

Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

**Biogeodinâmica de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar
(*Saccharum* spp.) na sub-bacia do rio Corumbataí**

Eduardo Dutra de Armas

**Tese apresentada para obtenção do título de Doutor
em Ecologia de Agroecossistemas**

Piracicaba
2006

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Eduardo Dutra de Armas
Engenheiro Agrônomo

Biogeodinâmica de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar
(*Saccharum* spp.) na sub-bacia do rio Corumbataí

Orientadora:
Prof^a. Dra. REGINA TERESA ROSIM MONTEIRO

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor
em Ecologia de Agroecossistemas

Piracicaba
2006

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/ USP**

Armas, Eduardo Dutra de

Biogeodinâmica de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) na sub-bacia do rio Corumbataí / Eduardo Dutra de Armas. – Piracicaba, 2006.
186 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2006.
Bibliografia.

1. Bacia hidrográfica 2. Biogeoquímica 3. Cana-de-açúcar 4. Modelagem matemática 5. Pesticidas 6. Poluição de rios 7. Rio Corumbataí 8. Simulação de sistemas I. Título

CDD 633.61

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

“Nenhuma grande vitória é possível sem que tenha sido precedida de pequenas vitórias sobre nós mesmos”

L. M. Leonor

“Houve um tempo em que se fazia ciência a partir de quatro elementos: água, terra, fogo e ar. Naquele tempo não se sabia que é possível fazer qualquer coisa com apenas dois: vontade e imaginação...”

Autor desconhecido

“A ciência é, acima de tudo, a busca incessante da auto-descoberta, para que a dedicação, o prazer do conhecimento e a criatividade tornem-se forças a serem canalizadas para uma descoberta maior – a busca da verdade”

E. D. Armas

A meus pais, Edes e Neiva, meu irmão Rafael e minha esposa Denise, pelo imenso carinho, apoio e compreensão

Dedico!

À minha querida “avó”, Ruth Peil Almeida, pelos seus ensinamentos de vida, amor e fé

Ofereço!

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sabedoria e por iluminar os meus caminhos;

À Prof^a. Dra. Regina Teresa Rosim Monteiro pela orientação, amizade, estímulo, experiência e otimismo constante;

À CAPES, pela bolsa de estudos;

A FAPESP, pelo auxílio financeiro para o projeto;

A minha esposa Denise e ao meu irmão Rafael, pelo convívio, companheirismo, carinho, afeto e ajuda inestimável, indireta ou diretamente em várias etapas deste projeto;

Aos técnicos do Escritório de Defesa Agropecuária, Regional Piracicaba da CDA, Armando Valler Amâncio, Rui Marcos Lopes Correa e Miguel Antonio Guercio, pela valiosa parceria para o desenvolvimento de parte deste trabalho;

Ao Laboratório de Análises Meteorológicas e Climatologia Aplicada, CEAPLA/UNESP, Rio Claro, em especial ao Prof. Dr. Norberto Morales, pelo fornecimento de dados meteorológicos incluídos no simulador;

À Dra. Maria Victoria Ballester, pelas sugestões para o desenvolvimento da etapa de simulação de transporte de agrotóxicos na sub-bacia do rio Corumbataí. Em especial, ao Daniel Vitória, pela boa vontade, paciência e pelos ensinamentos em Sistemas de Informação Geográfica;

Ao Prof. Dr. Plínio Barbosa de Camargo e a estagiária Amanda Calil Rodrigues de Moraes, do Laboratório de Ecologia Isotópica, do CENA, pelo inestimável apoio nas coletas de amostras para análise de resíduos de herbicidas, pelos momentos de descontração, pela amizade e companheirismo;

À Dra. Colleen H. Green, pesquisadora do United States Department of Agriculture – Agricultural Research Service – Grassland Soil and Water Research Laboratory, Temple, Texas, pela ajuda direta na correção de problemas no modelo SWAT e calibração do sistema;

À Dra. Rosângela Blotta Abakerli e os técnicos do Laboratório de Resíduos de Pesticidas, Embrapa Meio Ambiente, Débora, Marley, Geane e Márcia, pela amizade, pelos momentos de descontração e apoio na análise de resíduos de herbicidas;

Aos amigos do Laboratório de Ecotoxicologia, Pricila, Wagner, Hélio, Amauri e Ademir pelos momentos de descontração e de trabalho. Em especial aos companheiros do Projeto Políticas Públicas – Avaliação da Qualidade da Água da Sub-Bacia do Rio Corumbataí através de Bioensaios, Paula, Gláucia, Maria Alice e Milena, pela amizade, companheirismo e troca de experiências;

Aos amigos e colaboradores do Serviço Municipal de Água e Esgoto de Piracicaba, Ivan Canale, Antonio Carlos Ferreira, Elaine Contiero Ribeiro e Janice Froes de Aguilar (*in memorian*), pelo apoio direto em várias fases deste projeto.

A todos os amigos que estiveram presentes, pelo incentivo e carinho e, àqueles que ficaram ausentes pela distância, mas presentes nas vibrações;

Um agradecimento especial à família Gameiro, pela amizade, carinho e acolhida em alguns momentos difíceis na condução deste trabalho e, em especial, à Paula, pelos momentos de descontração e ajuda na editoração gráfica.

Aos amigos do Laboratório de Microbiologia Molecular, Simão, Juliano, Daniele, Robinson, Pablo, Denise Mescholotti e Fernando Baldesin, pelos momentos de descontração e amizade; Em especial ao πBull pela ajuda na implementação do sistema de MySQL e ao Dr. Marcio Rodrigues Lambais pela disponibilização dos sistemas computacionais que permitiram agilizar este trabalho;

A todos os membros dos fóruns de discussão dos softwares R e SWAT, via internet, que por ventura, auxiliaram na programação;

Aos funcionários do Laboratório de Informática do CENA, pelo apoio na solução de problemas operacionais, com gratidão especial ao João Geraldo;

Ao Prof. Dr. Reynaldo Victória e Prof. Dr. José Roberto Santista, pelas sugestões no Exame de Qualificação;

Muito Obrigado!

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO	13
Referências	17
2 USO DE AGROTÓXICOS EM CANA-DE-AÇÚCAR NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ E O RISCO DE POLUIÇÃO HÍDRICA.....	20
Resumo	20
Abstract	20
2.1 Introdução	20
2.2 Material e Métodos.....	22
2.2.1 Área de estudo	22
2.2.2 Procedimento investigativo.....	23
2.3 Resultados e discussão.....	25
2.4 Conclusões.....	40
Referências	40
3 DIAGNÓSTICO ESPAÇO-TEMPORAL DA OCORRÊNCIA DE HERBICIDAS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS DO RIO CORUMBATAÍ E PRINCIPAIS AFLUENTES.....	43
Resumo	43
Abstract	43
3.1 Introdução	44
3.2 Material e Métodos.....	48
3.2.1 Área de estudo	48
3.2.2 Coleta e tratamento de amostras	50
3.2.3 Análise de resíduos.....	52
3.2.3.1 Análise de glifosato	52
3.2.3.1.1 Extração	52
3.2.3.1.2 Análise cromatográfica.....	53
3.2.3.2 Análise dos demais herbicidas	53

3.2.3.2.1 Extração	53
3.2.3.2.2 Análise cromatográfica	54
3.2.3.3 Recuperações e desempenho dos métodos	55
3.3 Resultados e discussão.....	56
3.4 Conclusões.....	77
Referências	78
4 SIMULAÇÃO DA BIOGEO DINÂMICA DE AGROTÓXICOS E IDENTIFICAÇÃO DE ÁREAS CRÍTICAS NA SUB-BACIA DO RIO CORUMBATAÍ PARA APORTE DE RESÍDUOS AOS CORPOS HÍDRICOS	
Resumo	83
Abstract	83
4.1 Introdução	84
4.2 Material e Métodos	86
4.2.1 Área de estudo	86
4.2.2 Descrição do modelo matemático	88
4.2.3 Entrada de Dados	91
4.2.3.1 Modelo Digital do Terreno	91
4.2.3.2 Caracterização do uso e cobertura do solo e tipos de solos da bacia.....	91
4.2.3.3 Bancos de dados.....	92
4.2.4 Delineamento e parametrização da bacia do Corumbataí.....	96
4.2.5 Calibração/validação do modelo SWAT	96
4.2.6 Cenários simulados	98
4.2.7 Análise de dados	101
4.3 Resultados e discussão.....	102
4.3.1 Calibração e validação	103
4.3.2 Balanço da biogeodinâmica de agrotóxicos	112
4.3.3 Identificação de áreas críticas	117
4.3.3.1 Ametrina	117
4.3.3.2 Atrazina	140
4.3.3.3 Clomazona	148
4.3.3.4 Glifosato	152

4.3.3.5 Hexazinona	152
4.3.3.6 Simazina.....	153
4.4 Conclusões.....	155
Referências	155
Apêndices.....	160

RESUMO

Biogeodinâmica de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) na sub-bacia do rio Corumbataí

A sub-bacia hidrográfica do rio Corumbataí é de grande importância sócio-econômica no estado de São Paulo, cujo rio, de mesmo nome, tornou-se alvo de preocupação ainda maior nos últimos anos, quando passou a atender 100% do abastecimento do município de Piracicaba. Sendo explorada principalmente pela cultura da cana-de-açúcar e composta de solos com características físico-químicas distintas e relevo variando de plano a montanhoso, surge grande preocupação em torno do comportamento ambiental dos agrotóxicos empregados nesta bacia, o qual é desconhecido até o momento. O presente estudo teve por objetivo avaliar a biogeodinâmica dos agrotóxicos empregados em cana-de-açúcar nesta bacia hidrográfica, vindo a servir de subsídio aos processos de avaliação da qualidade da água desta bacia e definição de metas para o Plano de Bacias, elaborado pelo Comitê das Bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. Este trabalho consistiu de caracterização temporal do uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar, o qual serviu de suporte na definição de moléculas e períodos de amostragem para o monitoramento de resíduos em água e sedimento na calha principal do rio Corumbataí e principais afluentes. A identificação de áreas críticas na sub-bacia para o aporte de agrotóxicos foi realizada por meio do modelo matemático SWAT. O estudo apontou o uso principalmente de herbicidas, sendo os únicos produtos de uso declarado no período de avaliação, com consumo sazonal de algumas moléculas e uso indistinto de outras ao longo do ano, o que permitiu um planejamento estratégico do monitoramento de resíduos. Os herbicidas glifosato, atrazina, ametrina, 2,4-D, metribuzim, diurom e acetocloro representaram aproximadamente 85% do volume total de produtos consumidos entre 2000 e 2003. Imazapir foi identificado como o herbicida de maior frequência de uso, sendo também vislumbrado o emprego de moléculas de alta toxicidade e mobilidade, como sulfentrazone, trifloxissulfurom-sódico, paraquate, tebutiurrom e imazapique. No monitoramento de resíduos, níveis quantificáveis de ametrina, atrazina, simazina, hexazinona, glifosato e clomazona foram detectados em amostras de água, com níveis desprezíveis de ametrina e glifosato em sedimento. A área de recarga do aquífero Guarani, no norte da bacia, apresentou os níveis mais elevados de triazinas e clomazona. As triazinas representam o grupo de moléculas detectadas em níveis mais altos, com a atrazina superando os padrões de potabilidade e de qualidade de água para a vida aquática em alguns pontos. Estas moléculas foram também apontadas pela simulação, como as de maior tendência de ocorrer nos corpos hídricos superficiais e subterrâneos, quando aplicadas em período chuvoso, sendo superadas por glifosato em corpos hídricos superficiais, quando a aplicação ocorreu em período de seca. A simulação de um cenário de expansão da cultura de cana-de-açúcar resultou em aumento da participação das áreas com Areia Quartzosa para o aporte de herbicidas aos corpos hídricos, que juntamente com o Podzólico Vermelho-Amarelo, Podzólico Vermelho-Escuro e solos Litólicos, apresentaram maior vulnerabilidade na bacia. As regiões norte da bacia e as sub-bacias do Ribeirão Claro e rio Passa Cinco

evidenciaram as maiores exportações de herbicidas aos corpos hídricos e níveis de resíduos em segmentos de rio após o período de chuva intensa.

Palavras-chave: qualidade de água, pesticida, agrotóxico, mercado, resíduo, modelagem, simulação, poluição, SWAT, monitoramento, bacia PCJ, levantamento, análise

ABSTRACT

Biogeodynamic of herbicides used in sugarcane (*Saccharum* spp.) at Corumbataí river watershed

The Corumbataí river watershed is of great socioeconomic importance in the state of São Paulo, which river, of the same name, became target of higher concern in the last years, when it started to assist 100% the provisioning of the municipal district of Piracicaba. Being explored mainly by the culture of sugarcane and composed of soils with different physicochemical characteristics and relief varying from plan to mountainous, great concern appears around the environmental behavior of pesticides employed in this basin, whose dynamics is ignored until then. The present study had for objective to evaluate the biogeodynamic of pesticides employed in sugarcane in this watershed, coming to serve from subsidy to the water quality evaluation processes of this basin and definition of goals for the Plan of Basins elaborated by the Watersheds Committee of Piracicaba, Capivari, and Jundiáí Rivers. This work consisted of temporal characterization of the use of pesticides on sugarcane, which served as support in the definition of molecules and sampling periods for the residue monitoring in water and sediment in the main channel of the Corumbataí river and main affluents. The identification of critical areas in the sub-basin for the contribution of pesticides was accomplished through the mathematical model SWAT. The study pointed the use mainly of herbicides, being the only one, whose use was declared in the evaluation period, with seasonal consumption of some molecules and use of others along the whole year, what allowed a residue monitoring strategic planning. The herbicides glyphosate, atrazine, ametryne, 2,4-D, metribuzin, diuron and acetochlor represented around 85% of the total volume of products consumed between 2000 and 2003. Imazapyr was identified as the herbicide of larger use frequency, being also observed the use of high toxicity and mobility molecules, as sulfentrazone, trifloxysulfuron-sodium, paraquat, tebuthiuron and imazapic. In the residue monitoring, quantifiable levels of ametryne, atrazine, simazine, hexazinone, glyphosate and clomazone were detected in water samples, with negligible levels of ametryne and glyphosate in sediment. The recharge area of the Guarani aquifer, in the north of the basin, presented the highest levels of triazines and clomazone. The triazines represent the group of molecules detected in higher levels, with the atrazine overcoming the water potability and quality standards for the aquatic life in some points. These molecules were pointed also for the simulation, as the one of larger tendency of happening in the surface waters and groundwaters, when applied in raining periods, being overcome by glyphosate in surface water bodies, when the application happened in dry period. The simulation of a sugarcane culture expansion scenery resulted in increase of the participation of the areas with Typic Quartzipsamment (Areia Quartzosa) for the herbicides contribution to the water bodies, which added with Typic Hapludult (Podzólico Vermelho-Amarelo), Rhodic Kandudox (Podzólico Vermelho-Escuro) and Typic Udorthent (Litólico) soils, presented larger vulnerability in the basin. The north region of the Corumbataí river watershed and the sub-basins of Ribeirão Claro and Passa Cinco river showed the largest herbicide loadings to water bodies and levels of residues in river segments after the period of intense rain.

Keywords: water quality, pesticide, agrochemical, market, residue, modeling, simulation, pollution, SWAT, monitoring, PCJ watershed, survey

1 INTRODUÇÃO

O estado de São Paulo passa por problemas sérios quanto a qualidade e quantidade de seus corpos d'água, em virtude da acelerada industrialização e urbanização, exigindo investimentos cada vez maiores no processo de tratamento de água para o abastecimento da população. A rede hídrica do estado é formada por 8 zonas hidrográficas (COMITÊ COORDENADOR DO PLANO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS, 1999) e a bacia do rio Piracicaba é a que concentra os maiores problemas de aproveitamento e controle de recursos hídricos, abrangendo as sub-bacias do rio Piracicaba, do rio Atibaia, do rio Jaguari e do rio Corumbataí.

A sub-bacia do rio Corumbataí tem grande importância para o abastecimento público, para fins domiciliares e industriais dos municípios de Analândia, Charqueada, Corumbataí, Ipeúna, Itirapina, Piracicaba, Rio Claro e Santa Gertrudes. O comprometimento da qualidade das águas dos mananciais da bacia do rio Piracicaba proporcionou a intensificação do uso da água do rio Corumbataí, que atualmente atende em 100% o abastecimento do município de Piracicaba. Atualmente, este é o mais importante rio da região devido à qualidade de sua água, embora tenham sido verificados sérios comprometimentos no trecho compreendido entre o município de Rio Claro e a sua foz no rio Piracicaba, crescendo a preocupação com o gerenciamento deste corpo hídrico.

A água é um bem finito, de valor inestimável e um fator limitante na distribuição geográfica das populações. Água de qualidade é, hoje, um produto de difícil obtenção, em virtude do aumento de atividades antrópicas como despejos de esgotos domésticos, atividades agrícolas e industriais, as quais têm afetado gradativamente a qualidade dos corpos hídricos, comprometendo o abastecimento humano e a sobrevivência dos ecossistemas aquáticos e terrestres.

O relatório sobre Ecossistemas Aquáticos (REVENGA et al., 2000) da Análise Piloto de Ecossistemas Globais – PAGE, elaborada em parceria entre o World Resources Institute – WRI e o International Food Policy Research Institute – IFPRI, afirma que, de um modo geral, a quantidade de água disponível para uso humano tem aumentado nos últimos anos devido à construção de reservatórios e represas. No

entanto, 40% da população mundial vivem em condições de estresse hídrico, com estimativa de atingir 50% em 2025. No que se refere à qualidade de água, a situação mundial é ainda pior, em virtude da rápida urbanização e agricultura intensa, levando a degradação de fontes superficiais e subterrâneas em quase todas as regiões do mundo.

O prejuízo na qualidade da água do rio Corumbataí deve-se principalmente ao aumento da quantidade de esgoto urbano e as crescentes atividades industriais, extrativistas e agrícolas. A sub-bacia do rio Corumbataí compreende uma região amplamente explorada por atividades agropastoris, compreendendo pequenas áreas de proteção ambiental e grandes áreas de cultivo de cana-de-açúcar, citricultura e pastagens.

Os sistemas agrícolas são considerados os principais meios de devastação dos ecossistemas, quer seja pela degradação física da paisagem, pela desestruturação e perda de solo e nutrientes pela sua exposição direta a ação de chuvas, bem como pelo aporte deste material e de agrotóxicos aos corpos hídricos superficiais e subterrâneos. Diferentemente das fontes pontuais de poluição, o seu controle é tarefa difícil e às vezes inerente a todas as medidas de proteção que possam ser adotadas.

O Brasil é um dos três maiores consumidores mundiais de agrotóxicos, movimentando 3,1 bilhões de dólares em 2003¹ (comunicação pessoal), que associado à diversidade edafo-climática do país, resulta em grande preocupação quanto ao comportamento ambiental destas moléculas e possível contaminação de corpos hídricos. O comprometimento da qualidade das águas superficiais ocasionado por estes e outros produtos e também por atividades degradadoras da paisagem levou a adoção de medidas que permitissem a reversão do quadro atual e prevenção de danos futuros.

O estado de São Paulo é o maior consumidor brasileiro de agrotóxicos, responsável por 18,64% do valor comercializado em 2003¹ (comunicação pessoal). Por conseguinte, o estado destaca-se na produção de cana-de-açúcar, sendo responsável por 57,7% da produção nacional (ANUÁRIO ..., 2005). Em 2002, esta cultura respondeu por 11,5% das vendas de agrotóxicos no Brasil, ficando atrás somente da soja. Em

¹ Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola – SINDAG. 2004.

2003, a cana-de-açúcar representou 8,0% das vendas, ocupando a 4ª posição, movimentando 251 milhões de dólares¹ (comunicação pessoal).

A cana-de-açúcar é a cultura de maior expressão na bacia do rio Corumbataí, sendo preocupante a ocupação desordenada do seu cultivo nesta bacia, com potencial de expansão frente às expectativas do mercado sucro-alcooleiro, uma vez que muitos dos produtos empregados para a proteção da cultura apresentam níveis toxicológicos elevados, com grande tendência de atingirem os corpos hídricos.

Os agrotóxicos representam os produtos mais amplamente encontrados em corpos hídricos superficiais e subterrâneos do mundo todo, em função do amplo uso em áreas agrícolas e urbanas. Eles compreendem uma variedade de moléculas com distintas propriedades que lhes conferem diferentes graus de persistência ambiental, mobilidade e potencial tóxico, carcinogênico, mutagênico e teratogênico ou algum efeito endócrino a diversos organismos não alvos, inclusive o ser humano.

A preocupação mundial em torno da garantia de água em quantidade e qualidade para as populações atuais e futuras, condensada na ECO-92, levou a intensificação dos trabalhos e aprimoramento da área da *Biogeodinâmica de poluentes*, que trata do estudo do comportamento de moléculas orgânicas e inorgânicas de origem natural ou antrópica nos diversos compartimentos dos ecossistemas, sob o ponto de vista integrado das geociências e ciências biológicas.

De modo semelhante ao resto do mundo, a situação brasileira culminou primeiramente, e mesmo antes das recomendações definidas pela ECO-92, na criação dos Comitês de Bacias Hidrográficas – CBH como unidade básica do Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos – SIGRH do estado de São Paulo, por determinação da Lei Estadual 7.663/91 (COMITÊ ..., 1996), tendo por base que as atividades desenvolvidas dentro de uma unidade de área, cujos limites são definidos pela divisão de águas, são as principais condicionantes da quantidade e qualidade da água. Posteriormente, o Governo Federal instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos por meio da Lei 9.433/97 (BRASIL, 2006).

Desde então, vislumbra-se um grande interesse e incentivo ao monitoramento e estudo do comportamento de inúmeras moléculas orgânicas e inorgânicas que possam

comprometer a qualidade dos corpos hídricos brasileiros. No que tange aos agrotóxicos, a sua presença em águas brasileiras passou a ser evidenciada por diversos estudos, sendo os organoclorados, as moléculas mais monitoradas, a exemplo de Sparovek et al. (2001), Rissato et al. (2004) e Corbi et al. (2006). A grande frequência de estudos envolvendo estas moléculas, de uso proibido no Brasil, está associada à verificação de vestígios de sua presença devido a elevada persistência ambiental e ao comércio e uso ilegais, resultando na exigência de seu monitoramento pela legislação brasileira. Um número restrito de programas de monitoramento ou simples caracterização de ocorrência, constando de um pequeno número de outras moléculas de diferentes classes de agrotóxicos e grupos químicos já foi conduzido em distintas bacias hidrográficas brasileiras (GOMES et al., 2001; GOMES; SPADOTTO, 2001; FILIZOLA et al, 2002; LAABS, et al., 2002; SILVA et al., 2003; PRIMEL et al., 2005), evidenciando problemas até então pouco estudados e com estratégias de mitigação não implantadas.

A amplitude da atividade agrícola na bacia hidrográfica do rio Corumbataí, em diferentes tipos de solo e relevo na bacia, aliada a grande diversidade de agrotóxicos empregados, são questões que definem comportamentos (mobilidade e persistência) diferentes para esses agrotóxicos na sub-bacia do rio Corumbataí, devido a características intrínsecas das moléculas e aos fatores edafo-climáticos.

Embora os programas de monitoramento de águas superficiais estejam bem implementados em muitos países desenvolvidos, em muitas partes do mundo a situação é rudimentar ou mesmo inexistente. A necessidade de monitoramento desses produtos é eminente em função do seu grau de periculosidade, mas o alto custo dos processos analíticos exige a definição de parâmetros que permitam estimar o aporte destes produtos aos corpos hídricos sob as mais diferentes situações e que possam ser empregados na tomada de decisões sobre as atividades antrópicas da bacia.

A avaliação da extensão dos danos causados por uma atividade agrícola implantada ou previsão de danos de atividades futuras é uma tarefa difícil de ser realizada, principalmente quando o objetivo é estimar a biogeodinâmica dos agrotóxicos e o seu impacto ambiental, frente aos diversos fatores que determinam o seu comportamento e o número de moléculas empregadas. O monitoramento de resíduos

destes produtos nos corpos hídricos, em bacias hidrográficas, é uma tarefa onerosa e de baixo êxito na real estimativa dos riscos associados ao seu uso, uma vez que a sua ocorrência nos corpos hídricos é observada em picos, associados à aplicação e a ocorrência de chuvas e fatores pedológicos favoráveis ao seu deslocamento, temporalmente heterogêneos na bacia. Isto reduz a probabilidade de obtenção de amostras em local e tempo certos para avaliar o risco e identificar as áreas críticas da bacia em estudo.

Neste contexto, o uso de modelos matemáticos tem adquirido importância e difusão em estudos envolvendo os diferentes ecossistemas. Entretanto, o uso desta ferramenta no Brasil é ainda incipiente, principalmente pela falta de informações para sua calibração e validação.

A ausência de estudos sobre a ocorrência, extensão e comportamento desta poluição difusa culminaram no presente estudo, cujo objetivo principal foi avaliar a biogeodinâmica dos agrotóxicos empregados em cana-de-açúcar na bacia hidrográfica do rio Corumbataí, como parte do projeto de Políticas Públicas “Avaliação da qualidade da água da sub-bacia do rio Corumbataí através de bioensaios”, financiado pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo nº 01/02954-4).

Desta forma, um conjunto de metas foi estabelecido e os resultados obtidos são descritos nos capítulos que seguem. O primeiro capítulo refere-se à caracterização temporal do uso de moléculas nesta cultura para a bacia em questão, devido à ausência de informações sobre a realidade mercadológica de agrotóxicos empregados na cultura e bacia hidrográfica em estudo. O segundo capítulo trata do monitoramento de resíduos destes agrotóxicos em água e sedimento do rio Corumbataí e principais afluentes e o último capítulo versa sobre a identificação, por meio de modelagem matemática, de áreas críticas na bacia com relação ao aporte de resíduos aos corpos hídricos em diferentes cenários.

Referências

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO BRASIL – 2004, Rio de Janeiro, v. 64, p. 3-23, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Lei n.9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 15 abr. 2006.

COMITÊ COORDENADOR DO PLANO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS.
Relatório de situação dos recursos hídricos do estado de São Paulo. São Paulo, 1999. 128 p.

COMITÊ das bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá: implantação, resultados e perspectivas. Campinas: Arte Brasil, 1996. 76 p.

CORBI, J.J.; STRIXINO, S.T.; SANTOS, A.; DEL GRANDE, M. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (estado de São Paulo, Brasil). **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 61-65, 2006.

FILIZOLA, H.F.; FERRACINI, V.L.; SANS, L.M.A.; GOMES, M.A.F.; FERREIRA, C.J.A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A. Pesticidas e qualidade de água: estudo de caso do aquífero guarani na região de Ribeirão Preto-SP. In: MELO, I.S.; SILVA, C.M.M.S.; SCRAMIN, S.; SPESSOTO, A.M. (Ed.). **Biodegradação**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2001. p. 63-74.

GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A.; LANCHOTTE, V.L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do córrego espraiado, Ribeirão Preto – SP. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, n. 1, p. 65-76, 2001.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.A.; WANTZEN, M.; SILVA, C.J.; ZECH, W. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the northeastern pantanal basin, Brazil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, n. 5, p. 1636-1648, 2002.

PRIMEL, E.G.; ZANELLA, R.; KURZ, M.H.S.; GONÇALVES, F.F.; MACHADO, S.O.; MARCHEZAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 605-609, 2005.

REVENGA, C.; BRUNNER, J.; HENNINGER, N.; KASSEM, K.; PAYNE, R. **Pilot analysis of global ecosystems: freshwater systems**. Washington, DC: World Resources Institute, 2000. 80 p.

RISSATO, S.R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G.P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 739-743, 2004.

SILVA, M.D.; PERALBA, M.C.R.; MATTOS, M.L.T. Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do arroio passo do pilão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, n. 1, p. 19-28, 2003.

SPAROVEK, G.; ANISIMOVA, M.A.; KOLB, M.; BAHADIR, M.; WEHAGE, H.; SCHNUG, E. Organochlorine compounds in a brazilian watershed with sugarcane and intense sediment redistribution. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 6, p. 2006-2010, 2001.

2 USO DE AGROTÓXICOS EM CANA-DE-AÇÚCAR NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ E O RISCO DE POLUIÇÃO HÍDRICA

Resumo

O estado de São Paulo é o principal consumidor brasileiro de agrotóxicos, onde a cana-de-açúcar tem grande expressão e utiliza uma grande quantidade destes produtos, como é o caso da bacia hidrográfica do rio Corumbataí, uma importante fonte de suprimento de água para a região. Para que um programa de monitoramento eficiente e de baixo-custo fosse implementado, foi realizada a caracterização temporal do uso de agrotóxicos na cultura de cana-de-açúcar nesta bacia hidrográfica, permitindo melhor escolha do período de amostragem após o conhecimento dos padrões sazonais de consumo. A combinação dos dados deste levantamento com índices de particionamento, dose média e classificação toxicológica mostrou-se importante para a definição dos agrotóxicos a serem incluídos no programa de monitoramento.

Abstract

The state of São Paulo is the main Brazilian consumer of pesticides. Sugar cane, which uses a great amount of these products, is extensively cultivated in this state, such as in the Corumbataí river basin, an important source of water for the region. In order to implement an efficient and low-cost monitoring program, the temporal characterization of the use of pesticides on sugar cane in this basin was performed. After knowing the seasonal trends of consumption, a better choice of sampling time, became possible. The combination of data from this survey with partitioning indices, average doses and toxicological classifications showed to be important for defining the pesticides to be included in the monitoring program.

2.1 Introdução

Ao longo dos anos, a agricultura mundial cresceu em produtividade e área cultivada, acompanhada pelo uso intenso de agrotóxicos, que também sofreram grandes evoluções. Muitas moléculas novas surgiram, com características físico-químicas que propiciam funcionalidades diferenciadas e comportamentos ambientais distintos, com grandes alterações nos perfis toxicológicos e ecotoxicológicos, fruto dos avanços tecnológicos e pressões ambientalistas.

O Brasil apresenta um dos maiores mercados na área de proteção de plantas. Em 1998, o volume de insumos fitossanitários consumidos colocou o país no 2º lugar

mundial (MANZANO, 1999), movimentando, em 2003, cifras da ordem de 3,1 bilhões de dólares¹ (comunicação pessoal). O estado de São Paulo é o maior consumidor de agrotóxicos no Brasil, representando, segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola – SINDAG¹ (comunicação pessoal), 18,64% do valor comercializado no país em 2003.

O estado de São Paulo é responsável por 57,7% da produção nacional de cana-de-açúcar (ANUÁRIO ..., 2005), que representa 14,73% do uso do solo rural do estado (SÃO PAULO, 2004a). A cultura da cana-de-açúcar respondeu, em 2002, por 11,5% das vendas de agrotóxicos no Brasil, atrás somente da soja. Em 2003, a cultura representou 8,0% das vendas, ocupando a 4ª posição, movimentando 251 milhões de dólares¹ (comunicação pessoal).

O cultivo de cana-de-açúcar abrange a quase totalidade do território estadual, sendo que a região de Piracicaba foi considerada, por muitos anos, a maior produtora. Nos últimos anos tem-se vislumbrado um deslocamento da cultura, vindo a concentrar-se essencialmente no eixo central-norte, composto principalmente pelas regiões dos Escritórios de Desenvolvimento Rural – EDR de Orlandia, Barretos, Catanduva, Jaboticabal, Ribeirão Preto, Araraquara, Jaú, Assis, Limeira e Piracicaba. Dos 40 EDRs que compõem o estado, os de Piracicaba e Limeira ocuparam o 7º e 9º lugar em produção de cana-de-açúcar, no ano de 2002 (SÃO PAULO, 2003a).

Grande parte da regional de Limeira e parte da regional de Piracicaba são abrangidas pela sub-bacia hidrográfica do rio Corumbataí, integrante da bacia hidrográfica do rio Piracicaba, onde o cultivo de cana-de-açúcar é a principal atividade agrícola. Além disso, o rio que atravessa esta bacia e que lhe empresta o nome é o responsável pelo abastecimento de vários municípios.

No entanto, com a intensificação do uso da água do rio Corumbataí, principalmente pelo município de Piracicaba, devido ao comprometimento da qualidade de outros mananciais, tem-se vislumbrado, nos últimos anos, uma crescente preocupação com o gerenciamento deste corpo hídrico. Sendo assim, o objetivo deste

¹ Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola – SINDAG. 2004.

trabalho segue em consonância com vários estudos desenvolvidos nesta bacia, uma vez que o diagnóstico do uso de agrotóxicos no cultivo da cana-de-açúcar nesta área é ferramenta primordial para um gerenciamento adequado das atividades agrícolas, otimização dos processos de monitoramento de resíduos e caracterização espaço-temporal de exposição.

A definição dos agrotóxicos com probabilidade de atingirem o corpo d'água é normalmente efetuada internacionalmente com base em índices de particionamento, considerando as propriedades físico-químicas e persistência ambiental, como o "Groundwater Ubiquity Score – GUS" (GUSTAFSON, 1989) e o "Leaching Index – LEACH" (LASKOWSKI, 1982). Porém, o alto custo das análises químicas para o monitoramento constante de todos os produtos empregados ou daqueles prováveis de atingirem o corpo d'água requer uma caracterização temporal do uso destes na área em estudo, de modo a se atingir eficiência econômica e técnica no monitoramento. Este levantamento serve de base para a definição de estratégias de monitoramento de agrotóxicos na calha principal do rio Corumbataí, no projeto de Políticas Públicas financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, que visa à avaliação da qualidade da água deste rio. Além disso, a indisponibilidade deste tipo de diagnóstico para as condições brasileiras configura este levantamento como inédito e de extrema importância para o direcionamento de pesquisas de monitoramento e comportamento de agrotóxicos nas regiões produtoras de cana-de-açúcar no estado de São Paulo.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Área de estudo

A sub-bacia do rio Corumbataí (Figura 1) abrange uma área de 1.710 km², sendo integrante da bacia do rio Piracicaba, que compreende a 1ª zona hidrográfica da rede hídrica do estado de São Paulo, Brasil (COMITÉ, 1999). O principal manancial é o rio Corumbataí, com 170 km de extensão, nascendo no município de Analândia e desembocando no rio Piracicaba, no município de mesmo nome. O cultivo de cana-de-

açúcar totaliza 43.663,16 ha, o que representava 25,57% da área da bacia em 1999 (INSTITUTO, 2001).

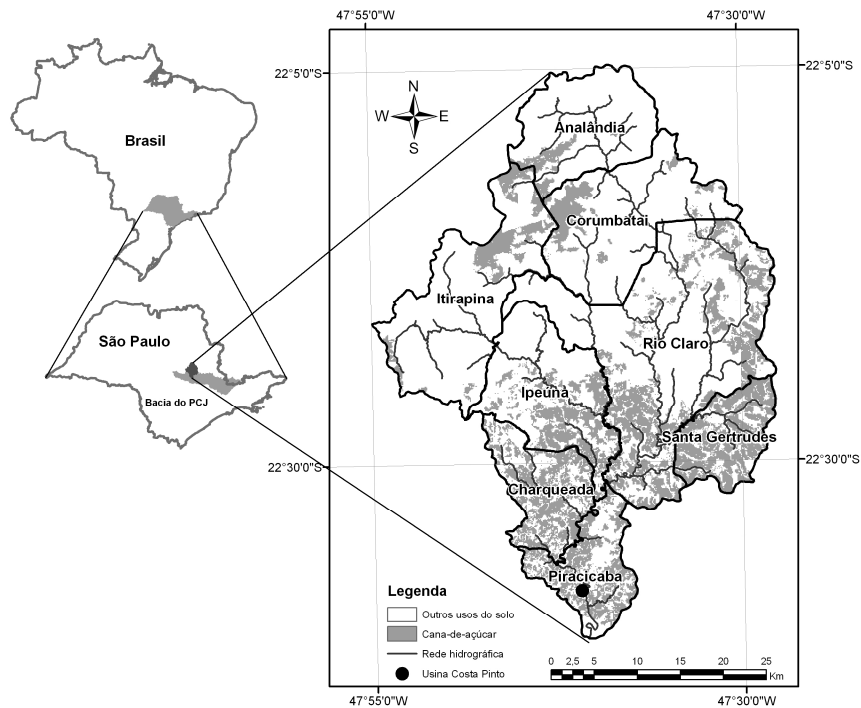


Figura 1 – Localização da sub-bacia do rio Corumbataí e da unidade investigativa, Bacia dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá, São Paulo, Brasil

2.2.2 Procedimento investigativo

O levantamento dos agrotóxicos empregados na cultura da cana-de-açúcar nesta sub-bacia foi fundamentado em dois procedimentos investigativos: diagnóstico qualitativo, baseado em entrevista com os principais fornecedores de insumos da região e, diagnóstico quantitativo, baseado na tabulação dos produtos aplicados e relatados ao Escritório de Defesa Agropecuária da Regional Piracicaba / Coordenadoria de Defesa Agropecuária / Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo.

Na sub-bacia do rio Corumbataí encontra-se a Usina Costa Pinto (22° 38' 09" S, 47° 41' 03" O), uma das dezesseis unidades do Grupo Cosan, considerado um dos maiores produtores mundiais no setor de açúcar, álcool e derivados, com capacidade de moagem anual de aproximadamente quatro milhões de toneladas de cana e área cultivada em torno de 26.000 hectares, englobando a produção de outras bacias

hidrográficas. Esta empresa foi selecionada como unidade investigativa para o diagnóstico quantitativo (Figura 1) devido a sua representatividade na sub-bacia, tendo incorporado várias usinas da região ao longo dos anos. Além disso, muitos produtores fornecem sua produção para ser beneficiada nesta usina.

Foram selecionados quatro anos para tabulação de dados mensais, de janeiro de 2000 a dezembro de 2003. Os volumes de produtos formulados consumidos mensalmente foram recalculados para volumes de ingredientes ativos, com base no Compêndio de Defensivos Agrícolas (ANDREI, 1999; ANDREI, 2003), software Agrofit98 (BRASIL, 1998) e no Sistema de Informações sobre Agrotóxicos (BRASIL, 2004). Os valores mensais foram somados de modo a expressar a distribuição do consumo anual de agrotóxicos, bem como a distribuição no período completo de estudo. A distribuição temporal dos principais agrotóxicos também foi avaliada para determinar a ocorrência de padrões de consumo anual.

Para cada ingrediente ativo, foram levantados, em bancos de dados internacionais, parâmetros indicativos do comportamento ambiental destas moléculas, como meia-vida no solo ($t_{1/2}$), coeficiente de sorção normalizado pelo conteúdo de carbono orgânico no solo (K_{oc}), solubilidade em água (W_s) e pressão de vapor (V_p). Também foram identificadas as classes toxicológicas dos ingredientes ativos e suas respectivas marcas comerciais, de acordo com a classificação brasileira. A dosagem média aplicável de cada ingrediente ativo foi calculada com base nas recomendações das marcas comerciais para a cultura da cana-de-açúcar.

O “Groundwater Ubiquity Score – GUS” (GUSTAFSON, 1989), que avalia a lixiviabilidade de moléculas e a possibilidade de encontrá-las em águas subterrâneas, e o “Leaching Index – LEACH” (LASKOWSKI, 1982), que descreve a mobilidade e potencial de poluição de águas subterrâneas e superficiais, foram calculados para cada composto, de acordo com a eq. (1) e eq. (2).

$$GUS = \log_{10}(t_{1/2})[4 - \log_{10}(K_{oc})] \quad (1)$$

onde $t_{1/2}$ é a meia-vida no solo (dias) e K_{oc} é o coeficiente de partição em carbono orgânico ($L \text{ kg}^{-1}$).

$$LEACH = (W_{s,t_{1/2}})/(V_p \cdot K_{oc}) \quad (2)$$

onde W_s é a solubilidade em água (mg L^{-1}) e V_p é a pressão de vapor (MPa).

2.3 Resultados e discussão

Na Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo encontram-se registrados 63 ingredientes ativos (i.a.) formulados em 173 marcas comerciais para a cultura da cana-de-açúcar, distribuídos da seguinte maneira: 132 herbicidas (40 i.a.), 29 inseticidas (15 i.a.), 5 fungicidas (4 i.a.), 5 reguladores de crescimento (2 i.a.), 1 feromônio e 1 adjuvante (SÃO PAULO, 2003b).

O levantamento efetuado resultou em uma lista de 24 ingredientes ativos (Tabela 1) formulados isoladamente ou em misturas, totalizando 39 marcas comerciais, empregados no período de quatro anos na sub-bacia do rio Corumbataí e distribuídos em 15 grupos químicos, sendo o grupo das triazinas representado por três produtos, enquanto os demais compreendem uma ou duas moléculas. Ao longo dos anos, o uso de triazinas na cana-de-açúcar, principalmente atrazina, tem tido grande expressão.

Todos os ingredientes ativos e marcas comerciais empregados encontram-se registrados para a cultura da cana-de-açúcar, seja no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, como na Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo. Observa-se que no período de 2000 a 2003 houve utilização declarada de apenas herbicidas nesta unidade investigativa (Usina Costa Pinto). O diagnóstico qualitativo não evidenciou diferença significativa entre os produtos aplicados na unidade investigativa e aqueles empregados por outros produtores da bacia, comprovando a representatividade desta unidade na área em estudo. O consumo de outras classes de agrotóxicos é esporádico e em volume muito reduzido.

Tabela 1 – Ingredientes ativos utilizados na sub-bacia do rio Corumbataí no período de janeiro de 2000 a dezembro de 2003

(continua)

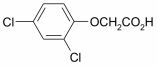
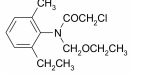
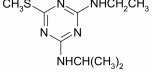
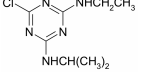
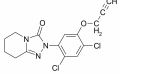
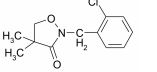
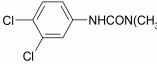
Ingrediente Ativo*	Grupo químico	Uso ^a	t _{1/2} ^b	Koc ^c	Ws ^d	Vp ^e	GUS ^f	LEACH ^g	Clas. Toxic. ^h	Dose ⁱ	NF ^j
1 – 2,4-D 	ácido ariloxialcanóico	R/O	34,0	45,00	9,00.10 ²	1,10.10 ⁻²	3,594	4,791	I (I)	1.600	4
2 – acetocloro 	cloroacetanilida	R	29,0	422,00	2,23.10 ²	3,73.10 ⁻³	2,010	3,613	III (II)	3,150	1
3 – ametrina 	triazina	R/O	53,2	3,45	2,04.10 ²	3,65.10 ⁻⁴	5,975	6,935	III (II-IV)	2,225	5
4 – atrazina 	triazina	R/O	146,0	93,00	3,20.10 ¹	3,85.10 ⁻⁵	4,397	6,116	III (III-IV)	2,650	2
5 – azafenidina 	triazolona	R/O	186,0	2,81	1,67.10 ¹	1,33.10 ⁻⁹	8,060	11,920	III (I)	0,176	1
6 – clomazona 	isoxazolidinona	R	24,0	300,00	1,10.10 ³	1,92.10 ⁻²	2,102	3,661	III (II)	1,000	1
7 – diurom 	uréia	R/O	372,0	499,00	3,60.10 ¹	9,20.10 ⁻⁶	3,347	6,465	III (II-IV)	1,825	6

Tabela 1 – Ingredientes ativos utilizados na sub-bacia do rio Corumbataí no período de janeiro de 2000 a dezembro de 2003


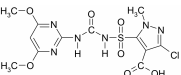
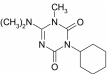
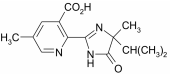

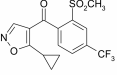
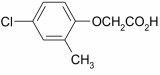
(continuação)											
Ingrediente Ativo*	Grupo químico	Uso ^a	t _{1/2} ^b	Koc ^c	Ws ^d	Vp ^e	GUS ^f	LEACH ^g	Clas. Toxic. ^h	Dose ⁱ	NF ^j
8 – glifosato 	glicina substituída	O/M	96,0	6922,00	1,16.10 ⁴	5,73.10 ⁻⁸	0,317	9,448	IV (III-IV)	1,620	7
9 – halossulfurom 	sulfoniluréia	O	51,0	124,00	1,65.10 ³	1,33.10 ⁻⁵	3,256	7,708	III (III)	0,113	1
10 – hexazinona 	triazinona	R/O	222,0	640,00	2,98.10 ⁵	3,00.10 ⁻⁵	2,801	9,537	III (I-III)	0,292	2
11 – imazapique 	imidazolinona	R/O	140,0	206,00	3,60.10 ⁴	...	3,619	...	II (III)	0,223	1
12 – imazapir 	imidazolinona	R/O	90,0	100,00	1,13.10 ⁴	...	3,908	...	III (III)	0,333	1
13 – isoxaflutol 	isoxazol	R/O	18,0	...	6,20.10 ⁻³	1,00.10 ⁻⁶	III (III-IV)	0,157	2
14 – MCPA 	ácido ariloxialcanóico	R/O	24,0	34,00	1,47.10 ⁶	7,87.10 ⁻⁴	3,407	9,120	III (IV)	0,809	1

Tabela 1 – Ingredientes ativos utilizados na sub-bacia do rio Corumbataí no período de janeiro de 2000 a dezembro de 2003

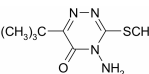
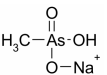
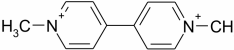
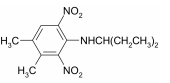
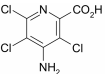
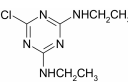
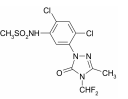
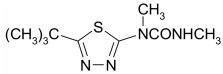
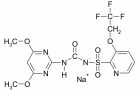
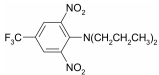
										(continuação)	
Ingrediente Ativo*	Grupo químico	Uso ^a	t _{1/2} ^b	Koc ^c	Ws ^d	Vp ^e	GUS ^f	LEACH ^g	Clas. Toxic. ^h	Dose ⁱ	NF ^j
15 – metribuzim 	triazinona	R/O	140,0	106,00	1,03.10 ³	5,80.10 ⁻⁵	4,238	7,371	III (IV)	1,575	1
16 – MSMA 	organoarsênico	O	266,0	1676,00	1,04.10 ⁶	3,50.10 ¹	1,881	3,674	II (II-III)	2,340	2
17 – paraquate 	bipiridílio	O	620,0	10000,00	6,26.10 ⁵	1,35.10 ⁻⁵	0,000	9,459	II (II)	0,450	1
18 – pendimetalina 	dinitroanilina	R	1320,0	310,60	2,80.10 ⁻¹	4,00.10 ⁻³	4,705	2,474	III (II)	1,375	1
19 – picloram 	ácido piridinocarboxílico	R	324,7	16,00	4,30.10 ²	9,61.10 ⁻⁹	7,022	11,958	III (I)	0,208	1
20 – simazina 	triazina	R/O	110,0	340,00	6,00.10 ⁰	2,95.10 ⁻⁶	2,998	5,818	III (III)	1,625	1
21 – sulfentrazona 	triazolona	R	547,5	43,00	7,80.10 ²	1,33.10 ⁻⁷	6,480	10,873	I (IV)	0,700	1

Tabela 1 – Ingredientes ativos utilizados na sub-bacia do rio Corumbataí no período de janeiro de 2000 a dezembro de 2003

										(conclusão)	
Ingrediente Ativo*	Grupo químico	Uso ^a	t _{1/2} ^b	Koc ^c	Ws ^d	Vp ^e	GUS ^f	LEACH ^g	Clas. Toxic. ^h	Dose ⁱ	NF ^j
22 – tebutiuram											
	uréia	R	1220,0	90,00	2,60.10 ³	2,67.10 ⁻⁴	6,314	8,121	II (III)	1,000	2
23 - trifloxissulfurom sódico											
	sulfoniluréia	O	52,0	80,00	5,02.10 ³	1,00.10 ⁻⁷	3,598	10,513	II (II)	0,035	1
24 – trifluralina											
	dinitroanilina	R	168,7	121,00	3,00.10 ⁻¹	6,11.10 ⁻³	4,270	1,836	III (II)	0,801	1

Notas:

* Nomenclatura de acordo com as regras brasileiras (ABAKERLI et al., 2003)

“...” Valor não encontrado na literatura ou não calculado por falta de parâmetros

^a Usos na cultura da cana-de-açúcar: R – Pré-emergente; O – Pós-emergente; M – Maturador

^b Meia-vida no solo, em dias (TOMLIN, 1994; PESTICIDE, 2004; EXTTOXNET, 2004; RISK, 2004)

^c Coeficiente de sorção normalizado pela fração de carbono orgânico do solo (L kg⁻¹) (TOMLIN, 1994; PESTICIDE, 2004; EXTTOXNET, 2004; RISK, 2004)

^d Solubilidade em água (mg L⁻¹) (TOMLIN, 1994; PESTICIDE, 2004; EXTTOXNET, 2004; RISK, 2004)

^e Pressão de Vapor, em MPa (TOMLIN, 1994; PESTICIDE, 2004; EXTTOXNET, 2004; RISK, 2004)

^f Groundwater Ubiquity Score – GUS

^g Leaching Index – LEACH (log10)

^h Classe Toxicológica (I – extremamente tóxico; II – altamente tóxico; III – medianamente tóxico; IV – pouco tóxico). Valores entre parênteses representam a amplitude de classes toxicológicas das marcas comerciais empregadas e os valores fora dos parênteses referem-se ao ingrediente ativo (BRASIL, 2004)

ⁱ Dose média do ingrediente ativo comumente empregada (kg ha⁻¹) (BRASIL, 2004)

^j Número de formulações por ingrediente ativo, utilizadas no período de 4 anos

A distribuição dos agrotóxicos na cultura da cana-de-açúcar, de acordo com as classes, é bastante heterogênea. De acordo com Ferreira (2000), no Brasil, não houve consumo de acaricidas e fungicidas no período de 1997 a 1999. O consumo de inseticidas aumentou de 7,6 para 12,5% neste período, enquanto que os herbicidas apresentaram uma redução de 85,9 para 82,2%. Os produtos enquadrados como outros (antibrotantes, reguladores de crescimento, óleo mineral e espalhantes adesivos) responderam por 6,55, 8,03 e 5,29% dos agrotóxicos consumidos na cultura nos anos de 1997, 1998 e 1999, respectivamente. Além disso, com a expansão do controle biológico, muitas áreas reduziram significativamente o uso de inseticidas.

