, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do Título de Doutor em
Engenharia Agrícola, área de concentração: Água e Solo.

Campinas – SP
Fevereiro – 1999

20000378

**AVALIAÇÃO DO RISCO DE CONTAMINAÇÃO DO LENÇOL FREÁTICO, PELO
HERBICIDA TEBUTHIURON EM CULTURA DE CANA-DE-AÇÚCAR, UTILIZANDO
GEOESTATÍSTICA E SIMULADOR CMLS**

Gilberto Nicolella

**Orientador: Prof. Dr. Archimedes Perez Filho
Co-orientador: Dr. Sidney Rosa Vieira**

**Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de
Campinas, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do Título de Doutor em
Engenharia Agrícola, área de concentração: Água e Solo.**

**Campinas – SP
Fevereiro – 1999**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

N544r Nicolella, Gilberto
Risco de contaminação do lençol freático, pelo herbicida tebuthiuron em cultura de cana-de-açúcar, utilizando-se geoestatística e simulador CMLS. / Gilberto Nicolella.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientadores: Archimedes Perez Filho, Sidney Rosa Vieira.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola.

1. Produtos químicos agrícolas. 2. Pesticidas. 3. Herbicidas. 4. Águas subterrâneas – Contaminação. 5. Modelos matemáticos. I. Perez Filho, Archimedes. II. Vieira, Sidney Rosa. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Agrícola. IV. Título.

Gerado pelo amor de Aurélio e Olga, meus queridos pais,
Irmão caçula de Aurélio Jr. e Milton, com quem aprendi o significado da amizade e fraternidade,
Lisonjeado pela alegria de Alice e Marília, filhas de Margarida, minha companheira,
Bem aventurado com a amizade de Karina, Alexandre, Ana, Marco, Neto e André, sobrinhos do peito,
Enaltecido com os amigos dessa empreitada, Antônio A. de Souza, Antônio Ribeiro e Nadir D. dos Santos
Resta-me a
Todos os acima referidos,
Oferecer com gratidão, esse pequeno grão de saber.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Archimedes P. Filho, pela orientação, apoio e amizade.

Aos pesquisadores Dr. Sidney R. Vieira, Dr. Cláudio Bettini e Dra. Suzana D. Fuks pelos ensinamentos recebidos em cursos e conversas informais.

À EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA) pela concessão de bolsa de estudo no período de agosto de 1994 à julho de 1998.

Aos professores e funcionários do Departamento de Água e Solo da FEAGRI, pela dedicação e colaboração.

Ao pessoal de apoio do CNPMA/EMBRAPA, Antonio A. de Souza, Antonio Ribeiro e Nadir D. dos Santos, pelo trabalho hercúleo de campo.

Aos pesquisadores da EMBRAPA-CNPS, Rafael D. dos Santos e Mauro da Conceição e da Embrapa Meio Ambiente, Dr. Marco A. F. Gomes, pelo trabalho de apoio, na coleta das amostras de solo.

Aos pesquisadores do CNPMA, Dr. Manoel D. de Souza pelo apoio referente aos procedimentos laboratoriais e na geração dos dados de adsorção e à Dra. Maria C. P. Y. Pessoa, pela ajuda no manuseio do modelo CMLS.

Às pesquisadoras Elizabeth F. Fay e Dra. Shirley Scramin pelos esclarecimentos relacionados à química dos pesticidas.

À Leslie S. M. Zavatti pela realização das análises cromatográficas e João L. da Silva, pela marcação da área experimental.

Aos técnicos do CNPMA, André D. A. Alves e Alessandra Munhoz e Luzia A. F. da Silva do IAC, pelo trabalho de laboratório.

Às bibliotecárias Maria A. de Toledo Leme, Cláudia Viscardi e Nilce Gattaz, pelo apoio no levantamento e revisão bibliográfica e pela amizade e paciência.

Aos amigos João F. Marques, João Carlos Canuto, Ladislau A. Skorupa e José Maria G. Ferraz, pelo apoio e amizade.

À Robson S. Trindade e Maria Cristina Tordin pela digitação e formatação do texto, e pela amizade a nós dispensada.

À Quitéria M. da Silva pelo carinho, amizade e bom humor contagiante.

A todos aqueles que de uma forma ou outra ajudaram na realização desse trabalho.

Índice

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
2. REVISÃO DE LITERATURA	04
2.1 Introdução	04
2.2 Tebuthiuron	04
2.2.1 Destino no Ambiente	05
2.2.2 Informações Complementares do Produto	06
2.3 Principais Processos que Condicionam o Movimento de Agrotóxico no Solo	07
2.3.1 Introdução	07
2.3.2 Descrição dos Processos de Retenção, Transformação e Transporte do Agrotóxico no Solo	09
2.3.2.1 Processos de Retenção	11
2.3.2.1.1 Adsorção	11
2.3.2.1.1.1 Objetivos das Medidas de Adsorção	13
2.3.2.1.1.2 Dessorção	13
2.3.2.1.1.3 Quantificação da Adsorção/Dessorção	14
2.3.2.2 Processos de Transformação	16
2.3.2.2.1 Biodegradação	16
2.3.2.2.2 Degradação Química	19
2.3.3 Os Caminhos do Movimento de Agrotóxico	20
2.4 Revisão Sobre a Aplicação dos Métodos Geoestatísticos	25
2.4.1 Introdução	25
2.4.2 Desenho do Plano de Amostragem	26
2.4.3 Variabilidade de Parâmetros Físicos, Químicos e Biológicos de Solo	29
2.5 Modelos de Simulação de Agrotóxicos	36
2.5.1 Revisão Sobre o Uso do Modelo CMLS	42
2.5.1.1 Introdução	42
2.5.1.2 Revisão de Literatura do Modelo CMLS	42
3 Material e Métodos	46
3.1 Aspectos Gerais da Área de Estudo	46
3.2 Material	46
3.3 Métodos	53
3.3.1 Determinações de Laboratório	53
3.3.1.1 Carbono Orgânico	53
3.3.1.2 Densidade Global	53
3.3.1.3 Microporosidade	54
3.3.1.4 Percentagem de Saturação	54
3.3.1.5 Macroporosidade	54
3.3.1.6 Ponto de Murchamento ou Umidade a 15atm	54
3.3.1.7 Capacidade de Campo ou 1/3 de atm	55
3.3.1.8 Determinação das Isotermas de Adsorção	55
3.3.1.8.1 Modelo Linear	56

3.3.1.8.2 Modelo de Lambert	56
3.3.1.8.3 Modelo de Freundlich	57
3.3.1.8.4 Modelo de Langmüir	57
3.3.2 Métodos Geoestatísticos	59
3.3.2.1 Natureza e Análise Exploratória dos Dados	59
3.3.2.2 Variável Regionalizada e Semivariograma	61
3.3.2.3 Modelos com um Patamar ou de Transição	63
3.3.2.4 Modelo sem Patamar	65
3.3.3 Suposições de Estacionaridade	65
3.3.3.1 Inferência Estatística	65
3.3.3.1.1 Lei Espacial da Função Aleatória	66
3.3.3.1.2 Esperança Matemática ou Momento de Primeira Ordem	66
3.3.3.1.3 Momentos de Segunda Ordem	66
3.3.3.2 As Hipóteses de Estacionaridade	67
3.3.3.2.1 Estacionaridade	68
3.3.3.2.2 Estacionaridade de Ordem 2	68
3.3.3.2.3 Suposição Intrínseca	69
3.3.4 Validação Cruzada	70
3.3.5 Krigagem	70
3.4 Modelo de Simulação de Transporte de Agrotóxico	73
3.4.1 Descrição e Suposições do Modelo CMLS	73
3.4.2 Estimção da Quantidade de Água Passando Pela Profundidade do Químicos	74
3.4.3 Determinação da Nova Profundidade do Químico	74
3.4.4 Determinação da Quantidade Relativa do Químico no Perfil	74
3.4.5 Suposições do Modelo	75
3.4.6 Cenários Simulados	76
3.4.7 Método de Validação do Modelo CMLS	76
4 Resultados	77
4.1 Resultados das Análises Laboratoriais e Estatísticas Básicas	77
4.2 Modelagem dos Semi-variogramas e da Anisotropia	85
4.3 Validação Cruzada	87
4.4 Krigagem e Mapa de Isolinhas	91
4.5 Seleção do Modelo Matemático de Adsorção do Tebuthiuron	92
4.6 Resultados do Experimento em Coluna	96
4.7 Resultados da Simulação Através do Modelo CMLS	97
5. Discussão	99
6 Conclusões	102
7 Referências Bibliográficas	103
Anexo	118

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação esquemática da interação molécula orgânica – ambiente.....	8
Figura 2.2 Esquema dos principais processos de interação entre pesticida e meio ambiente	10
Figura 2.3: Hidrólise catalisada por argila	20
Figura 2.4: Representação esquemática das inter-relações entre os processos que influenciam o destino do agrotóxico no solo	38
Figura 3.1: Distribuição dos 111 pontos da grade de amostragem localizada na microbacia do córrego do Espraiado, Ribeirão Preto, SP	48
Figura 3.2: Mapa de solos da microbacia do córrego do Espraiado, Ribeirão Preto, SP	49
Figura 3.3: Potencial de escoamento e infiltração de água da microbacia do córrego do Espraiado, Ribeirão Preto, SP	50
Figura 3.4A : Classificação quanto à condutividade hidráulica dos solos, da microbacia do córrego do Espraiado, Ribeirão Preto, SP	51
Figura 3.4B: Classificação quanto à declividade do terreno da microbacia do córrego do Espraiado, Ribeirão Preto, SP	51
Figura 4.1: Histogramas e diagramas de distribuição de probabilidade normal das variáveis densidade global ($\times 10^2$), em g/cm^3 e carbono orgânico, em %, nas profundidades 0-20 e 20-40cm.	80
Figura 4.2: “Postplot” dos dados de densidade global, em g/cm^3 e de porosidade total, em %, nas profundidades 0-20 e 20-40cm.....	81
Figura 4.3: Distribuição dos dados referentes às variáveis densidade global (a, b) e porosidade total transformada (c, d), para cada linha, nas profundidades 0-20 e 20-40cm, respectivamente ..	83
Figura 4.4: Distribuição dos dados referentes às variáveis densidade global (a, b) e porosidade total transformada (c, d), para cada coluna, nas profundidades 0-20 e 20-40cm, respectivamente	84
Figura 4.5: Semivariogramas ajustados, para a variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0-20 e 20-40, respectivamente.....	87
Figura 4.6: Distribuição (histograma) do erro padronizado, gerado pela validação cruzada, para a variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0-20 e 20-40cm, respectivamente.....	89

Figura 4.7: Valores observados (esquerda) e resíduos da validação cruzada (direita) versus valores estimados por krigagem (“+” positivos e “x” negativos), para a variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0-20 e 20-40cm, respectivamente	90
Figura 4.8: Mapas dos erros resultantes da validação cruzada (“+” positivo e “x” negativo), para a variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0-20 e 20-40cm, com tamanho dos símbolos proporcional aos valores	91
Figura 4.9: Mapas de isolinhas, da variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0-20 e 20-40cm, respectivamente	92
Figura 4.10: Comparação através de resíduos padronizados, de quatro modelos de isoterma de adsorção, do herbicida tebuthiuron, em Areia Quartzosa, na profundidade 0-10cm.....	94
Figura 4.11: Comparação de quatro modelos de isoterma de adsorção do herbicida tebuthiuron, através da probabilidade normal de resíduos em solo Areia Quartzosa, da microbacia do córrego do Espraiado, localizada em Ribeirão Preto, SP, na profundidade de 10-20cm	95
Figura 4.12: Representação tridimensional dos dados de profundidade (m) atingida pelo herbicida tebuthiuron, na microbacia hidrográfica do córrego do Espraiado, Ribeirão Preto, SP ..	98

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Principais parâmetros descritores requeridos pelos quatro tipos de modelo de simulação de movimento de pesticida, LEACHM, BAM, PRZM e CMLS.....	41
Tabela 4.1 Valores médios (m), desvio-padrão (s), coeficiente de variação (CV), mediana (M), coeficiente de assimetria (g1), curtose (g2), máximo (max) e mínimo (min), para as variáveis densidade global, porosidade transformada (logaritmo neperiano), carbono orgânico, capacidade de campo (logaritmo decimal) e ponto de murcha (logaritmo decimal), nas seis profundidades 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 e 100-120cm, respectivamente	78
Tabela 4.2 Modelos de ajuste para os semi-variogramas das variáveis densidade global ($\times 10^2$), logaritmo decimal de ponto de murcha, logaritmo neperiano de porosidade e de capacidade de campo e carbono orgânico, nas seis profundidades e estrutura de variabilidade dos dados, respectivamente	86
Tabela 4.3 Estatísticas da validação cruzada, para a variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0-20 e 20-40cm, respectivamente	88
Tabela 4.4 Modelos lineares de isotermas de adsorção, estimativas dos parâmetros componentes e algumas estatísticas para avaliação de adequacidade dos modelos, em relação ao herbicida tebuthiuron, em três solos da microbacia do córrego Espreado, localizada em Ribeirão Preto, SP: Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Latossolo Roxo (LR), nas profundidades 0-10 e 10-20cm.....	93
Tabela 4.5 Valores obtidos para a constante de Freundlich, na avaliação do processo de adsorção do herbicida tebuthiuron, em três solos de Ribeirão Preto, SP: Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Latossolo Roxo (LR), nas profundidades 0-10 e 10-20cm	96
Tabela 4.6 Valores simulados pelo CMLS e obtidos no experimento em coluna para as variáveis profundidade e concentração com o herbicida tebuthiuron, decorridos 30 dias após sua aplicação, nos solos Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Latossolo Roxo (LR).....	96
Tabela 4.7 Estatísticas básicas obtidas dos dados gerados pelo simulador CMLS, para os solos Latossolo Roxo (LR), Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Areia Quartzosa (AQ).....	97

AVALIAÇÃO DO RISCO DE CONTAMINAÇÃO DO LENÇOL FREÁTICO, PELO HERBICIDA TEBUTHIURON EM CULTURA DE CANA-DE-AÇÚCAR, UTILIZANDO GEOESTATÍSTICA E SIMULADOR CMLS

Autor: Gilberto Nicolella

Orientador: Prof. Dr. Archimedes Perez Filho

RESUMO

Com o propósito de se avaliar o risco de contaminação a que está sujeito o lençol freático, suscitado pelo uso intensivo do herbicida tebutiuron, largamente aplicado na cultura de cana-de-açúcar, foi selecionada uma área, considerada susceptível à lixiviação do produto, situada no interior da microbacia do córrego Espreado, localizada entre os municípios de Ribeirão Preto e Serrana, estado de São Paulo, entre as coordenadas 21°05' e 21°20' de latitude sul e 47°40' e 47°50' de longitude W. Gr. De uma grade de amostragem regular, porém incompleta, constando de 111 pontos equi-espaciaados de 200m, amostras de solo, coletadas de 20 em 20cm, até a profundidade de 1.20m, foram analisadas para os parâmetros densidade global (g/cm^3), carbono orgânico (%), capacidade de campo (%), ponto de murchamento (%) e porosidade total (%), principais atributos requeridos pelo simulador CMLS (Chemical Movement in Layered Soils).

O modelo de simulação de movimento de agrotóxico CMLS, foi o instrumento usado para se estudar o comportamento do herbicida, nos quatro solos englobados pela grade, a saber, latossolo roxo (LR), areia quartzosa (AQ) e latossolo vermelho escuro (LE), com texturas média e argilosa.

Os 373 pontos avaliados pelo simulador CMLS, foram gerados das amostras da grade original e através do uso dos métodos geoestatísticos da variografia e krigagem, aplicados para cada variável e para cada intervalo de profundidade, acima citadas. Um mapa foi delineado para esse conjunto de pontos, mostrando o comportamento do herbicida em termos de profundidade (m) atingida, após seis anos de simulação (1989-1995).

Constatou-se que, para o solo areia quartzosa (AQ), o herbicida tebutiuron, em quatro pontos simulados, apresentou valores de profundidade acima de 43m e com máximo de 50m, com uma quantidade de produto permanecendo ainda no solo, equivalente a quase 10% do valor aplicado de 1.1kg/ha, dados esses, considerados preocupantes, em se tratando de risco de contaminação do lençol freático. Para os demais solos, latossolo roxo (LR) e latossolo vermelho escuro (LE), o risco de contaminação pode ser considerado, como inexistente no LR e, de baixo a médio, no LE, à medida que a textura muda de argilosa a média, respectivamente.

Resultados provenientes do ensaio em coluna, usados para a validação do modelo CMLS, mostraram com respeito à profundidade (cm) atingida pelo herbicida, que o modelo superestimou em 6.66%, quando comparado ao valor produzido pela coluna, para o solo areia quartzosa (AQ), e, subestimou, com valores de 4.5% e 20.0%, para os solos latossolo vermelho escuro (LE) e latossolo roxo (LR), respectivamente. Esses dados confirmam, para os solos areia quartzosa (AQ) e latossolo vermelho escuro (LE) a adequacidade do modelo CMLS, na avaliação do destino do agrotóxico tebutiuron. O mesmo não pode ser dito para os resultados obtidos com o solo latossolo roxo (LR), em função da ordem de grandeza da diferença, considerada significativa.

Palavras chave: microbacia, lençol freático, agrotóxico, tebutiuron, geoestatística, variografia, krigagem ordinária, modelo, CMLS.

EVALUATION OF GROUND WATER CONTAMINATION RISK OF THE HERBICIDE TEBUTHIURON, IN SUGAR-CANE CROP USING GEOSTATISTICS AND CMLS MODEL

Author: Gilberto Nicolella

Adviser: Prof. Dr. Archimedes Perez Filho

SUMMARY

Nowadays, sugar cane production demands application of several herbicides of which, tebuthiuron, has been largely used. In an area intensively cropped with sugar cane and susceptible to leaching due to edaphic conditions, CMLS (Chemical Movement in Layered Soils) model was used to evaluate ground water contamination risk with this herbicide. The main parameters required by CMLS model were measured of soil samples collected from an incomplete grid of regular sampling, with 111 equispaced sample points of 200m, delineated in Espiraiado stream microbasin, situated between Ribeirão Preto and Serrana counties, São Paulo state, Brazil, 21°05' and 21°20' latitude South and 47°40' and 47°50' longitude W. Gr.. The following parameters were analyzed: bulk density (g/cm^3), organic carbon (%), field capacity (%), wilting point (%), and total porosity (%).

CMLS was used to study the herbicide behavior, in Dusk Latosol (LR), Oxisols, Quartzous Sandy (AQ) and Dark Red Latosol soils, Entisols, with medium and clayey textures.

The 373 point data evaluated by CMLS model were generated from the original grid samples, using geostatistical methods of variography and ordinary kriging applied to each variable and to each depth interval. A map was traced to this set of point data, showing the herbicide behavior in terms of depth (m) reached, after six-year simulation (1989-1995).

It was verified that, for Quartzous Sandy Soil (AQ), the herbicide tebuthiuron, in four simulated point data, showed depth values above 43m, with a maximum of 50m, and an amount of the product remained in the soil, almost 10% of the applied dose of 1.1kg/ha. These results are considered dangerous in relation to the contamination of ground water. For the other soils, Dusk Latosol (LR) and Dark Red Latosol (LE), the contamination risk can be considered as inexistent for LR and from low to medium for LE, as the (soil) texture changes from clayey to medium, respectively.

Results from the column experiment analysis used for the validation of the CMLS model, showed, with respect to the depth (cm) reached by the herbicide, that result obtained by the model was overestimated in 6.66% the value produced by the column, for the Quartzous Sandy soil (AQ), Entisols, and under-estimated in 4.5% and 20.0%, for Dark Red Latosol (LE) and Dusk Latosol soils (LR), Oxisols, respectively. These data confirm the adequacy of the CMLS model, as a tool to evaluate fate of tebuthiuron to ground water, while are considered Quartzous Sandy (AQ) and Dark Red Latosol (LE) soils. As far as Dark Latosol (LE) is concerned, due to significant differences between model and laboratory experiment results, one cannot have the same conclusion.

Key words: microbasin, ground water, pesticide, tebuthiuron, geostatistics, variography, ordinary kriging, model, CMLS.

A partir de meados da década de 60, pressionada pelo avanços tecnológicos gerados nos países de primeiro mundo, principalmente pelos Estados Unidos, a agricultura brasileira, passou por um processo de transformação, que pode ser sintetizado pela introdução de variedades melhoradas, exigentes em adubos químicos, pelo uso intensivo de agrotóxicos e pela intensa mecanização do preparo e cultivo do solo. Essa gama de inovações impôs a importação e adaptação de todo um conjunto de operações agrícolas, criado e desenvolvido pelos países de clima temperado.

O resultado disso, de acordo com PASCHOAL, 1979, foi uma simplificação dos ecossistemas, na medida em que os agroecossistemas, constituíram-se em unidades cuja diversidade biológica foi sendo drasticamente reduzida, tornando-os pouco estáveis e de baixa suficiência, causando problemas de natureza econômica, ecológica e social. Para PASCHOAL, 1983, a análise simplista desse modelo de agricultura, perpetrado por entomologistas, fitopatologistas e outros técnicos, no decorrer do período posterior ao início do controle químico generalizado de pragas, patógenos e plantas daninhas, se assentava na simples verificação do poder controlador dos agrotóxicos, sobre esses organismos, não se levando em consideração eventuais interações com centenas de outros organismos úteis, presentes nos agroecossistemas e fora deles. Consequentemente, no afã de resolver-se os problemas dentro de uma perspectiva de combate aos efeitos, ignorando-se as causas, os fitotecnistas foram incapazes de propor modelos eficientes, duradouros e não poluentes, de proteção às plantas cultivadas.

O novo paradigma da agricultura dos anos 90, calcado sobre práticas e tecnologias, que garantam lato sensu, sua sustentabilidade, parece confirmar as críticas acima expostas do modelo de agricultura industrial, ainda preponderante em nosso país. Apesar da preocupação e reestruturação crescente das práticas e técnicas agrícolas, realizadas pelos países desenvolvidos, no Brasil, dados da ANDEF (Associação Nacional de Defesa Vegetal), publicados no jornal FOLHA DE SÃO PAULO, 1997, confirmam um crescimento entre 12 e 15% no volume de vendas de agrotóxicos, para o ano de 1997, representando uma cifra de US\$ 2 bilhões. Essa informação, demonstra claramente, que enquanto a pesquisa brasileira não gerar alternativas tecnológicas diminutas no uso de agrotóxicos, a tendência é de crescimento na produção e a persistência e o agravamento dos problemas causados por esses insumos.

Desse modo, a chamada agricultura moderna contribui sobremaneira para o quadro de degradação ambiental, experimentado por diversas regiões do país, e de forma mais dramática, para o quadro social, via êxodo rural.

Obviamente, que a viga mestra desse “processo de modernização da agricultura”, num contexto tecnológico, está representada por sementes, fertilizantes, agrotóxicos e maquinária, que de forma diferenciada, impactam, tanto o ambiente físico-biológico, quanto o ambiente social.

Os agrotóxicos (inseticidas, fungicidas, acaricidas e herbicidas) enfocados nesse trabalho pelo herbicida tebuthiuron, no que diz respeito aos eventuais desdobramentos provocados nos compartimentos solo e água subterrânea, dado suas interações com o meio biótico e abiótico, estão sujeitos a uma variedade de forças naturais que conduzem a um modelo complexo de comportamento (Mc CARTY et al., 1987).

Componentes do solo como a matéria orgânica e as frações de argila, por meio do processo de adsorção, são elementos extremamente importantes no comportamento do

movimento de um agrotóxico até a água subterrânea. Em razão disso, os princípios gerais que regem o fenômeno do movimento de agrotóxicos serão enfatizados adiante, com mais detalhes. Por outro lado, alterações no pH influenciam a capacidade de troca catiônica, podendo promover a dessorção para a fauna, e até mesmo influenciando no crescimento das plantas.

Segundo alguns autores, FORSTER 1987, LAURENCE e FORSTER 1987, as práticas agrícolas atuais tem provocado contaminações indesejáveis nos mananciais de água subterrânea, por fertilizantes e agrotóxicos. “O movimento da água através do perfil do solo é importante na distribuição dos solutos, sendo muitas vezes lento o processo de transporte dos contaminantes da superfície até o lençol freático. Isso significa que um episódio de contaminação por um composto persistente, tende a se manifestar decorridos muitos anos. Entretanto, em solos onde o manejo mecânico é praticado sistematicamente, o conteúdo de fatores atenuantes como a matéria orgânica e argila, com grande capacidade de adsorção, está bastante reduzido nas camadas mais superficiais, facilitando o transporte e fazendo com que o produto contaminante chegue mais rapidamente e em maior concentração, ao lençol freático” (TRANGMAR et al., 1985).

A persistência de um agrotóxico no solo, tradicionalmente tem sido avaliada por meio de experimentos de laboratório, em colunas de solo submetidas à diversas concentrações do produto e/ou, através de experimentos de campo, sob variação adequada das condições ambientais. Modelos matemáticos de simulação do movimento de agrotóxico começaram a ser usados com sucesso, a partir dos anos 70, como uma abordagem alternativa para avaliar o comportamento de agrotóxico, com respeito a estimativas de translocação do produto, relacionada a fenômenos de escoamento superficial (run-off), lixiviação e volatilização. São pois, hoje, principalmente nos países mais avançados, ferramentas extremamente poderosas para facilitar o monitoramento e a regulamentação do uso de agrotóxicos, em diferentes práticas de manejo agrícola.

É necessário ressaltar, que a utilização de um modelo de simulação, depende fundamentalmente de dados detalhados (SMITH et al., 1988), que demandam grande quantidade de tempo e custo elevado e, de pessoal competente disponível para testar e validar as predições do modelo. Esse trabalho só foi possível, devido ao esforço de pesquisadores do Centro Nacional de Pesquisa de Monitoramento e Avaliação de Impacto Ambiental (EMBRAPA-CNPMA) na perspectiva de se conhecer e aprimorar as metodologias em uso, para avaliação do comportamento manifestado por agrotóxicos, nos segmentos solo e água subterrânea. O projeto “Impacto Ambiental e Implicações Sócio-econômicas da Agricultura Intensiva em Água Subterrânea”, iniciado em 1994, sob o qual se apoia esse estudo, teve sua origem na preocupação crescente, sobre a preservação de aquíferos e a influência das atividades agrícolas demandantes de insumos, sobre os mesmos. A microbacia do Córrego do Espriado, localizada entre os municípios de Ribeirão Preto e Serrana, foi selecionada para esse estudo, por ser identificada como área que oferece maior risco de contaminação/impactação negativa, pelas características específicas da agricultura praticada, por contemplar, simultaneamente, uma área de descarga e de recarga do Aquífero Botucatu (Guarani), o mais importante de toda a região Centro-Sul do país, por apresentar intensa atividade agrícola com monocultivo de cana-de-açúcar, sobre a área de recarga do aquífero, pelo fato do abastecimento de água para consumo na região ser 100% proveniente do aquífero Botucatu, indicando a possibilidade da presença de um fator extrínseco marcante das atividades agrícolas. Outros aspectos importantes na escolha dessa microbacia são a semelhança da microbacia com outras em diferentes regiões, as quais as metodologias de avaliação comportamental a serem desenvolvidas, poderão ser aplicadas, e ainda, pelas mudanças radicais

introduzidas nos sistemas de produção, com reflexos de natureza sócio-econômicos, gerados pela preponderância do monocultivo da cana-de-açúcar e a conseqüente redução da biodiversidade.

Ainda sobre o Aquífero Botucatu (Guarani) é importante salientar algumas informações relevantes, referentes ao seu posicionamento estratégico, envolvendo além do Brasil, países como Argentina, Paraguai e Uruguai, ao nível excelente de potabilidade de suas águas, pois trata-se de um aquífero que não sofreu qualquer influência dos processos de transgressão marinha, e, a sua grande capacidade de armazenamento, em condições de abastecer a população brasileira por 2.500 anos, sem regularidade na recarga. Sua extensão abrange cerca de 1.200.000 km², sendo que as áreas de recarga ocupam aproximadamente 150.000 km², dos quais, 100.000 km², situados no Brasil. Essas áreas, conhecidas também como áreas de afloramento do aquífero, nada mais são do que porções “não confinadas”, tipicamente secas (não saturadas), normalmente representadas por solos arenosos do tipo latossolo vermelho amarelo (LV), latossolo vermelho escuro (LE), textura média, e principalmente Areia Quartzosa (AQ). Os poços artesianos dessas áreas apresentam pouca profundidade e na região de Ribeirão Preto, essa profundidade média está em torno de 60m, visto que a porção saturada do aquífero, encontra-se em torno de 43m, conforme furos de sondagens realizados pela Petrobrás, na área do antigo “lixão” de Ribeirão Preto, localizada em área de recarga (EMBRAPA, 1997).

Do ponto de vista físico e morfológico, os materiais (solos) das áreas de recarga apresentam alta vulnerabilidade ao risco de contaminação por produtos químicos (agrotóxicos, fertilizantes), dada as características de alta permeabilidade, de relevo relativo plano, favorecendo mais a infiltração, e às baixas concentrações de argila e de matéria orgânica, que normalmente atuam como filtro na retenção de elementos e compostos de diversas naturezas (GOMES et al., 1996a.; GOMES et al., 1996b).

O objetivo principal desse estudo visa agregar e/ou testar algumas metodologias que possibilitem caracterizar e prever a migração descendente do herbicida chamado tebutiuron, que é largamente usado na agricultura brasileira, principalmente na cultura de cana-de-açúcar. A variabilidade espacial e temporal desse produto é enfocada através do uso combinado do modelo matemático de simulação de transporte de soluto, denominado CMLS (Chemical Movement in Layered Soils), da análise geoestatística (variografia, krigagem) de parâmetros químicos e físicos do solo, tais como, densidade global, ponto de murchamento, capacidade de campo, percentual de carbono orgânico, porosidade total, e do mapeamento de variáveis de interesse, como a profundidade atingida pelo herbicida, após simulação de um período de 06 anos e a quantidade relativa do produto, que restou em cada ponto de simulação, decorrido esse mesmo período.

A hipótese básica desse trabalho assenta-se sobre a proposição que, quanto mais baixo for o conteúdo de matéria orgânica e o teor de argila do solo sob simulação, maior a possibilidade de lixiviação e contaminação do lençol freático pelo herbicida. Desse modo, dos quatro tipos de solo encontrados na área experimental, Latossolo Roxo, Latossolo Vermelho-Escuro textura argilosa, Latossolo Vermelho-Escuro textura média e Areia Quartzosa, os dois últimos são mais susceptíveis à lixiviação do herbicida tebutiuron.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 *Introdução*

Em virtude da natureza multidisciplinar desse estudo, a revisão de literatura inicia-se pela descrição do herbicida tebuthiuron, passa pelos principais processos que condicionam o movimento de um agrotóxico no ambiente, dentro de uma perspectiva qualitativa e quantitativa, e encerra-se, com considerações sobre os procedimentos geoestatísticos e o modelo de simulação de movimento de agrotóxico CMLS (Chemical Movement in Layered Soils – NOFZIGER e HORNSBY, 1987).

2.2 *Tebuthiuron*

O tebuthiuron é um herbicida de espectro amplo, usado para controlar várias espécies de plantas daninhas, principalmente na cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*), na introdução e recuperação de pastagens, em povoamentos florestais e ainda em áreas inadequadas à agricultura, onde vem sendo largamente utilizado, de maneira isolada ou em misturas com outros produtos. É considerado eficaz no controle de plantas herbáceas e lenhosas, em pastagens e cana-de-açúcar, em plântulas de seringueira (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg) e no controle da vegetação em áreas de florestas implantadas (BUSS e SILVA, 1976; MIYASAKI et al., 1979; LORENZI, 1982; DE CASTRO, 1982; MARCONDES, 1982; RAMALHO e GRACIANO, 1982; COLETI e KASHIWAKURA, 1982; GOSSELIN et al., 1984; CHRISTOFFOLETI e BACCHI, 1985; DURIGAN et al., 1986; CRUZ, 1986; CHRISTOFFOLETI et al., 1986; ROZANSKI e PAULO, 1991; BARROS et al., 1992).

É considerado um produto facilmente absorvido pelas raízes e menos provável de ser absorvido pelas folhas. Em virtude de ser nocivo à plantas e árvores não-alvos, não deve ser aplicado, nem os equipamentos de aplicação esgotados ou enxaguados sobre ou próximo a árvores ou plantações de interesse. O tebuthiuron é também translocado facilmente pelas raízes a outras partes da planta. É eficaz na inibição da fotossíntese, processo pelo qual, as plantas recebem a luz do sol e convertem-na em energia (EXTONET-EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK, 1994). No Brasil, ensaios para avaliação da fitotoxicidade do tebuthiuron sobre cultivares de cana-de-açúcar, tem sido realizados desde o início da década de 80, constatando-se desde ausência de sintomas de fitotoxicidade até alto grau de fitotoxicidade, como resultado das cultivares avaliadas e às vezes, do tipo de mistura com outros produtos (COLETI e NUNES JR, 1982; COLETI e KASHIWAKURA, 1982; GRACIANO e RAMALHO, 1982; BLANCO et al., 1982; ROLIM e CHRISTOFFOLETI, 1982).

Experimentação intensa tem sido realizada com o tebuthiuron, visando ao controle de vegetação indesejável, mostrando a eficiência desse produto no combate à plantas daninhas e arbustivas, entre as quais destacam-se, as seguintes espécies: azevém (*Lolium multiflorum*), capim-barba-de-bode (*Aristida pallens*), capim-colchão (*Digitaria sanguinalis*), capim-favorito (*Rynchelitrum roseum*), capim-gordura (*Melinis minutiflora*), capim-rabo-de-burro (*Andropogon bicornis*), capim-colonião (*Panicum maximum* Jacq.), carrapicho-do-campo (*Acanthospermum australe*), dente-de-leão (*Taraxacum officinale*), erva-lauceta

(*Solidago microglossa*), quebra-pedra (*Euphorbia prostrata*), guanxuma (*Sida sp.*), poaia (*Richardia brasiliensis*), gravatá-do-campo (*Eryngium horridum*), espinho-de-agulha (*Bamadesia rosea*), tarumã (*Vitex sp.*), limãozinho (*Acanthocladus brasiliensis*) (MENEGHEL e FERREIRA, 1976; MACHADO, 1988; SILVA, 1988). BLANCO et al., 1991, em estudo com a finalidade de selecionar produtos herbicidas para a cultura de cana-de-açúcar, no estado de São Paulo, concluem que a composição da flora infestante de cana-de-açúcar, de acordo com o grau de presença, englobando quatro categorias, é como segue, para os dois graus mais abundantes: (1) Grau IV de presença (espécies presentes em mais de 50% dos campos): ***Digitaria sanguinalis*** (71%). (2) Grau III de presença (espécies presentes em 25 a 50% dos campos): ***Eleusine indica*** (29%), ***Brachiaria plantuginea*** (26%), ***Commelina virginica*** (26%) e ***Richardia brasiliensis*** (26%).

Na forma de grânulos ou peletes é como o tebuthiuron é pulverizado ou espalhado seco sobre a superfície do solo, de preferência antes ou durante o tempo de crescimento da planta daninha, sendo que a chuva melhora o controle inicial proporcionado por esse herbicida (WSSA HERBICIDE HANDBOOK COMMITTEE, 1989).

2.2.1 *Destino no Ambiente*

O fato de ser altamente solúvel em água (2500 µg/l), adsorver-se apenas fracamente às partículas do solo ($K_d = 80$ l/kg) e ser altamente persistente nos solos, ou seja, possuir uma meia-vida elevada ($t_{1/2} = 360$ dias), faz do tebuthiuron um herbicida com grande potencial para contaminação de água subterrânea (U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE, SOIL CONSERVATION SERVICE, 1990). Uma outra característica importante desse produto é sua facilidade de deslocamento com a umidade no solo. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), considera o tebuthiuron como sendo de um grupo de compostos agrotóxicos, que tem o maior potencial para lixiviar e contaminar a água subterrânea. Nos Estados Unidos, entretanto, em levantamento realizado pela EPA, o produto não foi encontrado (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1987).

Em estudos de campo, realizados nos Estados Unidos, o tebuthiuron raramente foi detectado abaixo de 61cm da superfície do solo. Pouco ou nenhum movimento lateral foi observado após o produto ter sido adsorvido à argila e/ou à matéria orgânica (WSSA HERBICIDE HANDBOOK COMMITTEE, 1989).

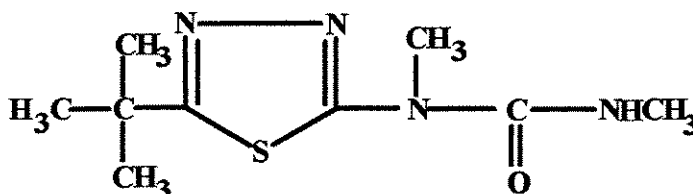
Ainda, conforme estudos realizados nos Estados Unidos, em áreas com precipitação anual variando de 1000 a 1550 mm, o tempo necessário para que metade do produto degrade no solo é de doze a catorze meses, período esse conhecido como sua meia-vida no solo. Em áreas com menos precipitação, a meia-vida é mais longa, da mesma maneira, em solos que recebem esterco ou são altamente orgânicos, independentemente da precipitação.

De acordo com a mesma fonte supracitada, parte do tebuthiuron é quebrada no solo através de microrganismos, por meio do processo de degradação microbiana. Testes, no entanto, indicam que tal processo pode não ser a principal maneira, pela qual o produto é degradado. A fotodecomposição ou quebra pela luz solar é considerada desprezível, como também, a volatilização, segundo a qual o produto muda de uma forma sólida a uma gasosa.

2.2.2 Informações Complementares do Produto

O tebuthiuron é um sólido cristalino de cor entre branca e amarela, com um odor acre, exibindo compatibilidade em misturas com outros herbicidas e, estabilidade sob condições normais de armazenagem. Entretanto, se exposto a calor ou chama, ou na presença de agentes oxidantes fortes, pode apresentar risco a fogo e explosão (DOW ELANCO, 1991). A decomposição térmica do produto, pode liberar óxidos tóxicos de carbono, nitrogênio e de enxofre (OCCUPATIONAL HEALTH SERVICES, INC., 1991). É estável em meio aquoso, em pH entre cinco e nove, sendo hidrolisado por álcalis e ácidos fortes em altas temperaturas e, não corrosivo à metais e polietileno (WSSA HERBICIDE HANDBOOK COMMITTEE, 1989).

A fórmula estrutural do herbicida tebuthiuron, N-[5-(1,1-dimetiletil)-1,3,4-tiadiazol-2-il]-N'-dimetiluréia é representada como se segue (WSSA HERBICIDE HANDBOOK COMMITTEE, 1989):



A EPA estabeleceu um nível de risco à saúde humana, através de um índice denominado LHA (Lifetime Health Advisory) de 500 µg/l, para o tebuthiuron na água potável. Isso significa que a EPA acredita que todo indivíduo pode ingerir, durante sua existência, água contendo tebuthiuron nesse ou abaixo desse nível, sem se preocupar com eventuais danos à sua saúde. Porém, em estudos com animais, o consumo do produto em níveis elevados, bem acima do nível LHA, durante um longo período de tempo, tem provocado excessiva perda de peso e danos ao pâncreas (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1989).

Os prováveis efeitos carcinogênicos do tebuthiuron, em um ensaio de alimentação de dois anos, com ratos, mostrou a não produção de tumores, com doses até 1600ppm (80mg/Kg). Um estudo oncogênico análogo ao anterior em camundongos, foi negativo para 1600ppm (240mg/Kg), a dose mais alta testada (Federal Register, 1983). Dados de estudos de laboratório são inadequados para a EPA determinar, se o tebuthiuron pode aumentar o risco de câncer no homem (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1989).

Em ratos, coelhos, cachorros, patos e peixes, o tebuthiuron é facilmente absorvido no trato gastrointestinal, rapidamente metabolizado, e então excretado na urina (WSSA HERBICIDE HANDBOOK COMMITTEE, 1989). Testes indicam que o herbicida é quebrado e eliminado no prazo de 72 horas, fundamentalmente através de uma variedade de metabólitos (GOSSELIN, 1984).

Como informações adicionais, não especificamente do tebuthiuron, mas dos herbicidas, em geral, é importante enfatizar que, os que apresentam solubilidade em água maior que 30ppm, Kd menor que 5 (Kd = razão da distribuição do herbicida entre as fases aquosa e sólida do solo), meia-vida no solo maior que 2-3 semanas e meia vida de hidrólise maior que 25 semanas, são considerados os de maior potencial para atingir a água subterrânea (LANCHOTE, 1997). Ainda, de acordo com esta mesma fonte, os limites adotados pelos países da Comunidade Européia, para

a Concentração Máxima Admissível (MAC) de um agrotóxico individual na água potável é de 0.1µg/l, sem, entretanto, ultrapassar 0.5µg/l quando engloba-se a soma de todos os agrotóxicos.

2.3 *Principais Processos que Condicionam o Movimento de Agrotóxico no Solo*

2.3.1 *Introdução*

Conhecer os principais processos que acontecem no decurso do movimento de um agrotóxico no solo é o primeiro passo, no sentido de compreender os mecanismos que governam tal movimento. Consequentemente, o desenvolvimento e eficiência dos modelos matemáticos, que objetivam retratar mais acuradamente possível esse fenômeno, dependem essencialmente da qualidade dessas informações. A discussão teórica que se segue, visa principalmente, descrever os principais processos e caminhos que ocorrem durante o movimento de agrotóxico no solo. Devido a natureza complexa e o número expressivo de artigos sobre o tema, a fundamentação teórica desses processos foi descrita a partir de artigos de YARON, 1989, que sintetiza o estado da arte do assunto até a presente data, de WAGENET e RAO, 1990, de WOLFE et al., 1990 e de LAVORENTI, 1996, como também, em alguns livros, como os de SAWHNEY e BROWN, 1989, YONG et al., 1992, que enfocam todos os aspectos envolvidos com os processos de movimento de agrotóxico no solo e na água subterrânea. É importante ressaltar, que o arcabouço teórico construído sobre esse tema, foi desenvolvido para uma agricultura de clima temperado, e muito pouco de pesquisa básica foi elaborado para as condições de clima tropical.

Sabe-se que, qualquer agrotóxico move-se da superfície do solo à água subterrânea, através da zona não saturada e está sujeito à transformações de natureza física, química e biológica. As propriedades de transporte do sistema água-ar-meio poroso condicionam o deslocamento do agrotóxico, de modo que, seu movimento da superfície do solo à água subterrânea é dependente das propriedades do agrotóxico e do meio poroso, relacionadas aos processos de interação que ocorrem durante o transporte e às características da forma de lixiviação que induz seu deslocamento. Em outras palavras, cada agrotóxico, em razão dos átomos que o compõem e da maneira como estão dispostos na estrutura molecular, possui um conjunto particular de propriedades físico-químicas e biológicas. Tais propriedades possibilitam interações com os diferentes processos, como volatilização, adsorção, absorção ou lixiviação, etc., resultando em diferentes padrões de comportamento, para os diferentes tipos de agrotóxicos. Por comportamento, entende-se a maneira da molécula se comportar ou agir, em um determinado ambiente (sistema complexo constituído por diferentes componentes) de acordo com as propriedades físico-químicas da molécula e do ambiente, juntamente com a influência climática durante as interações. Na avaliação do comportamento de um agrotóxico, deve-se aplicar os conceitos físico-químicos por partes e não no total. O comportamento como um todo, resulta então, como consequência das interações das partes (LAVORENTI, 1996).

A hipótese básica nos estudos sobre movimento de agrotóxico no solo, refere-se à possibilidade de estimar seu comportamento no ambiente, desde sua aplicação até o destino final, através da análise de suas propriedades físico-químicas e as do ambiente. O termo destino diz respeito ao resultado final que é dado a uma molécula, após sua entrada e atuação no ambiente, mediante processos de retenção, transformação e transporte, e a interação íntima entre os mesmos. A figura 2.1 ilustra o processo de interação entre a molécula orgânica e o ambiente

(LAVORENTI, 1996). Um outro fato relevante, que merece destaque, relacionado a aplicação de agrotóxico no campo, por suas implicações no ambiente, é que mesmo quando, grandes quantidades de agrotóxico são aplicadas nas culturas, apenas uma pequena porcentagem alcança e mata a praga alvo, provavelmente menos que 0.1%, conforme relatam PIMENTEL E LEVITAN, 1986. Portanto, mais que 99.9% dos agrotóxicos que são aplicados, são dissipados e afetam setores não alvos do ecossistema, como solo, água, atmosfera e espécies que não são pragas (PIMENTEL, 1991).

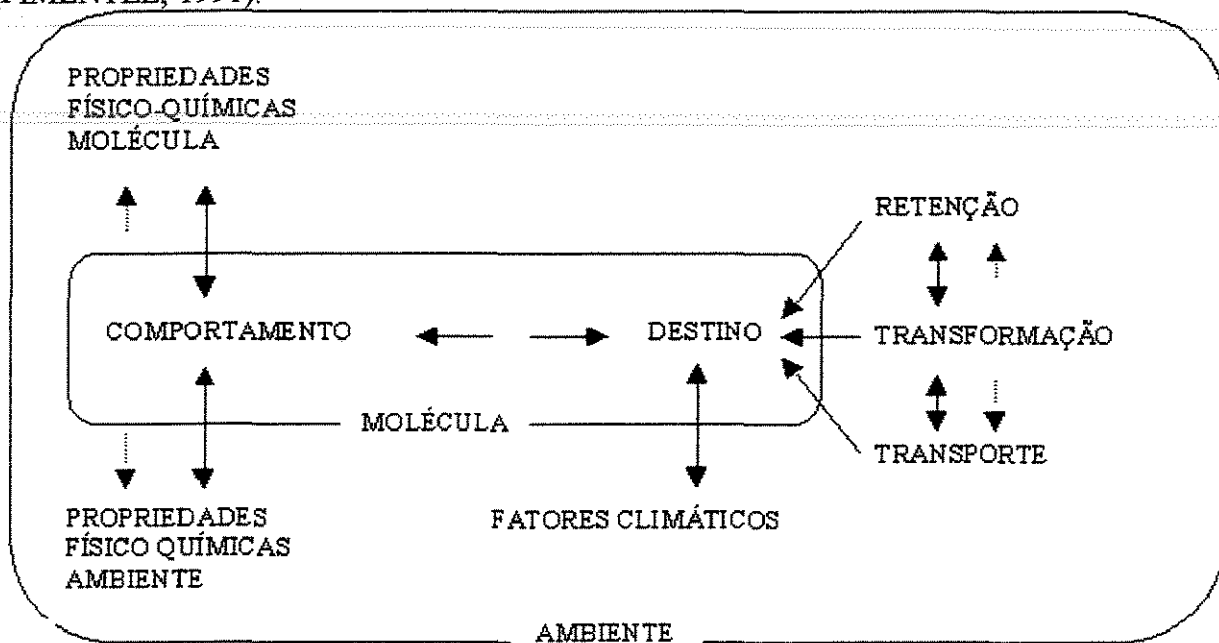


Figura 2.1: Representação esquemática da interação molécula orgânica - ambiente

Fonte: LAVORENTI, 1996

No início dos anos 80, foram confirmados diversos incidentes relacionados à contaminação de água subterrânea, envolvendo os agrotóxicos aldicarb, do grupo dos carbamatos e o dibromocloropropano. Entretanto, trabalho de Holden, 1986, 1986, sustenta como quase impossível a detecção de agrotóxicos em água subterrânea, em termos de contaminação, principalmente daqueles que se degradam ou volatilizam rapidamente.

Desde o começo dos anos 50, na Europa e nos Estados Unidos existiu grande preocupação no tocante aos estudos de comportamento de agrotóxico no solo, incluindo adsorção, degradação e movimento. O volume de informação acumulada desde então, tem permitido compreender e prever o transporte e destino desses produtos, na zona não saturada. SALTZMAN e YARON, 1986, abordam a evolução da pesquisa de agrotóxico no solo e, tratam da avaliação do transporte de agrotóxico à água subterrânea. No que se segue, são enfocados o processo de interação entre o agrotóxico e a zona não saturada, durante o transporte do agrotóxico da superfície do solo à água subterrânea e, a descrição do transporte de agrotóxico, que conduz à poluição da água subterrânea, em termos dos principais fatores que afetam a velocidade e a extensão dos processos.

2.3.2 *Descrição dos Processos de Retenção, Transformação e Transporte do Agrotóxico no Solo*

Durante o movimento do agrotóxico através da zona não saturada é possível a interação do mesmo com as fases sólida e líquida do meio poroso. Tal interação é controlada pelas propriedades do agrotóxico e do meio poroso, e também, por fatores ambientais como umidade e temperatura. Após atingir o solo, a maior parte dos agrotóxicos é distribuída na solução, sobre as superfícies da fase sólida e/ou na atmosfera do solo, e governada por um equilíbrio dinâmico. A adsorção e liberação dos agrotóxicos pelo solo é considerado um processo chave, no que concerne ao movimento deles na zona não saturada. Os processos de retenção e transformação dos agrotóxicos no solo, são reações que condicionam o seu movimento através da zona não saturada até a água subterrânea. A figura 2.2 resume as inter-relações desses processos de retenção, transformação e transporte, todos relacionados ao destino de agrotóxico no solo.

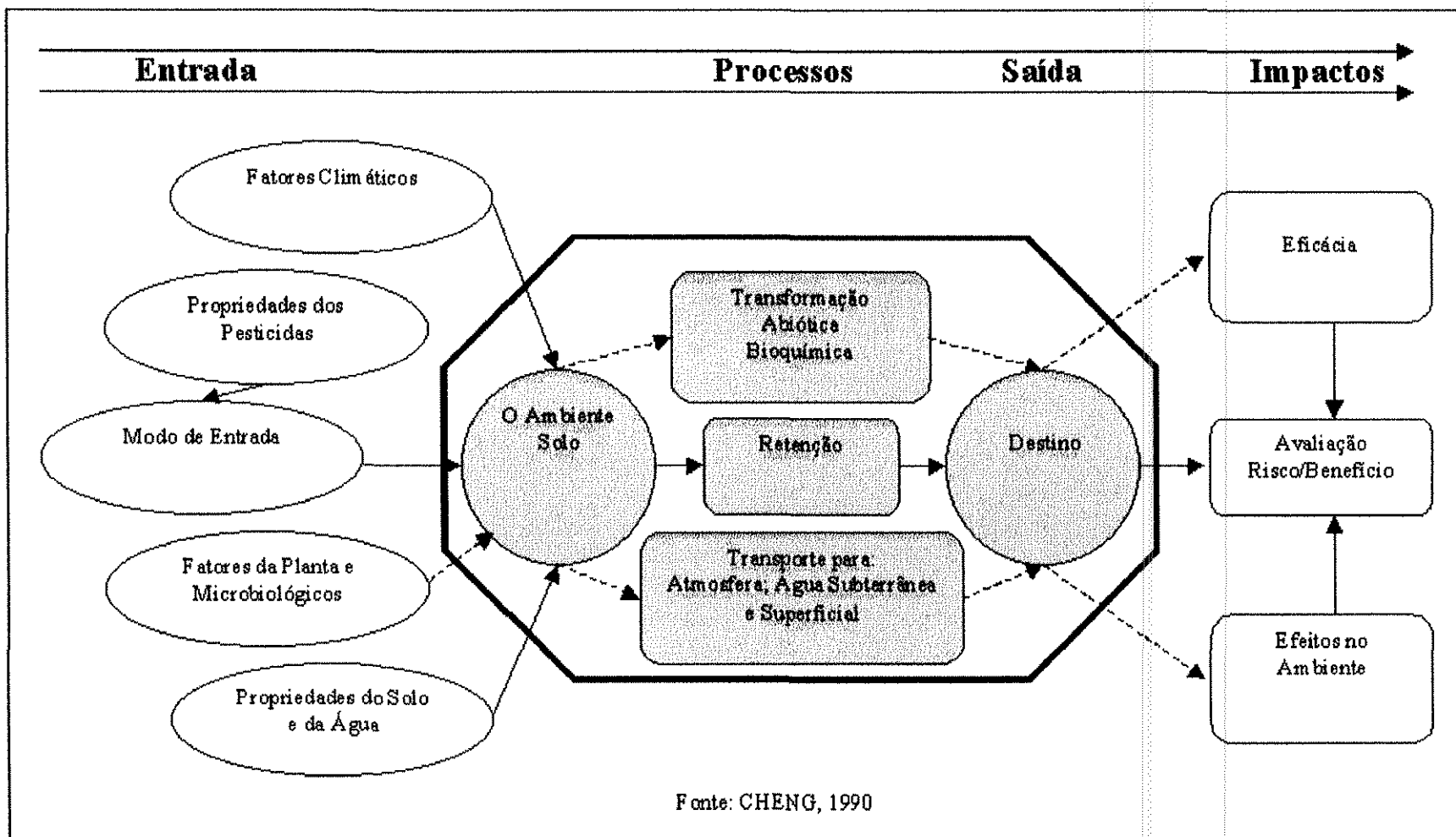


Figura 2.2 Esquema dos Principais Processos de Interação entre Pesticida e Meio Ambiente

2.3.2.1 *Processos de Retenção*

O termo retenção foi usado por CHENG e KOSKINEN, 1986, num sentido muito abrangente, para descrever os diferentes aspectos de distribuição dos agrotóxicos no solo. O processo de retenção traduz a possibilidade da molécula ser retida, podendo ser reversível ou irreversível, e por conta disso, influencia os processos de transporte e transformação. Os mecanismos que controlam dois dos processos mais importantes da retenção, adsorção-dessorção, que inclui ainda a absorção, são discutidos a seguir, e também relacionados os principais objetivos das medidas de adsorção. É imperativo ressaltar a importância que tais processos apresentam, na descrição da disponibilidade dos agrotóxicos, como contaminantes potenciais da água subterrânea.

2.3.2.1.1 *Adsorção*

Define-se adsorção, como sendo a atração ou adesão de uma ou mais camadas iônicas ou moleculares, por uma superfície. A adsorção de uma substância química ou agrotóxico (adsorvato) da solução do solo, pelos constituintes (adsorvente) sólidos do solo, ocorre devido às várias interações entre as partículas ativas da superfície e o adsorvato. A quantidade de adsorção de qualquer agrotóxico é ditada não apenas pela composição do solo, mas também, pelos diversos tipos e distribuição de agrotóxicos na solução do solo.

A adsorção pode ser caracterizada em três categorias ou tipos, adsorção química, adsorção física ou forças de van der Waals e ligações de hidrogênio. A adsorção química é devida à forças de Coulomb, envolve o compartilhamento de elétrons entre a molécula e a superfície adsorvedora e é caracterizada por energias de adsorção elevadas e tempos de adsorção longos. A adsorção física é caracterizada por energias de adsorção baixas (20 Kcal/mol ou menos) e tempos de permanência na superfície adsorvedora pequenos (100 segundos ou menos). Muitos agrotóxicos se incluem nessa categoria e moléculas dipolares são atraídas para as superfícies dessa maneira. Por fim, as ligações de hidrogênio são uma ligação entre dois átomos altamente eletronegativos, intermediadas pelo átomo de hidrogênio. As forças de adsorção nessa categoria são intermediárias entre as adsorções físicas e químicas (LAVORENTI, 1996).

Os mecanismos de adsorção, em geral, foram estudados em constituintes isolados do solo, assim como, em materiais modelados, isto é, materiais que são extraídos da própria natureza, no intuito de reproduzi-la da maneira mais fidedigna possível. Assim, de acordo com BAILEY et al., 1968 e GREEN, 1974, os agrotóxicos básicos (atrazina, ametrina, prometone, etc.) são adsorvidos pelos constituintes da argila por adsorção catiônica (adsorção química), condicionada pelo pH do meio. Por sua vez, os agrotóxicos ácidos (picloram, 2, 4-D, dinoseb, etc.), diferenciados pela habilidade de ionizar em soluções aquosas, produzindo espécies de ânions, são adsorvidos pela matéria orgânica do solo, conforme GROVER, 1971, e pelos constituintes da argila, dentro de uma variação de pH, que permite a presença concomitante de sítios de adsorção positiva sobre a argila e, dissociação do adsorvato, de acordo com GREEN, 1974. Segundo FONTES e FONTES, 1992, os agrotóxicos orgânicos catiônicos (ex. paraquat), tem como mecanismo predominante para a adsorção na matéria orgânica e nas argilas, a troca iônica (adsorção química), processo reversível pelo qual, íons retidos na superfície de uma fase sólida, são substituídos por quantidade equivalente de outros íons, quer estejam esses em solução numa fase líquida, quer estejam ligados a outra fase sólida, em contato com a primeira. Os agrotóxicos

não-iônicos, bastante usados atualmente, apresentam como mecanismos principais de adsorção sobre argilas, as ligações de hidrogênio, a atração de van der Waals e a formação das ligações cátion-dipolo e de coordenação, (MORTLAND, 1970).

Como complemento à abordagem dos mecanismos que condicionam o processo de adsorção, alguns comentários pertinentes a como é regulada a fase de distribuição de agrotóxicos no solo, são necessários. Basicamente, tal fase é conformada pelas características químicas e físico-químicas dos agrotóxicos, pela natureza e as propriedades dos colóides do solo e, pelas características do solo. Esses três aspectos são comentados por YARON et al., 1985, em termos de comportamento de herbicidas em solos irrigados. Os minerais de argila possuem uma carga negativa que é balanceada por cátions trocáveis, tornando-se um aspecto importante na adsorção de agrotóxicos catiônicos e protonados. A matéria orgânica do solo é geralmente considerada responsável pela capacidade de adsorção dos solos, para agrotóxicos não-iônicos, isto sendo corroborado pela constância relativa dos valores de K_d , o coeficiente de distribuição para um determinado composto, em uma variedade de solos. Além da matéria orgânica e dos minerais de argila, devem ser considerados também, os materiais amorfos, principalmente quando a adsorção de agrotóxico é tratada sobre partículas do solo de diversos tamanhos.