Dos ingredientes ativos utilizados, observou-se o predomínio de moléculas de classe toxicológica III, representando 66,7% do número total de ingredientes empregados, enquanto que as classes I, II e IV são representadas por 8,3, 20,8 e 4,2%, respectivamente (Tabela 1). Se tomarmos por base a classificação toxicológica das 39 marcas comerciais utilizadas, a distribuição sofre grande alteração, por conta das misturas ou das formulações, de modo que as classes I, II, III e IV são representadas por 12,8, 23,1, 38,5 e 25,6% do número total de marcas empregadas.

Também se observa o uso de produtos com meia-vida variando de 24 a 1.320 dias, o que reflete persistência ambiental bastante diferenciada para os produtos empregados nesta bacia. Baseando-se na classificação de persistência do Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais – IBAMA (BRASIL, 1990), 16,7, 16,7, 29,2 e 37,5% dos i.a. são classificados como não-persistentes, persistência reduzida, persistência média e persistência alta, respectivamente. Além disso, muitos produtos apresentam baixa tendência de adsorção ao solo (baixo Koc), repercutindo em uma propensão de atingir os corpos d'água em função da mobilidade elevada.

Para determinar o potencial de lixiviação dos produtos empregados nesta sub-bacia, os índices GUS e LEACH foram calculados (Tabela 1). De acordo com o índice GUS, dos 23 produtos calculados (exceto isoxaflutol, por falta de parâmetros para o cálculo), dois ingredientes ativos são classificados como não-móveis ($GUS < 1,8$), três como potencialmente móveis ($1,8 \leq GUS \leq 2,8$) e 18 como móveis ($GUS > 2,8$), podendo percolar no solo e atingir águas subterrâneas. O índice LEACH, expresso em escala logarítmica para permitir comparação com o índice GUS, não resulta em classes

de mobilidade, mas descreve a tendência de lixiviação à medida que o valor aumenta. Observa-se que ambos os índices definem tendências de particionamento similares, porém não idênticas, resultando em um ranqueamento químico não-homogêneo, uma vez que são baseados em propriedades diferentes (Figura 2).

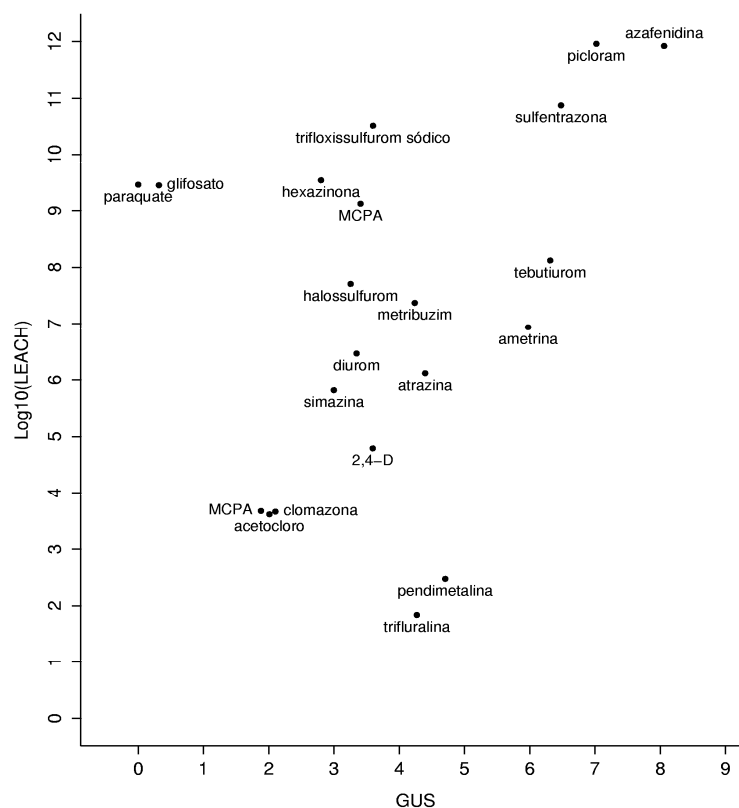


Figura 2 – Relação entre os índices de particionamento GUS e LEACH dos agrotóxicos empregados na cultura da cana-de-açúcar na sub-bacia do rio Corumbataí

Os herbicidas glifosato e paraquate, considerados não-móveis pelo índice GUS, apresentaram valores elevados para LEACH em virtude de suas altas solubilidades e reduzidas pressões de vapor. Trifluralina e pendimetalina (móveis pelo índice GUS) apresentaram os menores valores de índice LEACH devido à baixa solubilidade. Excluídos estes quatro agrotóxicos, grande correlação foi verificada entre os índices ($R^2 = 0,727$; $P(R^2=0) = 0,0009433$). A definição dos produtos a serem incluídos em um programa de monitoramento deverá ser embasada em outros aspectos que também determinam a probabilidade de atingirem o corpo d'água, como dosagem utilizada,

volume e freqüência de seu uso na bacia hidrográfica, bem como o risco associado a sua presença, definido pela classificação toxicológica.

Avaliando-se o consumo total de agrotóxicos na sub-bacia do rio Corumbataí no período de quatro anos (Figura 3), observa-se que o glifosato representou 19,88% dos produtos utilizados, seguido da atrazina, ametrina, 2,4-D, metribuzim, diurom e acetocloro, com 14,53; 14,39; 10,63; 9,43; 7,87 e 7,82%, respectivamente. Os demais produtos responderam isoladamente por menos de 5% do volume consumido e, conjuntamente, por 15,45% do volume de agrotóxicos empregados no período.

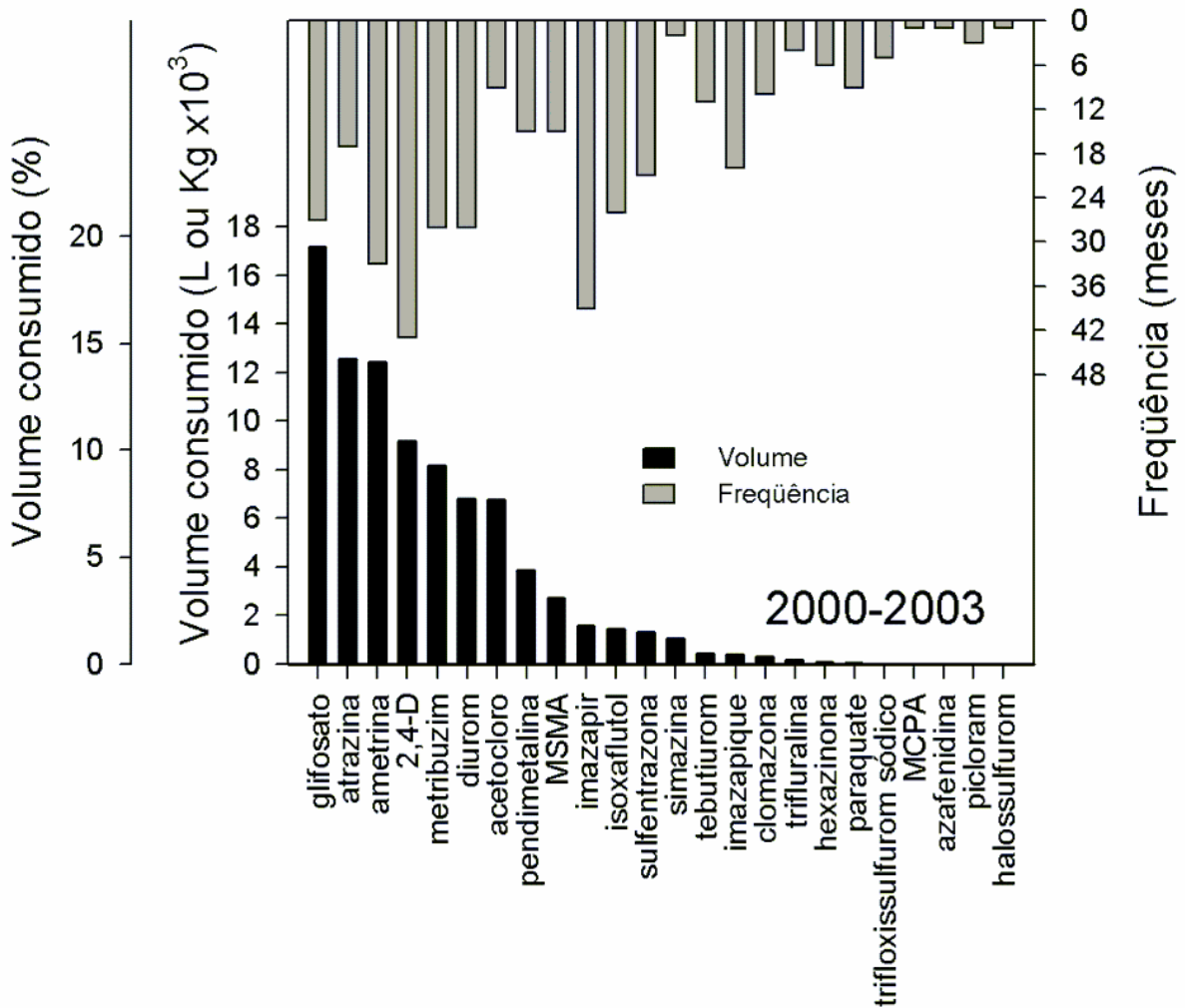


Figura 3 – Distribuição no período de 4 anos, do consumo de agrotóxicos na sub-bacia do rio Corumbataí

O herbicida 2,4-D apresentou maior freqüência de uso no período, sendo empregado em 43 dos 48 meses. Contudo, observa-se que o volume consumido não apresenta relação direta com a freqüência de uso. O herbicida imazapir, apesar do baixo volume consumido, é o 2º produto mais freqüentemente utilizado, em 39 dos 48 meses. Comportamento semelhante é observado para isoxaflutol, sulfentrazone e imazapique. Já o herbicida acetocloro, apresentou baixa freqüência, sendo empregado em apenas nove meses no período, mas em volume que o coloca na 7ª posição. Se considerarmos o principal objetivo deste levantamento, que é o suporte na definição de moléculas a serem monitoradas em águas superficiais, a freqüência de uso tem tanta importância quanto o volume de produtos aplicados.

Observa-se, no entanto, uma variação anual no consumo de agrotóxicos. No ano de 2000, o uso do herbicida glifosato prevaleceu sobre os demais, vindo a ocupar o 3º lugar em 2003 (Figura 4), devido a uma redução no seu consumo, acompanhado pelo aumento do uso de ametrina e acetocloro.

A atrazina foi um dos agrotóxicos com maior variação anual de consumo. Em 2000, o seu baixo consumo colocou-a na 10ª posição, vindo a ocupar o 1º lugar nos dois anos seguintes, caindo para a 8ª colocação em 2003. Atrazina é um herbicida pré-emergente, muito empregado nos anos de renovação de áreas de cana. Obviamente, a intensidade do plantio de novas áreas é regulada pelo mercado sucro-alcooleiro. O baixo consumo deste herbicida no ano 2000 pode estar associado ao baixo valor da cana-de-açúcar, álcool e açúcar no ano de 1999, conforme dados do Instituto de Economia Agrícola (SÃO PAULO, 2004b). A nova queda em 2003 pode estar associada à substituição deste agrotóxico por outros de menor impacto ambiental (prática adotada em outras regiões do estado de São Paulo) e, também, com a elevação do preço deste insumo (ASSOCIAÇÃO, 2004).

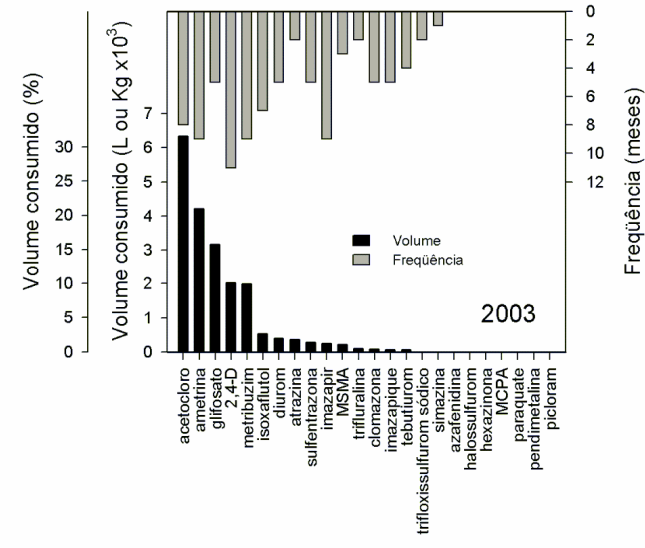
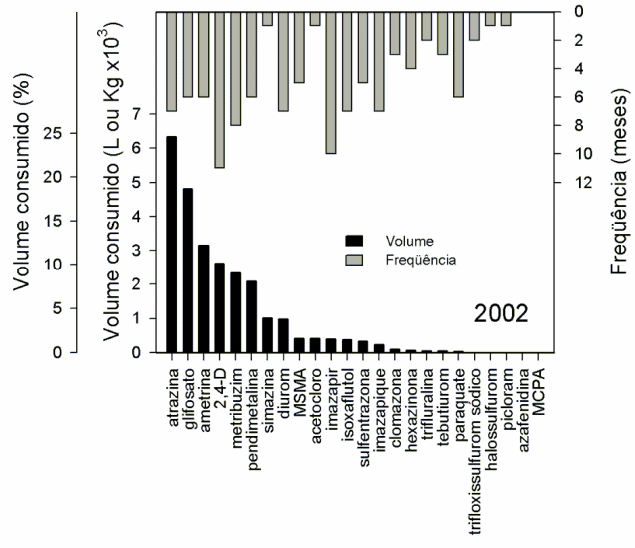
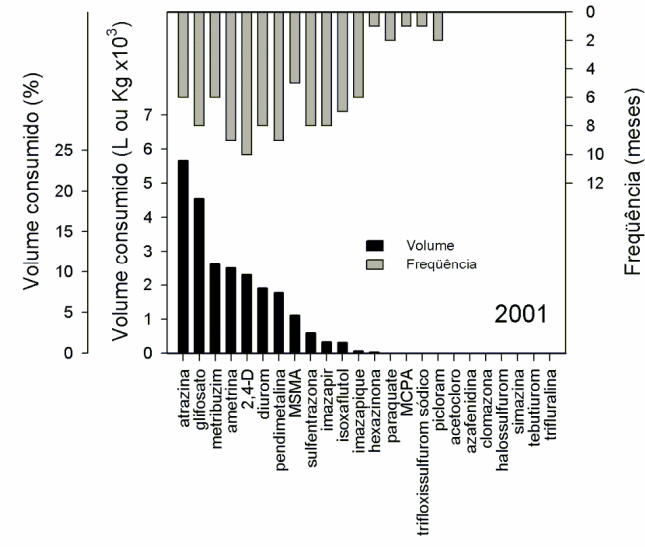
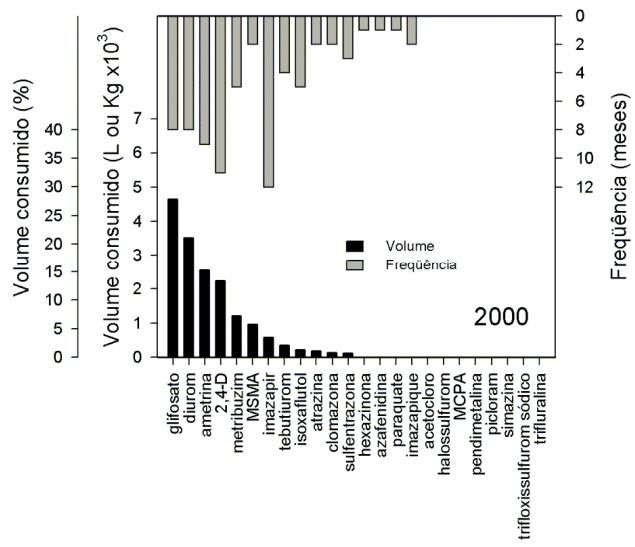


Figura 4 – Distribuição anual do consumo de agrotóxicos na sub-bacia do rio Corumbataí

O consumo de ametrina foi semelhante nos quatro anos, com uma pequena ascensão em 2003, vindo a ocupar a 2ª posição. Os herbicidas 2,4-D e metribuzim apresentaram pouca variação anual, ocupando a 4ª-5ª e 3ª-5ª posição, respectivamente. O herbicida diurom apresentou um padrão de declínio de consumo ao longo dos quatro anos, saindo da 2ª posição em 2000 para a 7ª em 2003. O herbicida acetocloro começou a ser empregado em 2002, vindo a ocupar o 1º lugar em consumo em 2003. O uso de acetocloro, molécula relativamente recente, tem sido incentivado em outros países, como substituto da atrazina, devido a menor tendência de lixiviação e persistência ambiental. O herbicida pendimetalina foi empregado somente nos anos de 2001 e 2002, ocupando a 7ª e 6ª posição, respectivamente. O consumo de herbicidas contendo MSMA foi reduzindo a partir de 2001. Imazapir foi consumido em baixos volumes durante os quatro anos, mas com freqüências variando de 8 a 12 meses no ano. Os demais produtos não apresentaram grande expressão em volume consumido e freqüência de uso no período avaliado.

A Figura 5 relaciona o volume consumido dos agrotóxicos no período de quatro anos com os dois índices de particionamento, a dosagem média aplicada e a classificação toxicológica. Os produtos consumidos em maior quantidade no período são também aplicados em maior dosagem e com tendências bastante distintas de mobilidade. De modo geral, observa-se que os produtos de maior mobilidade são empregados em menor dosagem e consumidos em menor quantidade, o que reduz o risco de exposição dos corpos hídricos. Porém, alguns destes produtos são enquadrados nas classes I e II, como sulfentrazone, trifloxissulfurom sódico, tebutiurom, paraquate (LEACH) e imazapique (GUS).

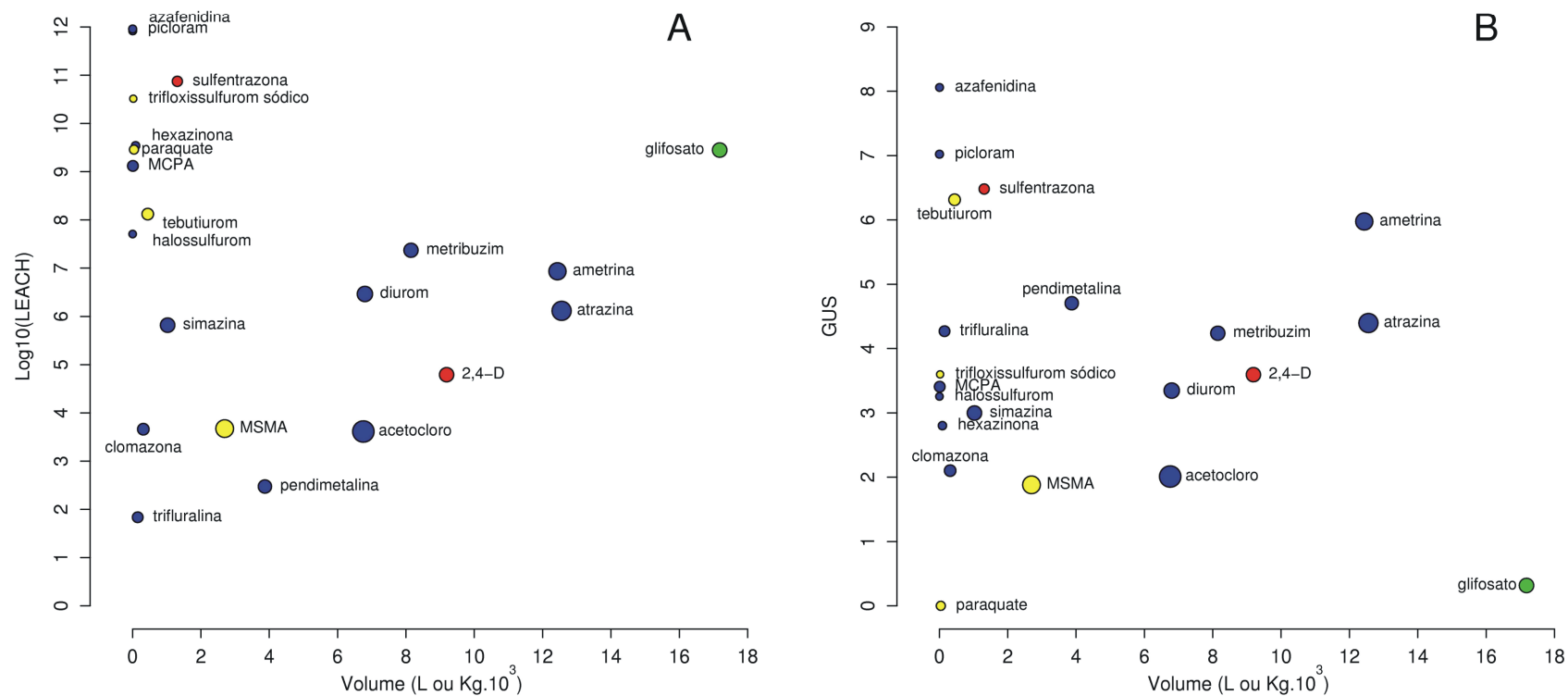


Figura 5 – Relação entre os índices de particionamento, dosagem média empregada, classificação toxicológica e volume (período 2000-03) dos agrotóxicos empregados na cultura da cana-de-açúcar na sub-bacia do rio Corumbataí. As diferentes colorações definem as classes toxicológicas (I – vermelho; II – amarelo; III – azul; IV – verde). O tamanho dos círculos tem relação direta com a dosagem média utilizada. A) LEACH; B) GUS

Para melhor atender ao planejamento estratégico de monitoramento de resíduos de agrotóxicos na calha principal do rio Corumbataí, foi realizada uma avaliação da distribuição mensal do uso individual de agrotóxicos nesta sub-bacia e os resultados podem ser observados nas Figuras 6 e 7.

Observou-se um padrão de consumo sazonal para os herbicidas atrazina, glifosato e isoxaflutol. Os herbicidas atrazina e isoxaflutol são empregados de abril a novembro. Glifosato apresenta um período de consumo que se estende de setembro a junho. A observação deste padrão é de grande importância na redução de custos analíticos no monitoramento destas moléculas, vindo-se a concentrar as amostragens nas épocas de maior uso.

Os demais produtos não apresentaram um padrão sazonal definido de consumo. Alguns são consumidos ao longo do ano, mas com um período de maior utilização, como é o caso da ametrina, do 2,4-D e do imazapir, cujos consumos aumentam no final do ano e início do ano seguinte. Outros produtos são esporadicamente empregados e englobam principalmente aqueles cujos volumes são insignificantes, frente aos demais.

Obviamente, não se pretendeu considerar este levantamento como uma caracterização do uso de agrotóxicos na cultura da cana-de-açúcar em nível nacional, uma vez que as peculiaridades regionais têm que ser consideradas. É notório que o consumo de agrotóxicos é regulado pela incidência de pragas, mas também pelo valor do produto e os aspectos culturais. A aceitabilidade de novos produtos por parte dos agricultores, principalmente os pequenos e médios, é um aspecto que deve ser considerado e, provavelmente, explica o uso de apenas 24 ingredientes ativos no período de quatro anos, dentro de um contingente de 63 moléculas registradas para a cultura no estado de São Paulo.

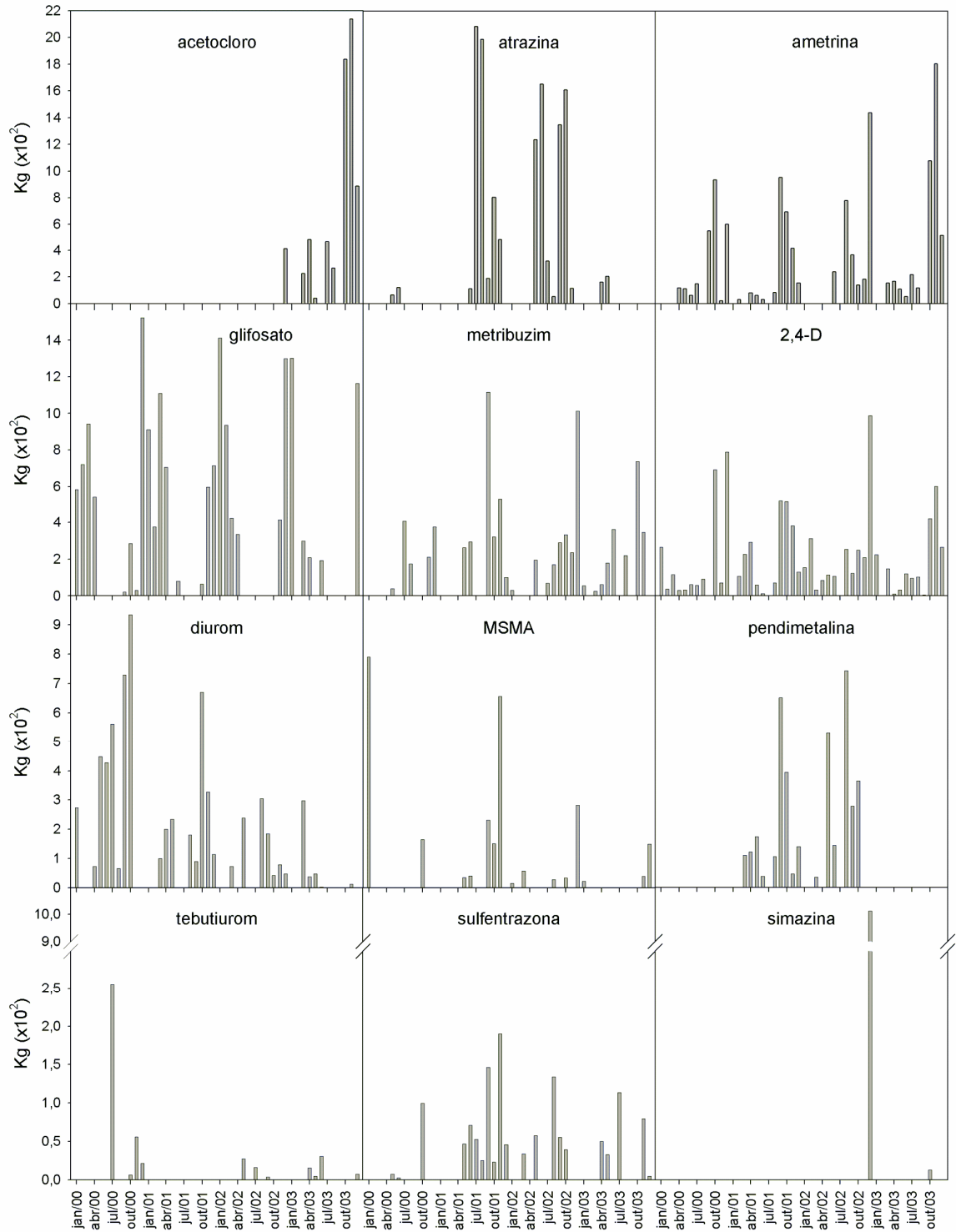


Figura 6 - Distribuição temporal do consumo de agrotóxicos empregados na sub-bacia do rio Corumbataí, no período de janeiro de 2000 a dezembro de 2003

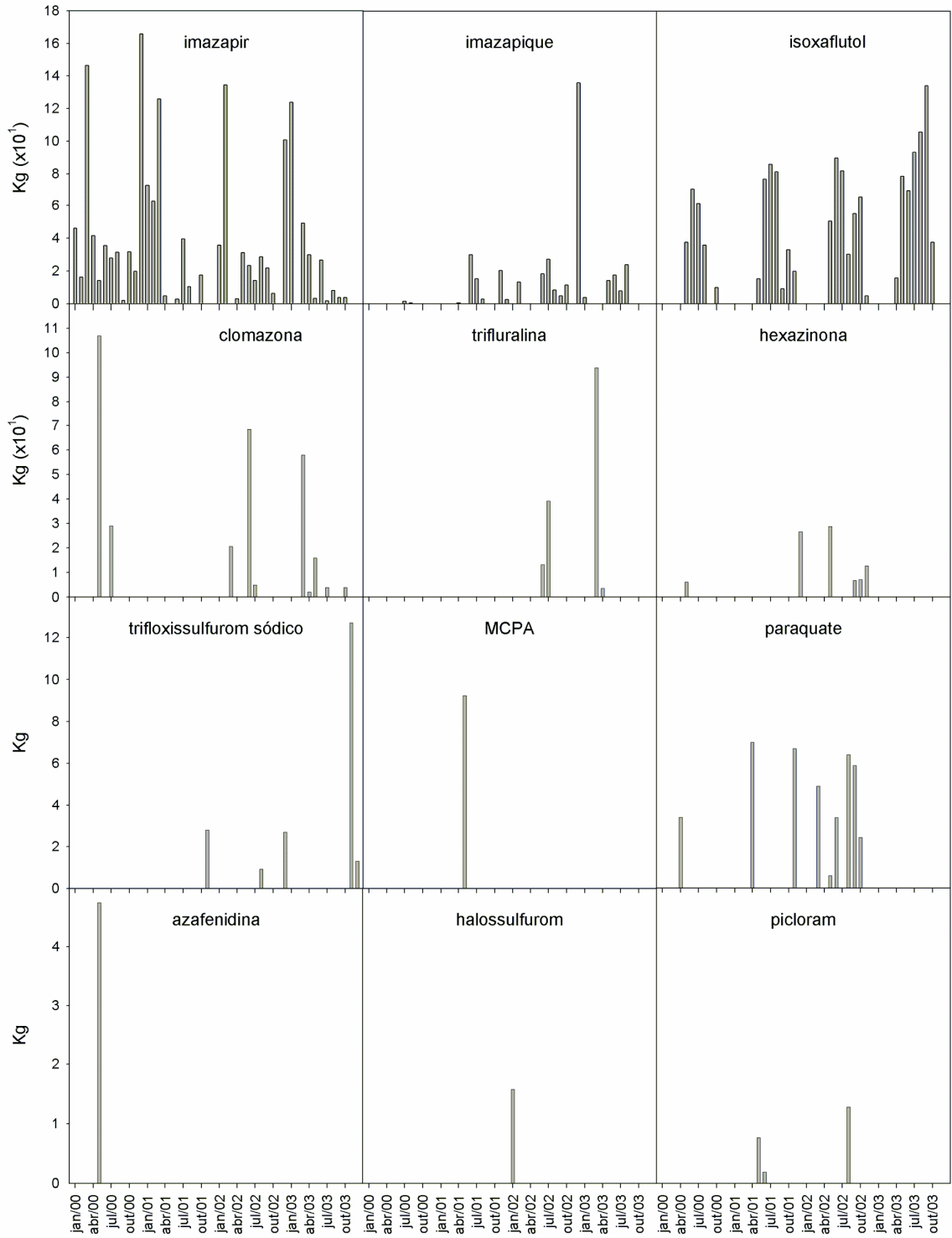


Figura 7 - Distribuição temporal do consumo de agrotóxicos empregados na sub-bacia do rio Corumbataí, no período de janeiro de 2000 a dezembro de 2003

2.4 Conclusões

Os herbicidas representam a classe de agrotóxicos mais empregada na cultura da cana-de-açúcar, sendo que no período de avaliação, foram os únicos produtos de uso declarado na unidade investigativa, representando significativamente o uso de agrotóxicos na sub-bacia do rio Corumbataí. Os herbicidas glifosato, atrazina, ametrina, 2,4-D, metribuzim, diurom e acetocloro representaram aproximadamente 85% do volume total de produtos consumidos de janeiro de 2000 a dezembro de 2003, sendo importante o seu monitoramento nos corpos hídricos. Outros herbicidas também devem ser considerados, apesar do baixo volume, como imazapir, pela grande frequência de uso e, sulfentrazone, trifloxissulfurom sódico, paraquate, tebutiurrom e imazapique, pela toxicidade e alta mobilidade. É notório que dentre os 24 ingredientes ativos identificados nesta área, alguns apresentaram consumo indistinto ao longo do ano, enquanto outros apresentaram um padrão sazonal de aplicação, o que permite um planejamento estratégico do monitoramento de resíduos nos corpos hídricos, de modo a otimizar custos e garantir a qualidade do processo de avaliação de exposição.

Referências

ABAKERLI, R.B.; FAY, E.F.; REMBISCHEVSKI, P.; VEKIC, A.M.; GODOY, K.; MAXIMIANO, A.A.; BONIFÁCIO, A. Regras para nomenclatura dos nomes comuns dos agrotóxicos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, n. 1, p. 29-36, 2003.

ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas**: guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola. 6.ed. São Paulo: Andrei, 1999. 672 p.

ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas**: guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola. 6.ed. São Paulo: Andrei, 2003. 302 p. (Complemento de Atualização, 2).

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO BRASIL – 2004, Rio de Janeiro, v. 64, p. 3-23, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS DEFENSIVOS GENÉRICOS. **Preços médios de defensivos agrícolas pagos pela agricultura das principais regiões consumidoras do estado de são paulo**. Disponível em: <<http://www.aenda.org.br/saopaulo.htm>>. Acesso em: 16 abr. 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. **AGROFIT 98**: Informações de produtos fitossanitários registrados no MA. Brasília, 1998. 1 CD-ROM.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. 2.ed. Brasília, 1990. 351 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Sistema de informações sobre agrotóxicos - SIA**. Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br/agrosia/asp/default.asp>>. Acesso em: 30 mar. 2004.

COMITÊ COORDENADOR DO PLANO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. **Relatório de situação dos recursos hídricos do estado de São Paulo**. São Paulo, 1999. 128 p.

EXTOXNET - Extension Toxicology Network. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu>>. Acesso em: 3 maio 2004.

FERREIRA, C.R.R.P.T. Defensivos agrícolas: situação do mercado. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 30, n. 10, p. 57-61, 2000.

GUSTAFSON, D.I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Lawrence, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS. **Plano diretor**: conservação dos recursos hídricos por meio da recuperação e da conservação da cobertura florestal da bacia do rio corumbataí. Piracicaba, 2001. 343 p.

LASKOWSKI D.A.; GORING, C.A.I.; MCCALL, P.J.; SWANN, R.L. Terrestrial Environment. In: CONWAY, R.A. (Ed.). **Environmental risk analysis for chemicals**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1982. p.198-240.

MANZANO, N. Saúde para a lavoura. **Agroanalysis**, São Paulo, v. 19, n. 11, p. 11-13, 1999.

PESTICIDE ACTION NETWORK NORTH AMERICA. **PAN Pesticide Database**. Disponível em: <<http://www.pesticideinfo.org/Index.html>>. Acesso em: 3 maio 2004.

RISK ASSESSMENT INFORMATION SYSTEM. Disponível em:
<<http://risk.lsd.ornl.gov/index.shtml>>. Acesso em: 7 maio 2004.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios. **Informações estatísticas da agricultura**: anuário IEA 2002. São Paulo: Instituto de Economia Agrícola, 2003a. 316 p. (Série Técnica APTA, v. 14, n. 1).

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios. Instituto de Economia Agrícola. **Uso do solo paulista**. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/isolo.htm>>. Acesso em: 2 abr. 2004a.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Coordenadoria de Defesa Agropecuária. Grupo de Defesa Vegetal – CFICS. **Procul.txt**: relação de produtos registrados por cultura. São Paulo, 10 outubro 2003b. 1 disquete, 3 ½.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios. Instituto de Economia Agrícola. **Banco IEA**. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/ibcoiea.htm>>. Acesso em: 26 abr. 2004b.

TOMLIN, C. (Ed.). **The pesticide manual**: incorporating the agrochemicals handbook. 10th ed. Surrey: British Crop Protection Council, 1994. 1341 p.

3 DIAGNÓSTICO ESPAÇO-TEMPORAL DA OCORRÊNCIA DE HERBICIDAS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS E SEDIMENTOS DO RIO CORUMBATAÍ E PRINCIPAIS AFLUENTES

Resumo

O rio Corumbataí representa um dos rios de melhor qualidade hídrica do estado de São Paulo, apesar de vários trechos estarem atualmente com graus elevados de comprometimento. A ausência de informações sobre a ocorrência de poluição difusa nas suas águas e de seus afluentes culminou no presente estudo, que monitorou resíduos de herbicidas empregados em cana-de-açúcar, em amostras de água e sedimento. Herbicidas selecionados previamente por levantamento temporal de uso nesta bacia hidrográfica foram analisados por cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência. As triazinas (ametrina, atrazina e simazina), triazinona (hexazinona), glicina substituída (glifosato) e isoxazolidinona (clomazona) foram os grupos químicos detectados em amostras de água. Amostras de sedimento evidenciaram a ocorrência de ametrina, quantificável em um único local, e de glifosato, abaixo do limite de quantificação, em diversas épocas e locais de amostragem. As triazinas foram detectadas em níveis mais elevados (ametrina: $2,9 \mu\text{g L}^{-1}$; atrazina: $2,7 \mu\text{g L}^{-1}$), acima do padrão de potabilidade definido para atrazina no Brasil ($2,0 \mu\text{g L}^{-1}$), e a soma de herbicidas atingiu níveis de 2 a 13 vezes maior que o limite total estipulado para a Comunidade Européia ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$) em alguns postos de monitoramento. A região norte da bacia, com solos de alta permeabilidade e área de recarga do aquífero Guarani, apresentou os maiores níveis de triazinas e clomazona. Não existem padrões internacionais de qualidade definidos para estas moléculas no que se refere à garantia de proteção para a vida aquática, mas atrazina encontra-se acima do padrão de qualidade ($2,0 \mu\text{g L}^{-1}$) definido pela Resolução CONAMA 357/05 para águas destinadas a consumo humano e à proteção de comunidades aquáticas. Apesar desta Resolução não definir um padrão para ametrina, um risco ainda maior é evidenciado, associado a sua maior toxicidade a crustáceos e moluscos.

Abstract

The Corumbataí river represents one of the rivers with better water quality in the state of São Paulo, in spite of several segments with known restrictions to the drinking water quality parameters. The absence of information about the occurrence of diffuse pollution in its waters and afluentes has culminated in the present study, where residues of employed herbicides in sugarcane culture were monitored in water and sediment samples. Herbicides previously selected by temporal characterization of use in this basin were analyzed by gas chromatography and high performance liquid chromatography. The triazines (ametryne, atrazine and simazine), triazinone (hexazinone), substituted glycine (glyphosate), and isoxazolidinone (clomazone) were the chemical groups

detected in water samples. Sediment samples showed quantifiable levels of ametryne at only one site, and glyphosate below limit of quantification at several sampling time and sites. The triazines were detected in higher levels (ametryne: $2.9 \mu\text{g L}^{-1}$; atrazine: $2.7 \mu\text{g L}^{-1}$) than potability standard defined for atrazine in Brazil ($2.0 \mu\text{g L}^{-1}$), and the sum of herbicides in some monitoring stations reached levels from 2 to 13 times larger than the total limit stipulated for European Community ($0.5 \mu\text{g L}^{-1}$). Northern region of the basin, with high permeability soils and area of recharge of the Guarani aquifer, presented the highest triazines and clomazone levels. International quality patterns for these molecules were not defined with regarding to the protection warranty for the aquatic life, but atrazine is above the quality standard ($2.0 \mu\text{g L}^{-1}$) defined for the Resolution CONAMA 357/05 for waters destined to human consumption and the protection of aquatic communities. Although there is not stipulated standard in this Resolution for ametryne, a larger risk is evidenced, due to its higher toxicity for crustaceans and mollusks.

3.1 Introdução

Os agrotóxicos representam os produtos mais amplamente encontrados em corpos hídricos superficiais e subterrâneos do mundo todo, em função do amplo uso em áreas agrícolas e urbanas. Eles compreendem uma variedade de moléculas com distintas propriedades que lhes conferem diferentes graus de persistência ambiental, mobilidade e potencial tóxico, carcinogênico, mutagênico e teratogênico ou algum efeito endócrino a diversos organismos não alvos, inclusive o ser humano. Segundo Ritter (1990), os extensos e dispendiosos programas de monitoramento dos EUA têm demonstrado resultados alarmantes, constatando a presença de mais de 70 diferentes agrotóxicos em águas subterrâneas de 38 estados, estando acima dos limites aceitáveis em dezessete deles.

O Brasil é um dos três maiores consumidores mundiais destes produtos, movimentando 3,1 bilhões de dólares em 2003¹ (comunicação pessoal), que associado à diversidade edafo-climática do país, resulta em grande preocupação quanto ao comportamento ambiental destas moléculas e possível contaminação de corpos hídricos. O comprometimento da qualidade das águas superficiais ocasionado por estes e outros produtos e também por atividades degradadoras da paisagem levou a adoção

¹ Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola – SINDAG. 2004.

de medidas que permitissem a reversão do quadro atual e prevenção de danos futuros. Isto culminou primeiramente na criação dos Comitês de Bacias Hidrográficas – CBH como unidade básica do Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos – SIGRH do estado de São Paulo, por determinação da Lei Estadual 7.663/91 (COMITÊ ..., 1996), tendo por base que as atividades desenvolvidas dentro de uma unidade de área, cujos limites são definidos pela divisão de águas, são as principais condicionantes da quantidade e qualidade da água. Posteriormente, o Governo Federal instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos por meio da Lei 9.433/97 (BRASIL, 2006).

Desde então, a presença de agrotóxicos em águas brasileiras passou a ser evidenciada por diversos estudos, sendo os organoclorados, as moléculas mais monitoradas, a exemplo de Sparovek et al. (2001), Rissato et al. (2004) e Corbi et al. (2006). A grande frequência de estudos envolvendo estas moléculas, de uso proibido no Brasil, está associada à verificação de vestígios de sua presença devido a elevada persistência ambiental e ao comércio e uso ilegais, resultando na exigência de seu monitoramento pela legislação brasileira. Um número restrito de programas de monitoramento ou simples caracterização de ocorrência, constando de um pequeno número de outras moléculas de diferentes classes de agrotóxicos e grupos químicos já foi conduzido em distintas bacias hidrográficas brasileiras (GOMES et al., 2001; GOMES; SPADOTTO, 2001; FILIZOLA et al, 2002; LAABS, et al., 2002; SILVA et al., 2003; PRIMEL et al., 2005), evidenciando problemas até então pouco estudados e com estratégias de mitigação não implantadas.

No estado de São Paulo, maior consumidor brasileiro de agrotóxicos, responsável por 18,64% do valor comercializado em 2003¹ (comunicação pessoal), estudos baseados principalmente em processos matemáticos de estimação apontam para o risco de contaminação de águas subterrâneas, a exemplo de Rodrigues et al. (1997) e Pessoa et al. (2003), além de alguns estudos que evidenciaram a presença de algumas moléculas em corpos hídricos superficiais e subterrâneos.

Dentro do estado de São Paulo, a bacia hidrográfica do rio Piracicaba é uma das que apresenta maior grau de comprometimento de qualidade de água, sendo a pioneira no estabelecimento de medidas para contornar esta situação. Compostos

organoclorados como BHC, aldrim e endossulfam já foram evidenciados em sedimento desta bacia, bem como γ -BHC, heptacloro e DDT no bivalve *Anodontites trapesialis* (SILVA, 2000). Resíduos de PCP, HCB e quatro congêneres de PCBs também foram determinados em água e principalmente em sedimentos, com níveis de HCB excedendo o padrão de potabilidade da Organização Mundial de Saúde – OMS de $10,0 \text{ ng L}^{-1}$ nos municípios de Santa Bárbara d'Oeste, Sumaré e Campinas (DEL GRANDE, 2003). No entanto, há um completo desconhecimento sobre a presença de outras moléculas nos corpos hídricos desta bacia.

A sub-bacia do rio Corumbataí, integrante da bacia do rio Piracicaba, compreende uma região amplamente explorada por atividades agropastoris e a cana-de-açúcar é a cultura de maior expressão. Seu cultivo tem grande representatividade no mercado nacional de agrotóxicos, principalmente com herbicidas, movimentando 251 milhões de dólares, o que equivale a 8,0% das vendas em 2003¹ (comunicação pessoal). Produtos empregados nesta cultura têm grande potencial para a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, devido a sua mobilidade, como é o caso do tebutiurum, que foi encontrado até mesmo nas águas profundas do aquífero Guarani, na região de Ribeirão Preto-SP (GOMES; SPADOTTO, 2001).

A sub-bacia do rio Corumbataí, representada principalmente pelo rio de mesmo nome, é de grande importância para o abastecimento público, para fins domiciliares e industriais. Porém, avaliações espaço-temporais da qualidade de suas águas (SALATI, 1996; PALMA-SILVA, 1999) apontam uma mudança de qualidade em alguns trechos, variando entre as Classes 1 e 4, segundo os padrões estabelecidos na Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005). Estudos ecotoxicológicos apontam para alterações de qualidade manifestadas por vários indicadores biológicos, inclusive em pontos próximos as nascentes deste rio (JARDIM, 2004), onde há presença de pequenas áreas de proteção ambiental, com vegetação ciliar arbórea e de difícil acesso, com ausência de atividade industrial, mas com a presença de atividade agrícola. Diagnóstico efetuado para esta bacia (IRRIGART, 2005) aponta para problemas de redução de vazão nos rios e poluição de origem pontual, gerada por atividades industriais e despejo de esgotos, não existindo qualquer consideração sobre as fontes difusas em função da ausência de informações, quantificando esta forma de poluição.

A ocupação desordenada do cultivo de cana-de-açúcar nesta bacia é preocupante, uma vez que muitos dos produtos empregados apresentam níveis toxicológicos elevados, com grande tendência de atingirem os corpos hídricos. Seu monitoramento não é exigido legalmente, através da Portaria 518/04 do Ministério da Saúde – MS (BRASIL, 2004b). A lista de produtos é pequena, baseada em órgãos internacionais, sem considerar as características ambientais dos diferentes estados brasileiros, onde as diferenças edafo-climáticas irão determinar exposições diferenciadas para os produtos empregados nas culturas locais. Além disso, a determinação do monitoramento de agrotóxicos pela presente portaria não exige uma definição de épocas mais adequadas para coleta e análise de resíduos, que sejam condizentes com as épocas de uso das mesmas, limitando-se a uma análise semestral. Tais aspectos são extremamente relevantes, conforme apontado por Armas et al. (2005), que determinaram o uso principalmente de herbicidas na sub-bacia do rio Corumbataí, com tendências sazonais de consumo, que devidamente caracterizadas permitem uma melhor definição de épocas e de produtos a serem incluídos no programa de monitoramento.

Alguns órgãos ambientais mundiais definiram esquemas de avaliação de periculosidade, baseados em valores únicos de parâmetros como meia-vida, toxicidade a alguns organismos e propriedades físico-químicas. Segundo Dulka (1996), isto seria apropriado somente para definir se um perigo existe potencialmente, mas não serviria para ser utilizado em decisões regulamentares por autoridades governamentais. Porém, serviria para indicar a necessidade de aprofundamento nos estudos para definição da segurança ambiental, visto que o risco é função do nível de exposição que poderia ocorrer em vários compartimentos do ambiente e da toxicidade inerente de cada produto àqueles organismos associados com estes compartimentos. Em 2005, os testes ecotoxicológicos foram integrados a legislação federal sobre qualidade das águas superficiais destinadas ao abastecimento humano e à vida aquática. A Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005) prevê as possíveis interações entre substâncias e a presença de contaminantes passíveis de causar danos aos seres vivos.

A falta de investimentos em programas de monitoramento é um fator limitante para a real definição do grau de contaminação das águas superficiais e subterrâneas

brasileiras, contrapondo com os Estados Unidos, que investem anualmente volumes de cerca de US\$ 240 milhões em programas de monitoramento e controle de poluição (PIMENTEL et al., 1992). O monitoramento de agrotóxicos em bacias hidrográficas torna-se ainda mais importante se considerarmos a baixa correlação de estudos de lixiviação feitos em laboratório com os resultados obtidos em condições de campo.

O presente trabalho teve por objetivo o monitoramento espaço-temporal da ocorrência de moléculas herbicidas de diferentes grupos químicos nas águas e sedimentos do rio Corumbataí e seus afluentes. Este trabalho faz parte de um projeto de Políticas Públicas financiado pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo nº 01/02954-4), servindo de subsídio aos processos de avaliação da qualidade da água desta bacia e definição de metas para o Plano de Bacias elaborado pelo Comitê das Bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Área de estudo

A sub-bacia do rio Corumbataí (Figura 1) abrange uma área de 1.710 km², sendo integrante da bacia do rio Piracicaba, que compreende a 1ª zona hidrográfica da rede hídrica do estado de São Paulo, Brasil (COMITÊ, 1999). O principal manancial é o rio Corumbataí, com 170 km de extensão, nascendo no município de Analândia e desembocando no rio Piracicaba, no município de mesmo nome. Entre os seus afluentes, destacam-se os rios Passa Cinco, drenando uma extensa área de cultivo de cana-de-açúcar explorada por minifúndios e latifúndios, e o Ribeirão Claro, o qual drena a área urbana do município de Santa Gertrudes e parte do município de Rio Claro, bem como uma área de cultivo de cana-de-açúcar. O cultivo de cana-de-açúcar é a principal atividade agrícola da bacia, totalizando 43.663,16 ha, o que representava 25,57% da área da bacia em 1999 (INSTITUTO, 2001).

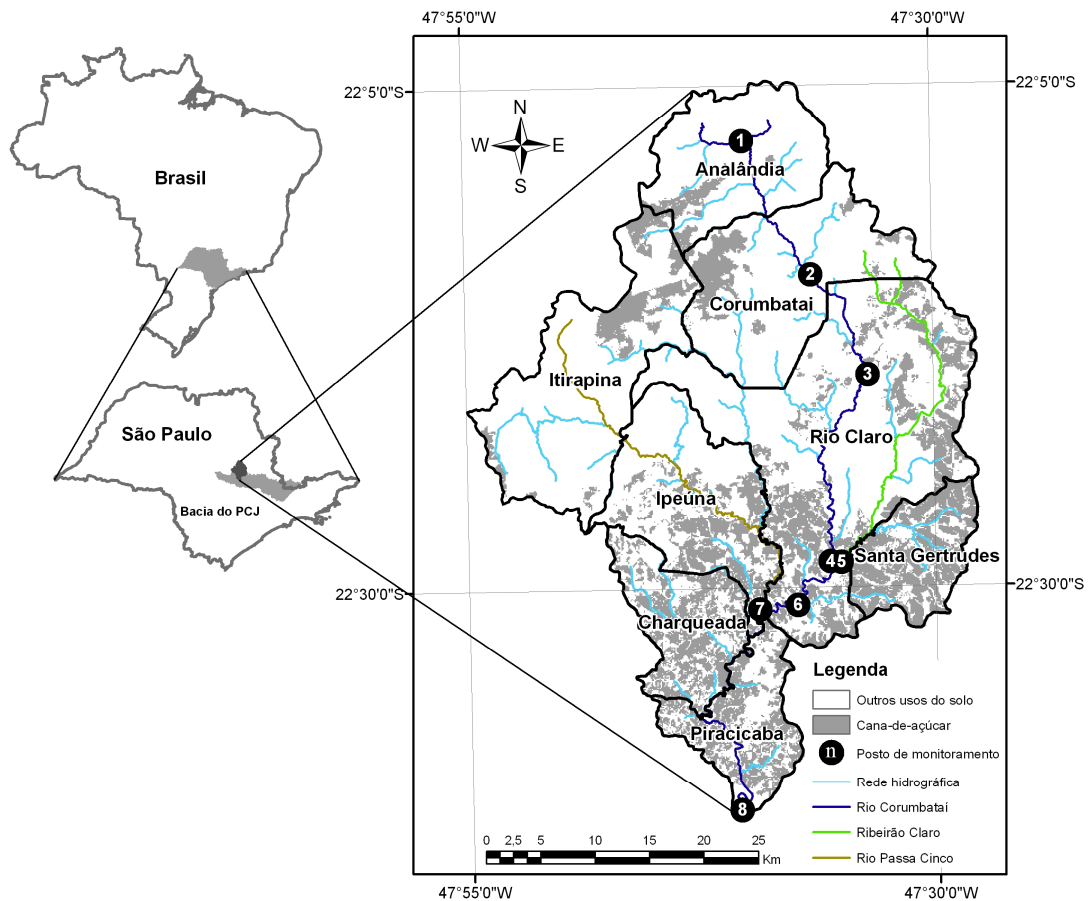


Figura 1 – Localização da sub-bacia do rio Corumbataí, áreas de cultivo de cana-de-açúcar e localização dos postos de monitoramento

A bacia é composta por solos Podzólicos Vermelho-Amarelos e Vermelho-Escuros (atualmente compreendidos pelas Ordens dos Argissolos, Alissolos, Luvisolos e Nitossolos, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999) – 46,25% da bacia), Latossolos Vermelho-Amarelos (Latosolos Vermelho-Amarelos – 21,58%), Litólicos (Neossolos Litólicos – 13,60%), Latossolos Roxos (Latosolo Vermelho férrico – 6,72%), Areias Quartzosas (Neossolos quartzarênicos – 8,83%), Latossolos Vermelhos (Latosolo Vermelho mesoférrico – 1,77%), Terra Roxa Estruturada (Nitossolos – 0,41%), Gley pouco húmico e húmico (Gleissolos – 0,40%) e Brunizem Avermelhado (Chernossolos – 0,18%). A área apresenta altitudes variando de 1040 m na sua nascente, no município de Analândia, a 460 m, próximo à foz no rio Piracicaba. Declividades inferiores a 2% representam 40% da área da bacia e as

superiores a 45% estão restritas a 1,33% da superfície, situadas nas regiões norte e noroeste (INSTITUTO, 2001), resultando em uma das sub-bacias do rio Piracicaba com maior intensidade de áreas com risco de erosão (IRRIGART, 2005).

A análise de resíduos de herbicidas empregados no cultivo de cana-de-açúcar foi efetuada em oito postos de monitoramento (Figura 1), georreferenciados através de uma unidade receptora de GPS (Global Position System), ajustada para o Sistema de Coordenadas Geográficas Datum WGS84. Destes postos, seis estão localizados na calha principal do rio Corumbataí e um em cada um dos dois principais afluentes deste rio, denominados Ribeirão Claro e Passa Cinco, permitindo avaliar a contribuição destes afluentes para o aporte de agrotóxicos no rio Corumbataí (Tabela 1).

3.2.2 Coleta e tratamento de amostras

Amostras de água foram coletadas com auxílio de balde de aço inoxidável, armazenadas em frascos de polietileno (3 L), devidamente identificadas e mantidas em caixas de isopor, com gelo, para o transporte até o laboratório, onde foram mantidas congeladas a -20°C até o início da análise de resíduos. A descontaminação do equipamento de coleta foi efetuada antes de cada amostragem com álcool etílico p.a., seguido de enxágüe exaustivo com água destilada. Os frascos para armazenamento das amostras foram previamente lavados, mantidos em solução detergente sem fósforo 2% (v/v) por 24 h e, posteriormente, em solução de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 h, enxaguados exaustivamente com água destilada e com acetona p.a. para secagem rápida, sendo mantidos fechados para evitar contaminação. A temperatura da água, oxigênio dissolvido, pH e condutividade elétrica foram medidas simultaneamente à coleta das amostras de água.

Amostras de sedimento foram coletadas em diversos pontos no meio e/ou nas margens do rio, com auxílio de um coletor de aço inoxidável desenvolvido no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura/USP, colocadas em sacos plásticos duplos devidamente identificados e mantidos em caixas de isopor, com gelo, para o transporte até o laboratório, onde foram preservadas a -20°C até o início das análises.

Tabela 1 – Descrição dos postos de monitoramento

Posto de Monitoramento	Código do posto	Descrição	Localização geográfica e altitude
1	Coru01	Rio Corumbataí, a montante do município de Analândia	22° 07' 44,9" S; 47° 40' 4,8" O; 649 m
2	Coru02	Rio Corumbataí, a jusante do município de Corumbataí, próximo a uma área de extração de areia	22° 14' 30,3" S; 47° 36' 30,1" O; 574 m
3	Coru03	Rio Corumbataí, a montante do município de Rio Claro, junto ao ponto de captação de água do DAE	22° 19' 28,6" S; 47° 33' 30,4" O; 561 m
4	Coru04	Rio Corumbataí, a jusante do município de Rio Claro, antes do aporte das águas do Ribeirão Claro	22° 28' 45,4" S; 47° 35' 28,4" O; 541 m
5	RibCla	Ribeirão Claro, próximo a foz no rio Corumbataí	22° 28' 47,6" S; 47° 35' 11,1" O; 539 m
6	Coru05	Rio Corumbataí, município de Rio Claro, distrito de Assistência, após a confluência com o Ribeirão Claro e antes do aporte do rio Passa Cinco	22° 30' 54,1" S; 47° 37' 26,4" O; 508 m
7	PasCin	Rio Passa Cinco, próximo a foz no rio Corumbataí	22° 31' 5,6" S; 47° 39' 26,1" O; 497 m
8	Coru06	Rio Corumbataí, próximo a foz no rio Piracicaba	22° 41' 4,5" S; 47° 40' 37,2" O; 495 m

3.2.3 Análise de resíduos

As análises de resíduos de agrotóxicos foram realizadas no Laboratório de Resíduos de Pesticidas da Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, São Paulo. As moléculas monitoradas e as datas de coleta foram definidas a partir do levantamento temporal de uso de agrotóxicos no cultivo de cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, elaborado por Armas et al. (2005). A metodologia adotada para a análise multirresidual de 19 herbicidas e de glifosato isoladamente é descrita abaixo.

3.2.3.1 Análise de glifosato

3.2.3.1.1 Extração

As amostras de água (500 mL) foram transferidas para provetas, para ajuste de pH a 4,0 com HCl 0,2M e aferição de volume, sendo posteriormente transferidas para colunas contendo resina complexante Chelex®-100 na forma férrica e eluídas a 6 mL min⁻¹. As colunas foram lavadas com 100 mL de HCl 0,2M, descartando-se os volumes eluídos. Glifosato foi eluído com alíquotas de 3 mL de HCl 6,0M e 4 mL de HCl 6,0M, sendo descartadas. Coletou-se em proveta, o eluato de 5 porções de 5 mL de HCl 6,0M. Adicionou-se 10 mL de HCl concentrado, homogeneizou-se e aplicou-se o volume em uma coluna de troca aniônica AG1-X8, coletando-se os eluatos em balões de 125 mL. Os extratos foram concentrados à secura em evaporador rotatório, a 60°C no banho, submetidos a leve fluxo de N₂, dissolvidos em 2,0 mL de fase móvel (KH₂PO₄ 0,005M) e filtrados em membrana de 0,45 µm.

As amostras de sedimento (20 g) foram secas em estufa com circulação de ar a 25°C, peneiradas em malha de 2 mm, transferidas para tubos de centrifuga e acrescidas de 80 mL de uma solução 0,25M de NH₄OH e 0,1M de KH₂PO₄, seguidas de agitação por 90 minutos, centrifugação a 3000 rpm por 20 min e coleta do sobrenadante. Este procedimento foi repetido, os sobrenadantes combinados, acidificados a pH 2,0 com HCl 6M, centrifugados a 2500 rpm por 10 min, e o volume reduzido para menos de 5 mL em um evaporador rotatório com um banho ajustado para 60°C. O pH dos extratos foi ajustado para 1,8-2,0 com hidróxido de amônia concentrado e procedeu-se nova centrifugação a 4000 rpm por 10 min, seguido de ajuste de volume para 10 mL com HCl 0,01M. Uma alíquota de 5 mL foi transferida para um coluna

contendo resina de troca catiônica AG 50-W e uma lavagem com 9 porções de 5 mL de HCl 0,01M foi efetuada. Glifosato foi eluído usando 5 x 55 mL de HCl 0,01M, seguindo-se de secagem do eluato em evaporador rotatório até a secura, fluxo de N₂ para remoção do HCl, redissolução dos resíduos com fase móvel (KH₂PO₄ 0,005M) e filtração em membrana de 0,45 µm.

3.2.3.1.2 Análise cromatográfica

A análise dos resíduos foi efetuada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um aparelho Merck-Hitachi, através de derivatização pós-coluna com o reagente OPA-MERC e detecção por fluorescência. Foi utilizada uma coluna Aminex A-9, na forma potássica, de 300 mm de comprimento x 4,6 mm d.i. e uma pré-coluna de 150 mm de comprimento x 4,6 mm d.i. Para a reação de derivatização foram empregados dois tubos de aço em espiral, de 3,0 m de comprimento x 0,02" d.i. x 1/16" d.e. para condução da solução oxidante de hipoclorito de cálcio e da solução de o-ftalaldialdeído-mercaptoetanol (OPA-MERC). Foram adotadas as seguintes condições cromatográficas: temperatura das colunas: 50°C, temperatura da espiral de reação com oxidante: 38°C, fluxo da fase móvel: 0,7 mL min⁻¹, fluxo da solução oxidante: 0,2 mL min⁻¹, fluxo da solução OPA-MERC: 0,2 mL min⁻¹, volume injetado: 100 µL, detector: E_x 350nm; E_m 440nm.

3.2.3.2 Análise dos demais herbicidas

3.2.3.2.1 Extração

As amostras de água (500 mL) foram submetidas a extração em fase sólida em discos de extração BAKERBOND Speedisk™ contendo os sorventes sílica gel (10 µ irregular) modificada com octyl C₈, de 60 Å, para extração por fase reversa de herbicidas aniônicos, apolares e moderadamente polares e divinilbenzeno (DVB H₂O-phobic) (10 µ esférico), de 150 Å, para extração de herbicidas levemente polares a apolares, por meio de adsorção.

Para o condicionamento do disco de C₈ foram adicionados 10 mL de acetato de etila PR ao disco, seguido de secagem. Duas frações de 10 mL de metanol PR foram adicionadas, evitando a secagem pelo contato do disco com o ar, seguido da adição de

10 mL de água com pH 2,0 ajustado com HCl. O disco de DVB foi condicionado conforme o procedimento anterior, apenas substituindo o acetato de etila por diclorometano PR. Os discos foram sobrepostos na seqüência C₈ sobre DVB, a amostra de água foi aplicada após ajuste do pH para < 2,0 com HCl 1,0M e o disco foi seco mediante aplicação de vácuo por 5 minutos. Os discos foram separados e procedeu-se a eluição dos analitos do disco de C₈ com 2 alíquotas de 10 mL de acetato de etila PR e do disco de DVB com 2 alíquotas de 10 mL de diclorometano PR. Os eluatos foram recolhidos em tubos tipo Nessler e os solventes foram evaporados com fluxo de nitrogênio em banho de 35-38°C, até um volume aproximado de 2 mL. Troca de solvente foi realizada transferindo-se para outro frasco, 1 mL de eluatos oriundos dos discos de C₈ e DVB e ressuspensando-os com 2 mL de fase móvel acetonitrila (40)/água (60) para análise por HPLC/UV-vis. Uma alíquota de 1 mL do eluato do disco de C₈ foi transferida e redissolvida com 2 mL de tolueno para injeção em sistema CG/NPD.

Uma alíquota de 20 g do sedimento foi agitada mecanicamente com 100 mL de metanol PR por 2 horas. O extrato foi filtrado e evaporado até o volume de 2 mL, realizando-se troca de solvente com acetato de etila : ciclo-hexano (1:1), seguido por ressuspensão do volume até 5 mL em tubo graduado. Um volume de 3 mL do extrato foi eluído em sistema de cromatografia de permeação em gel com uma mistura de acetato de etila : ciclo-hexano (1:1) a um fluxo de 5 mL min⁻¹. A fração inicial de 100 mL foi descartada e recolhida a fração de 80 mL, que foi evaporada até volume de 3 mL. O extrato da amostra purificado foi analisado por CG/NPD, não sendo possível analisar os herbicidas por HPLC/UV-vis.

3.2.3.2.2 Análise cromatográfica

Os herbicidas trifluralina, atrazina, simazina, clomazona, acetocloro, ametrina, isoxaflutol e pendimetalina foram analisados em um cromatógrafo a gás HP-6890 equipado com detector termo-iônico específico a nitrogênio e fósforo (CG/NPD), utilizando-se uma coluna capilar DB-5 de 30 m de comprimento x 0,25 mm d.i. x 1,0 µm de espessura de fase estacionária e gás hélio a um fluxo constante de 2,0 mL min⁻¹. Foi utilizado o modo splitless com o injetor mantido a 250°C, volume injetado de 1 µL,

detector a 325°C e programação do forno de 90°C por 1 minuto com rampa de 10°C min⁻¹ até atingir 240°C, seguindo a 20°C min⁻¹ até 300°C.

Os herbicidas diurom, tebutiurom, trifloxissulfurom-sódico, halossulfurom, picloram, imazapir, imazapique, 2,4-D, hexazinona, metribuzim e sulfentrazone foram analisados em cromatógrafo líquido Shimadzu, com detector ultravioleta-visível operando a 254 nm e 230 nm, a 80°C (HPLC/UV-vis). Foi utilizada uma coluna de fase reversa C₁₈ de 25 cm de comprimento x 4,6 mm d.i. x 5,0 µm de tamanho de partícula, mantida a 38°C e volume injetado de 100 µL. A fase móvel selecionada foi ácido acético 0,15% : acetonitrila (60:40) nos primeiros 5 minutos com gradiente até 20 minutos atingindo a proporção 20:80 (ácido acético 0,15% : acetonitrila) a um fluxo de 0,6 mL min⁻¹.

3.2.3.3 Recuperações e desempenho dos métodos

Um teste de recuperação foi efetuado com 100 mL de água de torneira, fortificada com uma solução de glifosato e AMPA, atingindo-se uma concentração final de 10 µg L⁻¹ e com 20 g de sedimento isento do herbicida, a atingir 0,5 mg kg⁻¹ de ambos os analitos. Para os demais herbicidas, a avaliação da eficiência foi efetuada pela fortificação de 500 mL de água torneira a 1 µg L⁻¹ com uma solução mista de padrões e de 20 g de sedimento a 1,0 mg kg⁻¹. Foi considerado como faixa de aceitabilidade para os resultados quantitativos, valores de recuperação compreendidos entre 70 e 120%.

Para determinação do limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) foram utilizadas soluções mistas de padrões dos herbicidas, no intervalo de concentrações de 0,01 a 0,1 µg mL⁻¹ para o sistema CG/NPD e no intervalo de 0,002 a 0,08 µg mL⁻¹ para HPLC/UV-vis. As soluções foram preparadas pela técnica de diluições sucessivas a partir de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ dos herbicidas individuais em metanol ou água (HPLC/UV-vis) e tolueno (CG/NPD). O LOD foi estabelecido com base nos parâmetros da curva analítica obtidos por regressão linear dos resultados de cinco injeções de cada concentração a partir da eq. (1).

$$LOD = 3,3 \times \frac{\sigma}{S} \quad (1)$$

onde σ é a estimativa do desvio padrão da resposta obtido pela regressão linear e S é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica.

O LOQ foi determinado pela eq. (2).

$$LOQ = 10 \times \frac{\sigma}{S} \quad (2)$$

3.3 Resultados e discussão

A metodologia para análise de glifosato permitiu atingir LOD de $0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$ e LOQ de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para 500 mL de água e de $0,05 \text{mg kg}^{-1}$ para 20 g de sedimento. Para os herbicidas do grupo das triazinas e das dinitroanilinas, o LOD foi de $0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$, sendo observados LODs maiores para isoxaflutol ($0,04 \mu\text{g mL}^{-1}$) e clomazona ($0,02 \mu\text{g mL}^{-1}$). Desse modo, foi estabelecido que o limite de quantificação para os herbicidas analisados por CG/NPD seria de $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ para 500 mL de água e de $0,01 \text{mg kg}^{-1}$ para 20 g de sedimento. Os limites de detecção para os herbicidas analisados no sistema HPLC/UV-vis variaram entre $0,003 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $0,02 \mu\text{g mL}^{-1}$, sendo estabelecido um LOQ de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para 500 mL de água.

No entanto, a avaliação da eficiência da metodologia de análise multirresidual demonstrou a inviabilidade de monitorar todos os 19 herbicidas pré-estabelecidos, em função da variabilidade ou ausência de resposta nos testes de recuperação, sendo removidos sete herbicidas analisados pelo sistema HPLC/UV-vis, a saber: halossulfurom, picloram, 2,4-D, metribuzim, trifloxissulfurom sódico, imazapir e imazapique. Observou-se baixa recuperação para ametrina analisada em amostras de água coletadas em fevereiro/2005, podendo ter sido eventualmente perdida durante a evaporação dos extratos devido a sua volatilidade. As demais moléculas apresentaram valores de recuperação dentro da faixa de aceitabilidade. Os cromatogramas típicos de água de torneira fortificada com padrões analíticos podem ser visualizados na Figura 2.

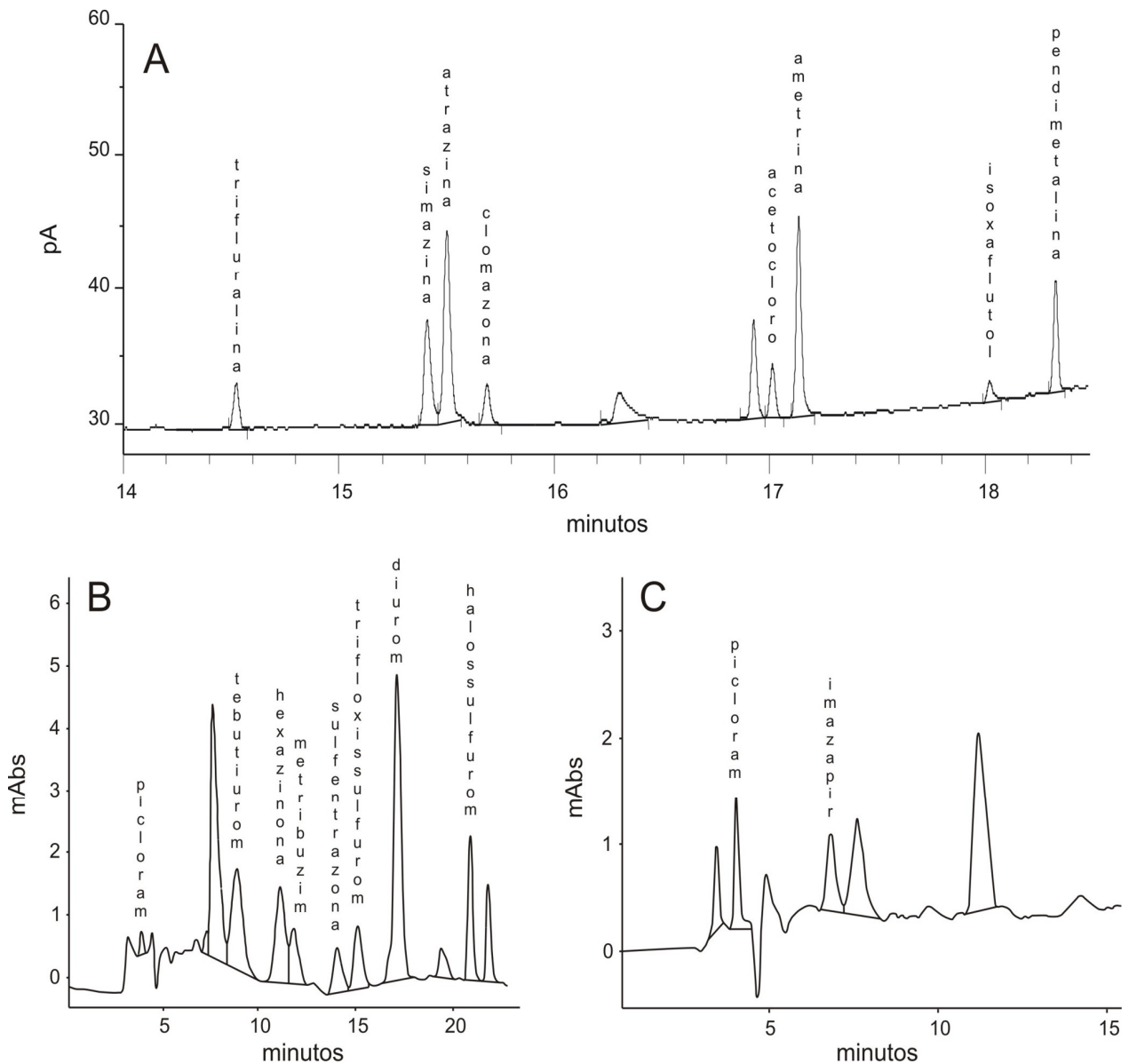


Figura 2 – Cromatogramas de uma amostra de água de torneira fortificada com padrões analíticos ao nível de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. A) extraída em disco de C_8 e analisada por CG/NPD; B) extraída em disco de C_8 e analisada por HPLC/UV-vis; C) extraída em disco de DVB e analisada por HPLC/UV-vis

A presença de resíduos em amostras de água dá-se basicamente em uma fração dissolvida e/ou adsorvida aos colóides em suspensão, sendo a tendência de particionamento um aspecto determinado pelas propriedades físico-químicas das moléculas em estudo, bem como dos colóides e do solvente. A metodologia analítica empregada não permite a separação destas frações, sendo os resultados referentes ao

resíduo total em ambas as frações.

É obviamente interessante conhecer a fração que contém maior parte da molécula, uma vez que a forma dissolvida apresenta maior biodisponibilidade, vindo a atingir organismos não-alvos e não sendo eficientemente removida pelos processos convencionais de tratamento de água. Porém, o baixo conteúdo de sólidos em suspensão nos postos de monitoramento torna este tipo de abordagem extremamente dispendiosa devido ao volume de amostra necessário para uma varredura completa de vários compostos, sendo relevante em estudos posteriores, caso haja constatação de valores totais muito elevados. Em uma tentativa de avaliação deste particionamento, foram coletados aproximadamente 200 L de água no período chuvoso e obtidos 12 g de sólidos por centrifugação, sendo estimada a necessidade de um volume superior a 1.000 L de água para obtenção de massa de sólidos necessária para o procedimento analítico.

Para muitas moléculas amplamente empregadas em cana-de-açúcar na sub-bacia do rio Corumbataí, não foram encontrados resíduos totais em amostras de água e sedimento. Foram detectados quali-quantitativamente resíduos de herbicidas dos grupos químicos das triazinas (ametrina, atrazina e simazina), das triazinonas (hexazinona), das isoxazolidinonas (clomazona) e da glicina substituída (glifosato) em amostras de água, no período de monitoramento (Figuras 3 a 8; Apêndice A). Apenas ametrina, em nível quantificável em um único local, e glifosato, abaixo do limite de quantificação, em várias épocas e locais, foram detectados em amostras de sedimento (Figuras 9 e 10; Apêndice B). Este comportamento está associado a sua composição, que é basicamente arenosa (ao redor de 98%), com o conteúdo de carbono variando de 0,015 a 0,88% e apresentando frações argilosas e siltosas (< 63 μm) muito baixas (2%), as quais tendem a manter-se em suspensão (ANTUNES², em fase de elaboração). Todas estas moléculas são enquadradas em classes toxicológicas III (medianamente

² ANTUNES, P.M. **Espécies químicas inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Sn) no sedimento e nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí, SP.** Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

tóxico) e IV (pouco tóxico) (BRASIL, 2004a).

A ocorrência de número maior de moléculas (atrazina, ametrina, simazina, glifosato e clomazona) e em níveis mais elevados foi observada em amostras de água coletadas no mês de novembro, coincidindo com o período inicial de chuvas, mas não necessariamente com o período de maior aplicação.

Os meses de fevereiro e março, que compreendem parte do período de plantio de cana-planta-de-ano e meio, não apresentaram níveis quantitativos de resíduos de herbicidas em amostras de água, sendo observada apenas a presença de glifosato em níveis inferiores ao limite de quantificação. Amostras não foram coletadas nos postos Coru04 e PasCin em fevereiro/2005 devido a impossibilidade de acesso, em decorrência de chuvas intensas antecedendo o momento de amostragem.

No mês de agosto, caracterizado como o período de seca, apenas o herbicida hexazinona foi detectado em níveis quantitativos, uma vez que este é o período recomendado para o uso de algumas formulações a base desta molécula, devido a problemas de toxicidade para cana-de-açúcar quando aplicado em períodos chuvosos, principalmente em solos arenosos, conforme apontado por Procópio et al. (2003). Glifosato não foi analisado neste período por indicação do levantamento de Armas et al. (2005), que apontou tendência sazonal de consumo deste herbicida limitado ao período compreendido entre os meses de setembro e junho, com maior intensidade de dezembro a janeiro.

Apesar do predomínio de cana-de-açúcar na bacia em estudo, algumas destas moléculas detectadas, como glifosato e as triazinas, são também empregadas na citricultura, que ocupa 2,8% da área da bacia, principalmente na região norte. Estudos já apontaram a contribuição não-agrícola, principalmente por estações de tratamento de esgoto, com muitos agrotóxicos para as águas superficiais, como atrazina (GERECKE et al., 2002; LETERME et al., 2005), glifosato (KOLPIN et al., 2006), diurom e mecoprop (GERECKE et al., 2002). Há também a necessidade de apontar a existência de indústrias de agrotóxicos situadas próximo ao rio Corumbataí no município de Rio Claro.

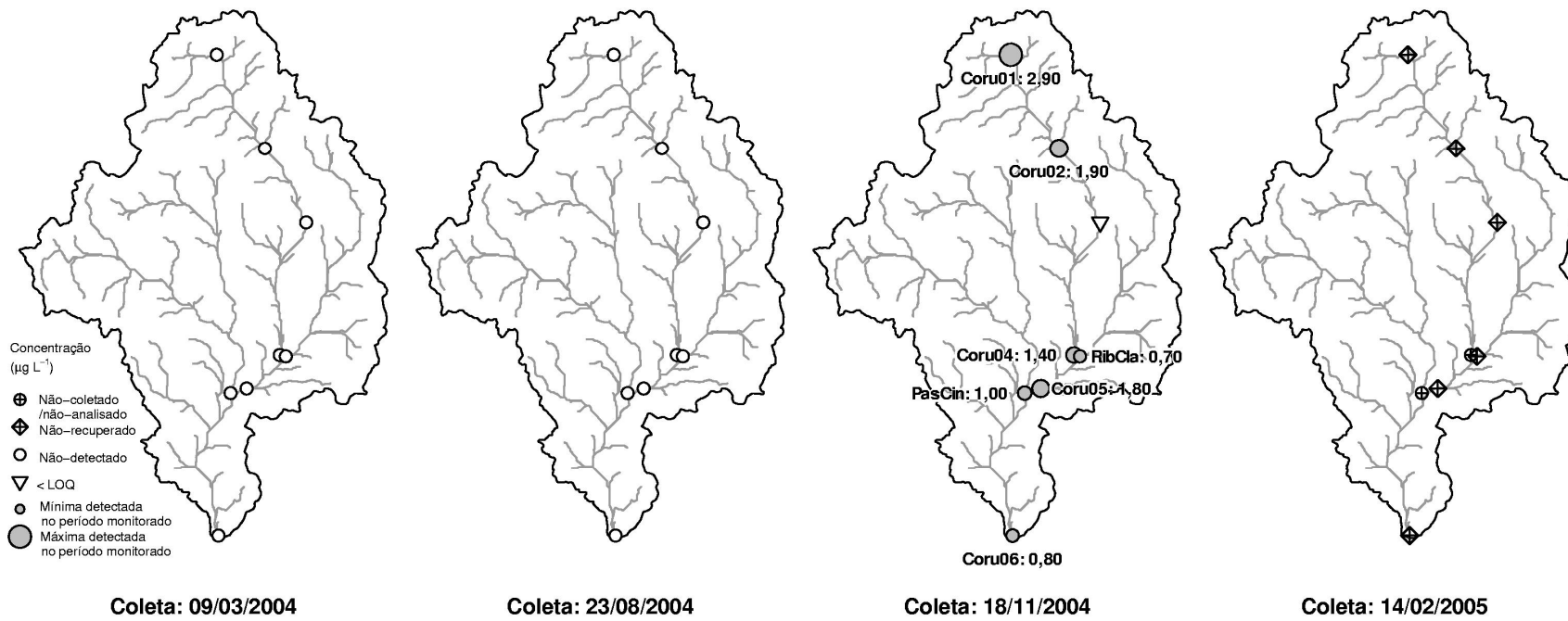


Figura 3 – Distribuição espaço-temporal da ocorrência de resíduos de ametryn em amostras de água do rio Corumbataí e afluentes

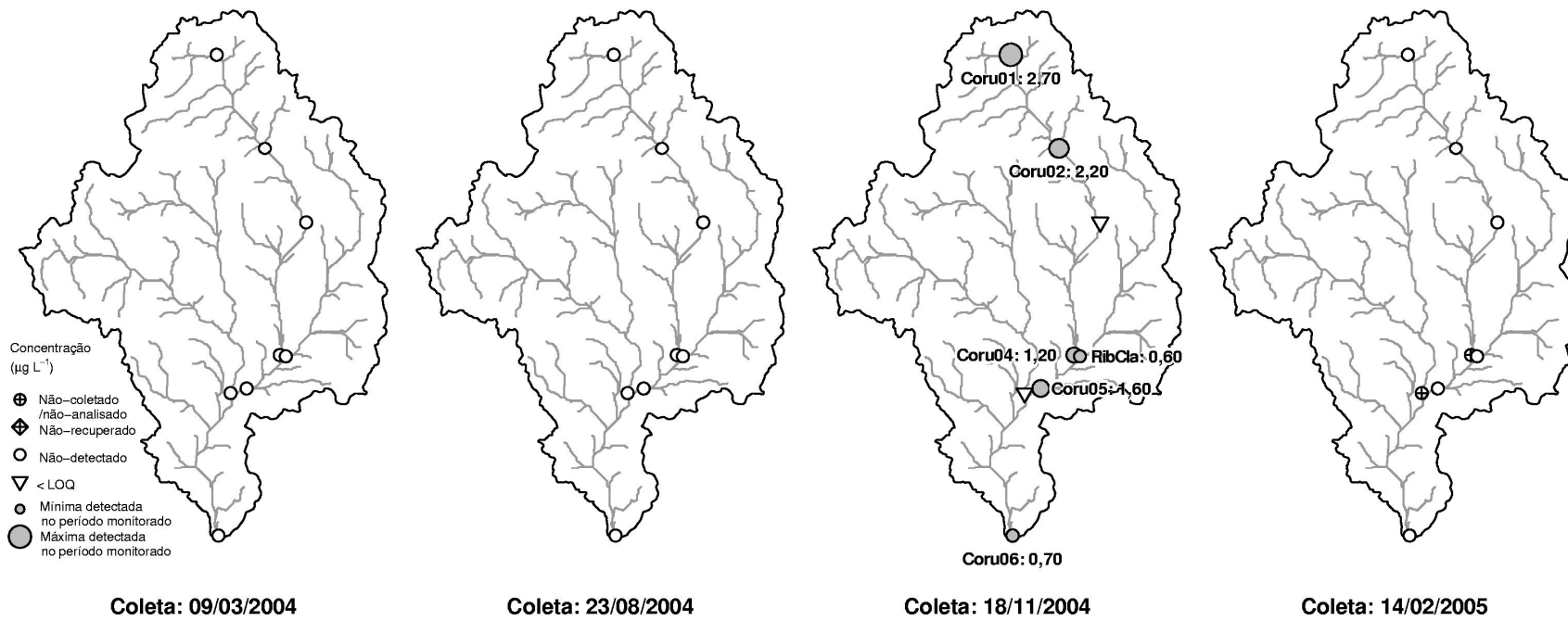


Figura 4 – Distribuição espaço-temporal da ocorrência de resíduos de atrazina em amostras de água do rio Corumbataí e afluentes

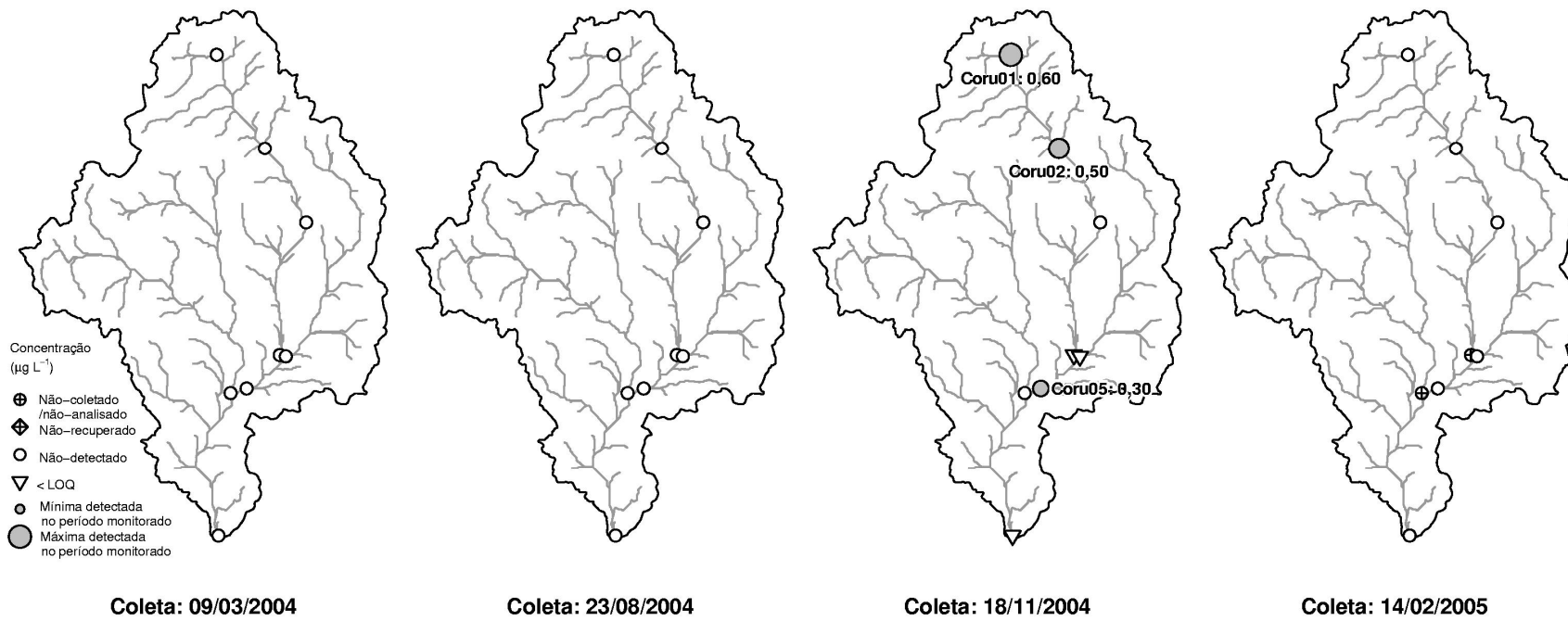


Figura 5 – Distribuição espaço-temporal da ocorrência de resíduos de simazina em amostras de água do rio Corumbataí e afluentes

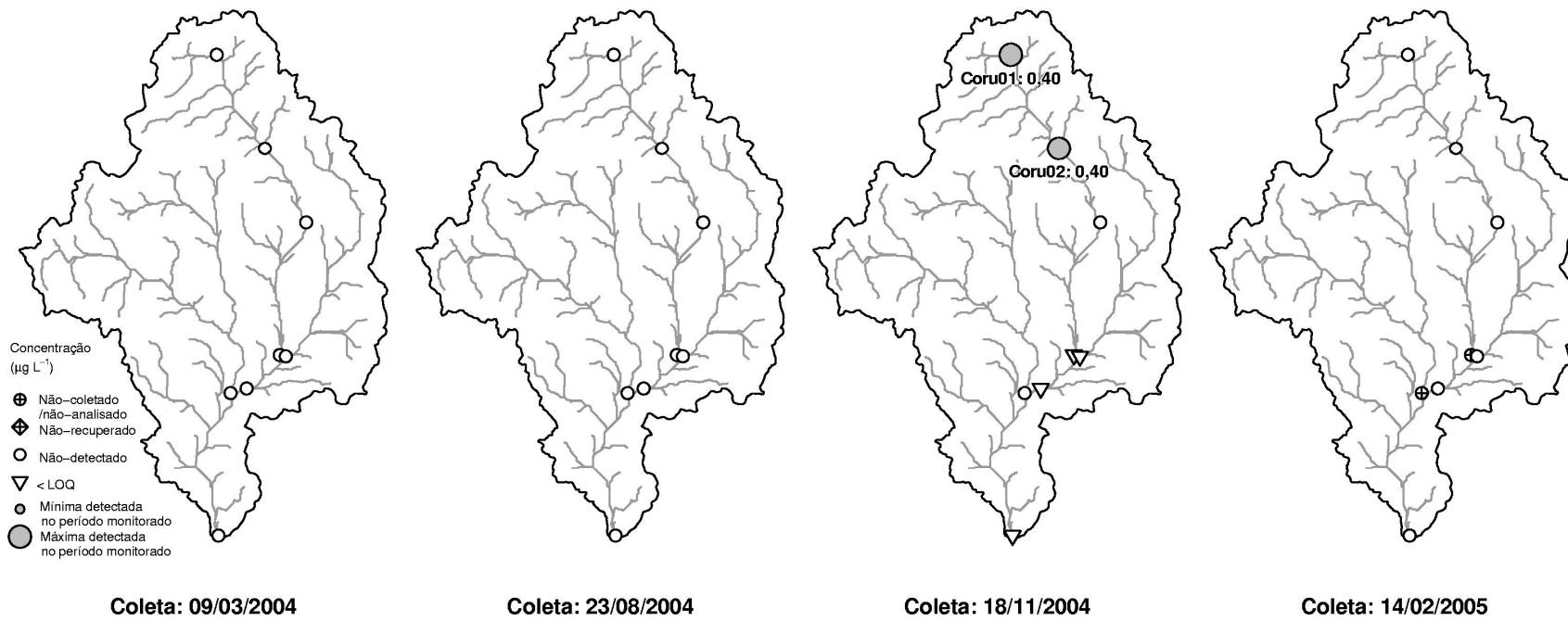


Figura 6 – Distribuição espaço-temporal da ocorrência de resíduos de clomazona em amostras de água do rio Corumbataí e afluentes

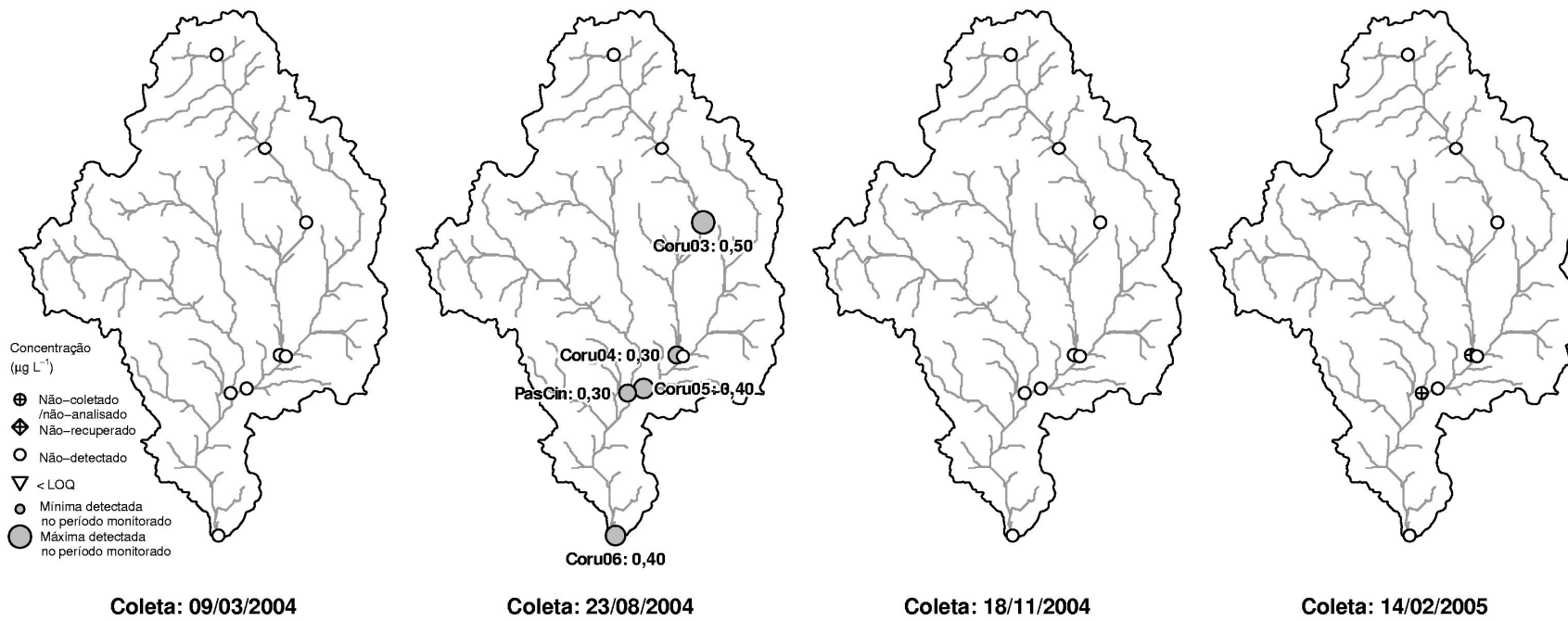


Figura 7 – Distribuição espaço-temporal da ocorrência de resíduos de hexazinona em amostras de água do rio Corumbataí e afluentes

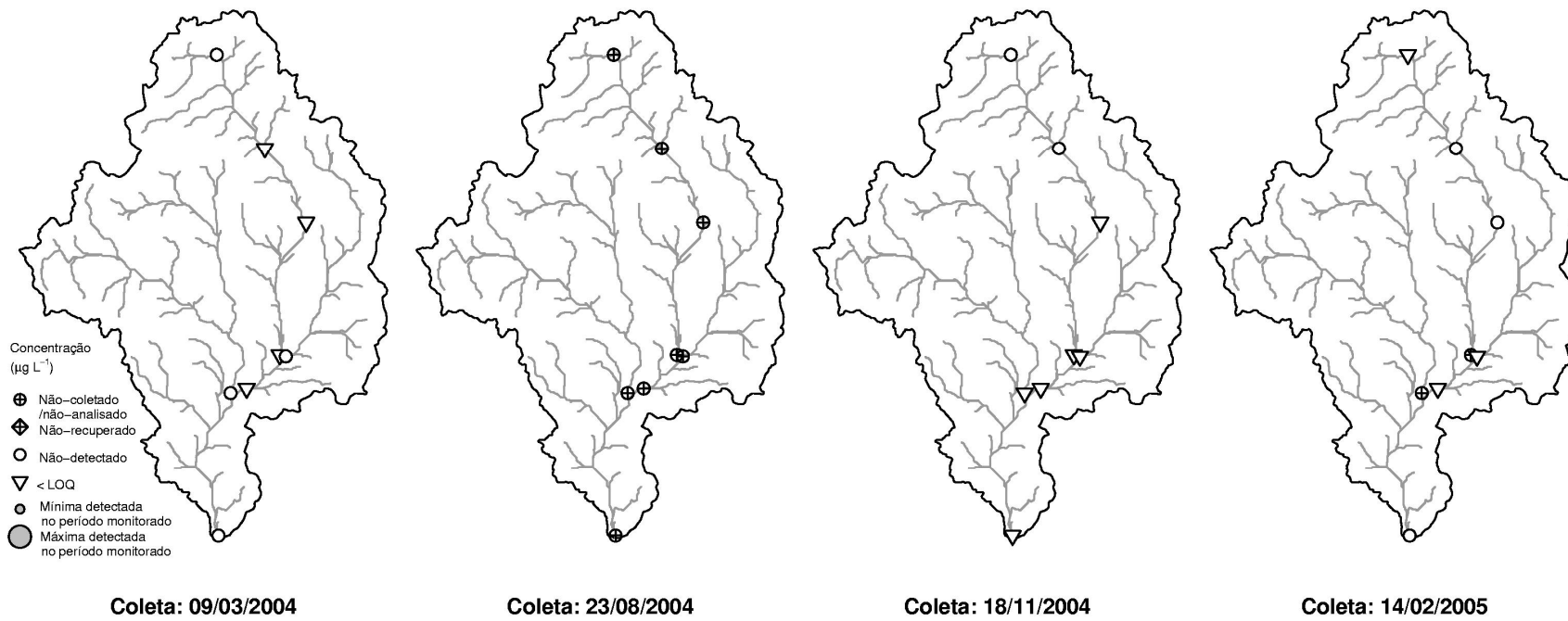


Figura 8 – Distribuição espaço-temporal da ocorrência de resíduos de glifosato em amostras de água do rio Corumbataí e afluentes

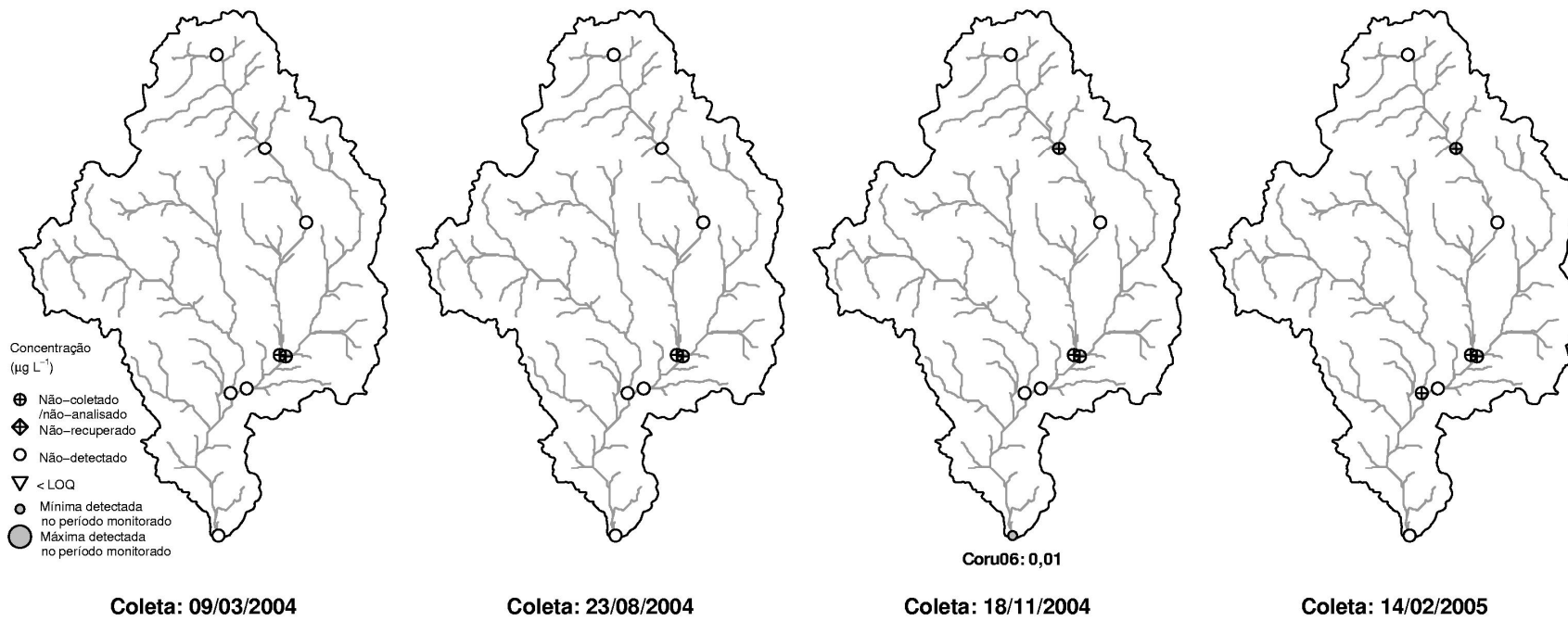


Figura 9 – Distribuição espaço-temporal da ocorrência de resíduos de ametryn em amostras de sedimento do rio Corumbataí e afluentes

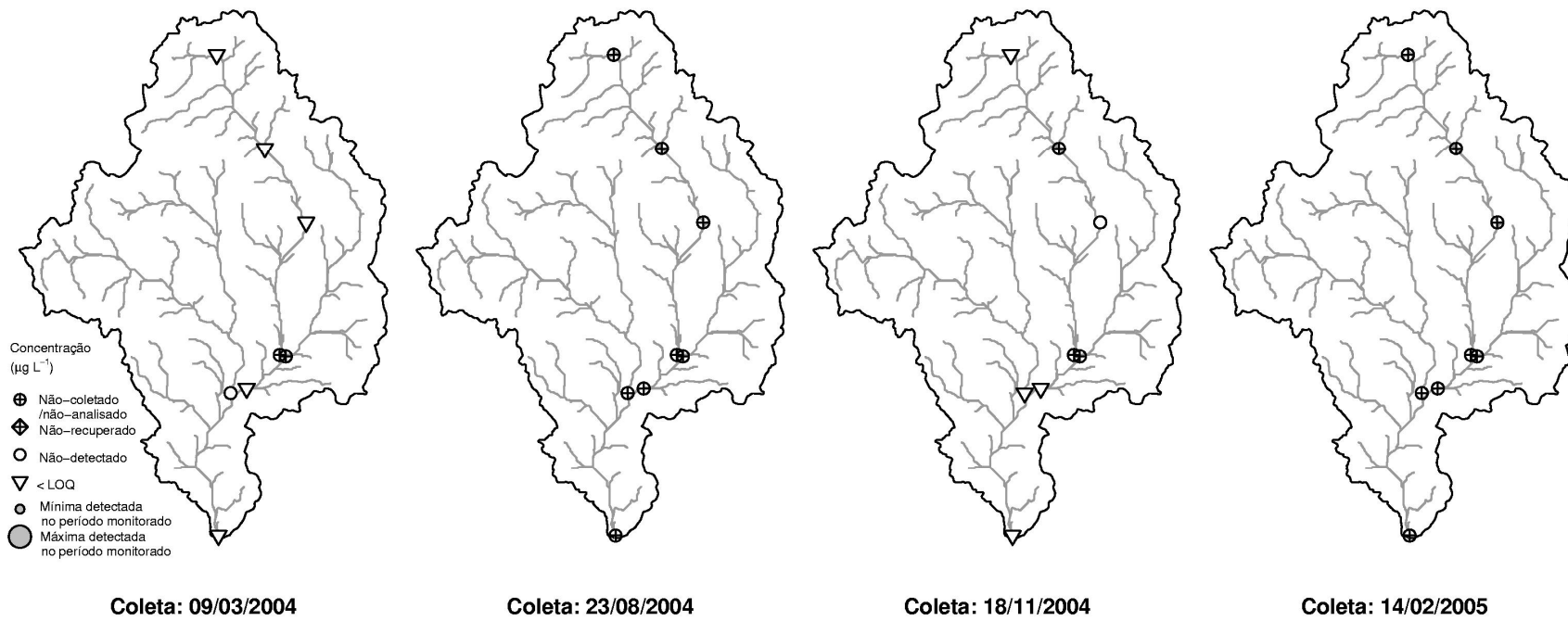


Figura 10 – Distribuição espaço-temporal da ocorrência de resíduos de glifosato em amostras de sedimento do rio Corumbataí e afluentes

As triazinas foram os herbicidas presentes em níveis mais elevados (ametrina > atrazina >> simazina), o que era previsível em virtude de sua mobilidade, persistência, solubilidade em água e adsorção relativamente fraca ao solo, que favorecem o seu transporte via *runoff*, lixiviação e deposição atmosférica (GFRERER et al, 2002), além do seu amplo uso, como já apontado pelos índices de particionamento descritos por Armas et al. (2005). Foram observados níveis quantificáveis de ametrina, atrazina e simazina variando entre 0,7-2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,6-2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,3-0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Dentre estas triazinas, a ametrina é a que apresenta maior solubilidade em água e menor tendência de ser adsorvida ao solo, em oposição à simazina, que apresenta menor mobilidade. As triazinas ainda são, no mundo todo, os herbicidas mais presentes nas águas superficiais e subterrâneas, vindo a representar 80,7% dos contaminantes encontrados em mais de 100 mil amostras de água superficial e subterrânea analisadas na Alemanha Ocidental, sendo a atrazina a responsável por 59,7% dos casos (BEITZ et al., 1994).