As propriedades moleculares do adsorvato, particularmente a solubilidade em água e sua estrutura molecular, têm grande importância na adsorção. Para agrotóxicos não-iônicos, a solubilidade em água é o parâmetro mais importante, correlacionada à adsorção. Tais agrotóxicos, em geral, sendo altamente solúveis, têm coeficientes de adsorção baixos com relação aos solos, ao passo que, o contrário se verifica, para os de baixa solubilidade. A estrutura molecular, por sua vez, determina o potencial de ionização de um composto. A capacidade de ionizar-se de uma molécula, que depende da distribuição do elétron na molécula e de sua mobilidade é a razão pela qual, muitas interações agrotóxico-solo, são dependentes do pH.

Com respeito ao aspecto referente a natureza e as propriedades dos colóides do solo, é sabido que a matéria orgânica e os minerais de argila, que coexistem como entidades agregadas, e também os materiais amorfos, controlam a adsorção. Outras propriedades do solo, entretanto, foram consideradas em diversos estudos, como por exemplo, a capacidade de troca catiônica (CTC), a superfície específica e o pH (YARON, 1989). Os estudos realizados nessa área baseiam-se ou nos sistemas modelo, de acordo com HAYES, 1970, que contém apenas um adsorvente ou nos solos de campo, onde se procura relacionar a adsorção à argila ou ao conteúdo de matéria orgânica, GERSTL e YARON, 1983.

Por fim, o ambiente solo, composto não apenas por suas propriedades intrínsecas, mas também pelos fatores externos, principalmente as condições climáticas e as práticas agrícolas, é outro fator condicionante importante, na distribuição dos agrotóxicos entre as fases do solo. Destacam-se entre esses fatores a umidade e a temperatura do solo, sendo que o conteúdo de umidade no solo afeta o processo de adsorção, modificando-se a acessibilidade dos sítios de adsorção e as propriedades da superfície do adsorvente. Um exemplo específico para essa situação, dá-se com os agrotóxicos não-iônicos, onde competição existe com a água pelos sítios de adsorção, e, uma relação negativa, tem sido freqüentemente apresentada, entre a adsorção do agrotóxico e a umidade do solo. No que diz respeito à temperatura, sabe-se que, quando os processos de adsorção são exotérmicos, variações na temperatura do solo, podem ter um efeito direto sobre a fase de distribuição dos agrotóxicos. A adsorção usualmente aumenta, quando a temperatura decresce. Estudos de MILLS e BIGGAR, 1969 e YARON e SALTZMAN, 1972,

avaliam o efeito da relação adsorção-temperatura, a qual reflete não apenas a contribuição de energia ao processo de adsorção, mas também, a mudança na solubilidade do adsorvato.

2.3.2.1.1 Objetivos das Medidas de Adsorção

Antes de especificar esses objetivos é importante antecipar e esclarecer o conceito de isoterma de adsorção. Nos ensaios conduzidos para se obter as denominadas isotermas de adsorção, para um solo específico, usualmente utiliza-se o solo como um solo em suspensão. Então, são usadas concentrações crescentes da substância química (agrotóxico) a ser adsorvida, para avaliar as quantidades ou proporções da substância adsorvida pelas partículas suspensas de solo. A representação gráfica da relação entre a concentração do adsorvato em equilíbrio na solução, e a concentração do adsorvato em equilíbrio adsorvida pelas partículas do solo, é geralmente definida, como a isoterma de adsorção do solo. As isotermas de Freundlich e de Langmüir que serão descritas posteriormente, são largamente usadas na avaliação da capacidade potencial do solo, de adsorver os vários tipos de contaminantes encontrados nos lixiviados.

Um dos objetivos das medidas de adsorção é a determinação das isotermas de equilíbrio de adsorção/dessorção, e mesmo de equações cinéticas, que podem ser utilizadas na modelagem matemática, do comportamento químico de moléculas orgânicas em solos, para situações bem definidas de condições de laboratório ou de campo, como por exemplo, nos estudos de transporte ou bioatividade. Além desse, tais medidas servem para comparar a quantidade relativa de adsorção, para um número determinado de combinações de moléculas orgânicas e de solos ou componentes específicos de solo, em uma ou mais concentrações do soluto escolhido, em solução. E finalmente, servem para avaliar o efeito relativo das várias alterações no ambiente químico de adsorção (pH, força iônica da solução ou cátion trocável no solo) ou o efeito das variações no ambiente físico (temperatura, por exemplo). (LAVORENTI, 1996).

2.3.2.1.2 Dessorção

A liberação dos agrotóxicos adsorvidos na fase aquosa do solo é comumente representada pelas isotermas de dessorção. Em alguns casos a isoterma de dessorção é similar à isoterma de adsorção. Entretanto, no processo de adsorção/dessorção o fenômeno da histerese ocorre freqüentemente e sua extensão está relacionada às propriedades do adsorvente e do adsorvato e às condições ambientais, conforme trabalhos de SAVAGE e WAUCHOPE, 1974 e CALVET, 1980. Estudos básicos da histerese da água no solo foram realizados extensivamente, entre os mais recentes se destacam os de TOPP e MILLER, 1966 e de Topp, 1969. Segundo esses estudos, a histerese é atribuída à não-uniformidade dos poros individuais com relação a fenômenos capilares, às bolhas de ar que permanecem fixas dentro dos macroporos e à contração e expansão de argilas durante secamento e molhamento. A existência da histerese é de importância para o fenômeno do transporte e traz sérios problemas para a descrição matemática do fluxo de água no solo, segundo relata REICHARDT, 1996.

2.3.2.1.3 Quantificação da Adsorção/Dessorção

Conforme já enfatizado, a adsorção constitui-se uma propriedade relevante na predição do comportamento ambiental de um agrotóxico. De acordo com CALVET, 1989, para se descrever o fenômeno da adsorção, é necessário obter-se informação sobre:

- a relação, no equilíbrio, entre a quantidade adsorvida e a concentração da solução, em contato com o adsorvente, determinada pelas curvas isotermas de adsorção e dessorção;
- as energias que caracterizam o equilíbrio entre a superfície sólida e a fase líquida, obtidas através de tratamentos termodinâmicos dos dados de adsorção;
- a velocidade na qual o equilíbrio é alcançado e a magnitude das energias envolvidas, dados esses obtidos dos estudos de cinética.

Em virtude da extensão e complexidade desses temas, enfoque é dado apenas à particularidades das curvas isotermas de adsorção/dessorção. Assim, no caso específico de compostos não-iônicos, a medida de adsorção é expressa por um coeficiente de adsorção, obtido a partir da isoterma de adsorção. Para solução diluída, onde a fração molar do adsorvato é baixa, a isoterma de Freundlich, descreve bem o processo de adsorção. A equação de Freundlich é puramente empírica e é dada por:

$$\frac{x}{m} = KC^{1/n} \quad [01]$$

onde:

$\frac{x}{m}$ ≡ quantidade de agrotóxico adsorvida por unidade de massa de solo ($\mu\text{g/g}$ de solo);
 C ≡ concentração da solução no equilíbrio (concentração na fase líquida) (mg/mm^3);
 K e $1/n$ ≡ constante de equilíbrio e constante que é adicionada para representar a não linearidade, em concentrações elevadas, respectivamente.

Os parâmetros K e n , variam com os tipos de solo e de agrotóxico, tornando a equação de uso exclusivo para interpolação. Para soluções de baixas concentrações, geralmente, o valor de n se aproxima de 1. O valor de $1/n$ fornece uma estimativa grosseira da intensidade de adsorção. A constante de adsorção K , pode ser usada para comparar a adsorção de diferentes agrotóxicos em vários solos, em concentrações unitárias ou para avaliar a dependência da adsorção em termos de outras propriedades físico-químicas de um agrotóxico. Embora a equação da isoterma de Freundlich possibilite adsorção ilimitada, mesmo quando n está restrito a $0 < n < 1$, ela tem se adaptado à isotermas de adsorção, de diversos agrotóxicos.

No caso de soluções mais concentradas, quando a fração molar do adsorvato é relativamente alta, situação raramente encontrada no solo, as isotermas de adsorção são não-lineares, e a capacidade de adsorção de cada camada do solo, pode ser determinada de acordo com a equação de Langmüir, segundo CHIOU e SHOUP, 1985. Essa equação, desenvolvida originalmente para adsorção de gases em sólidos, foi adaptada para adsorção líquido-sólido, e é expressa da seguinte maneira:

$$\frac{x}{m} = \frac{K_1 K_2 C}{(1 + K_2 C)} \quad [02]$$

onde:

$\frac{x}{m}$ e C \equiv mesmo significado da equação de Freundlich;

K_1 e K_2 \equiv constantes para o sistema, sendo que para soluções de baixa concentração, $K_2 C \ll 1$, pode ser desprezado.

O uso da equação de Langmüir tem sido limitado, porque pressupõe que a entalpia (permite estimar a força de ligação de um agrotóxico com algum componente do ambiente) de adsorção é independente da cobertura da superfície (YARON, 1989).

Outra maneira de se quantificar a adsorção de agrotóxico é através do coeficiente denominado de adsorção linear, K_d , dado pela expressão abaixo:

$$K_d = \frac{x/m}{C} \quad [03]$$

onde:

K_d \equiv constante de distribuição de adsorção entre duas fases (l/kg);

x/m \equiv quantidade adsorvida por unidade de peso ($\mu\text{g/g}$ de solo);

C \equiv concentração da solução (mg/mm^3)

Além do coeficiente de adsorção linear, um outro que tem sido bastante utilizado, para caracterizar a distribuição de agrotóxico, principalmente os não-iônicos, e que foi construído a partir de estudos demonstrando a correlação significativa entre a adsorção e o carbono orgânico do solo, é o coeficiente K_{oc} , cuja expressão é definida por:

$$K_{oc} = \frac{x/M}{C} \quad [04]$$

onde:

K_{oc} \equiv coeficiente de adsorção relacionado ao carbono orgânico do solo (l/kg);

x/M \equiv quantidade adsorvida por unidade de peso ($\mu\text{g/g}$ de carbono orgânico);

C \equiv concentração da solução (mg/mm^3).

O uso de coeficiente de adsorção, em função do carbono orgânico do solo é mais adequado, e está relacionado ao coeficiente de adsorção linear K_d pela seguinte expressão:

$$K_{oc} = \frac{K_d \cdot x100}{\%O.C.} \quad [05]$$

onde:

$\%O. C.$ \equiv teor de carbono orgânico no solo (mg/mm^3).

Análises da matéria orgânica do solo, tem mostrado que aproximadamente 58% é carbono orgânico, e um fator de multiplicação de 1,724 é usado para converter carbono orgânico em matéria orgânica, ou seja, $K_{oc} = 0.58K_{om}$ (LAVORENTI, 1996).

2.3.2.2 *Processos de Transformação*

Uma vez introduzidos no ambiente, os agrotóxicos e outros poluentes antropogênicos, estão sujeitos à processos de transformação biológica e não biológica, cuja intensidade é controlada pelas propriedades do produto, pelas características do solo e pelas condições do ambiente. Entre os processos biológicos, o metabolismo microbiano é a causa principal na transformação ou degradação do agrotóxico. Tem sido constatado que, em muitos casos, os micróbios são mais importantes na degradação do agrotóxico do que os mecanismos químicos e físicos (MUNNECKE et al., 1982). Relativamente à importância das transformações abióticas, ao destino dos agrotóxicos no ambiente, apenas recentemente esta viria a ser largamente reconhecida. Mesmo num meio como o solo, em que intensa atividade biológica ocorre, essas transformações podem ser importantes. Sob determinadas condições, tais como aquelas que podem ocorrer abaixo da zona de raiz, as transformações abióticas podem dominar o destino dos agrotóxicos (WOLFE et al., 1990).

A degradação bioquímica e química que são os dois principais processos envolvidos na transformação, mais na zona de raiz e abaixo da zona de raiz, respectivamente, são abordados a seguir, de maneira superficial, em virtude da complexidade e extensão do tema. Deve ser ressaltado, todavia, que a transformação do agrotóxico induz ao aparecimento de metabólitos, com propriedades diferentes do agrotóxico original, às vezes, mais polar, mais solúvel em água e mesmo, mais tóxico, que podem atingir também a água subterrânea.

2.3.2.2.1 *Biodegradação*

A biodegradação é definida, como toda transformação estrutural no composto original, biologicamente induzida, que provoca uma alteração na integridade molecular. O aspecto mais interessante e ambientalmente valioso da transformação do agrotóxico pelos micróbios é a completa biodegradação de moléculas xenobióticas (compostos com estruturas ou substituintes químicos novos, cotejados aos existentes na natureza). É sabido que esses organossintéticos são lentamente degradados e tendem a se acumular, apresentando toxicidade aos organismos vivos e contribuindo à poluição ambiental. Diferentemente dos sistemas físicos, os sistemas biológicos tendem a concentrar xenobióticos hidrofóbicos e recalcitrantes, os quais são absorvidos pelas plantas, podendo assim entrar nas cadeias alimentares, sendo acumulados nos níveis tróficos superiores.

A maioria das reações envolvidas na biodegradação, ou seja, no metabolismo microbiano de agrotóxicos, são reações de oxidação, de redução e de hidrólise. As reações oxidativas são consideradas as mais importantes no processo metabólico, envolvendo enzimas do grupo das oxidases, isto é, que catalisam a oxidação. A hidroxilação, descarboxilação, epoxidação, β -oxidação, clivagem do anel aromático, N-dealquilação, são exemplos de algumas dessas reações. As reações de redução, conhecidas como desalogenação redutiva, se conformam a agrotóxicos que apresentam átomos de hidrogênio ligados, principalmente em anel aromático. As reações de hidrólise são comuns no metabolismo microbiano de agrotóxicos. Muitos agrotóxicos podem ser degradados por uma reação hidrolítica pela adição simultânea de água. As enzimas envolvidas na reação hidrolítica incluem esterase, acrilamidase, fosfatase, hidrolase e liase. Frequentemente, é difícil determinar o catalisador original da reação, visto que, circunstâncias

ambientais ou efeitos secundários do metabolismo microbiano, podem criar condições físicas conducentes à hidrólise, que torna complexo a detecção da atividade hidrolítica enzimática efetiva (BOLLAG e LIU, 1990).

Como se dá com muitos processos na zona não saturada, a persistência de um composto orgânico depende de inúmeros fatores físico-químicos e ambientais, que por sua vez, são variáveis no espaço e no tempo. Os químicos orgânicos que estão sujeitos às reações de biodegradação, geralmente, são classificados em um dos três grupos, conforme SCOW, 1982.

- Os de degradação imediata;
- Os recalcitrantes;
- Os que apresentam um período de adaptação seguido por degradação.

O primeiro grupo, que experimenta degradação imediata, abrange os compostos na estrutura apropriada para iniciar os caminhos dos metabólitos. O segundo grupo, dos compostos orgânicos recalcitrantes é tipificado por substâncias, tais como os agrotóxicos organoclorados. O terceiro grupo, antes que aconteça uma decomposição significativa, necessita de um período de tempo de adaptação.

Pelas mesmas razões que a adsorção/dessorção é simplesmente representada, por equações isotermas tipo linear ou de Freundlich, a degradação de agrotóxico, usualmente é representada simplesmente, por equação cinética de primeira ordem. Alguns estudos experimentais têm constatado ser aproximadamente verdadeira tal representação, ou pelo menos verdadeira o bastante, por expressar pouca perda de acuracidade, para muitas simulações requeridas. HAMAKER, 1972, apresenta uma discussão ampla da degradação de agrotóxico no solo, respaldada em dois tipos básicos de modelos de taxa, quais são:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\mu c^n \quad [06]$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -V_{max} \left[\frac{c}{\alpha + c} \right] \quad [07]$$

onde:

- C ≡ concentração do agrotóxico;
 t ≡ tempo;
 μ ≡ coeficiente da taxa de degradação;
 n ≡ ordem de reação;
 V_{max} ≡ taxa de degradação máxima;
 α ≡ constante.

Quando $n = 1$ na equação [6], uma expressão para cinética de primeira ordem é obtida, que a partir de integração e com $c/c_0 = 0.5$ [onde c_0 é $c(t = 0)$] dá o valor da meia-vida, $t_{1/2}$. Quando $c \gg \alpha$, a equação [7] reduz-se a uma expressão para cinética de zero-ordem. A degradação de agrotóxico usando essas duas equações foi comparada por GORING et al., 1975.

RAO e DAVIDSON, 1980, compilaram de várias fontes publicadas, os valores dos coeficientes de taxa de degradação de primeira ordem, para alguns agrotóxicos. Os valores de μ e $t_{1/2}$ medidos em laboratório e no campo para alguns agrotóxicos, mostraram coeficiente de variação, $CV \leq 100\%$, que representa um domínio relativamente estreito, considerando as condições distintas ambientais e de solo, nas quais os estudos foram realizados. Adicionalmente,

deveria ser reconhecido que as meias-vidas medidas no campo são geralmente mais curtas do que aquelas medidas sob condições controladas de laboratório. Esse fato está relacionado aos caminhos múltiplos de degradação operando sob condições de campo, e às perdas por certos caminhos não quantificados, como volatilização e recuperação incompleta, na amostragem ou na análise. Consequentemente, o uso de valores derivados de laboratório, para constantes de taxa de degradação, podem tender a sobreestimar a persistência de agrotóxicos, sob condições de campo. Para o modelador é importante ter uma amplitude de valores de μ , para uso nos exercícios de simulação. É provável que as taxas de degradação serão temporal e espacialmente variáveis, não obstante, dados para essa dupla caracterização quase não existem. O coeficiente de taxa de degradação de primeira ordem, é uma função dos fatores ambientais afetando o sistema microbiológico. A dependência de μ em relação a certos fatores, como conteúdo de água no solo, temperatura, salinidade e características do substrato, foi estudada e usada para desenvolver diversos modelos de degradação, de acordo com OU et al., 1982, WALKER, 1976a, b.

A abordagem atual usada em muitos estudos de modelagem, é estimar μ a partir de ensaios de laboratório e ajustar o valor obtido, para corrigir as variações dos fatores ambientais e de solo. Alguns modeladores constróem seus modelos, com uma amplitude de valores de μ , para considerar como conjunto, as variações possíveis nas taxas de degradação. Algumas abordagens empíricas têm sido propostas para descrever as relações entre μ e diversas variáveis ambientais e de solo, conforme NASH, 1988. Embora avanço substancial tem ocorrido ao estimar-se os coeficientes de adsorção/dessorção, utilizando-se propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, desenvolvimentos similares, relacionando taxas de degradação microbiana à estrutura química, ainda são incipientes. HOWARD et al., 1987, revisaram os dados disponíveis e a literatura sobre diversas tentativas de relacionar, estrutura química à biodegradabilidade. Concluíram que os dados disponíveis, eram inadequados para desenvolver relações quantitativas, entre estrutura e biodegradabilidade. Propuseram ainda, um sistema para coletar e estimar os valores de dados de biodegradabilidade, compilados na base de dados chamada BIODEG.

Finalmente, dois fatos merecem ser destacados com respeito ao processo da biodegradação. Que nem todos os casos de biodegradação são facilmente caracterizados, é o primeiro deles. HANCE e McKONE, 1971, relatam que nem as cinéticas de zero, meia e de primeira ordens e nem a de Michaelis-Menten, descreveram adequadamente o modelo de perda da atrazina, do picloram e do linuron. O segundo fato reporta-se ao aspecto da biodegradação ser afetada pelo tipo, pH e umidade do solo e pela temperatura do ar. Conforme já mencionado, os solos com maior conteúdo de matéria orgânica, tendem a ter maior atividade microbiana, mas, concomitantemente, tendem a adsorver fortemente e provavelmente proteger o agrotóxico da degradação. Por outro lado, a distribuição dos microrganismos nos solos não é uniforme, usualmente a densidade microbiana aumenta próximo às superfícies coloidais. Foi postulado, por HAMAKER, 1972, que em solos minerais, a taxa de degradação aumenta até um certo conteúdo de matéria orgânica, após o qual, nenhum aumento será observado. No entanto, essa proposição, nem sempre é satisfeita pelos dados experimentais veiculados na literatura. Essas contradições aparentes, podem ser explicadas pela presença ou ausência de microsítios nos solos, nos quais o centro pode estar exaurido de oxigênio e a superfície exposta ao oxigênio. A mesma explicação pode ser dada para os dados contraditórios veiculados na literatura, sobre o efeito do pH do solo na biodegradação de agrotóxico. HURLE e WALKER, 1980, revisaram a literatura existente sobre esse tema, afirmando que nenhuma conclusão geral pode ser tirada. Por fim, com respeito às variáveis ambientais, como temperatura e teor de umidade, sabe-se que não controlam

especificamente a biodegradação, controlam mais propriamente a atividade metabólica microbiana nos solos. Muitos processos microbianos nos solos são dominados por organismos mesofílicos, ou seja, organismos que crescem melhor à temperaturas entre 25 a 40°C. O teor de umidade é importante, porque controla o nível de oxigênio nos solos, na competição pelo espaço poroso (YARON, 1989).

2.3.2.2 Degradação Química

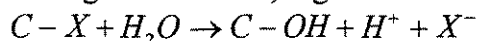
Os agrotóxicos atuando como solutos na fase aquosa ou adsorvidos sobre as superfícies, na fase sólida, são submetidos à degradação química no solo. Em virtude das especificidades e amplitude desse tema, quando tratado nos meios água, sedimentos e solo, nos ateremos em alguns aspectos desse processo, no meio solo. Descrições dos principais processos envolvidos nos dois outros meios, podem ser encontradas em WOLFE et al., 1990.

Conforme mencionado, muitos agrotóxicos mostram uma forte afinidade à matéria orgânica do solo. Entretanto, o conteúdo de argila alto em alguns solos, associado à área superficial grande e carga elevada dos minerais de argila, fazem a contribuição da fração mineral de argila às transformações abióticas, acentuadas na superfície dos solos, tão ou mais importantes, que a contribuição da matéria orgânica. As transformações abióticas na fase líquida podem ser afetadas também, pela composição da fase sólida, devido ao fato dos componentes da fase sólida poderem controlar a composição química da solução do solo. É o que acontece com os carbonatos, que podem agir como um tampão e compostos contendo metais ativos de redox (oxi-redução), tais como Fe ou Mn, que podem estabilizar o potencial de redox da fase líquida (WOLFE et al., 1990).

Entre os fenômenos de transformação química que ocorrem no solo, a hidrólise é um dos principais processos, na determinação do destino dos agrotóxicos, visto que, para a maioria dos compostos, ela viabiliza a transformação deles no ambiente, onde é freqüentemente necessária a hidrólise de determinados grupos funcionais, previamente à degradação microbiana. Sabe-se, no entanto, que sob condições específicas de reações, existentes em muitos ecossistemas, alguns grupos funcionais orgânicos são relativamente ou inteiramente inertes à hidrólise. Segundo WOLFE et al., 1990, os grupos funcionais potencialmente susceptíveis à hidrólise são: (1) Amidas; (2) Anilidas; (3) Carbamatos; (4) Epóxidos; (5) Ésteres alifáticos e aromáticos; (6) Haletos de alquila e arila; (7) Nitrilas; (8) Oximas; (9) Triazinas; (10) Ésteres fosfóricos.

As reações hidrolíticas no ambiente, podem se dar através de processos abióticos ou podem ser biologicamente mediadas. No caso da hidrólise abiótica, a velocidade da reação é dependente de parâmetros químicos, como pH, matéria orgânica e íons metálicos dissolvidos. Comumente, em solos com alto teor de matéria orgânica e baixo pH, a velocidade de hidrólise é maior, de acordo com ARMSTRONG et al., 1967. A transformação abiótica de agrotóxicos pode ser alterada, em razão da interação com substâncias húmicas solúveis. A possibilidade dos ácidos húmicos de complexar cataliticamente cátions metálicos, indica que as transformações abióticas, similares as que ocorrem na superfície dos sólidos, podem ser catalisadas pela associação metal-agrotóxico-substâncias húmicas solúveis. Os ácidos fúlvicos e húmicos, na solução do solo, tem peso molecular mais baixo do que os da fase sólida. Assim, por exemplo, a hidrólise química da atrazina, em solução aquosa, é grandemente acelerada pela presença de ácidos fúlvicos, conforme KHAN, 1980. De modo geral, o desaparecimento de muitos compostos xenobióticos no ambiente,

está associado a ambos os processos, biótico e abiótico. A equação química, que descreve a reação de hidrólise em compostos orgânicos é dada, segundo PIERZYNSKY et al., 1994, por:



Essa equação mostra que, a hidrólise é uma reação que envolve a transformação química de um agrotóxico, pela reação com a água, resultando na quebra de uma ligação e formação de uma nova ligação carbono-oxigênio.

ARMSTRONG e KONRAD, 1974, confirmam o fato das reações hidrolíticas não biológicas, no solo, serem aceleradas, em virtude das reações de catálise pela sorção, sendo as argilas responsáveis pela catálise e degradação de muitos agrotóxicos. MANAHAN, 1994, trabalhando com solos e argilas esterilizadas, inibindo pois, toda a possibilidade de atividade microbiana, constatou que a argila catalisou a hidrólise do o-o-dimetil-o-2-4-5 triclofenil tiofosfato, efeito atribuído aos grupos hidroxila da superfície do mineral (Figura 2.3).

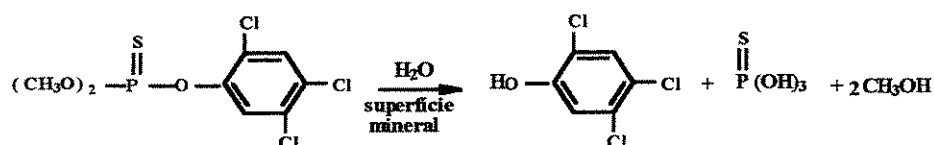


Figura 2.3 Hidrólise catalisada por argila.

A proporção de areia/silte/argila foi considerada por SHAROM et al., 1980, como tendo função essencial na hidrólise de compostos orgânicos, sendo maior a velocidade de hidrólise quanto maior for a fração argila. Também, os minerais 2:1 apresentam maior efeito na hidrólise quando comparados aos minerais 1:1, em razão, provavelmente, da maior capacidade de troca catiônica (CTC) e por terem maior área superficial. Certos íons metálicos como Cu^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3} , dependendo da CTC e do tipo de argila, podem catalisar a hidrólise de determinados compostos orgânicos. A fração orgânica, para a maioria dos solos brasileiros, apesar de raramente ser o principal constituinte do solo, em volume, e freqüentemente estar quase que totalmente ausente, é muito importante para os processos de degradação. Ela adsorve e retém a maioria dos agrotóxicos, tornando disponível uma grande variedade de grupos funcionais reativos, além de ser o principal local de atividade microbiana. O carbono orgânico é um adsorvente de suma importância para os agrotóxicos no solo, havendo indicativos de apresentar efeito sobre os processos bióticos e abióticos (WOLFE et al., 1989).

2.3.3 Os Caminhos do Movimento de Agrotóxico

A possibilidade de migração de um agrotóxico / soluto, através da zona não saturada até a água subterrânea, torna-se viável, com o agrotóxico dissolvido em água, como vapor orgânico e/ou adsorvido sobre as partículas do solo. O transporte de agrotóxico pode ocorrer em ambos os sistemas, de fase única e múltipla, sendo afetado pelas propriedades do agrotóxico e do meio poroso (YARON, 1989).

O movimento de agrotóxico como soluto na zona não saturada, está intrinsecamente relacionado a dois processos, o da difusão líquida e o de fluxo de massa. O primeiro, considerado mais dominante, é típico de compostos com baixa solubilidade em água e capacidade de adsorção alta, sobre as superfícies sólidas. O segundo modelo, fluxo de massa na fase aquosa, é

característico de compostos altamente solúveis. Um outro processo poderia ser incorporado, no caso do agrotóxico ser volátil, que é o da difusão na fase gasosa, em resposta a um gradiente na concentração da fase gasosa (WAGENET e RAO, 1990; SAWHNEY e BROWN, 1989).

A importância de cada um desses processos no transporte de agrotóxico, depende fundamentalmente das características do solo e da velocidade da água. Em solos uniformes com fluxos médios baixos de água, o fluxo de massa é relativamente pouco importante e a difusão é o processo dominante. No caso de fluxos elevados de água e em solos agregados, onde variações substanciais existem na velocidade da água, o fluxo de massa torna-se dominante em relação à difusão. O transporte de agrotóxico adsorvido sobre a fase sólida acontece somente, quando transportado como material coloidal, visto que, nessa condição, o mesmo não se move livremente com a água através do solo. JURY, 1983, mostrou que o tempo de viagem para um químico adsorvido t_A está relacionado ao tempo de viagem de um químico móvel (não adsorvido), t_M , por:

$$t_A = (1 + D_b R/\phi) = K t_M \quad [08]$$

onde:

- D_b ≡ densidade global do solo seco;
- K ≡ coeficiente de distribuição do agrotóxico que interage;
- ϕ ≡ umidade à base de volume ;
- R ≡ fator de redução.

Na maioria dos modelos propostos, o transporte convectivo na fase gasosa, resultante de gradientes de pressão, é ignorado. Recentemente, entretanto, foi considerado em um estudo de simulação do destino de um agrotóxico volátil, o DBCP, e em alguns casos, tem sido verificado ser de importância no processo de transporte (WAGENET et al., 1989). Além dos processos de transporte, fontes ou sumidouros do agrotóxico podem estar presentes, que medem a absorção ou liberação do soluto, considerado na unidade de tempo, dentro de elemento de volume (REICHARDT, 1995).

Os termos de fluxo de soluto (J ; M / L^2T) expressos matematicamente, são representados por:

$$J_s = J_{DL} + J_{CL} + J_{DG} \quad [09]$$

onde:

- J_s ≡ fluxo total de soluto;
- J_{DL} ≡ fluxo difusivo na fase líquida;
- J_{CL} ≡ fluxo convectivo na fase líquida;
- J_{DG} ≡ fluxo difusivo na fase gasosa (WAGENET e RAO, 1990).

O fluxo difusivo é representado em termos gerais, pela lei de Fick:

$$J_D = -D_0 \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad [10]$$

onde:

D_0 ≡ coeficiente de difusão molecular (mm²/dia) em uma solução pura (de ar ou água);
 c ≡ concentração do agrotóxico (mg / dm³).

No caso específico da difusão na fase líquida, em um meio poroso, a equação [10] torna-se (WAGENET e RAO, 1990; SAWHNEY e BROWN, 1989):

$$J_{DL} = -D_{OL} \theta (L/L_e)^2 \alpha (\partial c_L / \partial z) = -D_p(\theta) (\partial c_L / \partial z) \quad [11]$$

onde:

D_{OL} ≡ coeficiente de difusão (mm²/dia) em uma fase líquida pura;

c_L ≡ concentração do soluto (mg/dm³), na fase líquida;

θ ≡ umidade à base de volume (cm³/cm³);

$D_p(\theta)$ ≡ coeficiente de difusão efetivo (mm²/dia);

$(L/L_e)^2$ ≡ representa a natureza tortuosa ou a tortuosidade da série de poros, sendo L_e o caminho efetivamente percorrido pelo composto no solo;

L ≡ é o caminho em linha reta na direção z ;

α ≡ fator que considera a viscosidade do meio, que por sua vez, é função de θ (WAGENET e RAO, 1990; REICHARDT, 1995).

Para a difusão na fase gasosa, em um meio poroso, a equação [10], pode ser representada como:

$$J_{DG} = -D_{OG} (\partial c_G / \partial z) \quad [12]$$

onde:

D_{OG} ≡ coeficiente de difusão gasoso (mm²/dia) no ar do solo, podendo ser estimado por (JURY et al., 1983):

$$D_{OG}(\varepsilon) = D_o T(\varepsilon) \quad [13]$$

onde:

D_o ≡ coeficiente de difusão do agrotóxico (mm²/dia) no ar, na ausência de um meio poroso;

$T(\varepsilon)$ ≡ fator de tortuosidade, calculado usando-se o modelo de Millington-Quirk, conforme SHEARER et al., 1973, dado por:

$$T(\varepsilon) = \varepsilon^{10/3} \theta_s^{-2} \quad [14]$$

O fluxo convectivo do soluto é usualmente representado por meio da equação, encontrada em WAGENET, 1984, dada por:

$$J_{CL} = -\theta D_M(q) \frac{\partial c_L}{\partial z} + qc_L \quad [15]$$

onde:

q \equiv fluxo macroscópico de água (mm/dia);

$D_M(q)$ \equiv coeficiente de dispersão mecânico (mm²/dia), que descreve a combinação entre os tamanhos dos poros grandes e pequenos, como resultado da variação em posição, da velocidade do fluxo de água.

Substituindo-se as equações [11], [12] e [15] em [9], resulta em:

$$J_s = -D_p(\theta) \frac{\partial c_L}{\partial z} - \theta D_M(q) \frac{\partial c_L}{\partial z} + qc_L - D_{OG} \frac{\partial c_G}{\partial z} \quad [16]$$

Combinando-se os dois primeiros termos do lado direito da equação [16], obtém-se a equação geral:

$$J_s = -\theta D(\theta, q) \frac{\partial c_L}{\partial z} + qc_L - D_{OG} \frac{\partial c_G}{\partial z} \quad [17]$$

onde:

$D(\theta, q)$ \equiv coeficiente de dispersão hidrodinâmico ou coeficiente de difusão aparente (mm²/dia), o qual incorpora os efeitos da dispersão e da difusão química sobre o movimento de solutos na fase líquida, e é definido como:

$$D(\theta, q) = [D_p(\theta)/\theta] + D_M(q) \quad [18]$$

O valor de $D_M(q)$, pode ser estimado, por:

$$D_M(q) = \lambda |v| \quad [19]$$

onde:

$$v = (q/\theta);$$

λ \equiv dispersividade (mm), com valores que variam de alguns milímetros a vários metros, dependendo da natureza do meio poroso, como também, da escala de observação, conforme SILLMAN e SIMPSON, 1987. Como norma prática aproximada, considera-se λ sendo aproximadamente 1/10 da escala de observação.

O valor de $D_p(\theta)$ pode ser estimado pela equação de KEMPER e VAN SCHAİK, definida por:

$$D_p(\theta) = D_o a \exp(b\theta) \quad [20]$$

onde:

a, b \equiv constantes empíricas relatadas em OLSEN & KEMPER, 1968, como sendo aproximadamente $b = 10$ e $0.005 < a < 0.01$. Deve ser observado, entretanto, que quando $q \gg 0$, contribuições da difusão molecular à dispersão hidrodinâmica observada são desprezíveis.

No campo, quase todas as situações de transporte de agrotóxico, ocorrem sob condições de fluxo de água não estacionário ou transiente. Nesses casos, a umidade (θ) e o fluxo de água (q) variam com a profundidade e com o tempo, resultando em concentrações e fluxos de soluto na solução, que variam também com a profundidade e com o tempo. O princípio da conservação de massa para um soluto num volume unitário de solo, pode ser expresso como (WAGENET e RAO, 1990):

$$\frac{\partial c_T}{\partial t} = -\frac{\partial J_s}{\partial z} \pm \phi \quad [21]$$

onde:

c_T \equiv concentração total do soluto (mg/mm^3) em todas as fases (líquida, gasosa e sólida);

t \equiv tempo (dia);

ϕ \equiv representa fontes ou sumidouros ($\text{mg}/\text{mm}^3 \cdot \text{dia}$) para o agrotóxico.

A concentração total c_T , de agrotóxico, em um elemento de volume unitário de solo, pode ser particionada, segundo HUTSON et al., 1989, em:

$$c_T = \rho c_s + \theta c_L + \varepsilon c_G \quad [22]$$

onde:

ρ \equiv densidade global do solo (mg/mm^3);

c_s \equiv concentração de agrotóxico adsorvido pelo solo (mg/mg);

θ \equiv umidade;

c_L \equiv concentração de agrotóxico em solução de solo (mg/mm^3);

ε \equiv quantidade de poros do solo ocupado com gás (sabe-se que, $\varepsilon = (\theta_s - \theta)$, onde θ_s é a umidade de saturação);

c_G \equiv concentração de agrotóxico na fase gasosa (mg/mm^3).

No caso da concentração de agrotóxico em solução de solo (c_L), supõe-se que, na saturação, a adsorção é instantânea e reversível, sendo descrita em WAGENET e RAO, 1990, como:

$$c_s = K_d c_L \quad [23]$$

onde:

K_d \equiv coeficiente de distribuição do agrotóxico (dm^3/kg), que varia com a profundidade e depende da característica da molécula do agrotóxico. Além disso, é assumido que toda degradação de agrotóxico, química ou microbiológica, ocorre na solução de solo.

Em relação à concentração de agrotóxico na fase gasosa, ela pode ser descrita pela forma modificada da lei de Henry, proposta por JURY et al., 1983 e expressa por:

$$c_G = K_H^* c_L \quad [24]$$

onde:

$$K_H^* = c_G^* / c_L^* \quad [25]$$

e K_H^* é a constante modificada da lei de Henry, definida aqui como a relação entre a densidade de vapor saturado do agrotóxico (c_G^*) e a solubilidade na fase aquosa (c_L^*), ambas em unidade de massa por volume. Esse é o caminho para a estimativa do valor de D_{OG} , o coeficiente de difusão na fase de vapor.

Substituindo-se as equações [17], [22], [23] e [24] na equação da continuidade, aplicada ao sistema solo [21], obtém-se a equação geral do transporte de solutos no solo:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho K_a + \theta + \varepsilon K_H^*) = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ [\theta D(\theta, q) + \varepsilon K_H^*] \frac{\partial c}{\partial z} - qc \right\} \pm \phi \quad [26]$$

onde todas as concentrações (c), são concentrações de agrotóxico em solução de solo, e ϕ representa as fontes (aplicação) e/ou sumidouros (degradação) de agrotóxico(s).

2.4 *Revisão Sobre a Aplicação dos Métodos Geoestatísticos*

2.4.1 *Introdução*

Pelo fato de os diversos procedimentos geoestatísticos e o modelo de simulação de movimento de agrotóxico CMLS, constituírem-se a parte principal na composição desse trabalho, a revisão de literatura será baseada inicialmente em parte dos principais conceitos pertinentes à teoria da geoestatística e do modelo. Posteriormente, ênfase será dada àquela referência individual ou conjunta desses procedimentos e/ou modelo, na perspectiva de sublinhar, para os métodos geoestatísticos, os aspectos relacionados à configuração da amostra e ao espaçamento entre os pontos amostrados no transecto ou na grade de amostragem delineado, aos parâmetros de interesse mensurados, aos modelos de ajuste considerados, levando-se em conta ou não, a possibilidade de comportamento anisotrópico dos dados, aos procedimentos adotados de validação cruzada e de krigagem. Outrossim, houve a preocupação de se coligir os trabalhos realizados no Brasil, que fizeram uso desses métodos geoestatísticos e/ou de algum dos inúmeros modelos de simulação de movimento de agrotóxico no solo.

Até o início da década de 70, quando começaram a ser publicados os primeiros trabalhos utilizando-se as ferramentas da geoestatística, na avaliação do comportamento espacial de parâmetros físicos e químicos de solo, a preocupação dos cientistas de solo concentrava-se, basicamente, na prática de levantamento de solo, na experimentação de campo, no planejamento de irrigação e outras atividades afins, na eficiência da amostragem e nas formas de medida de variação no solo. Naquele momento, a maneira mais adequada para atender tais requisitos, isto é, aumentar a eficiência e a precisão das estimativas, passava por estratificar o solo primeiro e, posteriormente, usar a teoria de amostragem clássica, para determinar-se as variâncias de estimação.

Diante das limitações da estatística clássica em incorporar os efeitos da variabilidade espacial em seus modelos de representação, algumas outras tentativas foram propostas, todavia, sem o sucesso esperado. Uma delas, a análise de superfície de tendência (“trend surface analysis”),

uma forma de regressão múltipla, tendo como variáveis independentes as coordenadas espaciais, foi muito pouco aplicada na ciência do solo, desfrutando um breve período de popularidade na geologia, especialmente na exploração de óleo, conforme Harbaugh e Merriam, 1968, citados em WEBSTER, 1985. O uso de polinômios através de distâncias de até 100m, para alguns segmentos de paisagem, teve algum sucesso, porém, os pontos críticos dessas tentativas eram a falta de relação funcional evidente, entre a posição geográfica e o solo, e uma teoria que a predissesse. A identificação do comportamento das propriedades do solo, com o conceito de variável aleatória, resultou na utilização dos métodos de séries temporais, de natureza estocástica, na tentativa de adaptá-los à distribuição espacial do solo. Entretanto, foi a partir do texto de MATHERON (1971), matematicamente sofisticado e com ponderações pouco familiares, considerado como uma ruptura para a ciência do solo, que os cientistas de solo perceberam, no que ficou conhecido, como teoria das variáveis regionalizadas, uma base teórica sólida e coerente, compatível com suas aspirações práticas, de descrever quantitativamente a variação espacial no solo, de estimar as propriedades do solo e mapeá-las integralmente e, de planejar esquemas convenientes de amostragem.

Visando proporcionar um panorama global da evolução e utilização dos métodos geoestatísticos nas diversas ciências da terra, principalmente na ciência do solo, é fundamental principiarmos com o aspecto relacionado ao desenho do plano de amostragem, condicionante principal das inúmeras informações resultantes e, posteriormente, comentar sobre alguns trabalhos importantes referentes à variabilidade espacial de propriedades do solo, de atributos de produção de culturas, de propriedades biológicas, etc..

2.4.2 *Desenho do Plano de Amostragem*

A inadequacidade dos métodos de amostragem clássicos, de incorporar ao delineamento experimental escolhido, o efeito da posição relativa de cada ponto de amostragem, resulta na impossibilidade de se avaliar o nível de dependência entre as observações e de se conhecer a estrutura de covariância.

A teoria das variáveis regionalizadas vem dirimir esses entraves, provendo as ferramentas capazes de descrever quantitativamente a variação espacial do solo, de estimar as propriedades do solo e mapeá-las integralmente e de delinear planos de amostragem eficientes, no sentido de melhor uso da capacidade de trabalho disponível (WEBSTER, 1985). Um plano de amostragem, da estatística clássica, denominado plano de amostragem hierárquico ou aninhado, merece ser referenciado, pela possibilidade de analogia com alguns dos principais conceitos da teoria das variáveis regionalizadas, tais como, efeito pepita, patamar e alcance, e, pelo fato de ainda ser usado como estratégia de amostragem, em pesquisa de levantamento. Esse método foi adaptado inicialmente por Youden e Mehlich, 1937, citados em WEBSTER, 1985, para medir a variância associada à diferentes escalas espaciais, no condado de Broome, Nova York. As componentes de variância são plotadas contra o espaçamento amostral para o parâmetro pH. O comportamento da variância nos três casos abordados, um solo avaliado nos horizontes A e B e o outro apenas no horizonte A, apesar de crescer com o aumento do espaçamento amostral, revela-se bastante diferenciado. Em um dos casos parece ser crescente sem limite, enquanto alcança um máximo que sabemos identificar agora, como sendo um patamar. No outro extremo da escala, dois dos gráficos

parecem estar apontando para valores finitos, diferentes de zero, como poderia ser esperado. Esse fato também é identificado agora como o efeito pepita, que será detalhado mais à frente.

Um exemplo mais recente do uso desse plano de amostragem é encontrado nos trabalhos de BRAMLEY E WHITE, 1991, que partem originalmente de uma grade quadrada regular de 11x11m, para estudar a variabilidade espacial dos parâmetros, atividade de organismos nitrificantes, nitrato (NO₃-N) e amônio trocável, em um solo franco siltoso de Tokomaru (Austrália). Uma segunda grade quadrada regular, com uma defasagem ("lag") de 0.3m e lado da grade de 3m de comprimento, totalizando 9m², foi posicionada próxima ao centro da primeira grade. A razão relativamente grande em ambas as grades, das distâncias entre os menores e maiores "lags" (2.5 / 25 e 0.3 / 3 = 0.1), levou os autores a considerarem um terceiro experimento, cujo plano de amostragem baseou-se no delineamento de uma grade de 6.25m², com uma separação amostral mínima de 12.5cm, aninhada em uma grade de 625m². Sob esse delineamento, a razão do "lag" menor para o maior foi reduzida a 0.005. A eficiência dos métodos geoestatísticos é enfatizada pelos autores, que afirmam, entretanto, que nos estudos de variabilidade espacial de propriedades biológicas do solo, com um alto grau de variabilidade inerente, eles deveriam ser interpretados com cautela. Concluem ainda, que os planos de amostragem em grade aninhada, que tem todos os locais de amostragem aninhados em uma área, não são adequados para corrigir uma das deficiências das grades de amostragem regulares, qual seja, uma extensão insuficiente entre os "lags" mais curto e mais comprido, devido a um possível viés produzido na estimação da variância amostral e nos valores da semivariância estimada.

Os métodos da amostragem e análise hierárquicas foram usados também por WEITZ et al., 1993, com o objetivo de determinar distâncias e um plano de amostragem ótimos, no sentido de viabilizar o cálculo do semi-variograma mais informativo, para treze parâmetros físicos e químicos de solo, entre os quais, pH, K_d, densidade global, NH₄-N, NO₃-N, N_i, carbono orgânico, CaCO₃, K₂O, P₂O₅, sendo os três primeiros tomados em duas profundidades. A distribuição das variâncias relativas, nos quatro estágios da amostragem, quais sejam, nos intervalos de 3, 10, 30 e 100m, possibilitou a classificação dos parâmetros em quatro tipos de comportamento, de acordo com o domínio da dependência espacial. Baseado nessa classificação e na capacidade disponível de laboratório, os autores concluem que a distância de amostragem ótima, para delineamento do plano de amostragem mais econômico e para calcular semi-variogramas, excetuando-se os parâmetros carbono orgânico, CaCO₃ e P₂O₅, situa-se entre 30 e 100m. Consequentemente, aceitou-se a variância relativa conhecida para os demais parâmetros na distância de amostragem de 30m, através da análise hierárquica, como variância pepita para o semi-variograma estimado.

JOURNEL e HUIJBREGTS, 1978, formalizam o conceito de estruturas aninhadas, dentro do contexto da análise estrutural de um fenômeno regionalizado, que consiste basicamente em construir um modelo de variograma que caracteriza, de uma maneira operacional, os aspectos principais da regionalização. Assim, no caso das estruturas aninhadas, o que se procura é modelar a sucessão das diversas escalas de variabilidade de um fenômeno natural; por exemplo, da escala petrográfica, pertinente ao aspecto microscópico das rochas, à macro-escala da distribuição de depósitos no interior de uma região metalífera. As microvariabilidades, ou seja, as variabilidades próprias de uma escala não contemplada pela grade disponível de informação, são representadas no variograma por uma descontinuidade aparente na origem, denominada "efeito pepita". Esse termo originou-se de estudos de variabilidade espacial de teores de ouro em uma jazida, mensurados em amostras coletadas em anéis, onde duas dessas amostras localizadas proximamente, podem apresentar teores que diferem consideravelmente, quando uma delas

contém uma pepita e a outra não. A representação mais conveniente das estruturas aninhadas pode ser feita, através da soma de um número de variogramas (ou covariâncias), cada um deles caracterizando a variabilidade em uma determinada escala:

$$\frac{1}{2} E\{[Z(x+h) - Z(x)]^2\} = \gamma(h) = \gamma_0(h) + \gamma_1(h) + \dots + \gamma_i(h) \quad [01]$$

Existe uma gama considerável de problemas práticos das diversas áreas de conhecimento, que demanda a priori, uma estratégia de amostragem vinculada a uma tolerância fixada de erro, que produz estimativas de valores médios de propriedades de interesse, dentro de um nível de precisão pré-estabelecido. Na ciência do solo, essa abordagem também tem sido enfocada desde algum tempo, sendo que, a partir da introdução dos métodos geoestatísticos, na resolução dos problemas pertinentes, alguns pesquisadores tem comparado a eficiência desses métodos com os da teoria clássica da amostragem. Assim, McBRATNEY e WEBSTER, 1983, procurando responder à indagação de quantas observações são necessárias para a estimação regional de propriedades do solo, levando-se em conta a dependência espacial dos dados, propõem um método para determinação do tamanho amostral, que depende do conhecimento do semi-variograma da(s) propriedade(s) de interesse. Os autores, não consideram esse aspecto, como um fator limitante, visto que, no caso de mapeamento, uma amostragem preliminar requerendo apenas uma proporção razoavelmente pequena do esforço de amostragem total, pode ser feita ao longo de transectos, para produzir o semi-variograma. No caso particular do trabalho deles, onde o objetivo era uma estimativa global, a amostragem requerida para determinar o semi-variograma, representou uma fração maior desse esforço.

Desenvolver um método para selecionar posições amostrais, a partir da otimização com relação à distribuições pré-especificadas de pares, para as classes de distâncias, é a proposta central do trabalho de WARRICK e MYERS, 1987, agregada a um segundo critério, baseado na dispersão das distâncias de separação, dentro de cada classe. O método permite que um conjunto completo de pontos possa ser selecionado, ou que, se selecione pontos adicionais, a fim de aumentar um conjunto existente de pontos, ou aqueles de um padrão especificado, tal como, ao longo de um transecto ou sobre uma grade regular. O problema mais abrangente do que constituiu-se a melhor escolha de pontos, apesar de não ser objetivo do trabalho, é abordado em termos de sugestão de critérios apropriados para tal caracterização. Assume-se que a distribuição ideal é decidida a priori.

A configuração da amostra, isto é, a posição dos pontos amostrados entre si, e o espaçamento entre os mesmos, são dois elementos básicos num plano de amostragem espacial. Partindo desses pressupostos, OLIVEIRA, 1991, avalia os problemas encontrados no planejamento da amostragem espacial, quando associados à determinação dos valores de uma variável, em cada ponto de uma região, ou seja, quando a finalidade é o mapeamento e a determinação dos valores médios de uma variável, em pequenas regiões. Na eventualidade da hipótese intrínseca ser válida, uma das conclusões do trabalho, sugere o uso de uma malha quadrada na amostragem, para fins de mapeamento, desde que o semi-variograma se apresente como não-decrescente e isotrópico. Ao se trocar uma malha quadrada por uma triangular, o ganho na diminuição da variância máxima de krigagem, calculado de uma aplicação numérica, representa no máximo aproximadamente 6% apenas, vantagem que não supera a desvantagem da alocação no campo, sabidamente mais custosa na demarcação de uma malha triangular. Uma outra conclusão

refere-se à possibilidade de se determinar, via algoritmo proposto pelo autor, o tamanho da amostra e do espaçamento, a partir do conhecimento prévio de uma estimativa para o semi-variograma da variável de interesse, que deve ser isotrópico e linear, com efeito pepita $\gamma(0)$ e inclinação α . A amostra será alocada numa região R com área S, em malha quadrada, fazendo o plano amostral ser $\sigma_{máx}^2$ -aceitável, ou seja, um plano tal que o risco seja menor ou igual ao máximo estabelecido $\sigma_{máx}^2$. O autor salienta ainda, três possíveis entraves à utilização dos planos propostos em seu trabalho, sendo que, atualmente, a insuficiência de recursos computacionais para o planejamento está solucionada:

- A validade da hipótese intrínseca não ser satisfeita, quando do estudo da variabilidade espacial do parâmetro de interesse. Se verificado, torna-se um obstáculo intransponível.
- custo do planejamento e execução. Tal custo está intimamente relacionado ao número de pontos que devem ser amostrados, para se conseguir o controle desejado no risco. Aqui, o desafio é encontrar um ponto de equilíbrio entre o risco do plano e seu custo. No caso do custo ser limitante, o número total de pontos amostrais é função do custo máximo, e o risco, conseqüentemente, dependente do custo. Caso, o risco seja limitante, então o tamanho da amostra está condicionado ao risco, e do mesmo modo o custo.

2.4.3 *Variabilidade de Parâmetros Físicos, Químicos e Biológicos de Solo*

Os primeiros estudos que tiveram a preocupação de inserir a variabilidade espacial de propriedades de solo, na investigação do comportamento da produção de determinadas culturas, reportam-se ao final da década de 10 e, incorporado neles, o cuidado com a configuração da amostragem e com a distância entre amostras, segundo Montgomery, 1918 e Waynick, 1918, citados em VIEIRA, 1982.

O conceito de continuidade espacial, característica dos dados na área de geociências, segundo o qual, duas amostras próximas uma da outra têm mais chances de apresentar propriedades semelhantes do que duas mais afastadas, e a partir de uma dada distância, que depende das condições locais do fenômeno estudado, as amostras têm propriedades com valores independentes, foi formalizado por MATHÉRON, 1963, no que se tornou conhecido como "teoria das variáveis regionalizadas". Essa teoria, elaborada para resolver problemas de amostragem e de prospecção mineral, só foi introduzida nas ciências do solo e afins, a partir de meados da década de 70, provavelmente devido a sofisticação matemática dos conceitos nela tratados, de acordo com DELHOME, 1976 e BIGGAR e NIELSEN, 1976.

Trabalho realizado por NIELSEN et al., 1973, pode ser considerado marco histórico, não propriamente por preconizar o uso do ferramental geoestatístico, na interpretação da variabilidade espacial de propriedades do solo, mas como, marco inicial da preocupação de alguns cientistas de solo, em conhecer e estimar o tipo e a magnitude de variação espacial de tais propriedades. Medidas de densidade global, análise granulométrica, condutividade hidráulica, difusividade da água no solo, fluxo de água e armazenagem de água no solo, tomadas em cada uma das vinte parcelas de 6.5m², nas profundidades de 30.5, 61.0, 91.4, 121.9, 152.4 e 182.9cm, espalhadas numa área experimental de 150ha, considerada uniforme em relação a maioria das práticas agrícolas, revelaram que mesmo em áreas de solo aparentemente uniforme, manifestaram grandes variações nos valores de condutividade hidráulica e, variações muito menores para textura, densidade global e conteúdo de água.

NIELSEN et al., 1983, após enfatizarem a importância inestimável dos trabalhos pioneiros do matemático inglês R. A. FISHER, para a experimentação agrônômica e os esforços subsequentes de tantos outros matemáticos/estatísticos, na produção de ferramentas conceituais, para avaliar e comparar estatisticamente os méritos de tratamentos e sistemas de manejo diferentes, propõem uma expansão da base conceitual, fazendo uma revisão qualitativa de conceitos estatísticos, que podem ser utilizados quando a finalidade é examinar a qualidade variável não apenas dos solos, mas da água que se move sobre e através deles, como resultado de manejos distintos. As definições básicas da geoestatística, como dependência espacial e temporal, auto-correlação espacial, correlação espacial cruzada, análise espectral, análise co-espectral, ângulos de fase co-espectral e coerência, semi-variogramas e krigagem, semi-variogramas cruzados e co-krigagem são detalhadas e uma lista de referências oferecida ao leitor interessado nesses temas.

No Brasil, os primeiros estudos relacionados à variabilidade espacial de propriedades físicas e/ou químicas de solo (REICHARDT et al., 1976a; CADIMA, 1980), se basearam em métodos de amostragem da estatística clássica, enfocados principalmente no comportamento da distribuição de frequência observada, em relação à distribuição teórica normal, e, na determinação de estimativas de valores médios e de variância. Evidentemente que, com essa abordagem, insuficiente para delimitar o grau de dependência entre amostras, qualquer tipo de inferência sobre as variáveis de interesse, em determinadas situações de variabilidade, poderia conduzir a erros preocupantes. Igualmente, a distribuição normal não deve ser confundida com a aleatoriedade, uma vez que, por si mesmo, ela nada informa sobre a distribuição geográfica das observações.

Infiltrômetros instalados em oito linhas na direção leste-oeste, separados regularmente de 1m dentro da linha, totalizando 160 medidas em cada linha e 1280 no total, constituíram, em linhas gerais, o delineamento experimental idealizado por VIEIRA, 1979, para avaliar o grau de dependência do parâmetro taxa de infiltração, a partir de auto-correlogramas e variogramas e, posteriormente, para a estimação de valores de pontos não amostrados, situados na vizinhança dos pontos da grade, através da krigagem. Os valores produzidos pela krigagem permitiram a geração de mapas de contorno de precisão conhecida, incorporando-se os valores medidos. Foi encontrado alcances distintos, na avaliação da dependência das medidas de taxa de infiltração, de aproximadamente 20m para os auto-correlogramas em uma direção, e de 35m para os variogramas. A diferença foi atribuída, provavelmente, ao maior grau de dependência na direção norte-sul, quando comparada à direção leste-oeste, visto que o variograma omnidirecional foi o utilizado, sem preocupação em avaliar-se anisotropia. O modelo de variograma de Michaelis-Menten foi o escolhido, entre os três modelos propostos, respaldado nas exigências de passar pela origem, de nivelar-se para o valor da variância total e no valor do coeficiente de correlação. Esse modelo possibilitou que 800 valores fossem krigados, com variância de estimação nunca maior do que 4.0, enquanto que, com a segunda escolha, o modelo potência, as variâncias de estimação para alguns valores krigados, nunca foram inferiores a 4.3. O mapa de contorno agregando aos 1280 valores medidos os 800 valores krigados, forneceu informação muito próxima à realidade, quando comparado ao mapa de contorno, construído apenas com os valores medidos.