Um aspecto importante a ser aqui considerado é a ausência do herbicida acetocloro em qualquer amostra analisada, cuja proposta de substituinte para ametrina e atrazina torna-se uma alternativa viável, quando se considera as perdas para corpos hídricos, devido à baixa tendência de mobilidade apontada tanto pelo índice de particionamento “Groundwater Ubiquity Score” – GUS quanto pelo “Leaching Index” – LEACH, calculados para este herbicida por Armas et al. (2005).

A presença de clomazona é um pouco inesperada frente a sua baixa mobilidade e uso. No entanto, se avaliarmos o seu padrão espacial de ocorrência (Figura 6), podemos observar que os níveis quantificáveis (0,4 $\mu\text{g L}^{-1}$) foram detectados exclusivamente na região norte da bacia, onde apesar da menor exploração da área com cana-de-açúcar, vislumbram-se as áreas de ocorrência de Neossolos Quartzarênicos (INSTITUTO, 2001) e os maiores problemas de erosão (IRRIGART, 2005), que podem contribuir com material particulado ao corpo d’água, os quais podem conter o herbicida. Sua presença foi também verificada em outros locais da bacia, porém em níveis inferiores ao limite de quantificação.

O herbicida glifosato, apesar de ocupar lugar de destaque no mercado de herbicidas, não foi detectado em níveis quantificáveis, ocorrendo sempre em

concentrações inferiores ao LOQ de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e bem aquém do padrão de potabilidade de $500,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Porém, foi a molécula mais freqüentemente detectada, o que torna o índice de LEACH mais confiável que o GUS, os quais apontaram tendências extremamente distintas para este herbicida, conforme Armas et al. (2005). Apesar da forte tendência desta molécula ligar-se as partículas de solo e apresentar uma taxa de degradação elevada, sua enorme solubilidade, considerada apenas no cálculo do LEACH, o torna passível de atingir as fontes de água, embora em níveis reduzidos que podem estar associados a sua rápida hidrólise em meio aquoso.

Comportamento semelhante foi observado com hexazinona, que apesar de não ser apontada como uma das mais móveis pelo índice GUS, ficando no limite das classes potencialmente móvel e móvel, apresenta um índice LEACH muito elevado, que apontou a tendência do seu transporte, confirmada pela sua presença nas amostras de água, variando de $0,3$ a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$.

Como se pode observar, a adequada caracterização temporal do uso de agrotóxicos é uma etapa imprescindível para definir as épocas de amostragem e moléculas a serem analisadas, de modo a atingir otimização econômica e técnica do monitoramento, uma vez que levantamentos preliminares não foram eficazes na determinação de resíduos de agrotóxicos nas águas da mesma área de estudo. Este aspecto deveria ser considerado pelas autarquias que detêm a concessão para captação, tratamento e distribuição de água, quando visam avaliar o padrão de potabilidade, atendendo a exigência de monitoramento semestral de agrotóxicos, segundo a Portaria 518/04 do MS.

De acordo com esta Portaria, que contém valores referência apenas para glifosato, atrazina e simazina, aqui detectados, somente atrazina foi encontrada em níveis superiores ao padrão ($2,0 \mu\text{g L}^{-1}$) em dois postos de monitoramento no início do período de chuvas. Uma vez que o mesmo padrão é definido para a outra triazina (simazina), uma extrapolação para ametrina, sem qualquer critério toxicológico, faz com que sua presença em um posto também esteja comprometendo a potabilidade. A legislação brasileira apenas define padrões individuais para agrotóxicos, determinados a partir da abordagem toxicológica para definição de diretrizes de qualidade de água potável da Organização Mundial de Saúde. Desta forma, é permitida a ocorrência de 22

moléculas em uma mesma amostra de água desde que seus níveis individuais não sejam atingidos. Isto propiciaria a presença de uma carga de até 1 mg L^{-1} de agrotóxicos nas águas distribuídas à população brasileira, além de levar em conta um pequeno número de moléculas, frente à realidade brasileira.

Segundo o padrão de potabilidade adotado pela Comunidade Européia, valores mais restritivos que a referida Portaria são empregados, de modo a não ultrapassar $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ por agrotóxico e $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para a soma de todos os agrotóxicos. Deste modo, com exceção do posto Coru03, todos os demais apresentaram níveis totais de agrotóxicos de 2 ($1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) a 13 ($6,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) vezes acima do padrão europeu de potabilidade. Porém, grandes críticas existem em torno destes limites, uma vez que nenhum critério toxicológico foi adotado no seu estabelecimento, sendo definidos próximo ao limite de detecção para garantir a ocorrência de água limpa na Europa, seguindo o princípio da precaução.

Não podemos generalizar que haverá ocorrência destes níveis anualmente nesta área e nem mesmo que estes sejam os níveis mais elevados a serem observados. O período de amostragem deste estudo coincidiu com anos atípicos em termos de pluviosidade, quando foram registrados valores abaixo da média nos meses de coleta de agosto de 2004 e fevereiro de 2005, precedidos de chuva intensa nos meses que os antecediam, que poderiam ter corroborado para estas ocorrências, devido à mobilização das moléculas em áreas de cultivo (Figura 11). Apesar da otimização do processo de coleta, o número de amostragens ainda é pequeno para que qualquer inferência sobre o comportamento médio destas moléculas seja realizada.

Os processos convencionais de tratamento de água não são suficientes para remover eficientemente resíduos de agrotóxicos, de forma a atingir o padrão de potabilidade europeu e evitar os riscos a saúde humana, sendo necessária a adoção de técnicas mais eficientes, como adsorção em carvão ativado granulado após filtração em areia, osmose reversa ou nanofiltração, o que reverte em acréscimo no custo de tratamento (GUYOT, 1994). Os níveis detectados nas amostras de água seriam certamente reduzidos pelos procedimentos adotados pelo Serviço Municipal de Água e Esgoto de Piracicaba (SEMAE), devido a inclusão de carvão ativado para garantir o padrão da Portaria brasileira. Krýsová et al. (2005) apontam uma redução eficiente dos

níveis de atrazina em água bruta de rio ($3-4 \text{ mg L}^{-1}$) para $0,5-0,2 \text{ mg L}^{-1}$ pela filtração em carvão ativado, após as etapas de coagulação e filtração, as quais não alteraram as concentrações originais. Uma redução mais eficiente foi obtida pela substituição do carvão ativado por um processo de degradação fotocatalítica com TiO_2 , atingindo níveis de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Pesquisas com fibra de carbono ativado têm demonstrado eficiência ainda maior de purificação da água, conforme demonstrado por Martín-Gullón e Font (2001).

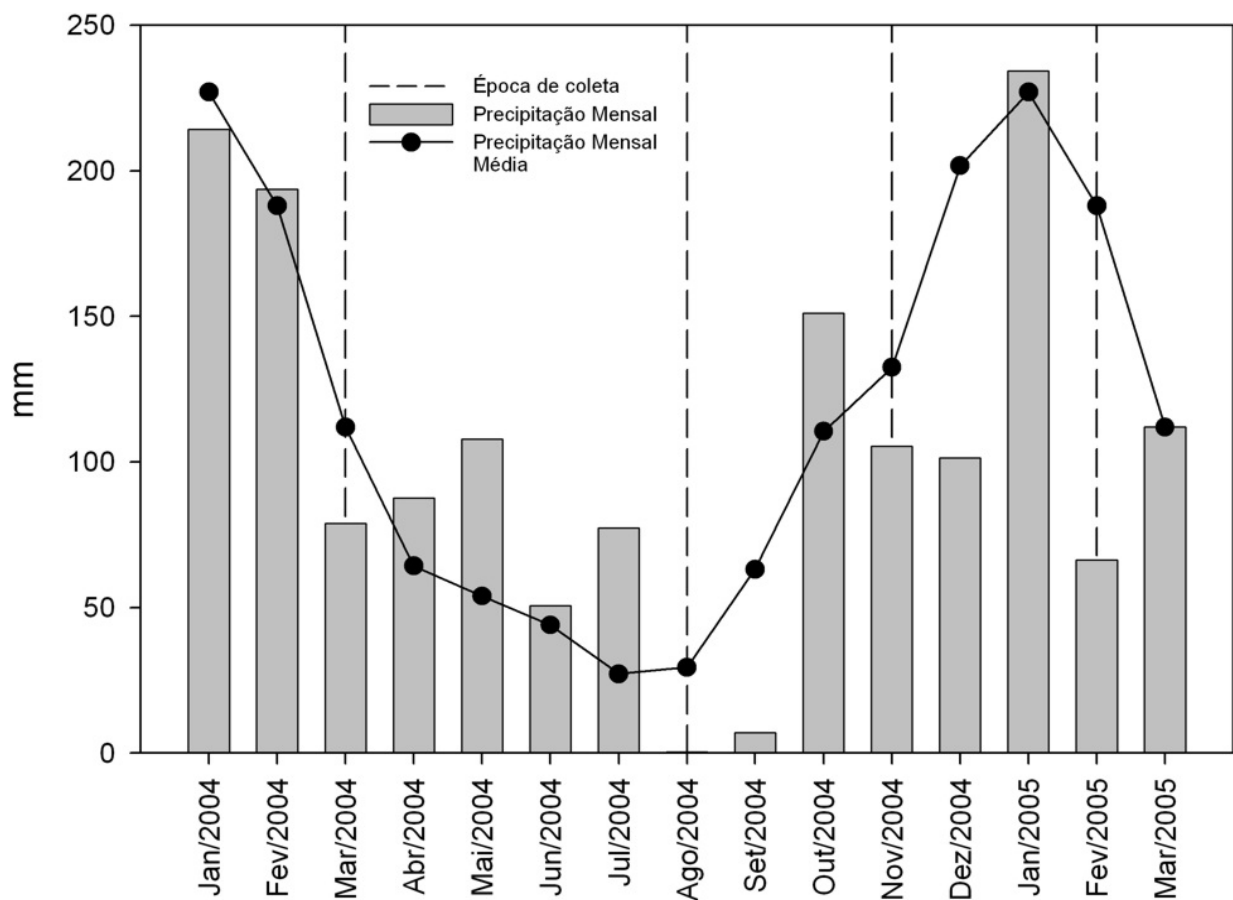


Figura 11 – Precipitação mensal e precipitação mensal média para o período de monitoramento, segundo a Estação Meteorológica da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba-SP

No entanto, no que se refere à proteção da vida aquática, pouca informação está disponível para dar suporte a tomada de decisão através de valores padrões de qualidade. É notório que para alguns agrotóxicos, peixes e moluscos são mais sensíveis do que mamíferos e pássaros, devido a diferenças de sensibilidade do receptor ou órgão alvo ou a fatores toxicocinéticos como absorção mais rápida e destoxificação mais lenta, resultando em concentrações mais elevadas (JAMES, 1994). Para os herbicidas detectados não se observa qualquer padrão para garantir proteção da vida aquática em órgãos internacionais como EPA e Environment Canada, que apresentam diretrizes para avaliação do risco ecológico, ainda não implementado no Brasil pela escassez de informações ecotoxicológicas para os organismos dos ecossistemas brasileiros. A legislação brasileira, através da Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005) que define os padrões de qualidade de águas superficiais destinadas ao consumo humano e à proteção a vida aquática define níveis máximos apenas para os herbicidas atrazina, simazina e glifosato, detectados nas águas do rio Corumbataí. Apenas atrazina apresentou valores superiores ao padrão definido nesta Resolução, igual ao da Portaria 518/04 do MS, valendo-se das ressalvas discutidas anteriormente para ametrina.

Dentre as moléculas detectadas, as triazinas apresentam toxicidade a humanos variando de atóxicas (simazina) a moderadamente tóxicas (atrazina), de acordo com os dados toxicológicos internacionais (EXTOXNET, 2006). Porém, atrazina é conhecida por apresentar reduzida toxicidade para peixes e outros organismos aquáticos, com baixo nível de bioacumulação, e simazina é considerada levemente a praticamente atóxica para espécies aquáticas. Já a ametrina é caracterizada como moderadamente tóxica para peixes, altamente tóxica para crustáceos e moderadamente a altamente tóxica para moluscos. O herbicida glifosato, considerado atóxico para humanos e peixes, apresenta uma leve toxicidade para invertebrados aquáticos. Hexazinona é levemente tóxica para humanos por ingestão oral, peixes e outros organismos aquáticos. Clomazona apresenta leve toxicidade a humanos, vindo a afetar o fígado, toxicidade moderada para peixes e outros organismos aquáticos, com pequeno potencial de acúmulo (EXTOXNET, 2006).

Para os pontos Coru01 e Coru02, cujas amostras foram submetidas também a testes ecotoxicológicos com diversos bioindicadores, como parte de outro projeto conduzido em concomitância ao monitoramento de resíduos de herbicidas, nenhum efeito adverso foi apontado pelos indicadores empregados, apesar dos níveis de herbicidas encontrados, segundo Santos³ (em fase de elaboração).

De modo geral, pode-se observar nas Figuras 3 a 8, que os maiores níveis de herbicidas em água são encontrados no rio Corumbataí, principalmente na região de Analândia, onde se vislumbra expansão e diversificação da atividade agrícola, com forte risco de erosão e comprometimento do lençol freático, uma vez que é área de afloramento e recarga do aquífero Guarani (IRRIGART, 2005). De acordo com o Relatório Síntese da situação dos recursos hídricos das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (IRRIGART, 2005), apenas os municípios de Piracicaba e Rio Claro captam água do rio Corumbataí para o abastecimento público, a montante do posto Coru06 e no posto Coru03, respectivamente, estando menos sujeitos à presença de resíduos de herbicidas que as demais localidades.

Dentre os afluentes avaliados, o rio Passa Cinco, considerado um dos mais limpos pelos parâmetros convencionais de qualidade, é o que apresenta, quando detectado, os menores níveis de agrotóxicos, com exceção de ametrina, verificada em níveis levemente superiores ao Ribeirão Claro, e hexazinona, não detectada neste último.

A persistência e particionamento destas moléculas no meio aquático são amplamente dependentes da temperatura, do pH, do potencial redox e da quantidade de colóides e de íons (condutividade elétrica) no meio aquoso. Estes parâmetros também refletem as condições que os organismos aquáticos estão expostos e são determinantes para sua atividade fisiológica e comportamental. A Tabela 2 apresenta os resultados dos parâmetros monitorados *in situ* no momento das coletas. A faixa de pH observada (6,6-7,4) é considerada normal, em concordância com o padrão de qualidade

³ SANTOS, M.A.P.F. **Monitoramento da qualidade da água e sedimento da sub-bacia do rio Corumbataí através de testes ecotoxicológicos**. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

da Resolução CONAMA 357/05, não sendo evidenciado um padrão espacial de ocorrência. As temperaturas observadas (17,6-26,1°C) não refletem qualquer atividade antrópica ocorrendo nas águas, verificando-se apenas uma elevação de seus níveis à medida que se encaminha para a foz em função da elevação da temperatura do ar ao longo da coleta.

Uma variação maior foi observada para a presença de íons dissolvidos (condutividade elétrica entre 18,8 e 330,0 $\mu\text{S cm}^{-1}$), havendo uma elevação normal dos níveis no rio Corumbataí a partir das áreas de nascente até sua foz. No entanto, valores mais elevados são observados após a confluência do rio Corumbataí com o Ribeirão Claro (Coru05), seguido de uma redução ou manutenção destes níveis até a foz no rio Piracicaba. Dentre os afluentes, o rio Passa Cinco apresenta os menores valores, uma vez que sua bacia de captação envolve principalmente áreas agrícolas.

Um aspecto mais preocupante refere-se aos níveis de oxigênio dissolvido detectados na faixa de 2,53-9,5 mg L^{-1} , alguns inferiores aos limites estipulados pela Resolução CONAMA 357/05 para classificação dos corpos d'água, refletindo a dificuldade de manter a vida aquática e de autodepuração deste sistema, além da oxidação de contaminantes passíveis de serem degradados por vias oxidativas. Os piores níveis foram observados no período de seca e no começo das chuvas. Segundo esta Resolução, os valores observados nos postos Coru04 (3,11 mg L^{-1}) e Coru05 (3,96 mg L^{-1}), ambos a jusante do município de Rio Claro, levariam a incluí-los na Classe 4 (mínimo de 2,0 mg L^{-1}), com águas destinadas exclusivamente para navegação e harmonia paisagística, no período de seca. No início das chuvas, o posto Coru04 ainda receberia o mesmo enquadramento e os postos Coru05, Coru06 e PasCin seriam incluídos na Classe 3 (mínimo de 4,0 mg L^{-1}), sem garantia de proteção à comunidade aquática, servindo ao consumo humano mediante tratamento convencional ou avançado. Os níveis observados no posto Coru04 estão associados a presença de material orgânico oriundo do município de Rio Claro e ao represamento de águas neste ponto, fato não mais vislumbrado em virtude de rompimento desta barreira.

Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos da água do rio Corumbataí e alguns afluentes

Posto de Monitoramento	Temperatura (°C)	Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	pH	Condutividade Elétrica (µS cm ⁻¹)
----- Coleta: 09/03/2004 -----				
Coru01	21,7	7,80	7,00	29,3
Coru02	25,0	7,30	6,90	46,2
Coru03	23,7	6,90	7,00	63,1
Coru04	24,6	5,60	6,90	96,0
RibCla	24,8	7,00	7,10	88,9
Coru05	25,5	7,20	7,40	118,2
PasCin	25,3	7,50	7,30	71,1
Coru06	25,4	7,10	7,20	110,2
----- Coleta: 23/08/2004 -----				
Coru01	17,6	9,25	6,66	18,8
Coru02	19,0	9,18	6,90	29,6
Coru03	20,6	7,54	7,00	36,4
Coru04	21,8	3,11	6,70	113,0
RibCla	21,7	5,08	6,60	119,4
Coru05	22,2	3,96	6,85	145,9
PasCin	22,3	9,36	7,20	54,1
Coru06	23,0	8,25	7,13	154,9
----- Coleta: 18/11/2004 -----				
Coru01	21,4	9,50	6,86	21,1
Coru02	24,2	5,19	7,00	35,1
Coru03	23,9	5,47	7,02	39,5
Coru04	24,4	2,53	6,84	105,0
RibCla	24,7	6,80	7,09	99,3
Coru05	25,1	4,80	7,03	136,9
PasCin	25,3	4,52	7,27	58,0
Coru06	24,9	4,06	7,00	118,1
----- Coleta: 14/02/2005 -----				
Coru01	20,9	8,36	6,87	33,5
Coru02	22,0	8,20	6,96	35,0
Coru03	23,7	7,26	6,92	49,3
Coru04	-	-	-	-
RibCla	24,9	6,93	7,03	93,4
Coru05	24,5	7,10	7,05	330,0
PasCin	-	-	-	-
Coru06	26,1	7,01	7,28	148,0

Na faixa de pH observada, as triazinas (ametrina: pka 4,1; atrazina: 1,68; simazina: 1,62) e a hexazinona (pka 2,2) encontram-se na forma não-ionizada, com maior tendência de associação com os grupos hidrofóbicos do material orgânico, o qual, encontrando-se predominantemente na forma dissolvida, poderá favorecer a fotodegradação. Antunes² (em fase de elaboração), avaliando metais pesados em sedimentos e sólidos em suspensão, paralelamente a este trabalho, encontrou níveis de carbono nos sólidos em suspensão, extraídos de amostras de água do posto Coru05 do rio Corumbataí, variando de 3,8% a 4,76%, correspondendo a 1,01-1,55 mg L⁻¹. Determinações efetuadas pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB apontam níveis de carbono orgânico dissolvido – COD variando de 6,11 a 8,96 mg L⁻¹ no ponto de captação pela Estação de Tratamento de Água de Piracicaba, no terço final do rio Corumbataí (HYDRO, 2006). Provavelmente, grande parte dos herbicidas encontram-se adsorvidos a estas partículas suspensas na coluna d'água. Entretanto, a adsorção pode apresentar um efeito protetor à ação da luz (NAVARRO et al., 2004). A presença de íons como nitrato e nitrito, detectados em níveis médios de 2,39 mg L⁻¹ e 0,27 mg L⁻¹, respectivamente, no período de 1995-1997 nas águas do Corumbataí (PROJETO PIRACENA, 2003), pode favorecer a oxidação destas triazinas pela formação de radicais hidroxila através da radiação solar.

Glifosato apresenta-se com carga iônica negativa (pka 5,6) nesta faixa de pH, provavelmente associado aos sólidos em suspensão ou complexado a íons dissolvidos, principalmente metálicos, cuja presença é maior à medida que seguimos em direção a porção sul do rio Corumbataí, indicado pela condutividade elétrica e pelos níveis de metais detectados, principalmente em sólidos em suspensão, por Antunes² (em fase de elaboração). Não há informações científicas sobre o comportamento de clomazona em ambiente aquático. Sabe-se que o mesmo tende a formar ligações hidrofóbicas com matéria orgânica, reduzindo sua disponibilidade. Não há relatos de influência do conteúdo de oxigênio dissolvido e temperatura sobre o comportamento destas moléculas, nas faixas observadas. É notório que estes parâmetros são condicionantes da atividade metabólica de microrganismos, responsáveis pela principal via de degradação de muitos herbicidas, como os aqui detectados, podendo definir a persistência destas moléculas, principalmente nos trechos onde há menor fluxo de água

no rio.

Tais evidências vêm a corroborar para a meta imposta ao Plano de Bacias da bacia hidrográfica dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí, de promover melhor zoneamento do uso e cobertura do solo em função da sua aptidão, preservando áreas de nascente e reduzindo a vulnerabilidade das zonas de recarga dos aquíferos. No entanto, a ampliação deste estudo para um programa preliminar de monitoramento de longo prazo ainda faz-se necessária para melhor definição da vulnerabilidade espaço-temporal da sub-bacia do rio Corumbataí, frente à variabilidade de condições edafo-climáticas e comportamentos de moléculas a elas associadas. Tal abordagem tem sido adotada em diversos países europeus antes de propor modificações aos programas de monitoramento vigentes, como frequência de monitoramento e poluentes sob avaliação (LISKA et al., 1996).

3.4 Conclusões

As triazinas (ametrina, atrazina e simazina), hexazinona, glifosato e clomazona foram os herbicidas observados em amostras de água da bacia do rio Corumbataí. A composição arenosa do sedimento não propicia o acúmulo de herbicidas na foram adsorvida. As triazinas foram os herbicidas detectados em níveis mais elevados, acima do padrão de potabilidade brasileira, principalmente na região norte, onde se verifica áreas de recarga do aquífero Guarani, de maior vulnerabilidade. A presença concomitante de moléculas em vários pontos da bacia atingiu uma carga residual de 2 até 13 vezes maior que o limite máximo de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para a soma de agrotóxicos, conforme estipulado para a Comunidade Européia. Não existem padrões internacionais para os herbicidas detectados e nos níveis presentes, de modo a evitar comprometimento à vida aquática, mas níveis de atrazina foram observados acima do padrão CONAMA 357/05, podendo haver risco ainda maior pela presença de ametrina, de maior toxicidade a crustáceos e moluscos, mas não incluída na lista de substâncias a serem monitoradas.

Referências

ARMAS, E.D.; MONTEIRO, R.T.R.; AMÂNCIO, A.V.; CORREA, R.M.L.; GUERCIO, M.A. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 975-982, 2005.

BEITZ, H.; SCHMIDT, H.; HERZEL, F. Occurrence, toxicological and ecotoxicological significance of pesticides in groundwater and surface water. In: BÖRNER, H. (Ed.). **Pesticides in ground and surface water**. Berlin: Springer-Verlag, 1994. p. 1-56. (Chemistry of Plant Protection, 9)

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução n.357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 27 dez. 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Lei n.9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 15 abr. 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Sistema de informações sobre agrotóxicos - SIA**. Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br/agrosia/asp/default.asp>>. Acesso em: 30 mar. 2004a.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n.518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.saude.gov.br>>. Acesso em: 20 jun. 2004b.

COMITÊ COORDENADOR DO PLANO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. **Relatório de situação dos recursos hídricos do estado de São Paulo**. São Paulo, 1999. 128 p.

COMITÊ das bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá: implantação, resultados e perspectivas. Campinas: Arte Brasil, 1996. 76 p.

CORBI, J.J.; STRIXINO, S.T.; SANTOS, A.; DEL GRANDE, M. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (estado de São Paulo, Brasil). **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 61-65, 2006.

DEL GRANDE, M.; REZENDE, M.O.O.; ROCHA, O. Distribuição de compostos organoclorados nas águas e sedimentos da bacia do rio Piracicaba/SP – Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 678-686, 2003.

DULKA, J.J. Generation and use of environmental fate data to determine ecological safety of crop protection products. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 1996, Campinas. **Anais...** Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1996. p. 183-205. (Documentos, 5)

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 1999. 412 p.

EXTOXNET – Extension Toxicology Network. Disponível em: <<http://extoxnet.orst.edu>>. Acesso em: 17 abr. 2006.

FILIZOLA, H.F.; FERRACINI, V.L.; SANS, L.M.A.; GOMES, M.A.F.; FERREIRA, C.J.A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.

GERECKE, A.C.; SCHÄRER, M.; SINGER, H.P.; MÜLLER, S.R.; SCHWARZENBACH, R.P.; SÄGESSER, M.; OCHSENBEIN, U.; POPOW, G. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants – current situation and reduction potential. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, n. 3, p. 307-315, 2002.

GFRENER, M.; WENZL, T.; QUAN, X.; PLATZER, B.; LANKMAYR, E. Occurrence of triazines in surface and drinking water of Liaoning Province in Eastern China. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, Amsterdam, v. 53, n. 1-3, p. 217-228, 2002.

GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A. Pesticidas e qualidade de água: estudo de caso do aquífero guarani na região de Ribeirão Preto-SP. In: MELO, I.S.; SILVA, C.M.M.S.; SCRAMIN, S.; SPESSOTO, A.M. (Ed.). **Biodegradação**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2001. p. 63-74.

GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A.; LANCHOTTE, V.L. Ocorrência do herbicida tebuthiuron na água subterrânea da microbacia do córrego espriado, Ribeirão Preto – SP. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, n. 1, p. 65-76, 2001.

GUYOT, C. Strategies to minimize the pollution of water by pesticides. In: BÖRNER, H. (Ed.). **Pesticides in ground and surface water**. Berlin: Springer-Verlag, 1994. p. 87-152. (Chemistry of Plant Protection, 9)

HYDRO. Disponível em: <<http://hydro.cria.org.br>>. Acesso em: 25 abr. 2006.

INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS. **Plano Diretor:** conservação dos recursos hídricos por meio da recuperação e da conservação da cobertura florestal da bacia do rio corumbataí. Piracicaba, 2001. 343 p.

IRRIGART. **Bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá:** situação dos recursos hídricos 2002/2003. Piracicaba: FEHIDRO/PCJ/CBH-PCJ, 2005. 103 p. (Relatório Síntese)

JAMES, M.O. Pesticide Metabolism in aquatic organisms. In: BÖRNER, H. (Ed.). **Pesticides in ground and surface water.** Berlin: Springer-Verlag, 1994. p. 153-189. (Chemistry of Plant Protection, 9)

JARDIM, G.M. **Estudos ecotoxicológicos da água e do sedimento do rio Corumbataí, SP.** 2004. 155 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

KOLPIN, D.W.; THURMAN, E.M.; LEE, E.A.; MEYER, M.T.; FURLONG, E.T.; GLASSMEYER, S.T. Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the United States. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 354, n. 2/3, p. 191-197, 2006.

KRÝSOVÁ, H.; KRÝSA, J.; HUBÁČKOVÁ, J.; TRÍSKA, J.; JIRKOVSKÝ, J. Removal of pesticide atrazine from raw water. **Chemicke Listy**, Prague, v. 99, n. 3, p. 179-184, 2005.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.A.; WANTZEN, M.; SILVA, C.J.; ZECH, W. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the northeastern pantanal basin, Brazil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, n. 5, p. 1636-1648, 2002.

LETERME, B.; VANCLOOSTER, M.; ROUNSEVELL, M.D.A.; BOGAERT, P. Discriminating between point and non-point sources of atrazine contamination of a sandy aquifer. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, 2005. In press.

LISKA, I.; BARCELÓ, D.; GRASSERBAUER, M. Strategy for the screening of organic pollutants in a river basin: an overview of the Nitra river monitoring programme. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 15, n. 8, p. 326-334, 1996.

MARTÍN-GULLÓN, I.; FONT, R. Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 2, p. 516-520, 2001.

NAVARRO, S.; VELA, N.; GIMÉNEZ, M.J.; NAVARRO, G. Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 329, n. 1/3, p. 87-97, 2004.

PALMA-SILVA, G.M. **Diagnóstico ambiental, qualidade da água e índice de depuração do rio Corumbataí – SP**. 1999. 155 p. Dissertação (Mestrado em Conservação e Manejo de Recursos) – Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 1999.

PESSOA, M.C.P.Y.; GOMES, M.A.F.; NEVES, M.C.; CERDEIRA, A.L.; SOUZA, M.D. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, n. 1, p. 111-122, 2003.

PIMENTEL, D.; ACQUAY, H.; BILTONEN, M.; RICE, P.; SILVA, M.; NELSON, J.; LIPNER, V.; GIORDANO, S.; HOROWITZ, A.; D'AMORE, M. Environmental and economic costs of pesticide use. **BioScience**, Washington, v. 42, n. 10, p. 750-760, 1992.

PRIMEL, E.G.; ZANELLA, R.; KURZ, M.H.S.; GONÇALVES, F.F.; MACHADO, S.O.; MARCHEZAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 605-609, 2005.

PROCÓPIO, S.O.; SILVA, A.A.; VARGAS, L.; FERREIRA, F.A. **Manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar**. Viçosa: UFV, 2003. 150 p.

PROJETO PIRACENA. Disponível em: <<http://www.cena.usp.br/piracena>>. Acesso em: 04 fev. 2003.

RISSATO, S.R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G.P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 739-743, 2004.

RITTER, W.F. Pesticide contamination of ground water in the United States: a review. **Journal of Environmental Sciences and Health Part B – Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, New York, v. 25, n. 1, p. 1-29, 1990.

RODRIGUES, G.S.; PARAÍBA, L.C.; BUSCHINELLI, C.C. Estimativa da carga contaminante de pesticidas e nitrato para as águas subterrâneas no estado de São Paulo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 7, n. 1, p. 89-108, 1997.

SALATI, E. **Diagnóstico ambiental sintético e qualidade da água como subsídio para o planejamento regional integrado da bacia hidrográfica do rio Corumbataí (SP)**. 1996. 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

SILVA, D.M.L. **Avaliação dos compostos organoclorados na bacia do rio Piracicaba**. 2000. 81 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

SILVA, M.D.; PERALBA, M.C.R.; MATTOS, M.L.T. Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do arroio passo do pilão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, n. 1, p. 19-28, 2003.

SPAROVEK, G.; ANISIMOVA, M.A.; KOLB, M.; BAHADIR, M.; WEHAGE, H.; SCHNUG, E. Organochlorine compounds in a brazilian watershed with sugarcane and intense sediment redistribution. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 6, p. 2006-2010, 2001.

4 SIMULAÇÃO DA BIOGEO DINÂMICA DE AGROTÓXICOS E IDENTIFICAÇÃO DE ÁREAS CRÍTICAS NA SUB-BACIA DO RIO CORUMBATAÍ PARA APORTE DE RESÍDUOS AOS CORPOS HÍDRICOS

Resumo

A manutenção da qualidade da água da bacia hidrográfica do rio Corumbataí adquiriu maior importância e virou alvo de preocupação nos últimos anos, quando tornou-se a fonte primária de abastecimento da população de Piracicaba, responsável por 100% do suprimento de água do município. A exploração da bacia com a cultura da cana-de-açúcar e a ausência de informações sobre esta fonte difusa de poluição, no que tange a biogeodinâmica dos agrotóxicos nela empregados, foram os aspectos que alavancaram este estudo. Seus objetivos foram avaliar a dinâmica dos herbicidas de reconhecida ocorrência nos corpos hídricos desta bacia, identificar áreas críticas para o aporte destas moléculas e avaliar e validar o modelo SWAT, como uma ferramenta a ser adotada para o processo de gerenciamento da bacia. O comportamento dos herbicidas ametrina, atrazina, clomazona, glifosato, hexazinona e simazina foi simulado por 20 anos em cenários de cana-planta-de-ano e meio e cana-planta-de-ano, sendo aplicados uma única vez a cada ciclo de quatro anos, no período chuvoso (janeiro) e seco (agosto), respectivamente, sob áreas da cultura definidas em mapa digital de uso e cobertura do solo do ano de 1999. Um cenário de expansão da cultura sobre áreas de pastagem e fruticultura, com declividade inferior a 15%, passando de 25,6% para 77,5% da área da bacia, foi também avaliado, simulando a aplicação dos herbicidas em ciclo de cana-planta-de-ano e meio. Hidrologicamente calibrado e validado, o modelo apontou as triazinas como as moléculas com tendência de ocorrer em níveis mais elevados nos corpos hídricos superficiais e subterrâneos, quando aplicadas em período chuvoso. Glifosato apresentou maior transferência de massa que as demais moléculas quando a aplicação ocorreu em período de seca. O cenário de expansão da cultura de cana-de-açúcar resultou em aumento da participação das áreas com Areia Quartzosa para o aporte de herbicidas aos corpos hídricos, que juntamente com o Podzólico Vermelho-Amarelo, Podzólico Vermelho-Escuro e solos Litólicos, apresentaram maior vulnerabilidade na bacia. As maiores cargas para os corpos hídricos e níveis de resíduos em segmentos de rio foram observados após o período de chuva intensa, na região norte da bacia, onde se encontra a área de recarga do aquífero Guarani, e nas sub-bacias do Ribeirão Claro e rio Passa Cinco.

Abstract

The maintenance of the Corumbataí river watershed water quality acquired larger importance and turned target of concern in the last years, when it became the primary source of water for the population of Piracicaba, responsible for 100% of the water supply of this municipal district. The basin exploration with the culture of

sugarcane and the absence of information on this diffuse source of pollution, with respect to the biogeodynamic of employed pesticides were the aspects that motivated this study. Their objectives were to evaluate the dynamic of the herbicides with recognized occurrence in the water bodies of this basin, to identify critical areas for the contribution of these molecules and to evaluate and to validate the model SWAT, as a tool to be adopted for the management process of the basin. The behavior of the herbicides ametryne, atrazine, clomazone, glyphosate, hexazinone and simazine was simulated by 20 years in sceneries of one-a half-year and one-year sugarcane, being applied a single time to each four-years cycle, in the raining period (January) and dry period (August), respectively, under areas of the culture defined in digital map of land cover/land use of the year of 1999. A scenery of expansion of the culture over pasture and horticulture areas with slope lower than 15%, increasing from 25,6% to 77,5% of the basin area, it was also evaluated, simulating the application of the herbicides in one-a half-year sugarcane. After being hydrologically calibrated and validated, the model pointed the triazines as the molecules with trend of happening in higher levels in the surface waters and groundwaters, when applied in raining period. Glyphosate presented larger mass transfer than the other molecules when the application happened in dry period. The scenery of sugarcane culture expansion resulted in increase of the participation of areas with Typic Quartzipsamment (Areia Quartzosa) for the contribution of herbicides to the water bodies, which added with Typic Hapludult (Podzólico Vermelho-Amarelo), Rhodic Kandiudox (Podzólico Vermelho-Escuro) and Typic Udorthent (Litólico) soils, presented larger vulnerability in the basin. The north region, where the Guarani aquifer recharge area is found, and the sub-basins of Ribeirão Claro and Passa Cinco river showed larger herbicides loadings to water bodies and levels of residues in river segments after the period of intense rain.

4.1 Introdução

O desenvolvimento econômico de muitos países foi alicerçado pelo uso de inúmeros produtos químicos e com o setor agrícola não foi diferente, sendo embasado no uso de fertilizantes e agrotóxicos. Estes últimos são representados por produtos com diferentes propriedades físico-químicas, conferindo-lhes comportamento e toxicidade distintos. Diferentemente de muitos produtos químicos, o seu uso direto sobre extensas áreas de terra caracteriza-o como uma fonte difusa de poluição de corpos hídricos.

São inúmeros os trabalhos encontrados na literatura demonstrando a ocorrência de agrotóxicos nos corpos hídricos, comprometendo sua potabilidade e capacidade de sustentar a vida aquática. A situação brasileira não é muito diferente, uma vez que o país representa um dos maiores mercados mundiais de agrotóxicos, principalmente no estado de São Paulo (MONTEIRO; ARMAS, 2006), onde a cultura da

cana-de-açúcar tem grande expressão, consumindo grandes quantidades destes produtos (ARMAS et al., 2005).

A região da sub-bacia hidrográfica do rio Corumbataí, parte da bacia hidrográfica do rio Piracicaba, tem relevância histórica na exploração desta cultura e as suas características edafo-climáticas e a diversidade de produtos aplicados são condicionantes para que sejam atingidos níveis preocupantes destas substâncias aos corpos hídricos superficiais e subterrâneos. Considerado por muitos anos um dos rios de melhor qualidade hídrica no estado de São Paulo, o rio Corumbataí vem apresentando problemas gradativos de depreciação de suas águas em virtude, principalmente, do lançamento de cargas orgânicas e inorgânicas por fontes pontuais (IRRIGART, 2005).

Embora os programas de monitoramento de águas superficiais e subterrâneas estejam bem estruturados em diversos países desenvolvidos, grande parte das regiões do mundo não dispõe de mecanismos de avaliação de qualidade de seus recursos hídricos. Apesar de serem considerados os contaminantes mais comuns em corpos hídricos, a análise química de resíduos de agrotóxicos é um processo muito caro e difícil, requerendo pessoal treinado e grande aporte financeiro. Tecnologias analíticas mais baratas e sensíveis e recursos matemáticos e computacionais que permitam estimar a dinâmica destes poluentes no ambiente são cada vez mais estudados e empregados.

Neste contexto, o uso de modelos tem adquirido grande expansão, tornando-se ferramenta indispensável para os sistemas de suporte a decisão. Segundo Christofolletti (1999), um modelo pode ser compreendido como qualquer representação simplificada da realidade ou de um aspecto do mundo real que surja como de interesse ao pesquisador, que possibilite reconstruir a realidade, prever um comportamento, uma transformação ou uma evolução.

O uso desta ferramenta é ainda incipiente no Brasil em virtude da quantidade limitada de informações disponíveis para suprir a exigência de dados de entrada para muitos modelos e para garantir uma calibração e validação adequadas. Os modelos hidrológicos e biogeoquímicos são amplamente utilizados em diversos países, pela necessidade cada vez maior de conhecer os impactos e os riscos potenciais do

emprego de agrotóxicos em bacias hidrográficas, definidas como a unidade básica de gerenciamento ambiental.

Segundo Pessoa e Scramin (2004), muitos problemas de contaminação por estes compostos estão associados tanto à falta de conhecimento para o seu uso quanto à não observação do meio ao qual ele é aplicado, em decorrência da falta de informação sobre a dinâmica destes produtos nos diversos ecossistemas onde são aplicados.

A ocorrência de herbicidas nas águas superficiais da bacia do rio Corumbataí, evidenciada no capítulo anterior, em escala temporal e espacial bastante reduzida, associada à necessidade de identificar as regiões da bacia mais vulneráveis ao aporte de agrotóxicos para os corpos hídricos, foram aspectos determinantes para este estudo, cujos objetivos foram: avaliar a dinâmica dos herbicidas empregados em cana-de-açúcar e de ocorrência reconhecida nas águas superficiais da bacia do rio Corumbataí; identificar áreas críticas para o aporte destas moléculas para os corpos hídricos; e avaliar e validar o modelo Soil and Water Assessment Tool (SWAT), como uma ferramenta a ser adotada para o processo de gerenciamento da bacia hidrográfica.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Área de estudo

A sub-bacia do rio Corumbataí (Figura 1) abrange uma área de 1.710 km², sendo integrante da bacia do rio Piracicaba, que compreende a 1ª zona hidrográfica da rede hídrica do estado de São Paulo, Brasil (COMITÉ, 1999). O principal manancial é o rio Corumbataí, com 170 km de extensão, nascendo no município de Analândia e desembocando no rio Piracicaba, no município de mesmo nome. Entre os seus afluentes, destacam-se os rios Passa Cinco, drenando uma extensa área de cultivo de cana-de-açúcar explorada por minifúndios e latifúndios, e o Ribeirão Claro, o qual drena a área urbana do município de Santa Gertrudes e parte do município de Rio Claro, bem como uma área de cultivo de cana-de-açúcar.

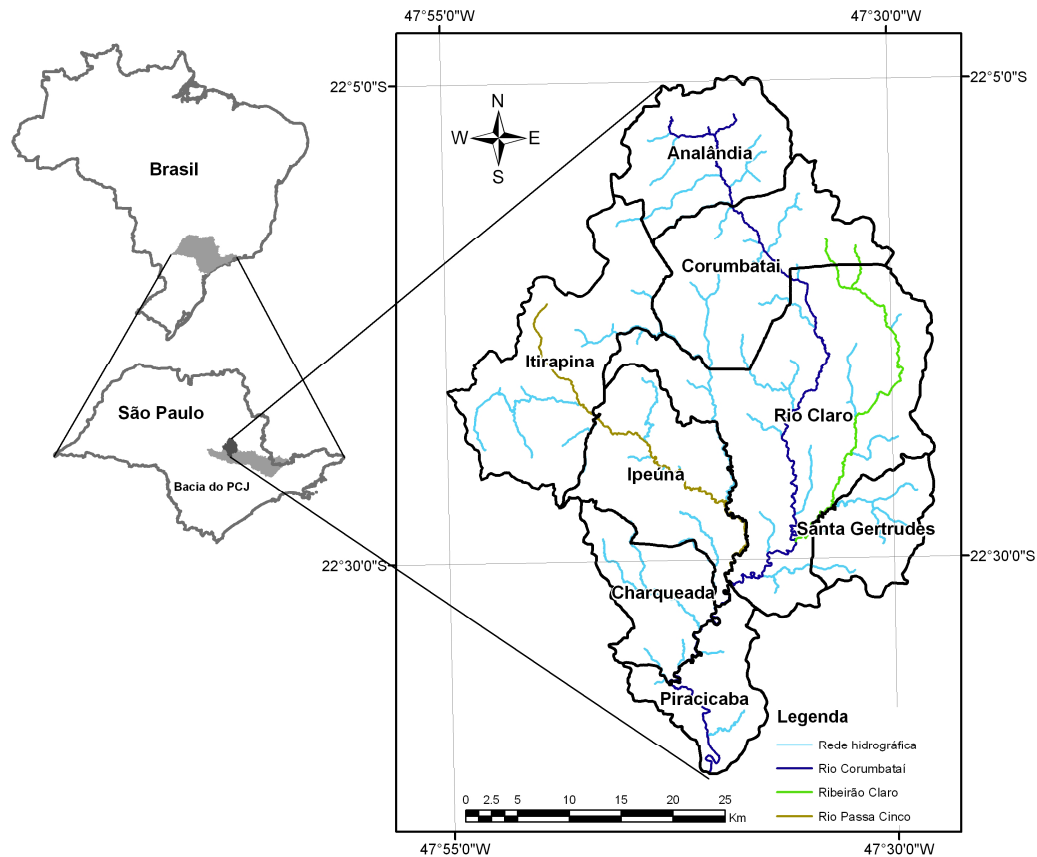


Figura 1 – Localização da sub-bacia hidrográfica do rio Corumbataí, São Paulo, Brasil

O cultivo de cana-de-açúcar é a principal atividade agrícola da bacia, totalizando 43.663,16 ha, o que representava 25,57% da área da bacia em 1999. No entanto, a maior parte da área da bacia é explorada por pastagens (43,68%). As áreas de floresta, de fruticultura e culturas anuais correspondem a 19,69, 2,82 e 1,02% da bacia (INSTITUTO, 2001).

A bacia é composta por solos Podzólicos Vermelho-Amarelos (PVA) e Vermelho-Escuros (PVE) (atualmente compreendidos pelas Ordens dos Argissolos, Alissolos, Luvisolos e Nitossolos, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999) – 46,25% da bacia), Latossolos Vermelho-Amarelos (LVA) (Latossolos Vermelho-Amarelos – 21,58%), Litólicos (Li) (Neossolos Litólicos – 13,60%), Latossolos Roxos (LR) (Latossolo Vermelho férrico – 6,72%), Areias Quartzosas (AQ) (Neossolos quartzarênicos – 8,83%), Latossolos Vermelhos (LV) (Latossolo Vermelho mesoférrico – 1,77%), Terra Roxa Estruturada (TRE) (Nitossolos –

0,41%), Gley pouco húmico e húmico (GLH) (Gleissolos – 0,40%) e Brunizem Avermelhado (BA) (Chernossolos – 0,18%).

A área apresenta altitudes variando de 1040 m na sua nascente, no município de Analândia, a 460 m, próximo à foz no rio Piracicaba. Declividades inferiores a 2% representam 40% da área da bacia e as superiores a 45% estão restritas a 1,33% da superfície, situadas nas regiões norte e noroeste (INSTITUTO, 2001), resultando em uma das sub-bacias do rio Piracicaba com maior intensidade de áreas com risco de erosão (IRRIGART, 2005).

O clima da bacia é caracterizado como tipo Cwa, subtropical, seco no inverno e chuvoso no verão, com temperatura média do mês mais quente superior a 22°C, segundo a classificação de Koppen. O período compreendido entre os meses de dezembro e março apresenta as temperaturas mais elevadas, enquanto que as menores temperaturas são observadas nos meses de junho e julho, com 17°C de temperatura média (SALATI, 1996). O regime pluviométrico da bacia é considerado homogeneamente distribuído na escala anual, com média anual de 1280 mm em 70/80 dias, apresentando um período seco, que se estende de março a setembro, representando menos de 20% das precipitações anuais, com índices médios de 250 mm em 20 dias. O período chuvoso, que se prolonga de outubro a fevereiro, representa mais de 80% do volume anual de chuva, atingindo média de 1100 mm em 60/70 dias (TROPMAIR, 1975).

4.2.2 Descrição do modelo matemático

Para atender a demanda do projeto, optou-se pelo uso do modelo não-pontual SWAT, um acrônimo para Soil and Water Assessment Tool (NEITSCH et al., 2002). Este modelo foi desenvolvido para prever o impacto em longo prazo, de práticas de manejo do solo sobre a qualidade da água e sedimento e produção agrícola, em bacias hidrográficas de larga escala, com variações nos tipos de solos, uso e cobertura do solo e condições de manejo. De acordo com a tipologia dos modelos de simulação em hidrologia, proposta por Viessman e Lewis (1996), o SWAT é classificado como um modelo matemático, biogeoquímico, contínuo, dinâmico, determinístico, distribuído e de balanço hídrico. Portanto, seu uso não objetiva a predição, por não se tratar de um

modelo baseado em eventos. Todos os processos são simulados em passo de tempo diário.

Por ser um modelo baseado fisicamente, o SWAT requer informação específica sobre o clima, propriedades dos solos, topografia, vegetação e práticas de manejo que ocorrem na bacia. Desta forma, os processos físicos associados com o movimento da água, como o transporte de agrotóxicos, são diretamente modelados usando estes dados de entrada.

Neste trabalho foi empregado o AVSWAT-X para SWAT2003, uma extensão desenvolvida para o software de Sistema de Informação Geográfica ArcView® e uma interface gráfica para o modelo SWAT (DI LUZIO et al., 2002). A interface foi instalada sobre ArcView® 3.3, contendo a extensão Spatial Analyst® 2.0. Os softwares foram instalados e executados sob sistema operacional Windows XP Profissional, em duas máquinas com processadores de 550 MHz e 1,3 GHz e memórias RAM de 768 e 256 Mb, respectivamente.

Para a simulação, a bacia hidrográfica deve ser particionada em sub-bacias, processo este denominado discretização. O AVSWAT-X pode realizar este delineamento da bacia, definindo uma rede hidrográfica somente com base no modelo digital do terreno e a área de contribuição de cada sub-bacia, sendo também possível inserir uma rede hidrográfica digitalizada. Para evitar confusão, foi adotado o termo “sub-bacia” para as divisões geradas pela discretização da área de estudo, ora intitulada “bacia”.

O modelo SWAT requer mapas de tipos de solos e usos e cobertura do solo, para que, a partir de suas combinações, possa definir as unidades de resposta hidrológica (HRU) para cada sub-bacia gerada no processo de discretização. Esta divisão habilita o modelo a refletir as diferenças nos processos hidrológicos, em função das distintas características das HRUs. Cada sub-bacia pode conter uma ou mais HRUs. A escolha é função da representatividade de cada unidade na sub-bacia e do nível de detalhamento requerido na variável resposta final.

A modelagem do ciclo hidrológico em cada HRU, associado ao crescimento modelado de plantas e ao manejo aplicado, como irrigação, captação de água para consumo, adubação e, no nosso caso, o uso de agrotóxicos, irá definir o destino destes

últimos ao canal principal da rede hidrográfica. A possibilidade de efetuar estas distinções no processo de modelagem foi o principal aspecto na escolha deste modelo para o projeto.

Os algoritmos adotados no SWAT para modelar o movimento e destino de agrotóxicos são adaptados do modelo GLEAMS (LEONARD et al., 1987). Ao ser aplicado, computando-se a eficiência de aplicação, uma fração do agrotóxico é interceptada pelas plantas e outra atinge o solo. O modelo simula processos de lavagem do agrotóxico das plantas para o solo e degradação segundo uma cinética de primeira-ordem. Para a fração que atinge o solo, o transporte do agrotóxico até os corpos hídricos é simulado separadamente para as formas solúvel e sorvida, por meio dos algoritmos do modelo EPIC (WILLIAMS, 1995). Sendo assim, o particionamento do agrotóxico entre a solução e a fase sólida do solo é um aspecto básico e primordial do modelo, o qual assume um processo de sorção linear com a concentração e instantaneamente reversível. A inclusão do coeficiente de adsorção normalizado pelo conteúdo de carbono orgânico, K_{oc} , e a fração de carbono orgânico em cada camada de cada tipo de solo é um dos principais aspectos condicionando o transporte dos agrotóxicos.

O transporte da fração solúvel é simulado para as vias de percolação, fluxo lateral e fluxo superficial (*runoff*). Apenas o *runoff* é simulado para a fração adsorvida, segundo a função de carga desenvolvida por McElroy et al. (1976) e modificada por Williams e Hann (1978), considerando-se o transporte de partículas e a taxa de enriquecimento de agrotóxico no sedimento, calculada pela relação descrita por Menzel (1980), uma vez que o material coloidal tem carreamento preferencial, sendo a principal fração para a adsorção dos agrotóxicos. Ao longo de todo este processo, é também considerada a degradação do agrotóxico de acordo com a cinética de primeira-ordem para todas as camadas do solo, sendo que o parâmetro de meia-vida informado ao modelo deve refletir os efeitos da volatilização, fotólise, degradação química e biológica.

O SWAT incorpora um simples balanço de massa para modelar a transformação e transporte de agrotóxicos nos rios e demais corpos hídricos, assumindo uma camada homogênea de água sobre uma camada de sedimento, não considerando qualquer forma de interação entre agrotóxicos. Para o balanço de massa

de agrotóxicos na coluna d'água, em um dado segmento de rio, é considerada a entrada de produto com o fluxo oriundo do segmento anterior, bem como a ressuspensão e difusão de agrotóxicos da camada de sedimento. Perdas de massa são simuladas pela saída de produto dissolvido e adsorvido com o fluxo de água, degradação, volatilização, deposição e difusão no sedimento. Para a camada de sedimento é simulado o aumento de agrotóxicos pela adição de massa oriunda de deposição e difusão da camada de água e perdas através de degradação, ressuspensão e difusão para a camada de água e enterrio no sedimento.

4.2.3 Entrada de Dados

4.2.3.1 Modelo Digital do Terreno

O modelo digital do terreno (MDT) representa quantitativamente a altimetria, variando continuamente no espaço e é a base primordial para rodar o modelo SWAT. O modelo digital do terreno foi extraído do banco de dados do Projeto PiraCena (PROJETO PIRACENA, 2003), gerado com base nas cartas planialtimétricas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), na escala 1:50.000, do ano de 1969 (Figura 2A), em uma grade regular de 25 m x 25 m.

4.2.3.2 Caracterização do uso e cobertura do solo e tipos de solos da bacia

O mapa digital detalhado de solos da bacia do Rio Corumbataí, em uma grade regular de 25 m x 25 m, foi obtido junto a base de dados do Plano Diretor do Serviço Municipal de Água e Esgoto de Piracicaba (SEMAE) (INSTITUTO, 2001), elaborado com base nos mapas do levantamento pedológico semidetalhado do estado de São Paulo, na escala 1:100.000, pela digitalização das informações contidas nas quadrículas de Piracicaba (OLIVEIRA; PRADO, 1989), São Carlos (PRADO et al., 1987) e parte da quadrícula de Araras (OLIVEIRA et al., 1981) (Figura 2B).

O mapa de uso e cobertura do solo, em uma grade regular de 25 m x 25 m, foi obtido junto à base de dados do Plano Diretor do SEMAE (INSTITUTO, 2001), elaborado por meio de processamento digital de três imagens multiespectrais do satélite SPOT (passagens do dia 18/07/1998 e 22/09/1999) e do satélite LANDSAT-5 (passagem do dia 02/09/1999) (Figura 2C). A pouca significância do solo Brunizem

Avermelhado na área da bacia e a ausência de informações químicas de perfis típicos, levou à reclassificação da área representada por este solo como um Podzólico Vermelho-Amarelo, o qual envolve a mancha de Brunizem observada na área de estudo.

Todas as bases digitais aqui adotadas foram convertidas para a projeção Universal Transverse Mercator (UTM), Zona 23S, Datum Córrego Alegre. Para cada sub-bacia foram excluídas as HRUs com usos da terra com representatividade inferior a 20% e tipo de solo inferior a 10% da área.

4.2.3.3 Bancos de dados

Para proceder a modelagem, o AVSWAT necessita acessar um conjunto de banco de dados que forneça certos tipos de informação sobre a bacia a ser modelada. Esses bancos de dados têm de ser preparados antes de rodar a simulação.

Como o modelo simula o crescimento de plantas e todas as práticas de manejo a elas associadas, o mesmo requer o banco de dados para especificar o código SWAT de cobertura do solo, para carregar os parâmetros específicos de cada cobertura. Este banco de dados é instalado junto com o software e contempla uma gama de coberturas, inclusive aquelas encontradas na bacia do Corumbataí, não necessitando de qualquer alteração ou inclusão de dados.

Como o banco de dados de solo disponível no software refere-se aos solos dos Estados Unidos, foi necessária a criação de um banco de dados contendo as características dos solos da bacia. As características dos solos da bacia foram coletadas de 13 perfis de solo da Quadrícula de Araras (OLIVEIRA et al., 1982), 14 perfis da Quadrícula de Piracicaba (OLIVEIRA, 1999), 17 perfis da Quadrícula de São Carlos (OLIVEIRA; PRADO, 1984) e três perfis de solo do banco de dados do projeto PiraCena (PROJETO PIRACENA, 2003), distribuídos dentro ou em torno da bacia (Figura 3). Nem todos os perfis foram empregados, sendo selecionados os mais típicos e com dados mais completos. Dentre as características necessárias para o modelo, por camada de solo, duas foram calculadas devido à falta de informação: capacidade de água disponível e condutividade hidráulica saturada.

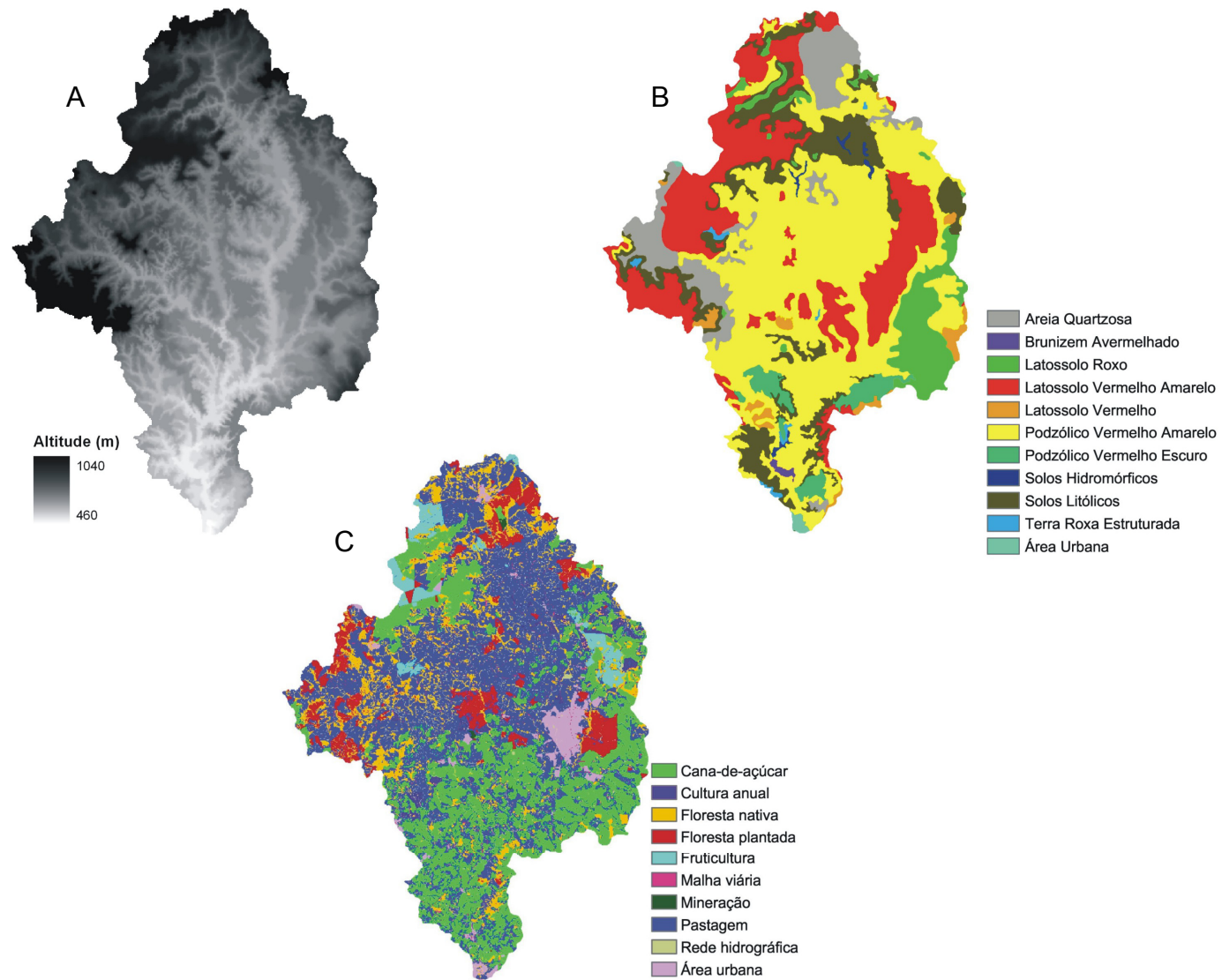


Figura 2 – Bases digitais utilizadas na simulação da biogeodinâmica de herbicidas na bacia do rio Corumbataí. (A) Modelo Digital do Terreno; (B) Mapa de solos; (C) Mapa de uso e cobertura do solo, 1998/99

A capacidade de água disponível foi calculada para cada camada de acordo com o método proposto por van den Berg et al. (2000) e a condutividade estimada com base na equação de Rawls e Brakensiek (1985). Como o modelo trabalha com o método da Curva Número, a classificação dos solos de acordo com o grupo hidrológico foi feita com base no trabalho de Lombardi Neto et al. (1989).

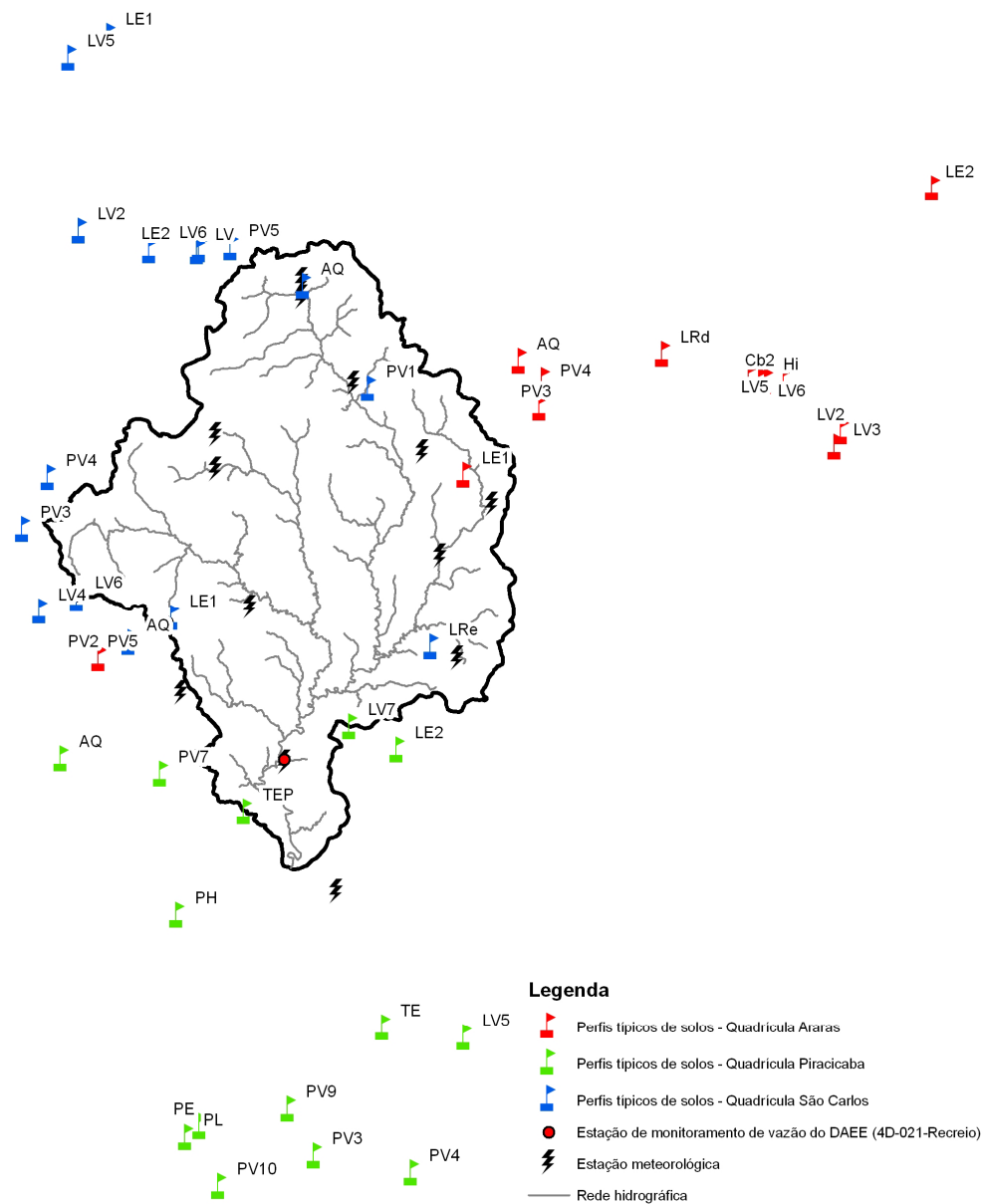


Figura 3 – Localização dos perfis de solos, estações climatológicas e fluviométricas utilizados na simulação biogeodinâmica na bacia do rio Corumbataí

O banco de dados climatológico, contemplando precipitação, temperatura do ar, radiação solar, velocidade do vento e umidade relativa, foi elaborado com dados diários da Estação Meteorológica da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ/USP) e do Laboratório de Análises Meteorológicas e Climatologia Aplicada, CEAPLA/UNESP de Rio Claro. Uma vez que a altitude afeta as variáveis climatológicas e a pluviosidade é a que mais influencia o transporte de solutos, dados pluviométricos diários também foram obtidos junto à base de dados de 1938-2000, do Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE), de suas 11 estações situadas na bacia do rio Corumbataí (Figura 3). Apesar da precipitação anual ser considerada homogeneamente distribuída nesta bacia, a variabilidade espacial da pluviosidade mensal foi verificada, a partir dos dados mensais médios das 13 estações pluviométricas, de modo a definir a necessidade de inclusão de dados de todas estas estações no processo de modelagem. As séries históricas das estações foram utilizadas para gerar estimativas médias mensais de precipitação, as quais foram submetidas a um processo geoestatístico de krigagem ordinária, adotando-se um modelo esférico de ajuste de variograma, por meio do pacote geoR versão 1.5-5 (RIBEIRO JR.; DIGGLE, 2001), no ambiente R versão 2.0.1 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2004).

Uma vez que o modelo requer dados diários para a simulação, para os casos em que não havia registros climáticos diários ou havia falhas nos registros, o gerador de dados climáticos WXGEN (SHARPLEY; WILLIAMS, 1990) incluído no modelo foi utilizado para gerar dados representativos para a bacia. Como os parâmetros climáticos instalados com o modelo referem-se a estações norte-americanas, procedeu-se a extração de parâmetros estatísticos para o gerador a partir das séries históricas climatológicas obtidas das fontes anteriormente descritas. Para este procedimento, elaborou-se um algoritmo para ser executado no software R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2004), por se tratar de séries históricas muito extensas, a exemplo dos dados da Estação Meteorológica da ESALQ, com dados diários desde 1917.

Dentre as opções disponíveis para a estimativa da evapotranspiração potencial, o método de Penman-Monteith foi selecionado.

O modelo já possui um banco de dados com 233 agrotóxicos, extraído do modelo GLEAMS, referenciando parâmetros que governam o destino e transporte destes produtos nas HRUs. No entanto, alguns agrotóxicos utilizados na cultura da cana-de-açúcar não estão no banco de dados e foram adicionados manualmente, mediante informação extraída de bancos de dados internacionais de agrotóxicos ou de trabalhos anteriores conduzidos em laboratório, para os solos específicos da bacia, principalmente quanto a meia-vida e coeficiente de sorção normalizado pelo conteúdo de carbono orgânico.

O arquivo de dados de consumo de água foi alterado, de modo a refletir o real balanço hídrico da bacia pela remoção de água pela Estação de Tratamento de Água do Departamento de Água e Esgoto no município de Rio Claro e pelo Serviço Municipal de Água e Esgoto de Piracicaba. Segundo informações obtidas destas instituições e do relatório síntese da situação dos recursos hídricos (IRRIGART, 2005), Rio Claro capta em média 83000 m³ de água por mês, enquanto que Piracicaba capta em torno de 127000 m³ de água por mês.

4.2.4 Delineamento e parametrização da bacia do Corumbataí

Efetuaram-se testes com a rede hidrográfica gerada pelo modelo e com a rede digital obtida junto ao Plano Diretor do SEMAE (INSTITUTO, 2001), a qual foi gerada após a complementação dos canais de drenagem visíveis do mapa digital da rede hidrográfica, produzido pelo Projeto PiraCena (PROJETO PIRACENA, 2003), com base nas cartas planialtimétricas do IBGE, na escala 1:50.000. Optou-se por utilizar a rede gerada pelo modelo, com área de contribuição de 500 ha, para evitar alguns problemas de convergência visualizados no uso da rede hidrográfica digitalizada, obtendo-se 199 sub-bacias e 695 HRUs.

4.2.5 Calibração/validação do modelo SWAT

No modelo SWAT, a simulação da hidrologia é dividida em duas partes. A primeira refere-se a fase terrestre do ciclo hidrológico, que controla a quantidade de água e agrotóxicos por ela transportados para o canal principal de cada sub-bacia e, a segunda, envolve a simulação do movimento da água, sedimentos e agrotóxicos dentro

da rede hidrográfica da bacia até o ponto de saída desta bacia. Apesar de dispor-se de registros de vazão do rio Corumbataí desde 1970, em três postos do Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE), apenas os dados do posto 4D-021-Recreio (Figura 3), em Piracicaba (22° 34' 53" S e 47° 41' 01" W), foram utilizados para calibrar e validar a modelagem hidrológica do SWAT, por cobrirem o período de simulação e não apresentarem grande descontinuidade de registros.

A primeira etapa do processo de calibração foi a separação da série temporal de vazão em dois períodos, um para calibração (1973-1984), onde parâmetros foram alterados de modo a ajustar os resultados do modelo com os dados reais e um para validação (1985-2003), visando a verificação do ajuste efetuado na calibração. Para a calibração e validação do modelo foram adotados os parâmetros de manejo estabelecidos para o cenário 1, descrito posteriormente. Para avaliar a eficiência do modelo, os dois primeiros anos de simulação foram sempre descartados, de modo a evitar a influência das condições iniciais, tais como umidade do solo e concentração de nutrientes. Não há dados fluviométricos do DAEE disponíveis a partir de 2004.

A segunda etapa consistiu da alteração de variáveis de entrada e/ou de estado do modelo e avaliação do ajuste dos resultados aos dados observados, durante o período de calibração. As seguintes variáveis foram alteradas isoladamente ou concomitantemente: curva-número inicial para a condição II de umidade (CN2), fator de compensação da evaporação do solo (ESCO), limiar de água no aquífero raso para permitir ascensão à zona insaturada ou percolação para o aquífero profundo (REVAPMN), fator alfa do fluxo de base (Alpha-factor), fração de percolação para o aquífero profundo (RCHRG_DP), tempo de retardo do fluxo de água do perfil do solo para o aquífero raso (GW_DELAY), tempo de viagem do fluxo lateral (LAT_TTIME), comprimento de rampa médio (SLSUBBSN), coeficiente "n" de Manning para fluxo superficial (OV_N) e declividade média (HRU_SLP).

O balanço hídrico anual foi o primeiro aspecto avaliado, no que tange a quantidade total de água exportada pela bacia, bem como a contribuição dos compartimentos para o fluxo nos rios. Como não se dispunha de dados mensurados sobre o fluxo de base e o escoamento superficial (*runoff*) nesta bacia, suas contribuições ao fluxo total foram estimadas através da aplicação da técnica do filtro

digital recursivo automatizado (BASEFLOW FILTER PROGRAM, 2005) sobre os registros fluviométricos diários da estação 4D-021-Recreio (1972-2003), conforme procedimento descrito por Arnold et al. (1995) e Arnold e Allen (1999).

As séries temporais fluviométricas estimadas pelo modelo também foram comparadas com as séries observadas, nas escalas anuais, mensais e mensal por ano de simulação. A qualidade do ajuste do modelo foi avaliada por um conjunto de estatísticas descritas posteriormente.

Uma vez que não há dados sobre agrotóxicos nas águas do Corumbataí, a validação dos resultados de concentração de agrotóxicos estimados pelo modelo tornou-se inviável, sendo adotados os resultados da análise de resíduos, descrito no capítulo anterior, como uma forma de avaliar a tendência de distribuição espaço-temporal de ocorrência e ordem de magnitude de concentrações de agrotóxicos.

4.2.6 Cenários simulados

A cultura da cana-de-açúcar é normalmente plantada em duas épocas distintas na região Centro-Sul brasileira, propiciando ciclos vegetativos diferentes, denominando-se cana-planta-de-ano, quando o plantio é efetuado de agosto a novembro e, cana-planta-de-ano e meio, quando plantada entre os meses de janeiro e abril, ocorrendo variações na duração dos ciclos, de acordo com a data de plantio, do clima e do tipo de maturação da variedade utilizada (CÂMARA, 1993). Independentemente do ciclo vegetativo, os demais cortes ocorrem a cada 12 meses, sendo comum o replantio após o corte da 2ª e 3ª cana-soca.

A cana-de-açúcar sofre interferência de plantas daninhas por um período de 20-150 dias após a emergência do broto e o controle químico é o método mais utilizado na cultura, sendo que os produtos são normalmente recomendados para aplicação em pré ou pós-emergência das plantas daninhas ou pré-plantio da cultura (PROCÓPIO et al., 2003).

Em um dado momento, encontram-se, dentro da bacia, áreas de cana-de-açúcar de diversos ciclos vegetativos, bem como áreas com cana-planta e cana-soca. A impossibilidade de distinguir quais áreas representadas como cana-de-açúcar sobre o

mapa de uso e cobertura do solo encontram-se em cada estágio de desenvolvimento exige a definição de um cenário único para todas as áreas da cultura.

Portanto, inúmeros cenários podem ser simulados para a bacia, sendo estabelecido, no presente trabalho, dois cenários de cultivo de cana-de-açúcar dentro das áreas definidas como tal pelo mapa de uso e cobertura do solo (ciclo de cana-plantar-de-ano e meio e cana-plantar-de-ano), bem como um cenário simulando a expansão do cultivo de cana-de-açúcar em ciclo de cana-plantar-de-ano e meio sobre toda a área da bacia, respeitando o limite de áreas com declividade inferior a 15%, com exceção das áreas urbanas e de floresta plantada ou nativa.

Foram simulados por 20 anos, ciclos de quatro anos para a cultura da cana-de-açúcar, sendo determinada apenas uma aplicação de herbicidas, de modo a avaliar a extensão da sua dinâmica no ecossistema, sem a influência de aplicações sucessivas. Os herbicidas simulados foram definidos a partir dos resultados analíticos de resíduos em água e sedimento, descritos no capítulo anterior. Não foram efetuadas simulações contemplando aplicações concomitantes de dois ou mais herbicidas, cujos comportamentos foram avaliados em simulações independentes. Cabe também ressaltar que, embora o controle químico seja também efetuado na cana-soca, esta operação não foi incluída por impossibilitar a avaliação específica do comportamento do herbicida aplicado em diferentes épocas. Porém, no caso do herbicida hexazinona, sua aplicação foi simulada somente sobre cana-soca em cenários de cultivo em ciclo de cana-plantar-de-ano e meio ou em áreas novas em cenário de cana-plantar-de-ano. Esta distinção faz-se necessária, uma vez que este herbicida não é aplicado em condições chuvosas devido a riscos de fitotoxicidade à cultura da cana-de-açúcar, segundo Procópio et al. (2003).

A dosagem simulada de cada herbicida foi definida como a dose média do ingrediente ativo registrada, recomendada e descrita em rótulos de produtos comerciais empregados na bacia e determinada por Armas et al. (2005). É notório que grande parte do produto aplicado não atinge o alvo. Portanto, foi informado ao modelo SWAT, uma eficiência de aplicação de 75% para todos os produtos simulados.

Para os demais usos e coberturas do solo, manteve-se os cenários padrões do modelo.

Cenário 1: Cultivo de cana-planta-de-ano e meio

Ano 1: Aplicação de herbicidas (glifosato) – 01 de janeiro

Ano 1: Plantio – 15 de janeiro

Ano 1: Aplicação de herbicidas (ametrina, atrazina, clomazona e simazina) – 31 de janeiro

Ano 2: Corte – 15 de junho

Ano 3: Corte – 15 de junho

Ano 4: Corte – 15 de junho

Cenário 2: Cultivo de cana-planta-de-ano

Ano 1: Aplicação de herbicidas (glifosato) – 01 de agosto

Ano 1: Plantio – 15 de agosto

Ano 1: Aplicação de herbicidas (ametrina, atrazina, clomazona, hexazinona e simazina) – 31 de agosto

Ano 2: Corte – 15 de agosto

Ano 3: Corte – 15 de agosto

Ano 4: Corte – 15 de agosto

Cenário 3: Cultivo de cana-planta-de-ano e meio em áreas de expansão da cultura de cana-de-açúcar

Ano 1: Aplicação de herbicidas (glifosato) – 01 de janeiro

Ano 1: Plantio – 15 de janeiro

Ano 1: Aplicação de herbicidas (ametrina, atrazina, clomazona e simazina) – 31 de janeiro

Ano 2: Corte – 15 de junho

Ano 2: Aplicação de herbicidas (hexazinona) – 30 de junho

Ano 3: Corte – 15 de junho

Ano 4: Corte – 15 de junho

4.2.7 Análise de dados

Para armazenar e manipular os resultados do SWAT, o banco de dados MySQL versão 4.0.18 (FREE SOFTWARE FOUNDATION, 2005) foi empregado, devido a grande magnitude dos arquivos, sendo a manipulação efetuada através da interface RMySQL versão 0.5-5 (DEBROY, 2004) em ambiente R. Os mapas foram gerados através do pacote mapprotools versão 0.4-13 (LEWIN-KOH; BIVAND, 2005). O algoritmo desenvolvido encontra-se disponível no Apêndice C.

O desempenho de cada simulação nas etapas de calibração e validação foi avaliado por um conjunto de critérios estatísticos paramétricos e não-paramétricos, descritos por Nash e Sutcliffe (1970), Willmott (1981) e Zacharias et al. (1996), uma vez que, segundo Tedeschi (2006), a avaliação da viabilidade de um modelo só é possível através da combinação de diversas análises estatísticas e não apenas pela adoção de um índice único.

1) Estatísticas paramétricas

- Média (\bar{x}) e desvio-padrão (s) dos dados observados e simulados
- Coeficiente de correlação de Pearson (r) e o coeficiente de determinação (r^2)
- Intercepto (a) e inclinação (b) da regressão linear por quadrados-mínimos dos dados simulados em função dos dados observados
- Coeficiente de eficiência de Nash-Sutcliffe (E)
- Índice de concordância (d)
- Índices de erro: erro máximo (ME), erro quadrado médio (MSE), raiz quadrada do erro quadrado médio (RMSE), raiz quadrada do erro quadrado médio normalizado (RMSE normalizado)
- Coeficiente de determinação do modelo (CD)
- Coeficiente de massa residual (CRM)
- Teste-t pareado

2) Estatísticas não-paramétricas

- Mediana (\tilde{x}), desvio absoluto mediano (s^*), amplitude de dados, quantis 25 e 75% e amplitude inter-quartílica (IQR) dos dados observados e simulados
- Coeficiente de determinação robusto (CD*)
- Erro absoluto mediano normalizado (MdAE)
- Eficiência de modelagem robusta (EF*)

Os resultados dos primeiros quatro (1 ciclo) dos 20 anos de simulação de agrotóxicos foram descartados e os dados restantes foram sumarizados da seguinte maneira: média dos anos que compõem cada um dos 4 anos dos ciclos simulados da cultura da cana-de-açúcar.

Mapas de risco foram elaborados por meio de algoritmo desenvolvido em ambiente R, para expressar os trechos de rio de maior vulnerabilidade, de acordo com as seguintes escalas: carga total anual passando em cada trecho da rede hidrográfica e concentração diária média mensal em cada trecho.

Para avaliar as sub-bacias definidas pelo modelo responsáveis pelo maior aporte de agrotóxicos, os resultados médios de cada ciclo foram expressos da seguinte maneira: carga total anual exportada para os corpos hídricos e normalizada pela área total das HRUs cultivadas com cana-de-açúcar em cada sub-bacia, carga total mensal normalizada exportada para os corpos hídricos e carga total anual normalizada exportada por tipo de solo para os corpos hídricos.

4.3 Resultados e discussão

A avaliação da distribuição espaço-temporal das médias pluviométricas mensais sobre a bacia do rio Corumbataí evidenciou uma heterogeneidade do regime de chuvas ao longo de todo o ano e a necessidade de uso de dados das diversas estações pluviométricas para garantir uma melhor qualidade dos resultados hidrológicos e de transporte de agrotóxicos simulados (Figura 4). De um modo geral, observa-se que os valores médios mensais mais elevados são obtidos nas regiões norte, centro-oeste e

leste da bacia ao longo do ano, correlacionando-se com as regiões de ocorrência de florestas plantadas e/ou nativas. No entanto, não se vislumbra qualquer tendência temporal para esta distribuição, mesmo considerando-se o período seco e o chuvoso.

A discretização da bacia hidrográfica levou à geração de 199 sub-bacias com área de contribuição mínima de 500 ha. Para os cenários 1 e 2, para os quais foi adotado o mapa de uso e cobertura de solo atual, um total de 665 HRUs foram geradas. Para o cenário 3, a expansão da área de cultivo de cana-de-açúcar levou a obtenção de 564 HRUs, onde a cultura passou a representar 77,5% da área (132.420,85 ha), conforme a Figura 5. O cenário de expansão do cultivo de cana-de-açúcar foi considerado, pois com a proibição do uso de queimadas e adoção de colheita mecanizada, desde que adaptadas as irregularidades do terreno, esta é uma prática possível. Torna-se muito oneroso para as grandes empresas do setor sucro-alcooleiro, a mudança do parque tecnológico para outras regiões onde haja menor declividade, abaixo do limite de 12-15% adotado atualmente.

A tendência de expansão da área cultivada com cana-de-açúcar torna-se mais real se for considerado o incentivo do setor energético para a produção de álcool e a atual crise do setor agrícola, especificamente do cultivo de grãos.

4.3.1 Calibração e validação

A separação do fluxo da bacia do rio Corumbataí por meio do filtro digital recursivo automatizado determinou que o fluxo de base é responsável por 63% do fluxo total (Tabela 1).

O balanço hídrico total estimado pelo modelo SWAT apresentou valores levemente superiores ao resultado observado para a bacia, mas grande concordância foi verificada para a contribuição do fluxo de base e do escoamento superficial (Tabela 1).

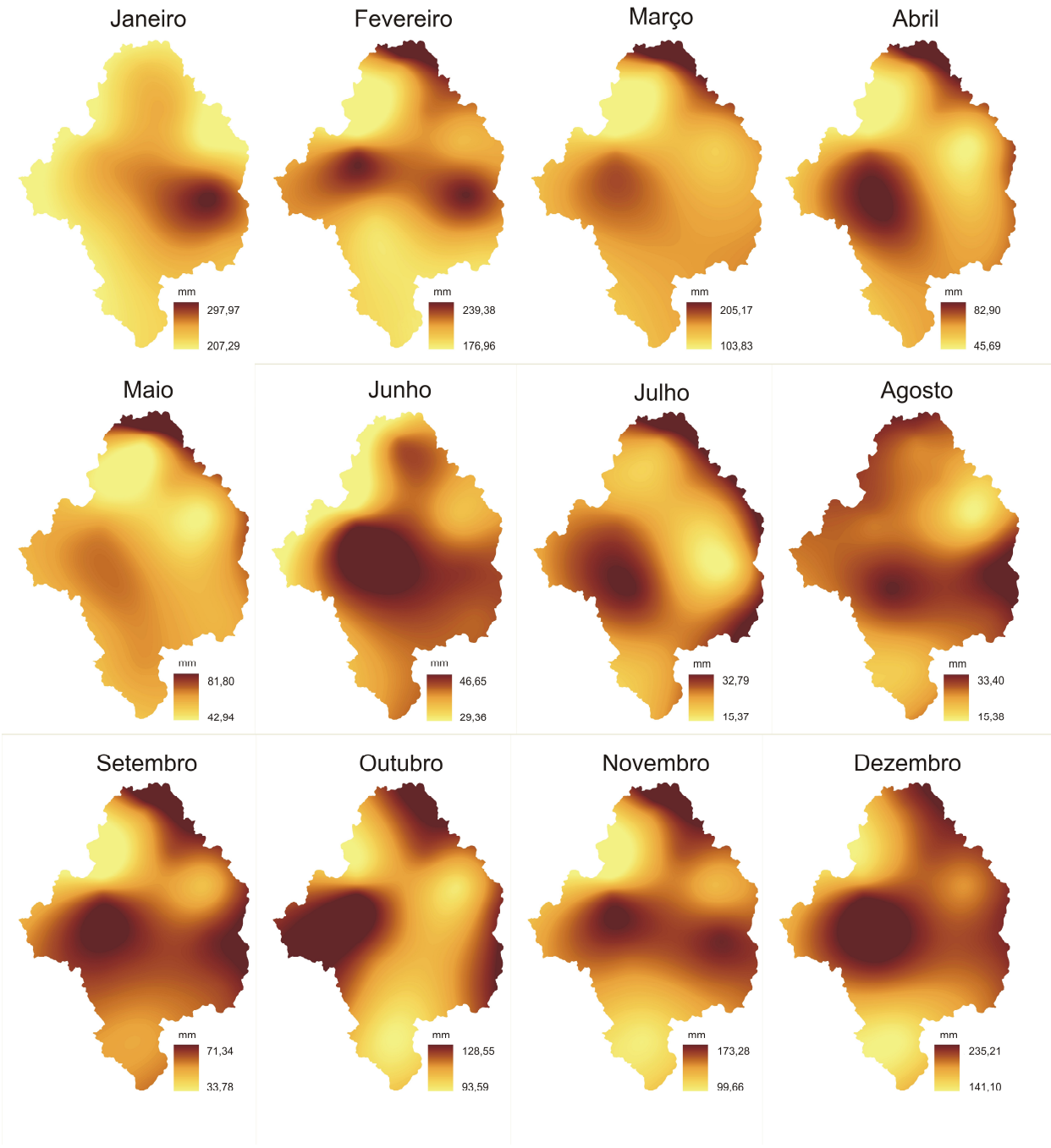


Figura 4 – Distribuição espaço-temporal da pluviosidade na bacia hidrográfica do rio Corumbataí

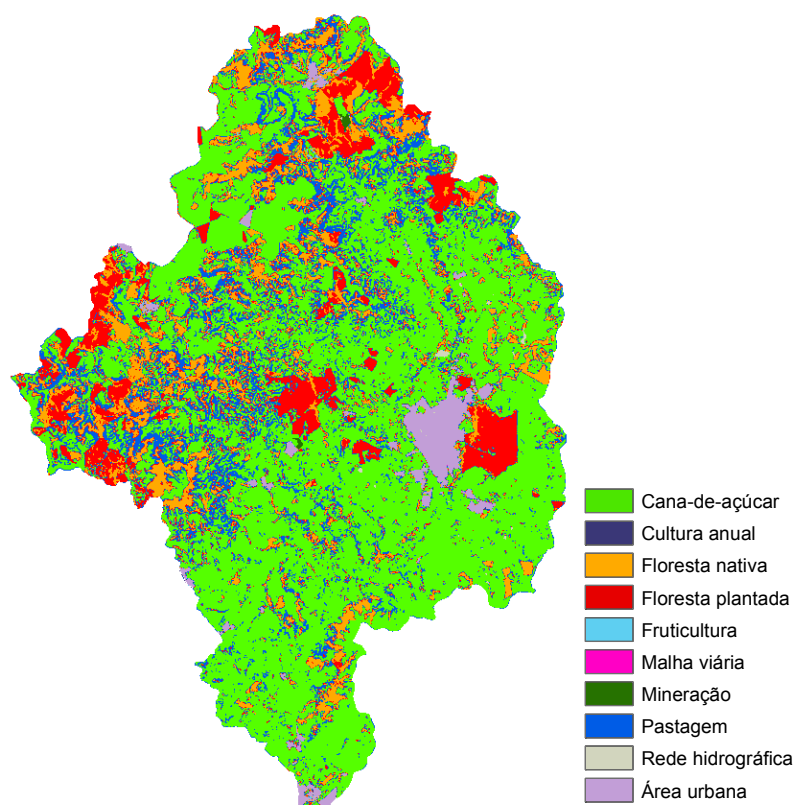


Figura 5 – Mapa de uso do solo da bacia do rio Corumbataí, com expansão da área de cultivo de cana-de-açúcar sobre as áreas com declividade inferior a 15%, atualmente exploradas com pastagem, fruticultura e culturas anuais

Tabela 1 - Balanço hídrico anual observado e simulado na bacia do rio Corumbataí, segundo o cenário 1

	Total	Fluxo de base	Escoamento superficial
Observado	465,00 mm*	292,95 mm (63%)**	172,05 mm (37%)**
Simulado (calibração)	540,88 mm	353,23 mm (65,31%)	188,95 mm (34,93%)
Simulado (validação)	531,96 mm	343,15 mm (64,51%)	190,00 mm (35,72%)

* calculado a partir da série histórica fluviométrica (1972-2003) do posto 4D-021-Recreio do DAEE.

** calculado pelo filtro digital recursivo automatizado a partir da série histórica.

Observa-se que o modelo apresentou um excelente ajuste com as séries históricas fluviométricas, nas escalas anual (Figura 6), mensal (Figura 7) e mensal por ano do período total simulado (Figura 8). Uma tendência de superestimação foi

verificada visualmente para os valores mais elevados na etapa de validação. As estatísticas descritivas, tanto paramétricas como não-paramétricas (Tabela 2) apontam para uma tendência de redução de qualidade de ajuste na fase de validação. No entanto, a adequação do modelo pode ser considerada muito boa dentro das condições para as quais foi ajustado, uma vez que as estatísticas estão bem acima dos limites de aceitação. Observa-se um melhor ajuste nas escalas anuais e mensais do que na escala mensal/ano.

A simulação em escala temporal diária não apresentou grande correlação com os dados observados de vazão. Tal aspecto é perfeitamente aceitável ao considerarmos que o SWAT não é um modelo baseado em eventos, além do fato de considerarmos a escala de trabalho, pois os detalhes tornam-se impossíveis de serem previstos quando se emprega grandes bacias hidrográficas como unidade de estudo. Segundo Christofletti (1999), à medida que se aumenta a grandeza espacial, há a possibilidade de ocorrer variações nas características internas da bacia, devendo-se levar em consideração a distribuição espacial desses aspectos.

Uma avaliação da distribuição estatística dos dados nas três escalas adotadas, por meio de histogramas, boxplots e QQ-plots, apontou normalidade dos dados médios anuais e mensais e forte assimetria positiva para as demais escalas, à qual tende a ser mais forte à medida que a escala temporal é reduzida, confirmado pela diferença observada entre as estimativas médias e medianas dos dados observados e simulados. Este comportamento é muito comum para dados hidrológicos, sugerindo a adoção das estatísticas não-paramétricas para estes casos, como indicado por Helsel e Hirsch (1995), de modo a evitar erros de interpretação pela sensibilidade das medidas paramétricas diante da falta de ajuste à distribuição Gaussiana.