O mesmo atributo, taxa de infiltração, na condição de equilíbrio estável, foi estudado por SISSON e WIERENGA, 1981, em termos de variabilidade espacial, em um solo consistindo de aproximadamente 70cm de franco-argilo-siltoso, cobrindo areias finas a médias, em Las Cruces, Universidade do estado do Novo México. As taxas de infiltração medidas com infiltrômetros de diâmetros internos de 5.0, 25.0 e 127.0cm, instalados ao longo de cinco transectos paralelos,

espaçados de 125cm, foram encontradas ser lognormalmente distribuídas para todos os tamanhos de anéis e auto-correlacionadas para os de tamanho 5cm. Os dados de 5cm mostraram que uma grande fração da água infiltrou-se, através de uma fração pequena da área da parcela, assim como, um processo auto-regressivo de primeira ordem, explicou o comportamento desses dados, sendo que, as variâncias das amostras compostas ao longo de um transecto, concordaram com as variâncias amostrais. As variâncias para os infiltrômetros de 25 e 127cm, foram comparadas com as variâncias amostrais, assumindo-se uma função de auto-covariância bi-dimensional simples, havendo concordância para os anéis de 127cm, mas não para os de 25cm.

A avaliação da estrutura espacial de onze propriedades físicas de um solo franco argiloso, localizado em Marana, na estação experimental da Universidade do Arizona, foi realizada por GAJEM et al., 1981, através de funções de auto-correlação. O plano amostral concebido, baseou-se em nove transectos, dispostos nas direções norte-sul e leste-oeste, com 100 posições em cada um e, com intervalos entre pontos de amostragem de 20, 200 e 2000cm. Os onze parâmetros de interesse incluíram, conteúdo de água a 0.1 e 15 bar, água disponível, área superficial, distribuição do tamanho de partículas (areia, silte e argila), pH, condutividade elétrica, densidade global e conteúdo de umidade no campo, sete dias após irrigação. Três tipos de autocorrelogramas foram usados, o primeiro sendo bastante típico, com o valor de r_k caindo gradualmente a zero e achatando-se, o segundo, o valor cai a zero rapidamente, isto é, dentro de um "lag", indicando que as amostras não são correlacionadas, mas independentes entre si. No terceiro caso, o correlograma cai a partir de 1, mas muito mais lentamente, revelando um dependência sobre um alcance extenso. Não foram possíveis generalizações, entretanto, a zona de influência calculada foi fortemente dependente da distância entre amostras, com os maiores intervalos tendendo a produzir valores maiores. Em alguns casos, isso pode ser parcialmente explicado à base de desvios-padrão maiores, medidos em transectos mais longos.

Tópicos importantes da teoria geoestatística, referentes aos sistemas de krigagem e co-krigagem para amostras pontuais no espaço uni e bi-dimensionais, e aspectos envolvidos na estimação, tais como o erro de estimação ou a vizinhança de estimação, são tratados em detalhes por VIEIRA, 1982 e VIEIRA et al., 1983, tendo como preocupação principal, a variabilidade de atributos agronômicos no espaço ou no tempo. A ilustração dessa estrutura teórica é realizada, usando-se 23 variáveis de campos agronômicos diversos e uma variedade de planos de amostragem, apoiada em programas computacionais listados no trabalho. A variabilidade de medidas, como temperatura do ar e da superfície, coletadas diariamente em solo desnudo e ao longo de três safras de inverno, revelou uma forte tendência sazonal, sendo que os resíduos calculados para remoção da tendência, mostraram que as temperaturas do ar e da superfície, foram correlacionadas por aproximadamente 6-10 dias, e a correlação cruzada de ambas foi quase idêntica para os três anos considerados. Os autores abordam ainda, a aplicação de diferentes ferramentas para encontrar autocorrelação de medidas de temperatura superficial, tomadas ao longo de transectos, durante a redistribuição da água de irrigação, concluindo que, quando a estimação não é de interesse, a autocorrelação é melhor do que o semivariograma, em termos de caracterizar o comprimento da autocorrelação e de comparar, para condições ambientais distintas.

Para uma amostra acima de 3500 campos, quantificados em relação aos elementos químicos cobre e cobalto e localizados na região de fronteira da Escócia, MCBRATNEY et al., 1982, procuram identificar locais deficientes nesses metais em termos de nutrição animal, utilizando métodos clássicos de análise de dados, para avaliar a relação entre tipo de solo já mapeado e concentração dos metais, e métodos geoestatísticos de análise espacial, para gerar

estimativas locais juntamente com mapas de isolinhas das concentrações dos elementos. Os semivariogramas são isotrópicos e parecem combinar três componentes de variação: um componente referente à variação fazenda a fazenda estendendo-se até 3km, um componente geológico ou de longo alcance, prolongando-se até 15km e um componente não-espacial, representando o efeito pepita, o qual explicou 69% da variância do cobalto. Modelos esféricos duplos mostraram melhor ajuste para ambos os semivariogramas, sendo usados para estimar otimamente, as concentrações médias dos metais, via krigagem em bloco. Através dos mapas de isolinhas foi possível detectar grande quantidade de pequenas áreas deficientes em cobre e, pequenas manchas de terra com grandes concentrações de cobre, algumas próximas a cidades, resultantes provavelmente da poluição. Porção apreciável da região apresentou concentrações de cobalto menores do que o limiar de deficiência, qual seja, 0.25mg/kg. Os mapas de erro mostraram que a precisão, geralmente foi aceitável, identificando algumas áreas da região nas quais, a amostragem foi muito esparsa e portanto pouco confiável.

Em um campo experimental, dividido em três parcelas, cada de 70mx300m, HATFIELD et al., 1984, conduziram um ensaio com a cultura de sorgo granífero (*Sorghum bicolor* L., Moench), com a finalidade de examinar a variabilidade espacial do parâmetro temperatura superficial, considerado uma medida confiável, acurada e fácil de aferir o estresse de uma cultura, podendo ser conveniente no manejo de irrigação. Os dados coletados e analisados de temperatura superficial, ao longo de cada transecto, de 85m de comprimento e leituras realizadas em intervalos de 1m, não mostraram nenhuma correlação, permitindo-se concluir, que a ausência de estrutura ou de dependência espacial, no interior de um determinado campo, sugere que uma amostragem aleatória seria adequada para mensurações do termômetro infra-vermelho. Ainda, de acordo com os autores, os dados sugerem que a variância da temperatura superficial dentro de um campo, pode não ser um indicador sensível do estado da água no solo, uma vez que ela não exibiu um padrão, que possibilitasse a detecção de exigências de irrigação.

Partindo da premissa que, a distribuição de propriedades do solo dentro da paisagem é determinada pela interação espacial e temporal de fatores e processos de formação do solo, que raramente operam de forma isotrópica, TRANGMAR et al., 1986, relacionam a dependência espacial anisotrópica das frações do solo, do pH e do P extraído com HCl, aos processos de formação do solo, na região de Setiung, localizada a oeste de Sumatra, Indonésia, levando em conta essa anisotropia para interpolação dessas propriedades, em posições não amostradas. A análise geoestatística dos parâmetros indicou que a anisotropia estava diretamente relacionada à deposição direcional de materiais de tufo vulcânico, de aluvião e da sequência regional do intemperismo do solo. As razões de anisotropia variaram de 1.5 para pH do subsolo (15-45cm) até 5.2 para P do subsolo, ao passo que, os componentes texturais e pH da superfície do solo foram mais variáveis do que no subsolo, apresentando variâncias amostrais e razões de anisotropia maiores. Os resultados do método conhecido como "jack-knifing", que consiste em estimar o valor de cada ponto amostral mensurado, a partir de pontos amostrais vizinhos observados, permitiram uma avaliação da precisão relativa da krigagem ao usar-se os modelos anisotrópico e isotrópico e, confirmaram trabalho realizado por BURGESS e WEBSTER, 1980, para os quais, a tendência ou não-estacionaridade em "lags" longos, nem sempre afeta significativamente a interpolação por krigagem, desde que a estacionaridade local exista através de distâncias curtas, para as quais o semivariograma é usado. Os mesmos dados de P extraído com HCl, 25%, são utilizados em outro trabalho de TRANGMAR et al., 1986, para avaliar a co-krigagem como uma ferramenta para

interpolando P extraído com NaHCO_3 0.5M, em posições não amostradas, usando-se sua covariância espacial com P extraído com HCl.

Com o objetivo de compreender como determinadas propriedades físicas e químicas do solo, alteradas pelo processo de erosão, podem afetar o crescimento e a produção da cultura de trigo, MILLER et al., 1988, avaliaram como essas propriedades variaram espacialmente ao longo da paisagem e, como o crescimento e a produção do trigo se relacionam às propriedades espacialmente distribuídas. Amostras foram coletadas em uma grade de dimensões 400x250m, englobando cinco transectos, afastados de 50m um do outro. Utilizando-se da análise de regressão, os autores concluíram pela não correlação entre declividade e produtividade da cultura ou propriedades do solo, ao passo que, com o uso das técnicas geoestatísticas do semivariograma e do semivariograma cruzado, ficou evidenciado forte dependência espacial entre a produtividade de trigo e as propriedades do solo. O semivariograma da camada superficial do solo produziu predominantemente um efeito pepita, sugerindo a inadequacidade de se usar essa variável, como um indicador de erosão. Ademais, semivariogramas cruzados para essa mesma variável, foram negativamente correlacionados com crescimento e produtividade da cultura, resultados contrários ao esperado.

Os dados de 202 pluviômetros de dezoito ou mais anos ininterruptos de observação, abrangendo todo o interior do estado de São Paulo, serviram de referência para o trabalho de VIEIRA et al., 1991, cujo objetivo principal foi construir mapas de isolinhas para o parâmetro chuva diária máxima provável. Um modelo único de semivariograma escalonado, pôde representar a variabilidade de cinco períodos de retorno considerados, quais sejam, de 5, 10, 25, 50 e 100 anos, ajustado pelo modelo exponencial, com efeito pepita de 0.3km, patamar de 1.0km e alcance de 100km, apresentando alta precisão da interpolação, obtida pelo método da krigagem, para a qual, um reticulado quadrado de 20km entre malhas foi elaborado, gerando-se 2460 valores interpolados. As informações resultantes, permitiram duas importantes conclusões: (I) que a variabilidade espacial das chuvas diárias máximas no estado de São Paulo, independe do período de retorno e, (II) que os mapas de isolinhas construídos com os 2460 valores estimados e para os cinco períodos de retorno são bastante similares. Além disso, uma grande área com chuvas de alta intensidade ocorre sobre as regiões de Presidente Prudente, Araçatuba e São José do Rio Preto, onde predominam os solos podzólicos, susceptíveis à erosão. A região de Registro, sujeita à chuvas de alta intensidade também, devido às condições de relevo, está exposta à risco de inundação.

O comportamento espacial dos micronutrientes Fe, Mn, Cu e Zn, na camada superior do solo, em uma área experimental de apenas 1.8 ha, foi avaliado por TABOADA et al., 1995, segundo um plano de amostragem hierárquico ou aninhado, encerrando 53 amostras. Os principais parâmetros de interesse do estudo, conteúdo extraível e índice de mobilidade desses quatro elementos, foram correlacionados com os parâmetros conteúdo de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica e conteúdo de silte, considerados os fatores mais importantes responsáveis pela distribuição observada, dos primeiros dois parâmetros supracitados. Nos quatro casos analisados, ajustou-se visualmente os dados de semivariância para o índice de mobilidade, utilizando-se do software GEO-EAS (ENGLAND e SPARKS, 1991), selecionando-se o modelo esférico como o mais adequado, o qual exibiu um alcance de 50m e valores da relação $C_0 / C_0 + C_1$ (efeito pepita / efeito pepita + patamar) muito similares para Fe, Cu e Zn (entre 32 e 35%) e apenas 10.7% para Mn, mostrando que o modelo de dependência espacial foi mais preciso para o Mn, ao passo que, a maior descontinuidade na origem para os outros três elementos foi indicativa de comportamento

irregular a pequenas distâncias. Os autores usaram a técnica da validação cruzada, para verificar a consistência dos modelos ajustados, apoiados nos seguintes critérios: (I) a média dos erros ser próxima de zero, (II) o erro quadrático médio (EQM) ser menor que a variância dos valores amostrais e (III) a relação entre as variâncias teórica e calculada, estatística denominada erro quadrático médio estandardizado ser próxima de 1.

MOURA et al., 1992, estudaram o grau de dependência de atributos físicos, capacidade de aeração (CAR) e capacidade de água disponível (CAD), amostrados em 30 pontos espaçados de 20m na primeira transecção e 30m na segunda, em três profundidades de 0-20, 20-40 e 40-60cm, localizados na baixada ocidental Maranhense, em termos de suas correlações com atributos, como textura, densidade do solo, teor de carbono e altura topográfica, e ainda, através de procedimentos de análise de regressão "stepwise", para selecionar as variáveis com contribuição mais significativa para o modelo, e do semivariograma, para análise da variabilidade espacial. No que diz respeito ao último tópico, constatou-se que o semivariograma do atributo CAR, expressou nítida dependência espacial, com a semivariância $\gamma(h)$ crescendo com a distância, indicando uma tendência, ou seja, ausência de estacionaridade para a distância amostrada. Por outro lado, o semivariograma do atributo CAD, apresentou efeito pepita nulo, denotando ausência de erros de medida e escala de amostragem correta. Ademais, essa variável se comportou similarmente no espaço, nas profundidades de 20-40 e 40-60cm, revelando uma dependência espacial até a distância de 200m, com isso, possibilitando a escolha de amostras vizinhas, para aplicação da técnica de krigagem.

Enfatizando a importância do conhecimento da variabilidade espacial e da distribuição dos resíduos de agrotóxicos nos solos, em grandes áreas, na predição mais acurada do potencial de poluição de solos e de água, trabalho de MILLETTE et al., 1992, tem como proposta, estudar a natureza da variabilidade espacial de resíduos de agrotóxicos em solos, dos herbicidas atrazina, cyanazine e metolachlor, em uma área experimental de 72ha, situada à leste de Ontário, Canadá, e, relacioná-la à propriedades físicas e químicas de solo. Os semivariogramas para a condutividade hidráulica saturada (K_{sat}) não mostraram quaisquer tendências locais e um efeito pepita grande, no espaço de amostragem de 100m. O modelo melhor ajustado para pH foi o esférico, indicando que o pH teve uma dependência espacial de 379m. Os semivariogramas dos resíduos dos herbicidas foram melhores ajustados com os modelos esférico (atrazina) e linear (cyanazine, metolachlor). O alcance para a atrazina foi 580m e a variância pepita foi 250 ou 54% da semivariância. Os valores krigados elaborados em forma de diagramas tri-dimensionais, foram examinados para determinar-se a distribuição espacial dos dados de solo e de herbicida. Dois cumes distintos de concentração de atrazina mostraram-se visíveis e, uma depressão (área de concentração baixa) foi identificada. Correlações espaciais obtidas dos valores krigados dos dados de solo e dos herbicidas, revelaram que o conteúdo de carbono orgânico alto estava associado à topografia superficial e encontrado em áreas de depressão. Além disso, a topografia superficial teve um efeito fundamental sobre a distribuição espacial da atrazina, cyanazine e metolachlor, mesmo três a quatro anos após a última aplicação desses herbicidas. O conteúdo de carbono orgânico foi inversamente relacionado aos níveis de resíduos de atrazina e cyanazine, sendo que, valores baixos de K_{sat} , corresponderam a níveis de resíduos altos de atrazina e metolachlor e valores baixos de cyanazine, essa última correlação positiva, podendo não ser um bom indicador do efeito da K_{sat} sobre a distribuição espacial da cyanazine.

Para atender seus propósitos, de caracterizar a variabilidade espacial e temporal da atividade de degradação do inseticida carbofuran, em dois sistemas de cultivo, plantio

convencional e plantio direto, na cultura de milho, e de determinar os efeitos posicionais (na-linha versus entre-linha) sobre a atividade de degradação do carbofuran, PARKIN e SHELTON, 1992, utilizaram 15 pares de amostras de solo, tomadas em cada um dos dois campos e em três épocas. Uma amostra de cada par é coletada entre linhas adjacentes de milho e a outra, coletada aproximadamente 35cm afastada da linha. As semivariâncias, nas três datas de amostragem, associadas aos parâmetros considerados, quais sejam, a taxa máxima de hidrólise do carbofuran, que é a taxa calculada no ponto de inflexão de cada curva, chamada cinética de degradação e, a meia-vida do produto, foram de 4 a 50 vezes mais elevadas no campo de plantio direto, para o atributo taxa máxima e, de 3 a 4 vezes para a meia-vida, em plantio direto também. De acordo com os autores, as semivariâncias mais baixas observadas no plantio convencional são provavelmente, um resultado direto das atividades de preparo do solo, que serviram para homogeneizar os organismos degradantes do inseticida.

RIBEIRO JÚNIOR, 1995, faz uma avaliação crítica dos principais conceitos, pressupostos e recursos da geoestatística, enfatizando a importância da análise descritiva, no processo de análise dos dados, em virtude da relevância assumida pela decisão de estacionaridade do fenômeno. Ilustra o uso das técnicas, a partir de dois conjuntos de dados, referentes à densidade e umidade de solos, coletados sobre uma malha regular de 10x25m e em 25 pontos amostrais de uma transecção, respectivamente. A capacidade do ferramental geoestatístico, de detectar e descrever a variabilidade espacial dos dois atributos de solo, por sua vez, determinada substancialmente pelo plano amostral delineado, mostrou-se eficiente, particularmente, para os dados de densidade de solo. Ressalta ainda o autor, que a suposição de estacionaridade, que é admitida no trabalho e outros aspectos da técnica, recomendam cuidados, em razão das estimativas estarem vinculadas a esse pressuposto. Ademais, a decisão de estacionaridade, deve ser reconhecida, como um passo decisivo da análise, devendo ser assumida, somente após uma extensa análise descritiva, que leve em consideração a posição das amostras.

Caracterizar o comportamento espacial de atributos de solo e da leguminosa crotalária (*Crotalaria juncea* L.), em uma área experimental erodida de 50mx70m, amostrada segundo uma malha regular de 5mx5m, e relacioná-los através do uso de métodos da estatística clássica e da geoestatística, foram os objetivos principais do trabalho de SALVIANO, 1996. Atributos de fertilidade e de textura nas camadas superficial e subsuperficial, espessura do solo e produtividade e altura da crotalária foram avaliados, exibindo, com exceção do P subsuperficial e do K superficial e subsuperficial, dependência espacial. A técnica de krigagem usada para o mapeamento dos atributos, possibilitou dividir-se a área, em cinco classes de menor variabilidade, tomadas como zonas de manejo, que permitiram o entendimento dos efeitos da erosão sobre a produtividade da leguminosa. A necessidade de calagem ficou evidenciada, a partir da constatação de estreitas relações entre a produção de matéria seca da crotalária e os parâmetros derivados do H + Al. Outrossim, a espessura do solo, quando menor que 20cm, afetou fortemente a produtividade da crotalária, o contrário se dando, quando superior a 60cm.

O desenvolvimento de um módulo de procedimentos geoestatísticos, no espaço bi-dimensional, 2D, como um componente do sistema SPRING (Sistema de Processamento de Informações Geo-Referenciadas), tomando-se como fonte de referência no estabelecimento dos algoritmos, a biblioteca geoestatística GSLIB (Geostatistical Software Library - DEUTSCH e JOURNAL, 1992), foi a proposta principal de trabalho de CAMARGO, 1997. A base conceitual do módulo está alicerçada em técnicas de krigagem, e consta de um conjunto de ferramentas

modulares integradas ao sistema, com o propósito de potencializar os procedimentos de interpolação, visto que, muitos dos métodos tradicionais de interpolação, usados em SIGs (Sistemas de Informação Geográfica) apresentam limitações na representação da variabilidade espacial. Um estudo de caso, para teste do sistema, foi baseado em uma amostra de 85 observações geo-referenciadas de teor de argila, coletadas na fazenda Canchim (EMBRAPA), localizada no município de São Carlos, SP, e, os mapas compostos dos resultados da krigagem foram considerados expressivos, quando comparados aos mapas geológico e de classes de solo da região.

2.5 *Modelos de Simulação de Agrotóxicos*

O desenvolvimento de modelos de simulação, para prever o comportamento de agrotóxico no ambiente, é provavelmente a maneira mais eficiente em termos de custo /benefício e de utilização dos principais processos de natureza física, química e biológica, envolvidos no sistema solo / água / planta. Orientação no sentido de especificar que agrotóxicos podem ser usados, para uma combinação particular de solo, cultura e clima, e de estimar que taxa e qual o momento mais conveniente de aplicação do agrotóxico, de modo a maximizar a proteção à cultura e minimizar os impactos ambientais adversos, são alguns benefícios resultantes do uso de modelos de simulação. Similarmente, os agrotóxicos que não deveriam ser introduzidos, em razão de seu alto potencial de contaminação, de um ou mais compartimentos do ambiente, podem ser identificados a priori, através desses modelos. No Brasil, em virtude, possivelmente, da enorme quantidade de parâmetros requerida, da inexistência de bancos de dados de solo, do interesse incipiente de pesquisadores por modelagem matemática e das limitações de ordem instrumental e operacional, na coleta de dados de campo e de análise laboratorial, muito pouco tem sido feito, para o desenvolvimento de modelos que atendam nossas especificidades de solo, de clima, de topografia, de culturas e de condições de aplicação do agrotóxico.

De uma maneira geral, o comportamento do agrotóxico no solo, é condicionado por determinados processos, que são em maior ou menor grau, dependentes do tipo de solo, da molécula do agrotóxico, das condições climáticas, etc. Tais processos são resumidamente descritos a seguir, e suas interrelações representadas esquematicamente na figura 2.4, dentro de um contexto de modelo:

- Degradação química : processo que resulta da participação de um agrotóxico nas reações químicas comuns, como por exemplo, hidrólise, que podem ocorrer na fase aquosa;
- Degradação microbiológica : processo que resulta da degradação de um agrotóxico por microrganismos do solo, que usam o agrotóxico como um substrato para seu crescimento e subsistência;
- Sorção : processo que resulta na adsorção/ dessorção do agrotóxico, pelos constituintes minerais e orgânicos da matriz sólida do solo, que conduz à mobilidade reduzida do agrotóxico;
- Absorção : processo que resulta na absorção do agrotóxico pelas raízes das plantas;
- Volatilização : processo que resulta na perda do agrotóxico por sua evaporação, com ou sem água, do solo;

-
- Os efeitos diluentes dos processos de fluxo de água, que atuam para dispersar e distribuir o agrotóxico, durante sua passagem através da zona não saturada, em direção à água subterrânea. (WAGENET e RAO, 1990).

Alguns processos e fatores, que não tem sido incluídos nas versões correntes de modelos de destino de agrotóxico, mas que também influenciam o comportamento de agrotóxicos no solo, são:

- Fotodecomposição, que usualmente é tratada englobadamente, junto com outros processos de degradação;
- Fluxo preferencial ao longo de macroporos, que pode ter um impacto significativo, sobre o movimento rápido de pequenas quantidades de agrotóxicos, para profundidades maiores do que as previamente esperadas;
- A influência das formulações de agrotóxicos e dos orgânicos dissolvidos, sobre a sorção (adsorção / dessorção e absorção) e a degradação (WAGENET e RAO, 1990).

Outros fatores ou processos tratados inadequadamente nos modelos presentes são, os efeitos sinérgico / antagônico de uma mistura de agrotóxicos, sobre a sorção e a degradação de cada componente, e os efeitos da salinidade do solo e das práticas de cultivo, sobre as propriedades hidráulicas do solo, as quais, por sua vez, impactam as taxas de fluxo de água e de lixiviação do agrotóxico. Quanto mais é aprimorado o conhecimento sobre esses fatores, o suficiente para desenvolver-se relações quantitativas, elas deverão ser adaptadas nas versões futuras dos modelos existentes de destino de agrotóxico (WAGENET e RAO, 1990).

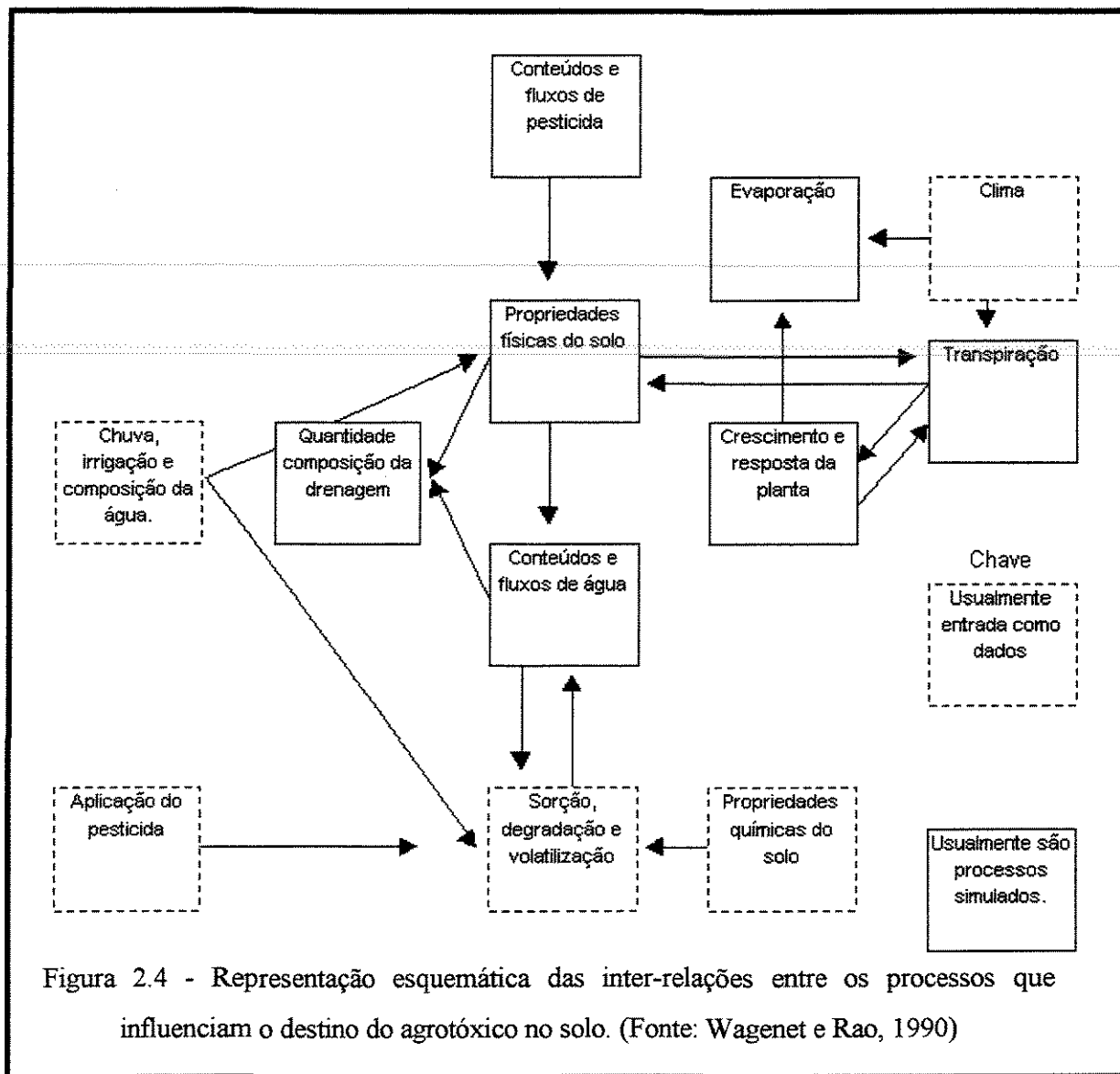


Figura 2.4 - Representação esquemática das inter-relações entre os processos que influenciam o destino do agrotóxico no solo. (Fonte: Wagenet e Rao, 1990)

É importante salientar, que o desenvolvimento adequado, a validação e o uso responsável de uma abordagem de modelagem, deve ser baseado no entendimento pleno, abrangente, dos processos naturais dinâmicos e interdependentes, e numa definição clara da proposta, para a qual o modelo será usado. Nesse sentido, a escolha do modelo de simulação da água e do herbicida tebuthiuron no solo, o CMLS, foi a mais apropriada, pois, trata-se de um modelo, que usa representações determinísticas simplificadas dos processos fundamentais de transporte, mas, que resultam em um modelo computacionalmente eficiente e que pode ser usado sem uma quantidade substancial de dados de entrada. Ademais, limitações de cunho financeiro, de pessoal especializado na condução de ensaio de campo, para validação do modelo, de laboratórios especializados e com disponibilidade para análise de um grande número de amostras, são alguns dos diversos fatores restritivos à escolha de um modelo mais abrangente, em termos de parâmetros. O modelo CMLS, apesar de classificado por ADDISCOTT e WAGENET, 1985, na categoria de modelo instrucional, tem sido utilizado, como uma ferramenta aproveitável no manejo de agrotóxico. O

modelo MOUSE, desenvolvido por STEENHUIS et al., 1987, é outro exemplo de modelo simplificado, classificado como instrucional, que fornece orientação qualitativa no manejo de agrotóxico, simulando apenas os compostos simples, não levando em consideração os produtos de degradação, ou seja, os metabólitos dos agrotóxicos usados e considerando as raízes como estando uniformemente distribuídas. Além disso, o modelo calcula a condutividade hidráulica não saturada, empregando uma função exponencial (WAGENET e HUTSON, 1986; SMITH et al., 1991; GIULIANO, 1995; PESSOA et al., 1997).

As duas categorias de modelo, que completam a classificação das abordagens usadas para prever a lixiviação de soluto no solo, são os modelos de pesquisa (research models) e os modelos de seleção (screening models). Os modelos de pesquisa, basicamente, são identificados como aqueles com pretensão de produzir estimativas quantitativas de fluxo de água e do comportamento do agrotóxico, mas com demanda substancial de dados, com referência ao sistema a ser simulado. Por sua vez, os modelos de seleção, são identificados como aqueles que apresentam uma solução analítica para a equação de convecção-dispersão, com a finalidade de avaliar e comparar o comportamento de agrotóxico, sob condições confinadas e limitadas, mas com demanda de dados proporcionalmente menor, que o modelo de pesquisa. Esse tipo de modelo não é planejado para estudos de destino ambiental, mas na realidade, categoriza os agrotóxicos em classes gerais de comportamento (WAGENET e RAO, 1990).

O modelo LEACHM (Leaching Estimation and Chemistry Model), desenvolvido por WAGENET e HUTSON, 1989, provavelmente, é o modelo de pesquisa mais utilizado e completo, entre os inúmeros existentes. Nas palavras de PENNEL et al., 1990, o "LEACHM-P (Pesticide) é o mais complexo dos cinco modelos considerados (LEACHM-P, PRZM, GREAMS, MOUSE e CMLS) e foi o mais difícil de ser executado, em virtude do mesmo requerer um número considerável de dados de entrada", e complementa afirmando que o "LEACHM-P, que utiliza a solução dada pela equação de Richard e pela equação de convecção-dispersão de transporte de soluto, é recomendado para pesquisadores que desejam uma simulação, com todos os componentes do agrotóxico contemplados".

O modelo de seleção de agrotóxico BAM ("Behavior Assessment Model"), desenvolvido por JURY et al., 1983, é um modelo determinístico elaborado para a previsão da vulnerabilidade do solo à lixiviação de agrotóxicos, para a água subterrânea. É baseado na suposição de fluxo de água em estado de equilíbrio e no fato da dispersão ser considerada desprezível. Tal suposição, evita que os modelos de seleção sejam usados para estimar destino ambiental, sob condições de fluxo de água transiente, isto é, fluxo que varia no tempo e no espaço. Como enfatizado, os modelos de seleção são bastante convenientes, para agrupar agrotóxicos em classes gerais de comportamento, numa triagem inicial de muitos agrotóxicos, e, para avaliar os riscos relativos de contaminação potencial da água subterrânea pelos agrotóxicos (WAGENET e RAO, 1990; PESSOA et al., 1997).

Um outro exemplo de modelo de seleção bastante usado é o PESTAN ("Pesticide Analytical Solution"), elaborado por ENFIELD et al., 1982, com base na equação de fluxo de água no estado de equilíbrio, assumindo fluxo de água em apenas uma direção, num perfil de solo uniforme. Três versões do modelo foram apresentadas, baseadas nas seguintes simplificações:

- Isoterma de sorção linear, em equilíbrio reversível; cinética de primeira ordem para degradação; transporte de soluto convectivo; dispersão hidrodinâmica desprezada.
- Isoterma de sorção linear, em equilíbrio reversível; degradação desprezada; transporte de soluto convectivo-dispersivo.

-
- Isoterma de sorção não linear (Freundlich), em equilíbrio reversível; cinética de primeira ordem para degradação; transporte de soluto convectivo; dispersão hidrodinâmica (WAGENET e RAO, 1990). Os autores usaram soluções analíticas para as versões 1 e 2 do modelo e uma solução numérica para a versão 3, sendo que, nenhuma dessas versões, levou em conta o transporte na fase gasosa.

Muito mais poderia ser descrito, sobre aspectos teóricos envolvidos na construção de um modelo de simulação, de movimento de agrotóxico no solo. Entretanto, parece-nos mais elucidativo, apresentar um quadro comparativo referente à demanda de parâmetros, das quatro categorias de modelo citadas no texto, para reforçar as diferenças existentes entre eles, e relacionar os principais trabalhos, em que o modelo CMLS, foi objeto de estudo. Informações específicas e detalhadas sobre os modelos aqui citados e outros tantos mencionados na literatura, podem ser encontradas em ADDISCOTT e WAGENET, 1985; WAGENET e RAO, 1990; GIULIANO, 1995 e PESSOA et al., 1997.

Na tabela 2.1, que se segue, são relacionados os principais parâmetros requeridos, pelos quatro tipos de modelo de simulação de agrotóxico.

Tabela 2.1. Principais parâmetros descritores, requeridos pelos quatro tipos de modelo de simulação de movimento de agrotóxico, LEACHM, BAM, PRZM e CMLS.

Parâmetro	Tipo de modelo			
	Pesquisa LEACHM	Seleção BAM	Manejo PRZM	Instrucional CMLS
Agrotóxico				
Sorção				
Coeficiente de sorção normalizado (K_{oc})	+†	+	+	+
Coeficiente de distribuição (K_d)	-	-	-	-
Volatilização				
Constante de Henry (K_H)	-	+	-	-
Densidade de vapor saturado				
Solubilidade aquosa	+	-	-	-
Coeficiente de difusão na fase gasosa	+	+	-	-
Degradação				
Meia-vida ($t_{0.5}$)	+	+	+	+
Meia-vida de hidrólise	*	-	-	-
Meia-vida de oxidação	*	-	-	-
Metabólitos	*	-	-	-
Degradação dependente de temperatura	*	-	-	-
Taxa de decaimento foliar	-	-	+	-
Solo				
Coeficiente de difusão aparente	+	+	+	-
Conteúdo de água saturada (θ_S)	+	-	+	-
Conteúdo de água na cap. de campo (θ_{CC})	-	-	+	+
Conteúdo de água no pto. de murcha (θ_{pm})	-	-	+	+
Propriedades hidráulicas ($K-\psi-\theta$)	+	-	-	-
Flexibilidade do limite inferior	+	-	+	-
Densidade global (ρ)	+	+	+	+
Conteúdo de C orgânico	+	+	+	+
PH	-	-	-	-
Capacidade de troca catiônica (CTC)	-	-	-	-
Camada	+	-	+	+
Número curva SCS	-	-	+	+
Parâmetros de fluxo de calor	*	-	-	-
Cultura				
Distribuição da densidade de raiz	+	-	+	-
Profundidade de máximo enraizamento	+	-	+	+
Relação de absorção do agrotóxico	*	-	*	-
Climatológico				
Precipitação diária ou quantidades de irrigação	+	-	+	+
Precipitação ou taxas de irrigação	+	-	-	-
Evaporação pan diária	+	-	+	-
Temperatura max. /min. Diária	*	-	-	-
Evapotranspiração efetiva diária	-	-	-	+
Fusão da neve	-	-	+	-
Horas de luz solar	-	-	+	-
Manejo				
Agrotóxico				
Data de aplicação	+	-	+	+
Taxa de aplicação	+	+	+	-
Profundidade de incorporação	+	+	+	+
Aplicações múltiplas	+	-	+	-
Cultura (sistema de produção)	*	-	*	-
Efeitos do cultivo do solo	*	-	*	-

† Um sinal + indica que o parâmetro é requerido e um sinal - indica que o parâmetro não é requerido. Um * indica que o parâmetro pode ser considerado, mas usualmente não é devido a dados insuficientes.

Fonte: (Wagenet e Rao, 1990).

2.5.1 *Revisão Sobre o Uso do Modelo CMLS*

2.5.1.1 *Introdução*

O modelo CMLS foi escrito para servir como uma ferramenta de manejo e apoio para tomada de decisão na aplicação de produtos químicos/orgânicos aos solos. O modelo estima a posição da concentração pico de agrotóxicos, quando eles se movem através de um solo, em resposta ao movimento descendente da água. Estima também, a quantidade relativa de cada agrotóxico que ainda permanece no solo em qualquer tempo.

O software é baseado em um modelo descrito por NOFZIGER e HORNSBY, 1986, que é uma expansão de um modelo mais simples, chamado CMIS, de NOFZIGER e HORNSBY, 1985, para o movimento de químico/orgânico em um solo uniforme. O CMLS contempla aspectos mais abrangentes, entre os quais, destacam-se:

- Pode tratar com solos de até vinte (20) camadas ou horizontes (as propriedades dos solos não precisam ser assumidas uniformes através de todas as profundidades);
- Possibilita ao usuário entrar com os coeficientes de partição, para cada camada do solo;
- Possibilita ao usuário especificar a meia-vida de degradação do agrotóxico de interesse para cada camada do solo, ao invés de se usar um único valor para todas as unidades;
- Possibilita ao usuário simular o movimento do agrotóxico para até quinze (15) anos;
- Inclui apresentação gráfica para quantidade relativa de agrotóxico, que permanece no solo, como uma função do tempo, assim como, apresentação tabular do tempo requerido para os agrotóxicos selecionados, moverem-se às profundidades especificadas pelo usuário, no perfil do solo;
- A parte relativa do manejo de dados do programa, foi amplamente intensificada.

2.5.1.2 *Revisão de Literatura do Modelo CMLS*

O modelo construído para estudar o movimento de agrotóxicos em camadas de solo, chamado CMLS (Chemical Movement in Layered Soils), (NOFZIGER e HORNSBY, 1986), juntamente com o modelo gerador de clima, denominado WGEN (Weather Generator), foram modificados e combinados com dois conjuntos de dados de solo e de clima, por WILSON et al., 1996, com o objetivo de avaliar o impacto sobre o modelo CMLS, da inserção de dados de mapa de resolução. Os dados de entrada de solo e de clima requeridos pelos modelos CMLS e WGEN, foram obtidos de quatro bases de dados, de natureza regional e estadual. Valores diários de precipitação e de evapotranspiração, referentes a um período de quinze anos, foram gerados e combinados com dados de solo e de agrotóxico no CMLS, para estimar a profundidade do movimento do agrotóxico picloram no final do período de crescimento, para toda combinação única de solo e de clima, em uma área de 320km², localizada em Montana, USA. Os autores concluem que: (I) as profundidades médias do movimento do picloram preditas para a área de interesse, com informação de solo da base regional (SSURGO) e informação de clima da base MAPS (escala não detalhada) e os dois modelos rodados usando os dados de clima em uma escala detalhada, foram significativamente diferentes dos valores preditos, com os solos do banco de

dados estadual (STATSGO) e os dados de clima da base MAPS; (II) diversas áreas (pequenas) foram identificadas pelo CMLS, onde o centro médio da frente do agrotóxico, era provável lixiviar além da zona de raiz, quando foi usada a informação regional de solos. Esse fato pode auxiliar na identificação de áreas, onde aplicações possíveis de substâncias químicas são prováveis de contaminar águas subterrâneas.

A lixiviação dos herbicidas atrazina e hexazinone foi medida em amostras tomadas de água de drenagem, de duas plantações situadas em Brumersvold e Koge, na Dinamarca, onde *Abies nordmanniana* de 7 a 10 anos de idade, foi cultivada em solos argilosos. A atrazina sendo aplicada na dose de 3.6kg de ingrediente ativo por hectare em abril de 1994 e abril de 1992, aos respectivos plantios, e o hexazinone aplicado na dose de 2kg i. a. /ha, na primavera de 1985. As amostras de água foram tomadas durante o período de abril de 1988 até março de 1990, quando os solos estavam saturados e os conteúdos de herbicida e de metabólitos de cada amostra, foram medidos usando-se cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS). A lixiviação da atrazina foi quase a mesma em ambas plantações, mostrando concentrações mais altas no início do segundo ano de amostragem, ao passo que, a lixiviação do hexazinone das plantações mostrou concentrações flutuantes. O modelo CMLS foi selecionado para verificar se os modelos de simulação existentes, seriam eficientes em simular as concentrações observadas. Uma expansão foi acrescentada ao modelo CMLS, a fim de simular a dispersão dos agrotóxicos no solo. Os resultados da simulação do CMLS com dispersão, foram encontrados estar em melhor concordância com as concentrações observadas.

O modelo de transporte de agrotóxico no solo CMLS, juntamente com um modelo de simulação de clima chamado WGEN (Weather Generator), foram utilizados por HAAN et al. 1994, com a finalidade de pesquisar o impacto de sequências possíveis e igualmente prováveis de eventos climáticos, sobre o tempo de viagem e a quantidade relativa de agrotóxico (aldicarb, atrazina, fenamifos, dianizon), que penetra determinadas profundidades, no perfil do solo, ambos, saídas geradas pelo programa CMLS. Foram consideradas ainda, diversas combinações de posições geográficas e propriedades químicas do solo. Variabilidade acentuada resultou no tempo de viagem de uma seqüência para outra, expressa na forma de distribuição de probabilidade. Discutiu-se as implicações dessa variabilidade em termos dos programas de monitoramento, da interpretação dos estudos de modelo e da regulamentação, com respeito aos químicos usados na agricultura. A hipótese básica de trabalho, referente ao fato que seqüências climáticas diferentes, resultariam em taxas de movimento do químico diferentes e com considerável variabilidade, confirmou-se.

A capacidade do modelo CMLS de predizer resultados experimentais obtidos em lisímetros, com dois agrotóxicos e cinco tipos de solo, foi avaliada por NOFZIGER et al., 1994. A lixiviação resultou subestimada, quando nenhuma tentativa para simular o fluxo preferencial foi empreendida. A incerteza na saída, devido aos parâmetros climáticos desconhecidos em determinado local, mostrou ordem de grandeza acima de dez. O processo de tomada de decisão é ilustrado, incorporando-se a incerteza.

Um sistema de manejo e de avaliação de comportamento de agrotóxico aplicado na agricultura, denominado AGCHEMS, foi desenvolvido por HAAN et al. 1993, para estudar o impacto de diversos cenários de manejo de agrotóxicos, sobre o movimento desses produtos em direção a água subterrânea. O AGCHEMS foi desenvolvido integrando-se um modelo de transporte de agrotóxico (CMLS), um modelo de simulação de clima (WGEN) e um sistema de informação geográfica (GIS). Esse modelo pode avaliar o efeito da taxa e do tempo de aplicação

do agrotóxico, do produto químico específico usado e de outras práticas de manejo, tais como, a quantidade e o tempo de duração da água de irrigação. Tais fatores afetam o tempo e a quantidade do produto que alcançará determinadas profundidades, no perfil do solo. O GIS possibilita que informação de solo específica do local seja usada no modelo, e também pode ser utilizado para preparar mapas, mostrando a vulnerabilidade de áreas ao ultrapassar padrões selecionados de movimento de agrotóxico. A incerteza nos valores exatos das propriedades química e de solo, e a variabilidade nas sequências climáticas, também puderam ser avaliadas, e mapas gerados, mostrando a probabilidade de exceder distintas quantidades de agrotóxicos, que atravessam profundidades pré-selecionadas, no perfil do solo. Os resultados obtidos usando-se sequências de clima, possíveis e igualmente prováveis, mostram variabilidade considerável no movimento do agrotóxico, devido exclusivamente ao clima. As implicações dessa variabilidade nos programas de monitoramento, na interpretação dos estudos de modelo e na regulamentação sobre o uso de agrotóxicos agrícolas, são também discutidos.

A probabilidade de exceder (POE) o nível de salubridade preconizado pela USEPA (United States Environmental Protection Agency), para determinados agrotóxicos em água subterrânea, sob pomares cítricos localizados à sudoeste da Flórida, foi estimada, por FOUSSEREAU et al., 1993, fazendo uso de: (I) método de reamostragem, chamado “bootstrap”, para avaliar a incerteza da saída do modelo, devido à variabilidade do solo; (II) gerador climático para fornecer dados de precipitação diária; (III) evapotranspiração diária, obtida através do método de Blaney-Criddle (FAO); (IV) programa escrito para computar valores de POE. O método “bootstrap” permitiu a avaliação da incerteza das entradas de solos, por meio da geração de pseudos-perfis de solos, de dados de caracterização de pedons. Esses pseudos-perfis foram usados em simulações de Monte Carlo, que estimaram a variância dos parâmetros de solo, escolhidos dentro das unidades taxonômicas de solo. Unidades de mapa de nome único foram representadas por três ou mais conjuntos de dados reais, de caracterização de pedons para o solo nomeado e/ou para os solos aproximadamente similares. No caso de uma unidade de mapa de múltiplos nomes, três ou mais pedons dos solos nomeados e/ou dos solos similares, foram usados para gerar pseudos-perfis, para cada dos solos nomeados, na unidade de mapa. As entradas foram acopladas então, ao modelo de destino de agrotóxico CMLS, para produzir curvas de probabilidade cumulativa, mostrando a fração de lixiviação do agrotóxico aplicado, abaixo de 1m de profundidade. Essa curva foi utilizada para determinar a POE, para diversas delineações de solo, nos pomares localizados na microbacia. Múltiplos POEs foram gerados para unidades de mapa de múltiplos nomes, onde a regra estipulada era escolher os maiores (maior) valores de POE, como uma estimativa do risco ambiental, para cada tal unidade de mapa. Os autores concluem que, incertezas nas formulações do modelo, nos parâmetros de destino de agrotóxico e na toxicidade, acarretam em avaliações complicadas desse tema de pesquisa.

EHTESHAMI et al., 1991, desenvolvem uma metodologia para identificar combinações de condições locais e de agrotóxicos perigosos, que podem provocar contaminação da água subterrânea. Essa metodologia engloba o modelo uni-dimensional de transporte de agrotóxico, CMLS, e atribui um risco ao modelo de seleção hidrogeológico denominado DRASTIC. Ambos os métodos são considerados pelos autores, práticos e eficientes para identificar onde combinações particulares de agrotóxicos, de práticas de manejo de água, de solo e de geologia, resultam em maior risco potencial de contaminação da água subterrânea.

No Brasil, o uso de modelos de simulação para prever o destino de agrotóxico (s) nos compartimentos solo e água, tem sido inexpressivo, certamente por um sem número de motivos,

alguns dos quais já anteriormente relatados. Um dos poucos trabalhos realizado no país, quiçá o único, é o de GIULIANO, 1995, que utilizou o modelo determinístico LEACHM-P (Leaching Estimation and Chemistry Model-Pesticide), para simular o movimento do herbicida atrazina, em solos de três regiões do estado de São Paulo, Pindorama, Monte Alegre do Sul e Ribeirão Preto. O modelo foi calibrado para as nossas condições edafo-ambientais, adaptando-se parâmetros, visto que o mesmo foi desenvolvido para condições distintas das encontradas aqui. Os resultados da comparação, entre os dados das simulações com o modelo LEACHM-P e os dados experimentais levantados por lisímetros, permitiram ajustar, adequadamente, as curvas de retenção e de potencial matricial, em função da profundidade, para os solos de Pindorama e Monte Alegre. Além disso, o modelo permitiu ajustar, para esses mesmos solos, os valores de concentração da atrazina, em função do tempo e da profundidade, obtidos experimentalmente. Para o solo de Ribeirão Preto, o ajuste não apresentou bons resultados.

3.1 *Aspectos Gerais da Área de Estudo*

A área objeto de estudo localiza-se na microbacia do córrego Espraiado, situada na divisa dos municípios de Ribeirão Preto, Cravinhos e Serrana, num total aproximado de 4.140ha. Situa-se entre as coordenadas 21°05' e 21°20' de latitude sul e 47°40' e 47°50' de longitude W. Gr. A altitude média é de 600m e o relevo dominante é do tipo suave ondulado. O solo constituído predominantemente por latossolo vermelho-escuro próximo às encostas e Areia Quartzosa nas baixadas e porção jusante da microbacia. A vegetação original era constituída por mata tropical a subtropical subcaducifolia. A geologia da microbacia do Espraiado é composta por 2 litotipos distintos: rochas basálticas da Formação Serra Geral na parte média e superior (montante) e arenitos da Formação Botucatu, a jusante, até a foz. Do ponto de vista hidrológico, destaca-se a climatologia e a hidrogeologia regional. Conforme a primeira, o clima do município de Ribeirão Preto é do tipo tropical de inverno seco de savana (AW) segundo Köppen. A temperatura média anual oscila entre 21 e 22°C e a precipitação anual varia entre 1300 e 1500mm/ano. A evapotranspiração potencial obtida pelo método Thorntwaite atinge 1000mm/ano. No caso da hidrogeologia regional, destaca-se o aquífero Botucatu, com área de 16000km². A recarga do aquífero ocorre apenas nas áreas de afloramento das formações Botucatu e Pirambóia. (DAEE, 1973; GOMES, 1995)

3.2 *Material*

Visando atender as demandas do modelo de transporte de soluto e de água, CMLS (Chemical Movement in Layered Soils), que possibilita desenhar um panorama do nível de contaminação dos compartimentos solo e lençol freático, por agrotóxicos, uma grade espaçada de 200m e com 111 pontos foi definida como o espaço de amostragem. Esse conjunto de pontos ocupando uma área aproximada de 380 ha, foi demarcado na fazenda Santa Maria, localizada entre os municípios de Ribeirão Preto e Serrana-SP, onde se pratica uma agricultura intensiva no uso de insumos, principalmente fertilizantes e herbicidas, contando ainda, com um equipamento de irrigação tipo pivot central, de 1000m de comprimento.

As figuras 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4, ilustram a configuração da grade amostral, os tipos de solo presentes, o comportamento de algumas propriedades relevantes, tais como, o potencial de escoamento e infiltração da água e a classificação quanto a condutividade hidráulica e declividade dos solos, no interior da microbacia do córrego Espraiado, respectivamente. A grade amostral foi delimitada sobre a região de alto potencial de infiltração e baixo potencial de escoamento.

A escolha dessa área foi motivada não apenas pelas especificidades acima descritas, mas também por apresentar em seu interior, solos com características bem distintas em termos de textura e estrutura, e pela presença significativa de Areia Quartzosa, mais susceptível à lixiviação de substâncias químicas.

A coleta de amostras deformadas e não deformadas, e o levantamento de informações complementares importantes do solo, podem ser resumidas, como segue:

a- Amostras deformadas, mediante tradagens, em seis profundidades consideradas, isto é, 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 e 100-120cm, para as análises de granulometria, pH em água e KCl, carbono orgânico e nitrogênio.

b- Amostras deformadas e não deformadas, coletadas em trincheiras de 1,20m de profundidade com as seguintes finalidades:

b.1- Coleta de amostras em anéis de 10cm de raio e de comprimento, tomadas de 20 em 20cm, com duas repetições, para determinação de densidade global.

b.2- Coleta de amostras em tubos de PVC com 10cm de diâmetro e 20cm de comprimento, tomadas de 20 em 20cm, para determinação da condutividade hidráulica saturada.

b.3- Coleta de amostras nas profundidades 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 e 100-120cm, para análise química completa, sendo ataque sulfúrico realizado apenas nas profundidades de 60-80 e 100-120cm.

b.4- Amostras deformadas foram posteriormente extraídas dos tubos de PVC, em todas as profundidades consideradas, para determinação das curvas de retenção de umidade (capacidade de campo e ponto de murchamento).

b.5- Amostras não deformadas foram coletadas, para os quatro tipos de solo, nas seis profundidades, para determinação da curva de retenção desses solos.

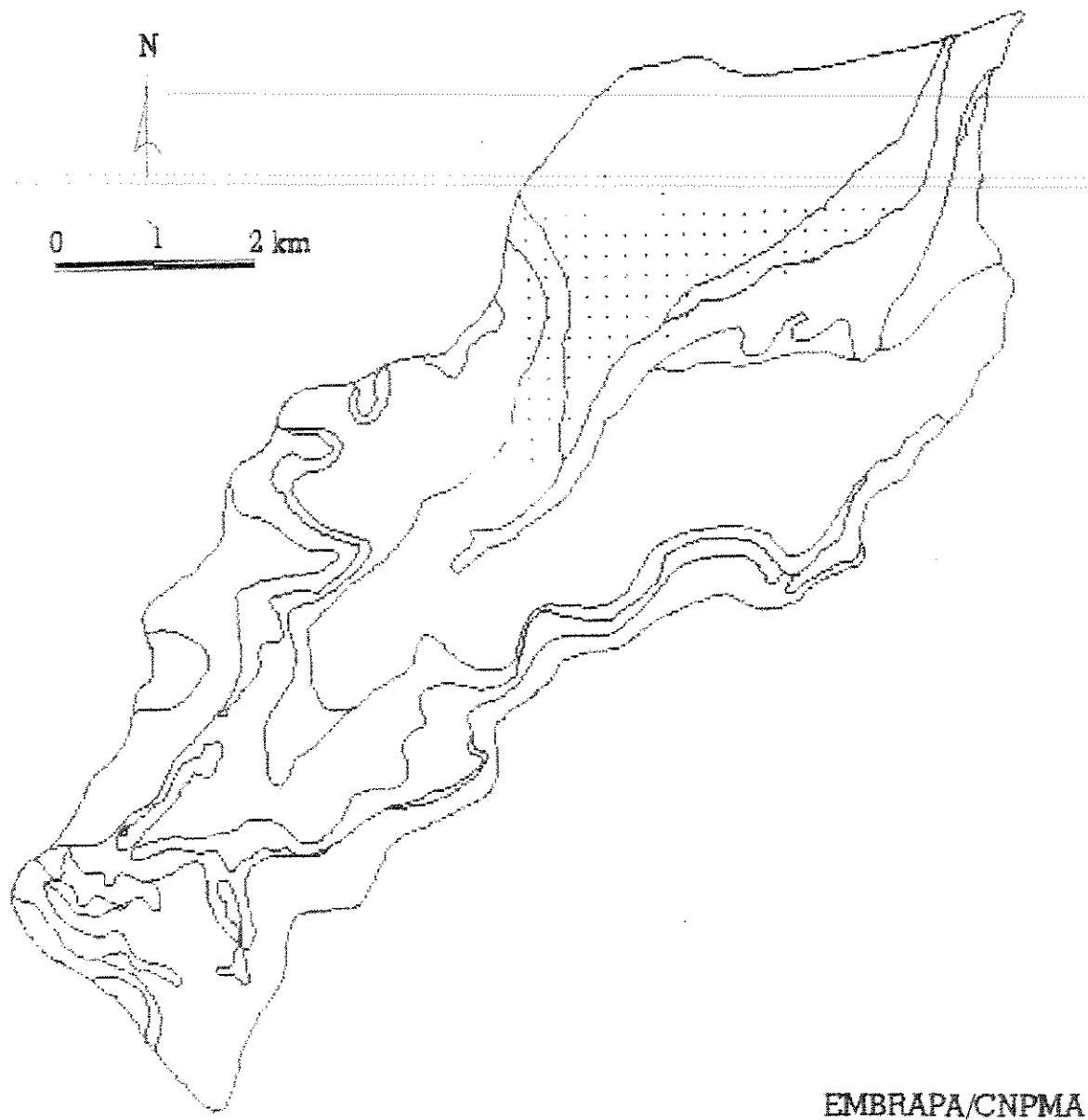


Figura 3.1 Distribuição dos 111 pontos da grade de amostragem localizada na microbacia do córrego do Espraiado, Ribeirão Preto, SP.

Microbacia do Córrego Espraiado

Ribeirão Preto - SP

-Mapa de solos-

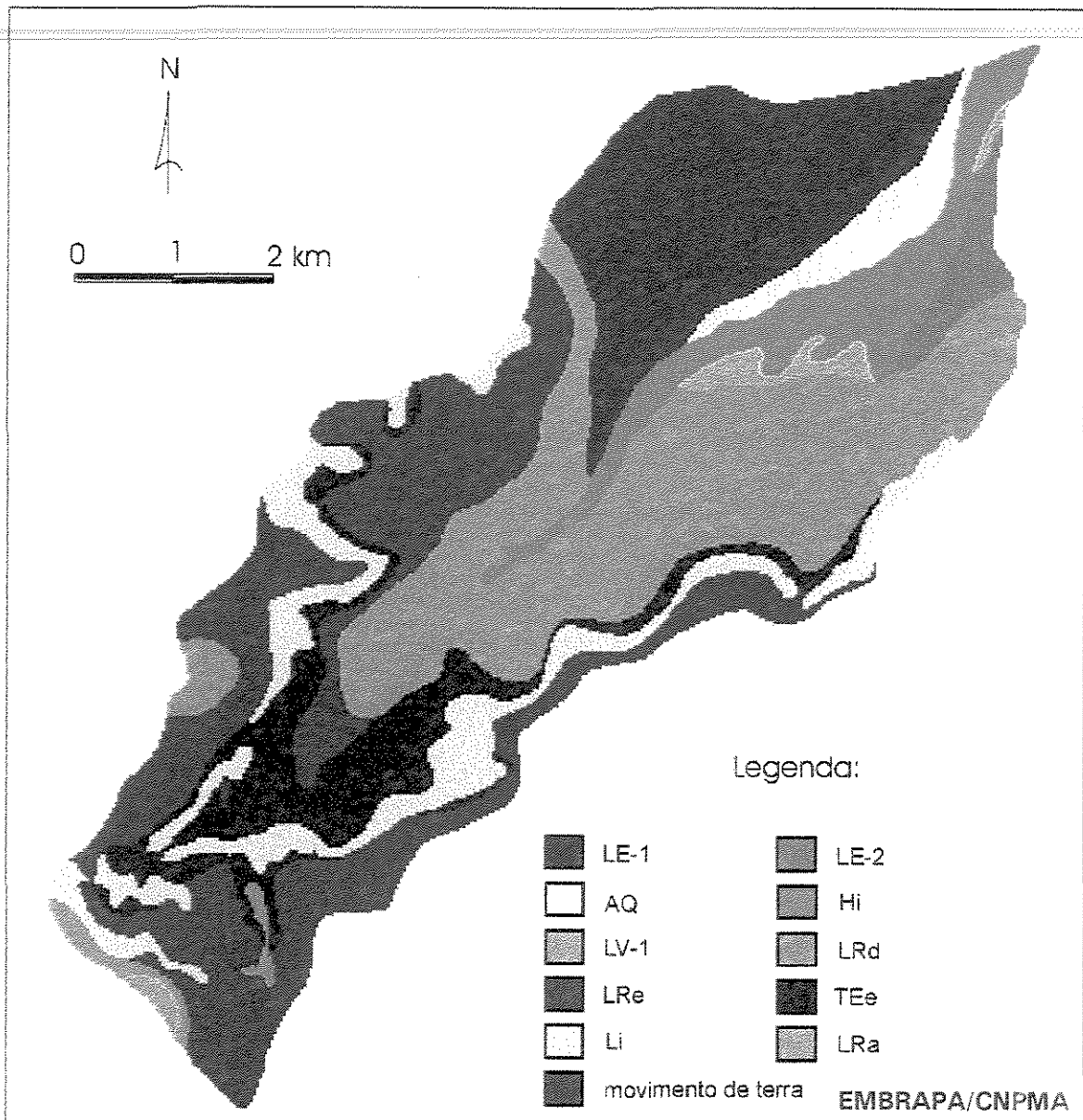


Figura 3.2 Mapa de solos da microbacia do córrego do Espraiado, Ribeirão Preto, SP.

Microbacia do Córrego Espraiado
Ribeirão Preto – SP.

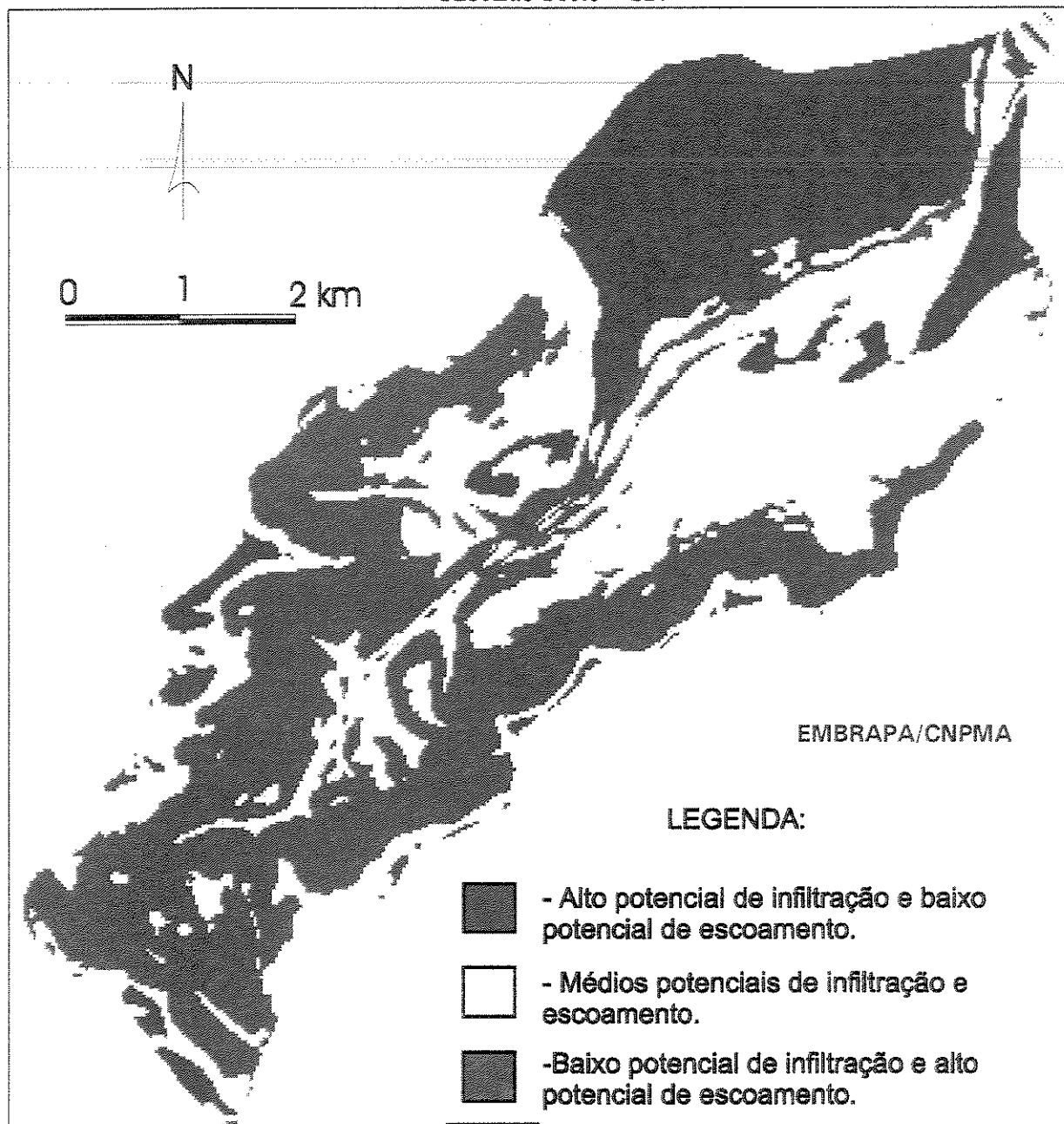


Figura 3.3. Potencial de escoamento e infiltração de água, da microbacia do córrego do Espraiado, Ribeirão Preto, SP.

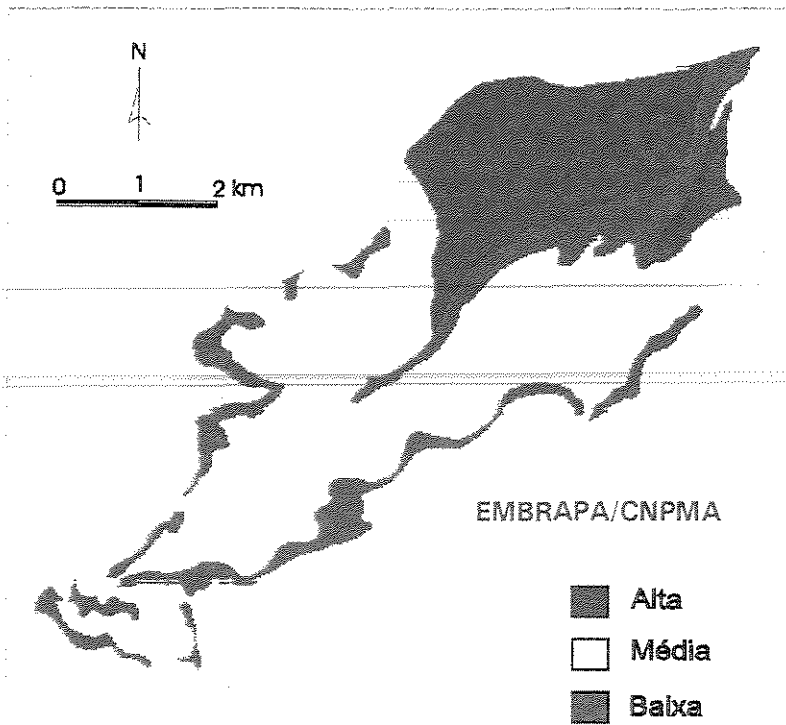


Figura 3.4. A – Classificação quanto à condutividade hidráulica dos solos, da microbacia do córrego do Espraiado, Ribeirão Preto, SP.

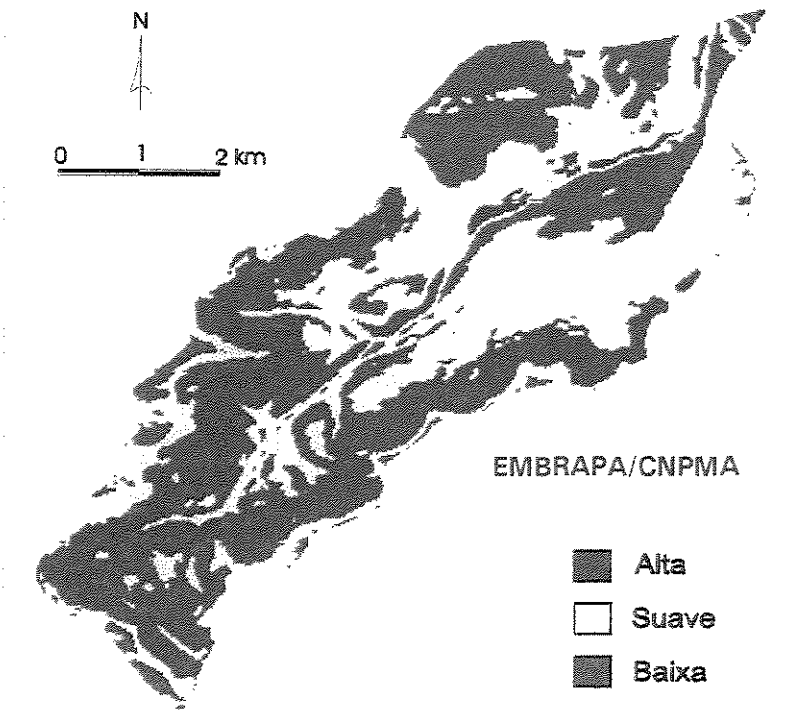


Figura 3.4. B – Classificação quanto à declividade do terreno, da microbacia do córrego do Espraiado, Ribeirão Preto, SP.

Como os herbicidas respondem pelo maior consumo, entre os agrotóxicos utilizados em cana-de-açúcar, uma cultura marcante na em grande parte do estado de São Paulo, o tebuthiuron, um herbicida de uso expressivo nessa cultura e na região de estudo, conforme levantamento realizado pelo Instituto de Economia Agrícola, em 1994, foi o agrotóxico selecionado, para avaliação de sua persistência e movimento através do solo e do lençol freático.

Para se conhecer os riscos potenciais de contaminação do solo e do lençol freático por agrotóxicos, via modelagem matemática, é fundamental o levantamento de parâmetros físico, químico e climáticos, que alimentam os modelos de simulação, os quais associados às práticas agrícolas, podem contribuir na identificação dos principais mecanismos de controle do movimento de agrotóxico, através do perfil do solo. Os principais parâmetros correspondentes a atributos físicos e químicos do solo e os relacionados a clima, que são requeridos pelo modelo de simulação CMLS, são descritos a seguir:

Parâmetros físicos do solo, para cada camada:

- 1- Profundidade do limite inferior do horizonte (cm);
- 2- Carbono orgânico (%);
- 3- Densidade global (g/cm^3);
- 4- Conteúdo de água no potencial mátrico de -0.01 MPa (capacidade de campo) (%);
- 5- Conteúdo de água no potencial mátrico de -15 MPa (ponto de murchamento) (%);
- 6- Conteúdo de água em saturação (%).

Parâmetros químicos:

- 1- Coeficiente de partição normalizado pelo conteúdo de carbono orgânico ($\mu\text{g/g}$);
- 2- Meia-vida de degradação (dias).

Parâmetros climáticos:

- 1- Precipitação efetiva diária (mm);
- 2- Evapotranspiração diária (mm/dia);
- 3- Temperaturas máxima e mínima ($^{\circ}\text{C}$).

Isotermas de adsorção:

- 1- Modelo linear;
- 2- Modelo de Lambert;
- 3- Modelo de Freundlich;
- 4- Modelo de Langmüir.

Os dados referentes aos parâmetros climáticos, foram cedidos pelo Instituto Agrônomo de Campinas, através da estação meteorológica de Ribeirão Preto, a mais próxima da área experimental. A meia-vida ($t_{1/2}$) do tebuthiuron, que será utilizada no modelo matemático, foi tomada da literatura e baseia-se em trabalho de EATON et al., 1977, no qual, a taxa de degradação foi medida usando-se o tebuthiuron marcado com ^{14}C e uma formulação pó-molhável

80%, em diversos experimentos com cana-de-açúcar, realizados em regiões do estado de São Paulo. A meia-vida do herbicida, em ambos os casos, mostrou ser aproximadamente 12 meses.

Para cada um dos parâmetros referentes aos atributos de solo, foi estudado o nível de dependência espacial, com o objetivo de se conhecer a estrutura de covariância e realizar-se a krigagem, ou seja, ampliar-se o número de pontos do espaço amostral, e a partir desse conjunto ampliado de pontos, utilizar-se o modelo de simulação de transporte de agrotóxico, CMLS, para gerar os mapas de carga e de tempo de penetração do agrotóxico no solo. As análises geoestatísticas foram processadas através do pacote geoestatístico GEO-EAS (Geostatistical Environmental Assessment Software), desenvolvido por ENGLUND e SPARKS, 1991, de domínio público, ao passo que, o modelo de simulação foi calculado para cada um dos 111 pontos amostrais, acrescidos dos pontos interpolados, via krigagem. O CMLS foi elaborado por NOFZIGER e HORNSBY, 1986, sendo de domínio público também.

3.3 Métodos

3.3.1 Determinações de Laboratório

As amostras usadas para as determinações de laboratório foram coletadas nos 111 pontos da grade de amostragem, nas profundidades 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 e 100-120cm, mediante tradagens para determinação de carbono orgânico, capacidade de campo e ponto de murchamento e, em anéis volumétricos com estrutura não-deformada, em duas repetições, para as determinações da densidade global e das curvas de retenção de umidade.

3.3.1.1 Carbono Orgânico

O carbono orgânico foi determinado através da oxidação da matéria orgânica pelo bicromato de potássio 0.4N, em meio sulfúrico e titulação pelo sulfato ferroso 0.1N, conforme preconizado no manual de métodos de análise de solo da EMBRAPA / SNLCS (1979) e calculado pela seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \% \text{ de carbono} &= (40 - \text{vol. gasto})f \times 0.06 \times "f" \text{ sendo:} \\ f &= 40 / \text{volume de sulfato ferroso gasto na prova em branco;} & [01] \\ "f" &= \text{fator de correção para TFSA (Terra Fina Seca ao Ar)} \end{aligned}$$

3.3.1.2 Densidade Global

A densidade global foi determinada de acordo com o método do anel volumétrico, conforme recomendação constante do manual de métodos de análise de solo da EMBRAPA / SNLCS (1979), sendo calculada pela expressão:

densidade global (g/cm^3) = peso seco da amostra – (peso do anel e entreteia) / vol. anel

onde:

$$\text{vol. anel} = \pi \cdot R^2 \cdot h \quad [02]$$

3.3.1.3 Microporosidade

O método da "mesa de tensão" foi utilizado na determinação da microporosidade, com o emprego de amostras com estrutura não-deformada, calculada pela expressão:

$$\% \text{ de microporosidade} = 100 (\text{peso da amostra 60cm de tensão} - \text{peso da amostra seca a } 105^{\circ}\text{C}) / \text{volume do cilindro} \quad [03]$$

3.3.1.4 Percentagem de Saturação

Esse parâmetro foi determinado usando-se amostras com estrutura não deformada, sendo calculado pela expressão que se segue, conforme constante do manual de métodos de análise de solo da EMBRAPA / SNLCS (1979):

$$\% \text{ de saturação (\% de volume)} = 100 (\text{peso do bloco de solo saturado} - \text{peso do bloco seco a } 105^{\circ}\text{C}) / \text{volume do cilindro} \quad [04]$$

3.3.1.5 Macroporosidade

A macroporosidade é determinada conforme recomendação constante do manual de métodos de análise de solo da EMBRAPA / SNLCS (1979), em função da percentagem de saturação e da microporosidade, obtidas na mesma amostra, sendo calculada pela seguinte expressão:

$$\text{macroporosidade (\%)} = \text{percentagem de saturação} - \text{microporosidade} \quad [05]$$

3.3.1.6 Ponto de Murchamento ou Umidade a 15atm

O parâmetro ponto de murchamento foi determinado, usando-se como método, o extrator de Richards com placa de cerâmica, em amostras com estrutura deformada, conforme recomendação encontrada no manual de métodos de análise de solo da EMBRAPA / SNLCS (1979), sendo calculado pela expressão que se segue:

$$\% \text{ de umidade a } 15\text{atm} = 100 (\text{peso da amostra a } 15\text{atm} - \text{peso da amostra seca a } 105^{\circ}\text{C}) / \text{peso da amostra seca a } 105^{\circ}\text{C} \quad [06]$$

3.3.1.7 Capacidade de Campo ou Umidade a 1/3 de atm

O parâmetro capacidade de campo foi determinado de maneira análoga ao ponto de murchamento, onde a umidade a 1/3atm foi calculada, de acordo com a expressão seguinte:

$$\% \text{ de umidade a } 1/3\text{atm} = 100 (\text{peso da amostra a } 1/3\text{atm} - \text{peso da amostra seca a } 105^\circ\text{C}) / \text{peso da amostra seca a } 105^\circ\text{C}$$

[07]

3.3.1.8 Determinação das Isotermas de Adsorção

A descrição completa do fenômeno da adsorção de uma substância química, requer informações sobre a relação entre as quantidades adsorvidas e as concentrações de soluções em contato com o adsorvente, em condições de equilíbrio, através de isotermas de adsorção. Ademais, dados referentes à energia que caracteriza o equilíbrio (termodinâmica) e à velocidade com que o equilíbrio é calculado (cinética), complementam essa descrição (CALVET, 1989).

Os dados gerados nesse trabalho, com o objetivo de se construir uma isoterma de adsorção para o herbicida tebuthiuron, em três tipos de solo, quais sejam, Areia Quartzosa, Latossolo Vermelho Escuro e Latossolo Roxo, nas profundidades 0-10 e 10-20cm, todos encontrados na área experimental de estudo, foram obtidos em condições de equilíbrio das reações que ocorrem entre a fase líquida e a fase sólida, sendo a velocidade para se atingir esse equilíbrio, dependente das características do solo e do produto. Estudos de cinética dos processos de adsorção são fundamentais na determinação do tempo de equilíbrio, que, em geral, varia desde minutos até semanas. Entretanto, o tempo de equilíbrio de 24 horas engloba a maioria dos produtos e é tomado como recomendação oficial pelo IBAMA (INSTITUTO, 1990). Existe a opção de se trabalhar com produtos marcados com carbono 14, visto que essa técnica permite uma avaliação mais precisa dos diferentes destinos do produto, mas no trabalho em questão, é descrito o processo de adsorção por análise cromatográfica (LUCHINI et al., 1981; HELENE et al., 1981; DORNELAS DE SOUZA et al., 1998).

Inicialmente, após secagem ao ar do solo, o mesmo foi peneirado em malha de 2mm e colocado em tubos de plásticos para centrífuga com tampa, com capacidade para 50ml.

Para a obtenção dos dados, para cada tipo de solo foram colocados em duplicatas 5g de solo, adicionando-se 25 ml de solução de CaCl_2 0.01M, contendo 0, 1, 2, 4, 8 e 14 mg/l de ingrediente ativo. Os tubos foram submetidos a uma agitação horizontal de 170 oscilações por minuto durante 24 horas, à temperatura ambiente. Após esse tempo, os tubos foram centrifugados a 3000 rotações por minuto por 10 minutos. O sobrenadante foi filtrado por membrana filtrante de 47mm de diâmetro e porosidade de $0.45\mu\text{m}$, sendo a solução filtrada, analisada por cromatografia líquida de alta eficiência.

A quantidade adsorvida (Y) do tebuthiuron foi obtida pela diferença de concentração entre a solução inicial e a solução após o equilíbrio, calculada segundo a equação:

$$Y = \frac{(C_i - X)V}{m} \quad [08]$$

onde:

C_i = concentração na solução antes do equilíbrio (mg/l);

X	= concentração na solução após o equilíbrio (mg/l), obtida por análise cromatográfica;
V	= volume de solução utilizado (l);
m	= massa de solo (kg);
Y	= quantidade adsorvida por quilograma de solo (mg/kg).

Diversas equações têm sido propostas para relacionar dados de estudos de isothermas de adsorção, porém, as mais comumente usadas são as de Freundlich e Langmüir. O fato do modelo de simulação de movimento de agrotóxico usado nesse trabalho (CMLS), admitir como processo de adsorção um modelo linear, reversível e em equilíbrio, condicionou a escolha não apenas dos modelos supracitados, mas ainda, dos modelos linear e de Lambert, no processo de ajustamento. É importante ressaltar que a inclinação de uma isoterma é dada pelo coeficiente de adsorção, K_d , o qual denota um índice da energia de adsorção, que torna possível avaliar o desempenho de um dado soluto, em diferentes solos. Os quatro modelos lineares de isothermas de adsorção, que foram usados para ajuste dos dados experimentais são descritos detalhadamente, no que se segue.

3.3.1.8.1 *Modelo Linear*

A adequação dos dados a esse modelo, significa que uma variação unitária na concentração da solução após o equilíbrio (X), implica em variação idêntica na quantidade adsorvida por quilograma de solo (Y), podendo o K_d ser obtido em laboratório com apenas um ou dois pontos de equilíbrio. O processo de adsorção é descrito por:

$$Y = bX \quad [09]$$

onde o intercepto passa pela origem e K_d é numericamente igual à inclinação da reta estimada, isto é, ao coeficiente b , estimado pelo conjunto amostral. Nesse trabalho, utilizou-se o pacote estatístico "STATISTICA" (1995) para estimar-se o valor do parâmetro b , através de uma regressão linear, considerando-se o intercepto igual a zero.

A ausência do intercepto no modelo linear resulta que o valor do coeficiente de determinação (R^2), que traduz a adequação de ajuste do modelo aos dados observados, não pode ser utilizado como tal, pois nesse caso, esse índice representa a proporção da variabilidade explicada em torno da origem (média zero), diferente do caso da não nulidade do intercepto, que considera a média dos valores amostrais.

3.3.1.8.2 *Modelo de Lambert*

Esse modelo é uma extensão do modelo linear, acrescido de um termo quadrático da variável independente X. É representado pela expressão:

$$Y = bX + cX^2 \quad [10]$$

Aqui, à maneira do modelo linear, o intercepto é nulo, b é numericamente igual ao coeficiente de adsorção K_d , as estimativas dos parâmetros b e c são obtidas por meio do método de regressão linear usando-se o pacote "STATISTICA" (1995), e o valor de R^2 calculado, não serve como índice para seleção do modelo, a justificativa sendo a mesma mencionada para o caso do modelo linear.

3.3.1.8.3 Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich é definida pela expressão:

$$X/M = K_f C_e^{1/n} \quad [11]$$

onde:

X/M = quantidade de herbicida adsorvida por unidade de adsorvente(mg/kg);

K_f = constante de Freundlich(l/kg);

C_e = concentração da solução em equilíbrio com o solo(mg/l);

$1/n$ = índice da intensidade da adsorção.

Linearizando-se a expressão acima, tomando-se o logaritmo neperiano ou de base 10, de ambos os lados, temos:

$$\ln(X/M) = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad [12]$$

Considerando-se X/M igual a Y (quantidade de herbicida adsorvida ao solo), C_e igual a X (concentração na solução, após o equilíbrio) e, K_f e $(1/n)$ como constantes, resulta no modelo linear seguinte:

$$\ln Y = \ln a + b \ln X \quad [13]$$

Na equação 13 são conhecidos os dados relacionados às variáveis Y e X , sendo os parâmetros a e b , estimados pelo método de regressão linear através do pacote "STATISTICA" (1995).

3.3.1.8.4 Modelo de Langmüir

Originalmente desenvolvida para explicar a adsorção de gases em sólidos, a equação de Langmüir foi adaptada para adsorção líquido-sólido, sendo representada da seguinte maneira:

$$X/M = (K_L w C_e) / (1 + w C_e) \quad [14]$$

onde:

X/M = quantidade de herbicida adsorvida por unidade de adsorvente M(mg/kg);

K_L, w = constantes do modelo;

C_e = concentração da solução após o equilíbrio com o solo(mg/l).

De maneira análoga ao modelo de Freundlich, esse modelo é obtido da expressão geral que descreve a adsorção de um determinado soluto, em superfícies heterogêneas:

$$X/M = (K_L w C_e^{(\beta+1)}) / (1 + w C_e^{(\beta+1)}) \quad [15]$$

obtida por GILES et al., 1960, onde β é uma constante.

Linearizando-se a equação de Langmüir, invertendo-se ambos os lados da última expressão e simplificando-a, obtém-se:

$$1/(X/M) = 1/K_L + 1/(K_L \cdot w \cdot C_e) \quad [16]$$

Considerando-se na expressão anterior, $1/(X/M)$ igual a Y_1 (inverso da quantidade adsorvida), $1/K_L$ e $1/(K_L w)$ a constante e o coeficiente linear da reta, respectivamente, e $1/C_e$ igual a X_1 (inverso da concentração na solução, após o equilíbrio), resulta na seguinte equação:

$$Y_1 = a + bX_1 \quad [17]$$

Analogamente aos outros métodos já descritos, o procedimento de regressão linear para estimar-se valores para os parâmetros da equação [17], possibilita a obtenção de estimativas para os parâmetros de interesse K_L e w .

Realizado o ajuste dos dados experimentais aos quatro modelos propostos é mister selecionar o mais apropriado, para descrição do processo de adsorção do herbicida tebuthiuron, em cada um dos três solos avaliados.

Os coeficientes de determinação R^2 e de correlação R , largamente usados para averiguação de bondade de ajuste de um modelo, são calculados para os modelos linear e de Lambert, de forma diferente que nos modelos de Freundlich e Langmüir e por esse motivo, não são tomados como critérios de seleção de melhor modelo ajustado. Como alternativas possíveis optou-se nesse trabalho pelos resíduos padronizados ou pela probabilidade normal de resíduos (ZAR, 1984; DORNELAS DE SOUZA et al., 1998).

O primeiro desses critérios, dos resíduos padronizados, apoia-se no gráfico dos valores dos resíduos padronizados de Y (calculados pelo pacote STATISTICA) em função dos valores de X (concentração de tebuthiuron após o equilíbrio). Os resíduos padronizados devem estar bem distribuídos ao longo da média zero, num intervalo entre -2 e +2, sendo que qualquer valor situado fora desse intervalo, já é suficiente para descartar-se o modelo. O segundo critério utilizado usa os valores normais esperados em função dos resíduos obtidos. A partir de um gráfico linear (gráfico de probabilidade normal de resíduos), lugar geométrico da distribuição dos pontos dos valores esperados, e da menor dispersão dos pontos observados, em relação a essa reta, é possível escolher-se o(s) melhor(es) modelo(s).

3.3.2 *Métodos Geoestatísticos*

3.3.2.1 *Natureza e Análise Exploratória dos Dados*

Antes que detalhamentos e pressupostos formais dos modelos geoestatísticos e de predição espacial utilizados nesse trabalho, sejam apresentados, é conveniente em primeiro lugar, enfatizar alguns aspectos importantes sobre a natureza dos dados. Obtidos a partir de um plano de amostragem englobando 111 amostras dispostas em uma grade regular, porém incompleta, equiespaçadas de 200m, a área de estudo abrange quatro tipos de solo, quais sejam, Latossolo Roxo (14 pontos amostrais), Latossolo Vermelho Escuro textura argilosa (9 pontos amostrais), Latossolo Vermelho Escuro textura média (43 pontos amostrais) e Areia Quartzosa (45 pontos amostrais), denotando a presença de quatro populações, com características específicas em termos de magnitude dos atributos aqui levantados. Sem cometer erros grosseiros, podemos dizer que os latossolos roxo e vermelho escuro textura argilosa apresentam características semelhantes, em relação aos parâmetros mensurados e, de maneira análoga, o Latossolo Vermelho Escuro textura média e a Areia Quartzosa. Em segundo lugar, a análise exploratória de dados é um instrumento poderoso na captação de informações contidas na interdependência espacial dos dados. Nas palavras de CRESSIE, 1993, "os dados espaciais são freqüentemente vistos e resumidos de maneira clássica, a maior parte das vezes, como se eles fossem o resultado de uma amostra aleatória ou de uma série de tempo, ao invés de uma coleção espacial de variáveis aleatórias dependentes, cuja dependência é fortemente limitada às posições espaciais relativas". Desse modo, para uma região de interesse D selecionada, o que se tem é um conjunto de variáveis aleatórias, isto é, um processo aleatório ou estocástico, representado por:

$$\{Z(x): x \in D \subset R^d\}$$

onde:

Z	= variável de interesse;
x	= a posição no espaço;
D	= região de estudo e
R^d	= espaço d -dimensional contendo D .

Como é usual na análise estatística de qualquer conjunto de dados, de natureza espacial ou não, algumas hipóteses previamente estabelecidas para um ou mais dos componentes do modelo teórico, que presumivelmente explica as relações entre as variáveis que influenciam o fenômeno de interesse, precisam ser checadas. Os métodos exploratórios devem ter como característica marcante, a propriedade de ser resistentes à observações que são atípicas do modelo subentendido. No caso da modelagem estatística clássica, esse fato, usualmente é provocado pelos afastamentos de um modelo de erro Gaussiano ou de uma relação linear assumida entre duas variáveis. Em um cenário espacial, outros afastamentos podem ser esperados das suposições de média estacionária e de dependência estacionária, estacionaridade que pode ser traduzida informalmente nesse momento, como referindo-se à propriedades varicionais, que não se alteram através da região de interesse D (CRESSIE, 1993).

As técnicas descritivas e exploratórias amplamente usadas na análise estatística são instrumentos válidos, como tentativa preliminar de identificação do comportamento dos dados, sem pretensão de inferência, uma vez que, os dados são tratados como realizações de uma única

variável aleatória, ignorando-se a posição espacial de cada amostra. A geração de histogramas, "Box-plot", do gráfico denominado "ramo-e-folha", "q-q plots", permite a identificação de características intrínsecas do conjunto de dados, como informações de medidas de localização (média, valor mínimo, quartil inferior, mediana, quartil superior e valor máximo), medidas de dispersão (variância e desvio-padrão), medidas de forma (coeficiente de variação, coeficiente de assimetria e coeficiente de curtose) e também, a eventual presença de dados atípicos ("outliers") que merecem avaliação cuidadosa.

Pacotes mais modernos utilizados em geostatística contemplam todas essas possibilidades (ISATIS, 1997; GSLIB, 1994), demonstrando a relevância da análise exploratória, como primeiro indicativo da possível aceitação ou não, das hipóteses de estacionaridade. O pacote GEO-EAS usado nesse trabalho, incorpora apenas algumas dessas ferramentas.

Analogamente ao que acontece com a análise exploratória para dados dissociados da informação espacial, a análise descritiva espacial não abarca nenhum procedimento que possa revelar algum tipo de estacionaridade, mas somente, possibilita que determinadas particularidades dos dados, venham a ser vislumbradas. Uma regra básica, entretanto, deve ser mentalizada pelo analista de dados espaciais, segundo a qual, observações incomuns com respeito aos seus vizinhos mais próximos, podem significar que os dados são governados por algum tipo de estacionaridade local, que, em geral, não garante uma estacionaridade global através da área de estudo (CRESSIE, 1993; RIBEIRO JR, 1995).

As principais ferramentas do pacote geostatístico GEO-EAS, quase todas utilizadas nesse trabalho, para a realização da análise descritiva espacial, resumem-se, no "post-plot", no mapa de contorno, no gráfico tridimensional envolvendo as coordenadas de posição e a variável de interesse, no método das médias e variâncias de cada linha e coluna do conjunto de dados, no diagrama de dispersão (scatter-plot).

O gráfico denominado "post-plot", representa as amostras de acordo com suas coordenadas, proporcionando duas opções, a marcação dos pontos com símbolos/cores conforme a localização em relação aos quartis da distribuição dos dados ou, a exibição do valor da variável em cada ponto. Da observação desse gráfico é possível se formar uma opinião inicial a respeito da continuidade e também, identificar regiões que apresentam concentrações acentuadas de valores baixos e/ou altos, que, podem sugerir uma partição da área.

A descoberta de tendências globais no conjunto de dados, pode ser levada a efeito, por meio do mapa de contorno, que no caso de amostra pequena, pode ser construído à mão, maneira proveitosa de familiarização com os dados.

A representação dos dados via gráfico tridimensional mostra a superfície definida pela amostra. A qualidade da superfície gerada depende do tamanho amostral, mas atende a proposta de fornecer uma primeira idéia visual do comportamento das variáveis de interesse.

O uso de média e variância, calculadas para cada linha e coluna da malha de amostragem, pode indicar o comportamento da variável ao longo dos eixos da malha. As informações representadas em gráficos, ocasionalmente revelam a existência de padrões nessas direções. Medianas e amplitudes interquartílicas (diferença entre o quartil superior e o inferior), consideradas medidas resistentes, assim como, o gráfico "Box-plot", podem ser usados como forma alternativa e/ou complementar (CRESSIE, 1993; RIBEIRO JR, 1995).

De maneira semelhante ao processo anterior, informações podem ser extraídas das chamadas janelas móveis, que são agrupamentos de dados englobando linhas e colunas, gerados a partir de uma origem arbitrária e que se deslocam pela malha toda, podendo ou não haver

sobreposição parcial entre janelas contíguas. Para cada janela criada, estatísticas das informações contidas na janela são calculadas, onde um número mínimo de dados deve ser reunido, a fim de se garantir confiabilidade aos mesmos (ISAAKS e SRISVASTAVA, 1989).

As medidas estatísticas obtidas em linhas, colunas e/ou janelas móveis, se plotadas em termos de média versus variância ou, de mediana versus amplitude interquartilica, possibilitam a verificação da existência do chamado efeito proporcional, presente ao se comprovar uma relação entre média e variância. Esse efeito não é desejável, visto que, significa heterocedasticidade dos dados, ou seja, em algumas regiões os dados são mais variáveis do que em outras, podendo, no entanto, ser anulado, por meio de uma transformação da variável. Alguns atributos de solo, apresentam distribuição assimétrica do tipo log-normal, denotando a presença desse efeito, que pode ser evitado, aplicando-se a transformação logarítmica aos dados (RIBEIRO JR, 1995).

A ilustração gráfica de dados bivariados mais comum é o diagrama de dispersão (scatter-plot), para o qual a coordenada-x corresponde ao valor de uma variável e a coordenada-y ao valor da outra variável. Além desse aspecto, o scatter-plot é conveniente para chamar nossa atenção para dados aberrantes, que podem inviabilizar o sucesso de qualquer método de estimação e também, para mostrar todos os pares possíveis de dados, cujas posições são separadas por uma determinada distância, em uma direção particular. Nesse último caso, os denominados h-scatterplots são construídos variando-se h, a distância de separação entre pares amostrais, para uma dada direção e a forma da nuvem de pontos em um h-scatterplot, informa-nos quão contínuos são os valores dos dados. Se os valores dos dados nas posições separadas por h são muito similares, então os pares plotarão próximos a linha $x=y$, ou seja, a reta com inclinação de 45° passando pela origem. Quando os valores dos dados tornam-se menos similares, a nuvem de pontos no h-scatterplot torna-se mais encorpada e mais difusa.

3.3.2.2 *Variável Regionalizada e Semivariograma*

Os métodos geoestatísticos empregados nesse trabalho, baseiam-se na teoria das variáveis regionalizadas, criada por MATHERON, 1963. Uma variável regionalizada é uma variável distribuída no espaço e usualmente representa uma característica de um dado fenômeno, como por exemplo, na ciência do solo, o conteúdo de carbono orgânico e a densidade são características relevantes do fenômeno da lixiviação de agrotóxicos. Essa definição de variável regionalizada, como uma variável distribuída no espaço é puramente descritiva e, não envolve qualquer interpretação probabilística. A tradução matemática de uma variável regionalizada é simplesmente uma função $f(x)$ que toma um valor, em todo ponto x de coordenadas (x_u, x_v, x_w) . Aspecto mais importante relacionado à variável regionalizada provém da constatação observada em avaliações de depósitos minerais, segundo a qual, uma estrutura característica da variabilidade espacial da variável regionalizada sob estudo, pode ser discernida atrás de um aspecto localmente errático. Em outras palavras, amostra das coletadas em uma zona rica, será, em média, mais rica do que aquelas tomadas em uma zona mais pobre, ou seja, o valor da variável regionalizada $f(x)$ depende da posição x (JOURNAL e HUIJBREGTS, 1978).

Desse modo, uma variável regionalizada possui duas características aparentemente contraditórias, quais são, um aspecto errático, aleatório, local, que evoca a noção de variável aleatória e, um aspecto estruturado geral (ou médio), que demanda uma determinada representação funcional. Ambas as características, aleatoriedade e estrutura, devem constar de

qualquer formulação apropriada, para fornecer uma representação simples da variabilidade espacial e conduzir a uma abordagem consistente e operacional, na solução de problemas. Uma tal formulação é a interpretação probabilística como proporcionada pelas funções aleatórias.

A definição de uma função aleatória expressa os aspectos aleatório e estruturado de uma variável regionalizada, traduzidos por:

(i) localmente, em um ponto x_i , $Z(x_i)$ é uma variável aleatória;

(ii) $Z(x)$ é também uma função aleatória, no sentido que, para cada par de pontos x_i e $x_i + h$, as variáveis aleatórias $Z(x_i)$ e $Z(x_i + h)$ não são, em geral, independentes, mas relacionadas por uma correlação, expressando a estrutura espacial da variável regionalizada inicial $z(x)$, considerada uma realização particular do conjunto de variáveis aleatórias $\{Z(x), x \in D\}$.

Resumindo, a teoria das variáveis regionalizadas torna viável, através do semivariograma, uma função que descreve o valor da semivariância de $\{Z(x+h)-Z(x)\}$ em função de h , estabelecer diferença entre variáveis dependentes e independentes e, usar a correlação entre medidas vizinhas, na interpolação de valores com características estatísticas desejáveis, de variância mínima e sem viés (krigagem).

Formalizando-se para o problema em questão, seja D , a área de campo sob estudo, para a qual foi coletada um conjunto de n valores $\{z(x_i), i=1, n\}$, onde cada x_i representa um par de coordenadas (X_i, Y_i) , $i=1, \dots, n$. Cada $z(x_i)$ pode ser considerado uma realização particular, de uma determinada variável aleatória $Z(x_i)$, para o ponto fixo específico, $x_i = (X_i, Y_i)$.

Como as observações estão distribuídas no espaço bi-dimensional, R^2 , para cada uma das seis profundidades e para cada atributo físico ou químico do solo, será avaliado o grau de dependência espacial por intermédio do semivariograma, que possibilita a estimação de novos valores no interior da grade de amostragem, pelo processo de interpolação chamado krigagem. O semivariograma que estima a correlação entre as medidas, é definido por:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} E\{[Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2\} \quad [18]$$

que, por sua vez, pode ser estimado

$$\gamma^*(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [z(x_i) - z(x_i + h)]^2 \quad [19]$$

onde:

E = esperança matemática e

$N(h)$ = número de pares de observações $[z(x_i), z(x_i + h)]$ separados por um vetor h .

O semivariograma observado ou experimental, é um gráfico de $\gamma^*(h)$ em função de h , portanto, uma função vetorial de h , e como tal, depende da magnitude e da direção de h . O gráfico do semivariograma experimental computado da equação [19], mostra um conjunto de pontos discretos, que representa as semivariâncias, para os valores possíveis de h , e, aos quais, um modelo teórico deve ser ajustado.

Os modelos teóricos de semivariograma que aparecem na literatura, não surgiram espontaneamente e nem foram estabelecidos de forma arbitrária, mas correspondem a diferentes regionalizações (os fenômenos, para os quais, as variáveis regionalizadas são usadas para representar), que se apresentam na natureza (GUERRA, 1988). Os modelos mais comumente

usados, considerados básicos, podem ser divididos em dois tipos: os que apresentam patamar e aqueles sem patamar, ou, que mostram uma tendência de crescimento, quando a magnitude de h aumenta, sendo utilizados para modelar fenômenos que possuem capacidade infinita de dispersão. Esses modelos são descritos a seguir.

3.3.2.3 Modelos com um Patamar ou de Transição

Quando h aumenta, a partir do zero, $\gamma^*(h)$ aumenta até um determinado valor de h , digamos, a , após o qual, $\gamma^*(h)$ permanece aproximadamente constante. O valor de $\gamma^*(h)$, nesse ponto, denominado patamar, C , é igual à variância das observações a menos de um erro, e a distância, a , é denominada alcance. O alcance é um parâmetro muito importante, pois é um indicador do tamanho da distância, até onde as medidas podem ser consideradas correlacionadas. Na eventualidade de obtermos um valor de a , menor que a distância de amostragem considerada, temos o que é chamado de **efeito pepita puro** e o fenômeno físico em estudo, tem uma distribuição espacial inteiramente aleatória, situação que torna viável o uso dos métodos estatísticos clássicos.

Nos cinco modelos teóricos com patamar, que se seguem, C_0 é o efeito pepita, $C_0 + C_1$ é o patamar e a é o alcance do semivariograma.

Modelo esférico

$$\begin{aligned} \gamma(h) &= C_0 + C_1 \left[\frac{3h}{2a} - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right] & 0 \leq h \leq a \\ \gamma(h) &= C_0 + C_1 & h > a \end{aligned} \quad [20]$$

Esse modelo é obtido selecionando-se inicialmente o efeito pepita C_0 , e o valor do patamar $C_0 + C_1$. Posteriormente, uma reta interceptando o eixo das ordenadas em C_0 e tangente aos pontos próximos à origem, alcançará o patamar, a uma distância $a' = 2a/3$. O alcance é dado então por, $a = 3a'/2$. O modelo esférico tem um comportamento linear até aproximadamente $a/3$ (VIEIRA, 1982).

Modelo Exponencial

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left(1 - e^{-h/a_0} \right) \quad 0 < h \leq d \quad [21]$$

onde d é a distância máxima através da qual é definido o semivariograma. O parâmetro a_0 é obtido tomando-se uma tangente aos pontos próximos à origem, interceptando o eixo das ordenadas em C_0 . A distância, a_0 , na qual a reta tangente alcança o patamar é, $a_0 = a/3$, onde a é o alcance. Diferentemente dos modelos esférico e linear, esse modelo somente atinge o alcance assintoticamente. (VIEIRA, 1982).

Modelo Linear

$$\begin{aligned}\gamma(h) &= C_0 + Bh, \quad 0 \leq h \leq d \\ \gamma(h) &= C_0 + C_1, \quad h \geq a\end{aligned}\quad [22]$$

onde B é a inclinação para $0 \leq h \leq a$.

Modelo Gaussiano

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left[1 - e^{-h^2/a_0^2} \right] \quad [23]$$

A relação entre o alcance a e o parâmetro a_0 é dada por $a_0 = \frac{a}{\sqrt{3}}$, sendo o alcance, a , obtido visualmente, como a distância a partir da qual o semivariograma torna-se estável.

Modelos Aninhados

Os modelos aninhados são combinações dos modelos mais simples anteriormente descritos e, podem ser convenientes para representar fenômenos, tais como, a variação do solo originada por fatores independentes de formação, que demandam modelos mais sofisticados de semivariogramas, para explicar a variabilidade espacial (McBRATNEY e WEBSTER, 1986). Um caso particular de modelo aninhado, o duplo esférico, tem sido bastante usado em estudos de mineração e pesquisa de solo, mas outros modelos, tipo duplo exponencial, exponencial com duplo esférico, etc, também podem ser testados. No caso particular do modelo duplo esférico, sua definição é dada por:

$$\gamma(h) = \begin{cases} C_0 + C_1 \left[\frac{3}{2} \left(\frac{h}{a_1} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a_1} \right)^3 \right] = \gamma_1(h), & 0 < h < a_1 \\ C_0 + C_2 \left[\frac{3}{2} \left(\frac{h}{a_2} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a_2} \right)^3 \right] = \gamma_2(h), & a_1 < h < a_2 \\ C_0 + C_2, & h > a_2 \\ 0, & h = 0 \end{cases} \quad [24]$$

onde:

a_1, C_1 = parâmetros de alcance e contribuição, respectivamente, do primeiro modelo esférico $\gamma_1(h)$ e

a_2, C_2 = parâmetros de alcance e contribuição, respectivamente, do segundo modelo esférico $\gamma_2(h)$.

3.3.2.4 *Modelo sem Patamar*

Os modelos sem patamar, são pertinentes à fenômenos que apresentam uma tendência de dispersão infinita, e para os quais, as variâncias dos dados ou as covariâncias não podem ser definidas. A equação que os representa é expressa por:

$$\gamma(h) = C_o + B|h|^\theta \quad 0 < \theta < 2 \quad [25]$$

onde B é a inclinação na origem.

3.3.3 *Suposições de Estacionaridade*

3.3.3.1 *Inferência Estatística*

De maneira semelhante ao que ocorre na estatística clássica, onde a partir de uma amostra da população de interesse e sob hipóteses definidas, podemos fazer inferências sobre os parâmetros dessa população, na geoestatística, o que sabemos a priori da função aleatória $Z(x)$ é apenas uma realização $z_1(x)$, $x \in D$, e se desejamos estimar valores para as posições sem registro ou mesmo inferir sobre a lei de probabilidade que governa $Z(x)$, muitas realizações $z_1(x), z_2(x), \dots, z_k(x)$ de $Z(x)$ são requeridas. Na prática, no entanto, estamos limitados a uma única realização $\{z(x_i)\}$ da função aleatória na posição x_i , e para superar essa restrição, determinadas suposições devem ser admitidas, as quais permitem que inferências estatísticas possam ser obtidas. Essas suposições envolvem vários graus de homogeneidade espacial e são conhecidas como hipóteses de estacionaridade (OLEA, 1975; JOURNAL e HUIJBREGTS, 1978).

Na prática, mesmo se apenas sobre uma certa região, o fenômeno sob estudo pode, freqüentemente, ser considerado homogêneo, a variável regionalizada repetindo-o no espaço. Essa homogeneidade ou repetição produz o equivalente das muitas realizações da mesma função aleatória $Z(x)$ e possibilita que inferência estatística seja viável. Ou seja, dois valores experimentais obtidos em x_0 e $x_0 + h$, isto é, $z(x_0)$ e $z(x_0 + h)$, podem ser considerados como duas realizações diferentes da mesma variável aleatória $Z(x_0)$. Essa abordagem permite inferência sobre a lei de distribuição da variável aleatória $Z(x)$, a partir do histograma dos dados amostrais $\{z(x_i)\}$, inferência sobre a esperança matemática $E\{Z(x)\}$ da média aritmética dos dados e, facilita o entendimento a respeito das hipóteses de estacionaridade (JOURNAL e HUIJBREGTS, 1978). As definições que se seguem, de lei espacial da função aleatória Z e de momentos de primeira e de segunda ordens, são fundamentais para a compreensão plena das pressuposições de estacionaridade.

3.3.3.1.1 Lei Espacial da Função Aleatória

Consideremos a função aleatória $Z(x)$, que é a representação (modelo) probabilística da variável regionalizada z , normalmente "conhecida", dentro dos limites de precisão, somente em alguns pontos $x_k \in D_z \subset R^n$. Para todo subconjunto A de k pontos em R^n , x_1, x_2, \dots, x_k , corresponde uma variável aleatória vetorial k -dimensional $\{Z(x_1), Z(x_2), \dots, Z(x_k)\}$ caracterizada pela função de distribuição k -variável:

$$F_{x_1, x_2, \dots, x_k}(z_1, z_2, \dots, z_k) = \text{Pr ob}\{Z(x_1) < z_1, \dots, Z(x_k) < z_k\}$$

Constitui a "lei espacial" de $Z(x)$ o conjunto de todas essas funções de distribuição, para todos os inteiros positivos k ($k=1, 2, \dots$) e para cada escolha possível de pontos no R^n .

Na prática, a lei espacial completa não é requerida, devido ao fato que os dois primeiros momentos da lei são suficientes para fornecer uma solução aproximada aceitável, a maior parte dos problemas encontrados. Além disso, a quantidade de dados disponíveis é insuficiente para inferir a lei espacial completa (JOURNEL e HUIJBRETS, 1978).

3.3.3.1.2 Esperança Matemática ou Momento de Primeira Ordem

Considerando $Z(x)$ uma variável aleatória e admitindo-se que a função de distribuição de $Z(x)$ tem uma esperança, então geralmente ela é uma função de x , sendo escrita como, (JOURNEL e HUIJBREGTS, 1978):

$$E\{Z(x)\} = m(x) \quad [26]$$

3.3.3.1.3 Momentos de Segunda Ordem

Os três momentos de segunda ordem considerados na geoestatística são expressos como:

(I) A variância, ou mais precisamente, a variância "a priori" de $Z(x)$. Quando existe, ela é definida como o momento de segunda ordem em torno da esperança $m(x)$ de $Z(x)$, isto é:

$$\text{Var}\{Z(x)\} = E\{[Z(x) - m(x)]^2\} \quad [27]$$

Analogamente à esperança $m(x)$, a variância é geralmente uma função de x (JOURNEL e HUIJBREGTS, 1978).

(II) A covariância. Pode ser mostrado que, se as duas variáveis aleatórias $Z(x)$ e $Z(x+h)$ têm variâncias nos pontos x e $x+h$, então elas também têm uma covariância, que é uma função das duas posições x e $x+h$, sendo escrita como (JOURNEL e HUIJBREGTS, 1978):

$$C(x, x+h) = E\{[Z(x) - m(x)][Z(x+h) - m(x+h)]\} \quad [28]$$

(III) O variograma. A função variograma é definida como a variância do incremento e é representada por:

$$2\gamma(x, x+h) = \text{Var}\{Z(x) - Z(x+h)\} \quad [29]$$

A função $\gamma(x, x+h)$ é então o "semivariograma" (JOURNEL e HUIJBREGTS, 1978).

3.3.3.2 As Hipóteses de Estacionaridade

Fica evidente das relações anteriores, que qualquer fenômeno em estudo, cujo comportamento espacial apresenta características distintas de ponto para ponto, em relação às funções covariância e variograma, afigura-se muito mais intrincado em sua compreensão. Se a situação que se apresenta é essa, então, diversas realizações do par de variáveis aleatórias $\{Z(x), Z(x+h)\}$ precisam estar disponíveis, para que seja possível qualquer inferência estatística. As hipóteses de estacionaridade surgem pois, da necessidade de simplificação dessas funções, acarretando em maior facilidade na geração e tratamento dos dados.

Assim, admitindo-se que essas funções dependem apenas da distância entre os pontos, ou seja, do vetor h que separa x de $x+h$, então inferência estatística torna-se possível, pois cada par de dados $\{z(x_k), z(x_k+h)\}$ separado pela distância $(x_k - x_k+h)$ igual ao vetor h , pode ser considerado como uma realização diferente do par de variáveis aleatórias $\{Z(x), Z(x+h)\}$. Aqui, assumindo certo tipo de estacionaridade, é viável obter-se diversas realizações, da variável dada pela diferença entre os valores em pontos separados pela distância h , independentemente da direção.

Na geoestatística, somente os primeiros dois momentos da função aleatória bastam, indicando que entre duas funções aleatórias $Z_1(x)$ e $Z_2(x)$ que possuem os mesmos momentos de primeira e segunda ordens, nenhuma distinção é feita, e ambas as funções são consideradas como, encerrando o mesmo modelo. Assim, a distribuição de primeira ordem do processo estocástico fica caracterizada por $F_z(z, x)$, a distribuição de segunda ordem por $F_{z_1, z_2}(z_1, z_2; x_1, x_2)$. Até essa ordem, as propriedades de interesse do processo estocástico são as funções de média, de correlação, de covariância e de semivariância (RIBEIRO JR, 1995).

A estimação dessas propriedades do processo estocástico constitui o interesse principal da geoestatística, e uma vez que a estimação é dependente de uma única realização de cada variável aleatória, algum tipo de hipótese de estacionaridade é necessário. Aqui, são abordadas a estacionaridade estrita, a estacionaridade de segunda ordem e a estacionaridade dos incrementos ou hipótese intrínseca.

3.3.3.2.1 Estacionaridade Estrita

Uma função aleatória $Z(x)$ é dita ser estacionária, no sentido estrito, quando sua lei espacial é invariante sob translação, ou em outras palavras, as duas variáveis aleatórias vetoriais k -dimensional $\{Z(x_1), Z(x_2), \dots, Z(x_k)\}$ e $\{Z(x_1+h), Z(x_2+h), \dots, Z(x_k+h)\}$ têm a mesma distribuição multivariada, qualquer que seja h .

Como, na geoestatística linear, estamos interessados somente nos primeiros dois momentos previamente definidos, será suficiente assumir inicialmente que esses momentos existem, e então, limitar as suposições de estacionaridade a eles (JOURNEL e HUIJBREGTS, 1978).

Uma variável regionalizada é dita ser estacionária, se as estatísticas sobre as variáveis aleatórias $Z(x_i+h)$ são as mesmas, para qualquer vetor h , e estacionária de ordem k , se a condição de k momentos estatísticos serem constantes, for satisfeita. A estacionaridade de ordem 2 é a condição básica requerida em geoestatística (OLEA 1975; VIEIRA, 1982; VIEIRA et al., 1983; VIEIRA, 1995).

Admitindo-se que a função aleatória $Z(x_i)$ tem valores esperados $E\{Z(x_i)\} = m(x_i)$ e $E\{Z(x_i+h)\} = m(x_i+h)$, e variâncias, $\text{var}\{Z(x_i)\}$ e $\text{var}\{Z(x_i+h)\}$ para as posições x_i e x_i+h , respectivamente, então a covariância $C(x_i, x_i+h)$ entre $Z(x_i)$ e $Z(x_i+h)$ e o variograma $2\gamma(x_i, x_i+h)$ são definidos por:

$$C(x_i, x_i+h) = E\{Z(x_i) Z(x_i+h)\} - m(x_i)m(x_i+h) \quad [30]$$

$$2\gamma(x_i, x_i+h) = E\left\{\left[Z(x_i) - Z(x_i+h)\right]^2\right\} \quad [31]$$

Das expressões anteriores, através de manipulações algébricas simples, obtemos:

$$\text{var}\{Z(x_i)\} = C(x_i, x_i) \quad [32]$$

$$\text{var}\{Z(x_i+h)\} = C(x_i+h, x_i+h) \quad [33]$$

Três suposições possíveis relacionadas à estacionaridade da função aleatória $Z(x_i)$ podem ser feitas, e a estimação geoestatística somente será possível, se ao menos uma delas for satisfeita. A descrição de duas dessas suposições segue-se.

3.3.3.2.2 Estacionaridade de Ordem 2

De acordo com JOURNEL e HUIJBREGTS, 1978, uma função aleatória $Z(x)$ é estacionária de ordem 2 se:

- (i) O valor esperado $E\{Z(x)\}$ existe e não depende da posição x ou seja,

$$E\{Z(x)\} = m \text{ para todo } x \in D \quad [34]$$

(ii) Para cada par de variáveis aleatórias, $\{Z(x), Z(x+h)\}$, a função de covariância, $C(h)$, existe e depende de h , isto é,

$$C(h) = E\{Z(x)Z(x+h)\} - m^2 \text{ para todo } x \in D \quad [35]$$

Essa última equação, a estacionaridade da covariância, implica na estacionaridade da variância e do variograma. Usando a linearidade do operador esperança E na equação [32] e aplicando-se as condições de estacionaridade [34] e [35], obtém-se (VIEIRA, 1982):

$$\text{var}\{Z(x)\} = E\{Z^2(x)\} - m^2 = C(0) \quad [36]$$

O desenvolvimento da expressão [31], acrescentando e subtraindo o valor constante $2m^2$ e rearranjando-se os termos, de modo a permitir que as equações [35] e [36] possam ser substituídas na expressão final, resulta em:

$$\gamma(h) = C(0) - C(h) \quad [37]$$

O semivariograma $\gamma(h)$ e a covariância são pois, sob a hipótese de estacionaridade de segunda ordem, duas ferramentas equivalentes para caracterizar a autocorrelação entre duas variáveis aleatórias $Z(x)$ separadas por uma distância h .

A suposição de estacionaridade nos coloca diante da possibilidade de repetição do experimento, mesmo na eventualidade das amostras serem coletadas em pontos diferentes, uma vez que, todas as amostras são assumidas ser retiradas de populações tendo os mesmos momentos, de acordo com OLEA, 1975. A outra consequência da estacionaridade de segunda ordem, uma variância finita dos valores medidos, isto é, $\text{var}\{Z(x)\} = C(0)$, poderia não ser satisfeita, para alguns fenômenos físicos, com capacidade de dispersão infinita. Nesse caso, uma suposição mais fraca, a suposição intrínseca, pode ser aplicável (VIEIRA 1982; VIEIRA et al., 1983).

3.3.3.2.3 *Suposição Intrínseca*

Eliminando-se a restrição sobre a necessidade de uma variância finita, a suposição intrínseca requer a existência e estacionaridade do variograma apenas. Uma função aleatória $Z(x)$ é intrínseca, quando satisfaz simultaneamente a equação [34] e a condição do incremento $[Z(x) - Z(x+h)]$ ter uma variância finita independente de x para todos os vetores h . Matematicamente escrevemos:

$$\text{var}\{[Z(x) - Z(x+h)]\} = E\{[Z(x) - Z(x+h)]^2\} = 2\gamma(h) \quad [38]$$

para todo $x \in D$.

Uma propriedade importante pertinente à estacionaridade, diz respeito ao fato que se uma função aleatória é estacionária de ordem k , então, ela será estacionária de todas as ordens menores que k . Assim, se uma função aleatória $Z(x)$ é estacionária de ordem 2, então será intrínseca também. O contrário não é necessariamente verdade (VIEIRA, 1982; VIEIRA et al., 1983).