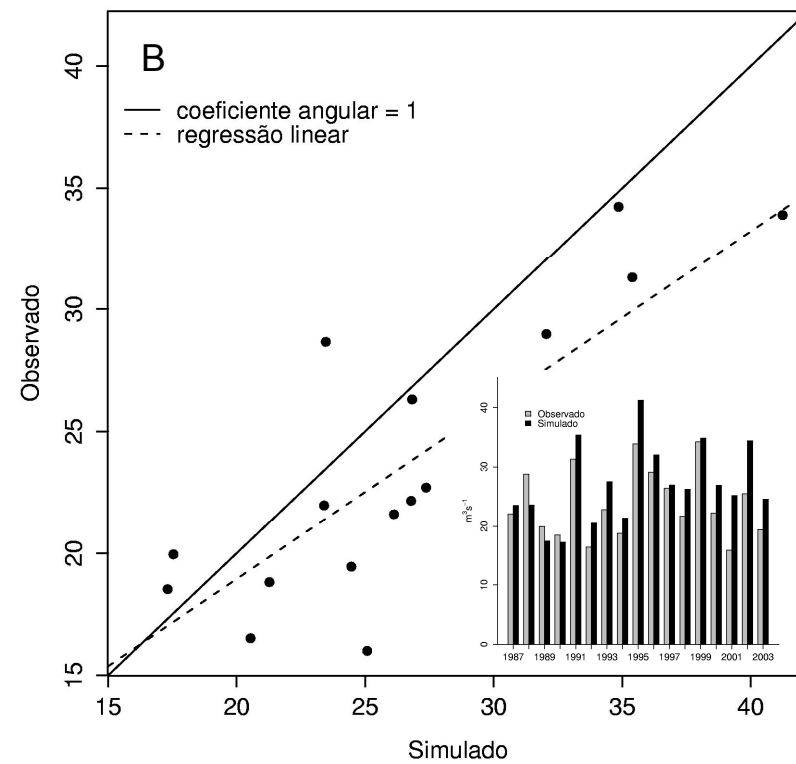
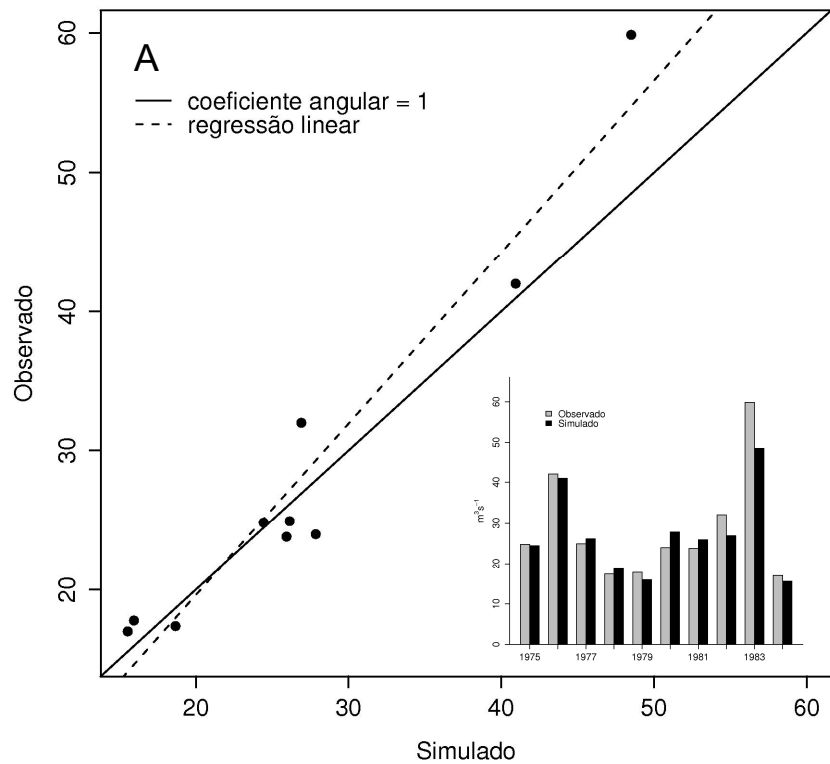


Figura 6 – Dispersão de pontos e série temporal da vazão diária observada e simulada (média anual) no período de calibração (A) e validação (B) do modelo SWAT para a sub-bacia do rio Corumbataí, no cenário 1

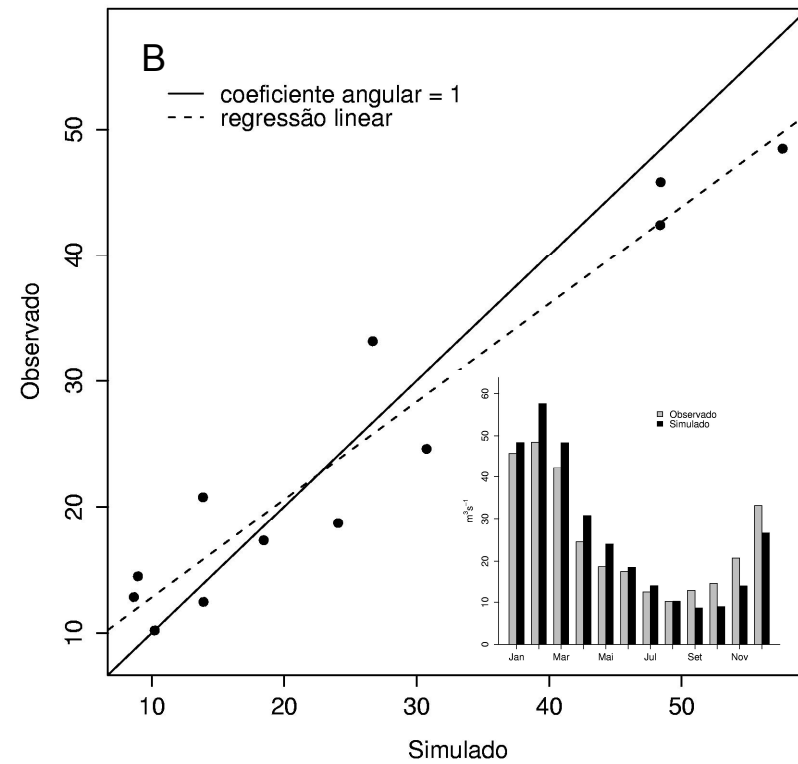
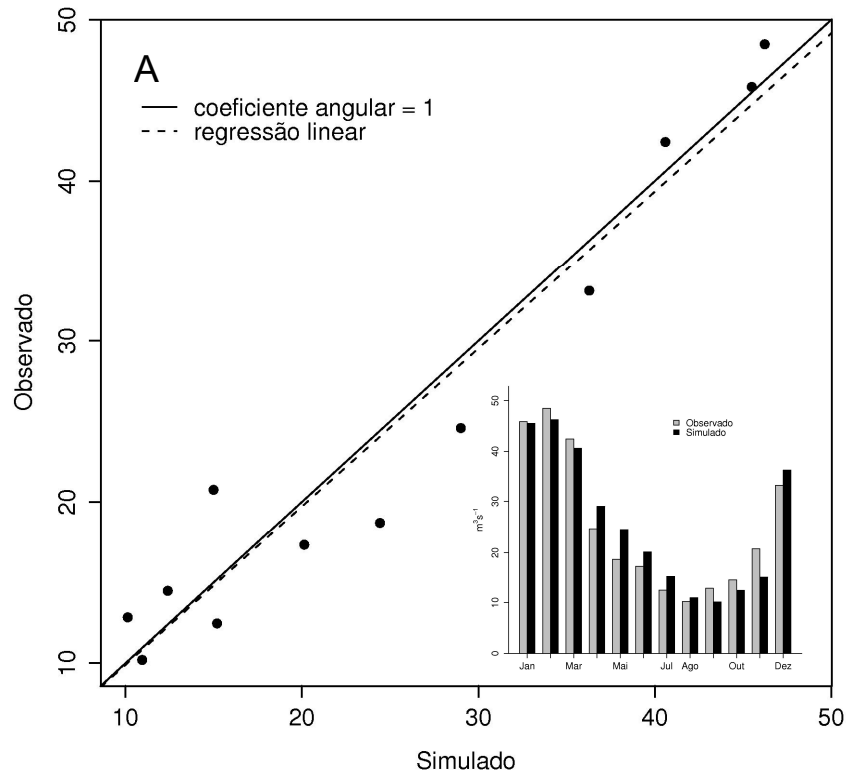


Figura 7 – Dispersão de pontos e série temporal da vazão diária observada e simulada (média mensal para todo o período simulado) no período de calibração (A) e validação (B) do modelo SWAT para a sub-bacia do rio Corumbataí, no cenário 1

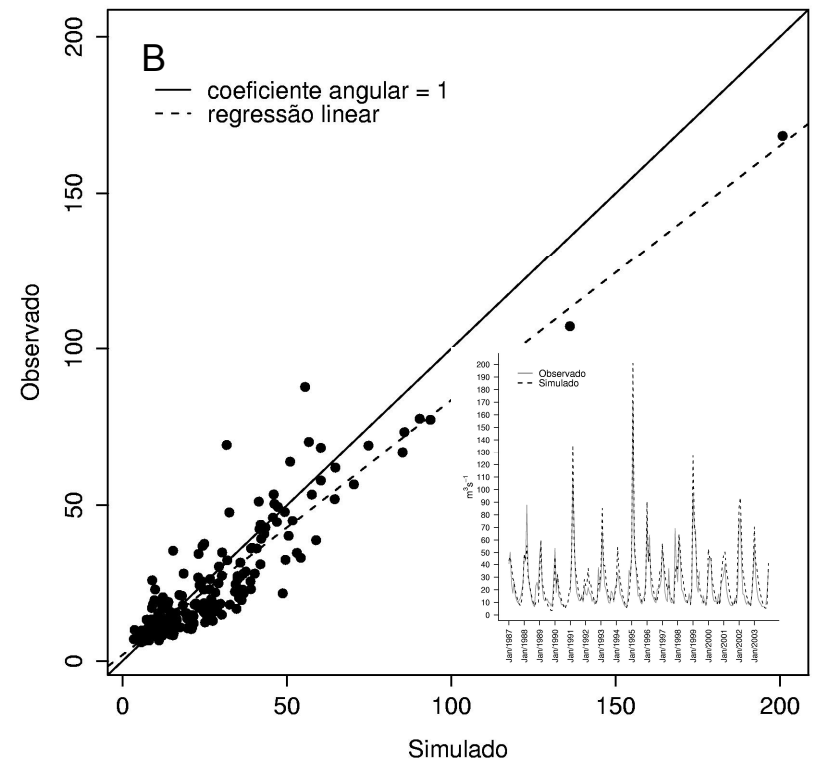
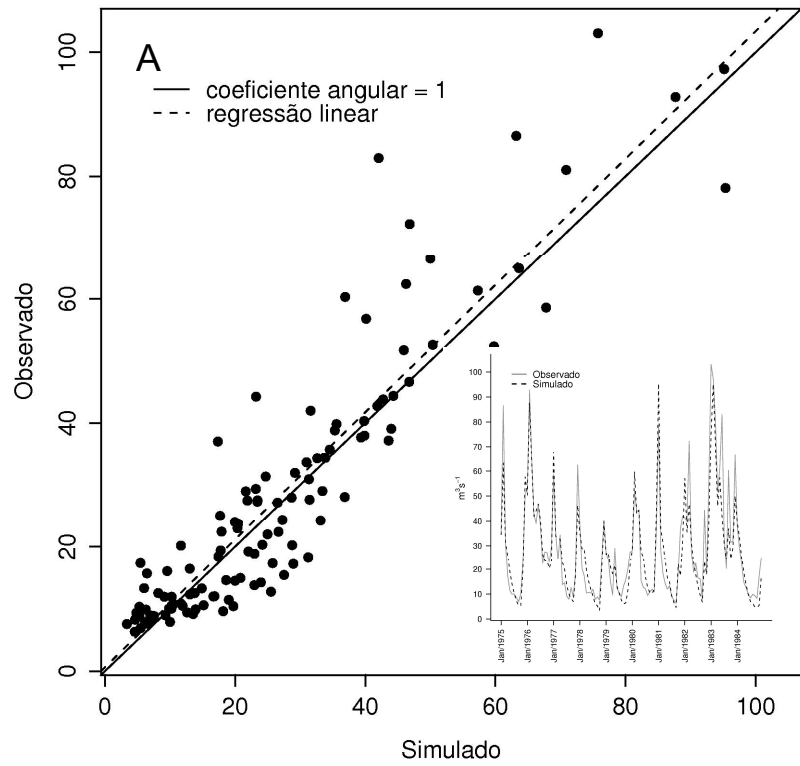


Figura 8 – Dispersão de pontos e série temporal da vazão diária observada e simulada (média mensal) no período de calibração (A) e validação (B) do modelo SWAT para a sub-bacia do rio Corumbataí, no cenário 1

Tabela 2 - Estatísticas da avaliação de qualidade do modelo SWAT ao fluxo hidrológico nos períodos de calibração e validação, nas escalas anual, mensal e mensal por ano do período total de simulação, segundo o cenário 1

Estatística	Valor ideal	Calibração			Validação		
		Anual	Mensal	Mensal/ano	Anual	Mensal	Mensal/ano
		(continua)					
a) Estatísticas paramétricas							
Média observado (limite $\pm 15\%$)		28,34 (24,09- 32,59)	25,09 (21,33- 28,86)	28,43 (24,17- 32,70)	23,91 (20,32- 27,49)	25,10 (21,33- 28,86)	24,29 (20,64- 27,93)
Média simulado		27,09	25,48	27,07	26,95	25,83	27,38
Desvio padrão observado		13,41	13,84	21,91	5,80	13,84	21,22
Desvio padrão simulado		10,48	13,66	19,53	6,66	17,11	24,07
Intercepto	0	-5,05	0,08	0,61	4,66	5,04	1,93
Inclinação	1	1,23	0,98	1,03	0,71	0,78	0,82
Coef. Correlação [r (p.value)]	1	0,96 (0,0000)	0,97 (0,0000)	0,92 (0,0000)	0,82 (0,0000)	0,96 (0,0000)	0,93 (0,0000)
Coef. Determinação (r^2)	1	0,93	0,94	0,84	0,67	0,92	0,86
ME	0	11,35	5,76	40,87	9,08	9,14	37,55
MSE	0	18,43	10,97	78,65	23,06	27,73	92,87
RMSE	0	4,29	3,31	8,87	4,80	5,27	9,64
RMSE normalizado	0	15,15	13,20	31,19	20,09	20,98	39,68
CD	1	1,61	1,03	1,25	0,62	0,65	0,76
CRM	0	0,04	-0,02	0,05	-0,13	-0,03	-0,13
d	1	0,96	0,98	0,95	0,85	0,97	0,95
E Nash-Sutcliffe	1	0,89	0,94	0,83	0,27	0,84	0,79
Teste t-pareado (p.value)		0,3833	0,7044	0,0935	0,0048	0,6501	0,0000

Tabela 2 - Estatísticas da avaliação de qualidade do modelo SWAT ao fluxo hidrológico nos períodos de calibração e validação, nas escalas anual, mensal e mensal por ano do período total de simulação, segundo o cenário 1

Estatística	Valor ideal	(conclusão)					
		Calibração			Validação		
		Anual	Mensal	Mensal/ano	Anual	Mensal	Mensal/ano
b) Estatísticas não-paramétricas							
Mediana observado (limite $\pm 15\%$)		24,38 (20,73- 28,04)	19,72 (16,76- 22,68)	21,14 (17,97- 24,31)	22,15 (18,83- 25,47)	19,72 (16,76- 22,68)	17,04 (14,48- 19,59)
Mediana simulado		26,04	22,28	23,08	26,12	21,26	21,25
Desvio absoluto mediano observ.		10,10	10,50	16,26	5,38	10,50	10,80
Desvio absoluto mediano simul.		6,81	15,73	17,58	7,18	15,21	15,50
Amplitude observado		42,86	38,28	96,72	18,24	38,28	162,40
Amplitude simulado		32,97	36,10	91,97	23,92	48,97	197,33
Quantil 25% observado		19,27	14,06	11,82	19,45	14,06	10,77
Quantil 25% simulado		20,11	14,34	11,86	23,40	12,95	11,73
Quantil 75% observado		30,22	35,44	38,16	28,66	35,44	28,31
Quantil 75% simulado		27,62	37,36	35,89	32,05	35,15	35,87
IQR observado		10,95	21,37	26,34	9,21	21,37	17,54
IQR simulado		7,51	23,02	24,03	8,65	22,20	24,14
MdAE	0	6,71	13,79	19,17	18,46	27,61	26,45
CD*	1	1,48	0,78	0,98	0,78	0,70	0,86
EF*	1	0,76	0,62	0,63	-0,13	0,23	0,38

4.3.2 Balanço da biogeodinâmica de agrotóxicos

Os cenários definidos para simulação neste trabalho são considerados extremos. O cenário de cultivo de cana-planta-de-ano e meio é considerado mais crítico, pela aplicação de agrotóxicos em épocas passíveis de lixiviação e escoamento superficial. Por outro lado, é previsível que a aplicação de agrotóxicos no período de seca seja a que menos propicie impacto aos corpos hídricos.

De modo geral, observa-se, em todos os cenários simulados (Tabelas 3, 4 e 5), que a maior parte dos agrotóxicos foi prontamente degradada (88,4-99,5), frente as condições edafo-climáticas locais. Quando aplicados em período chuvoso, observou-se ao final do ciclo de 4 anos, que o herbicida glifosato apresentou maior degradabilidade, seguido de clomazona, simazina, ametrina e atrazina.

A aplicação dos herbicidas na estação de seca propiciou maior degradabilidade das moléculas no solo (clomazona > simazina ≈ ametrina > hexazinona ≈ glifosato ≈ atrazina) por não haver condições que favoreçam um grande deslocamento por escoamento superficial, que se mostrou como a principal via de transporte dos agrotóxicos utilizados nesta bacia, principalmente para os herbicidas cuja aplicação foi simulada na estação chuvosa. Como já era previsto, a aplicação de agrotóxicos na estação de seca reduziu o impacto sobre os corpos hídricos, verificando-se redução de carga de herbicidas aos rios da ordem de 75 a 96%.

Para ametrina e atrazina, aplicados em período seco, o fluxo de base, via fluxo lateral no solo, foi o responsável pelo transporte da quase totalidade da carga residual que atingiu os corpos hídricos superficiais. Para as demais moléculas, o *runoff* foi a principal via de transporte no mesmo cenário.

O aumento de 173% na área cultivada com cana-de-açúcar, simulado no cenário 3, levou a um aumento de 128-258% na carga total de herbicidas nos corpos hídricos, sem alteração nas contribuições de cada compartimento, quando comparado com o cenário 1.

A simulação de aplicação de agrotóxicos na estação chuvosa evidenciou maior carga de moléculas do grupo das triazinas para os rios (atrazina > ametrina > simazina >> clomazona ≈ glifosato), correlacionando-se com a carga aplicada sobre a bacia (atrazina >> ametrina >>> simazina ≈ glifosato >> clomazona >>> hexazinona). No

entanto, em termos de percentagem da massa aplicada, tendências diferentes de carregamento foram observadas (simazina > atrazina > ametrina ≈ clomazona >> glifosato). A aplicação das mesmas moléculas na estação de seca altera completamente a ordem de carga verificada no rio (atrazina ≈ glifosato > simazina ≈ ametrina >> clomazona ≈ hexazinona), colocando o herbicida glifosato em posição de destaque, quer seja na carga, como na tendência de carregamento (glifosato ≈ hexazinona > simazina ≈ atrazina > ametrina > clomazona).

O herbicida hexazinona permaneceu em maior quantidade no solo ao final do ciclo de 4 anos, o que pode estar associado com a sua menor degradabilidade, entre as moléculas avaliadas, apesar de sua mobilidade.

No que se refere à contaminação das águas subterrâneas, atrazina e ametrina apresentaram maior potencial de percolação no perfil, seguidos de hexazinona e simazina. Os demais herbicidas apresentaram valores desprezíveis de resíduos percolados. O comportamento foi o mesmo quando estas moléculas foram aplicadas no período seco ou chuvoso, sem redução da carga percolada pelo decréscimo e/ou ausência de chuvas.

Os resultados obtidos por simulação estão em concordância com os resultados analíticos descritos no capítulo anterior, no que tange a uma maior tendência de ocorrência de moléculas do grupo das triazinas dissolvidas na água dos rios. Semelhante ao que ocorre no mundo todo, conforme apontado por Beitz et al. (1994), os riscos de contaminação dos corpos hídricos superficiais e águas subterrâneas da bacia do rio Corumbataí estão principalmente associados a este grupo de moléculas. Da mesma forma, o herbicida glifosato, encontrado no sedimento do rio em níveis inferiores ao limite de quantificação, foi o único que apresentou significância no seu aporte aos corpos hídricos associado à forma sorvida às partículas do solo.

Tabela 3 - Balanço por ciclo de 4 anos da simulação da biogeoquímica de agrotóxicos na bacia do rio Corumbataí através do modelo SWAT, no cenário 1

	Quantidade (kg)				
	ametrina	atrazina	clomazona	glifosato	simazina
Aplicado (1 por ciclo de 4 anos)	80956,39	96419,88	36384,88	58943,52	59125,42
Degradado	73785,74	85953,59	34027,71	56272,02	54080,24
	(91,14%)*	(89,15%)	(93,52%)	(95,47%)	(91,47%)
<i>Runoff</i> para os rios (forma dissolvida)	5157,70	6502,53	2227,94	1949,95	4147,40
	(6,37%)	(6,74%)	(6,12%)	(3,31%)	(7,01%)
<i>Runoff</i> para os rios (forma sorvida)	0,01	2,12	4,18	119,23	9,73
	(0,00%)	(0,00%)	(0,01%)	(0,20%)	(0,02%)
Percolado no perfil do solo	1127,62	1664,87	1,31	0,00	49,27
	(1,39%)	(1,73%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,08%)
Fluxo lateral para os rios	371,96	412,98	49,49	41,76	126,21
	(0,46%)	(0,43%)	(0,14%)	(0,07%)	(0,21%)
Quantidade final no solo	6,83	12,03	5,81	4,24	7,18
	(0,01%)	(0,01%)	(0,02%)	(0,01%)	(0,01%)

* Percentual do aplicado

Área total da bacia: 170.775,60 ha; área cultivada com cana-de-açúcar: 43.663,16 ha

Tabela 4 - Balanço por ciclo de 4 anos da simulação da biogeoquímica de agrotóxicos na bacia do rio Corumbataí através do modelo SWAT, no cenário 2

	Quantidade (kg)					
	ametrina	atrazina	clomazona	glifosato	hexazinona	simazina
Aplicado (1 por ciclo de 4 anos)	80956,39	96419,88	36384,88	58943,52	10624,39	59125,42
Degradado	78785,20	91787,36	36196,77	56210,52	10189,02	57869,24
	(97,32%)	(95,20%)	(99,48%)	(95,37%)	(95,90%)	(97,88%)
<i>Runoff</i> para os rios (forma dissolvida)	17,21	79,22	61,61	491,08	62,94	223,04
	(0,02%)	(0,08%)	(0,17%)	(0,83%)	(0,59%)	(0,38%)
<i>Runoff</i> para os rios (forma sorvida)	0,00	0,01	0,03	5,50	0,09	0,14
	(0,00%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,01%)	(0,00%)	(0,00%)
Percolado no perfil do solo	1357,81	2226,54	1,16	0,00	20,88	68,45
	(1,68%)	(2,31%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,20%)	(0,12%)
Fluxo lateral para os rios	299,05	462,55	31,22	30,59	26,55	134,01
	(0,37%)	(0,48%)	(0,09%)	(0,05%)	(0,25%)	(0,23%)
Quantidade final no solo	6,78	36,30	5,83	4,39	147,14	8,37
	(0,01%)	(0,04%)	(0,02%)	(0,01%)	(1,38%)	(0,01%)

* Percentual do aplicado

Área total da bacia: 170.775,60 ha; área cultivada com cana-de-açúcar: 43.663,16 ha

Tabela 5 - Balanço por ciclo de 4 anos da simulação da biogeoquímica de agrotóxicos na bacia do rio Corumbataí através do modelo SWAT, no cenário 3

	Quantidade (kg)					
	ametrina	atrazina	clomazona	glifosato	hexazinona	simazina
Aplicado (1 por ciclo de 4 anos)	220977,43	263186,49	99315,54	160891,08	29000,21	161387,77
Degradado	202459,82	232585,19	93047,61	152576,99	27398,15	146280,16
	(91,62%)	(88,37%)	(93,69%)	(94,83%)	(94,48%)	(90,64%)
<i>Runoff</i> para os rios (forma dissolvida)	11335,80	15797,23	5638,75	5477,98	156,82	10746,29
	(5,13%)	(6,00%)	(5,68%)	(3,40%)	(0,54%)	(6,66%)
<i>Runoff</i> para os rios (forma sorvida)	0,01	5,40	12,88	353,28	0,14	31,37
	(0,00%)	(0,00%)	(0,01%)	(0,22%)	(0,00%)	(0,02%)
Percolado no perfil do solo	2900,39	4579,76	3,34	0,00	51,58	134,76
	(1,31%)	(1,74%)	(0,00%)	(0,00%)	(0,18%)	(0,08%)
Fluxo lateral para os rios	1322,16	1508,36	173,74	147,21	84,15	452,46
	(0,60%)	(0,57%)	(0,17%)	(0,09%)	(0,29%)	(0,28%)
Quantidade final no solo	19,35	32,59	16,42	11,66	331,43	20,38
	(0,01%)	(0,01%)	(0,02%)	(0,01%)	(1,14%)	(0,01%)

* Percentual do aplicado

Área total da bacia: 170.775,60 ha; área cultivada com cana-de-açúcar: 132.420,85 ha

4.3.3 Identificação de áreas críticas

O balanço biogeodinâmico dos agrotóxicos evidenciou cargas distintas sendo transferidas aos corpos hídricos. A identificação espaço-temporal das áreas mais vulneráveis e condicionantes para o aporte destas moléculas, bem como a identificação de solos associados é um aspecto fundamental para o gerenciamento de atividades na bacia hidrográfica.

Os dados de saída das simulações referentes aos solos hidromórficos e Terra Roxa Estruturada foram desprezados devido a pouca significância de sua área na bacia e principalmente na área cultivada com cana-de-açúcar. Os processos de discretização adotados nos cenários envolvendo as áreas atuais de cana-de-açúcar, bem como o cenário de expansão da cultura, levaram à obtenção da distribuição dos solos conforme descrito na Tabela 6. O comportamento de cada herbicida nestes solos é evidenciado em tópicos específicos, descritos posteriormente.

Nos cenários 1 e 2 observou-se um maior número de sub-bacias com HRUs ocupadas com cana-de-açúcar em áreas representadas por Podzólico Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com 64,3% da área de cana-de-açúcar. O cenário de expansão da área de cana-de-açúcar resultou principalmente na significância das áreas de Areia Quartzosa ocupadas com a cultura, que passaram de 0,9% para 4,6% da área cultivada (Tabela 6). Cabe ressaltar que uma mesma sub-bacia pode conter um mais tipos de solo cultivados com cana-de-açúcar.

4.3.3.1 Ametrina

Quando aplicado em cenário de cana-planta-de-ano e meio, sobre áreas atualmente exploradas com cana-de-açúcar, observou-se que a totalidade dos resíduos de ametrina foi exportada das sub-bacias para os corpos hídricos no primeiro ano (Figura 9), imediatamente após a aplicação, nos meses de janeiro e fevereiro (Figura 10), com áreas exportando até $1,18 \text{ kg ha}^{-1}$ no ano de aplicação. A região leste mostrou-se mais crítica, com maiores aportes associados às sub-bacias com HRUs contendo solos Podzólicos e Latossolo Roxo, sendo que as áreas ocupadas com Latossolo Vermelho e Latossolo Vermelho-Amarelo mostraram menor vulnerabilidade (Figura 11).

Tabela 6 – Distribuição dos solos em HRUs ocupadas com cana-de-açúcar, nos cenários simulados

Solos	Cenários 1 e 2		Cenário 3	
	nº sub-bacias	Área (ha)	nº sub-bacias	Área (ha)
Podzólico Vermelho-Amarelo	69 (39,7%)	20.003,47 (41,2%)	151 (42,2%)	66.921,04 (50,5%)
Latossolo Vermelho-Amarelo	36 (20,7%)	11.187,11 (23,1%)	74 (20,7%)	29.691,83 (22,4%)
Solos Litólicos	24 (13,8%)	4.935,26 (10,2%)	50 (14,0%)	13.142,78 (9,9%)
Latossolo Roxo	15 (8,6%)	6.936,86 (14,3%)	17 (4,7%)	8.783,26 (6,6%)
Podzólico Vermelho-Escuro	13 (7,5%)	3.246,15 (6,7%)	14 (3,9%)	5.208,98 (3,9%)
Latossolo Vermelho	11 (6,3%)	1.562,30 (3,2%)	11 (3,1%)	2.105,38 (1,6%)
Areia Quartzosa	4 (2,3%)	443,42 (0,9%)	33 (9,2%)	6.043,28 (4,6%)
Terra Roxa Estruturada	1 (0,6%)	95,68 (0,2%)	2 (0,6%)	178,61 (0,1%)
Solos Hidromórficos	1 (0,6%)	102,90 (0,2%)	6 (1,7%)	345,69 (0,3%)
Total	174 (100,0%)	48.513,15 (100,0%)	358 (100,0%)	132.420,85 (100,0%)

Este comportamento levou à ocorrência de cargas anuais máximas no primeiro ano, em alguns trechos de rio, de até 3,9 toneladas (Figura 12). Nos anos seguintes ainda vislumbrou-se a ocorrência do herbicida dissolvido na água dos rios, proveniente de fluxo subterrâneo ou de dessorção do sedimento. A distribuição mensal da concentração do herbicida dissolvido (Figura 13) evidencia a possibilidade de ocorrência de diversos trechos com níveis elevados, de até 71 $\mu\text{g L}^{-1}$, em janeiro e

fevereiro, principalmente no terço inferior do Ribeirão Claro. Uma grande redução ocorreu em março, não ultrapassando $12 \mu\text{g L}^{-1}$, seguido de níveis inferiores a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ até o final do mesmo ano, sendo que os níveis mais elevados foram observados nas cabeceiras do rio Corumbataí, situadas no município de Analândia, e na sub-bacia do rio Passa Cinco. Embora não haja um padrão brasileiro definido, para ametrina, de potabilidade ou de qualidade de água para garantir proteção à vida aquática, níveis de outras triazinas, como atrazina e simazina não devem exceder $2 \mu\text{g L}^{-1}$.

Como descrito no item anterior, a aplicação de herbicidas no período de seca levou a uma menor carga residual transferida para os corpos hídricos. Algumas sub-bacias com cana-de-açúcar localizadas a nordeste, noroeste e sudoeste da bacia foram as que exportaram maior quantidade de ametrina, até 62g ha^{-1} , restritas ao mês de setembro do primeiro ano. Não foi verificada exportação, no primeiro ano, das sub-bacias situadas na porção sul da bacia, com exceção da sub-bacia envolvendo Areia Quartzosa. A exportação também ocorreu nos meses de outubro do primeiro ano e janeiro do ano seguinte, não ultrapassando $0,3 \text{g ha}^{-1}$ (Figuras 14 e 15). Diferentemente do que ocorreu no período chuvoso, as áreas com Areia Quartzosa e solos Litólicos mostraram-se mais críticas (Figura 16). Para todas as áreas de Latossolo Roxo, bem como algumas sub-bacias com Podzólicos, Latossolo Vermelho, Latossolo Vermelho-Amarelo e solos Litólicos, considerados solos com menor fator de erodibilidade, exportação ocorreu somente em janeiro do ano seguinte, mês em que as chuvas apresentam um fator de erosividade maior. Mesmo sob estas condições, níveis dissolvidos elevados foram estimados em alguns trechos de rio, apesar da carga total nos dois primeiros anos ser bem inferior àquela observada na aplicação em período chuvoso (Figura 17), resultando em concentrações da ordem de $47 \mu\text{g L}^{-1}$, dois meses após a aplicação (Figura 18). Este aspecto está associado ao fluxo de base, cuja importância no aporte desta molécula, quando aplicada em período seco, foi descrita anteriormente no balanço da biogeodinâmica deste produto.

A expansão da área de cana-de-açúcar não afetou as cargas anuais e mensais exportadas por unidade de área (Figuras 19 e 20), mas alterou a distribuição dos solos mais vulneráveis, por incluir as áreas com Areia Quartzosa, que só não se mostraram mais críticas que as áreas com Podzólico Vermelho-Escuro (Figura 21). Obviamente, a

carga total nos rios foi elevada (Figura 22), porém não repercutindo na ocorrência de trechos de rio com incremento na concentração diária média mensal máxima, mas aumentando a frequência de trechos com concentrações elevadas (Figura 23).

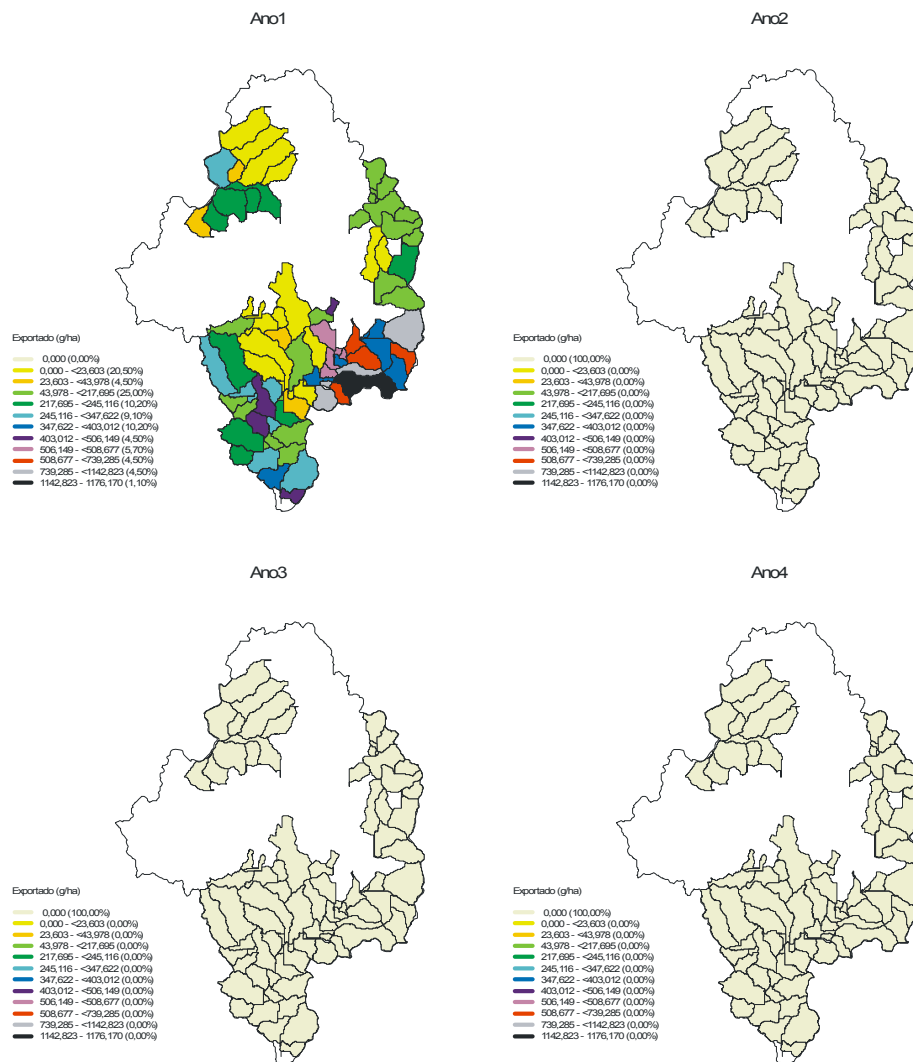


Figura 9 – Carga total anual de ametryn exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, normalizada pela área da HRU, no cenário 1. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe

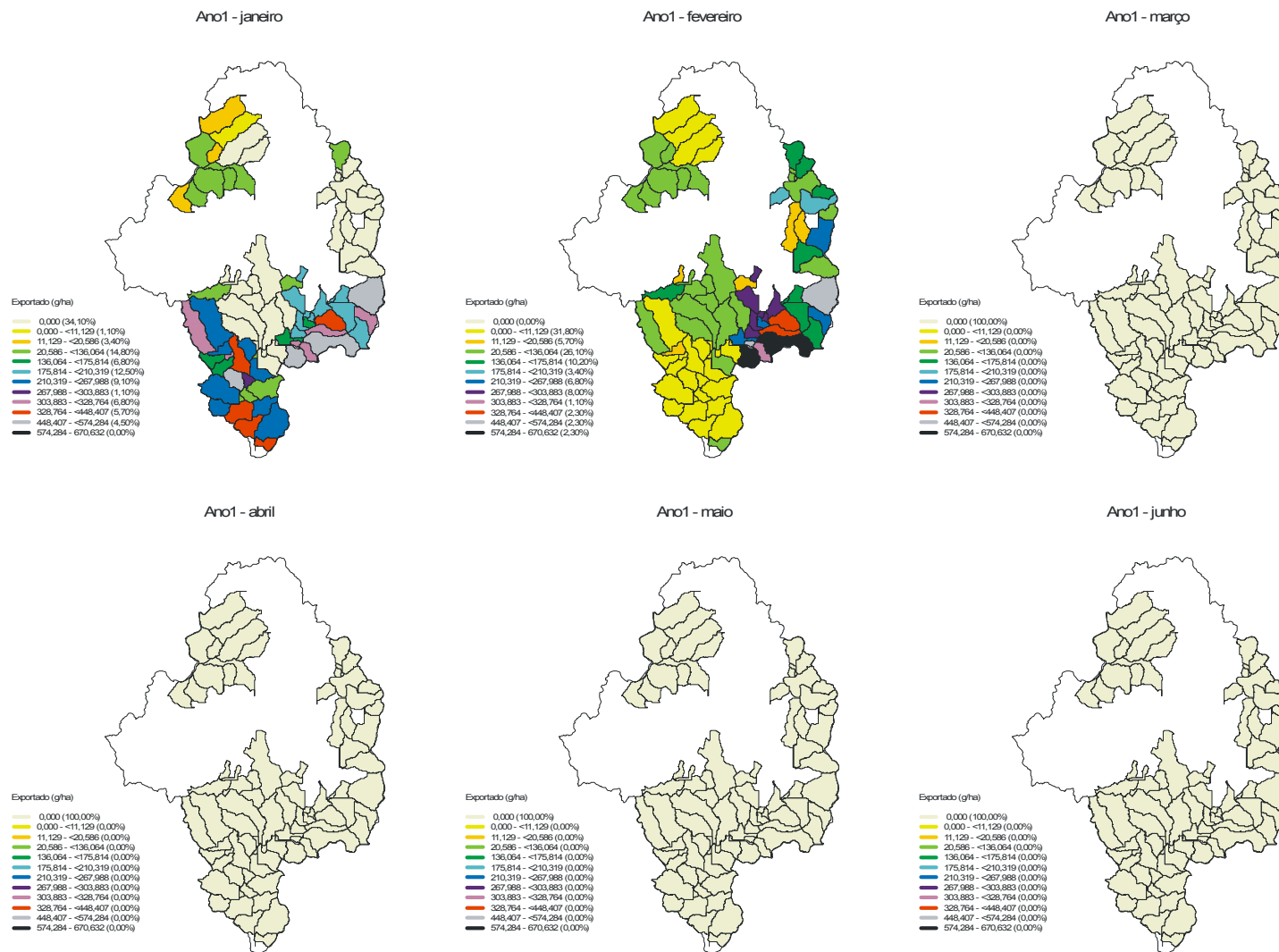


Figura 10 – Carga total mensal de ametrina exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, normalizada pela área da HRU, no cenário 1. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe

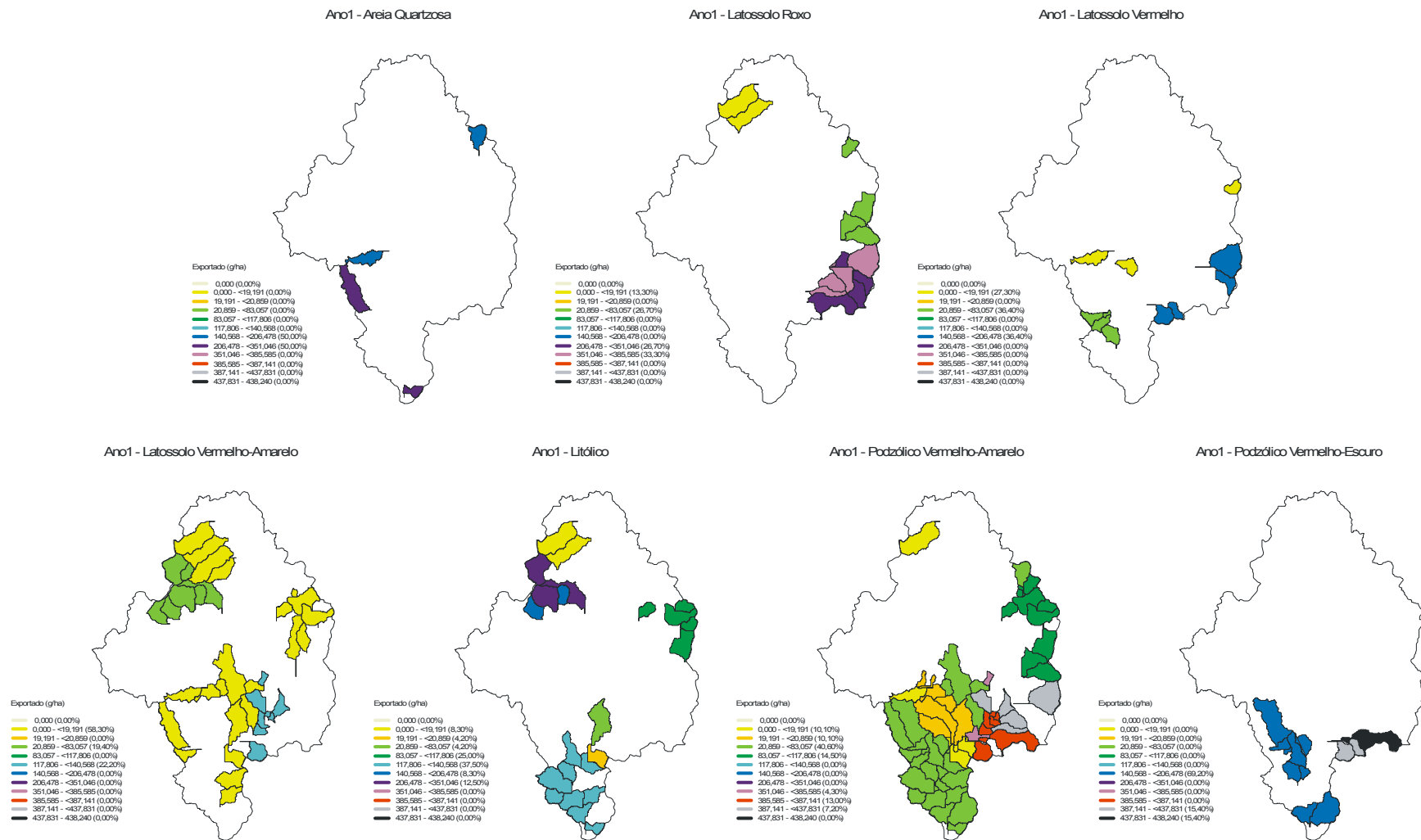


Figura 11 – Carga total anual de ametrina exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, por tipo de solo, normalizada pela área da HRU, no cenário 1. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe

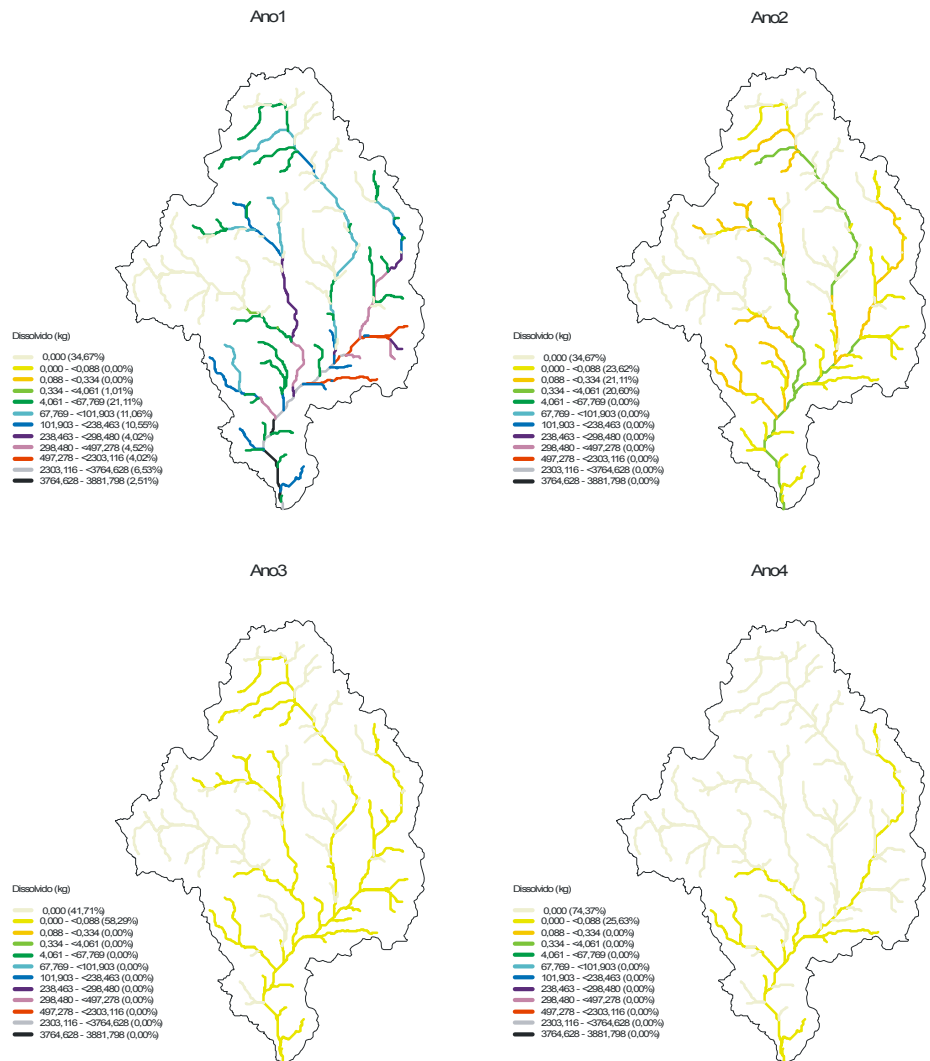


Figura 12 – Carga total anual de ametrina fluindo em trechos de rios da bacia do rio Corumbataí, no cenário 1. Valores entre parênteses representam o percentual de trechos de rio associados as sub-bacias dentro de cada classe

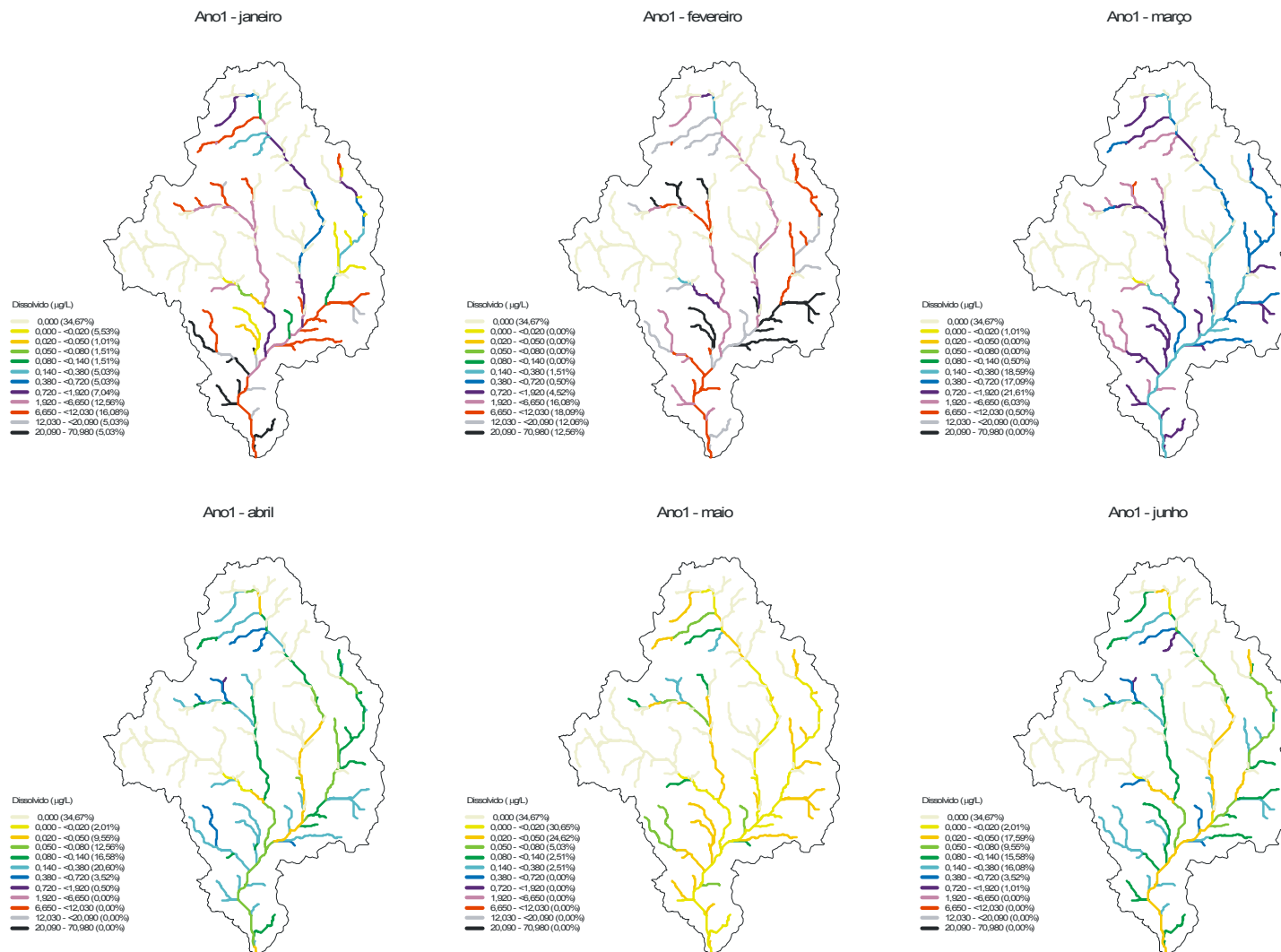


Figura 13 – Concentração diária média mensal de ametrina em trechos de rios da bacia do rio Corumbataí no primeiro ano após a aplicação do herbicida, no cenário 1. Valores entre parênteses representam o percentual de trechos de rio associados as sub-bacias dentro de cada classe (continua)

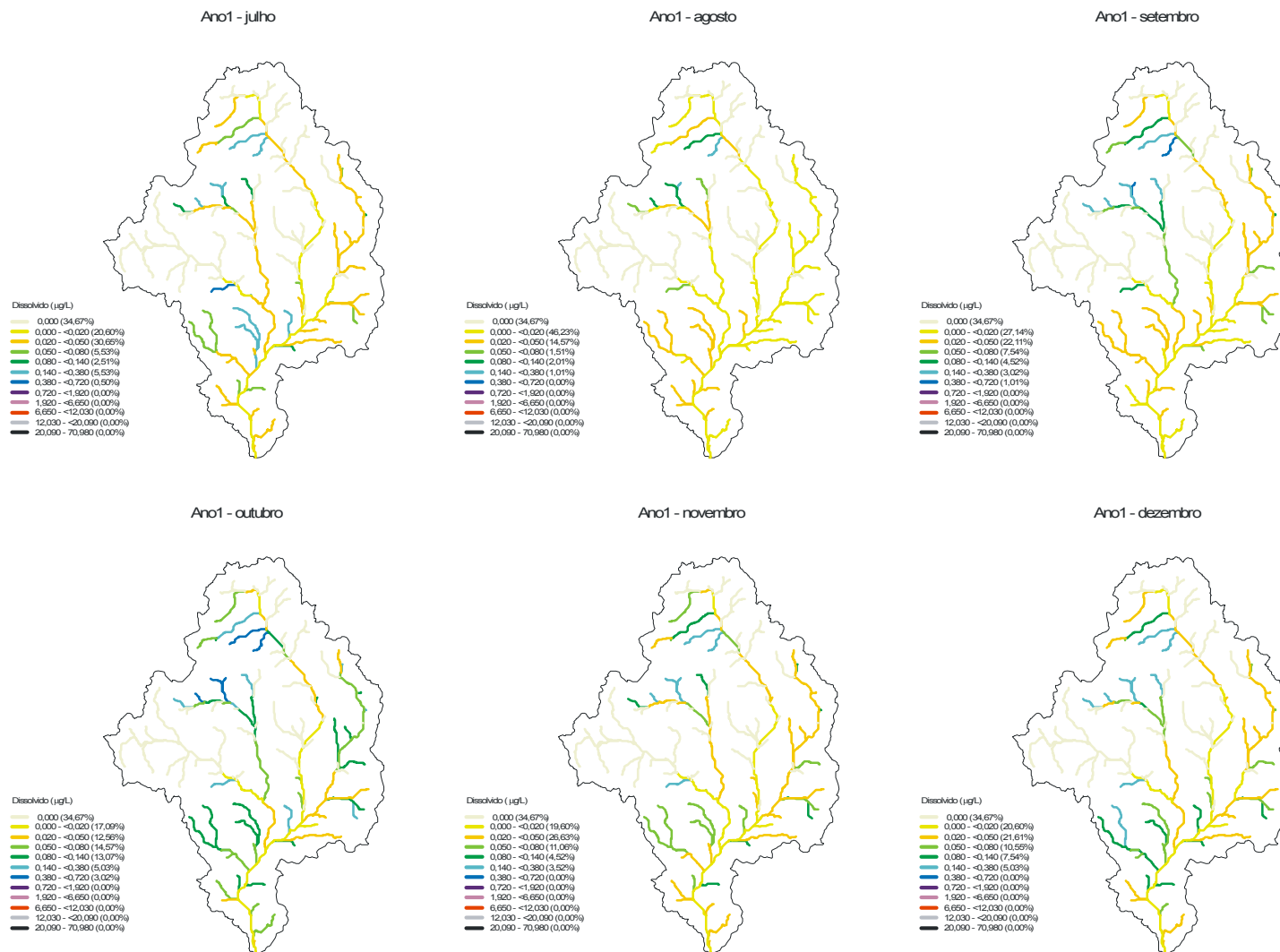


Figura 13 – Concentração diária média mensal de ametrina em trechos de rios da bacia do rio Corumbataí no primeiro ano após a aplicação do herbicida, no cenário 1. Valores entre parênteses representam o percentual de trechos de rio associados as sub-bacias dentro de cada classe (conclusão)

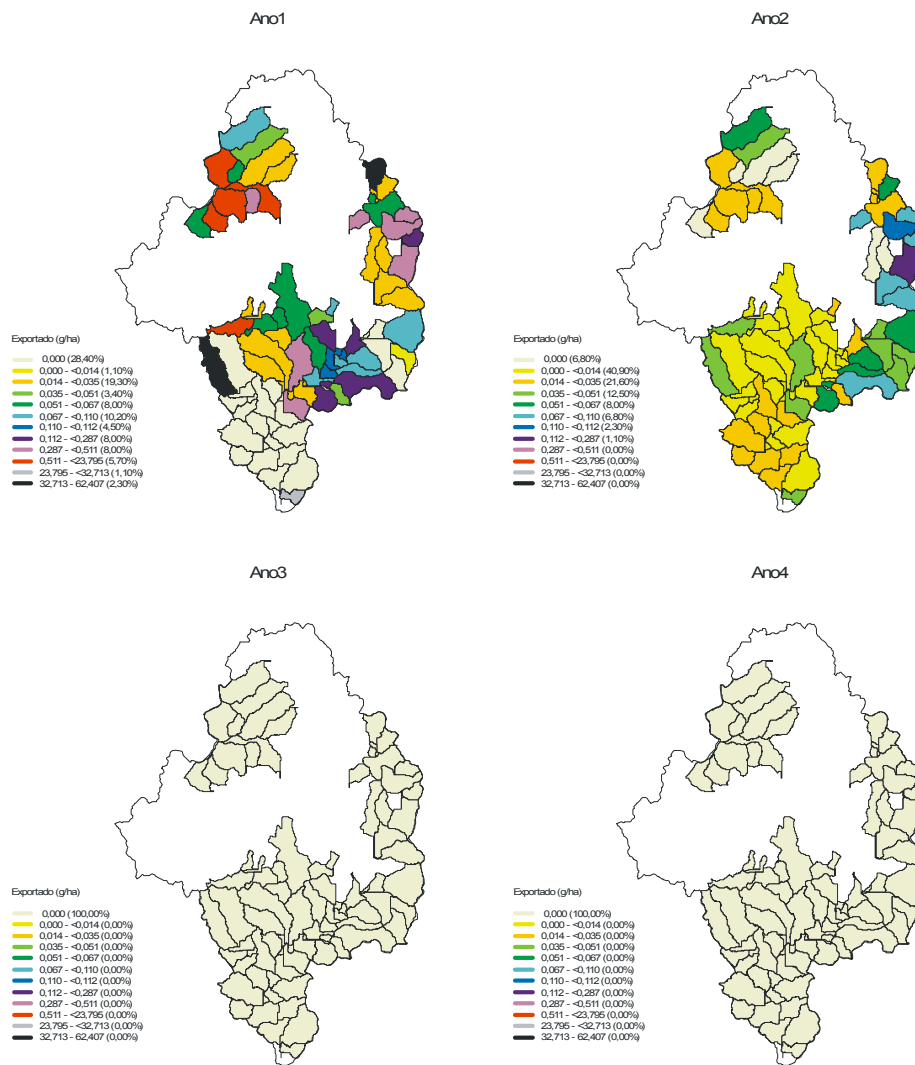


Figura 14 – Carga total anual de ametryn exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, normalizada pela área da HRU, no cenário 2. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe

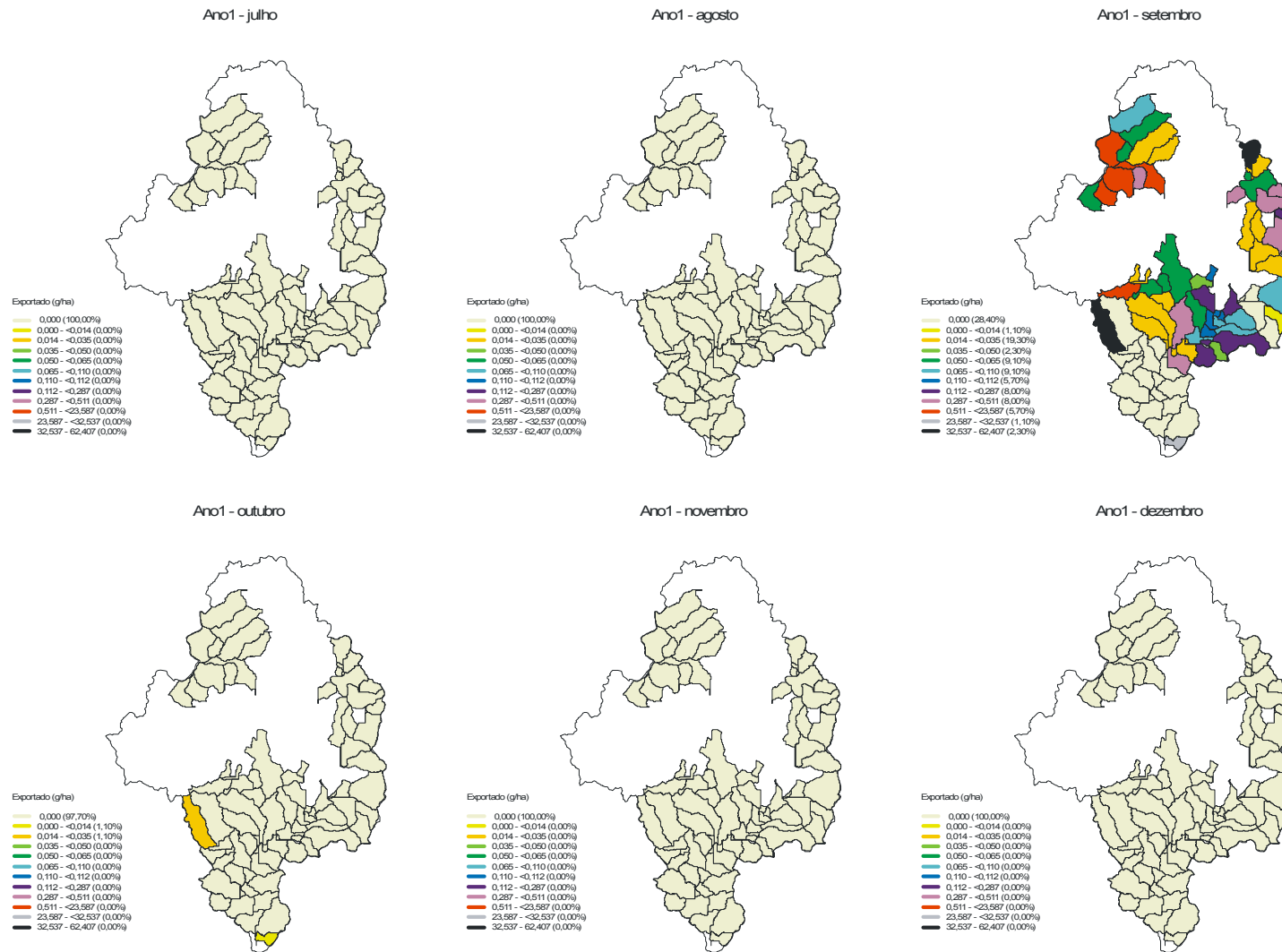


Figura 15 – Carga total mensal de ametrina exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, normalizada pela área da HRU, no cenário 2. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe (continua)

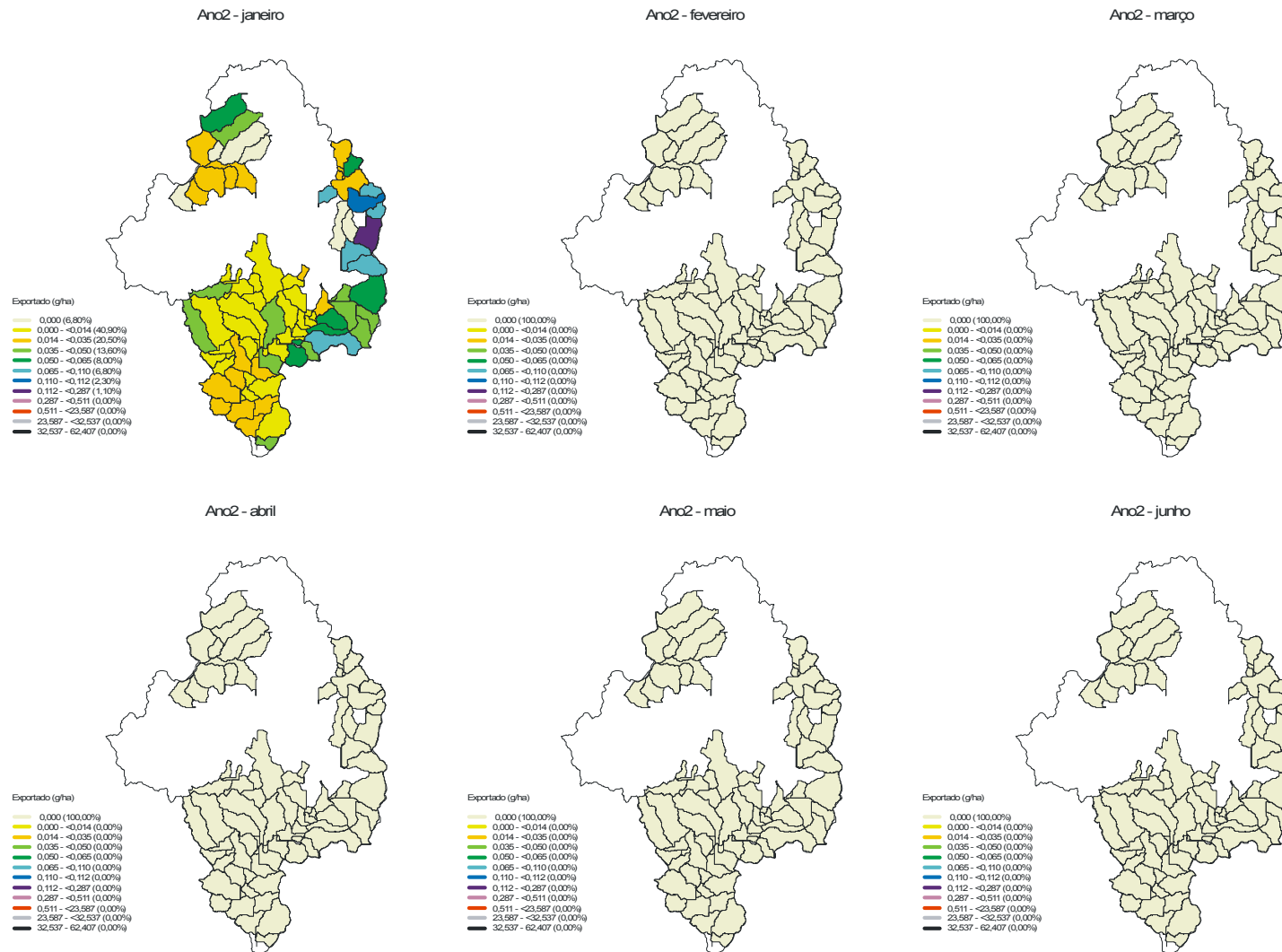


Figura 15 – Carga total mensal de ametrina exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, normalizada pela área da HRU, no cenário 2. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe (conclusão)

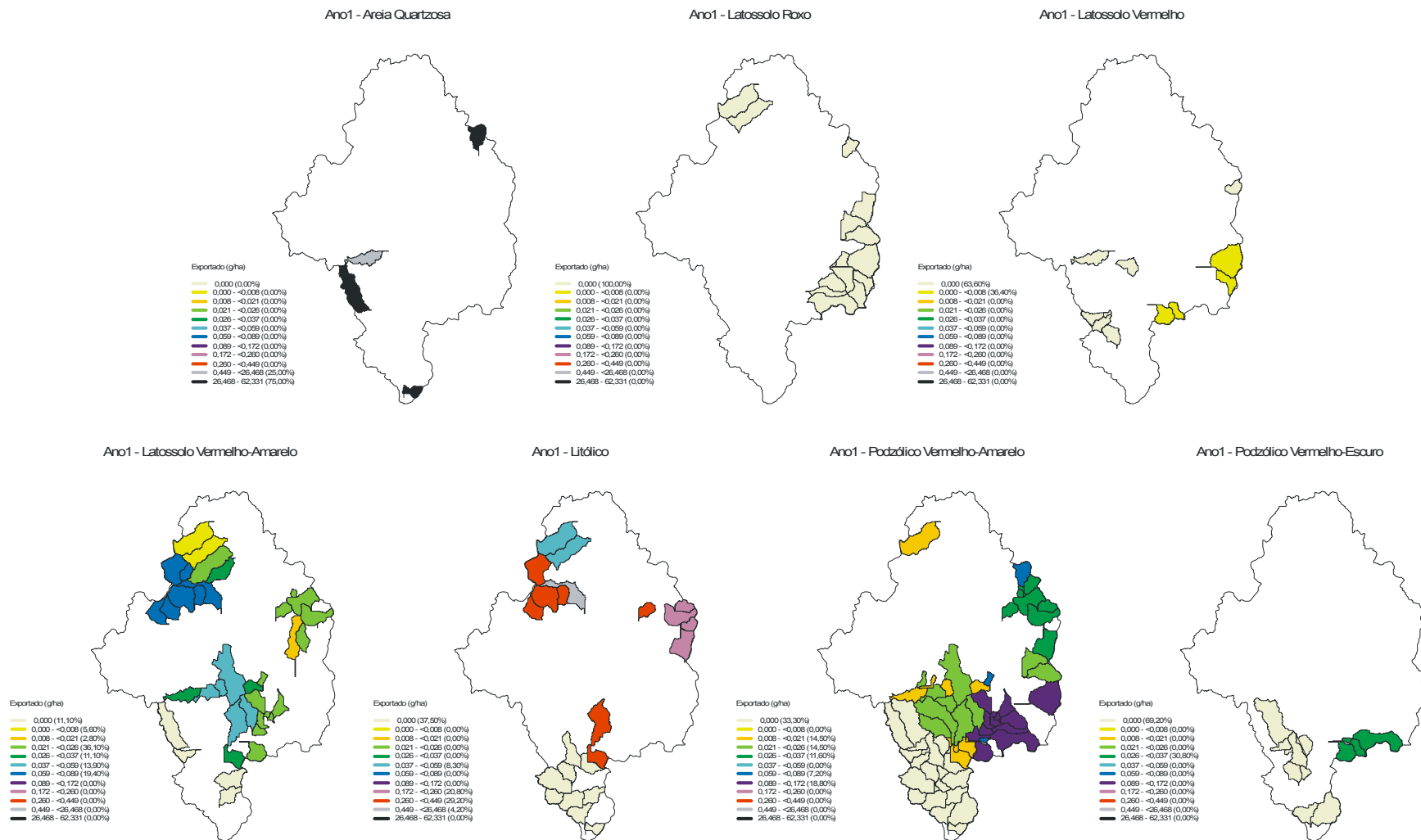


Figura 16 – Carga total anual de ametrina exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, por tipo de solo, normalizada pela área da HRU, no cenário 2. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe

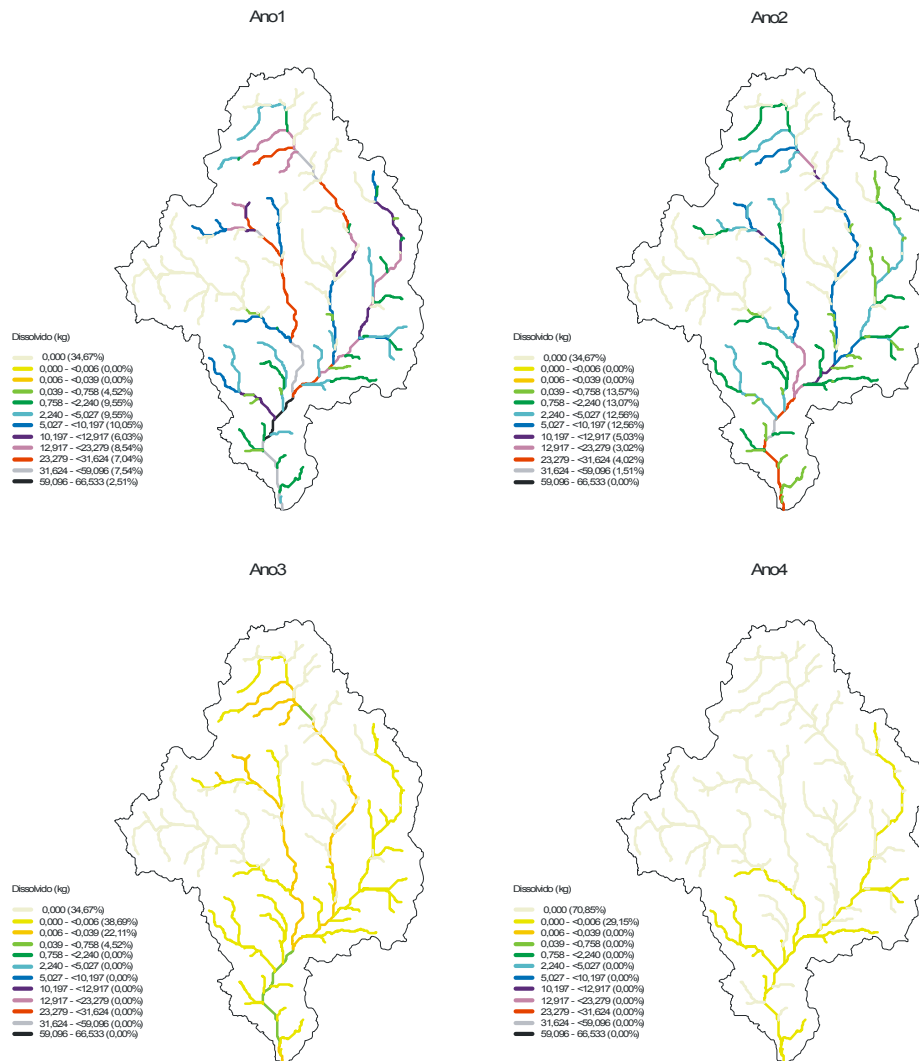


Figura 17 – Carga total anual de ametryn fluindo em trechos de rios da bacia do rio Corumbataí, no cenário 2. Valores entre parênteses representam o percentual de trechos de rio associados as sub-bacias dentro de cada classe

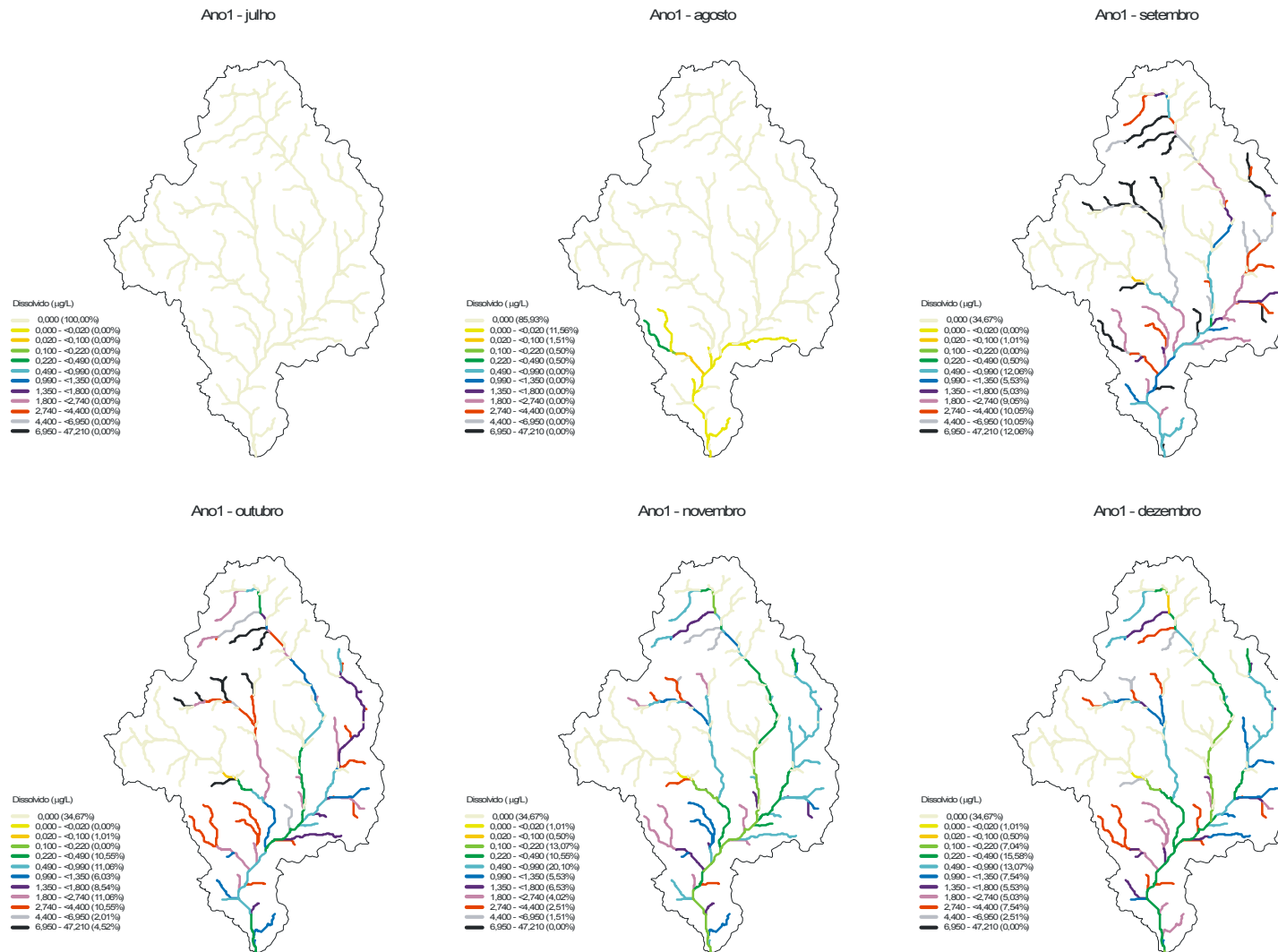


Figura 18 – Concentração diária média mensal de ametrina em trechos de rios da bacia do rio Corumbataí no primeiro ano após a aplicação do herbicida, no cenário 2. Valores entre parênteses representam o percentual de trechos de rio associados as sub-bacias dentro de cada classe (continua)

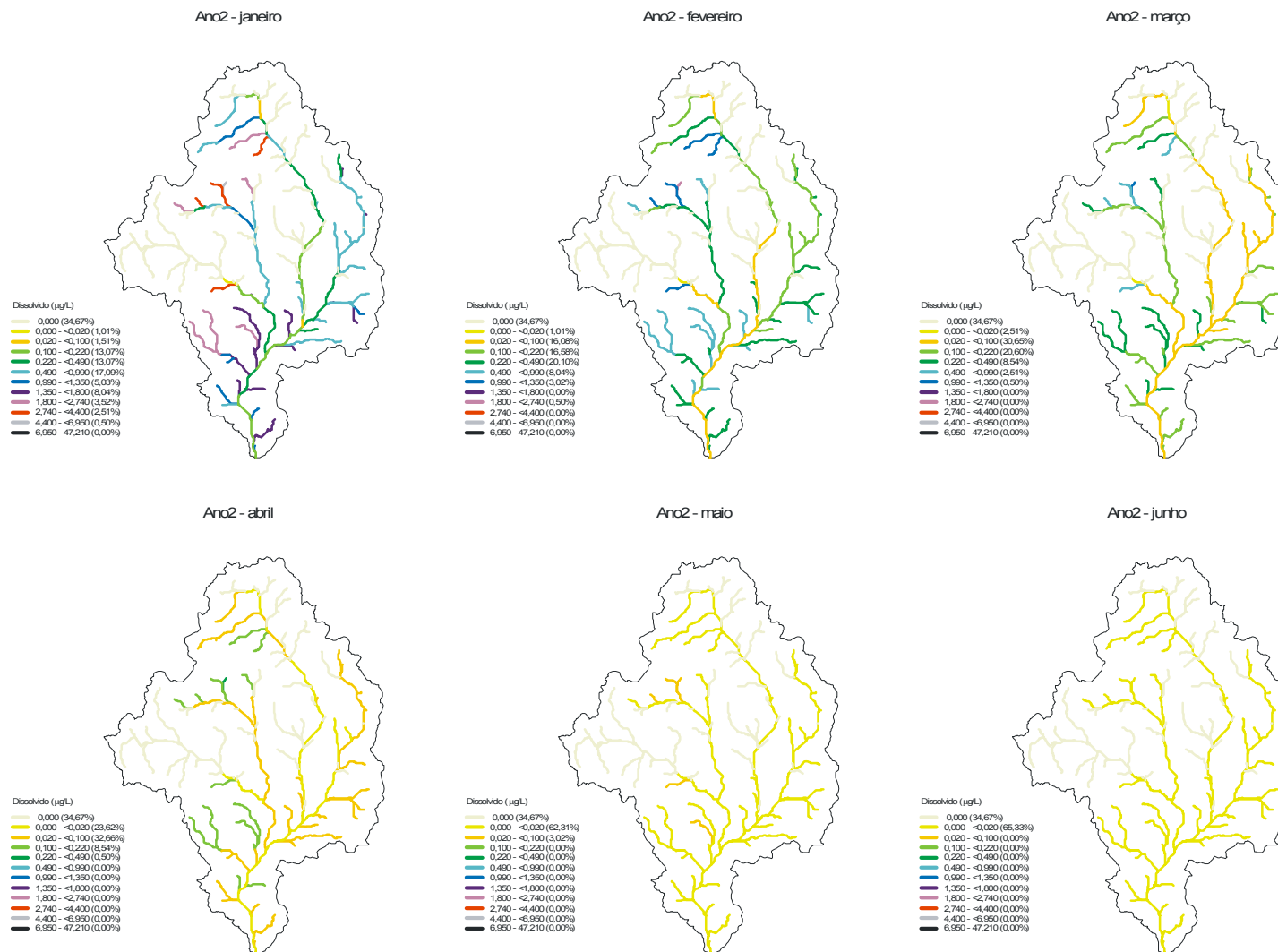


Figura 18 – Concentração diária média mensal de ametrina em trechos de rios da bacia do rio Corumbataí no primeiro ano após a aplicação do herbicida, no cenário 2. Valores entre parênteses representam o percentual de trechos de rio associados as sub-bacias dentro de cada classe (conclusão)

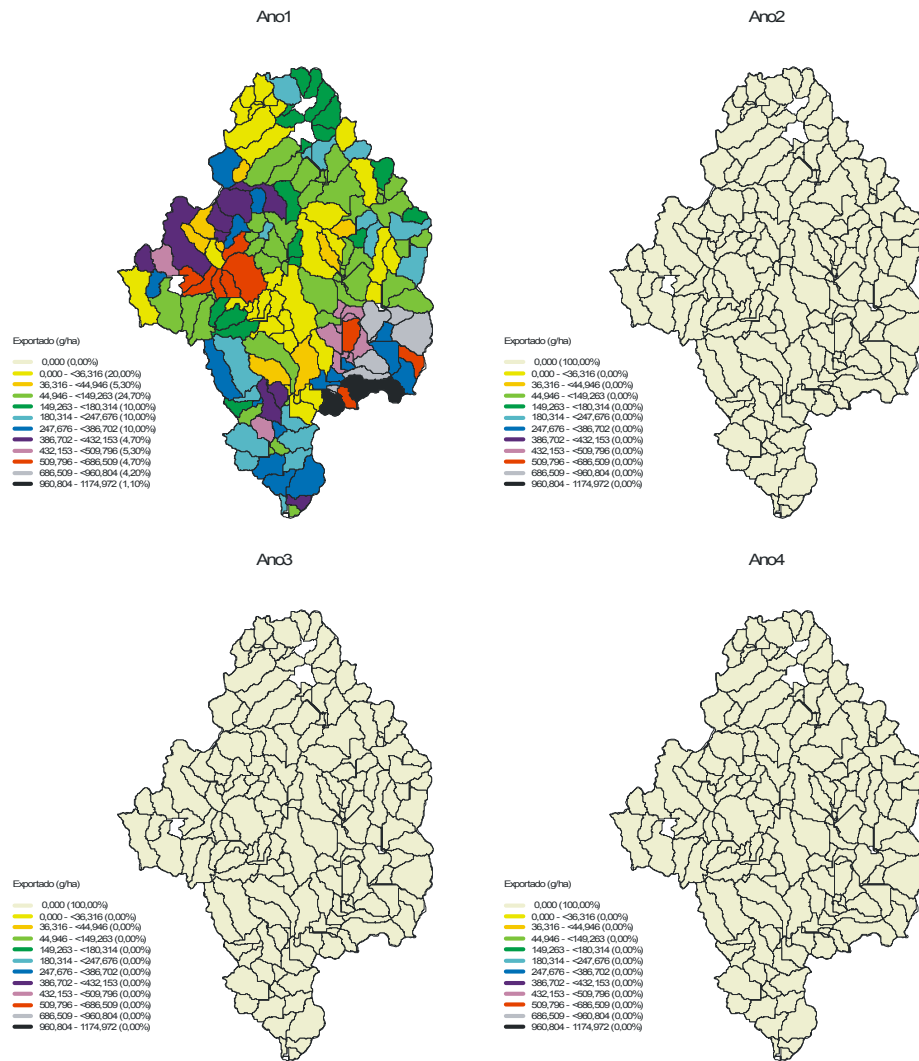


Figura 19 – Carga total anual de ametrina exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, normalizada pela área da HRU, no cenário 3. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe

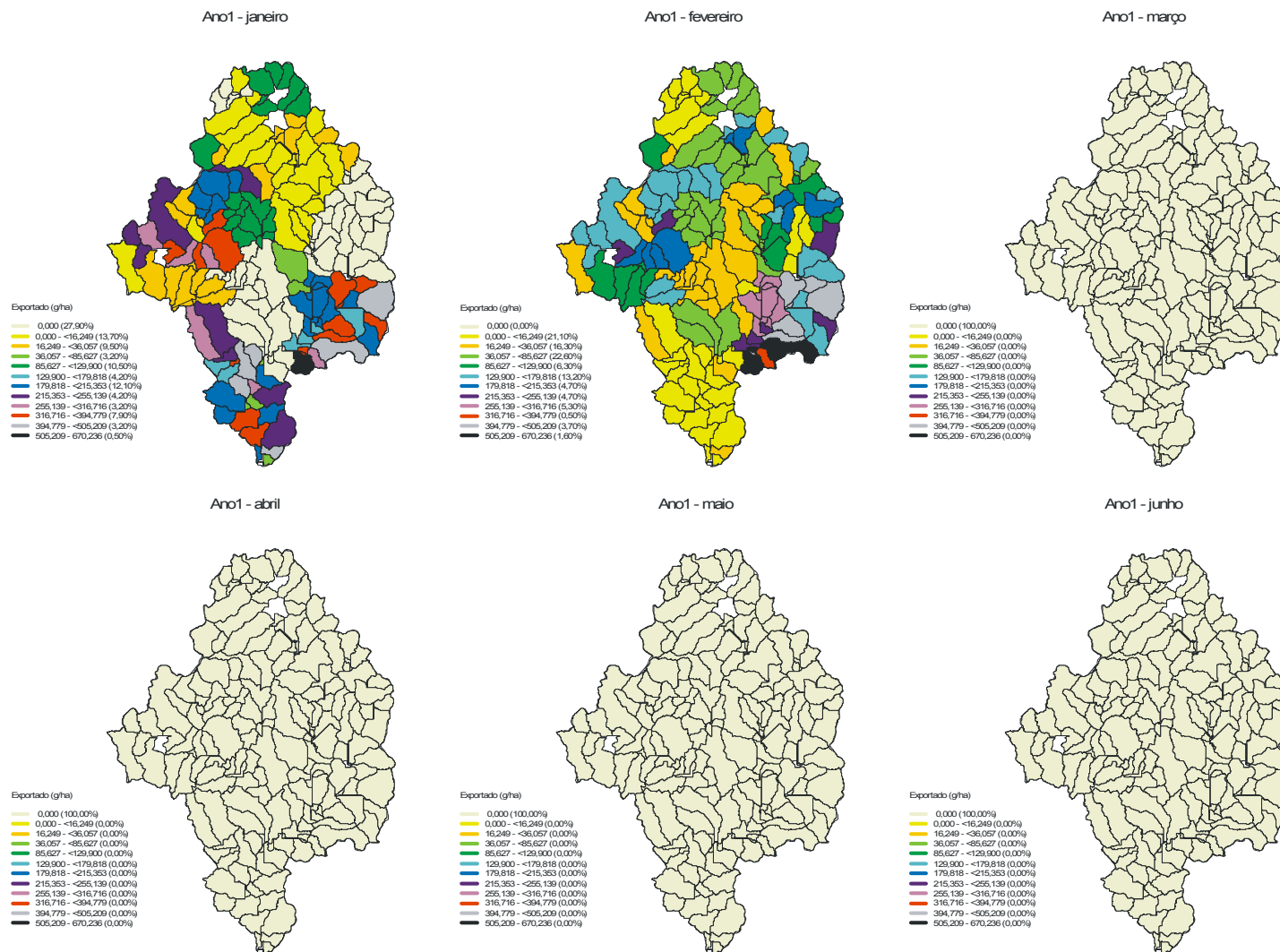


Figura 20 – Carga total mensal de ametrina exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, normalizada pela área da HRU, no cenário 3. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe

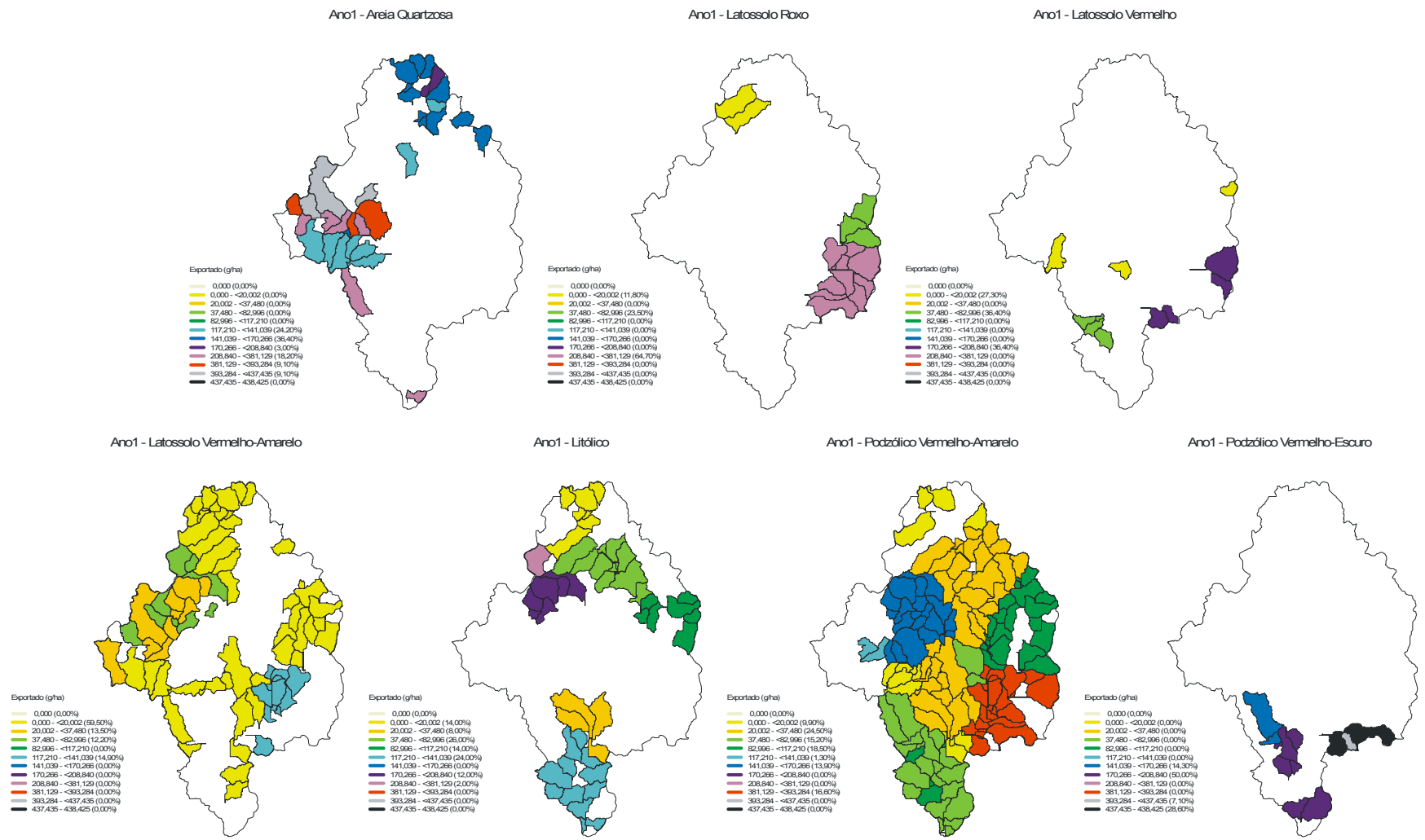


Figura 21 – Carga total anual de ametrina exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, por tipo de solo, normalizada pela área da HRU, no cenário 3. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe

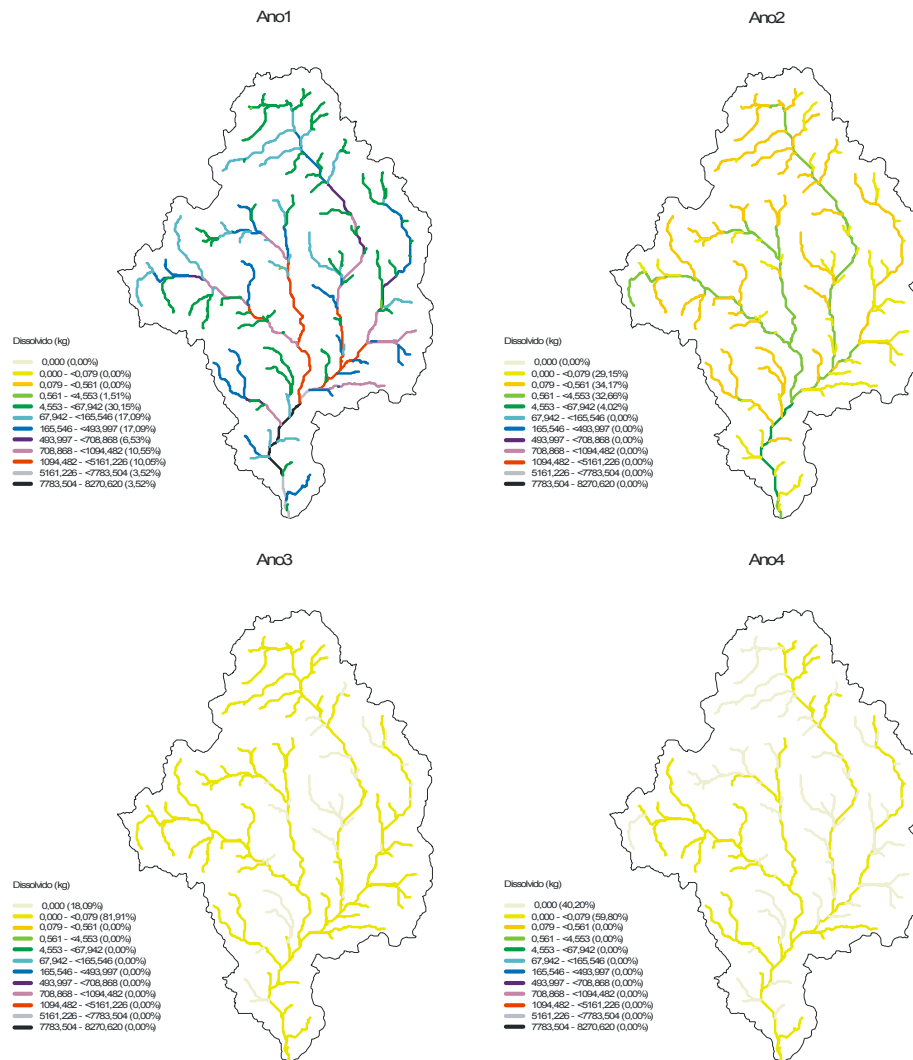


Figura 22 – Carga total anual de ametrina fluindo em trechos de rios da bacia do rio Corumbataí, no cenário 3. Valores entre parênteses representam o percentual de trechos de rio associados as sub-bacias dentro de cada classe

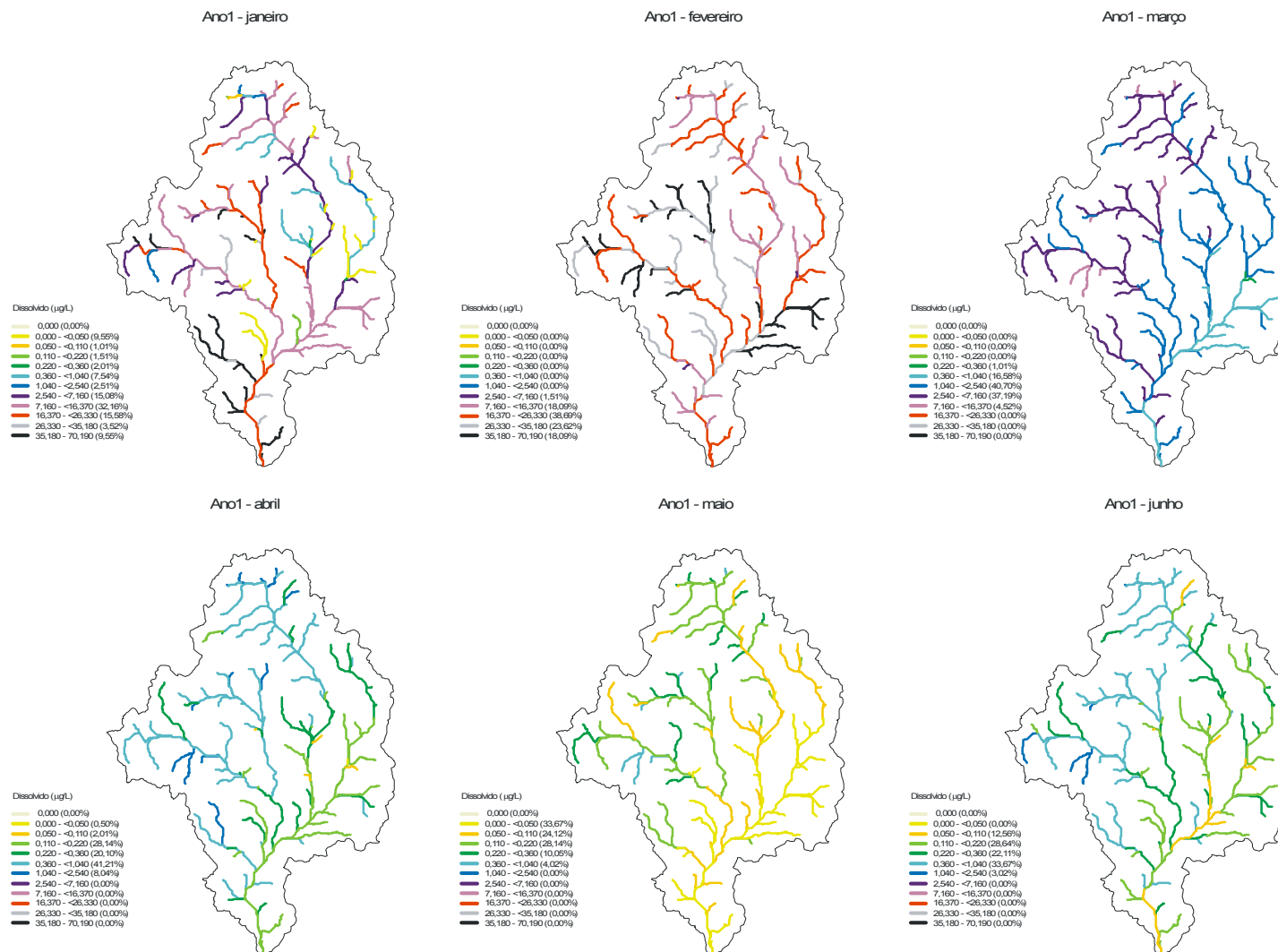


Figura 23 – Concentração diária média mensal de ametrina em trechos de rios da bacia do rio Corumbataí no primeiro ano após a aplicação do herbicida, no cenário 3. Valores entre parênteses representam o percentual de trechos de rio associados as sub-bacias dentro de cada classe (continua)

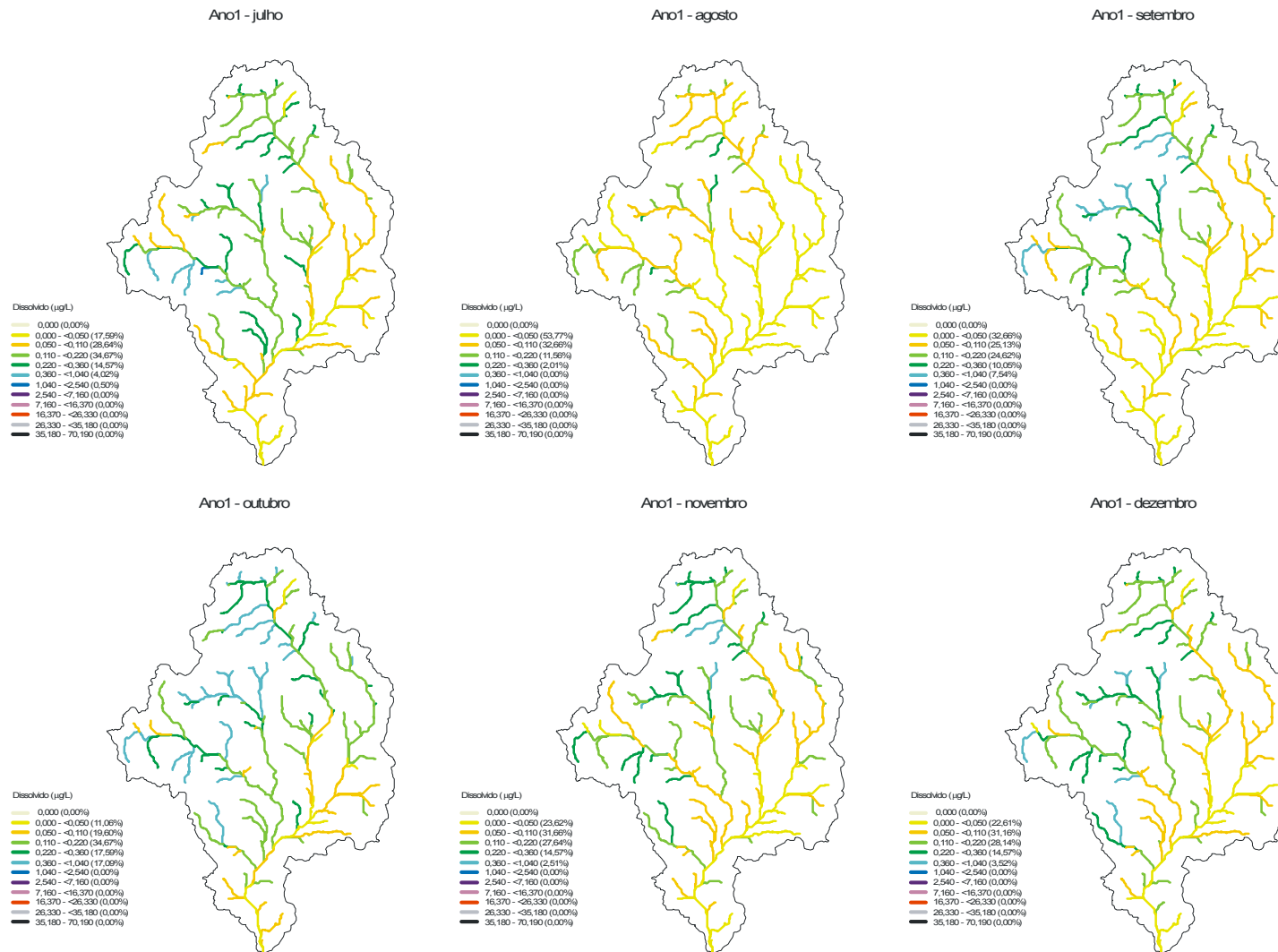


Figura 23 – Concentração diária média mensal de ametrina em trechos de rios da bacia do rio Corumbataí no primeiro ano após a aplicação do herbicida, no cenário 3. Valores entre parênteses representam o percentual de trechos de rio associados as sub-bacias dentro de cada classe (conclusão)

4.3.3.2 Atrazina

As propriedades físico-químicas deste herbicida condicionaram a uma prolongação do período de exportação desta molécula, quando comparado a ametrina, até o terceiro ano após a aplicação (Figura 24) e durante seis meses no primeiro ano (Figura 25), no cenário 1. Cargas totais de até $1,4 \text{ kg ha}^{-1}$ foram exportadas por algumas sub-bacias no primeiro ano, sendo observadas exportações em algumas áreas, de $7,6$ e $0,03 \text{ g ha}^{-1}$ nos anos seguintes. Após estimativas de cargas mensais de 573 , 801 e $0,14 \text{ g ha}^{-1}$, nos meses de janeiro, fevereiro e março do primeiro ano, respectivamente, cargas inferiores a $0,01 \text{ g ha}^{-1}$ foram estimadas para os meses posteriores. Os mesmos solos e regiões críticas apontados para ametrina, neste cenário, foram identificados para atrazina. As concentrações estimadas nos corpos hídricos no primeiro ano foram semelhantes às observadas para ametrina, mas vislumbrando-se níveis mais elevados de até $8,7 \mu\text{g L}^{-1}$ em alguns trechos de rio, transcorridos 12 meses da aplicação, em virtude da carga anual mais elevada, de até $4,8 \text{ t}$ em alguns trechos de rio, reflexo da maior mobilidade deste agrotóxico. Após os três meses que sucederam a aplicação do herbicida, quando altas concentrações ocorreram de forma aleatória em segmentos de rio da bacia, observou-se a regionalização de trechos mais críticos, ao norte, nas cabeceiras do rio Corumbataí e na região da sub-bacia do rio Passa Cinco.

No cenário 2 foram vislumbradas cargas anuais e mensais aproximadamente duas vezes maiores do que as observadas para ametrina, prolongando-se até o quarto ano após a aplicação (Figuras 26 e 27). Concentrações da ordem de $52 \mu\text{g L}^{-1}$ foram observadas em alguns segmentos de rio num período de cinco meses após a aplicação, restringindo-se cada vez mais a região norte da bacia, a porção inicial do Ribeirão Claro e a sub-bacia do rio Passa Cinco, ao longo do tempo. Em fevereiro e março, níveis máximos de $6,4 \mu\text{g L}^{-1}$ foram estimados, decaindo para níveis inferiores a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ a partir de abril.

A expansão simulada no cenário 3 resultou em aumento na concentração diária média mensal (Figura 28), fruto da maior carga total nos rios. Não foi evidenciada alteração na ordem de vulnerabilidade dos solos.