3.3.4 *Validação Cruzada*

A adequacidade do modelo de semivariograma ajustado aos dados amostrais e, a congruência dos pressupostos relacionados às suposições de estacionaridade admitidas, podem ser avaliadas por meio da técnica denominada validação cruzada. O conceito básico subjacente à validação cruzada, denota o fato que informações da amostra, são reproduzíveis com boa aproximação, desde que o fenômeno tenha sido modelado satisfatoriamente.

A validação cruzada no pacote geostatístico GEO-EAS, designada por "XVALID", implica na exclusão individual de cada ponto amostral e sua estimação através dos valores amostrais vizinhos, utilizando-se a krigagem. As estimativas são então comparadas às observações originais, com o intuito de "testar", se o(s) modelo(s) de semivariograma(s) hipotético(s) e os parâmetros de interpolação da vizinhança de busca, tais como o número mínimo (máximo) de pontos na área de busca, o valor máximo do raio de busca, reproduzirão acuradamente a variabilidade espacial das observações amostradas.

Crerios objetivos para se avaliar os resultados produzidos pela validação cruzada não existem, e, de acordo com DAVIS, 1987, essa técnica deve ser encarada como um instrumento exploratório, que auxilia na compreensão do fenômeno em questão. A interdependência, presente na maioria dos fenômenos de solo, traduzida na correlação espacial dos dados, torna as técnicas confirmatórias questionáveis. Conforme CRESSIE, 1991, adaptar as técnicas para observações independentes igualmente distribuídas, como a validação cruzada, o "jackknife" e o "bootstrap", ao contexto da geostatística, é uma tarefa difícil. Informações detalhadas sobre o significado e as limitações da validação cruzada são encontradas em ISAACS e SRISVASTAVA, 1989; RIBEIRO JR, 1995.

Nesse trabalho, os critérios subjetivos adotados na análise exploratória da validação cruzada se resumem, no mapa de erro, no gráfico de valores observados versus estimados e, na verificação de os erros padronizados (o desvio padrão de krigagem é conhecido) apresentarem média nula e variância unitária. No mapa de erro as posições amostrais são designadas por um símbolo "+" para super estimação (estimado - observado >0) e por "x" para sub-estimação (estimado - observado <0), sendo que o tamanho do símbolo é proporcional ao erro, de modo que, diferenças grandes positivas ou negativas são facilmente observadas.

3.3.5 *Krigagem*

A obtenção do semivariograma da variável de interesse, revelando dependência espacial entre as amostras, no limite do alcance, torna possível a interpolação de valores para qualquer posição no interior do domínio de estudo. O método de interpolação denominado krigagem, estima valores com as propriedades estatísticas desejáveis de variância mínima e estimação não-viesada e é de suma importância para esse trabalho, pois, a geração de uma grande quantidade de pontos com essas características, a saber, estimados sem tendência e com variância mínima, possibilita expressar os resultados sob a forma de mapa de isolinhas, de localização tanto mais precisa, quanto maior o número de pontos interpolados. Esse aspecto relacionado à possibilidade de estimação de grande quantidade de pontos no interior da grade de amostragem, poderá refletir também, na acuracidade dos resultados advindos do modelo de simulação de transporte de agrotóxico, CMLS.

Admitindo-se então, que estamos interessados em estimar valores, z^* , para todas as posições x_o , onde esses valores não foram amostrados, e que a estimação é expressa por uma combinação linear dos valores observados, podemos escrever:

$$z^*(x_o) = \sum_{i=1}^N \lambda_i z(x_i) \quad [39]$$

onde:

N = número de valores observados $z(x_i)$ envolvidos na estimação e
 λ_i = pesos atribuídos a cada valor observado $z(x_i)$.

Considerando-se $z(x_i)$ uma realização da função aleatória $Z(x_i)$, e assumindo-se estacionaridade de segunda ordem, o estimador é dado por :

$$Z^*(x_o) = \sum_{i=1}^N \lambda_i Z(x_i) \quad [40]$$

Como temos pelo menos uma realização para cada $Z(x_i)$, os pesos λ_i são as incógnitas a ser determinadas. Existem na literatura, inúmeras possibilidades para se distribuir os pesos λ_i , como o inverso do quadrado das distâncias, o método da poligonal, da triangulação, da média local das amostras, do inverso das distâncias, do inverso do número de valores, e outros. Entretanto, é desejável que o estimador apresente a propriedade de ser BLUE (Best Linear Unbiased Estimator), isto é, seja o melhor estimador não viesado, e com variância mínima. Matematicamente representamos esse fato por:

$$E\{Z^*(x_o) - Z(x_o)\} = 0 \quad [41]$$

$$E\{[Z^*(x_o) - Z(x_o)]^2\} = \text{mínima} \quad [42]$$

onde:

$Z(x_o)$ = valor verdadeiro (desconhecido) da variável, no ponto x_o .

A solução desse par de equações está detalhada em VIEIRA, 1982, VIEIRA et al., 1983 e RIBEIRO JR, 1995, e apenas o sistema de krigagem na forma algébrica e em notação matricial são apresentados. Desse modo, na forma algébrica temos o seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^N \lambda_j C(x_i, x_j) - \mu = C(x_i, x_o), i = 1, N \\ \sum_{j=1}^N \lambda_j = 1 \end{cases} \quad [43]$$

onde, $C(x_i, x_j)$ é a função de covariância, correspondendo a um vetor com origem em x_i e extremidade em x_j ; $C(x_i, x_o)$ é a função de covariância, correspondendo a um vetor com origem em x_i e extremidade em x_o ; $C(0)$ é a variância de $Z(x_i)$, $i=1, N$.

Matricialmente, representamos o sistema de equações [43] e a expressão para a variância, no ponto a ser estimado, por:

$$[C][\lambda] = [b] \quad [44]$$

$$\sigma_k^2 = C(0) - [\lambda]'[b] \quad [45]$$

onde:

$$C = \begin{matrix} & \begin{matrix} C(x_1, x_1) & C(x_1, x_2) & \cdot & \cdot & C(x_1, x_n) & 1 \end{matrix} \\ \begin{matrix} C(x_2, x_1) & C(x_2, x_2) & \cdot & \cdot & C(x_2, x_n) & 1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ C(x_n, x_1) & C(x_n, x_2) & \cdot & \cdot & C(x_n, x_n) & 1 \\ \begin{matrix} 1 & 1 & \cdot & \cdot & 1 & 0 \end{matrix} \end{matrix} \end{matrix} \quad [46]$$

$$\lambda = \begin{matrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \lambda_n \\ \mu \end{matrix} \quad e \quad b = \begin{matrix} C(x_1, x_0) \\ C(x_2, x_0) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C(x_n, x_0) \\ 1 \end{matrix}$$

Se a estacionaridade de segunda ordem for um pressuposto razoável, o sistema de krigagem [43] e a variância mínima da estimativa [45], podem ambos ser escritos na forma de função de covariância $C(h)$ ou, de semivariograma $\gamma(h)$. No caso da hipótese intrínseca vir a ser o máximo que se pode assumir, então, as equações acima são descritas obrigatoriamente em termos do semivariograma, $\gamma(h)$, utilizando-se a relação [37]. Assim, expressamos o sistema de krigagem e a variância mínima da estimativa, como segue:

$$\sum \lambda_j \gamma(x_i, x_j) + \mu = \gamma(x_i, x_0), i = 1, N \quad [47]$$

$$\sum \lambda_j = 1$$

$$\sigma_k^2(x_0) = \mu + \sum_i^N \lambda_i \gamma(x_i, x_0) \lambda \quad [48]$$

Aspectos importantes relacionados à particularidades do sistema de krigagem e aos métodos de solução do mesmo, sob o prisma de eficiência, precisão e velocidade, visto que, para cada ponto a ser estimado com sua respectiva variância, um sistema de $(n + 1)$ equações deve ser solucionado, podem ser encontrados em VIEIRA, 1982 e VIEIRA, 1995.

3.4 *Modelo de Simulação de Transporte de Agrotóxico*

3.4.1 *Descrição e Suposições do Modelo CMLS*

Esse modelo estima a profundidade da concentração máxima de um agrotóxico de natureza orgânica, como uma função do tempo após a aplicação, e calcula também, a quantidade relativa do agrotóxico no perfil do solo, como uma função do tempo. O modelo foi delineado por NOFZIGER e HORNBY, 1986.

A predição da posição do produto químico nesse modelo é baseada no trabalho de RAO et al., 1980. O modelo assume que os agrotóxicos movem-se somente na fase líquida, em resposta ao movimento da água no solo. A variação na profundidade do agrotóxico depende da quantidade de água deslocando-se através do agrotóxico, de propriedades do agrotóxico e de propriedades específicas do solo. Se d_c representa a profundidade da concentração pico do químico e q representa a quantidade de água passando por essa profundidade, a variação em profundidade do químico, Δd_c é dada por:

$$\Delta d_c = q / R\theta_{cc} \quad [49]$$

onde θ_{cc} é a unidade à base de volume na capacidade de campo, e R é o fator de retardo para o químico. Assumindo-se um modelo de adsorção linear em equilíbrio, reversível, o fator de retardo R é expresso por:

$$R = 1 + \frac{(\rho K_d)}{\theta_{cc}} \quad [50]$$

onde ρ é a densidade global do solo e K_d é o coeficiente de adsorção linear ou o coeficiente de partição para o químico nesse solo.

Geralmente, o coeficiente de partição K_d , depende de propriedades do químico e do solo. Entretanto, HAMAKER e THOMPSON, 1972 e KARICKOFF, 1981, 1984 mostraram que o coeficiente de partição para um químico orgânico específico em um solo, dividido pelo conteúdo de carbono orgânico desse solo, é constante, para um domínio amplo de solos. Ou seja:

$$K_d = K_{oc} * OC \quad [51]$$

onde K_{oc} é o coeficiente de partição normalizado pelo conteúdo de carbono orgânico, e, OC , é o conteúdo de carbono orgânico do solo. A relação permite-nos determinar K_d para qualquer solo, desde que conhecidos, o conteúdo de carbono orgânico do solo e o K_{oc} do químico. Essa equação foi utilizada no modelo, na obtenção de coeficientes de partição para os diferentes solos e para os horizontes 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 e 100-120cm, onde os valores de K_d não foram determinados.

Estimar a profundidade do químico, implica estimar q para cada dia, e calcular a profundidade do químico nesse dia, a partir da profundidade do dia precedente e da variação em

profundidade, para esse dia. O processo é então repetido para cada dia no período de tempo de interesse da simulação.

3.4.2 *Estimação da Quantidade de Água Passando pela Profundidade do Químico*

No CMLS, a quantidade de água passando pela profundidade do químico é igual à quantidade de água que entra no solo nesse dia, menos a quantidade de água armazenada no perfil do solo, acima da profundidade do químico. A quantidade de água armazenada acima da profundidade do químico, depende da umidade do solo no começo do dia e da capacidade do solo em armazenar água. Para cada dia os seguintes passos são realizados:

- 1- O conteúdo de água acima da profundidade máxima de enraizamento da cultura é regulado pela evapotranspiração. A quantidade de água removida de cada horizonte, na zona de raiz, é assumida ser proporcional à quantidade relativa de água disponível para o crescimento da planta nesse horizonte. O conteúdo de água em cada horizonte não pode reduzir-se abaixo do ponto de murchamento permanente do horizonte.
- 2- O conteúdo de água na zona de enraizamento é regulado pela infiltração. Usando-se o conteúdo de água, após ajustamento pela evapotranspiração, como o conteúdo de água inicial, o solo é recarregado a “capacidade de campo” até que o estoque de água seja exaurido ou a totalidade da zona de raiz seja recarregada. Se a profundidade do químico é menor do que a profundidade da zona de raiz, a quantidade de água passando pela profundidade do químico é observada, embora calculando-se a recarga. Se a profundidade do químico excede a profundidade da zona de raiz, a quantidade de água passando pela profundidade do químico é igual à quantidade de água deixando a zona de raiz, visto que o solo abaixo da zona de raiz é assumido estar na “capacidade de campo” em qualquer tempo.

3.4.3 *Determinação da Nova Profundidade do Químico*

Se a quantidade de água passando pela profundidade do químico é igual a zero, a variação em profundidade é zero, de modo que a profundidade é igual àquela do dia precedente. Se a quantidade de água é maior do que zero, o químico foi deslocado pela água infiltrante. A equação [49] para Δd_c forma a base para calcular essa variação na profundidade, mas deve ser aplicada cuidadosamente, uma vez que, R e θ_{cc} variam com cada horizonte.

3.4.4 *Determinação da Quantidade Relativa do Químico no Perfil*

A quantidade relativa do agrotóxico restando no perfil do solo, j dias após a aplicação, M_j , é calculada através da equação

$$M_j = M_{j-1} \exp[-\ln(2) / t_{1/2}] \quad [52]$$

onde M_{j-1} é a quantidade relativa de agrotóxico que resta no dia precedente, e $t_{1/2}$ é a meia-vida de degradação do agrotóxico. No momento da aplicação $j=0$ e $M_0=1$. Se a meia-vida do químico varia com a profundidade do solo, o valor da meia-vida usado na equação [52], é aquele valor para o horizonte contendo a concentração pico do agrotóxico. Ou seja, a degradação do agrotóxico é calculada, como se toda a massa do agrotóxico estivesse localizada no horizonte contendo a concentração máxima do agrotóxico.

3.4.5 *Suposições do Modelo*

Algumas suposições foram feitas no desenvolvimento do CMLS, e algumas delas são comentadas no que se segue.

- 1- Os agrotóxicos movem-se somente na fase líquida, em resposta ao movimento da água no solo. O modelo ignora o movimento de vapor. Se o químico volatiliza-se facilmente, parte dele será perdida para a atmosfera. Assim, as estimativas das quantidades de químico no perfil, desse modelo, provavelmente excederão a quantidade efetiva presente.
- 2- O pulso do químico é considerado ser de espessura infinitamente pequena, e é realmente tomado como um ponto. Os pulsos do químico movendo-se no solo tendem a se tornar dispersos. Essa dispersão depende de vários fatores, especialmente da taxa de movimento de água e da distribuição do tamanho dos poros. Visto que, esses fatores não estão disponíveis a priori e não são facilmente computados, a representação da dispersão no modelo não é fácil. Em decorrência disso, o modelo prediz a posição do pico do químico.
- 3- O processo de adsorção pode ser descrito por um modelo linear em equilíbrio, reversível. Se a sorção é representada por uma isoterma não-linear, o coeficiente de partição K_d decresce com o aumento da concentração do químico. Assim, a profundidade para a qual o químico será lixiviado, dependerá da concentração. Esse aspecto provavelmente não é significativo para o domínio de concentrações de interesse, nas aplicações agrícolas. Se o equilíbrio de adsorção não é instantâneo, o químico será transportado à profundidades maiores do que aquelas previstas pelo modelo. Se a sorção é irreversível, a profundidade do químico será menor.
- 4- Toda a água armazenada no espaço poroso do solo, participa no processo de transporte. A água presente no perfil do solo é completamente deslocada, à frente da água que entra na superfície do solo. Se essa suposição não é válida, e uma quantidade de água é ultrapassada pela água infiltrante, o modelo tenderia a subestimar a profundidade da concentração pico do químico.
- 5- A evapotranspiração remove água de cada horizonte do solo na zona de raiz, na proporção da quantidade de água disponível na camada de solo. Nenhuma consideração é feita para densidades de raiz não-uniformes, nem para variações de densidade de raiz com o tempo. Essa suposição terá pouco efeito sobre as variações calculadas na profundidade do agrotóxico, nas profundidades maiores do que a profundidade de enraizamento máximo. Entretanto, ela poderia tender a sobreestimar a profundidade de movimento, para profundidades situadas no interior da zona de raiz.
- 6- Movimento ascendente da água do solo não ocorre no perfil do solo. A água perdida da zona de raiz por evapotranspiração, não é repostada pela água de baixo. Essa suposição implica que o agrotóxico não se move para cima no solo, durante longos períodos sem infiltração.

Como consequência disso, a profundidade predita do agrotóxico pode ligeiramente exceder a profundidade efetiva.

- 7- A meia-vida para a degradação biológica do agrotóxico é invariante ao longo do tempo. Os coeficientes de taxa de degradação são dependentes de uma variedade de fatores ambientais, de modo que variações sazonais nas taxas de degradação, podem ser esperadas. Essas variações, entretanto, são ignoradas pelo modelo, visto que, não estão disponíveis dados suficientes para formular relações matemáticas, descrevendo esses efeitos.

3.4.6 *Cenários Simulados*

Os quatro solos encontrados na área de estudo, Areia Quartzosa, Latossolo Roxo, latossolo vermelho-escuro e latossolo de transição ou de textura média, foram simulados considerando o seguinte cenário base: cultura de cana-de-açúcar, tipo soqueira, cortada em 20/09/1989, com aplicação do herbicida tebuthiuron, na dose máxima de 1.1 kg/ha de princípio ativo, realizada no dia 20/10/1989, durante um período de simulação de 06 anos, isto é, com término em 31/12/1995.

3.4.7 *Método de validação do modelo CMLS*

A validação de um modelo de simulação de movimento de agrotóxico, para um ou mais compartimentos do ambiente, corresponde à segunda fase da prova do modelo, que uma vez verificado, isto é, quando toda a representação dos conceitos e relações matemáticas é testada, em termos de acuracidade, o modelo é executado sob condições conhecidas, no intuito de se comparar os resultados produzidos às respostas conhecidas ou esperadas. (FERREIRA, 1993).

Amostras deformadas de três tipos de solo, Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Roxo (LR) e Latossolo Vermelho Escuro (LE), para avaliação do comportamento do herbicida tebuthiuron em coluna, foram coletadas no campo em trincheiras de 80cm de profundidade, em intervalos de 10cm, secar ao ar, peneiradas em malha de 2mm e empacotadas na mesma densidade encontrada no campo.

Na validação do simulador CMLS, utilizando-se o herbicida tebuthiuron, em solos da microbacia do córrego Espraiado, localizada no município de Ribeirão Preto, SP, foram comparados valores das profundidades (cm) e das concentrações (ppm) do herbicida, em Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Roxo (LR) e Latossolo Vermelho Escuro (LE), encontrados pelo simulador, com os valores obtidos em coluna de solo.

No ensaio em coluna, cada solo foi colocado em sua respectiva capacidade de campo, requerendo-se pois, o cálculo do volume inicial de água presente na coluna. Este volume foi estimado, a partir de dados médios da capacidade de campo, ao longo da coluna, construída com altura de 80cm e secção igual a 176,7cm². Foram adicionados ao volume de água existente em cada coluna, 10,36ppm de tebuthiuron e 57mm de água e a evapotranspiração não foi considerada, pois as colunas foram tampadas.

4 RESULTADOS

4.1 *Resultados das análises laboratoriais e estatísticas básicas*

Os dados resultantes das análises laboratoriais das amostras de solo, referentes às variáveis densidade global, porosidade total, carbono orgânico, capacidade de campo e ponto de murchamento, nas seis profundidades de interesse, 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 e 100-120cm, se encontram na tabela A1 do anexo. Esses dados foram tratados geoestatisticamente, gerando um conjunto de valores interpolados, via krigagem, que juntamente com os valores observados e demais variáveis de natureza química e climática, formaram o conjunto de entrada para o simulador de movimento de pesticida CMLS. Da observação da tabela A1, constata-se que alguns valores da variável carbono orgânico foram perdidos, exceto na profundidade 20-40cm. As demais variáveis, apresentaram no ponto de coordenadas (7,6), valores somente nas duas primeiras camadas, em razão do afloramento de água a 40cm da superfície.

Os valores obtidos para as estimativas da média, desvio padrão, coeficiente de variação (%), mediana, coeficiente de assimetria, curtose, máximo e mínimo, para as variáveis densidade global, logaritmo neperiano da porosidade total, carbono orgânico (%), logaritmo decimal da capacidade de campo e logaritmo decimal de ponto de murcha, nas seis profundidades consideradas, 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 e 100-120, se encontram na tabela 4.1, respectivamente.

Da observação da tabela 4.1, nota-se que as variáveis com maior dispersão em torno da média, são carbono orgânico ($39.31 \leq CV \leq 51.48$) e ponto de murcha transformada ($31.95 \leq CV \leq 33.70$). Apesar de sabidamente, populações distintas comporem a grade amostral, na proporção de 40.54% (Areia Quartzosa), 38.74% (Latosolo Vermelho Escuro textura média), 12.61% (Latosolo Roxo) e 8.11% (Latosolo Vermelho Escuro textura argilosa), a presença acentuada de pontos dos dois primeiros solos, que apresentam comportamento de algum modo similar, em se tratando das propriedades aqui estudadas, tem um peso importante sobre a distribuição dos dados, que de uma maneira geral, se aproxima da normal, para todos os parâmetros avaliados, a menos uma de suas caudas, que é fortemente influenciada pelos pontos das duas populações restantes. A confirmação desse fato é traduzida, através dos valores assumidos pelos coeficientes de assimetria e curtose, que em regra, não se afastam muito de 0 e 3, respectivamente.

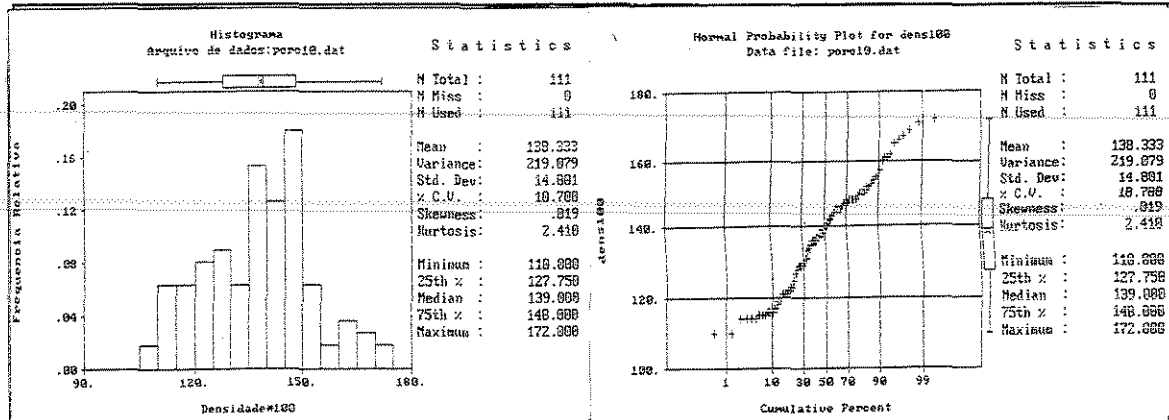
Tabela 4.1. Valores médios (m), desvio-padrão (s), coeficiente de variação (CV), mediana (M), coeficiente de assimetria (g_1), curtose (g_2), máximo (max) e mínimo (min), para as variáveis densidade global, porosidade transformada (logaritmo neperiano), carbono orgânico, capacidade de campo (logaritmo decimal) e ponto de murcha (logaritmo decimal), nas seis profundidades 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 e 100-120cm, respectivamente.

Estatísticas	Profundidade (cm)					
	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100	100-120
Densidade						
m	1.38	1.42	1.35	1.32	1.29	1.29
s	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
CV	10.70	8.43	9.33	11.09	12.00	12.14
M	1.39	1.42	1.37	1.35	1.31	1.29
g_1	0.02	-0.03	-0.37	-0.54	-0.53	-0.28
g_2	2.41	2.72	2.64	2.58	2.72	2.63
max	1.72	1.72	1.58	1.60	1.61	1.61
min	1.10	1.13	1.01	0.96	0.90	0.90
Porosidade Total						
m	3.91	3.89	3.92	3.94	3.95	3.95
s	0.16	0.14	0.12	0.13	0.13	0.14
CV	3.98	3.39	3.12	3.33	3.23	3.56
M	3.90	3.89	3.89	3.92	3.92	3.93
g_1	0.52	0.36	0.78	0.46	0.55	-0.04
g_2	4.34	3.08	3.50	2.68	2.64	4.32
max	4.51	4.23	4.37	4.23	4.24	4.28
min	3.51	3.56	3.70	3.61	3.69	3.39
Carbono Orgânico						
m	0.74	0.56	0.42	0.42	0.31	0.27
s	0.29	0.25	0.19	0.19	0.15	0.14
CV	39.31	44.22	44.84	46.68	47.56	51.48
M	0.72	0.52	0.38	0.38	0.28	0.25
g_1	0.58	1.04	1.21	1.10	0.78	0.81
g_2	2.78	3.83	4.57	4.48	3.38	3.55
max	1.39	1.29	1.15	1.15	0.72	0.67
min	0.17	0.11	0.09	0.09	0.10	0.07
Capacidade de Campo						
m	0.77	0.78	0.81	0.81	0.82	0.82
s	0.26	0.26	0.26	0.27	0.26	0.27
CV	33.53	33.70	31.95	33.03	32.42	32.54
M	0.74	0.74	0.78	0.79	0.79	0.80
g_1	0.47	0.43	0.37	0.24	0.36	0.26
g_2	2.55	2.65	2.62	2.82	2.61	2.78
max	1.35	1.34	1.35	1.36	1.37	1.37
min	0.31	0.19	0.29	0.14	0.25	0.12
Ponto de Murcha						

A figura 4.1, ilustra por meio dos histogramas e dos gráficos de probabilidade normal, o comportamento de duas das cinco variáveis avaliadas, a variável densidade global multiplicada por 100 e a variável de maior CV (carbono orgânico). A observação dessa figura evidencia, que o carbono orgânico teve em seus valores mais altos, uma divisória marcante das populações presentes, o contrário se dando com a variável densidade global, comportamento esse esperado, em razão dos valores diametralmente opostos assumidos por essas duas variáveis, em relação aos solos menos frequentes da amostragem.

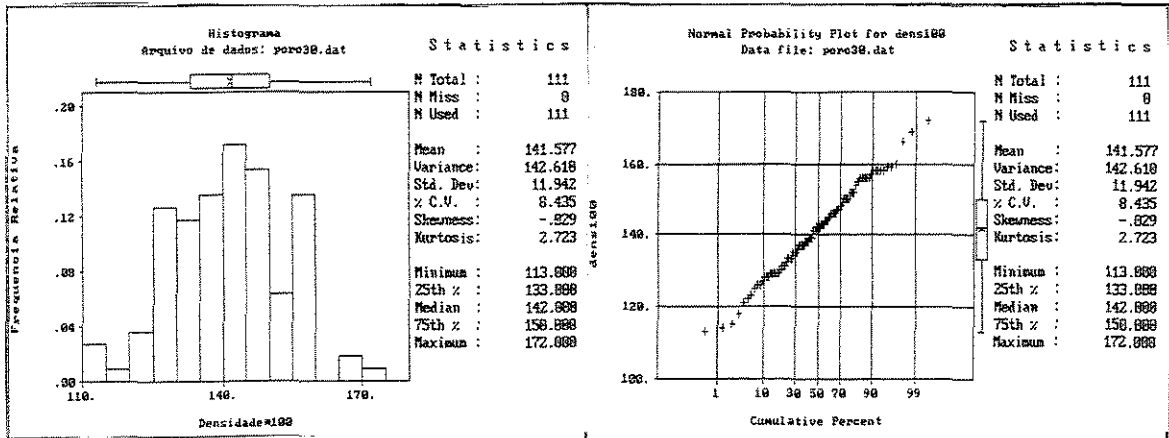
Os valores atípicos poderiam ser facilmente identificados via gráfico "Box-plot", para minimizar a não aceitação das hipóteses intrínsecas assumidas para todas as variáveis. Mais significativo do que se desfazer desses possíveis pontos "outliers", é relativizar suas posições em termos das duas populações predominantes. O gráfico "Post-plot", que associa símbolos a cada valor, classificando em que quartil ele está situado e permitindo que, variações gradativas ao longo de uma ou mais direções, possam ser reveladas, é uma ferramenta expedita para mostrar tendências. Assim, da observação da figura 4.2, para as variáveis densidade global e porosidade

total sem transformação, parece claro, que a variabilidade na direção 135° é muito mais acentuada quando comparada a outras direções como 0°, 45° e 90°, em virtude da menor frequência de pontos pertencentes a um mesmo quartil.



(a) Histograma dos dados de densidade global ($\times 10^2$), na profundidade 0-20cm.

(b) Diagrama da distribuição de probabilidade normal dos dados de densidade global ($\times 10^2$) na profundidade 0-20cm



(c) Histograma dos dados de densidade global ($\times 10^2$) na profundidade 20-40cm.

(d) Diagrama da distribuição de probabilidade normal dos dados de densidade global ($\times 10^2$) na profundidade 20-40cm

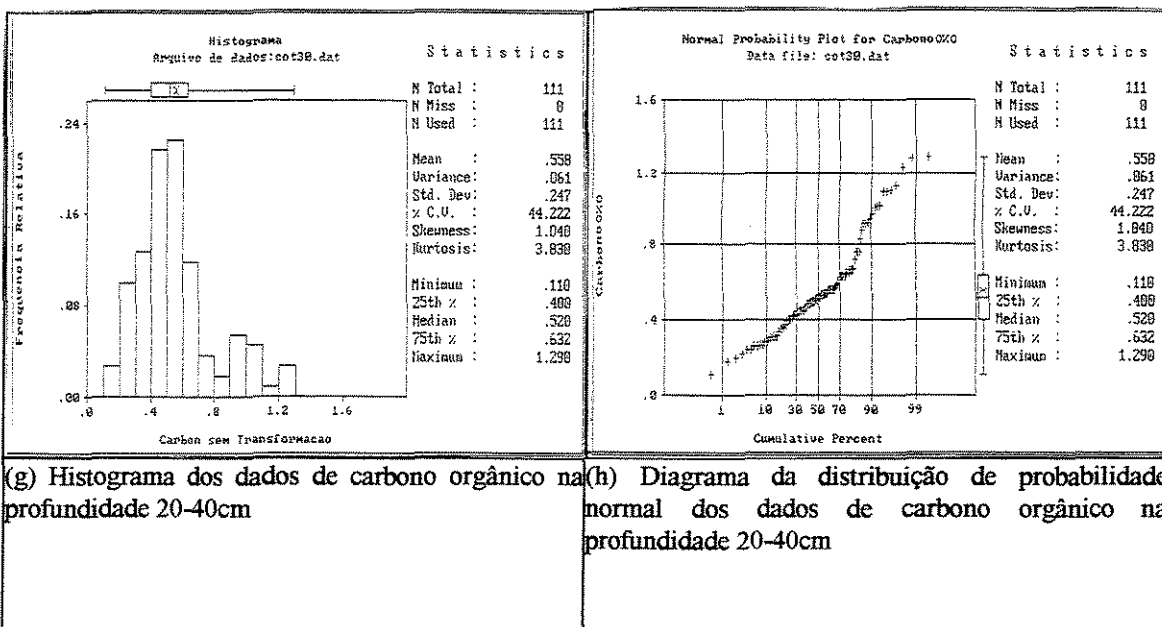
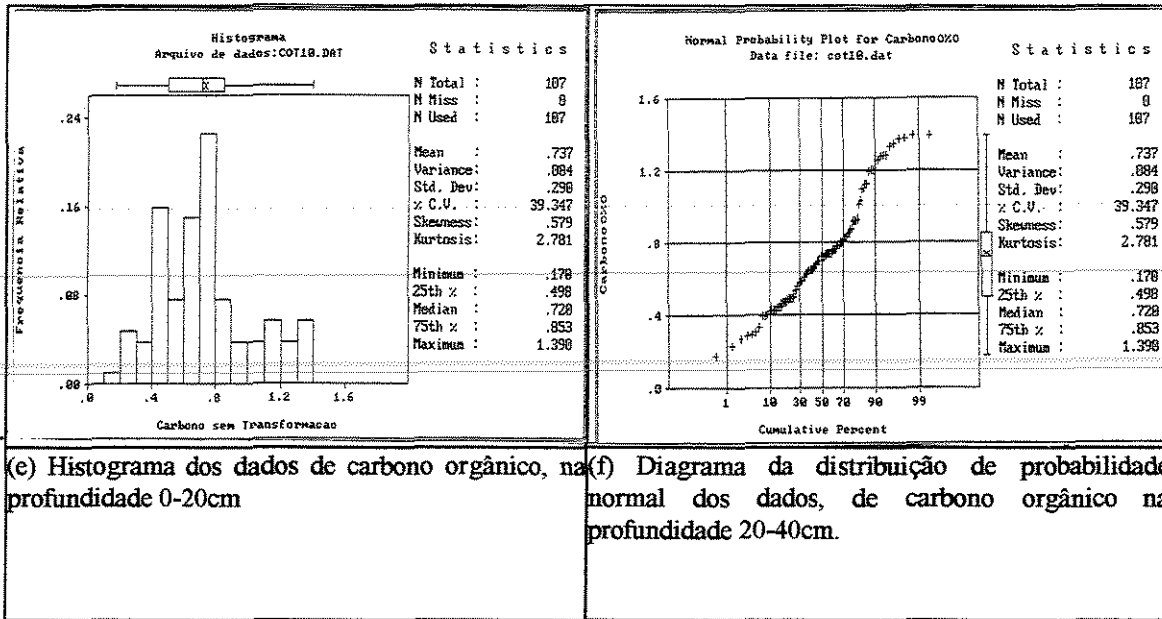


Figura 4.1. Histogramas e diagramas de distribuição de probabilidade normal das variáveis densidade global ($\times 10^2$), em g/cm^3 e carbono orgânico, em %, nas profundidades 0-20 e 20-40 cm.

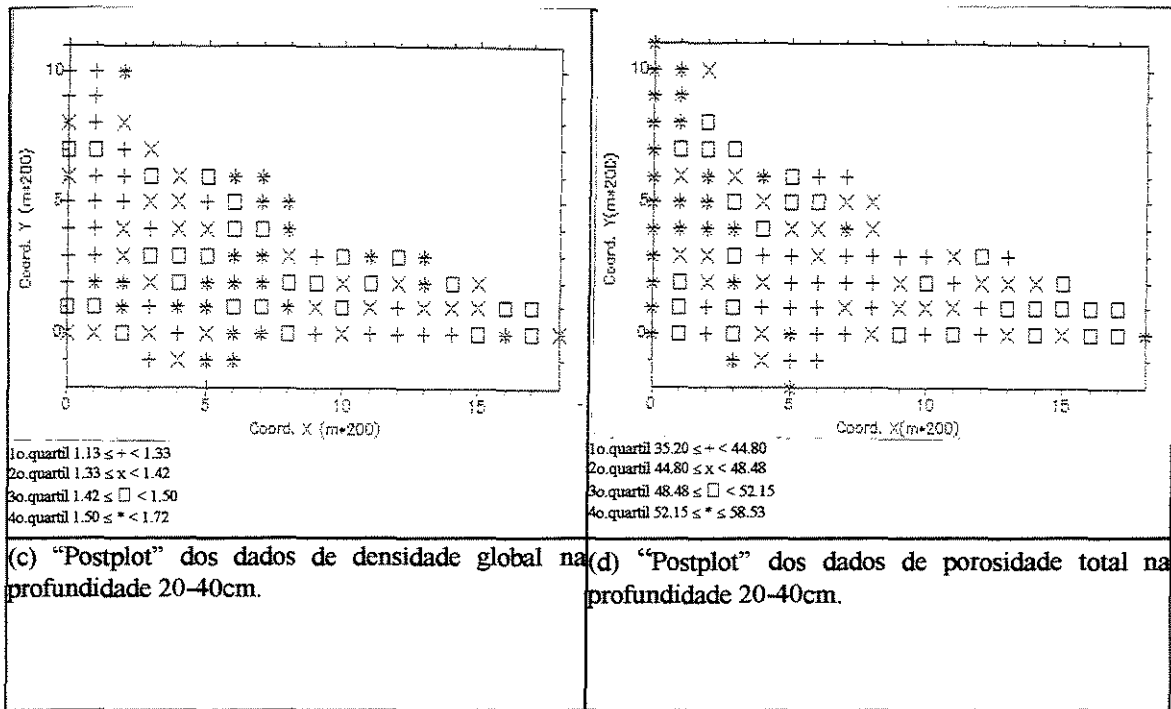
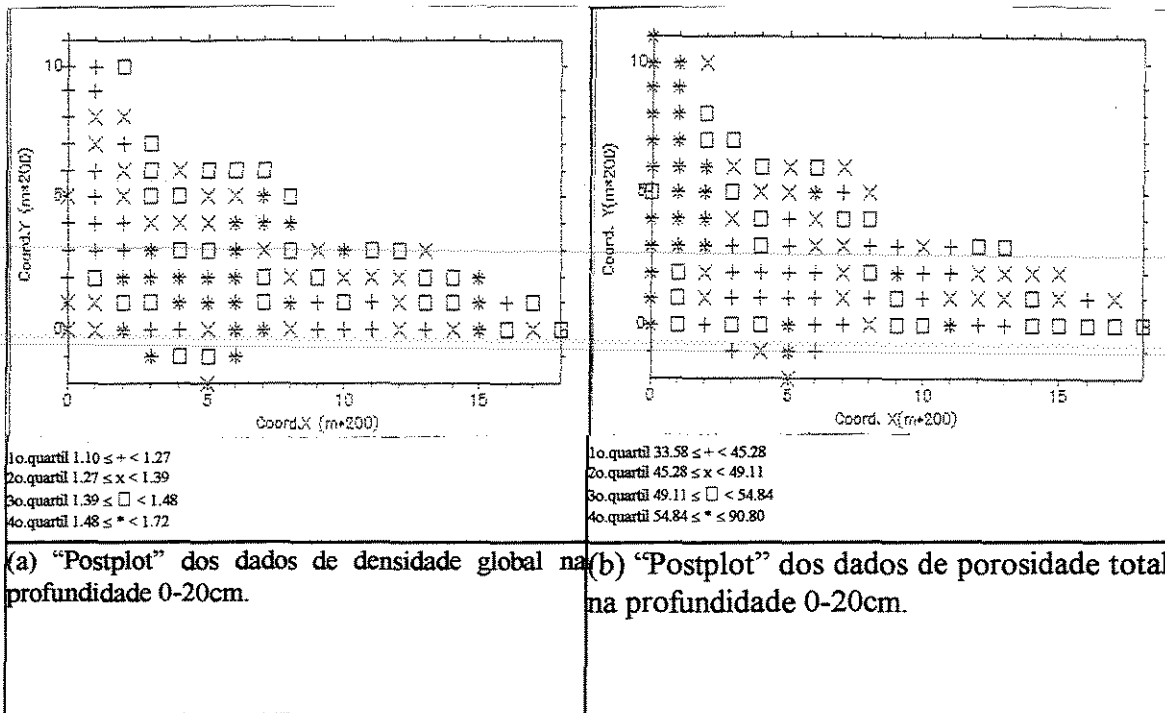
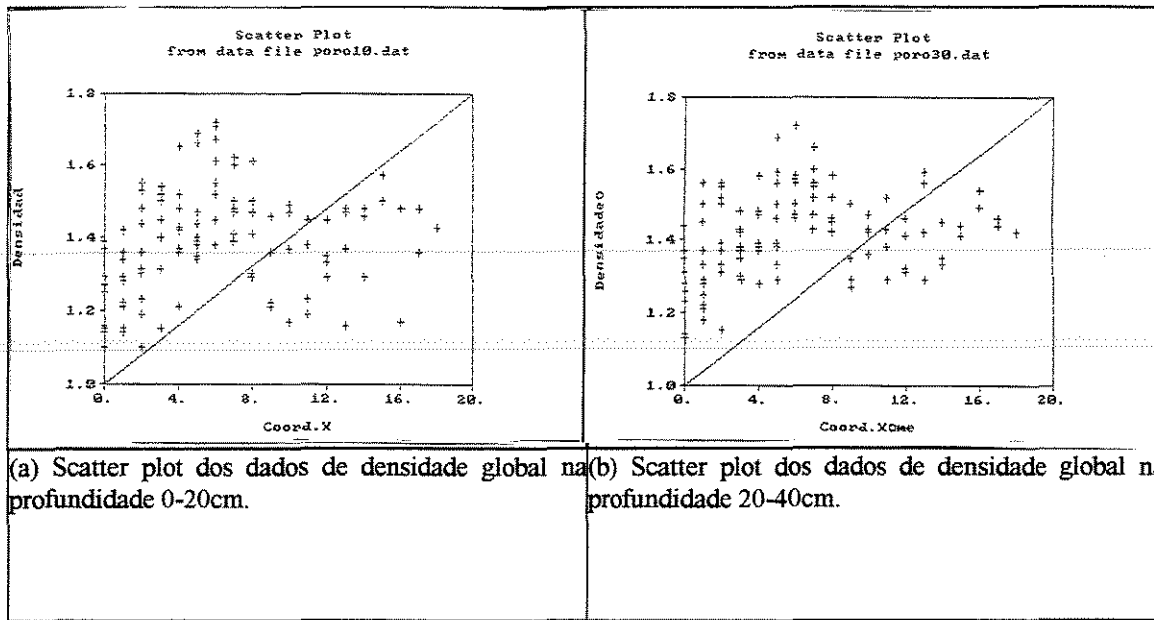


Figura 4.2. "Postplot" dos dados de densidade global, em g/cm^3 e de porosidade total, em %, nas profundidades 0-20 e 20-40 cm.

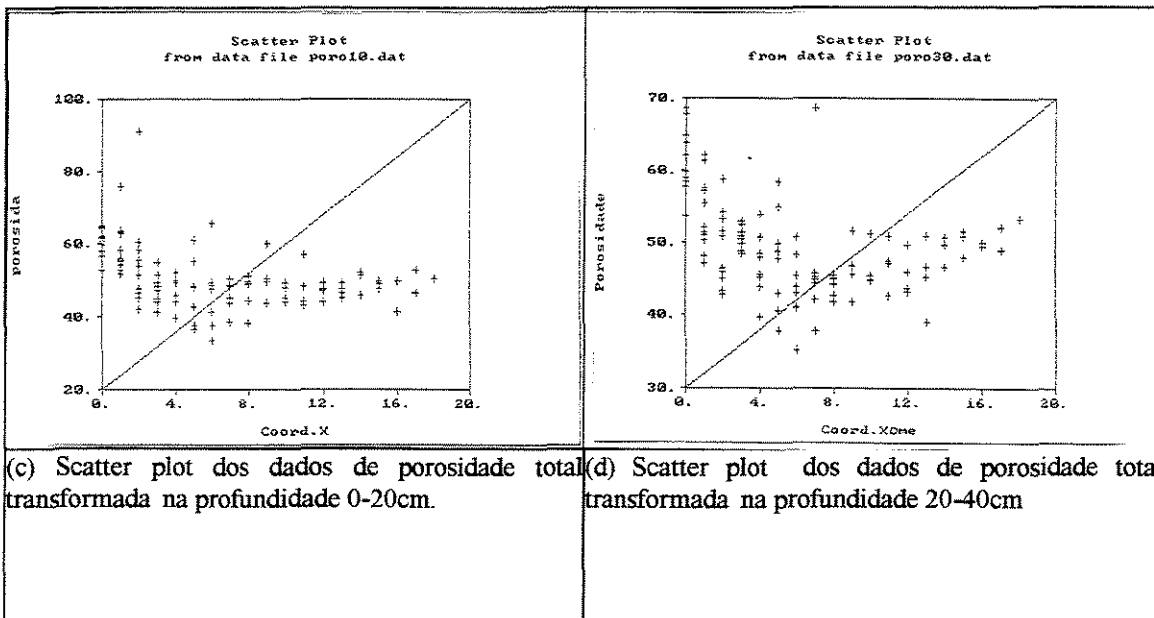
É razoável admitir que o surgimento de tendência em uma ou mais direções, advém da presença desses pontos díspares, pertencentes às duas populações menores.

Finalmente, como um complemento ao exposto acima, a observação das figuras 4.3 e 4.4, referentes à distribuição dos dados para cada linha e cada coluna da grade amostral, respectivamente, com o propósito de avaliar como se comportam, em relação a essas duas direções particulares, quais sejam, 0 e 90°, parece reforçar a suposição anteriormente descrita. No tocante à coordenada X, os valores médios das três primeiras linhas, para ambas as variáveis, porosidade total transformada e densidade global, distinguem-se dos demais, em todas as profundidades, embora apresentando dispersões semelhantes. Evidentemente, a presença dos 23 pontos situados no máximo até a linha três, é responsável pela localização concentrada dos pontos de cada variável na parte inferior ou posterior da ordenada, havendo a partir daí um deslocamento dos pontos, os quais representam os dois tipos de solo predominantes. Para a coordenada Y, até onde existe uma frequência razoável de pontos, não há evidência de diversidade no comportamento das médias e das dispersões, para ambas variáveis, em todas as profundidades, provavelmente, pela presença balanceada de todos os solos, em cada ordenada considerada.



(a) Scatter plot dos dados de densidade global na profundidade 0-20cm.

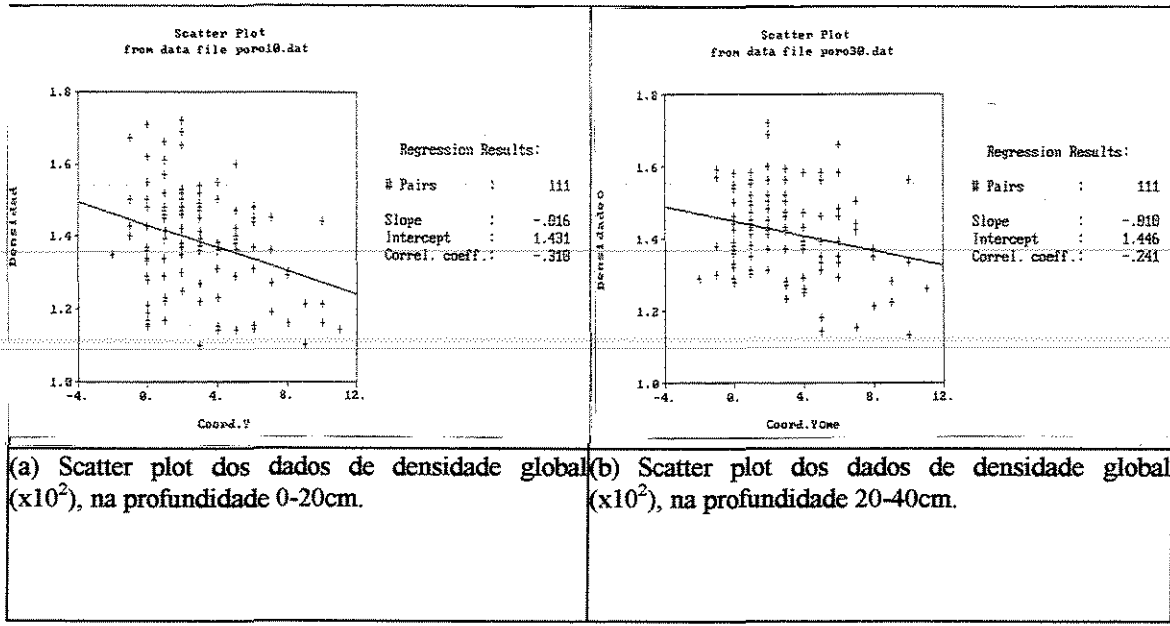
(b) Scatter plot dos dados de densidade global na profundidade 20-40cm.



(c) Scatter plot dos dados de porosidade total transformada na profundidade 0-20cm.

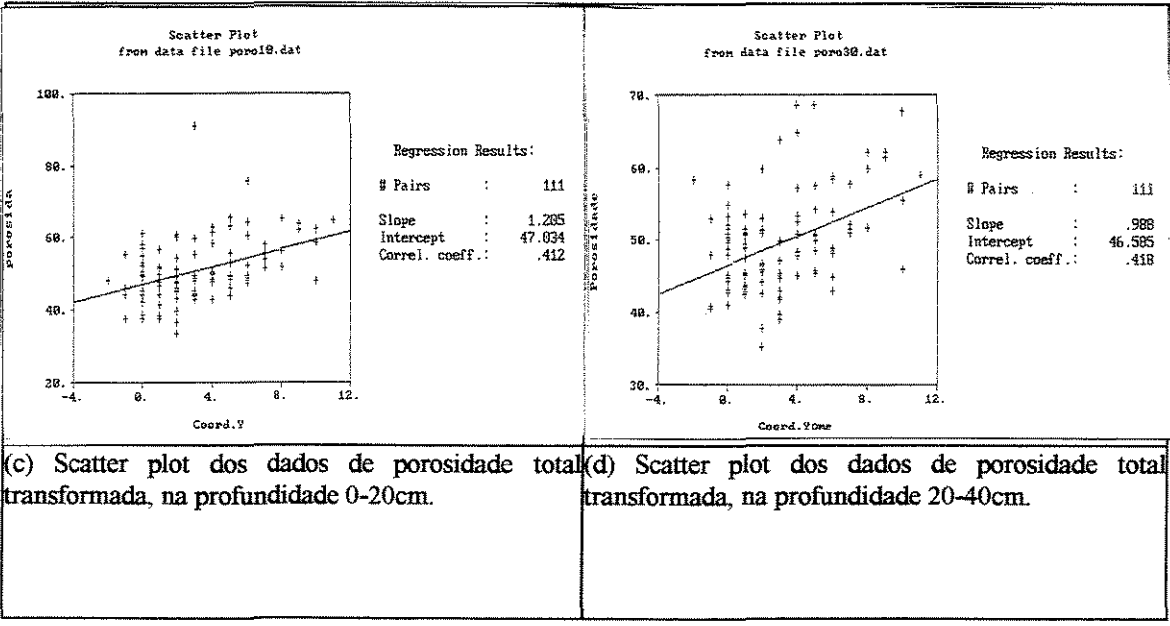
(d) Scatter plot dos dados de porosidade total transformada na profundidade 20-40cm

Figura 4.3. Distribuição dos dados referentes às variáveis densidade global (a, b) e porosidade total transformada (c,d), para cada linha, nas profundidades 0-20 e 20-40cm, respectivamente.



(a) Scatter plot dos dados de densidade global ($\times 10^2$), na profundidade 0-20cm.

(b) Scatter plot dos dados de densidade global ($\times 10^2$), na profundidade 20-40cm.



(c) Scatter plot dos dados de porosidade total transformada, na profundidade 0-20cm.

(d) Scatter plot dos dados de porosidade total transformada, na profundidade 20-40cm.

Figura 4.4. Distribuição dos dados referentes às variáveis densidade global (a, b) e porosidade total transformada (c, d), para cada coluna, nas profundidades 0-20 e 20-40cm, respectivamente.

A conclusão que pode ser tirada dessa análise preliminar dos dados é que, em determinada direção, onde existe predominância de valores extremos, a partir de um dado “lag”, a tendência é o semivariograma não se estabilizar, isto é, não apresentar um patamar, e, conseqüentemente, a hipótese intrínseca deixa de ser atendida. O problema pode ser repensado, ajustando-se o semivariograma aos pontos, cujo patamar, se aproxima da variância amostral dos dados. Essa simplificação, melhor fundamentada no próximo item, reforça a aceitação das hipóteses de estacionaridade e possibilita que o eventual comportamento anisotrópico dos dados possa ser avaliado, mais particularmente, a anisotropia conhecida como geométrica, onde sob um patamar e efeito pepita comuns, os dados apresentam alcances distintos, em quaisquer duas direções perpendiculares estudadas

4.2 *Modelagem dos semi-variogramas e da anisotropia*

No estudo variográfico realizado, para cada uma das cinco variáveis de interesse, densidade global, carbono orgânico, porosidade total, capacidade de campo e ponto de murchamento, em cada uma das seis profundidades, 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 e 100-120cm, algumas simplificações foram necessárias, em razão das dificuldades inerentes em se admitir a hipótese de tendência, como sendo a mais apropriada para a modelagem dos dados.

Na hipótese de tendência, a função aleatória, $Z(x_i)$, para qualquer posição x_i é descrita por: $Z(x_i) = m(x_i) + \varepsilon(x_i)$, onde $m(x_i)$ é o “drift” ou tendência principal e $\varepsilon(x_i)$ é o erro principal. Conseqüentemente, para se trabalhar sob essa hipótese, é preciso, determinar o “drift” $m(x_i)$ para cada posição x_i e ter uma expressão para o semi-variograma dos resíduos (WEBSTER e BURGESS, 1980). A análise dos modelos teóricos de ajuste aos valores calculados das semi-variâncias, para as trinta variáveis, nas direções 0°, 30°, 45°, 60°, 90°, 120°, 135° e 150° e o fato, relatado em trabalho de BURGESS e WEBSTER, 1980, segundo os quais “a tendência ou não estacionaridade em “lags” longos, nem sempre afeta significativamente a interpolação por krigagem, desde que a estacionaridade local exista através de distâncias curtas, para as quais o semi-variograma é usado”, foram determinantes no que se refere a opção pela simplificação da análise dos dados, assumindo-se a validade da hipótese intrínseca, que requer a existência e estacionaridade do variograma, sem nenhuma restrição quanto à existência de variância finita. No caso particular desse trabalho, a variância amostral foi tomada como referência, no ajuste dos semi-variogramas direcionais.

Informações geradas dos semi-variogramas direcionais, permitiram detectar-se que, de uma maneira geral, em torno da direção de 135°, localiza-se a direção de máxima continuidade, e, em torno da direção de 45°, a direção de mínima continuidade. Assim, a partir da simplificação assumida, o enfoque da modelagem, foi considerar os dois modelos de variabilidade possíveis, o isotrópico, ou modelo omnidirecional, e o modelo anisotrópico, denominado geométrico, nas direções principais da grade de amostragem, quais sejam 0°, 45°, 90° e 135°.

Os resultados obtidos da variografia, para as cinco variáveis, nas seis profundidades, se encontram na Tabela 4.2. Da observação dessa tabela, constata-se que os modelos teóricos esférico (SPH) e gaussiano (GAUSS) mostraram ser os mais adequados no ajustamento das semivariâncias estimadas. A amplitude de variação do alcance situou-se entre 3.0 (600m) e 7.60 (1520m) para o carbono orgânico na profundidade 20-40cm e na profundidade 0-20cm, respectivamente. As variáveis ponto de murchamento e capacidade de campo se assemelham

muito, não somente em relação ao modelo de ajuste das semivariâncias, mas também, em termos do comportamento do alcance, em todas as profundidades, o qual oscila aproximadamente entre 6.0 (1200m) e 7.3 (1460m). O modelo aninhado se ajustou bem às variáveis logaritmo neperiano de porosidade, nas profundidades 40-60, 60-80 e 100-120cm, e carbono orgânico nas profundidades 60-80, 80-100 e 100-120cm.

A estrutura de variabilidade predominante, para as trinta variáveis analisadas, foi a isotrópica, com exceção apenas de cinco casos, para a variável densidade global nas profundidades 60-80, 80-100 e 100-120cm e para a variável carbono orgânico, nas profundidades 20-40 e 40-60cm. A razão do efeito pepita em relação ao patamar, chamada efeito pepita relativo mostrou, freqüentemente, valores abaixo de 20%, porém, em alguns casos, como os das variáveis ln (porosidade) e densidade global ($\times 10^2$), os valores assumidos foram acima de 35%. A consequência disso é que, quanto mais elevada a proporção representada pelo efeito pepita, no modelo de semi-variograma, os pesos calculados na krigagem ordinária, tendem a ser mais similares entre si, resultando num valor estimado relativamente maior.

Tabela 4.2. Modelos de ajuste para os semi-variogramas das variáveis densidade global ($\times 10^2$), logaritmo decimal de ponto de murcha, logaritmo neperiano de porosidade e de capacidade de campo e carbono orgânico, nas seis profundidades e estrutura de variabilidade dos dados, respectivamente.

Profundidade (cm)	Modelo	Estrutura de variabilidade
0-20	$\gamma(h) = 70 + 148 \text{ SPH}(h/5.0)$	Isotrópica
20-40	$\gamma(h) = 40 + 100 \text{ SPH}(h/4.70)$	Isotrópica
40-60	$\gamma(h) = 45 + 115 \text{ SPH}(h/6.30)$	Isotrópica
60-80	$\gamma(h) = 30 + 180 \text{ SPH}(h/6.50)$	Isotrópica
80-100	ou $\gamma(h) = 35 + 175 \text{ SPH}(h_{45\%}/5.70, h_{135\%}/6.40)$	Anisotrópica
100-120	$\gamma(h) = 20 + 165 \text{ SPH}(h_{45\%}/4.70, h_{135\%}/4.50)$	Anisotrópica
	$\gamma(h) = 20 + 220 \text{ SPH}(h/7.0)$	Isotrópica
100-120	ou $\gamma(h) = 15 + 195 \text{ SPH}(h_{45\%}/4.60, h_{135\%}/6.0)$	Anisotrópica
0-20	$\gamma(h) = 0.0050 + 0.053 \text{ GAUSS}(h/6.0)$	Isotrópica
20-40	$\gamma(h) = 0.0040 + 0.060 \text{ GAUSS}(h/6.20)$	Isotrópica
40-60	$\gamma(h) = 0.0030 + 0.055 \text{ GAUSS}(h/6.10)$	Isotrópica
60-80	$\gamma(h) = 0.0040 + 0.059 \text{ GAUSS}(h/6.30)$	Isotrópica
80-100	$\gamma(h) = 0.0045 + 0.058 \text{ GAUSS}(h/6.20)$	Isotrópica
100-120	$\gamma(h) = 0.0040 + 0.064 \text{ GAUSS}(h/6.50)$	Isotrópica
0-20	$\gamma(h) = 0.009 + 0.016 \text{ SPH}(h/4.80)$	Isotrópica
20-40	$\gamma(h) = 0.005 + 0.012 \text{ SPH}(h/5.80)$	Isotrópica
40-60	$\gamma(h) = 0.001 + 0.002 \text{ SPH}(h/1.40) + 0.001 + 0.01 \text{ SPH}(h/5.40)$	Isotrópica
60-80	$\gamma(h) = 0.005 + 0.0022 \text{ SPH}(h/1.80) + 0.005 + 0.006 \text{ SPH}(h/5.40)$	Isotrópica
80-100	$\gamma(h) = 0.0012 + 0.00138 \text{ SPH}(h/7.0)$	Isotrópica
100-120	$\gamma(h) = 0.0025 + 0.002 \text{ SPH}(h/1.50) + 0.0025 + 0.012 \text{ SPH}(h/7.0)$	Isotrópica
0-20	$\gamma(h) = 0.009 + 0.045 \text{ GAUSS}(h/7.30)$	Isotrópica
20-40	$\gamma(h) = 0.008 + 0.040 \text{ GAUSS}(h/6.30)$	Isotrópica
40-60	$\gamma(h) = 0.007 + 0.042 \text{ GAUSS}(h/6.40)$	Isotrópica
60-80	$\gamma(h) = 0.007 + 0.041 \text{ GAUSS}(h/6.80)$	Isotrópica
80-100	$\gamma(h) = 0.005 + 0.041 \text{ GAUSS}(h/6.30)$	Isotrópica
100-120	$\gamma(h) = 0.007 + 0.035 \text{ GAUSS}(h/6.60)$	Isotrópica
0-20	$\gamma(h) = 0.020 + 0.062 \text{ SPH}(h/7.60)$	Isotrópica
20-40	$\gamma(h) = 0.005 + 0.033 \text{ SPH}(h_{0\%}/3.0, h_{90\%}/5.40)$	Anisotrópica
40-60	$\gamma(h) = 0.00 + 0.027 \text{ SPH}(h_{45\%}/4.20, h_{135\%}/4.30)$	Anisotrópica
60-80	$\gamma(h) = 0.00 + 0.011 \text{ SPH}(h/2.60) + 0.018 \text{ SPH}(h/6.80)$	Isotrópica
80-100	$\gamma(h) = 0.002 + 0.006 \text{ SPH}(h/3.80) + 0.002 + 0.010 \text{ SPH}(h/7.0)$	Isotrópica
100-120	$\gamma(h) = 0.00 + 0.003 \text{ SPH}(h/2.60) + 0.013 \text{ SPH}(h/6.80)$	Isotrópica

Na figura 4.5 seguinte, observamos os semi-variogramas ajustados omnidirecionais, para a variável densidade global ($\times 10^2$) nas profundidades 0-20 e 20-40cm. As variâncias amostrais de 217.11 e 141.33, respectivamente, foram tomadas como patamar para o ajuste dos pontos. Analogamente, para as demais variáveis, a distribuição dos pontos foi similar a esses dois casos, sempre havendo a presença de pontos situados acima da variância amostral.

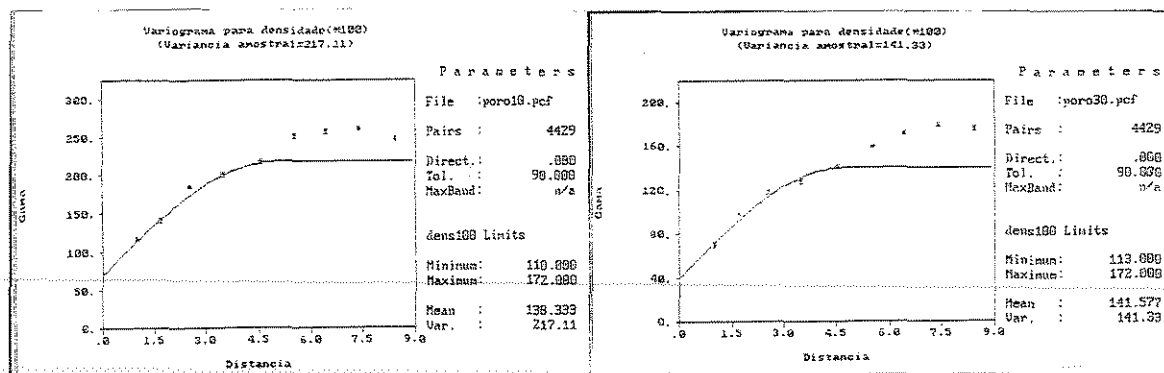


Figura 4.5. Semivariogramas ajustados, para a variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0-20 e 20-40cm, respectivamente.

4.3 Validação cruzada

A técnica da validação cruzada, que consiste em estimar valores em cada posição amostrada na área, através da krigagem (ordinária) com os valores amostrais vizinhos, excluindo-se o valor do ponto que está sendo estimado, foi realizada comparando-se os modelos de semivariograma omnidirecional e os anisotrópicos nas direções 0° e 90° e 45° e 135° , envolvendo estratégias diferentes para a krigagem em termos de raio de busca, de número máximo de pontos por setor, de número mínimo de pontos a usar. Em virtude das peculiaridades da grade de amostragem e das simplificações assumidas para a consecução da variografia, optou-se por um raio de busca menor ou igual a três unidades (600m), número máximo de pontos sempre inferior a 10 e, número mínimo de pontos igual a 3.

As estatísticas geradas pela validação cruzada, são encontradas na tabela 4.3, referentes apenas à variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0-20 e 20-40cm.

Tabela 4.3. Estatísticas da validação cruzada, para a variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0–20 e 20–40cm, respectivamente.

Estatísticas	Valores observados	Valores estimados	Diferença obs. – est.	Desvio padrão	Diferenças de padronizadas estimação
Nº dados	111	111	111	111	111
Média	138.333	138.327	-0.007	11.230	0.000
Desvio-padrão	14.801	10.401	11.185	0.451	1.000
Mínimo	110.000	115.336	-26.463	10.957	-2.413
1º Quartil	127.000	131.291	-8.691	10.957	-0.792
Mediana	139.000	139.906	-0.878	10.968	-0.076
3º Quartil	148.000	145.112	7.615	11.352	0.671
Máximo	172.000	160.395	32.042	13.370	2.870
Nº dados	111	111	111	111	111
Média	141.577	141.526	-0.050	8.808	-0.005
Desvio-padrão	11.942	7.921	8.866	0.412	1.001
Mínimo	113.000	122.176	-26.477	8.547	-2.588
1º Quartil	133.000	135.162	-6.204	8.547	-0.693
Mediana	142.000	142.122	-0.128	8.581	-0.015
3º Quartil	150.000	146.368	5.372	8.938	0.629
Máximo	172.000	157.477	23.497	10.727	2.738

Da observação da tabela 4.3, constata-se ao se comparar as duas primeiras colunas, em ambas as profundidades, que os valores estimados têm menos variabilidade do que os valores observados, resultado esse esperado, desde que os valores estimados, na validação cruzada, são médias dos vizinhos, apresentando oscilações pouco acentuadas. Os valores da média e da variância para as diferenças ou erros padronizados, estão próximos de 0 e 1, respectivamente, para ambas as profundidades, atendendo pois, dois dos critérios usados para considerar como válido um modelo de ajuste. A condição de terem uma distribuição normal também, pode ser comprovada através da figura 4.6, onde são mostrados os gráficos relativos aos histogramas das diferenças padronizadas, para as duas profundidades, 0-20 e 20-40cm. A padronização é realizada usando-se para cada um dos pontos da malha, o desvio padrão de krigagem. Os resultados obtidos para a média e a variância dos erros padronizados, para as variáveis restantes, foram em sua maioria próximos de 0 e 1, respectivamente..

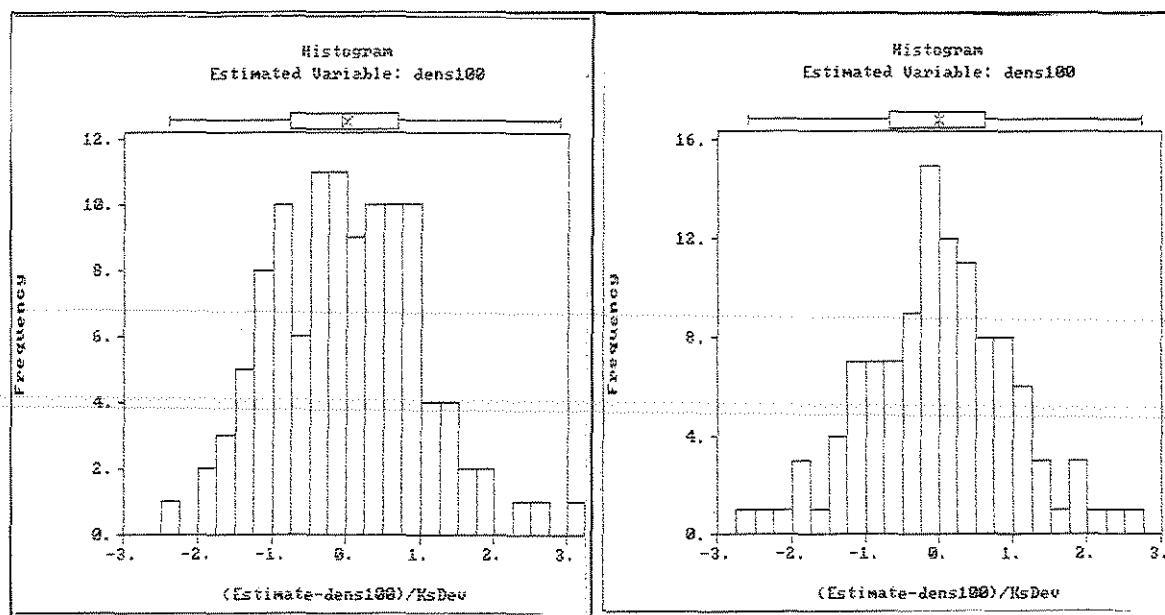
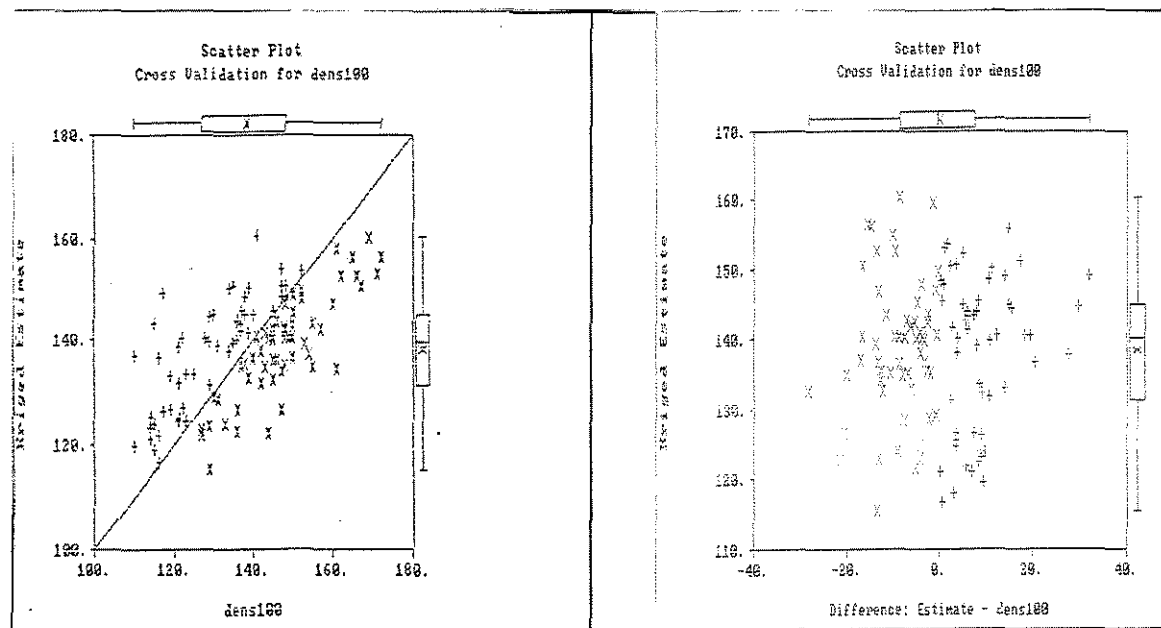


Figura 4.6. Distribuição (histograma) do erro padronizado, gerado pela validação cruzada, para a variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0-20 e 20-40cm, respectivamente.

De modo geral, também para cada uma das trinta variáveis, foi constante a presença de um ou dois no máximo, pontos atípicos, quase sempre situados na ou próximos à extremidade da grade de amostragem, e ainda, sendo sempre os mesmos pontos atípicos para cada variável considerada, nas seis profundidades. Nas figuras 4.7 e 4.8 que se seguem, o símbolo “+” representa erros positivos e “x” erros negativos, para a variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0-20 e 20-40cm.



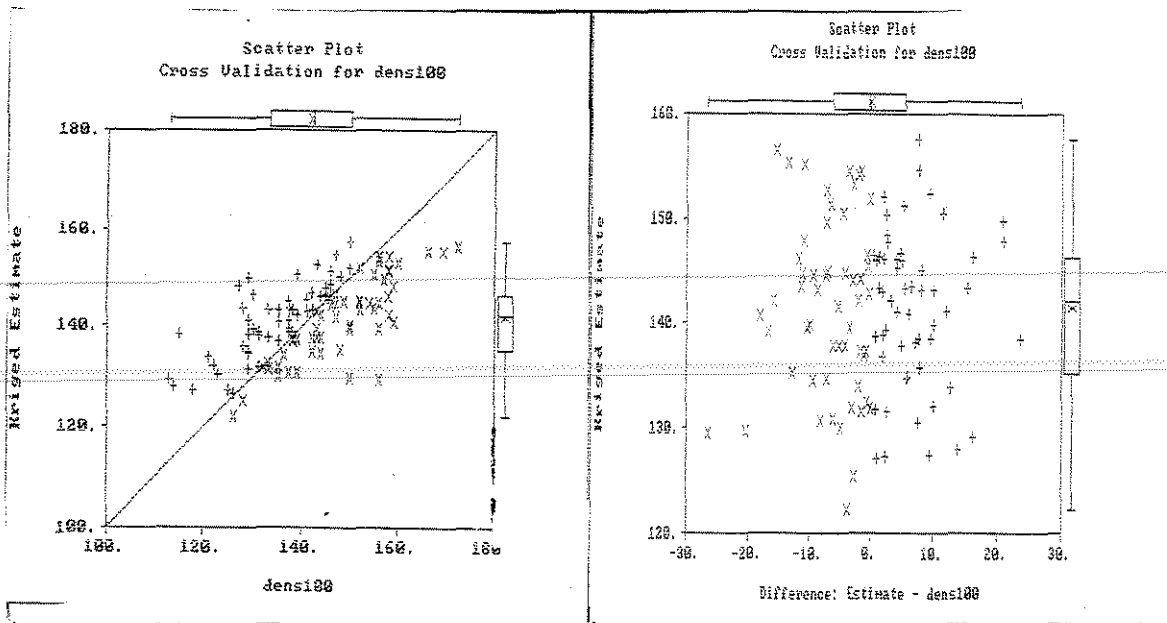


Figura 4.7. Valores observados (esquerda) e resíduos da validação cruzada (direita) versus valores estimados por krigagem (“+” positivos e “x” negativos), para a variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0-20 e 20-40cm, respectivamente.

No gráfico da esquerda da figura 4.7, são mostrados os valores observados e estimados por krigagem, os quais, na situação desejável, devem estar o mais próximo possível da diagonal e de maneira equilibrada, em ambos os lados. Similarmente, no gráfico da direita, que mostra os erros em relação aos valores estimados, deve ser observado o mesmo equilíbrio, sendo desejável, que a concentração dos erros localize-se ao redor de zero e que nenhuma relação possa ser detectada, entre a magnitude dos erros e os valores estimados.

Finalmente, é importante conhecer como se configura os erros da validação concernentes às posições no espaço. Espera-se por nenhum tipo de associação entre os mesmos, assim como, nenhum tipo de tendência referente às posições. Na figura 4.8 é apresentada dois mapas de erros, para a variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0-20 e 20-40cm. O que se observa dos mapas que foi a tônica para as demais variáveis é que nas duas primeiras colunas, onde se concentram os solos Latossolo Roxo (LR), e Latossolo Vermelho Escuro, textura argilosa, houve uma maior concentração de erros positivos (“+”), ou seja, valor estimado maior do que observado, sem apresentar uniformidade em tamanho. O que se espera dos mapas de erros é a não ocorrência de concentrações de erros de mesmo sinal e/ou de tamanho similar, e que os mesmos estejam distribuídos aleatoriamente, sem denotar algum tipo de padrão. Excetuando o comportamento dos erros nas duas primeiras colunas da grade, conforme mencionado acima, geralmente, as exigências para os erros foram atendidas.

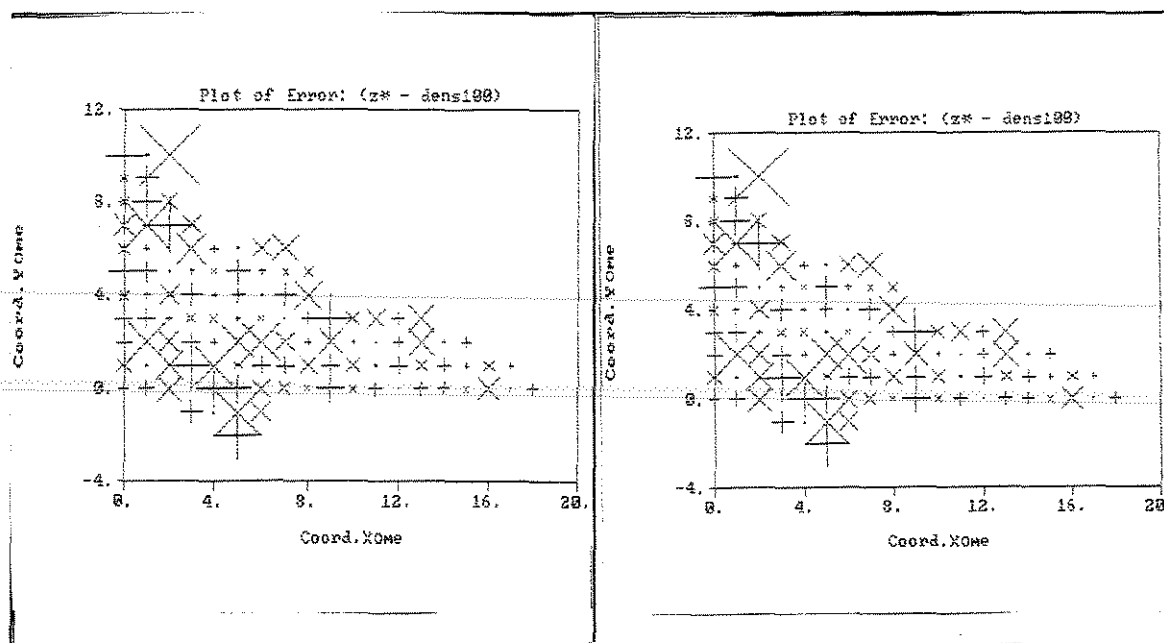


Figura 4.8. Mapas dos erros resultantes da validação cruzada ("+" positivo; "x" negativo), para a variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0-20 e 20-40cm, com tamanho dos símbolos proporcional aos valores.

4.4 *Krigagem e mapa de isolinhas*

Selecionados os parâmetros do modelo de semivariograma mais apropriado, através do uso da técnica da validação cruzada, procedeu-se à krigagem ordinária pontual, para gerar um conjunto de pontos resultantes da interpolação. O número máximo de pontos vizinhos considerado foi de 10, situados no interior de um círculo (modelo isotrópico), com raio de busca, nesse caso, equivalente à metade do alcance, ao redor do ponto a ser estimado.

Em virtude da grade de amostragem ser equiespaçada, porém, incompleta, e ao fato de um número razoável de pontos ser suficiente para estabelecer-se cenários de risco de contaminação da área, pelo herbicida tebuthiuron, a malha interpolada foi composta de pontos equidistantes de 100m dos pontos da grade, num total de 263 valores estimados, com suas coordenadas cartesianas, os quais para a profundidade 0-20cm, se encontram na Tabela A2 do anexo. Esses pontos adicionados aos 111 pontos originais, foram usados na construção de mapas de isolinhas, os quais, são mostrados na figura 5.9, para a variável densidade global, nas profundidades de 0-20 e 20-40cm. O programa "CONREC" do GEO-EAS, produz mapas de contorno ou isolinhas, de qualidade visual sofrível, no entanto, da figura 4.9, depreende-se que os contornos, ao menos na parte mais central da grade, apresenta uma forma aproximadamente circular, denotando a natureza isotrópica dos dados, dentro do domínio avaliado. Os 374 valores formam a base de entrada de dados, para o simulador matemático de movimento de pesticida CMLS.

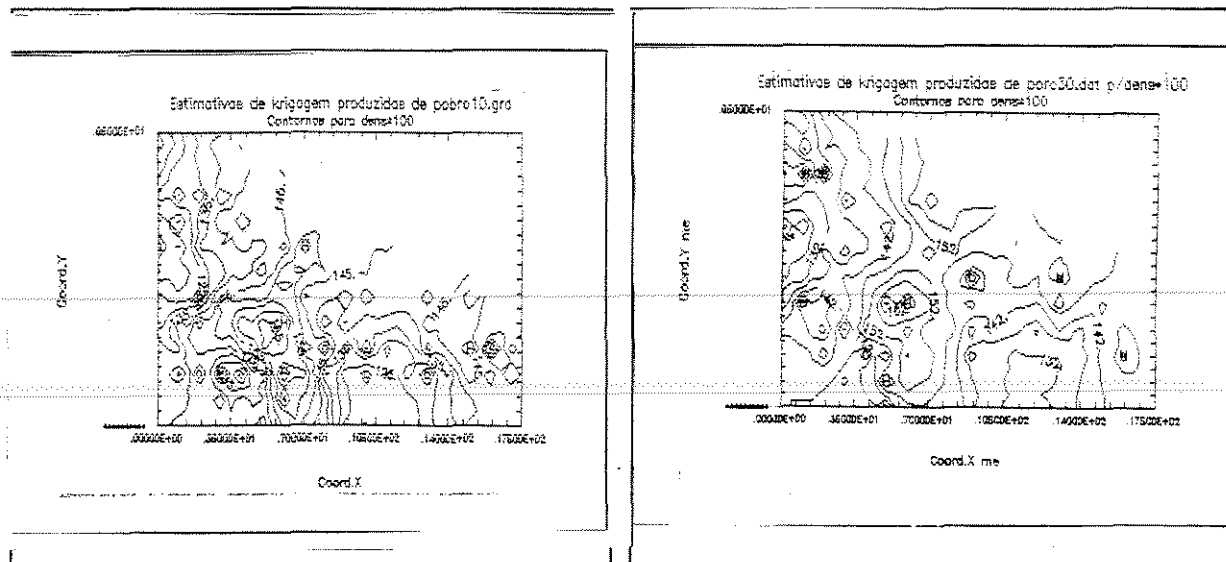


Figura 4.9. Mapas de isolinhas, da variável densidade global ($\times 10^2$), nas profundidades 0-20 cm e 20-40 cm, respectivamente.

4.5 Seleção do modelo matemático de adsorção do tebuthiuron

Os dados experimentais gerados em laboratório, com a finalidade de avaliar o processo de adsorção, do herbicida tebuthiuron, nos solos Latossolo Vermelho Escuro (LE), Latossolo Roxo (LR) e Areia Quartzosa (AQ), nas profundidades 0-10 e 10-20cm, constam da tabela 4.4. Nela também, são apresentadas as estimativas dos parâmetros dos quatro modelos considerados no ajuste dos dados, ou seja, os modelos linear, Lambert, Langmüir e Freundlich, assim como, algumas estatísticas importantes que subsidiam tomada de decisão, para escolha do modelo mais adequado.

Tabela 4.4. Modelos lineares de isotermas de adsorção, estimativas dos parâmetros componentes e algumas estatísticas para avaliação de adequacidade dos modelos, em relação ao herbicida tebuthiuron, em três solos da microbacia do córrego Espraiado, localizada em Ribeirão Preto, SP: Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Latossolo Roxo (LR), nas profundidades 0-10 e 10-20cm.

Modelo	Estatísticas* e Parâmetros	AQ		LE		LR	
		0-10cm	10-20cm	0-10cm	10-20cm	0-10cm	10-20cm
Linear	R	0.724	0.917	0.987	0.985	0.983	0.985
	R ²	0.524	0.841	0.974	0.970	0.966	0.970
	R ² _{ajustado}	0.476	0.825	0.971	0.967	0.962	0.967
	a	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	b	0.130	0.257	1.210	0.775	1.500	1.516
Lambert	R	0.862	0.941	0.991	0.998	0.999	0.999
	R ²	0.744	0.885	0.982	0.996	0.997	0.999
	R ² _{ajustado}	0.687	0.859	0.977	0.996	0.997	0.999
	a	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	b	0.426	0.461	0.821	1.215	2.446	2.425
	c	-0.025	-0.018	0.042	0.042	-0.100	-0.097
Freundlich $X/M = K_f C_e^{1/n}$ ou linearizado $\ln X/M = \ln K_f + (1/n)\ln C_e$ $Y = a + bX$	R	0.156	0.893	0.980	0.990	0.988	0.996
	R ²	0.024	0.798	0.960	0.980	0.976	0.991
	R ² _{ajustado}	-0.090	0.773	0.955	0.978	0.973	0.990
	a	-0.156	-0.241	0.460	0.149	0.917	0.945
	b	0.101	0.501	0.831	0.845	0.791	0.773
Langmüir $X/M = (K_L w C_e) / (1 + wC_e)$ ou linearizado $1/(X/M) = 1/(K_L w C_e) + 1/K_L$ $Y = a + bX$	R	0.167	0.964	0.992	0.996	0.995	0.998
	R ²	0.028	0.929	0.985	0.991	0.989	0.996
	R ² _{ajustado}	-0.094	0.920	0.983	0.990	0.988	0.995
	a	1.101	0.295	0.062	0.040	0.016	0.036
	b	0.408	1.114	0.543	0.856	0.408	0.354

*: R = coeficiente de correlação; R² = coeficiente de determinação; R²_{ajustado} = coeficiente de determinação ajustado em função do tamanho amostral; a, b e c = parâmetros dos modelos.

Conforme enfatizado anteriormente, para os dois modelos, linear e Lambert, os dados foram ajustados em função de uma média zero, ao passo que, para os modelos Freundlich e Langmüir, o ajuste foi realizado em termos da média dos valores observados. Conseqüentemente, torna-se impossível a comparação simultânea desses quatro modelos, tomando-se como referência, os valores das estatísticas R (coeficiente de correlação) e R^2 (coeficiente de determinação), calculados sobre padrões distintos.

Um dos critérios adotados para desfazer esse impasse, utiliza os resíduos padronizados de Y em função de X, de acordo com a figura 4.10, os quais devem situar no intervalo de -2 a +2, caso contrário, o modelo é rejeitado, como pode ser visto na figura 4.10D. Concomitantemente, esses resíduos devem estar distribuídos ao acaso ao longo da média, sem mostrar aglomerados de pontos, indicio de provável dependência entre os mesmos. Sob esse critério, os modelos de Lambert (figura 4.10B) e o de Freundlich (figura 4.10C), são considerados os dois melhores, embora apresentem uma aglomeração de pontos no lado positivo da distribuição dos resíduos padronizados.

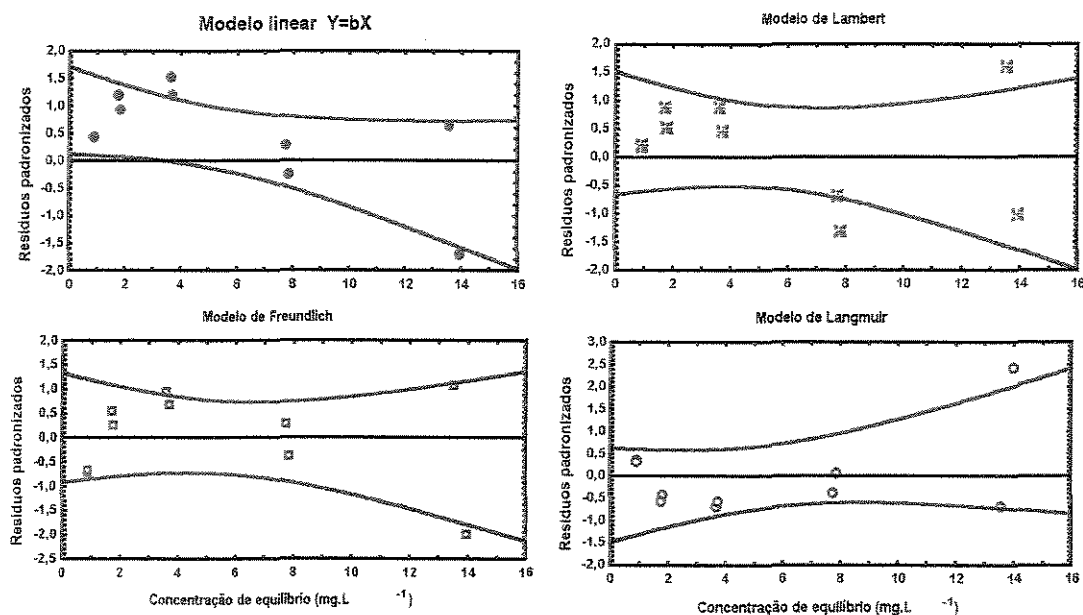


Figura 4.10. Comparação através de resíduos padronizados, de quatro modelos de isoterma de adsorção, do herbicida tebuthiuron, em Areia Quartzosa, na profundidade 0-10cm.

Uma outra maneira de escolher qual modelo se ajusta melhor é por intermédio da técnica de probabilidade normal de resíduos, segundo a qual, os valores normais esperados e observados dos resíduos são comparados, através de um gráfico linear ou gráfico de probabilidade normal de resíduos. A localização dos pontos esperados cai sobre uma reta, de tal sorte, que quanto mais próximos dessa reta estiverem os pontos observados, menor é a sua dispersão e melhor é o modelo. Da observação da figura 4.11, depreende-se que a menor dispersão dos pontos, ao redor da reta foi produzida pelo modelo de Freundlich (figura 4.11C).

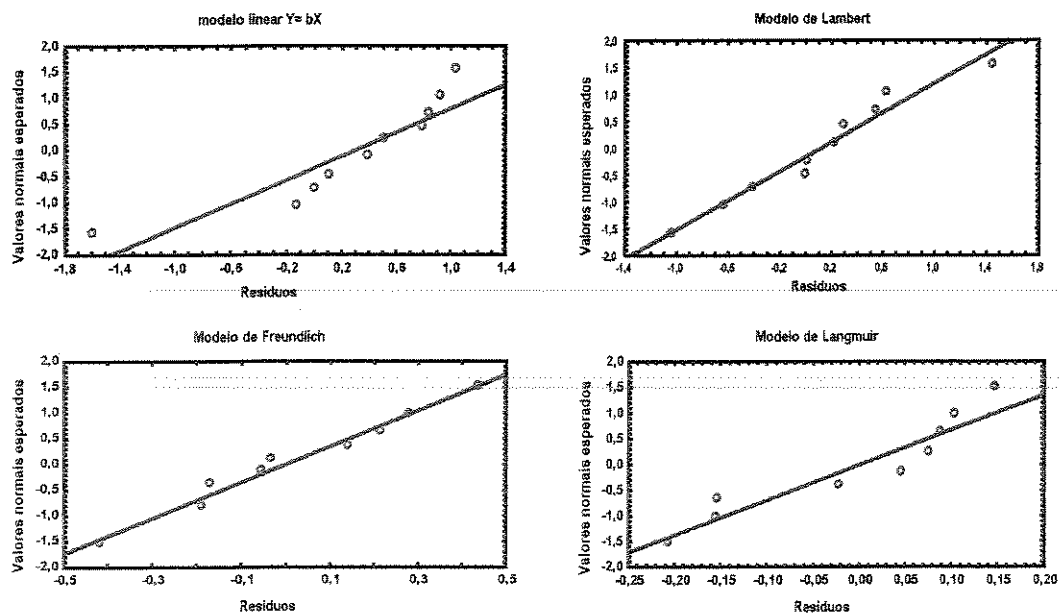


Figura 4.11. Comparação de quatro modelos de isotermas de adsorção do herbicida tebuthiuron, através da probabilidade normal de resíduos em solo Areia Quartzosa, da microbacia do córrego Espreado, localizada em Ribeirão Preto, SP, na profundidade de 10-20cm.

Ambos os critérios, resíduos padronizados e probabilidade normal de resíduos, foram usados, para todos os dados, e com exceção da Areia Quartzosa (AQ), na profundidade 0-10cm, o modelo de Freundlich exibiu melhor ajuste.

Da seleção do modelo de Freundlich resulta que, quando os valores de $(1/n)$, tendem a 1 o valor de K_f tende ou é numericamente igual ao valor do coeficiente b da equação linear, sendo o valor de K_f equivalente a um coeficiente de partição do soluto, entre a solução e a superfície sólida, isto é, $K_f = K_d$ (coeficiente de adsorção). Com exceção do solo Areia Quartzosa (AQ), na profundidade 0-10cm, que mostra um valor distante de 1, como estimativa para $(1/n)$, os demais valores encontrados na tabela 4.5, atendem esse pressuposto. O valor mais elevado para K_d para o solo Latossolo Roxo (LR), é um indicativo de maior adsorção do herbicida, enquanto o solo Areia Quartzosa (AQ), que tem o valor mais baixo para esse coeficiente, é o solo onde a lixiviação do produto é maior.

Tabela 4.5. Valores obtidos para a constante de Freundlich, na avaliação do processo de adsorção do herbicida tebuthiuron, em três solos de Ribeirão Preto, SP: Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Latossolo Roxo (LR), nas profundidades 0-10 e 10-20cm.

Solo	Profundidade (cm)	
	0-10 (l/kg)	10-20 (l/kg)
AQ	*	0.786
LE	1.584	1.161
LR	2.502	2.573

* K_d obtido pelo modelo de Lambert (0.426 l/kg).

Em razão da alta correlação existente entre o coeficiente de adsorção K_d e o teor de carbono orgânico do solo (%OC), o coeficiente $K_{OC} = (K_d / \%OC) * 100$, calculado em todas as seis profundidades, 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 e 100-120cm é um dos parâmetros demandados pelo modelo de simulação de movimento de pesticida CMLS. Os valores de K_d na profundidade 10-20cm seriam naturalmente os escolhidos, para representar esse coeficiente no intervalo 0-20cm, para os três solos considerados. No entanto, os valores de fato usados no simulador CMLS, são descritos e justificados, no tópico seguinte.

4.6 Resultados do Experimento em Coluna

Na aquisição dos dados de profundidade (cm) e de concentração (ppm) remanescente do herbicida tebuthiuron, no ensaio em coluna, todos os valores de K_d foram testados na validação do modelo e somente para o solo Latossolo Roxo (LR), houve correspondência entre o valor de K_d , que melhor se ajustou aos dados de adsorção (modelo de Freundlich) com os valores mais próximos, gerados pelo simulador e pela coluna. Para os demais solos, Areia Quartzosa (AQ) e Latossolo Vermelho Escuro (LE), os valores médios de K_d , obtidos do modelo linear, nas duas profundidades 0-10 e 10-20cm, foram os que produziram maior aproximação nos resultados da validação. A suposição do modelo CMLS, quanto ao processo de adsorção, representado por um modelo linear, em equilíbrio e reversível pode explicar esse fato, desde que os modelos de Freundlich e Langmüir não se enquadrem nessa categoria, apesar da possibilidade de linearização dos mesmos.

Os resultados dos dados apresentados na coluna e no simulador, são encontrados na tabela 4.6 seguinte (EMBRAPA-CNPMA, 1998¹¹)

Tabela 4.6 Valores simulados pelo CMLS e obtidos no experimento em coluna para as variáveis profundidade e concentração com herbicida tebuthiuron, decorridos 30 dias após sua aplicação, nos solos Areia Quartzosa (AQ), Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Latossolo Roxo (LR).

Solo	Prof-CMLS* (cm)	Prof (cm)	Conc-CMLS (ppm)	Conc (ppm)
AQ	64	60	9.8	10.17
LE	19.1	20	9.8	9.61
LR	8.0	10	9.8	10.34

¹ Impacto ambiental e implicações sócio-econômicas da agricultura intensiva em águas subterrâneas: relatório de atividades. Jaguariúna: Embrapa-Meio Ambiente, 1998. 16p. (Projeto 11.0.94.221; subprojeto: 11.0.94.221.01, projeto em andamento).

*Prof-CMLS \equiv profundidade (cm) estimada pelo CMLS; Conc-CMLS \equiv concentração (ppm) restante no solo, estimada pelo CMLS.

Da tabela anterior, alguns fatos podem ser observados:

No tocante à profundidade (cm) e ao solo Areia Quartzosa (AQ), o modelo foi superestimado em 6,66%, isto é, 106,66%, e em relação aos solos Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Latossolo Roxo (LR), o modelo foi subestimado com valores correspondendo a 95,5% e 80%, respectivamente, dos valores gerados pela coluna;

Com respeito à concentração (ppm) restante e ao solo Latossolo Vermelho Escuro (LE), o modelo foi superestimado em 1,98%, ou seja, 101,98%, e subestimado para os solos Areia Quartzosa (AQ) e Latossolo Roxo (LR), com valores correspondendo a 96,36% e 95,33%, respectivamente dos valores gerados pela coluna.

4.7 *Resultados da Simulação através do Modelo CMLS.*

Os dados resultantes da aplicação do modelo CMLS, para os 373 pontos englobando as observações originais da grade de amostragem e aquelas produzidas pela interpolação, por meio da krigagem, encontram-se na Tabela A3, do anexo. Algumas estatísticas básicas extraídas dessa tabela, para cada solo, referentes ao número de pontos (N), aos valores máximo (Max) e mínimo (Min), a diferença deles (Dif), aos valores dos primeiro (Q1) e terceiro (Q3) quartis e da diferença deles (Q3 - Q1) e a moda, constam da tabela 4.7 seguinte.

Tabela 4.7. Estatísticas básicas obtidas dos dados gerados pelo simulador CMLS, para os solos Latossolo Roxo (LR), Latossolo Vermelho Escuro (LE) e Areia Quartzosa (AQ).

Estatística \ Solo	Latossolo Roxo (LR)	Latossolo Vermelho Escuro (LE)	Areia Quartzosa (AQ)
N	42	182	149
Max (m)	5.23	29.71	50.03
Min (m)	1.63	1.88	11.52
Dif (m)	3.60	27.83	38.51
Q3 (m)	2.16	6.22	21.75
Q1 (m)	1.87	4.58	16.52
Q3-Q1 (m)	0.29	1.64	5.23
Moda (m)	2.00	3.88	12.85

A observação das tabelas A3 e 4.7 permite concluir que o solo Areia Quartzosa (AQ) é o que apresenta maior risco de contaminação do lençol freático pelo uso do herbicida tebuthiuron, visto que, o valor máximo de 50 metros atingido pelo produto, foi obtido após 4 anos de simulação apenas (1989-1993). Ademais, mais quatro pontos (16.5;05), (16.5;1), (18;0) e (9;3) apresentaram valores de profundidade acima de 39m, os quais são considerados preocupantes, na medida que estes pontos estão localizados próximos às águas de drenagem, apresentando alto risco de contaminação do lençol. Os outros dois solos, Latossolo Vermelho Escuro (LE) de texturas média e argilosa (LEm e LEa) e o Latossolo Roxo (LR) podem ser considerados de baixo risco à contaminação, principalmente o Latossolo Roxo, que por suas características intrínsecas,

Quartzosa. A representação espacial dos dados de profundidade (m) atingida pelo herbicida tebuthiuron, pode ser observada na figura 4.12.

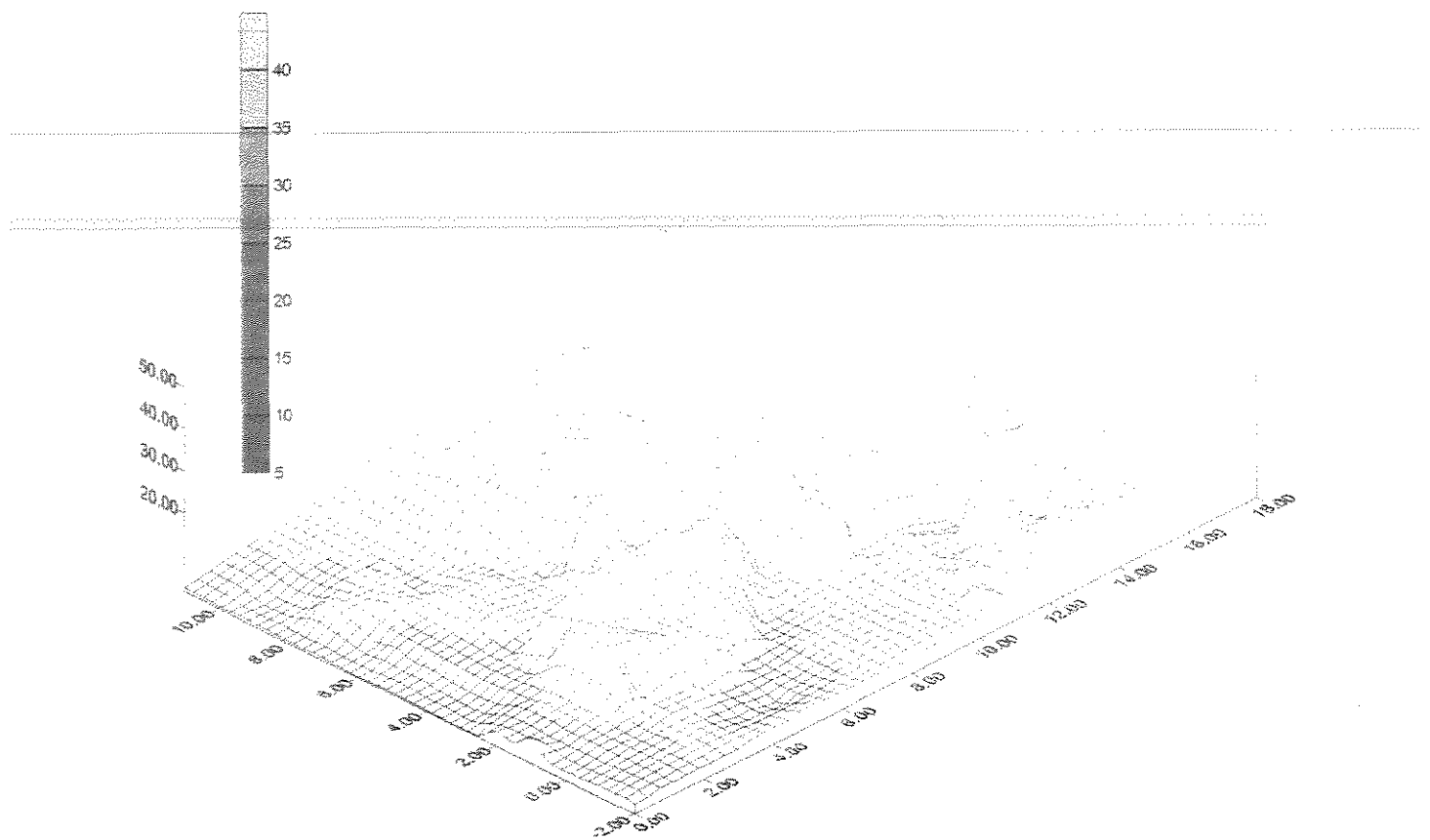


Figura 4.12. Representação tridimensional dos dados de profundidade (m) atingida pelo herbicida tebuthiuron, na microbacia hidrográfica do córrego do Espriado, Ribeirão Preto, SP

A afirmação precisa quanto a contaminação do lençol freático só pode ser confirmada, com o cotejamento a um mapa de profundidade de lençol. A inexistência do mesmo, entretanto, não impede que sugestões sejam feitas, no sentido de se evitar o uso de produtos químicos, com meia-vida relativamente longa, em solos com escassez de matéria orgânica e com características predominantemente arenosas.

Finalmente, é importante ressaltar, que o simulador CMLS, considerado como um dos mais simples em se tratando de demanda de parâmetros, apresenta uma série de restrições, em suas hipóteses básicas, que poderiam ser testadas, caso um modelo mais completo, como o LEACHM-P fosse usado. Além disso, algumas simplificações adotadas nesse trabalho, como a não determinação dos valores de K_d , para os camadas abaixo de 20cm, e o valor constante assumido para o parâmetro meia-vida ($t_{1/2}$) do produto, ao longo do tempo e das profundidades, são fatos que merecem ser avaliados.

O uso de modelos de simulação de movimento de agrotóxico, para um compartimento específico do ambiente, largamente utilizado nos Estados Unidos e em alguns países da Europa, como ferramenta constante das normas reguladoras de entrada de qualquer novo produto, para uso na agricultura, tem recebido pouca atenção das nossas instituições de pesquisa por razões já mencionadas nesse texto. Evidentemente, que na situação de país com recursos escassos aplicados à pesquisa, como é o caso do Brasil, o enfoque de modelos matemáticos deveria ser aplicado a situações consideradas críticas, como é o caso particular da microbacia do córrego do Espreado, região de agricultura intensiva de cana-de-açúcar, com uso sistemático de fertilizantes e herbicidas e de importância estratégica, em virtude das características de área de descarga e de recarga do Aquífero Botucatu (Guarani), o qual abastece na sua totalidade, a população da cidade de Ribeirão Preto, SP.

No caso específico desse trabalho, em razão da inexistência de informações relacionadas a parâmetros químicos e físicos de solo, condicionantes do movimento da molécula de qualquer agrotóxico, uma grade de amostragem foi selecionada, abrangendo quatro tipos de solo, Areia Quartzosa e Latosolo Vermelho Escuro textura média, compondo mais de 80% dos pontos e, Latosolo Roxo e Latosolo Vermelho Escuro textura argilosa, compondo o restante da amostra. Tal escolha apresentou aspectos positivos e negativos, no contexto da análise dos dados.

Um dos aspectos positivos está relacionado à possibilidade de se conhecer o comportamento do herbicida tebuthiuron para uma gama maior de solos, servindo de referência para definição do plano de amostragem em trabalhos futuros. Foi patente a dificuldade de lixiviação do herbicida nos solos com maior quantidade de matéria orgânica e com textura mais argilosa. Esse fato confirma ensaios conduzidos por DE MELLO FILHO, et. al., 1984 para o herbicida tebuthiuron, em usinas de cana de açúcar localizadas nos estados de São Paulo e Alagoas, segundo os quais, a maior concentração de tebuthiuron foi encontrada na primeira camada observada (0-15cm), para ambas as texturas de solo, argilosa e arenosa, em virtude do teor mais elevado de material orgânico e pH mais baixo, nessa camada, provocando maior adsorção do herbicida.

A conotação negativa, deve-se essencialmente a não atendimento das hipóteses de estacionaridade, em função da presença de populações diferenciadas, com relação aos parâmetros amostrados. A observância desse fato pode ser contornada, considerando premissa comprovada em artigos citados na literatura (BURGESS e WEBSTER, 1980 TRANGMAR et. al., 1986a, b), e ao que parece é o caso dos dados gerados nesse trabalho, segundo a qual, a tendência ou não estacionaridade em defasagens ("lags") longas, nem sempre afeta significativamente a interpolação por krigagem, desde que a estacionaridade local exista através de distâncias curtas, para as quais o semivariograma é usado. A construção dos semivariogramas, para os parâmetros demandados pelo modelo de simulação CMLS, isto é, densidade global, carbono orgânico, capacidade de campo, ponto de murchamento e porosidade total, para cada uma das profundidades, 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 e 100-120cm, tomando-se a variância amostral, como marco de validade dessa premissa, produziu valores estimados para os pontos da grade amostral, cujos erros de estimação padronizados pelo desvio padrão de krigagem, de maneira geral, para os trinta casos considerados, apresentaram média e variância próximas de zero e um, respectivamente.

As conclusões mais relevantes obtidas da análise dos dados referentes aos parâmetros físicos e químicos, dos solos componentes da grade de amostragem, usando-se os métodos geoestatísticos da variografia, validação cruzada e krigagem, que possibilitaram a agregação de pontos interpolados aos pontos originais, com a finalidade de alimentar o modelo de simulação de movimento de agrotóxico CMLS, podem ser expressas como seguem.

Os dados dos cinco parâmetros de propriedades ou atributos de solo, densidade global, carbono orgânico, capacidade de campo, ponto de murchamento e porosidade total, apesar de provenientes de quatro populações distintas, apresentam distribuição próxima a normal, demonstrada pelos coeficientes de assimetria e curtose, próximos de 0 e 3, respectivamente. O alongamento acentuado das caudas foi consequência da presença do solo Latosolo Roxo (LR), para um lado, e do solo Areia Quartzosa (AQ), no outro extremo.

Os instrumentos da estatística descritiva, gerados pelo GEO-EAS, ou seja, o “postplot” dos dados de cada parâmetro e a disposição dos valores de cada parâmetro por linha e coluna, foram suficientes para antecipar a falta de estacionaridade dos dados, comprovada pela ausência de patamar de alguns semivariogramas direcionais.

O exame dos semivariogramas, nas direções 0°, 30°, 45°, 60°, 90°, 120°, 135° e 150°, para cada um dos parâmetros de interesse e para cada uma das profundidades avaliadas, 0-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 e 100-120cm, freqüentemente mostrou variabilidade mais e menos acentuadas, nas direções 135° e 45°, respectivamente, e patamares bastante distintos, denotando anisotropia e tendência (“drift”) dos dados, a partir do “lag” 7 (distância acima de 1400m), provavelmente, em virtude das semivariâncias agruparem pontos correspondendo a solos diversos, tipo Areia Quartzosa e Latosolo Roxo.

Os resultados da validação cruzada referentes a média e a variância dos erros de estimação padronizados, situados próximos de 0 e de 1, respectivamente, assumindo-se pois a estacionaridade dos dados dentro do limite equivalente à variância amostral, respaldam o fato já comentado, que a tendência ou não estacionaridade em defasagens longas, nem sempre afeta o preditor de krigagem, desde que, para distâncias curtas, a estacionaridade local exista. Obviamente, se esta suposição não fosse válida, os valores das estatísticas mencionadas não se aproximariam dos respectivos valores.

Os modelos teóricos esférico e de Gauss, foram os que se ajustaram melhor aos dados das semivariâncias estimadas, para as cinco propriedades de solo avaliadas, nas direções e profundidades acima relacionadas.

Os resultados produzidos pelo simulador CMLS, confirmaram as hipóteses aventadas, sobre que tipo de solo pode oferecer mais facilidade à lixiviação do herbicida tebuthiuron. Sem dúvida, no solo Areia Quartzosa (AQ) o produto chegou a atingir, em apenas 4 anos de simulação a profundidade de 50m (13,3), com 10% do valor do produto aplicado (1.1kg/ha) permanecendo ainda no solo, e o restante do químico no solo ser considerado elevado, resultados esses preocupantes, pelo fato da profundidade do lençol freático poder estar em patamar abaixo desse valor, resultando provavelmente em contaminação do córrego do Espriado e dos rios à jusante. No solo Latosolo Vermelho Escuro, englobando ambas as texturas, média e argilosa, um dos pontos alcançaram uma profundidade próxima a 30m (12;0) e alguns pontos apresentaram valores acima de 8m, representando, geralmente, baixo risco à contaminação do lençol. Finalmente, o solo Latosolo Roxo (LR), confirmou o que se esperava, isto é, baixa lixiviação do produto químico, causada certamente pela presença mais intensa de matéria orgânica e de argila. Para esse tipo de

solo, precaução com possível escoamento superficial do herbicida, deveria ser levado em consideração, principalmente onde a compactação do solo é um obstáculo à penetração da água.

Como desfecho desse trabalho, é importante ressaltar, em primeiro lugar, que os resultados da simulação não devem ser interpretados como definitivos, mas sim, como um indicio do alto risco de contaminação a que está sujeito o lençol freático da microbacia do córrego do Espriado e por consequência, os rios receptores de suas águas. Em segundo lugar, o simulador CMLS mostrou ser um instrumento adequado para situações de manejo, em razão da sua baixa demanda de parâmetros e facilidade de manuseio, quando comparado aos simuladores mais sofisticados, como são os modelos de pesquisa. É necessário, entretanto, para a corroboração dos resultados da simulação que estudos complementares relacionados aos aspectos hidrogeológicos, geológicos e afins sejam avaliados, servindo como referência para as conclusões definitivas, sobre o risco de contaminação de determinado compartimento do ambiente a qualquer produto, potencialmente poluente. Em terceiro lugar, parece-nos mais razoável, que a utilização de simuladores mais completos, em termos de contemplação de um maior número de parâmetros e processos, considerados condicionantes importantes do destino de um agrotóxico qualquer, e que seja de domínio público, poderia ser o ponto de partida, para a intensificação do uso da modelagem matemática em questões tão relevantes, como é o caso particular, do risco de contaminação provocado pelos agrotóxicos largamente usados na agricultura. Esses modelos de simulação poderiam ser úteis, como suporte a projetos e/ou programas de prevenção e controle da poluição das águas subterrâneas.

Apesar de não constar dos objetivos desse trabalho, o risco de contaminação das águas subterrâneas, caracterizadas de forma aproximada pela associação e interação da vulnerabilidade natural do aquífero com a carga poluidora aplicada no solo ou na subsuperfície, pode ser minimizado ou mesmo anulado, desde que as atividades agrícolas desenvolvidas nas área de recarga (afloramento) sejam controladas, impedidas e/ou monitoradas, em termos do uso indiscriminado e abusivo de poluentes potenciais como os agrotóxicos e os fertilizantes. O quadro atual de uso de sol na agricultura tem que ser regulamentado por políticas e estratégias orientadas para a proteção do meio ambiente, e, conseqüentemente, para a proteção do principal componente desse sistema, o homem.

As principais conclusões derivadas desse trabalho, podem ser resumidas no que se segue:

- Plano de amostragem delineado através de uma grade de pontos, dispostos numa escala regular de 200m separando cada dois pontos contíguos, com o objetivo principal de avaliar a eventual estrutura de dependência de cinco parâmetros de solo, a saber, densidade global (g/cm^3), carbono orgânico (%), capacidade de campo (%), ponto de murchamento (%) e porosidade total (%), atendeu plenamente ao propósito do trabalho.
- Os métodos geoestatísticos da variografia, da validação cruzada e da krigagem, mostraram adequacidade na geração de um conjunto adicional de pontos, que somados aos dados originais, formaram a base de dados de entrada, para o modelo de simulação de movimento de pesticida CMLS (Chemical Movement in Layered Soils).
- modelo de simulação CMLS, apesar de sua simplicidade, em termos de exigência de parâmetros, quando comparado aos modelos mais sofisticados, como os modelos de seleção e de pesquisa, pode ser usado como um modelo de manejo, auxiliando na tomada de decisão, quanto a seleção de produtos menos impactantes para o ambiente.
- A constatação da adequacidade dos métodos geoestatísticos, agregados a um modelo de simulação de destino de pesticida e a um sistema geográfico de informação, como ferramentas pertinentes à avaliação do risco de contaminação de águas subsuperficiais, pelo uso de pesticidas na agricultura. Outrossim, como acontece nos Estados Unidos e em alguns países da Europa, essas metodologias, recomendadas para efeito de regulamentação de uso de qualquer novo produto, destinado à agricultura e atividades correlatas, poderiam ser incorporadas pelos órgãos públicos registrantes, responsáveis pelo cumprimento da legislação vigente sobre o tema, aumentando-se a confiabilidade sobre os possíveis riscos causados ao ambiente.
- Produtos químicos com maior solubilidade em água e maior persistência no ambiente (meia-vida maior), usados em sistemas de produção assentados sobre solos de áreas de recarga, implicam em alto risco de vulnerabilidade do Aquífero, em consequência da alta permeabilidade, do relevo relativamente plano, favorecendo mais a infiltração e das baixas concentrações de argila e matéria orgânica, que normalmente atuam como filtro, na retenção de elementos e compostos de naturezas diversas. O tebuthiuron, herbicida com tais características, é um produto que pode ser considerado de alto risco de contaminação das águas do Aquífero Botucatú (Guarani), nessas áreas de recarga, parte delas situadas na microbacia do córrego do Espreado, Ribeirão Preto, SP. Estudos complementares devem ser realizados, em virtude da importância estratégica desse Aquífero, para o abastecimento de água potável à população da cidade de Ribeirão Preto.

- ADDISCOTT, T. M.; WAGENET, R. J. Concepts of solute leaching in soils: A review of modelling approaches. **Journal of Soil Science**, **36**: 411-424, 1985.
- ALBUQUERQUE, J. A. Variabilidade de solo e planta em podzólico vermelho-amarelo. Santa Maria, 1993. 100p. (Tese Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, RS.
- ARMSTRONG, D. E.; CHESTERS, G.; HARRIS, R. F. Atrazine hydrolysis in soil. **Soil Science Society of America Proceedings**, **31**: 61-66, 1967.
- ARMSTRONG, D. E.; KONRAD, J. G. Nonbiological degradation of pesticides. In: Guenzi, W. D. (Editor). **Pesticides in soil and water**. Madison, Soil Science Society of America, 1974. p. 123-130.
- BARROS, A. C.; DUTRA, I. S.; DRUDI, A. Eficiência do herbicida tebuthiuron no controle de arbustos espinho-de-agulha em pastagens de capim-braquiária. Goiânia: EMGOPA, 1992. 3p. (Comunicado Técnico, 36).
- BAILEY, G. W.; WHITE, J. L.; ROTHBERG, T. Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: rate of pH and chemical character of the adsorbate. **Soil Science Society of America Proceedings**, **32**: 222-234, 1968.
- BIGGAR, J. W.; NIELSEN, D. R. Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. **Water Resources Research**, **12** (1): 78-84, 1976.
- BLANCO, H. G.; COLETI, J. T.; TERAPO, D.; OLIVEIRA, D. A. Fitotoxicidade em cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*) em solo arenoso, induzida pela interação de tebuthiuron e carbofuran. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 14; CONGRESO DE LA ASOCIACION LATINO AMERICANA DE MALEZAS, 6, Campinas, 1982. **Resumos**. Campinas, SBHED, ALAM, 1982. p. 93.
- BLANCO, H. G.; AREVALO, R. A.; COELHO, R. R. Grau de presença de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar, no estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 18, Brasília, 1991. **Resumos**. Brasília, SBHED, 1991. p. 2.
- BLANCO, H. G.; NOVO, M. C. S. S.; OLIVEIRA, D. A. Atividades residuais de herbicidas em solo argiloso, na cultura de cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*): dados de três anos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 14; CONGRESO DE LA ASOCIACION LATINO AMERICANA DE MALEZAS, 6, Campinas, 1982. **Resumos**. Campinas, SBHED, ALAM, 1982. p. 24.

-
- BOLLAG, J. M.; LIU, S. Y. Biological transformation processes of pesticides. In: H. H. Cheng (editor), **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison, Soil Science Society of America, 1990. p. 169-211. (SSSA Book Series, 2).
- BUSS, A.; SILVA, S. A. Aplicação dos herbicidas oryzalin e tebuthiuron em mistura com vinhaça em cana-de-açúcar. In: SEMINÁRIO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 11, Londrina, 1976. **Resumos**. Londrina, SBHED, 1976. p. 65-66.
-
- BURGESS, T. M.; WEBSTER, R. Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties: I. The semi-variogram and punctual kriging. **Journal of Soil Science**, **31**: 315-331, 1980.
- CADIMA, Z. A.; LIBARDI, P. L.; REICHARDT, K. Variabilidade espacial da condutividade hidráulica em um latossolo vermelho amarelo textura média no campo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, **4** (2): 63-66, 1980.
- CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environmental Health Perspectives**, **83**: 145-177, 1989.
- CAMARGO, E. C. G. Módulo de procedimentos geoestatísticos para o sistema de processamento de informações geo-referenciadas (SPRING) baseado em técnicas de krigagem. São José dos Campos, 1997. 108p. (Tese-Mestrado) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais-MCT.
- CARRIERI, A. P. de; BASTOS FILHO, G. S. Diagnóstico e descrição dos sistemas de produção da microbacia do Espreado, Ribeirão Preto. **Informações Econômicas**, **24** (11): 9-17. 1994.
- CARSEL, R. F.; MULKEY, L. A.; LORBER, M. N.; BASKIN, L. B. The pesticide root zone model (PRZM): a procedure for evaluating pesticide leaching threats to groundwater. **Ecological Modelling**, Amsterdam, **30**: 49-69, 1985.
- CHENG, H. H.; KOSKINEN, W. C. Processes and factors affecting transport of pesticides to groundwater. In: W. Y. Garner, R. C. Honeycutt, H. N. Nigg (Editors), **Evaluation of pesticides in groundwater**. Washington, American Chemical Society, 1986. p. 2-14. (ACS Symposium Series, 315).
- CHENG, H. H. Pesticides in the soil environment – an overview In: H. H. Cheng (Editor). **Pesticides in the soil environment: Processes, impacts and modeling**. Madison, Soil Science Society of America, 1990. p. 1-5. (SSSA Book Series, 2).
- CHIOV, C. T.; SHOUP, T. D. Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity. **Environmental Science and Technology**, **19**: 1196-1200, 1985.
-

-
- CHRISTOFFOLETI, P. J.; BACCHI, O. O. S. Efeitos da aplicação de vinhaça sobre a população e controle químico de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*). **Planta Daninha**, 6 (1/2): 60-70, 1985.
- CHRISTOFFOLETI, P. J.; DAL PICCOLO, C. R.; IDO, O. T. Controle do capim-colonião (*Panicum maximum*) na cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*), com herbicidas aplicados em pré e pós-emergência. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E PLANTAS DANINHAS, 16, Campo Grande, 1986. **Resumos**. Campo Grande, SBHED, 1986. p. 43-44.
- COLETI, J. T.; KASHIWAKURA, Y. Avaliações de herbicidas para o controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 14; CONGRESO DE LA ASOCIACION LATINO AMERICANA DE MALEZAS, 6, Campinas, 1982. **Resumos**. Campinas, SBHED, ALAM, 1982. p. 87.
- COLETI, J. T.; NUNES JR., D. Avaliação inicial da fitotoxicidade de herbicidas sobre 16 cultivares de cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 14; CONGRESO DE LA ASOCIACION LATINO AMERICANA DE MALEZAS, 6, Campinas, 1982. **Resumos**. Campinas, SBHED, ALAM, 1982. p. 89.
- CRESSIE, N. **Statistics for spatial data**. New York, John Wiley, 1993. 900p.
- CRUZ, L. S. P. Controle de *Brachiaria decumbens* em cana-de-açúcar com oryzalin e tebuthiuron. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E PLANTAS DANINHAS, 16, Campo Grande, 1986. **Resumos**. Campo Grande, SBHED, 1986, p. 47.
- DE CASTRO, L. H. S. M.; FORSTER, R.; CARDOSO, M. Efeitos de diferentes herbicidas sobre plântulas de seringueira (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 14; CONGRESO DE LA ASOCIACION LATINO AMERICANA DE MALEZAS, 6, Campinas, 1982. **Resumos**. Campinas, SBHED, ALAM, 1982. p. 94.
- DE MELLO FILHO, A. T.; ROCHA, C. L.; DA SILVA, S. A.; HONDA, T. Estudo da lixiviação e degradação de tebuthiuron em solos dos estados de São Paulo e Alagoas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E PLANTAS DANINHAS., 15; CONGRESSO DE LA ASOCIACIÓN LATINO AMERICANA DE MALEZAS, 7, Belo Horizonte, 1984.
- DELHOMME, J. P. **Kriging in hydrosciences**. Fontainebleau, Centre d'Informatique Geologique, 1976.
- DEUTSCH, C. V.; JOURNEL, A. G. **GSLIB: Geostatistical Software: library and user's guide**. New York, Oxford University Press, 1992. 339p.
-

-
- DORNELAS DE SOUZA, M. D.; ABAKERLI, R.; FERRACINI, V.; BOEIRA, R. C.; HERMES, L. C.; MACHADO, M. O.; TURATTI, A. Adsorção dos herbicidas propanil e clomazone em planossolo. Jaguariúna, EMBRAPA-CNPMA. Circular Técnica (no prelo).
- DURIGAN, J. C.; GALLI, A. J. B.; SANTOS, L. B. Controle químico de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar com herbicidas aplicados em pré-emergência. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E PLANTAS DANINHAS, 16, Campo Grande, 1986. **Resumos**. Campo Grande, SBHED, 1986. p. 46.
- EATON, B. J.; FRANK, R.; RAINEY, D. P.; VAN DER SCHANS, C. Soil residues of tebutiuron following single and repeat applications in sugar cane. In: INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGISTS CONGRESS, 16, São Paulo, 1977. **Proceedings**. São Paulo, 1977. v. 2, p. 1049-1058.
- EHTESHAMI, M.; PERALTA, R. C.; EISELE, H.; DEER, H.; TINDALL, T. Assessing pesticide contamination to groundwater: a rapid approach. **Ground Water**, 29 (6): 862-868, 1991.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, Rio de Janeiro, RJ. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1979. 1v.
- ENFIELD, C. G.; CARSEL, R. F.; COHEN, S. Z.; PHAN, T.; WALTERS, D. M. Approximate pollutant transport to groundwater. **Ground Water**, 20: 711-722, 1982.
- ENGLUND, E.; SPARKS, A. GEO-EAS. 1. 2. 1. **Geostatistical Environmental Assessment Software**. User's guide. Las Vegas, EPA, 1991. (US-EPA. 60018-91008).
- EXTONET: Extension Toxicology Network. Disponível: Oregon State University. URL: <http://ace.orst.edu/info/extonet/pips/tebutiu.htm>. Consultado em 18 out. 1996.
- FELDING, G.; SVENSMARK, B. Leaching of pesticides in clayey soils. Comparison of simulated and determined concentrations. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 58 (1-4): 215-230, 1995.
- FERREIRA, V. A.; LAVENROTH, W. K. Computer simulation modeling of pesticide fate. In: J. Altman (editor), **Pesticide interations in crop production**. Boca Raton, CRC Press, 1993. p. 87-111.
- FOLHA DE SÃO PAULO. **Agrofolha**, p. 4, 2 set., 1997.
- FOUSSEREAU, X.; HORNSBY, A. G.; BROWN, R. B. Accounting for variability within map units when linking a pesticide fate model to soil survey. **Geoderma**, 60 (1-4): 257-276, 1993.
-

FORSTER, S. S. D. Fundamental concepts on aquifer vulnerability pollution / risk and protection strategy. In: PROCEEDINGS INTERNATIONAL CONGRESS ON VULNERABILITY OF SOIL AND GROUNDWATER TO POLLUTANTS, Nodrdwijk, The Netherlands, 1987. **Proceedings**. Nodrdwijk, 1987.

GAJEM, Y. M.; WARRICK, A. W.; MYERS, D. E. Spatial dependence of physical properties of a Typic Torrifluent soil. **Soil Science Society of America Journal**, **45**: 709-715, 1981.

GALLANT, J. C.; MOORE, I. D. Modelling the fate of agricultural pesticides in Australia. **Agricultural Systems**, **43** (2): 185-197, 1993.

GERSTL, Z.; YARON, B.; Behavior of bromacil and napropamide in soils. I. Adsorption and degradation. **Soil Science Society of America Journal**, **47**: 474-478, 1983a.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids. **Journal of Chemical Society**, **14**: 3973-3993, 1960.

GIULIANO, A. D. Verificação experimental de um modelo de simulação do movimento de solutos em um meio poroso natural. 110p. 1995. (Tese de Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos / USP.

GOMES, M. A. F. Impacto da agricultura intensiva de cana-de-açúcar sobre as propriedades do solo e da água subterrânea. In: ANAIS DO IV ENCONTRO ANUAL DA SEÇÃO BRASILEIRA DA INTERNATIONAL ASSOCIATION IMPACT ASSESSMENT. IAIA, Belo Horizonte, 1995. p. 383-387.

GORING, C. A. I.; LASKOWSKI, D. A.; HAMAKER, J. W.; MEIKLE, R. W. Principles of pesticide degradation in soil. In: H. Haque; V. H. Freed (Editors), **Environmental dynamics of pesticides**. New York, Plenum Press, 1975. p. 135-172.

GOSSELIN, R. E.; SMITH, R. P.; HODGE, H. C. **Clinical toxicology of commercial products**. 5th ed., Baltimore, Williams & Williams, 2009p. 1984.

GRACIANO, P. A.; RAMALHO, J. F. G. P. Susceptibilidade da cultivar CB 45-3 de cana-de-açúcar (*Saccharum sp.*), ao herbicida tebuthiuron. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 14; CONGRESSO DE LA ASOCIACION LATINO AMERICANA DE MALEZAS, 6, Campinas, 1982. **Resumos**. Campinas, SBHED, 1982. p. 91.

GRAHAM-BRYCE, I. J. The behavior of pesticides in soil. In: D. J. Greenland; M. H. B. Hayes (Editors), **The chemistry of soil processes**. New York, Wiley, 1981. p. 621-670.

-
- GREEN, R. E. Pesticides-Clay-Water Interactions. In: W. D. Guenzi (Editor), **Pesticides in soil and water**. Madison, Soil Science Society of America, 1974. p. 3-37.
- GROVER, R. Adsorption of picloram by soil colloids and various other adsorbents. **Weed Science**, **19**: 417-418, 1971.
- GUERRA, P. A. G. Geoestatística operacional. Brasília, DF, Ministério das Minas e Energia, 1988. 145p. (Mimeografado).
- HAAN, C. T.; NOFZIGER, D. L.; AHMED, F. K. Characterizing chemical transport variability due to natural weather sequences. **Journal of Environmental Quality**, **23** (2): 349-354, 1994.
- HAAN, C. T.; NOFZIGER, D. L.; GREGORY, M. An agricultural chemical evaluation and management system. **Journal of Agricultural Engineering Research**, **56** (4): 301-312, 1993.
- HAJRASULIHA, S.; BANIABBSI, N.; METTHEY, J.; NIELSEN, D. R. Spatial variability of soil sampling for salinity studies in southwest Iran. **Irrigation Science**, **1**: 197-208, 1980.
- HAMAKER, J. W.; THOMPSON, J. M. Adsorption. In: C. A. I. Goring; J. M. Hamaker (Editors), **Organic chemicals in the soil environment**. New York, Marcel Dekker, 1972. v. 1, p. 49-143.
- HAMAKER, J. W.; Decomposition: quantitative aspects. In: C. A. I. Goring; J. W. Hamaker (Editors). **Organic chemical in the soil environment**. New York, Marcel Dekker, 1972. Vol. I, p. 49-174.
- HANCE, R. J.; McKONE, C. E. Effect of concentration on decomposition rates in soil of atrazine, linuron and picloram. **Pesticide Science**, **3**: 31-34, 1971.
- HARRIS, J. C. Rate of hydrolysis. In: W. J. Lyman; W. C. Reehl; D. H. Rosenblatt (Editors), **Handbook of chemical properties estimation methods**. New York, McGraw-Hill, 1982. p. 7-48.
- HATFIELD, J. L.; VAUCLIN, M.; VIEIRA, S. R.; BERNARD, R. Surface temperature variability patterns within irrigated fields. **Agricultural Water Management**, **8**: 429-437, 1984.
- HAYES, M. H. B. Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review of soil organic chemistry. **Residue Reviews**, **57**: 1-25, 1970.
- HELENE, C. G.; LORD, K. A.; RÜEGG, E. F. The persistence, leaching and volatilization of ¹⁴C-aldrin in two Brazilian soils. **Ciência e Cultura**, **33** (1): 101-105, 1981.
-

HOLDEN, P. W. **Pesticides and groundwater quality**. Washington, DC, National Academic Press, 1986. 124p.

HOWARD, P. H.; HUEBER, A. E.; BOETHLING, R. S. Biodegradation data evaluated for structure / biodegradability relations. **Environmental Toxicology and Chemistry**, **6** : 1-10, 1987.

HURLE, K.; WALKER, A. Persistence and its prediction. In: R. J. Hance (Editor), **Interactions between herbicides and the soil**. London, Academic Press, 1980. p. 83-122.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS RENOVÁVEIS. **Manual de pesticidas para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. 2. ed. Brasília, IBAMA, 1990.

ISAAKS, E. H.; SRISVASTAVA, R. M. **An introduction to applied geostatistics**. New York, Oxford University Press, 1989. 560p.

ISATIS: the geo-statistical key. Avon, ISATIS, 1994. paginação irregular.

JABRO, J. D.; JEMISO, J. M.; LENGNICK, L. L.; FOX, R. H.; FRITTON, D. D. Field validation and comparison of LEACHM and NCSWAP. **Transactions of the ASAE**, **36** (6): 1651-1657, 1993.

JOURNEL, A. G.; HUIJBREGTS, Ch. J. **Mining geostatistics**. New York, Academic Press, 1978.

JURY, W. A. **Chemical transport modeling: current approaches and unresolved problems**. Chemical mobility and reactivity in soil system. Madison, Soil Science Society of America, 1983. p. 49-64. (SSSA Special Publication, 11).

JURY, W. A.; SPENCER, W. F.; FARMER, W. J. Behavior assessment model for trace organics in soil, III. Application of screening model. **Journal of Environmental Quality**, **13**: 573-579, 1984.

KARICKHOOF, S. W. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. **Chemosphere**, **10**: 833-846, 1981.

KARICKHOOF, S. W. Organic pollutant sorption in aquatic systems. **Journal of Hydrological Engineering**, **110**: 707-735, 1984.

KEMPER, W. D.; VAN SCHAİK, J. C. Diffusion of salts in clay-water systems. **Soil Science Society of American Proceedings**, **30**: 534-540, 1966.

KHAKURAL, B. R.; ROBERT, P. C. Soil nitrate leaching potencial indices: Using a simulation model as a screening system. **Journal of Environmental Quality**, **22** (4): 839-845, 1993.

-
- KHAN, S. V. **Pesticides in the soil environment**. Amsterdam, Elsevier, 1980. 243p.
- LANCHOTE, V. L.; coord. **Avaliação química e biológica de alguns herbicidas em águas superficiais, subterrâneas, solos e grãos**. Ribeirão Preto: USP-Faculdade de Ciências Farmacêuticas, 1997. 127p. (Relatório Técnico – Processo 4.2.90.0160.00).
- LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no meio ambiente. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 1996, Campinas, SP. **Anais**. Jaguariúna, Embrapa-CNPMA, 1996. p. 81-115.
-
- LAWRENCE, A. R.; FORSTER, S. S. D. **The pollution threat from agricultural pesticides and industrial solvents**. Wallingford, CAB, 1987. Hydrogeology Research Report, 87/2.
- LEONARD, R. A.; KNISEL, W. G.; STILL, D. A. Gleams: Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, **30** (5): 1403-1418, 1987.
- LORENZI, H. J. Controle do capim-colchão (*Digitaria horizontalis* Willd) em pós-emergência tardia na cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum spp*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 14; CONGRESO DE LA ASOCIACION LATINO AMERICANA DE MALEZAS, 6, Campinas, 1982. **Resumos**. Campinas, SBHED, ALAM, 1982. p. 81.
- LUCHINI, L. C.; LORD, K. A.; RÜEGG, E. F. Sorption and desorption of pesticides on Brazilian soils. **Ciência e Cultura**, **33** (1): 97-100, 1981.
- MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 6th ed., Boca Raton, Lewis Publishers, 1994, 811p.
- MARCONDES, D. A. S.; CHEHATA, A. N.; FORNAROLLI, D. A.; BRAZ, B. A. Herbicidas em pré-emergência em cana-de-açúcar (*Saccharum spp*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 14; CONGRESO DE LA ASOCIACION LATINO AMERICANA DE MALEZAS, 6, Campinas, 1982. **Resumos**. Campinas, SBHED, ALAM, 1982. p. 85.
- MATHERON, G. Principles of geostatistics. **Economic Geology**, **58**: 1246-1266, 1963.
- MATHERON, G. The theory of regionalized variable and its application. Les Cahiers du Centre de Morphologie Mathématique, no. 5 Centre de Geostatistique, Fontainebleau. 1971.
- McBRATNEY, A. B.; WEBSTER, R.; McLAREN, R. G.; SPIERS, R. B. Regional variation of extractable copper and cobalt in the topsoil of south-east Scotland. **Agronomie**, **2** (10): 969-982, 1982.
-

-
- McBRATNEY, A. B.; WEBSTER, R. How many observations are needed for regional estimation of soil properties?. **Soil Science**, **135** (3): 177-183, 1983.
- McCARTY, P. L.; ROBERTS, P. V.; REINHARD, M.; HOPKINS, G. D.; SCHNOOR, J. L. **Movement and transformations of halogenated aliphatic compounds in natural systems**. New York, John Wiley & Sons Inc., 1991. p. 191-209.
- MENEGHEL, D.; FERREIRA, F. A. Tebuthiuron - um herbicida para controle total da vegetação. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 11, Londrina, 1976. **Resumos Londrina, SBHED**, 1976. p. 103.
- MILLER, M. P.; SINGER, M. J.; NIELSEN, D. R. Spatial variability of wheat yield and soil properties on complex hills. **Soil Science Society of America Journal**, **52**: 1133-1141, 1988.
- MILLETTE, J. A.; RAJU, G. S.; WANG, C. **Spatial variability of selected herbicide residues in soils**. St. Joseph, ASAE, 1992. (ASAE Presentation Paper, 923609).
- MILLS, A. C.; BIGGAR, J. W. Solubility – temperature effect on the adsorption of gamma and Beta BHC from aqueous and hexane solutions by soil materials. **Soil Science Society of America Proceedings**, **33**: 210-216, 1969.
- MINGELGRIN, U.; GERSTL, Z. Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soils. **Journal of Environmental Quality**, **12**: 1-11, 1983.
- MIYASAKI, J. M.; PEREIRA, A. R.; DA SILVA, J. F.; DE FREITAS, A. L. Manutenção de aceiros em povoamentos florestais pelo uso de herbicidas. **Revista Árvore**, **3** (2): 172-181, 1979.
- MOOD, A. M.; GRAYBILL, F. A.; BOES, D. C. **Introduction to the theory of statistics**. 3th ed., Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1974, 564p.
- MORTLAND, M. M.; Clay-organic complexes and interactions. **Advances in Agronomy**, **22**: 75-117, 1970.
- MOURA, E. G.; VIEIRA, S. R.; CARVALHO, A. M. Avaliação da capacidade de aeração e de água disponível dos solos de duas transecções na baixada ocidental Maranhense. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, **16**: 7-18, 1992.
- MUNNECKE, D. M.; JOHNSON, L. M.; TALBOT, H. W.; BARIK, S. Microbial metabolism and enzymology of selected pesticides. In: A. M. Chakrabarty (editor), **Biodegradation and detoxification of environmental pollutants**. Boca Raton, CRC Press, 1982. p. 1-32.
- NASH, R. G. Dissipation in soil. In: Grover, R. (Editor), **Environmental chemistry of herbicides**. Boca Raton, CRC Press, 1988. V. 1, p. 131-170.
-

-
- NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W.; ERH, K. T. Spatial variability of field-measured soil-water properties. **Hilgardia**, 42 (7): 215-259. 1973.
- NIELSEN, D. R.; TILLOTSON, P. M.; VIEIRA, S. R. Analyzing field-measured soil-water properties. **Agricultural Water Management**, 6: 93-109. 1983.
- NOFZIGER, D. R.; HORNSBY, A. G. **Chemical movement in soil: IBM PC user's guide**. s. l.: University of Florida - IFAS, 1985. (Circular, 654.)
- NOFZIGER, D. L.; HORNSBY, A. G. **Chemical movement in layered soils: user's manual**. Gainesville: University of Florida - Institute of Food and Agricultural Sciences, Cooperative Extension Service, 1987. 44p. (Circular, 780.)
- NOFZIGER, D. L.; CHEN, J. S.; HAAN, C. T. Evaluating the chemical movement in layered soil model as a tool for assessing risk of pesticide leaching to groundwater. **Journal of Environmental Science and Health**, 29 (6): 1133-1155, 1994.
- OLEA, R. A. **Optimum mapping techniques using regionalized variable theory**. Lawrence, University of Kansas, 1975, 137p. (Kansas Geological Survey Series on Spatial Analysis, 2.)
- OLIVEIRA, M. S. de. Planos amostrais para variáveis espaciais utilizando geoestatística. Campinas, 1991. 100p. (Tese Mestrado) – Instituto de Matemática, Estatística e Ciência da Computação, Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP.
- OLSEN, S. R.; KEMPER, W. D. Movement of nutrients to plant roots. **Advances in Agronomy**, 20: 91-151, 1968.
- OU, L. T.; GANCARZ, D. H.; WHEELER, W. B.; RAO, P. S. C.; DAVIDSON, J. M. Influence of soil temperature and soil moisture on degradation and metabolism of carbofuran in soils. **Journal of Environmental Quality**, 11:293-298, 1982.
- PARKIN, T. B.; SHELTON, D. R. Spatial and temporal variability of carbofuran degradation in soil. **Journal of Environmental Quality**, 21: 672-678, 1992.
- PASCHOAL, A. **Pragas, praguicidas e a crise ambiental: problemas e soluções**. Rio de Janeiro, Ed. FGV, 1979. 102p.
- PASCHOAL, A. O ônus do modelo da agricultura industrial. **Revista Brasileira de Tecnologia**, Brasília, 14 (1): 17-40, 1983.
- PENNEL, K. D.; HORNSBY, A. G.; JESSUP, R. E.; RAO, P. S. Evaluation of five simulation models for predicting aldicarb and bromide behavior under field conditions. **Water Resources Research**, 26: 2679-2693, 1990.
-

PESSOA, M. C. P. Y.; LUCHIARI JR, A.; FERNANDES, E. N.; DE LIMA, M. A. **Principais modelos e simuladores utilizados para análise de impactos ambientais das atividades agrícolas.** Jaguariúna, EMBRAPA-CNPMA, 1997, 83p. (EMBRAPA-CNPMA Documentos, 8).

PIMENTEL, D. Pesticides and world food supply. **Chemistry in Britain** 27 (7): 646-647, 1991.

RAMALHO, J. F. G. P.; GRACIANO, P. A. Controle químico de plantas daninhas em cana-de-açúcar (*Saccharum spp*), no norte fluminense. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 14; CONGRESO DE LA ASOCIACION LATINO AMERICANA DE MALEZAS, 6, Campinas, 1982. **Resumos.** Campinas, SBHED, ALAM, 1982. p. 87.

RAO, P. S. C.; DAVIDSON, J. M. Estimation of nonreactive and reactive solute front locations in soils. In: HAZARDOUS WASTES RESEARCH SYMPOSIUM, Tucson, 1976. **Proceedings.** Tucson, EPA, 1976. p. 235-241. (EPA-600/9-76-015)

RAO, P. S. C.; DAVIDSON, J. M. Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollutant models. In: M. R. Overcash (editor), **Environmental Impact of non-point source pollutant.** Ann Arbor, Ann Arbor Science Publ., 1980. P. 23-67.

REICHARDT, K.; GROHMANN, F.; LIBARDI, P. L.; QUEIROZ, S. V. **Spatial variability of physical properties of a tropical soil: I. Geometric Properties.** Piracicaba, CENA. 1976. 27p. (BT, 004).

REICHARDT, K.; GROHMANN, F.; LIBARDI, P. L.; QUEIROZ, S. V. **Spatial variability of physical properties of a tropical soil: II. Soil water retention curves and hydraulic conductivity.** Piracicaba, CENA. 1976. 25p. (BT, 004).

REICHARDT, K. **Dinâmica da matéria e da energia em ecossistemas.** 1ªed. Piracicaba, USP/ESALQ, 1996. 505p.

RIBEIRO JR., P. J. Métodos geoestatísticos no estudo da variabilidade espacial de parâmetros de solo. Piracicaba, 1995. 99p. (Tese Mestrado) - Escola Superior de Agronomia "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

ROLIM, J. C.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Tolerância de cultivares de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*) ao herbicida tebuthiuron. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E ERVAS DANINHAS, 14; CONGRESO DE LA ASOCIACION LATINO AMERICANA DE MALEZAS, 6, Campinas, 1982. **Resumos.** Campinas, SBHED, ALAM, 1982. p. 90-91.

ROZANSKI, A.; PAULO, A. D. Avaliação da eficiência do herbicida clomazone no controle de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE HERBICIDAS E PLANTAS DANINHAS, 18, Brasília, 1991. **Resumos.** Brasília, SBHED, 1991. p. 44.

-
- SALTZMAN, S.; KLIGER, L.; YARON, B. Adsorption-desorption of parathion as affected by soil organic matter. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **20**: 1224-1226, 1972.
- SALTZMAN, S.; YARON, B. **Pesticides in soil**. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1986. 379p.
- SALVIANO, A. A. C. Variabilidade de atributos de solo e de *Crotalaria juncea* em solo degradado do município de Piracicaba-SP. Piracicaba, 1996. 91p. (Tese Doutorado) - Escola Superior de Agronomia "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- SÃO PAULO (Estado). Secretaria dos Serviços e Obras Públicas. Departamento de Águas e Energia Elétrica. **Estudo de águas subterrâneas: região administrativa 6**. São Paulo, 1974. 75p.
- SAVAGE, K. E.; WAUCHOPE, D. R. Fluometuron adsorption – desorption equilibria in soil. **Weed Science**, **22**: 106-110, 1974.
- SAWHNEY, B. L.; BROWN, K. Reactions and movements of organic chemicals in soils. Madison, Soil Science Society of America, 1989.
- SCOW, K. M. Rate of biodegradation. In: W. J. Lyman; W. F. Reehland; D. H. Rosenblatt (Editors), **Handbook of chemical properties estimation methods**. New York, McGraw-Hill, 1982.
- SHAFFER, M. J.; HALVORSON, A. D.; PIERCE, F. J. Nitrate leaching and economic analysis package (NLEAP): model description and application. In: Follet, R. J. et al., (Editors), **Managing nitrogen for groundwater quality and farm profitability**. Madison, Soil Science Society of America, 1991a. Chapter 13.
- SHAFFER, P. W.; ROSENBAUN, B.; HOLDREN JR., G. R.; STRICKLAND, T. C.; MCDOWELL, M. K.; RINGOLD, P. L.; TURNER, R. S.; RYAN, P. F.; BERNARD, D. Estimating critical loads of sulfate to surface waters in the northeastern United States: a comparison assessment of three procedures for estimating critical loads of sulfate for lakes. Corvallis, USEPA, 1991b. (EPA Report 600-2-91-062).
- SHAROM, M. S.; MILES, J. R. W.; HARRIS, C. R.; McEWEN, F. L. Behaviour of 12 insecticides in soil and aqueous suspensions of soil and sediment. **Water Research**, **14** (8): 1095-1100, 1980.
- SHEARER, R. C.; LETEY, J.; FARMER, W. J.; KLUTE, A. Lindane diffusion in soil. **Soil Science Society of America Proceedings**, **37**: 189-193, 1973.
- SILLMAN, S. E.; SIMPSON, E. S. Laboratory evidence of the scale effect in dispersion of solutes in porous media. **Water Resources Research**. **23**:1167-1173, 1987.
-

-
- SISSON, J. B.; WIERENGA, P. J. Spatial variability of steady-state infiltration rates as a stochastic process. **Soil Science Society of America Journal**, **45**: 699-704, 1981.
- SMITH, W. N.; PRASHER, S. O.; BARRINGTON, S. F. Evaluation of PRZM and LEACHM on intact soil columns. **American Society of Agricultural Engineers**, **34** (6): 2413-2420, 1991.
- SNEDECOR, G. W.; COCHRAN, W. G. **Statistical methods**. 7th ed., Iowa, Iowa State University Press, 1980. 507p.
- SPENCER, W. F.; FARMER, W. J.; JURY, W. J. Behavior of organic chemicals at soil, air and water interfaces as related to predicting the transport and volatilization of organic pollutants. **Environmental Toxicology and Chemistry**, **1**: 17-26, 1982.
- SPENCER, W. F.; SHOUP, T. D.; SOPEAR, R. C. Conversion of parathion to paraoxon on soil dusts as related to atmospheric oxidants at three California locations. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, **28**: 1295-1300, 1980.
- STATISTICA. **Release 5. 0. StatSoft. 2325E**. 13th. St. Tulsa, OK 74104-9949. (Programa computacional). 1995.
- STEENHUIS, T. S.; PACENKA, S.; PORTE, K. S. MOUSE: a management model for evaluating groundwater contamination from diffuse surface sources aided by computer graphics. **Applied Agricultural Research**, **2**: 277-289, 1987.
- TABOADA, M. T.; GOMES, M. J.; PAZ, A. Variación espacial de la movilidad de Fe, Mn, Cu y Zn. **Cadernos del Laboratorio Xeolóxico de Laxe, Coruña**, **20**: 7-18, 1995.
- TOPP, G. C.; MILLER, E. E. Hysteresis moisture characteristics and hydraulic conductivities for glass-bead media. **Soil Science Society of America Proceedings**, **30**: 156-162, 1966.
- TOPP, G. C. Soil water hysteresis measured in a sandy loam and compared with the hysteresis domain model. **Soil Science Society of America Proceedings**, **33**: 645-651, 1969.
- TRANGMAR, B. B.; YOST, R. S.; UEHARA, G. Application of geostatistics to spatial studies of soil properties. **Advances in Agronomy**, **38**: 45-94, 1985.
- TRANGMAR, B. B.; YOST, R. S.; UEHARA, G. Spatial dependence and interpolation of soil properties in west Sumatra, Indonesia: I. Anisotropic variation. **Soil Science Society of America Journal**, **50**: 1391-1395, 1986.
- TRANGMAR, B. B.; YOST, R. S.; UEHARA, G. Spatial dependence and interpolation of soil properties in west Sumatra, Indonesia: II. Co-regionalization and co-kriging. **Soil Science Society of America Journal**, **50**: 1396-1400, 1986.
-

-
- VIEIRA, S. R. Spatial variability of field-measured infiltration rate. Davis, 79p. (Master's thesis) - University of California. 1979.
- VIEIRA, S. R.; NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W. Spatial variability of field-measured infiltration rate. **Soil Science Society of America Journal**, **45**: 1040-1048, 1981
- VIEIRA, S. R. Geostatistical analysis of some agronomical observations. Davis, 261p. (Ph.D's thesis) - University of California. 1982.
- VIEIRA, S. R.; HATFIELD, J. L.; NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W. Geostatistical theory and application to variability of some agronomical properties. **Hilgardia**, **51** (3): 1-75, 1983.
- VIEIRA, S. R.; LOMBARDI, NETO, F.; BURROWS, I. T. Mapeamento da chuva diária máxima provável para o estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, **15**: 93-98, 1991.
- VIEIRA, S. R. **Curso de atualização em conservação do solo: uso de geoestatística**. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 1995, Parte I, 76p. (Mimeografado).
- WAGENET, R. J.; Principles of salt movement in soils. In: Nelson, D. W. et. al. (Editors), **Chemical mobility and reactivity in soil systems**. Madison, Soil Science Society of America. 1984. p. 123-140. (SSSA Spec. Publ. 11).
- WAGENET, R. J.; HUTSON, J. L. LEACHM: Leaching Estimation and Chemistry Model, Version 2. Ithaca, NY, Cornell University, Center for Environment Resource, 1989. v. 2.
- WAGENET, R. J.; RAO, P. S. C. Modeling pesticide fate in soils. In: H. H. Cheng (Editor), **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison, Soil Science Society of America, 1990. p. 351-399. (SSSA Book Series, 2).
- WALKER, A. Simulation of herbicide persistence in soil: I. Simazine and prometryne. **Pesticide Science**, **7**: 41-49, 1976a.
- WALKER, A. Simulation of herbicide persistence in soil: II. Simazine and linuron in long-term experiments. **Pesticide Science**, **7**: 50-58, 1976b.
- WARRICK, A. W.; MYERS, D. E. Optimization of sampling locations for variogram calculations. **Water Resources Research**, **23** (3): 496-500, 1987.
- WEBSTER, R; Quantitative spatial analysis of soil in the field. **Advances in Soil Science**, **3**: 1-70, 1985.
- WEED, S. B.; WEBER, J. B. Pesticide-organic matter interactions. In: W. D. Guenzi (Editor), **Pesticides in soil and water**. Madison, Soil Science Society of America, 1974. p. 39-66.
-

WEITZ, A.; BUNTE, D.; HERSEMANN, H. Application of nested sampling technique to determine the scale of variation in soil physical and chemical properties. **Catena**, **20**: 207-214, 1993.

WILSON, J. P.; INSKEEP, W. P.; WRAITH, J. M.; SNYDER, R. D. GIS-based solute transport modeling application: scale effects of soil and climate data input. **Journal of Environmental Quality**, **25** (3): 445-453, 1996.

WOLFE, N. L.; METWALLY, M. S.; MOFTAH, A. E. Hydrolytic transformations of organic chemicals in the environment. In: B. L. Sawhney, K. Brown, (editors), **Reactions and movement of organic chemicals in soils**. Madison, Soil Science Society of America: America Society of Agronomy, 1989. p. 229-242.

WOLFE, N. L.; MINGELGRIN, U.; MILLER, G. C. Abiotic transformations in water, sediments and soils. In: H. H. Cheng (editor), **Pesticides in the soil environmental processes: impact and modeling**. Madison, Soil Science Society of America, 1990. p. 103-168.

YARON, B.; SALTZMAN, S. Influence of water and temperature on adsorption of parathion by soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, **36**: 583-586, 1972.

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

YARON, B.; GERSTL, Z.; SPENCER, W. F. Behavior of herbicides in irrigated soils. **Advances in Soil Science**, **3**: 121-213, 1985.

YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O.; WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdam, Elsevier, 1992. 327p.

ZAR, J. D. H. Regression through the origin. In: **Biostatistical analysis**. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1984. p. 284-5.

ANEXO

ANEXO

Tabela A1 - Dados obtidos das análises de laboratório de amostras referentes às variáveis densidade global (g/cm^3), porosidade total (%), ponto de murcha (%), capacidade de campo (%) e carbono orgânico (%), nas profundidades 0-20, ..., 100-120cm.

Tabela A2 - Resultados obtidos da krigagem ordinária, para as variáveis densidade global (g/cm^3), carbono orgânico (%), capacidade de campo (%), ponto de murchamento (%) e porosidade total (%), na profundidade 0-20cm.

Tabela A3 - Resultados da profundidade (m) atingida pelo herbicida tebuthiuron, obtidos pelo simulador de movimento de agrotóxico CMLS e os respectivos tipos de solo.

Tabela A1 - Dados obtidos das análises de laboratório de amostras referentes às variáveis densidade global (g/cm³), porosidade total (%), ponto de murcha (%), capacidade de campo (%) e carbono orgânico (%), nas profundidades 0-20, ..., 100-120cm.

X	Y	Densidade	Porosidade	Ponto de Murcha	Cap. de Campo	Carb. Org.	Profundidade
0	0	1,37	1,12	26,14	14,37	58,18	0-20
0	1	1,39	1,2	28,07	14,01	56,49	0-20
0	2	1,25	1,2	24,66	17,82	60,63	0-20
0	3	1,27	1,33	29,56	19,9	59,62	0-20
0	4	1,14	1,25	25,39	15,98	61,55	0-20
0	5	1,29	1,34	27,8	17,96	52,75	0-20
0	6	1,15	1,09	24,62	14,86	64,18	0-20
0	7	1,27	1,28	26,78	15,46	58,15	0-20
0	8	1,16	1,2	21,64	19,09	64,97	0-20
0	9	1,1	1,38	23,02	19,35	61,74	0-20
0	10	1,16	1,39	26,13	18,04	62	0-20
0	11	1,14	1,12	20,66	15,51	64,67	0-20
1	0	1,28	0,82	17,45	9,28	52,72	0-20
1	1	1,34	0,54	12,8	7,43	51,66	0-20
1	2	1,42	0,74	20,92	9,55	54,28	0-20
1	3	1,22	1,28	24,85	19,01	55,22	0-20
1	4	1,15	1,19	27,83	22,32	62,98	0-20
1	5	1,14	1,37	23,03	17,27	63,33	0-20
1	6	1,14	0,67	13,92	9,86	75,53	0-20
1	7	1,36	0,88	18,11	9,49	55,71	0-20
1	8	1,29	0,8	11,2	7,63	55,85	0-20
1	9	1,21	0,92	21,44	14,23	63,43	0-20
1	10	1,21	0,92	20,78	12,92	58,2	0-20
2	0	1,55	0,58	10,51	6,23	42,11	0-20
2	1	1,48	0,77	9,69	6,05	46,74	0-20
2	2	1,53	0,64	8,5	5,08	45,36	0-20
2	3	1,1	0,68	12,57	7,9	90,9	0-20
2	4	1,23	1,1	22,65	14,73	58,48	0-20
2	5	1,36	0,82	22,63	13,47	55,45	0-20
2	6	1,31	1,03	18,9	13,27	60,5	0-20
2	7	1,19	1,39	13,17	9,84	53,73	0-20
2	8	1,3	0,71	11,7	6,53	51,55	0-20
2	10	1,44	0,48	8,97	5,19	47,6	0-20
3	-1	1,5	0,74	11,13	7,39	44,2	0-20
3	0	1,15	0,74	11,49	6,04	54,84	0-20
3	1	1,45	0,76	9,98	5,49	41,32	0-20
3	2	1,52	0,79	9,14	5,98	44,96	0-20
3	3	1,54	0,64	8,58	5,26	44,24	0-20
3	4	1,31	0,86	12,61	5,9	48,46	0-20

(Continuação da Tabela A1)

3	5	1,4	1,27	13,71	8,27	49,2	0-20
3	6	1,45	0,7	9,18	5,41	47,28	0-20
3	7	1,45	0,43	7,73	4,63	51,51	0-20
4	-1	1,43	0,49	11,3	6,71	45,88	0-20
4	0	1,21	0,72	11,15	6,06	51,97	0-20
4	1	1,52	0,73	7,67	4,95	44,07	0-20
4	2	1,65	0,53	12,11	5,15	39,78	0-20
4	3	1,48	0,66	6,74	5,46	49,3	0-20
4	4	1,36	0,83	9,72	5,47	50,16	0-20
4	5	1,42	0,61	8,54	3,19	46,06	0-20
4	6	1,37	0,72	9,97	7,61	52,22	0-20
5	-2	1,35	0,76	9,18	5,5	47,85	0-20
5	-1	1,4	0,27	9,74	5,35	55,28	0-20
5	0	1,34	1,01	13,12	6,48	61,15	0-20
5	1	1,66	0,63	10,14	5,56	37,53	0-20
5	2	1,69	0,85	9,22	4,83	36,65	0-20
5	3	1,47	0,67	7,86	3,99	42,64	0-20
5	4	1,38	0,57	11,11	5,26	42,88	0-20
5	5	1,39	0,56	6,83	3,6	48,22	0-20
5	6	1,44	0,61	4,78	5,77	48,03	0-20
6	-1	1,67	0,68	9,86	5,4	37,56	0-20
6	0	1,71	0,87	15,43	7,12	37,49	0-20
6	1	1,61	0,63	9,61	4,69	41,44	0-20
6	2	1,72	0,72	9,14	5,24	33,59	0-20
6	3	1,52	0,63	6,93	4,08	48,56	0-20
6	4	1,55	0,39	5,9	3,4	47,72	0-20
6	5	1,38	0,44	4,99	3,58	65,71	0-20
6	6	1,45	0,49	7,59	3,53	49,42	0-20
7	0	1,62	0,79	8,04	5,05	38,77	0-20
7	1	1,41	0,65	9,76	5,34	48,35	0-20
7	2	1,47	0,68	8,82	4,71	45,31	0-20
7	3	1,39	0,7	7,37	4,29	45,35	0-20
7	4	1,5	0,5	8,19	3,27	50,4	0-20
7	5	1,6	0,59	8,64	2,89	43,78	0-20
7	6	1,48	0,47	4,49	2,11	48,71	0-20
8	0	1,29	0,75	10,1	5,88	49,11	0-20
8	1	1,61	0,93	10,85	5,12	38,42	0-20
8	2	1,3	0,8	9,12	5,37	51,12	0-20
8	3	1,41	0,49	7,59	3,16	44,5	0-20
8	4	1,5	0,44	5,74	2,83	49,57	0-20
8	5	1,47	0,44	4,76	3,3	48,95	0-20
9	0	1,21	0,82	12,04	5,85	50,4	0-20
9	1	1,22	0,72	10,32	5,6	49,73	0-20
9	2	1,46	0,74	8,53	5,65	60,06	0-20

(Continuação da Tabela A1)

9	3	1,36	0,47	6,77	4,11	43,96	0-20
10	0	1,17	0,8	8,97	6,47	49,42	0-20
10	1	1,47	0,78	8,92	5,65	44,11	0-20
10	2	1,37	0,73	9,73	4,69	45,09	0-20
10	3	1,49	0,49	6,6	3,16	47,98	0-20
11	0	1,19	0,79	10,78	5,45	57,07	0-20
11	1	1,23	0,92	9,29	5,89	48,36	0-20
11	2	1,38	0,72	7,99	4,37	43,2	0-20
11	3	1,45	0,28	5,03	2,75	44,03	0-20
12	0	1,33	0,74	8,31	6,91	44,27	0-20
12	1	1,29	0,76	8,97	5,46	47,5	0-20
12	2	1,35	0,66	10,22	3,69	47,25	0-20
12	3	1,45	0,4	7,01	3,95	49,36	0-20
13	0	1,16	0,65	10,04	4,21	45,28	0-20
13	1	1,47	0,42	5,77	3,65	46,71	0-20
13	2	1,48	0,43	3,76	2,62	47,58	0-20
13	3	1,37	0,65	6,23	5,68	49,46	0-20
14	0	1,29	0,56	9,82	3,63	52,2	0-20
14	1	1,46	0,33	8,04	2,71	51,58	0-20
14	2	1,48	0,17	7,37	2,54	46,02	0-20
15	0	1,5	0,59	4,71	3,35	49,68	0-20
15	1	1,57	0,46	9,3	2,42	47,71	0-20
15	2	1,5	0,29	4,86	2,27	49,02	0-20
16	0	1,48	0,39	6,04	2,97	49,74	0-20
16	1	1,17	0,3	3,62	2,25	41,32	0-20
17	0	1,36	0,43	3,39	2,12	52,92	0-20
17	1	1,48	0,23	1,45	2,34	46,6	0-20
18	0	1,43	0,47	3,7	2,04	50,41	0-20
0	0	1,37	0,88	22,55	12,94	57,69	20-40
0	1	1,44	0,92	26,59	13,82	53,64	20-40
0	2	1,31	1	24,98	17,95	59,81	20-40
0	3	1,23	1,29	32,55	19,98	63,81	20-40
0	4	1,26	1,01	24,66	17,07	64,8	20-40
0	5	1,14	1,09	26,26	18,61	68,6	20-40
0	6	1,35	0,94	23,11	17,08	58,42	20-40
0	7	1,44	1,02	20,37	16,68	57,75	20-40
0	8	1,35	1,13	25,06	20,75	59,75	20-40
0	9	1,28	1,28	22,83	18,82	61,91	20-40
0	10	1,13	1,23	23,9	19,54	67,62	20-40
0	11	1,26	0,83	20,43	17,31	58,89	20-40
1	0	1,37	0,56	15,6	9,14	50,35	20-40
1	1	1,45	0,57	12,3	7,7	51,03	20-40
1	2	1,56	0,63	12,02	9,91	51,38	20-40
1	3	1,28	0,91	25,97	19,19	47,11	20-40

(Continuação da Tabela A1)

1	4	1,25	1,1	26,93	21,81	57,22	20-40
1	5	1,18	0,97	20,93	17,78	57,41	20-40
1	6	1,29	0,64	14,29	9,69	48,19	20-40
1	7	1,5	0,66	19,4	10,47	52,16	20-40
1	8	1,21	0,44	10,63	8,58	62,07	20-40
1	9	1,22	0,72	19,89	14,62	61,23	20-40
1	10	1,33	0,76	19,4	13,57	55,5	20-40
2	0	1,5	0,5	10,29	7,91	42,75	20-40
2	1	1,55	0,56	11,06	5,63	43,36	20-40
2	2	1,52	0,44	7,54	5,41	46,43	20-40
2	3	1,37	0,76	12,63	8,22	45,09	20-40
2	4	1,39	1,09	21,05	13,89	53,38	20-40
2	5	1,31	0,54	20,39	14,58	54,19	20-40
2	6	1,33	0,76	17,3	12,93	58,62	20-40
2	7	1,15	0,63	13,1	10,23	50,97	20-40
2	8	1,37	0,45	11,1	7,23	51,58	20-40
2	10	1,56	0,34	8,94	5,73	45,96	20-40
3	-1	1,3	0,45	12,36	8,35	53,07	20-40
3	0	1,38	0,66	10,96	6,03	48,9	20-40
3	1	1,3	0,52	9,9	5,51	50,99	20-40
3	2	1,37	0,54	7,43	4,76	52,98	20-40
3	3	1,43	0,48	9,18	5,58	49,81	20-40
3	4	1,29	0,59	11,4	5,27	52,4	20-40
3	5	1,35	0,67	9,69	6,88	50,53	20-40
3	6	1,48	0,46	8,03	5,75	48,44	20-40
3	7	1,42	0,37	8,07	4,03	51,42	20-40
4	-1	1,38	0,4	13,88	7,37	48,03	20-40
4	0	1,28	0,63	9,09	6,06	45,13	20-40
4	1	1,58	0,66	8,53	5,55	43,87	20-40
4	2	1,48	0,58	10,74	4,77	45,62	20-40
4	3	1,47	0,56	6,08	5,48	39,69	20-40
4	4	1,37	0,51	8,63	5,18	50,69	20-40
4	5	1,39	0,36	7,81	3,48	48,48	20-40
4	6	1,39	0,65	7,17	5,15	53,88	20-40
5	-2	1,29	0,56	9,64	6,87	58,44	20-40
5	-1	1,59	0,63	9,97	5,63	40,55	20-40
5	0	1,39	0,91	12,56	6,73	54,89	20-40
5	1	1,56	0,51	9,9	4,84	42,94	20-40
5	2	1,69	0,53	8,01	5,02	37,84	20-40
5	3	1,5	0,39	6,03	4,31	42,95	20-40
5	4	1,38	0,32	11,18	4,33	47,8	20-40
5	5	1,33	0,4	6,73	4,03	49,92	20-40
5	6	1,46	0,45	11,36	5,31	48,92	20-40
6	-1	1,57	0,65	9,15	5,37	40,91	20-40

(Continuação da Tabela A1)

6	0	1,58	0,5	14,56	6,01	41,06	20-40
6	1	1,5	0,5	8,05	5,46	43,86	20-40
6	2	1,72	0,49	8,43	5,15	35,2	20-40
6	3	1,56	0,4	5,89	4,35	45,33	20-40
6	4	1,47	0,26	5,82	3,9	48,29	20-40
6	5	1,46	0,31	4,89	3,72	50,7	20-40
6	6	1,58	0,35	9,03	4,49	43	20-40
7	0	1,55	0,56	8,41	5,64	44,37	20-40
7	1	1,47	0,47	8,65	5,75	45,16	20-40
7	2	1,6	0,48	8,59	4,82	37,81	20-40
7	3	1,52	0,63	6,98	4,73	42,08	20-40
7	4	1,43	0,42	6,97	3,74	68,63	20-40
7	5	1,56	0,56	7,53	3,17	45,76	20-40
7	6	1,66	0,2	4,17	1,55	44,8	20-40
8	0	1,46	0,44	8,44	6,02	44,94	20-40
8	1	1,52	0,55	7,67	5,21	42,56	20-40
8	2	1,45	0,53	8,78	5,36	44,2	20-40
8	3	1,42	0,44	6,44	3,16	41,8	20-40
8	4	1,58	0,45	4,55	2,83	44,97	20-40
8	5	1,58	0,48	5,54	3,37	45,41	20-40
9	0	1,29	0,61	10,64	6,55	51,64	20-40
9	1	1,35	0,52	8,52	5,61	45,57	20-40
9	2	1,5	0,54	7,8	5,63	46,71	20-40
9	3	1,27	0,28	5,53	4,29	41,75	20-40
10	0	1,36	0,6	7,28	5,14	44,8	20-40
10	1	1,43	0,51	9,21	6,1	45,3	20-40
10	2	1,42	0,52	8,97	5,77	51,22	20-40
10	3	1,47	0,53	7,14	3,99	44,67	20-40
11	0	1,29	0,49	10,53	5,99	50,83	20-40
11	1	1,38	0,35	8,82	6,74	47,46	20-40
11	2	1,43	0,3	6,54	4,52	42,64	20-40
11	3	1,52	0,18	5,27	3,04	47,14	20-40
12	0	1,32	0,37	6,63	6,04	43,2	20-40
12	1	1,31	0,42	8,64	6,04	43,67	20-40
12	2	1,41	0,53	7,94	4,22	45,97	20-40
12	3	1,46	0,27	6,14	3,25	49,71	20-40
13	0	1,29	0,46	9,08	4,32	45,19	20-40
13	1	1,42	0,54	9,82	4,26	50,95	20-40
13	2	1,56	0,41	4,14	2,78	46,6	20-40
13	3	1,59	0,24	3,67	2,68	38,89	20-40
14	0	1,33	0,43	10,08	3,63	49,69	20-40
14	1	1,35	0,31	7,13	3,27	50,8	20-40
14	2	1,45	0,11	6,01	2,59	46,5	20-40
15	0	1,44	0,48	4,5	3,24	48,04	20-40

(Continuação da Tabela A1)

15	1	1,41	0,26	5,41	2,1	51,53	20-40
15	2	1,41	0,29	6,12	2,44	50,94	20-40
16	0	1,54	0,27	4,27	2,7	49,99	20-40
16	1	1,49	0,22	2,98	2,13	49,5	20-40
17	0	1,46	0,24	3,56	2,33	52,11	20-40
17	1	1,44	0,28	2,01	2,46	49,02	20-40
18	0	1,42	0,31	4,89	2,11	53,28	20-40
0	0	1,31	0,68	20,11	13,87	60,38	40-60
0	1	1,33	0,65	19,42	14,92	59,66	40-60
0	2	1,22	0,79	22,28	19,42	63,28	40-60
0	3	1,21	0,79	25,51	21,23	63,23	40-60
0	4	1,01	0,75	26,17	19,97	78,81	40-60
0	5	1,13	0,76	26,23	19,62	59,81	40-60
0	6	1,16	0,77	23,33	17,45	59,13	40-60
0	7	1,25	0,57	19,78	17,28	57,57	40-60
0	8	1,14	0,77	24,71	21,38	62,23	40-60
0	9	1,15	0,93	22,56	19,46	65,98	40-60
0	10	1,17	1,15	29,2	22,38	61,57	40-60
0	11	1,15	0,73	19,77	16,66	61,16	40-60
1	0	1,22	0,48	14,6	9,77	54,69	40-60
1	1	1,37	0,31	10,39	7,55	54,47	40-60
1	2	1,23	0,39	13,05	11,15	60,11	40-60
1	3	1,13	0,75	25,36	19,52	55,71	40-60
1	4	1,09	0,89	25,3	22,28	62,91	40-60
1	5	1,04	0,72	21,4	18,4	64,89	40-60
1	6	1,24	0,45	14,55	10,24	59,94	40-60
1	7	1,48	0,52	15,14	10,67	53,41	40-60
1	8	1,2	0,49	11,5	9,02	54,92	40-60
1	9	1,22	0,6	21	16,45	59,46	40-60
1	10	1,25	0,61	19,39	14,21	61,38	40-60
2	0	1,44	0,42	10,93	8,23	45,96	40-60
2	1	1,45	0,35	7,99	6,33	45,83	40-60
2	2	1,42	0,31	8,96	5,91	47,17	40-60
2	3	1,43	0,44	13,1	7,78	41,62	40-60
2	4	1,25	0,83	20,14	14,63	58,65	40-60
2	5	1,3	0,44	20,87	14,57	55,28	40-60
2	6	1,21	0,51	16,38	12,57	57,61	40-60
2	7	1,11	0,48	13,71	11,11	54,81	40-60
2	8	1,33	0,34	11,86	7,68	50,83	40-60
2	10	1,46	0,29	8,98	5,66	47,64	40-60
3	-1	1,29	0,43	12,68	9,12	49,35	40-60
3	0	1,29	0,34	10,77	6,87	51,27	40-60
3	1	1,25	0,43	9,26	6,29	54,3	40-60
3	2	1,32	0,42	8,26	5,77	48,6	40-60

(Continuação da Tabela A1)

3	3	1,29	0,37	12,23	5,17	45,7	40-60
3	4	1,35	0,54	10,01	5,91	49,54	40-60
3	5	1,39	0,36	9,99	7,54	48,92	40-60
3	6	1,44	0,33	8,56	6,82	50,08	40-60
3	7	1,37	0,29	9,15	6,18	51,27	40-60
4	-1	1,36	0,36	14,77	7,46	51,19	40-60
4	0	1,14	0,38	11,81	7,56	52,39	40-60
4	1	1,37	0,39	9,43	6,02	50,55	40-60
4	2	1,41	0,44	8,49	6,42	47,52	40-60
4	3	1,47	0,37	5,76	5,42	40,46	40-60
4	4	1,38	0,5	7,34	5,87	47,8	40-60
4	5	1,35	0,31	8,33	3,92	47,39	40-60
4	6	1,37	0,35	7,47	5,37	51,62	40-60
5	-2	1,28	0,38	8,97	6,57	51,47	40-60
5	-1	1,58	0,35	10,55	7,35	40,66	40-60
5	0	1,58	0,47	12,69	7	40,34	40-60
5	1	1,39	0,44	10,44	5,98	51,75	40-60
5	2	1,38	0,42	7,42	5,84	47,36	40-60
5	3	1,41	0,35	6,48	4,74	46,81	40-60
5	4	1,38	0,27	6,91	4,9	45,32	40-60
5	5	1,33	0,3	5,62	3,72	52,33	40-60
5	6	1,46	0,45	9,65	3,69	46,95	40-60
6	-1	1,47	0,41	9,22	6,14	42,48	40-60
6	0	1,5	0,42	9,09	6,24	45,17	40-60
6	1	1,38	0,4	8,12	5,61	46,26	40-60
6	2	1,41	0,44	7,91	6,22	47,39	40-60
6	3	1,52	0,33	6	4,63	43,81	40-60
6	4	1,54	0,22	7,34	3,96	47,48	40-60
6	5	1,47	0,23	5,07	4,14	56,4	40-60
6	6	1,55	0,26	9,78	5,34	44,76	40-60
7	0	1,39	0,38	9,11	5,99	47,74	40-60
7	1	1,45	0,44	8,32	5,86	45,1	40-60
7	2	1,48	0,40	8,2	5,49	49,17	40-60
7	3	1,4	0,32	5,84	3,89	45,11	40-60
7	4	1,47	0,26	9,43	3,58	45,1	40-60
7	5	1,49	0,3	5,26	3,25	46,23	40-60
8	0	1,31	0,38	8,73	6,39	48,48	40-60
8	1	1,39	0,56	9,05	6,05	50,75	40-60
8	2	1,35	0,38	8,6	6,19	46,13	40-60
8	3	1,44	0,24	6,59	4,06	44,03	40-60
8	4	1,43	0,26	4,84	3,48	48,14	40-60
8	5	1,55	0,32	5,32	3,76	49,14	40-60
9	0	1,25	0,6	8,5	6,84	51,19	40-60
9	1	1,38	0,44	8,31	5,96	46,6	40-60

(Continuação da Tabela A1)

9	2	1,35	0,43	7,41	5,82	51,77	40-60
9	3	1,31	0,28	6,81	5,58	44,03	40-60
10	0	1,35	0,43	7,94	5,56	47,29	40-60
10	1	1,27	0,4	9,48	6,47	53,46	40-60
10	2	1,3	0,36	9,13	5,47	46,22	40-60
10	3	1,33	0,28	7,73	4,09	47,16	40-60
11	0	1,32	0,38	12,41	6,52	48,44	40-60
11	1	1,31	0,29	8,66	7,04	48,26	40-60
11	2	1,44	0,29	7,04	5,07	43,77	40-60
11	3	1,47	0,18	5,51	3,16	44,42	40-60
12	0	1,2	0,39	6,27	6	45,86	40-60
12	1	1,26	0,35	9,82	6,97	44,57	40-60
12	2	1,49	0,27	7,3	4,39	44,97	40-60
12	3	1,46	0,17	5,32	3,18	50,14	40-60
13	0	1,26	0,37	8,96	6,51	46,5	40-60
13	1	1,41	0,58	9,84	4,05	51,35	40-60
13	2	1,33	0,24	5,4	2,41	46,8	40-60
13	3	1,58	0,23	3,58	2,92	44,88	40-60
14	0	1,27	0,33	9,42	4,03	50,47	40-60
14	1	1,47	0,24	7,44	3,03	51,36	40-60
14	2	1,52	0,09	5,95	2,43	46,47	40-60
15	0	1,39	0,26	4,65	3,4	47,25	40-60
15	1	1,49	0,2	7,37	2,65	46,11	40-60
15	2	1,41	0,2	6	2,4	50,11	40-60
16	0	1,45	0,23	7,33	2,78	47,97	40-60
16	1	1,51	0,15	2,68	2,23	46,89	40-60
17	0	1,54	0,21	3,64	2,62	52,52	40-60
17	1	1,31	0,19	1,14	2,07	62,73	40-60
18	0	1,56	0,2	4,28	1,93	53,72	40-60
0	0	1,14	0,68	19,91	14,14	67,38	60-80
0	1	1,1	0,66	19,83	15,38	68,54	60-80
0	2	1,12	0,79	23,88	19,23	66,55	60-80
0	3	1,1	0,79	22,18	21,35	64,28	60-80
0	4	1,04	0,75	26,96	20,14	58,71	60-80
0	5	0,98	0,76	28,79	19,83	63,76	60-80
0	6	1,07	0,77	27,32	18,52	64,69	60-80
0	7	1,13	0,57	19,74	17,45	62,36	60-80
0	8	1,05	0,77	23	21,99	64,92	60-80
0	9	0,99	0,93	25,18	23,08	67,67	60-80
0	10	1,2	1,15	25,61	21,39	66,44	60-80
0	11	1,11	0,73	24,53	17,97	64,9	60-80
1	0	1,2	0,48	14,48	10,31	59,24	60-80
1	1	1,15	0,31	14,26	7,87	50,55	60-80
1	2	1,24	0,39	11,99	9,74	59,3	60-80

(Continuação da Tabela A1)

1	3	1,02	0,75	25,04	21,91	56,3	60-80
1	4	1,02	0,89	26,51	20,85	66,54	60-80
1	5	0,96	0,72	22,52	18,62	64,34	60-80
1	6	1,37	0,45	13,41	10,01	37,08	60-80
1	7	1,29	0,52	15,26	11,06	59,53	60-80
1	8	1,27	0,37	11,62	9,53	54,43	60-80
1	9	1,06	0,6	22,34	16,97	65,06	60-80
1	10	1,14	0,61	19,41	14,56	61,91	60-80
2	0	1,44	0,42	10,91	8,39	44,7	60-80
2	1	1,44	0,35	8,19	6,28	43,28	60-80
2	2	1,44	0,31	10,05	6,08	48,17	60-80
2	3	1,29	0,44	12,31	8,69	48,82	60-80
2	4	1,17	0,83	19,11	15,68	58,39	60-80
2	5	1,2	0,44	21,36	15,33	58,62	60-80
2	6	1,17	0,51	16,77	13,19	56,29	60-80
2	7	1,04	0,48	14,18	11,55	62,02	60-80
2	8	1,25	0,34	12,21	8,36	51,94	60-80
2	10	1,44	0,29	9,92	5,87	49,44	60-80
3	-1	1,27	0,43	11,27	8,47	57,27	60-80
3	0	1,36	0,34	10,94	6,91	49,19	60-80
3	1	1,23	0,43	9,41	6,19	53,92	60-80
3	2	1,37	0,42	8,7	4,42	51,02	60-80
3	3	1,29	0,37	9,55	5,4	43,6	60-80
3	4	1,23	0,54	10,46	6,02	51,89	60-80
3	5	1,43	0,36	8,51	6,4	46,94	60-80
3	6	1,41	0,33	8,96	6,81	51,05	60-80
3	7	1,29	0,29	9,62	5,86	53,06	60-80
4	-1	1,32	0,36	16,01	7,74	52,88	60-80
4	0	1,27	0,38	13,67	7,25	52,56	60-80
4	1	1,37	0,39	8,17	6,68	46,72	60-80
4	2	1,34	0,44	8,93	6,35	50,17	60-80
4	3	1,4	0,37	6,7	6,03	43,53	60-80
4	4	1,31	0,5	7,31	5,79	49,23	60-80
4	5	1,47	0,31	8,62	3,99	52,7	60-80
4	6	1,37	0,35	7,28	5,77	55,59	60-80
5	-2	1,21	0,38	9,17	7,13	56,79	60-80
5	-1	1,54	0,35	10,42	7,28	43,24	60-80
5	0	1,35	0,47	13,29	7,14	55,25	60-80
5	1	1,43	0,44	10,99	5,93	44,39	60-80
5	2	1,38	0,42	7,84	5,4	45,92	60-80
5	3	1,31	-	6,34	4,91	49,17	60-80
5	4	1,35	0,27	6,95	4,75	51,83	60-80
5	5	1,41	0,3	6,13	3,82	50,44	60-80
5	6	1,41	0,45	9,93	3,73	54,2	60-80

(Continuação da Tabela A1)

6	-1	1,36	0,41	9,48	6,49	55,21	60-80
6	0	1,39	0,42	9,61	6,31	51,4	60-80
6	1	1,37	0,4	7,47	5,48	49,19	60-80
6	2	1,45	0,44	8,31	5,91	47,46	60-80
6	3	1,35	0,33	6,65	4,81	50,34	60-80
6	4	1,48	0,22	5,85	4,2	48,06	60-80
6	5	1,38	0,23	5,19	3,79	43,21	60-80
6	6	1,48	0,26	10,17	5,11	47,94	60-80
7	0	1,37	0,38	9,79	6,35	47,08	60-80
7	1	1,42	0,44	8,01	5,66	48,88	60-80
7	2	1,36	0,4	8,01	5,56	48,82	60-80
7	3	1,39	0,32	7,22	4,77	48,46	60-80
7	4	1,52	0,26	9,05	3,85	50,06	60-80
7	5	1,52	0,3	5,11	3,06	43,92	60-80
8	0	1,23	0,38	8,53	6,26	51,76	60-80
8	1	1,44	0,56	8,84	5,2	46,07	60-80
8	2	1,33	0,38	10,02	6,52	46,03	60-80
8	3	1,4	0,24	6,73	4,11	41,76	60-80
8	4	1,48	0,26	5,85	3,55	50,5	60-80
8	5	1,53	0,32	5,58	3,86	49,16	60-80
9	0	1,22	0,6	8,71	7,06	48,87	60-80
9	1	1,27	0,44	8,15	6,03	46,67	60-80
9	2	1,36	0,43	7,71	5,89	51,11	60-80
9	3	1,18	0,28	6,66	5,32	41,59	60-80
10	0	1,31	0,43	8,65	6,2	46,57	60-80
10	1	1,29	0,40	9,45	6,69	49,95	60-80
10	2	1,3	0,4	8,25	5,53	47,97	60-80
10	3	1,37	0,28	7,53	3,91	47,97	60-80
11	0	1,42	0,38	8,46	6,57	42,43	60-80
11	1	1,27	0,29	8,65	6,8	48,27	60-80
11	2	1,32	0,29	6,7	5,15	48,3	60-80
11	3	1,46	0,18	4,95	3,31	44,38	60-80
12	0	1,19	0,39	6,08	6,13	43,71	60-80
12	1	1,26	0,35	9,74	6,92	44,36	60-80
12	2	1,47	0,27	7,49	4,63	47,74	60-80
12	3	1,45	0,17	5,91	3,14	47,32	60-80
13	0	1,27	0,37	9,48	6,61	43,8	60-80
13	1	1,38	0,58	8,17	4,01	52,59	60-80
13	2	1,47	0,24	5,32	2,5	52,63	60-80
13	3	1,6	0,16	2,35	1,84	41,42	60-80
14	0	1,31	0,33	9,59	4,42	51,67	60-80
14	1	1,38	0,24	6,9	3,3	51,91	60-80
14	2	1,48	0,09	6,17	2,52	45,76	60-80
15	0	1,35	0,26	4,5	3,85	50,63	60-80

(Continuação da Tabela A1)

15	1	1,46	0,2	9,87	3,04	47,28	60-80
15	2	1,5	0,2	6,18	2,16	46,55	60-80
16	0	1,51	0,23	7,74	2,81	47,57	60-80
16	1	1,48	0,15	3,64	2,28	47,2	60-80
17	0	1,52	0,21	3,99	2,38	53,53	60-80
17	1	1,56	0,19	2,21	1,87	48,47	60-80
18	0	1,48	0,2	4,5	1,37	52,53	60-80
0	0	1,15	-	24,07	14,98	65,2	80-100
0	1	1,19	0,6	21,06	15,53	65	80-100
0	2	1,1	0,58	25,04	19,53	69,15	80-100
0	3	1,04	0,65	29,46	21,58	67,69	80-100
0	4	0,94	0,62	27,68	20,33	66,07	80-100
0	5	0,92	0,66	34,34	20,13	63,39	80-100
0	6	1,02	0,48	29,28	18,52	69,09	80-100
0	7	1,12	0,45	21,02	16,87	64,06	80-100
0	8	1,03	0,59	24,46	21,94	66	80-100
0	9	0,97	0,67	25,04	23,29	62,52	80-100
0	10	1	0,72	26,33	21,84	65,31	80-100
0	11	1,03	0,54	25,93	17,84	65,39	80-100
1	0	1,13	0,35	16,06	10,82	55,5	80-100
1	1	1,31	0,24	14,67	7,93	55,36	80-100
1	2	1,27	0,33	12,35	10,76	55,95	80-100
1	3	1,04	0,62	25,84	21,11	62,59	80-100
1	4	0,98	0,64	26,52	20,73	65,37	80-100
1	5	0,9	0,62	23,4	18,72	64,28	80-100
1	6	1,12	0,4	13,54	10,46	64,06	80-100
1	7	1,2	0,34	16,28	11,13	61,91	80-100
1	8	1,2	0,31	13,17	7,33	56,55	80-100
1	9	1,08	0,47	21,11	17,35	64,87	80-100
1	10	1,12	0,47	20,66	14,95	63,08	80-100
2	0	1,44	0,29	12,82	8,64	43,47	80-100
2	1	1,39	0,25	8,36	6,16	46,66	80-100
2	2	1,35	0,23	8,88	5,84	48,67	80-100
2	3	1,3	0,28	12,34	8,63	51,27	80-100
2	4	1,16	0,55	18,9	15,66	59,29	80-100
2	5	1,2	0,4	20,08	15,42	61,02	80-100
2	6	1,25	0,4	20,56	14,05	57,09	80-100
2	7	1,02	0,39	14,62	12,88	55,75	80-100
2	8	1,31	0,28	12,22	8,5	55,85	80-100
2	10	1,39	0,21	9,98	6,13	49,73	80-100
3	-1	1,13	0,27	15,16	9,49	54,43	80-100
3	0	1,31	0,25	12,01	7,1	49,82	80-100
3	1	1,22	0,38	9,15	6,51	53,56	80-100
3	2	1,31	0,34	10,64	6,02	49,5	80-100

(Continuação da Tabela A1)

3	3	1,26	0,28	10,65	5,69	48,42	80-100
3	4	1,35	0,37	10,16	5,9	50,14	80-100
3	5	1,28	0,24	11,95	6,65	50,06	80-100
3	6	1,44	0,24	8,96	6,6	49,17	80-100
3	7	1,33	0,23	8,77	6,15	53,22	80-100
4	-1	1,24	0,35	13,7	7,77	54,61	80-100
4	0	1,25	0,28	12,94	7,28	49,81	80-100
4	1	1,29	0,33	9,88	6,87	50,17	80-100
4	2	1,37	0,37	9,01	6,23	49	80-100
4	3	1,37	0,24	7,53	6,37	45,56	80-100
4	4	1,34	0,35	7,73	5,9	49,57	80-100
4	5	1,35	0,26	8,15	4,15	52,49	80-100
4	6	1,26	0,23	7,84	5,26	54,8	80-100
5	-2	1,18	0,34	9,63	6,94	56,58	80-100
5	-1	1,44	0,31	10,45	7,1	47,22	80-100
5	0	1,41	0,34	10,44	6,92	47,85	80-100
5	1	1,32	0,29	8,83	6,05	52,38	80-100
5	2	1,41	0,31	8,73	5,58	50,5	80-100
5	3	1,19	0,25	6,55	4,86	49,25	80-100
5	4	1,33	0,2	7,17	4,63	52,25	80-100
5	5	1,29	0,25	6,67	3,81	53,47	80-100
5	6	1,48	0,25	10,07	3,66	48,86	80-100
6	-1	1,4	0,31	12,11	6,39	49,86	80-100
6	0	1,34	0,34	9,77	5,6	51,13	80-100
6	1	1,4	0,27	8	5,65	47,27	80-100
6	2	1,42	0,26	10,57	6,1	46,74	80-100
6	3	1,33	0,24	6,89	4,61	49,88	80-100
6	4	1,46	0,22	9,56	4,52	47,98	80-100
6	5	1,34	0,18	6,11	4,55	53,57	80-100
6	6	1,42	0,18	10,83	5	50,57	80-100
7	0	1,41	0,33	8,1	5,95	46,64	80-100
7	1	1,4	0,31	8,74	5,69	50,74	80-100
7	2	1,35	0,28	9,03	5,39	43,95	80-100
7	3	1,39	0,22	7,94	4,49	44,59	80-100
7	4	1,44	0,18	9,27	3,77	49,64	80-100
7	5	1,58	0,18	4,7	2,91	41,96	80-100
8	0	1,31	0,36	9,89	6,43	49,75	80-100
8	1	1,41	0,36	8,7	6,13	47,65	80-100
8	2	1,33	0,32	9,86	6,43	44,55	80-100
8	3	1,43	0,17	6,56	4	40,77	80-100
8	4	1,48	0,2	7,27	3,43	42,27	80-100
8	5	1,47	0,18	5,53	3,69	47,73	80-100
9	0	1,19	0,42	8,93	6,89	50,89	80-100
9	1	1,23	0,34	8,93	6,1	47,45	80-100

(Continuação da Tabela A1)

9	2	1,25	0,34	7,25	5,67	50,03	80-100
9	3	1,27	0,22	7,61	3,05	41,89	80-100
10	0	1,2	0,37	8,89	6,19	48,33	80-100
10	1	1,29	0,23	8,78	6,25	47,27	80-100
10	2	1,26	0,26	8,12	5,82	47,51	80-100
10	3	1,31	0,2	7,65	4,15	50,19	80-100
11	0	1,37	0,3	8,93	6,53	48,65	80-100
11	1	1,23	0,23	8,11	5,87	53,48	80-100
11	2	1,5	0,25	7,15	6,46	54,39	80-100
11	3	1,45	0,13	6,48	3,29	46,76	80-100
12	0	1,21	0,29	9,62	6,57	44,09	80-100
12	1	1,13	0,26	9,13	7,01	45,84	80-100
12	2	1,45	0,21	8,87	4,84	49,12	80-100
12	3	1,42	0,52	5,58	3,28	50,93	80-100
13	0	1,22	0,29	8,92	6,13	46,64	80-100
13	1	1,27	0,37	8,09	4,03	52,85	80-100
13	2	1,46	0,15	4,64	2,42	50,35	80-100
13	3	1,61	0,11	3,04	1,99	39,96	80-100
14	0	1,39	0,26	9,53	3,92	48,76	80-100
14	1	1,38	0,13	6,79	3,12	50,52	80-100
14	2	1,41	0,1	7,01	2,5	45,27	80-100
15	0	1,41	0,23	5,97	3,93	47,65	80-100
15	1	1,45	0,13	8,23	2,96	47,53	80-100
15	2	1,48	0,26	6,51	2,28	47,32	80-100
16	0	1,52	0,16	6,77	3,08	52,93	80-100
16	1	1,49	0,11	4,03	2,59	44,56	80-100
17	0	1,47	0,14	4,18	2,51	51,28	80-100
17	1	1,52	0,11	2,14	1,76	47,29	80-100
18	0	1,56	0,14	5,12	2,55	53,13	80-100
0	0	1,17	-	23,96	12,9	64,66	100-120
0	1	1,14	0,52	22,21	15,55	65,62	100-120
0	2	1,04	-	24,85	19,6	65,13	100-120
0	3	1,04	0,67	30,29	21,56	66,61	100-120
0	4	1,12	0,56	26,29	20,43	61,65	100-120
0	5	0,9	0,58	31,28	20,35	66,4	100-120
0	6	1,08	0,48	28,79	18,46	67,1	100-120
0	7	1,04	0,42	18,73	17,17	65,46	100-120
0	8	0,97	0,52	24,96	22,39	65,05	100-120
0	9	0,98	0,59	25,53	23,57	68,07	100-120
0	10	0,97	0,59	26,63	21,49	66,59	100-120
0	11	1,05	0,44	24,56	17,89	64,12	100-120
1	0	1,17	0,32	15,4	10,78	58,2	100-120
1	1	1,29	0,24	14,64	7,96	56,02	100-120
1	2	1,26	0,27	11,45	10,83	59,09	100-120

(Continuação da Tabela A1)

1	3	1	0,58	26,13	21,34	57,67	100-120
1	4	0,99	0,61	26,53	21,28	68,28	100-120
1	5	0,91	0,52	21,45	18,87	63,21	100-120
1	6	1,18	0,4	16,95	11,02	61,62	100-120
1	7	1,13	0,3	16,74	11,53	60,69	100-120
1	8	1,15	0,28	13,73	9,45	55,72	100-120
1	9	1,12	0,41	22,01	16,96	72,03	100-120
1	10	1,12	0,48	19,58	14,79	58,42	100-120
2	0	1,34	0,25	13,7	8,88	48,8	100-120
2	1	1,36	0,23	8,76	6,23	46,28	100-120
2	2	1,32	0,21	8,06	5,42	51,5	100-120
2	3	1,31	0,24	13,36	8,75	54,08	100-120
2	4	1,19	0,5	18,21	15,51	62,48	100-120
2	5	1,15	0,31	21,8	14,61	61,2	100-120
2	6	1,18	0,37	19,1	13,63	56,97	100-120
2	7	1,12	0,37	15,71	12,54	54,34	100-120
2	8	1,26	0,25	12,25	8,72	53,34	100-120
2	10	1,35	0,17	9,45	6,55	50,33	100-120
3	-1	1,24	0,24	15,96	9,29	53,11	100-120
3	0	1,12	0,25	12,89	7,4	55,41	100-120
3	1	1,19	0,31	9,74	6,49	54,69	100-120
3	2	1,22	0,3	10,71	5,47	52,53	100-120
3	3	1,25	0,22	9,57	5,43	49,57	100-120
3	4	1,27	0,32	9,85	6	48,23	100-120
3	5	1,35	0,23	14,18	6,8	51,2	100-120
3	6	1,35	0,18	8,5	6,3	51,75	100-120
3	7	1,32	0,21	9,02	6,33	54,11	100-120
4	-1	1,15	0,28	14,85	7,59	50,66	100-120
4	0	1,22	0,25	13,81	7,17	52,03	100-120
4	1	1,4	0,3	10,71	6,74	47,69	100-120
4	2	1,33	0,31	8,75	6,1	50,37	100-120
4	3	1,37	0,26	7,78	6,45	44,98	100-120
4	4	1,31	0,3	7,61	6	46	100-120
4	5	1,25	0,24	8,34	4,3	61,86	100-120
4	6	1,18	0,21	7,66	5,02	54,21	100-120
5	-2	1,23	0,27	9,08	6,79	50,04	100-120
5	-1	1,41	0,22	12,07	7,59	43,99	100-120
5	0	1,48	0,33	10,36	6,59	43,24	100-120
5	1	1,42	0,28	9,71	5,92	48,26	100-120
5	2	1,37	0,28	9,32	5,73	51,01	100-120
5	3	1,24	0,23	9,86	4,83	54,59	100-120
5	4	1,36	0,17	7,08	4,41	48,35	100-120
5	5	1,29	0,23	6,52	3,79	51,13	100-120
5	6	1,36	0,24	10,26	3,52	51,75	100-120

(Continuação da Tabela A1)

6	-1	1,47	0,3	12,75	6,73	44,09	100-120
6	0	1,4	0,31	8,38	6,21	46,61	100-120
6	1	1,43	0,22	8,47	5,58	43	100-120
6	2	1,34	0,23	10,47	5,82	47,05	100-120
6	3	1,3	0,20	7,17	4,72	49,2	100-120
6	4	1,51	0,17	8,79	5,43	50,47	100-120
6	5	1,38	0,16	6,48	4,74	46,34	100-120
6	6	1,4	0,17	7,55	5,17	51,44	100-120
7	0	1,4	0,28	9,94	5,86	46,78	100-120
7	1	1,4	0,31	8,9	5,75	46,74	100-120
7	2	1,21	0,25	8,25	5,45	50,88	100-120
7	3	1,41	0,18	8,59	4,6	49,29	100-120
7	4	1,39	0,18	10,82	4	49,69	100-120
7	5	1,52	0,1	6,22	3,09	43,2	100-120
8	0	1,2	0,31	10,83	6,7	51,01	100-120
8	1	1,43	0,32	9,21	8,22	47,16	100-120
8	2	1,2	0,26	9,13	6,48	52,75	100-120
8	3	1,39	0,14	6,89	4,15	45,57	100-120
8	4	1,56	0,16	6,26	3,61	29,6	100-120
8	5	1,48	0,14	5,76	3,88	50,75	100-120
9	0	1,2	0,38	8,36	6,64	44,03	100-120
9	1	1,22	0,26	8,94	6,29	47,53	100-120
9	2	1,22	0,29	7,38	5,55	54,95	100-120
9	3	1,23	0,17	7,85	3,28	41,61	100-120
10	0	1,24	0,29	8,61	5,97	47,14	100-120
10	1	1,25	0,22	8,42	6,56	50,56	100-120
10	2	1,31	0,24	7,77	4,47	46,45	100-120
10	3	1,4	0,18	8,59	4,31	49,31	100-120
11	0	1,29	0,28	8,3	6,89	45,85	100-120
11	1	1,25	0,2	9,11	6,49	51,56	100-120
11	2	1,29	0,18	7,27	4,98	51,49	100-120
11	3	1,44	0,09	6,43	3,03	47,69	100-120
12	0	1,18	0,31	9,95	6,38	43,72	100-120
12	1	1,25	0,25	9,81	7,04	45,7	100-120
12	2	1,38	0,19	9,3	4,62	48,4	100-120
12	3	1,44	0,13	5,92	3,22	48,86	100-120
13	0	1,19	0,22	9,27	6,71	46,55	100-120
13	1	1,43	0,38	8,56	4,42	51,64	100-120
13	2	1,42	0,13	6,14	2,57	47,72	100-120
13	3	1,61	0,13	4,7	3	38,77	100-120
14	0	1,4	0,21	10,71	4,81	51,19	100-120
14	1	1,41	0,11	8,4	3,14	48,39	100-120
14	2	1,39	0,08	6,9	2,43	44,25	100-120
15	0	1,41	0,19	5,56	3,84	49,16	100-120

15	1	1,46	0,11	10,13	2,89	46,77	100-120
15	2	1,58	0,16	3,33	1,32	46,14	100-120
16	0	1,46	0,14	8,56	3,11	53,47	100-120
16	1	1,54	0,09	4,19	2,4	44,11	100-120
17	0	1,54	0,13	4,08	2,41	53,13	100-120
17	1	1,57	0,07	2,23	1,86	46,78	100-120
18	0	1,54	0,12	4,18	2,32	52,09	100-120

Tabela A2. Resultados obtidos da krigagem ordinária, para as variáveis densidade global (g/cm³), porosidade total (%), capacidade de campo (%), ponto de murchamento (%) e carbono orgânico (%), na profundidade 0-20cm.

X	Y	Densidade	Porosidade	Cap. de Campo	Ponto de Murcha	Carb. Org.
0	0.5	1.35	56.18	22.65	12.96	1.04
0	1.5	1.33	57.59	22.87	14.19	1.08
0	2.5	1.27	58.85	25.92	17.85	1.2
0	3.5	1.21	59.61	27.41	18.46	1.27
0	4.5	1.2	59.52	26.52	17.55	1.27
0	5.5	1.2	61.32	23.46	15.8	1.18
0	6.5	1.22	61.86	22.28	14.07	1.11
0	7.5	1.22	61.36	20.59	15.22	1.15
0	8.5	1.17	62.07	20.11	17.31	1.21
0	9.5	1.15	62.38	23.69	17.76	1.24
0.5	0	1.36	53.86	20.84	11.38	0.92
0.5	0.5	1.35	54.48	20.38	10.94	0.91
0.5	1	1.35	55.08	19.98	11.48	0.92
0.5	1.5	1.34	56.06	21.02	11.62	0.93
0.5	2	1.32	56.26	21.4	13.32	1.03
0.5	2.5	1.3	58.5	25.14	16.05	1.1
0.5	3	1.24	60.6	26.31	16.43	1.2
0.5	3.5	1.21	59.96	27.19	19.31	1.23
0.5	4	1.19	60.2	25.63	18.87	1.27
0.5	4.5	1.2	59.83	26.27	18.37	1.28
0.5	5	1.18	61.45	22.3	15.56	1.2
0.5	5.5	1.19	62.52	21.93	14.71	1.11
0.5	6	1.2	63.45	21.66	13.08	1.05
0.5	6.5	1.24	61.6	20.46	12.2	1.03
0.5	7	1.25	60.6	22.39	11.61	1.01
0.5	7.5	1.25	59.83	18.76	12.18	1.03
0.5	8	1.23	59.9	17.92	12.84	1.06
0.5	8.5	1.2	60.82	18.84	14.26	1.05
0.5	9	1.18	61.38	19.91	14.61	1.11
0.5	9.5	1.18	61.81	23.05	16.03	1.09
1	0.5	1.38	51.83	15.63	8.62	0.8
1	1.5	1.4	52.85	19.35	9.54	0.79
1	2.5	1.3	58.45	19.47	12.65	0.99
1	3.5	1.19	62.31	23.39	17.66	1.16
1	4.5	1.2	60.07	26.08	17.81	1.2
1	5.5	1.21	64.09	20.38	13.42	1.04
1	6.5	1.24	62.21	18.81	11.07	0.98
1	7.5	1.28	57.75	15.63	8.49	0.99
1	8.5	1.23	59.21	16.13	11.26	0.95

(Continuação da tabela A2)

1	9.5	1.23	58.42	22.47	12.15	0.95
1.5	0	1.38	49.2	12.89	7.49	0.74
1.5	0.5	1.42	49.93	12.44	7.19	0.72
1.5	1	1.43	48.75	10.64	6.45	0.67
1.5	1.5	1.45	49.22	12.35	6.88	0.71
1.5	2	1.38	53.71	12.76	6.97	0.75
1.5	2.5	1.31	57.99	15.55	9.31	0.82
1.5	3	1.24	61.49	16.36	11.14	0.95
1.5	3.5	1.21	62.3	21.34	15.02	1.02
1.5	4	1.2	63.12	22.72	17.01	1.09
1.5	4.5	1.22	61.62	24.25	16.75	1.1
1.5	5	1.23	61.21	23.87	15.88	1.05
1.5	5.5	1.23	62.52	19.5	13.31	0.98
1.5	6	1.24	62.53	18.37	12.16	0.98
1.5	6.5	1.25	60.21	16.03	10.59	0.98
1.5	7	1.27	57.47	14.07	10.05	0.97
1.5	7.5	1.28	55.92	13.47	8.32	0.93
1.5	8	1.27	56.11	13.89	8.69	0.9
2	0.5	1.41	47.22	11.15	6.4	0.69
2	1.5	1.47	46.92	9.99	5.79	0.71
2	2.5	1.37	56.55	12.1	7.34	0.76
2	3.5	1.23	61.07	16.48	10.79	0.94
2	4.5	1.27	58.3	21.13	13.13	1.06
2	5.5	1.31	58.36	19.46	13.42	0.96
2	6.5	1.3	56.97	16.03	9.39	0.94
2	7.5	1.3	54.51	12.26	7.33	0.89
2.5	0	1.4	47.45	10.84	6.28	0.7
2.5	0.5	1.41	46.86	10.53	5.99	0.71
2.5	1	1.45	45.42	10.34	5.88	0.73
2.5	1.5	1.48	47.58	9.43	5.68	0.73
2.5	2	1.46	49.13	9.26	5.44	0.71
2.5	2.5	1.42	53	9.69	6	0.69
2.5	3	1.36	55.87	9.99	6.1	0.75
2.5	3.5	1.31	56.8	13.42	7.81	0.86
2.5	4	1.31	55.72	14.64	8.91	0.92
2.5	4.5	1.33	54.6	17.48	9.99	0.97
2.5	5	1.35	52.89	17.62	9.93	0.98
2.5	5.5	1.38	52.67	15.43	9.53	0.95
2.5	6	1.37	54.32	14.67	8.9	0.92
2.5	6.5	1.35	53.44	11.68	7.62	0.91
2.5	7	1.34	53.53	11.15	7.1	0.84
3	-0.5	1.37	47.39	11.44	6.68	0.68
3	0.5	1.37	46.88	10.7	5.92	0.73
3	1.5	1.51	44.41	8.94	5.48	0.72

(Continuação da tabela A2)

3	2.5	1.49	48.77	9.5	5.52	0.67
3	3.5	1.36	52.39	11.43	6	0.78
3	4.5	1.35	50.4	14.1	8.01	0.95
3	5.5	1.4	50.9	12.26	7.92	0.89
3	6.5	1.39	52	9.86	6.36	0.79
3.5	-1	1.38	48.53	11.41	6.9	0.64
3.5	-0.5	1.34	48.79	11.41	6.58	0.65
3.5	0	1.32	49.5	11.13	5.99	0.71
3.5	0.5	1.36	47.42	10.08	5.66	0.72
3.5	1	1.44	44.8	9.64	5.48	0.72
3.5	1.5	1.51	44.04	9.72	5.42	0.7
3.5	2	1.54	43.26	10.05	5.53	0.68
3.5	2.5	1.51	46.97	9.06	5.49	0.67
3.5	3	1.49	46.26	8.57	5.44	0.7
3.5	3.5	1.44	47.28	9.3	5.56	0.73
3.5	4	1.4	49.17	9.94	6.11	0.82
3.5	4.5	1.37	48.85	11.09	5.44	0.87
3.5	5	1.39	48.81	11.05	5.74	0.86
3.5	5.5	1.4	49.31	10.31	5.78	0.81
3.5	6	1.42	50.34	10.1	6.21	0.71
4	-0.5	1.33	50.79	11	6.35	0.65
4	0.5	1.38	47.72	10.36	5.62	0.75
4	1.5	1.58	41.8	10.15	5.12	0.69
4	2.5	1.56	43.61	9.09	5.16	0.67
4	3.5	1.42	46.97	8.39	5.26	0.7
4	4.5	1.38	48.03	10.29	4.37	0.77
4	5.5	1.41	49.08	9.61	4.9	0.72
4.5	-1	1.39	49.98	10.91	6.13	0.57
4.5	-0.5	1.37	50.75	11.41	6.17	0.65
4.5	0	1.39	51.31	11.57	6.25	0.7
4.5	0.5	1.45	47.16	10.46	5.78	0.75
4.5	1	1.53	43.58	9.91	5.49	0.73
4.5	1.5	1.6	41.69	9.78	5.15	0.71
4.5	2	1.6	40.46	10.11	4.81	0.69
4.5	2.5	1.56	42.92	8.88	4.86	0.68
4.5	3	1.5	44.17	8.33	4.88	0.68
4.5	3.5	1.45	45.63	8.81	5.04	0.69
4.5	4	1.4	46.78	9.39	5.27	0.64
4.5	4.5	1.4	47.37	9.03	4.3	0.65
4.5	5	1.4	48.97	8.56	3.72	0.63
4.5	5.5	1.4	49.01	7.36	4.77	0.61
4.5	6	1.41	49.91	7.23	5.91	0.63
5	-1.5	1.42	48.26	10.03	5.68	0.59
5	-0.5	1.44	50.35	11.27	6.06	0.66

(Continuação da tabela A2)

5	0.5	1.51	46.31	11.11	5.78	0.78
5	1.5	1.65	39.55	9.27	5.04	0.7
5	2.5	1.59	41.12	8.3	4.63	0.69
5	3.5	1.45	45.36	8.39	4.51	0.63
5	4.5	1.41	48.56	8.02	4.25	0.57
5	5.5	1.41	50.18	5.93	4.28	0.58
5.5	-1	1.51	46.25	10.44	5.62	0.64
5.5	-0.5	1.52	46.72	11.96	6.09	0.72
5.5	0	1.55	45.55	12.13	6.56	0.75
5.5	0.5	1.57	43.93	12.01	5.93	0.76
5.5	1	1.63	40.58	11.27	5.43	0.74
5.5	1.5	1.63	39.31	9.64	5.11	0.74
5.5	2	1.64	39.09	9.53	4.96	0.71
5.5	2.5	1.59	40.81	8.34	4.54	0.72
5.5	3	1.54	43.04	8.03	4.07	0.64
5.5	3.5	1.5	45.58	7.83	4.16	0.59
5.5	4	1.45	48.42	7.97	4.23	0.52
5.5	4.5	1.43	49.46	6.97	3.93	0.52
5.5	5	1.42	51.68	6.58	3.73	0.51
5.5	5.5	1.43	51.54	6.01	4.06	0.52
5.5	6	1.43	50.87	6.05	4.36	0.55
6	-0.5	1.6	42.54	12.16	6.19	0.72
6	0.5	1.59	42.24	11.92	5.63	0.76
6	1.5	1.61	39.43	9.73	5.21	0.7
6	2.5	1.56	41.78	8.41	4.63	0.67
6	3.5	1.49	46.09	6.94	3.84	0.54
6	4.5	1.47	51.31	6.98	3.66	0.48
6	5.5	1.45	51.94	7	3.75	0.51
6.5	0	1.6	41.8	10.63	5.54	0.77
6.5	0.5	1.57	40.88	10.52	5.52	0.74
6.5	1	1.57	41.56	10.28	5.22	0.7
6.5	1.5	1.57	41.76	9.45	5.02	0.72
6.5	2	1.54	42.25	9.33	4.75	0.72
6.5	2.5	1.52	43.77	8.12	4.59	0.63
6.5	3	1.51	45.52	7.8	4.35	0.62
6.5	3.5	1.5	48.35	7.14	3.76	0.54
6.5	4	1.5	50.05	7.11	3.51	0.51
6.5	4.5	1.5	51.05	6.84	3.3	0.51
6.5	5	1.49	51.34	6.78	3.26	0.49
6.5	5.5	1.48	50.91	6.27	2.98	0.49
6.5	6	1.47	50.1	6.15	2.84	0.51
7	0.5	1.53	42.77	10.73	5.55	0.76
7	1.5	1.5	43.67	9.72	4.97	0.74
7	2.5	1.46	45.21	8.56	4.36	0.68

(Continuação da tabela A2)

7	3.5	1.47	47.92	7.68	3.58	0.67
7	4.5	1.51	49.7	7.28	3.17	0.54
7	5.5	1.5	49.47	5.51	2.73	0.49
7.5	0	1.47	43.5	9.54	5.45	0.5
7.5	0.5	1.48	43.93	9.76	5.38	0.79
7.5	1	1.47	45.01	9.6	5.31	0.78
7.5	1.5	1.44	44.79	9.73	5.17	0.77
7.5	2	1.42	45.47	9.51	5.11	0.78
7.5	2.5	1.42	46.61	8.3	4.34	0.73
7.5	3	1.42	47	8.04	3.7	0.68
7.5	3.5	1.45	47.56	7.25	3.37	0.59
7.5	4	1.48	48.13	7.15	3.18	0.54
7.5	4.5	1.51	48.08	6.72	3.09	0.51
7.5	5	1.51	48.94	5.82	3.11	0.49
8	0.5	1.41	45.63	10.36	5.46	0.49
8	1.5	1.42	47.85	10.04	5.38	0.79
8	2.5	1.39	47.5	8.35	4.32	0.79
8	3.5	1.43	47.5	6.81	3.37	0.67
8	4.5	1.49	48.23	6.18	3.08	0.52
8.5	0	1.31	47.63	11.03	5.82	0.8
8.5	0.5	1.34	46.43	10.94	5.65	0.8
8.5	1	1.37	48.32	10.08	5.49	0.8
8.5	1.5	1.4	50.1	9.79	5.47	0.79
8.5	2	1.39	49.7	9.49	5.52	0.71
8.5	2.5	1.37	49.76	8.06	4.49	0.64
8.5	3	1.4	47.9	7.77	3.81	0.54
9	0.5	1.3	48.66	11.08	5.73	0.79
9	1.5	1.39	49.98	9.63	5.58	0.77
9	2.5	1.4	49.46	8.37	4.72	0.62
9.5	0	1.23	49.72	10.27	6.1	0.79
9.5	0.5	1.29	48.08	10.12	5.93	0.78
9.5	1	1.32	48.29	10.29	5.77	0.76
9.5	1.5	1.39	49.82	9.47	5.42	0.75
9.5	2	1.4	49.52	9.39	4.8	0.68
9.5	2.5	1.41	48.57	7.91	4.34	0.62
9.5	3	1.42	47.28	7.49	3.88	0.52
10	0.5	1.27	49.07	10.07	5.89	0.8
10	1.5	1.37	47.64	9.69	5.32	0.76
10	2.5	1.42	46.99	7.99	4.05	0.58
10.5	0	1.23	50.64	9.73	5.96	0.8
10.5	0.5	1.27	49.39	9.59	5.9	0.81
10.5	1	1.31	47.79	9.35	5.85	0.81
10.5	1.5	1.34	46.21	9.08	5.15	0.79
10.5	2	1.39	45.52	9.03	4.32	0.67

(Continuação da tabela A2)

10.5	2.5	1.42	46.35	7.22	3.68	0.57
10.5	3	1.44	46.04	6.71	3.22	0.47
11	0.5	1.26	49.39	9.67	5.8	0.81
11	1.5	1.34	46.73	8.82	5.16	0.78
11	2.5	1.42	45.94	7.67	3.56	0.53
11.5	0	1.24	49.45	9.49	6.1	0.76
11.5	0.5	1.27	48.74	9.42	5.94	0.78
11.5	1	1.29	48.11	9.3	5.8	0.77
11.5	1.5	1.31	46.93	9.2	4.81	0.74
11.5	2	1.36	46.52	9.19	4.31	0.64
11.5	2.5	1.39	46.69	7.42	3.66	0.54
11.5	3	1.43	47.03	6.9	3.45	0.46
12	0.5	1.29	47.76	9.52	5.58	0.72
12	1.5	1.35	47.03	8.68	4.44	0.67
12	2.5	1.41	47.53	6.27	3.71	0.53
12.5	0	1.27	47.61	8.57	5.25	0.65
12.5	0.5	1.32	46.89	8.21	4.94	0.64
12.5	1	1.36	47.2	8.56	4.18	0.6
12.5	1.5	1.38	47.59	6.77	3.75	0.58
12.5	2	1.41	48.03	6.6	3.35	0.55
12.5	2.5	1.42	48.3	6.48	3.87	0.54
12.5	3	1.42	48.34	6.56	4.42	0.51
13	0.5	1.33	47.64	8.11	3.79	0.57
13	1.5	1.44	47.73	6.45	3.14	0.45
13	2.5	1.43	48.53	6.47	3.88	0.48
13.5	0	1.31	48.74	8.91	3.79	0.57
13.5	0.5	1.36	48.94	8.33	3.53	0.5
13.5	1	1.41	48.75	6.54	3.15	0.41
13.5	1.5	1.45	48.3	6.07	2.87	0.37
13.5	2	1.45	48.18	5.8	3.16	0.39
14	0.5	1.4	49.72	7.98	3.29	0.49
14	1.5	1.49	48.77	7.6	2.75	0.32
14.5	0	1.41	50.16	7.45	3.32	0.52
14.5	0.5	1.45	49.77	7.77	3.01	0.49
14.5	1	1.48	49.54	7.32	2.73	0.4
14.5	1.5	1.49	48.59	7.29	2.5	0.32
14.5	2	1.5	48.49	6.84	2.45	0.3
15	0.5	1.45	49.03	7.38	2.94	0.46
15	1.5	1.46	47.83	7.12	2.41	0.34
15.5	0	1.43	49.45	5.56	3.01	0.47
15.5	0.5	1.43	48.2	5.64	2.73	0.44
15.5	1	1.42	47.04	5.18	2.48	0.38
16	0.5	1.4	47.64	4.33	2.58	0.39
16.5	0	1.41	49.65	3.68	2.49	0.4

(Continuação da tabela A2)

16.5	0.5	1.39	48.14	3.26	2.42	0.37
16.5	1	1.38	46.75	2.9	2.35	0.33
17	0.5	1.4	48.93	2.84	2.21	0.36
17.5	0	1.41	50.41	3.31	2.18	0.41

Tabela A3 – Resultados da profundidade (m) atingida pelo herbicida tebuthiuron, obtidos pelo simulador de movimento de agrotóxico CMLS e os respectivos tipos de solo.

Obs.	X	Y	Prof.	Solo
1	0	0.5	3.53	LE
2	0	1.0	8.58	LE
3	0	1.5	3.88	LE
4	0	2.0	5.23	LR
5	0	2.5	1.64	LR
6	0	3.0	1.63	LR
7	0	3.5	1.68	LR
8	0	4.0	1.88	LR
9	0	4.5	1.89	LR
10	0	5.0	2.00	LR
11	0	5.5	1.92	LR
12	0	6.0	1.76	LR
13	0	6.5	1.93	LR
14	0	7.0	2.21	LR
15	0	7.5	2.16	LR
16	0	8.0	2.19	LR
17	0	8.5	2.23	LR
18	0	9.0	2.30	LR
19	0	9.5	2.29	LR
20	0	10.0	1.92	LR
21	0	11.0	2.35	LR
22	0.5	0.0	3.78	LE
23	0.5	0.5	3.78	LE
24	0.5	1.0	3.94	LE
25	0.5	1.5	4.10	LE
26	0.5	2.0	4.38	LE
27	0.5	2.5	3.75	LE
28	0.5	3.0	1.65	LR
29	0.5	3.5	1.69	LR
30	0.5	4.0	1.91	LR
31	0.5	4.5	2.00	LR
32	0.5	5.0	2.15	LR
33	0.5	5.5	2.00	LR
34	0.5	6.0	1.90	LR
35	0.5	6.5	1.88	LR
36	0.5	7.0	1.84	LR
37	0.5	7.5	2.15	LR
38	0.5	8.0	2.22	LR
39	0.5	8.5	2.12	LR
40	0.5	9.0	2.09	LR
41	0.5	9.5	1.74	LR

(Continuação da tabela A3)

42	1.0	0.0	4.61	LE
43	1.0	0.5	4.55	LE
44	1.0	1.0	4.20	LE
45	1.0	1.5	4.88	LE
46	1.0	2.0	4.63	LE
47	1.0	2.5	4.37	LE
48	1.0	3.0	2.12	LR
49	1.0	3.5	1.78	LR
50	1.0	4.0	1.89	LR
51	1.0	4.5	1.87	LR
52	1.0	5.0	2.98	LR
53	1.0	5.5	2.00	LR
54	1.0	6.0	3.90	LE
55	1.0	6.5	2.05	LR
56	1.0	7.0	4.44	LE
57	1.0	7.5	5.50	LE
58	1.0	8.0	6.96	LE
59	1.0	8.5	2.39	LR
60	1.0	9.0	1.90	LR
61	1.0	9.5	1.67	LR
62	1.0	10.0	3.85	LE
63	1.5	0.0	4.71	LE
64	1.5	0.5	4.81	LE
65	1.5	1.0	5.19	LE
66	1.5	1.5	5.34	LE
67	1.5	2.0	5.68	LE
68	1.5	2.5	4.59	LE
69	1.5	3.0	4.65	LE
70	1.5	3.5	3.85	LE
71	1.5	4.0	3.88	LE
72	1.5	4.5	4.09	LE
73	1.5	5.0	4.37	LE
74	1.5	5.5	4.59	LE
75	1.5	6.0	4.67	LE
76	1.5	6.5	5.10	LE
77	1.5	7.0	5.69	LE
78	1.5	7.5	6.00	LE
79	1.5	8.0	5.95	LE
80	2.0	0.0	4.15	LE
81	2.0	0.5	5.20	LE
82	2.0	1.0	6.01	LE
83	2.0	1.5	5.85	LE
84	2.0	2.0	6.24	LE
85	2.0	2.5	5.61	LE

(Continuação da tabela A3)

86	2.0	3.0	4.91	LE
87	2.0	3.5	4.30	LE
88	2.0	4.0	4.12	LE
89	2.0	4.5	4.15	LE
90	2.0	5.0	4.11	LE
91	2.0	5.5	4.66	LE
92	2.0	6.0	4.81	LE
93	2.0	6.5	4.72	LE
94	2.0	7.0	8.45	LE
95	2.0	7.5	5.93	LE
96	2.0	8.0	5.52	LE
97	2.0	10.0	5.32	LE
98	2.5	0.0	5.35	LE
99	2.5	0.5	5.34	LE
100	2.5	1.0	15.24	AQ
101	2.5	1.5	17.07	AQ
102	2.5	2.0	17.16	AQ
103	2.5	2.5	16.03	AQ
104	2.5	3.0	5.72	LE
105	2.5	3.5	4.74	LE
106	2.5	4.0	4.20	LE
107	2.5	4.5	4.61	LE
108	2.5	5.0	5.38	LE
109	2.5	5.5	6.04	LE
110	2.5	6.0	5.53	LE
111	2.5	6.5	6.25	LE
112	2.5	7.0	5.94	LE
113	3.0	-1.0	5.46	LE
114	3.0	-0.5	5.11	LE
115	3.0	0.0	6.27	LE
116	3.0	0.5	5.63	LE
117	3.0	1.0	5.65	LE
118	3.0	1.5	16.13	AQ
119	3.0	2.0	17.30	AQ
120	3.0	2.5	16.73	AQ
121	3.0	3.0	16.52	AQ
122	3.0	3.5	15.90	AQ
123	3.0	4.0	5.19	LE
124	3.0	4.5	5.44	LE
125	3.0	5.0	7.65	LE
126	3.0	5.5	7.04	LE
127	3.0	6.0	7.33	LE
128	3.0	6.5	7.51	LE
129	3.0	7.0	4.56	LE

(Continuação da tabela A3)

130	3.5	-1.0	4.70	LE
131	3.5	-0.5	4.90	LE
132	3.5	0.0	5.58	LE
133	3.5	0.5	5.35	LE
134	3.5	1.0	14.58	AQ
135	3.5	1.5	14.41	AQ
136	3.5	2.0	15.00	AQ
137	3.5	2.5	16.46	AQ
138	3.5	3.0	17.65	AQ
139	3.5	3.5	17.31	AQ
140	3.5	4.0	5.62	LE
141	3.5	4.5	6.08	LE
142	3.5	5.0	6.69	LE
143	3.5	5.5	7.26	LE
144	3.5	6.0	7.16	LE
145	4.0	-1.0	3.49	LE
146	4.0	-0.5	4.89	LE
147	4.0	0.0	6.10	LE
148	4.0	0.5	5.04	LE
149	4.0	1.0	13.90	AQ
150	4.0	1.5	13.47	AQ
151	4.0	2.0	11.77	AQ
152	4.0	2.5	15.65	AQ
153	4.0	3.0	21.62	AQ
154	4.0	3.5	18.21	AQ
155	4.0	4.0	6.22	LE
156	4.0	4.5	5.83	LE
157	4.0	5.0	5.53	LE
158	4.0	5.5	6.55	LE
159	4.0	6.0	8.53	LE
160	4.5	-1.0	4.05	LE
161	4.5	-0.5	4.26	LE
162	4.5	0.0	4.27	LE
163	4.5	0.5	12.84	AQ
164	4.5	1.0	13.48	AQ
165	4.5	1.5	13.82	AQ
166	4.5	2.0	13.78	AQ
167	4.5	2.5	16.33	AQ
168	4.5	3.0	19.00	AQ
169	4.5	3.5	19.32	AQ
170	4.5	4.0	5.91	LE
171	4.5	4.5	5.89	LE
172	4.5	5.0	5.80	LE
173	4.5	5.5	5.99	LE

(Continuação da tabela A3)

174	4.5	6.0	6.07	LE
175	5.0	-2.0	6.72	LE
176	5.0	-1.5	4.44	LE
177	5.0	-1.0	1.88	LE
178	5.0	-0.5	3.88	LE
179	5.0	0.0	4.33	LE
180	5.0	0.5	12.76	AQ
181	5.0	1.0	12.20	AQ
182	5.0	1.5	12.85	AQ
183	5.0	2.0	16.04	AQ
184	5.0	2.5	17.17	AQ
185	5.0	3.0	21.93	AQ
186	5.0	3.5	20.21	AQ
187	5.0	4.0	19.22	AQ
188	5.0	4.5	6.20	LE
189	5.0	5.0	6.44	LE
190	5.0	5.5	5.74	LE
191	5.0	6.0	4.88	LE
192	5.5	-1.0	4.01	LE
193	5.5	-0.5	3.96	LE
194	5.5	0.0	3.94	LE
195	5.5	0.5	4.32	LE
196	5.5	1.0	13.77	AQ
197	5.5	1.5	14.96	AQ
198	5.5	2.0	15.86	AQ
199	5.5	2.5	17.29	AQ
200	5.5	3.0	19.03	AQ
201	5.5	3.5	18.80	AQ
202	5.5	4.0	18.78	AQ
203	5.5	4.5	20.51	AQ
204	5.5	5.0	19.85	AQ
205	5.5	5.5	5.74	LE
206	5.5	6.0	5.56	LE
207	6.0	-1.0	4.00	LE
208	6.0	-0.5	3.86	LE
209	6.0	0.0	4.29	LE
210	6.0	0.5	4.57	LE
211	6.0	1.0	15.93	AQ
212	6.0	1.5	15.64	AQ
213	6.0	2.0	15.25	AQ
214	6.0	2.5	17.73	AQ
215	6.0	3.0	26.56	AQ
216	6.0	3.5	18.40	AQ
217	6.0	4.0	15.00	AQ

(Continuação da tabela A3)

218	6.0	4.5	18.28	AQ
219	6.0	5.0	25.06	AQ
220	6.0	5.5	19.30	AQ
221	6.0	6.0	16.71	AQ
222	6.5	0.0	4.58	LE
223	6.5	0.5	4.68	LE
224	6.5	1.0	4.77	LE
225	6.5	1.5	16.18	AQ
226	6.5	2.0	17.00	AQ
227	6.5	2.5	18.26	AQ
228	6.5	3.0	19.05	AQ
229	6.5	3.5	17.43	AQ
230	6.5	4.0	16.77	AQ
231	6.5	4.5	19.01	AQ
232	6.5	5.0	20.57	AQ
233	6.5	5.5	20.21	AQ
234	6.5	6.0	19.30	AQ
235	7.0	0.0	5.32	LE
236	7.0	0.5	4.82	LE
237	7.0	1.0	4.40	LE
238	7.0	1.5	5.04	LE
239	7.0	2.0	22.63	AQ
240	7.0	2.5	19.15	AQ
241	7.0	3.0	20.67	AQ
242	7.0	3.5	17.14	AQ
243	7.0	4.0	13.73	AQ
244	7.0	4.5	18.69	AQ
245	7.0	5.0	23.51	AQ
246	7.0	5.5	22.82	AQ
247	7.0	6.0	27.63	AQ
248	7.5	0.0	5.42	LE
249	7.5	0.5	5.01	LE
250	7.5	1.0	4.89	LE
251	7.5	1.5	5.27	LE
252	7.5	2.0	6.01	LE
253	7.5	2.5	19.60	AQ
254	7.5	3.0	20.23	AQ
255	7.5	3.5	18.40	AQ
256	7.5	4.0	18.49	AQ
257	7.5	4.5	19.51	AQ
258	7.5	5.0	23.41	AQ
259	8.0	0.0	5.70	LE
260	8.0	0.5	5.14	LE
261	8.0	1.0	5.37	LE

(Continuação da tabela A3)

262	8.0	1.5	5.57	LE
263	8.0	2.0	7.50	LE
264	8.0	2.5	6.99	LE
265	8.0	3.0	22.56	AQ
266	8.0	3.5	20.76	AQ
267	8.0	4.0	20.82	AQ
268	8.0	4.5	20.48	AQ
269	8.0	5.0	20.55	AQ
270	8.5	0.0	5.44	LE
271	8.5	0.5	5.43	LE
272	8.5	1.0	5.79	LE
273	8.5	1.5	6.08	LE
274	8.5	2.0	5.85	LE
275	8.5	2.5	6.87	LE
276	8.5	3.0	22.20	AQ
277	9.0	0.0	5.18	LE
278	9.0	0.5	5.62	LE
279	9.0	1.0	6.93	LE
280	9.0	1.5	6.29	LE
281	9.0	2.0	21.12	AQ
282	9.0	2.5	20.97	AQ
283	9.0	3.0	39.19	AQ
284	9.5	0.0	5.88	LE
285	9.5	0.5	6.24	LE
286	9.5	1.0	6.58	LE
287	9.5	1.5	19.94	AQ
288	9.5	2.0	18.28	AQ
289	9.5	2.5	20.08	AQ
290	9.5	3.0	20.01	AQ
291	10.0	0.0	6.94	LE
292	10.0	0.5	6.74	LE
293	10.0	1.0	7.56	LE
294	10.0	1.5	6.88	LE
295	10.0	2.0	17.86	AQ
296	10.0	2.5	18.70	AQ
297	10.0	3.0	16.45	AQ
298	10.5	0.0	6.45	LE
299	10.5	0.5	7.38	LE
300	10.5	1.0	8.08	LE
301	10.5	1.5	8.08	LE
302	10.5	2.0	19.24	AQ
303	10.5	2.5	20.47	AQ
304	10.5	3.0	20.51	AQ
305	11.0	0.0	8.49	LE

(Continuação da tabela A3)

306	11.0	0.5	7.64	LE
307	11.0	1.0	10.63	LE
308	11.0	1.5	8.73	LE
309	11.0	2.0	26.41	AQ
310	11.0	2.5	22.32	AQ
311	11.0	3.0	20.41	AQ
312	11.5	0.0	6.80	LE
313	11.5	0.5	7.24	LE
314	11.5	1.0	7.94	LE
315	11.5	1.5	7.50	LE
316	11.5	2.0	20.20	AQ
317	11.5	2.5	21.75	AQ
318	11.5	3.0	23.09	AQ
319	12.0	0.0	29.71	LE
320	12.0	0.5	6.33	LE
321	12.0	1.0	7.14	LE
322	12.0	1.5	6.04	LE
323	12.0	2.0	22.42	AQ
324	12.0	2.5	23.53	AQ
325	12.0	3.0	32.08	AQ
326	12.5	0.0	6.23	LE
327	12.5	0.5	5.36	LE
328	12.5	1.0	4.39	LE
329	12.5	1.5	5.29	LE
330	12.5	2.0	19.80	AQ
331	12.5	2.5	23.60	AQ
332	12.5	3.0	25.77	AQ
333	13.0	0.0	7.79	LE
334	13.0	0.5	4.25	LE
335	13.0	1.0	11.52	AQ
336	13.0	1.5	14.02	AQ
337	13.0	2.0	29.31	AQ
338	13.0	2.5	24.18	AQ
339	13.0	3.0	50.03	AQ
340	13.5	0.0	5.20	LE
341	13.5	0.5	4.35	LE
342	13.5	1.0	12.85	AQ
343	13.5	1.5	15.41	AQ
344	13.5	2.0	22.84	AQ
345	14.0	0.0	15.59	AQ
346	14.0	0.5	17.96	AQ
347	14.0	1.0	19.09	AQ
348	14.0	1.5	17.91	AQ
349	14.0	2.0	18.55	AQ

(Continuação da tabela A3)

350	14.5	0.0	17.19	AQ
351	14.5	0.5	17.08	AQ
352	14.5	1.0	17.98	AQ
353	14.5	1.5	17.76	AQ
354	14.5	2.0	17.97	AQ
355	15.0	0.0	17.44	AQ
356	15.0	0.5	17.16	AQ
357	15.0	1.0	28.38	AQ
358	15.0	1.5	18.00	AQ
359	15.0	2.0	12.73	AQ
360	15.5	0.0	20.82	AQ
361	15.5	0.5	23.10	AQ
362	15.5	1.0	26.16	AQ
363	16.0	0.0	27.23	AQ
364	16.0	0.5	26.37	AQ
365	16.0	1.0	33.09	AQ
366	16.5	0.0	28.79	AQ
367	16.5	0.5	34.56	AQ
368	16.5	1.0	43.09	AQ
369	17.0	0.0	43.65	AQ
370	17.0	0.5	37.80	AQ
371	17.0	1.0	34.94	AQ
372	17.5	0.0	31.96	AQ
373	18.0	0.0	44.09	AQ