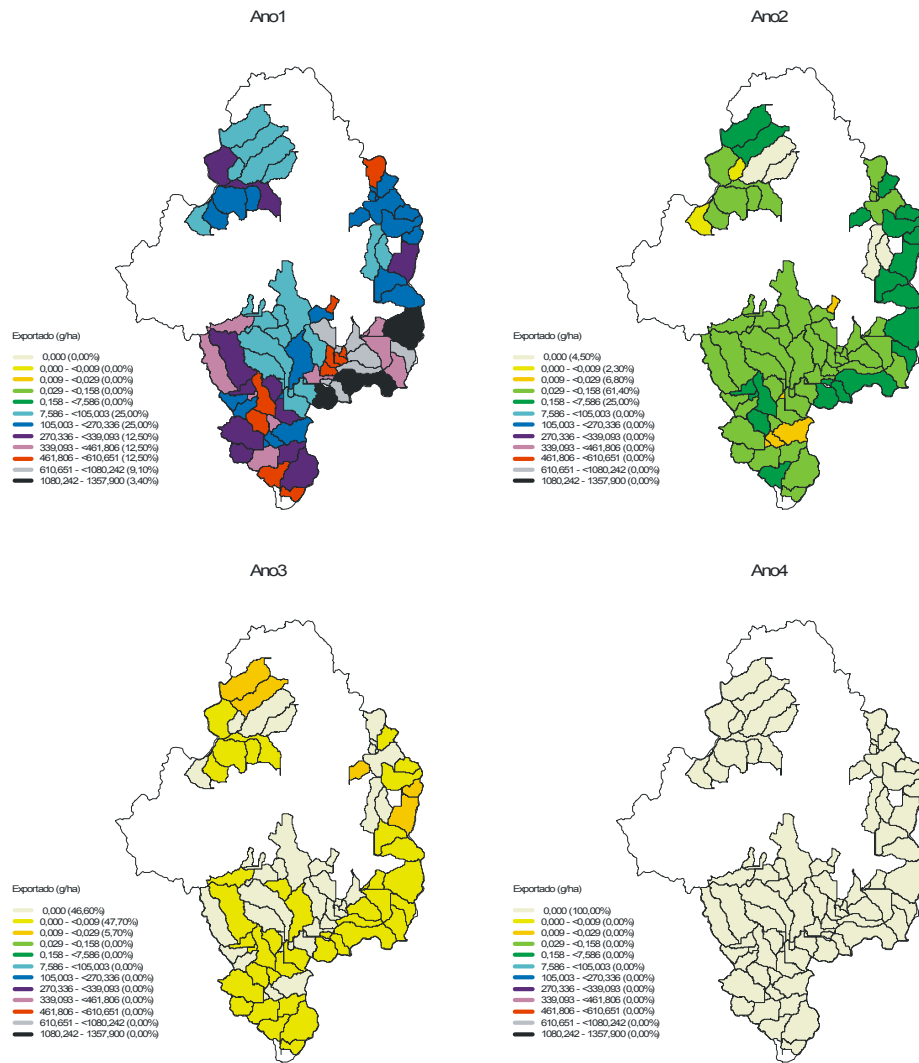


Figura 24 – Carga total anual de atrazina exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, normalizada pela área da HRU, no cenário 1. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe

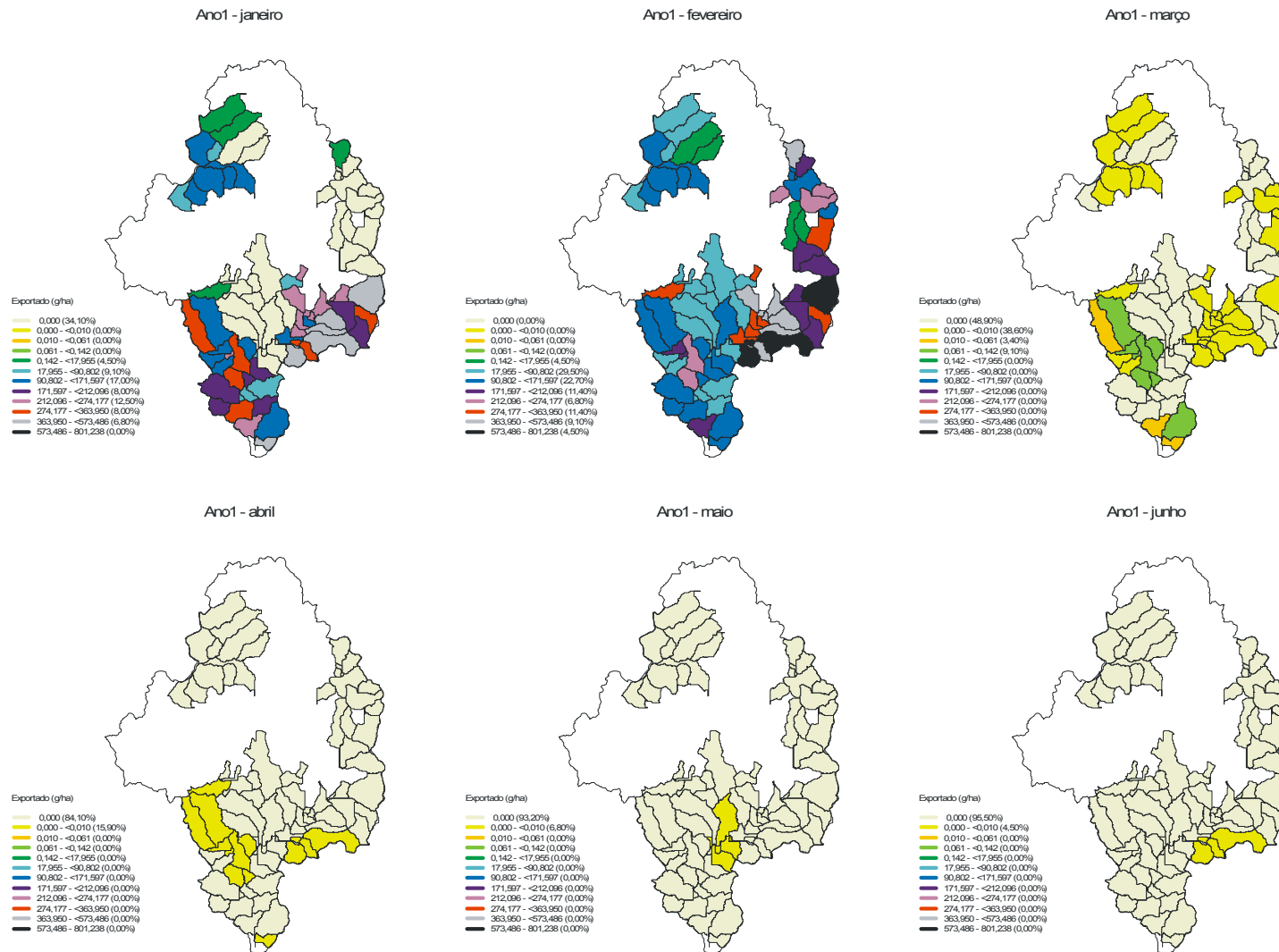


Figura 25 – Carga total mensal de atrazina exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, normalizada pela área da HRU, no cenário 1. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe

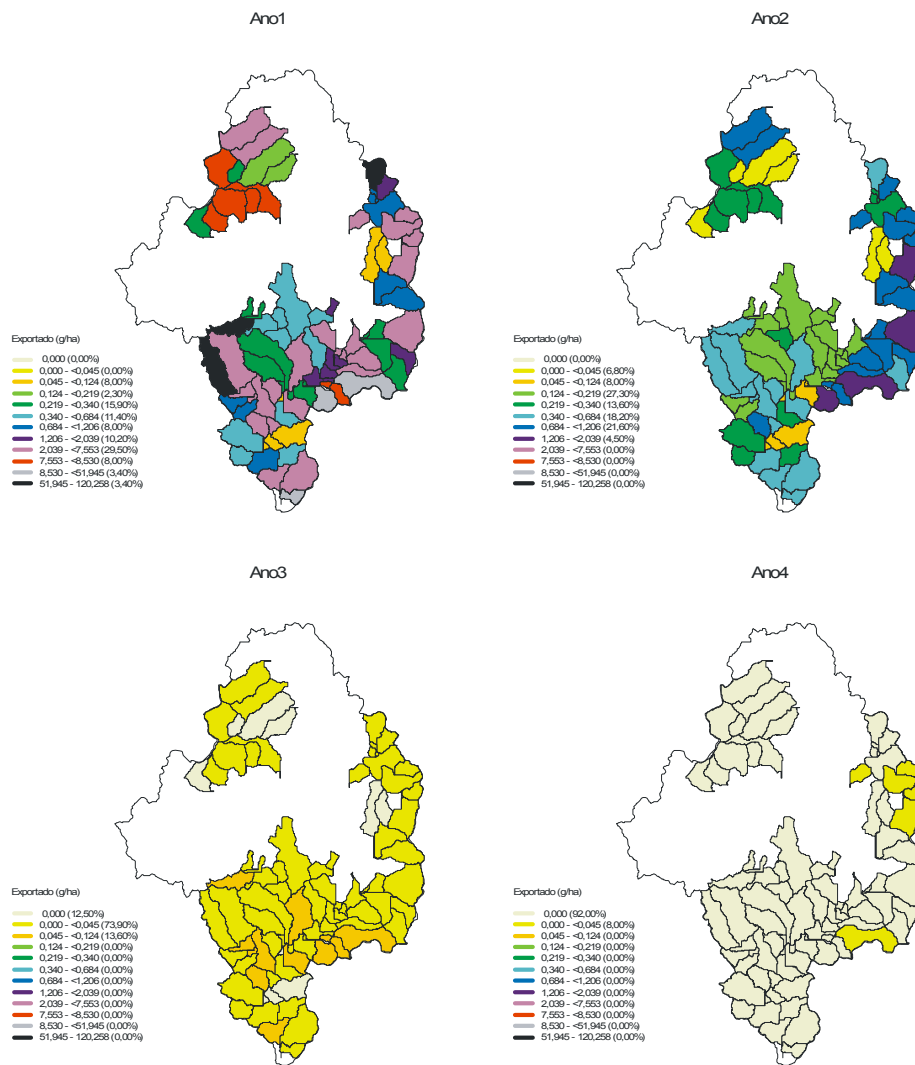


Figura 26 – Carga total anual de atrazina exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, normalizada pela área da HRU, no cenário 2. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe

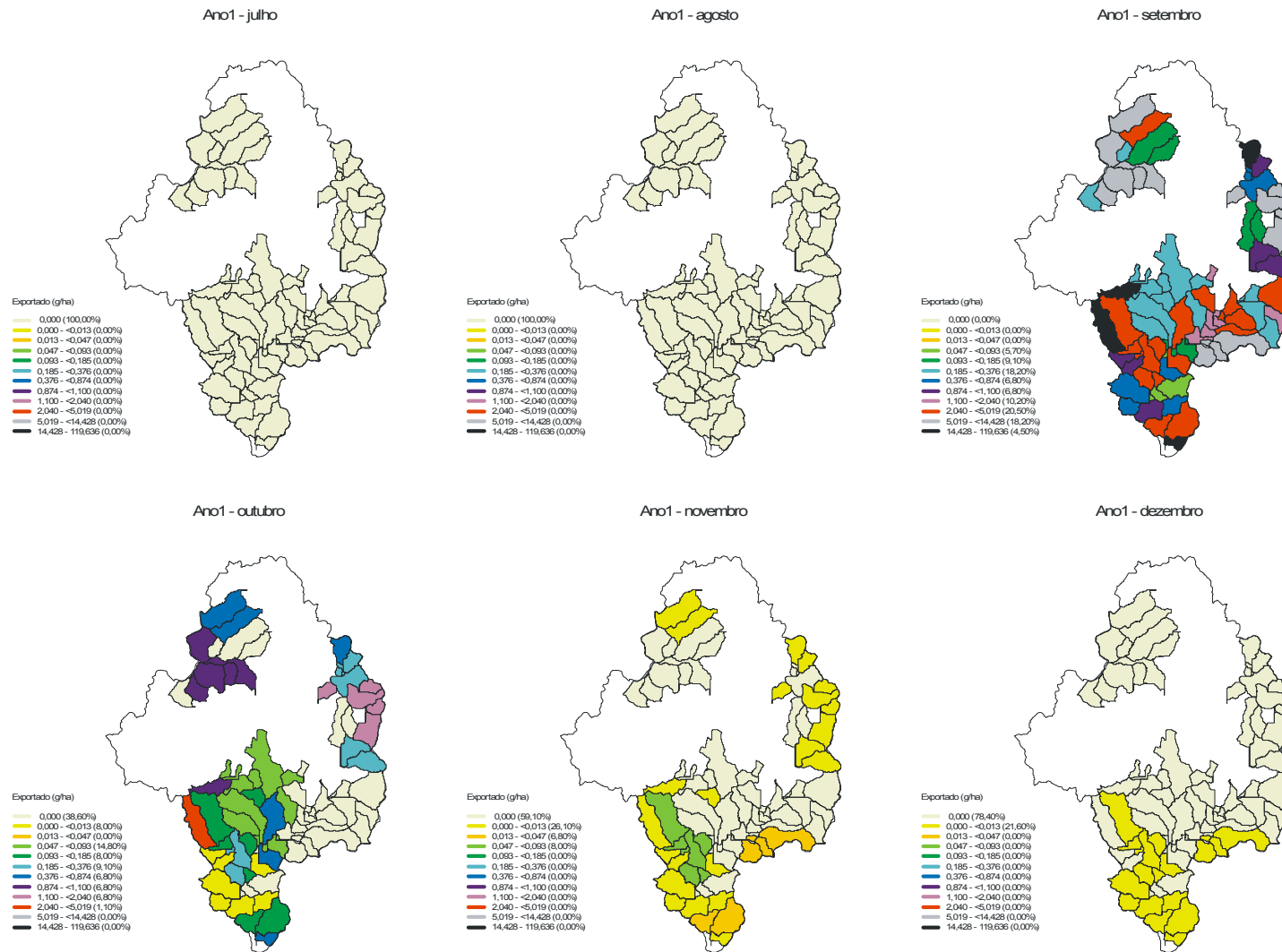


Figura 27 – Carga total mensal de atrazina exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, normalizada pela área da HRU, no cenário 2. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe (continua)

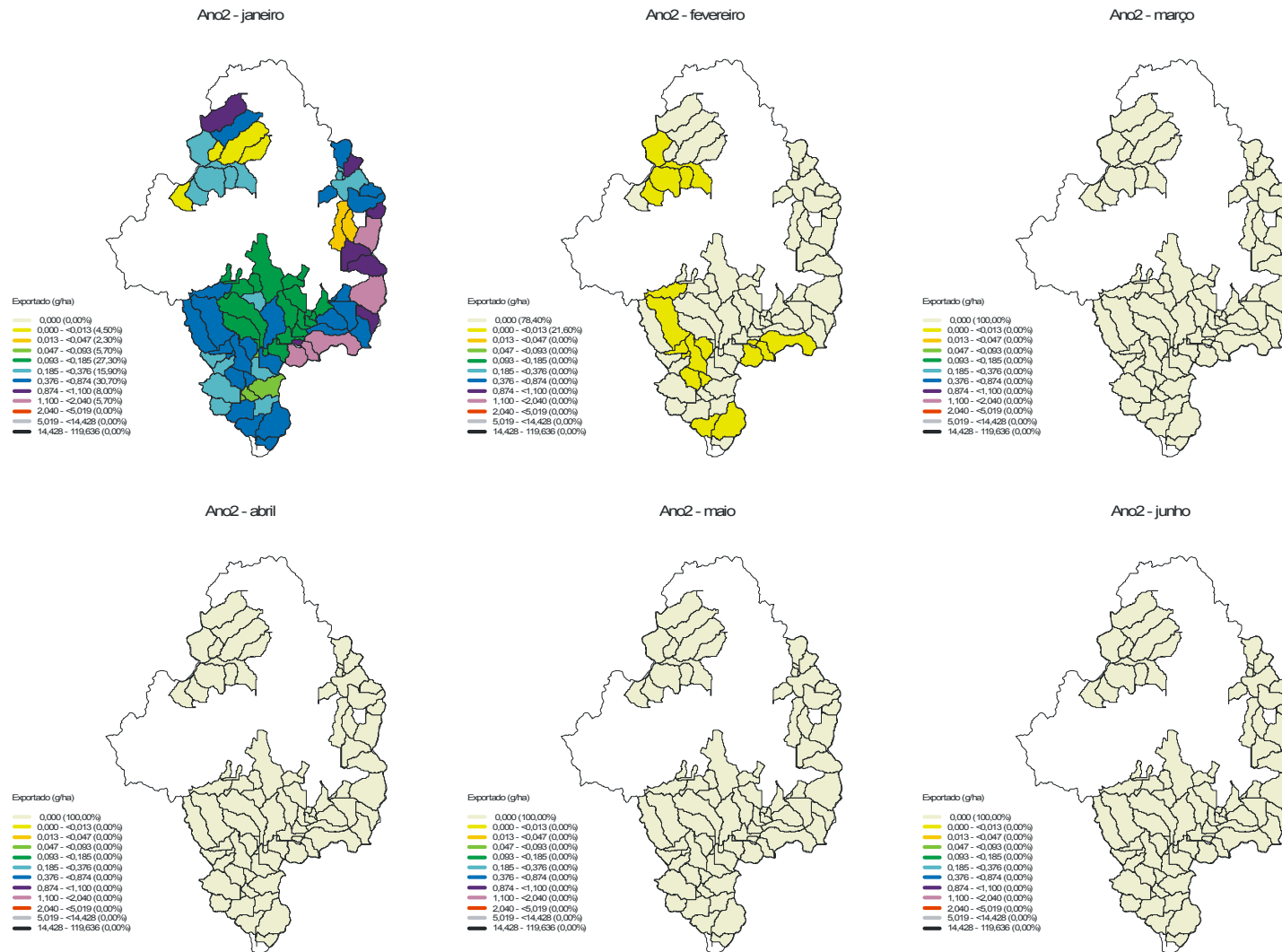


Figura 27 – Carga total mensal de atrazina exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, normalizada pela área da HRU, no cenário 2. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe (conclusão)

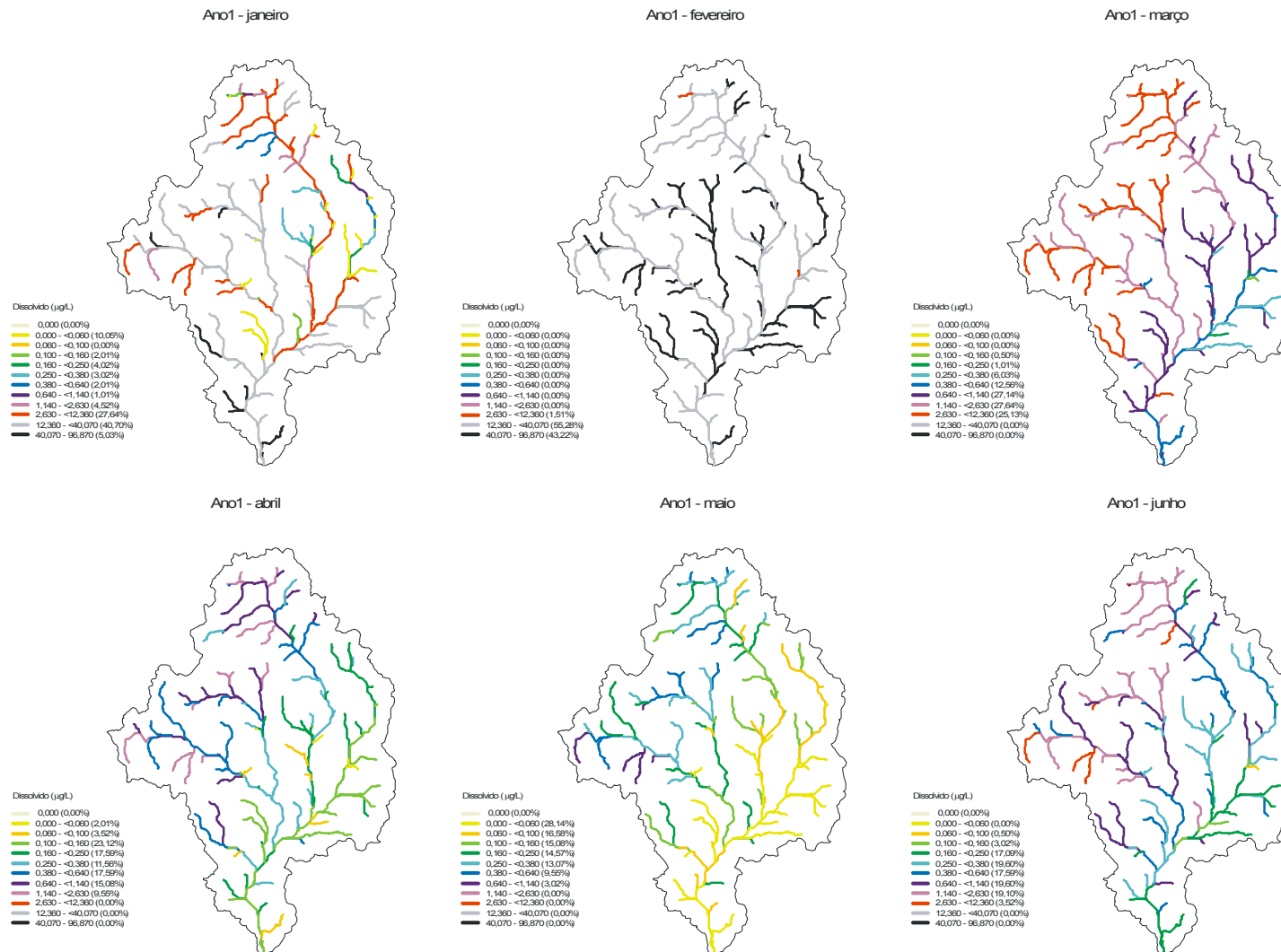


Figura 28 – Concentração diária média mensal de atrazina em trechos de rios da bacia do rio Corumbataí no primeiro ano após a aplicação do herbicida, no cenário 3. Valores entre parênteses representam o percentual de trechos de rio associados as sub-bacias dentro de cada classe (continua)

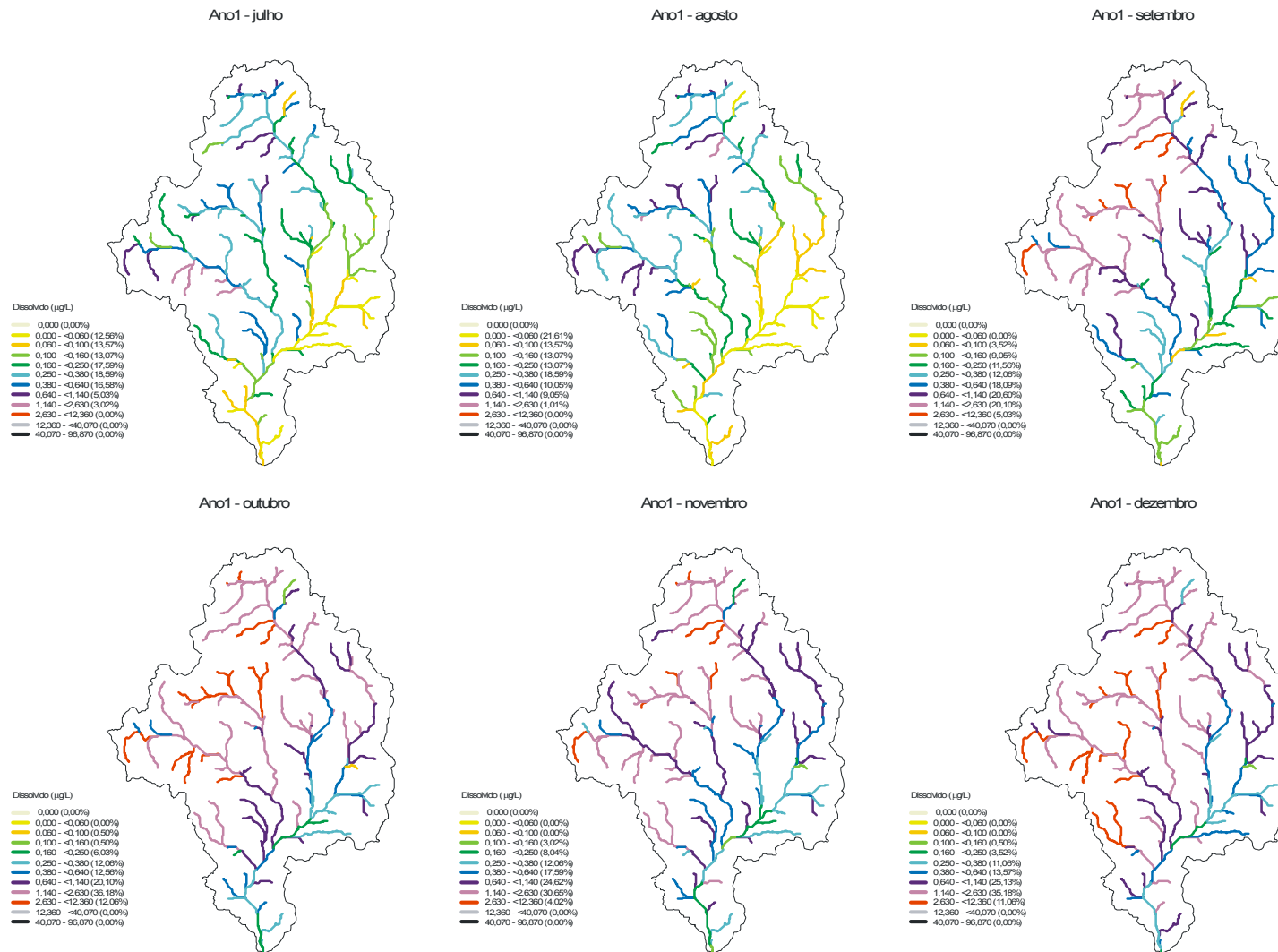


Figura 28 – Concentração diária média mensal de atrazina em trechos de rios da bacia do rio Corumbataí no primeiro ano após a aplicação do herbicida, no cenário 3. Valores entre parênteses representam o percentual de trechos de rio associados as sub-bacias dentro de cada classe (conclusão)

4.3.3.3 Clomazona

Este herbicida, quando aplicado no cenário 1, foi exportado exclusivamente no primeiro ano, semelhante a ametrina, mas em níveis bem inferiores, de no máximo 418 g ha^{-1} , em algumas sub-bacias. Diferentemente de ametrina e de forma semelhante a atrazina, a exportação ocorreu durante todo o semestre, partindo de cargas máximas de 200 g ha^{-1} nos meses de janeiro e fevereiro, atingindo cargas de no máximo $0,04 \text{ g ha}^{-1}$ no final deste período. A vulnerabilidade dos solos à exportação deste herbicida seguiu a ordem $\text{PVA} > \text{AQ} > \text{PVE} > \text{LR} > \text{LV} \gg \text{Li} > \text{LVA}$, com maior contribuição da região leste da bacia. Este foi o herbicida com estimativa de menor permanência na coluna d'água, quando se observou concentrações entre $20,4$ e $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$, não sendo estimados resíduos dissolvidos, seis meses após a aplicação (Figura 29).

A sua aplicação em época de seca evidenciou a importância das áreas com Areia Quartzosa para o aporte de resíduos, salientando a vulnerabilidade de algumas sub-bacias situadas nas regiões nordeste, sudoeste e sul da bacia, além da região leste, ocupada por outros tipos de solos (Figura 30). Aplicado nesta condição, resíduos foram observados por 11 meses após a aplicação simulada, atingindo no máximo $12,3 \mu\text{g L}^{-1}$.

Quando simulada sob cenário de expansão da cultura, a sua aplicação resultou em destaque para um grupo de sub-bacias na região oeste da bacia, na sub-bacia do rio Passa Cinco, ocupadas com Areia Quartzosa (Figura 31). Apesar do incremento da carga total nos corpos hídricos, nenhum prolongamento do período de observação de níveis residuais dissolvidos foi evidenciado, além dos seis meses do cenário 1.

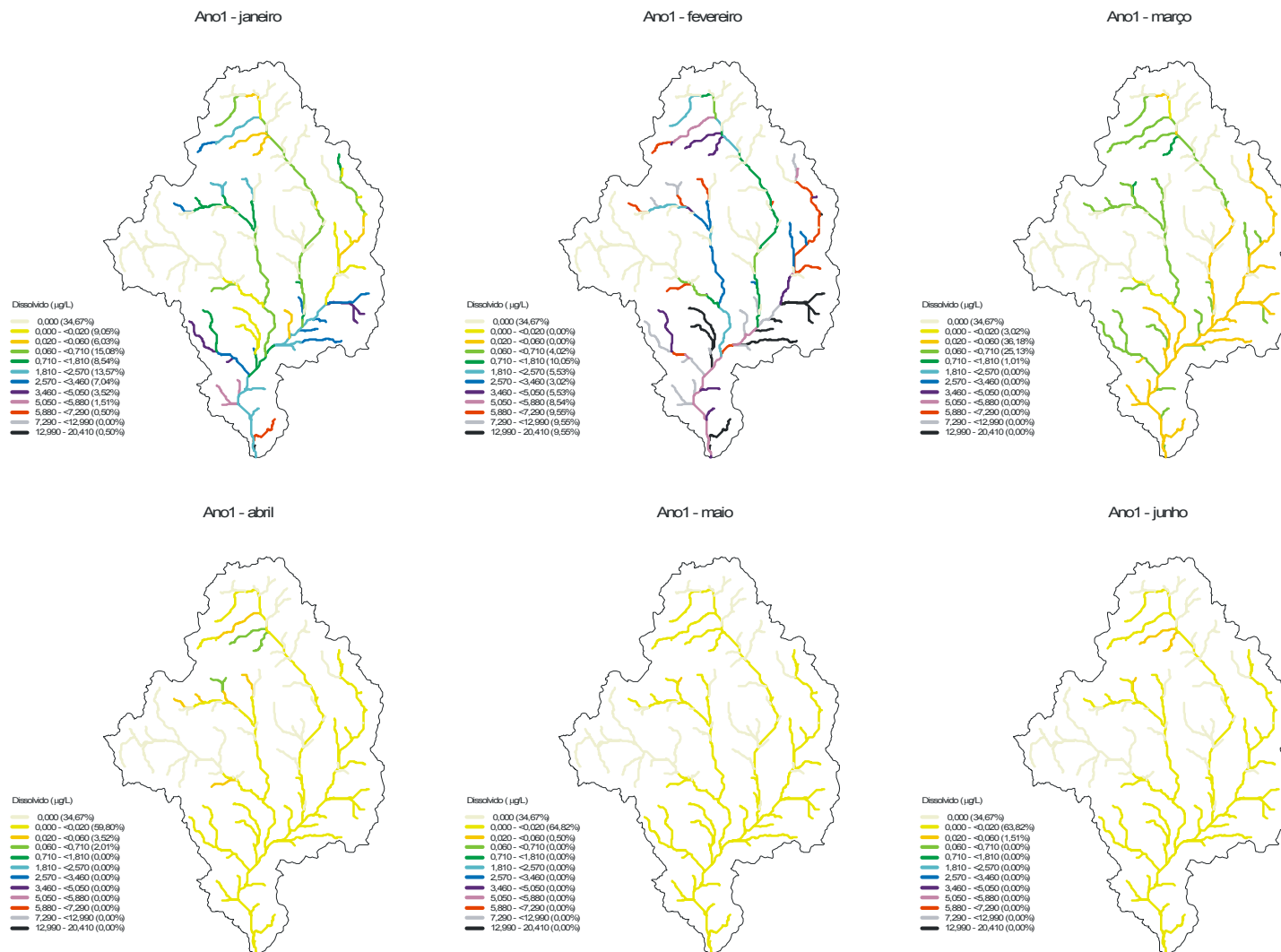


Figura 29 – Concentração diária média mensal de clomazone em trechos de rios da bacia do rio Corumbataí no primeiro ano após a aplicação do herbicida, no cenário 1. Valores entre parênteses representam o percentual de trechos de rio associados as sub-bacias dentro de cada classe

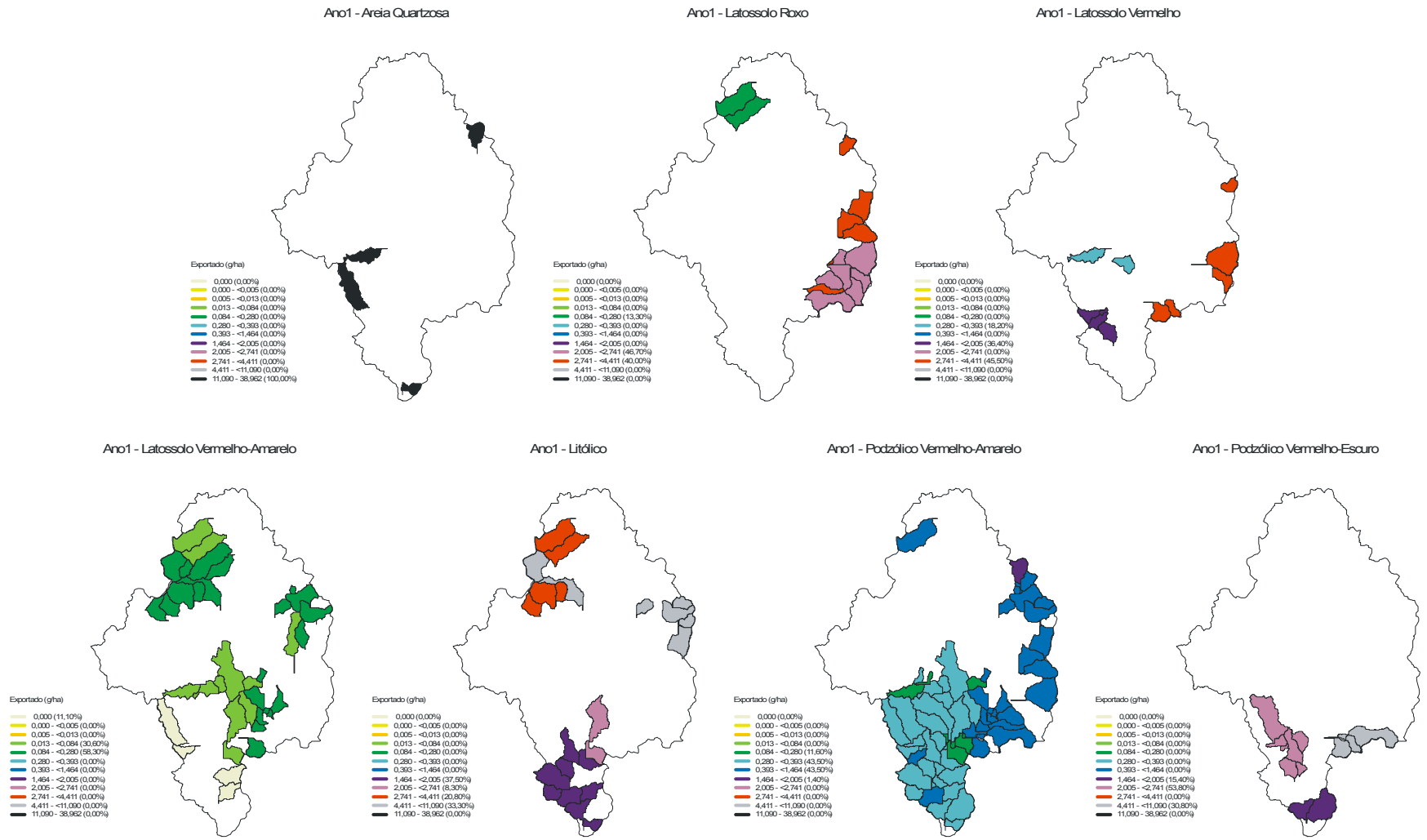


Figura 30 – Carga total anual de clomazona exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, por tipo de solo, normalizada pela área da HRU, no cenário 2. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe

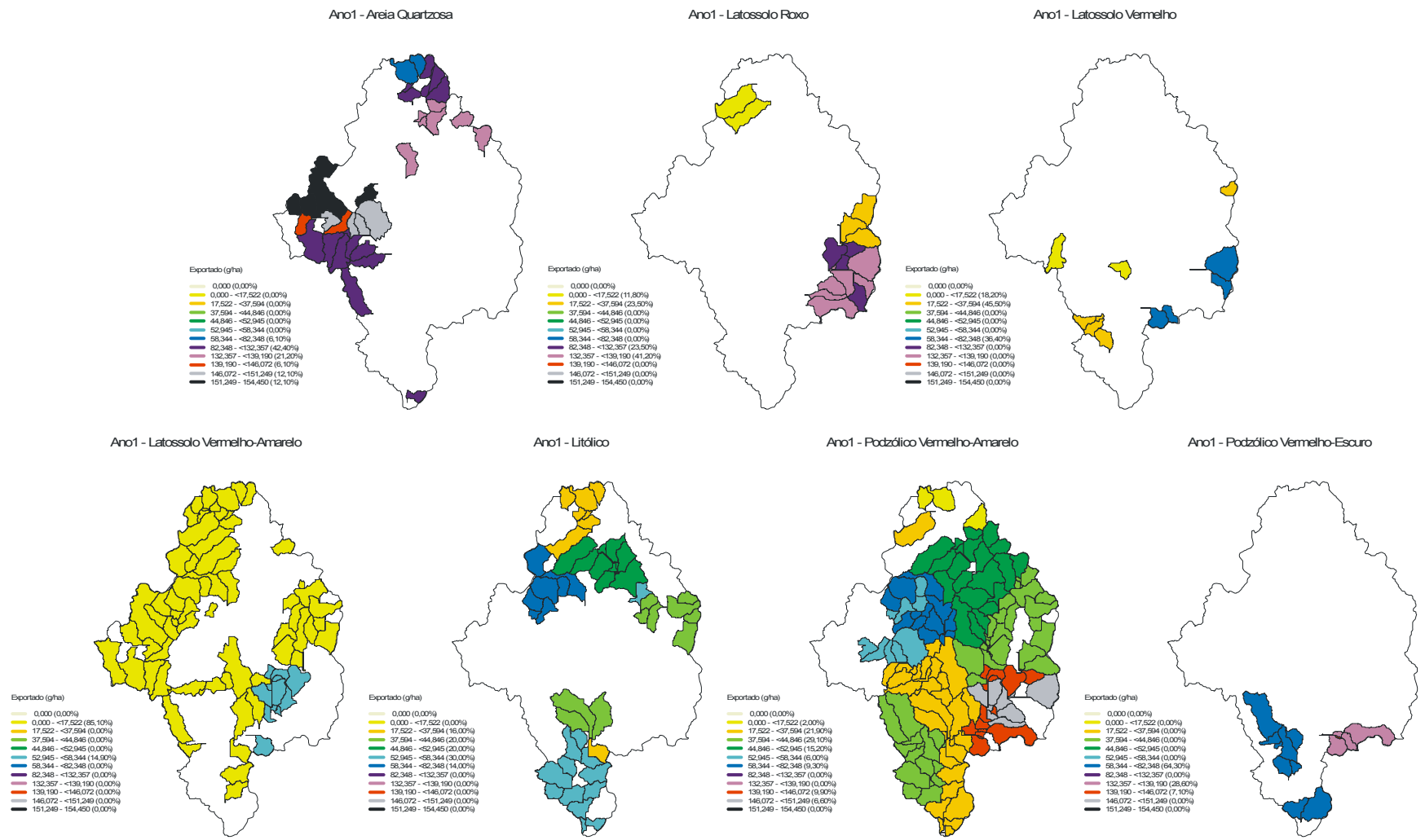


Figura 31 – Carga total anual de clomazona exportada aos corpos hídricos pelas sub-bacias contendo pelo menos uma HRU com cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí, por tipo de solo, normalizada pela área da HRU, no cenário 3. Valores entre parênteses representam o percentual de sub-bacias dentro de cada classe

4.3.3.4 Glifosato

Como evidenciado pelo balanço, este herbicida apresentou menor carga exportada, bem como menor tendência de exportação, quando aplicado no período chuvoso. No entanto, a sua grande solubilidade e adsorção às partículas coloidais do solo resultaram em exportação por um período de três anos, com no máximo 252 g ha^{-1} sendo transferidas de algumas sub-bacias. No primeiro ano após a aplicação, transferências de carga foram estimadas em todos os meses, variando de 522 g ha^{-1} em fevereiro até $0,004 \text{ g ha}^{-1}$ no período seco do ano. As áreas representadas por Areia Quartzosa e Podzólico Vermelho-Amarelo apresentaram maior carga sendo exportada por unidade de área. As cargas totais anuais nos corpos hídricos resultaram em níveis de resíduos dissolvidos que não excederam $10,3 \mu\text{g L}^{-1}$, ficando bem abaixo do padrão de potabilidade estabelecido pelo Ministério da Saúde brasileiro e do padrão de qualidade definido pelo Ministério do Meio Ambiente.

A sua aplicação no período seco resultou em comportamento semelhante ao observado para a atrazina, apenas com uma expansão do período de exportação de carga das sub-bacias, mas resultando em concentrações ainda menores (máximo de $6,7 \mu\text{g L}^{-1}$ de agosto a janeiro) do herbicida na coluna d'água quando comparadas ao cenário 1.

Como resultado da expansão da área de cana-de-açúcar, apenas uma elevação da concentração do herbicida foi estimada, variando de $16,8$ a $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, levando a crer que o uso deste herbicida dentro das condições mais conservativas não representa risco para o ecossistema em estudo, frente aos padrões de qualidade em vigência.

4.3.3.5 Hexazinona

Da mesma forma observada para o glifosato e de acordo com o balanço discutido anteriormente, esta molécula apresentou uma das maiores tendências de transferência de massa para os corpos hídricos, estendendo-se por 10 meses após a sua aplicação, seja no cenário 2, quando concentrações máximas de $4,34 \mu\text{g L}^{-1}$ foram estimadas, como no cenário 3, com níveis máximos inferiores a $3 \mu\text{g L}^{-1}$.

4.3.3.6 Simazina

Considerado o herbicida com maior tendência de atingir os corpos hídricos, estimado pela relação entre a carga transferida e a massa aplicada sobre a bacia, exportação foi estimada ao longo de todo o primeiro ano, no cenário 1, em níveis levemente inferiores a ametrina, sendo ainda considerada a ocorrência de transferência de massa por mais dois anos consecutivos. Em função do menor volume aplicado, a carga anual total nos corpos hídricos e a concentração foram inferiores a observada para as demais triazinas. Também foi observado comportamento similar a ametrina e atrazina nos diferentes tipos de solo da bacia.

Quando aplicado em período seco, uma carga total anual nos corpos hídricos superior as demais triazinas foi estimada, mas com as menores concentrações observadas dentro deste grupo, da ordem de $26,1 \mu\text{g L}^{-1}$ em alguns segmentos de rio, no período compreendido entre setembro e dezembro, do ano de aplicação.

Como observado para os demais herbicidas, a expansão da área de cana-de-açúcar resultou em aumento da carga total anual nos segmentos de rio, com incremento na relevância das áreas com Areia Quartzosa.

Os resultados do modelo SWAT foram coerentes com os resultados analíticos, no que tange a ordem de moléculas prováveis de atingir os corpos hídricos. As triazinas foram estimadas em níveis mais elevados nos segmentos de rio, seguidos de clomazona, glifosato e hexazinona, seguindo o padrão observado em amostras de água coletadas e analisadas, conforme descrito no capítulo anterior.

Porém, as estimativas de carga podem estar muito elevadas, resultado da limitação do modelo em simular aplicação para todas as áreas com cana-de-açúcar ao mesmo tempo. Além disso, o modelo não considera efeito de formulação sobre a liberação do ingrediente ativo. Desta forma, quando no solo, a molécula está prontamente disponível para sofrer todos os processos que regem a sua biogeodinâmica. As pesquisas em torno da melhoria das formulações têm sido intensificadas nos últimos anos, frente ao custo do desenvolvimento de novos produtos e, como resultado, formulações com liberação lenta são cada vez mais comuns, reduzindo a disponibilidade e possível transferência de carga para os corpos hídricos.

Níveis tão elevados não foram observados durante a etapa de análise de resíduos, mas é notório que os níveis detectados podem não corresponder aos valores máximos observados na bacia. Simulações futuras são necessárias para verificar o comportamento das moléculas aplicadas em todos os meses do ano, para que um panorama completo seja elaborado e uma estimativa probabilística de níveis de ocorrência de cada molécula nos corpos hídricos seja realizada.

Há a necessidade de implantar um programa de monitoramento preliminar mais intenso para comprovar a exatidão e precisão do modelo para as condições da bacia em estudo, bem como a necessidade de nova calibração para que o modelo possa ser empregado com maior segurança nos processos de tomada de decisão para as atividades da bacia.

De um modo geral, observou-se que as áreas compostas por Areia Quartzosa, Podzólico Vermelho-Amarelo, Podzólico Vermelho-Escuro e solos Litólicos apresentaram maior vulnerabilidade, podendo estar associada às propriedades destes solos ou relevo onde são encontrados. O Latossolo Vermelho e o Latossolo Vermelho-Amarelo mostraram menor transferência de carga para os herbicidas simulados. Com exceção dos meses de chuva intensa, quando as sub-bacias exportaram cargas indistintamente, nos demais períodos foram observadas maiores transferências e resíduos em segmentos de rio nas regiões norte, onde há recarga do aquífero Guarani, na sub-bacia do Ribeirão Claro e na sub-bacia do rio Passa Cinco.

O processo de modelagem está associado a um conjunto de incertezas, quer seja pela falta de dados de entrada específicos para a área em estudo, como pela ausência de informações suficientes que reflita a variabilidade espacial. As propriedades físico-químicas dos solos podem variar em diferentes escalas de distância, sendo a condutividade hidráulica a propriedade mais variável, com coeficientes de variação da ordem de 48 a 320% (JURY et al., 1991). A variabilidade espacial da degradabilidade de herbicidas, como o glifosato (STENRØD et al., 2006), já foi evidenciada e é mais um aspecto limitando a exatidão da resposta dos modelos.

Os dados sugerem novos projetos para estabelecer novos valores para as variáveis de entrada para o modelo, uma vez que os dados inseridos foram estimativas médias que podem não condizer com a realidade da região. Uma análise de

sensibilidade poderia ser realizada para determinar um conjunto de variáveis que devem ser levantadas em estudos posteriores de modo a refinar o resultado da simulação. Especial atenção deve ser dada à condutividade hidráulica, cujos valores adotados foram estimativas baseadas em um modelo empírico, em função da ausência desta informação nos perfis de solos utilizados para alimentar o modelo.

4.4 Conclusões

O modelo SWAT, devidamente calibrado e validado, quanto a simulação hidrológica, mostrou-se uma ferramenta capaz de estimar cargas de herbicidas na sub-bacia do rio Corumbataí, sendo recomendável o refinamento dos resultados gerados em função da ausência de informações sobre condutividade hidráulica dos solos da bacia. O modelo apontou as triazinas como as moléculas com tendência de ocorrer em níveis mais elevados nos corpos hídricos superficiais e subterrâneos, quando aplicadas em período chuvoso, enquanto que glifosato apresentou maior transferência de massa que as demais moléculas quando a aplicação ocorreu em período de seca. O cenário de expansão da cultura de cana-de-açúcar resultou em aumento da participação das áreas com Areia Quartzosa para o aporte de herbicidas aos corpos hídricos, que juntamente com os Podzólicos e solos Litólicos, apresentaram maior vulnerabilidade.

Referências

ARMAS, E.D.; MONTEIRO, R.T.R.; AMÂNCIO, A.V.; CORREA, R.M.L.; GUERCIO, M.A. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 6, p. 975-982, 2005.

ARNOLD, J.G.; ALLEN, P.M. Automated methods for estimating baseflow and ground water recharge from streamflow records. **Journal of the American Water Resources Association**, Herndon, v. 35, n. 2, p. 411-424, 1999.

ARNOLD, J.G.; ALLEN, P.M.; MUTTIAH, R.; BERNHARDT, G. Automated base flow separation and recession analysis techniques. **Ground Water**, Columbus, v. 33, n. 6, p. 1010-1018, 1995.

BASEFLOW FILTER PROGRAM. Disponível em:
<http://www.brc.tamus.edu/swat/soft_baseflow.html>. Acesso em: 10 fev. 2003.

BEITZ, H.; SCHMIDT, H.; HERZEL, F. Occurrence, toxicological and ecotoxicological significance of pesticides in groundwater and surface water. In: BÖRNER, H. (Ed.). **Pesticides in ground and surface water**. Berlin: Springer-Verlag, 1994. p. 1-56. (Chemistry of Plant Protection, 9).

CÂMARA, G.M.S. Ecofisiologia da cultura da cana-de-açúcar. In: CÂMARA, G.M.S.; OLIVEIRA, E.A.M. (Ed.). **Produção de cana-de-açúcar**. Piracicaba: FEALQ, 1993. p. 31-64.

CHRISTOFOLETTI, A. **Modelagem de sistemas ambientais**. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 236 p.

COMITÊ COORDENADOR DO PLANO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. **Relatório de situação dos recursos hídricos do estado de São Paulo**. São Paulo, 1999. 128 p.

DEBROY, D.A.J.S. **RMySQL 0.5-5**: R interface to the MySQL database. 2004. Disponível em: <<http://www.r-project.org>>. Acesso em: 10 mar. 2005.

DI LUZIO, M.; SRINIVASAN, R.; ARNOLD, J.G.; NEITSCH, S.L. **ArcView interface for SWAT2000**: user's guide. 2002. 345 p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 1999. 412 p.

FREE SOFTWARE FOUNDATION. **MySQL 4.0.18**. Boston, 2003. Disponível em: <<http://www.mysql.com>>. Acesso em: 10 mar. 2005.

HELSEL, D.R.; HIRSCH, R.M. **Statistical methods in water resources**. 3th ed. Amsterdam: Elsevier, 1995. 527 p. (Studies in Environmental Science, 49).

INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS. **Plano diretor**: conservação dos recursos hídricos por meio da recuperação e da conservação da cobertura florestal da bacia do rio corumbataí. Piracicaba, 2001. 343 p.

IRRIGART. **Bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá**: situação dos recursos hídricos 2002/2003. Piracicaba: FEHIDRO/PCJ/CBH-PCJ, 2005. 103 p. (Relatório Síntese)

JURY, W.A.; GARDNER, W.R.; GARDNER, W.H. **Soil physics**. 5th ed. New York: John Wiley, 1991. 328 p.

LEONARD, R.A.; KNISEL, W.G.; STILL, D.A. GLEAMS: groundwater loading effects of agricultural management systems. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 30, n. 5, p. 1403-1418, 1987.

LEWIN-KOH, N.J.; BIVAND, R. **Maptools 0.4-13**: tools for reading and handling shapefiles. 2005. Disponível em: <<http://www.r-project.org>>. Acesso em: 10 mar. 2005.

LOMBARDI NETO, F.; BELLINAZZI, R.J.; GALETI, P.A.; BERTOLINI, D.; LEPSCH, I.F.; OLIVEIRA, J.B. Nova abordagem para o cálculo de espaçamento entre terraços. In: SIMPÓSIO SOBRE TERRACEAMENTO AGRÍCOLA, 1989, Campinas. **Anais...** Campinas: Fundação Cargill, 1989. p. 99-124.

McELROY, A.D.; CHIU, S.Y.; NEBGEN, J.W.; ALETI, A.; BENNETT, F.W. **Loading functions for assessment of water pollution from nonpoint sources**. Washington: US Environmental Protection Agency, 1976. (EPA 600/2-76-151).

MENZEL, R.G. Enrichment ratios for water quality modeling. In: KNISEL, W.G. (Ed.). **CREAMS, a field scale model for chemicals, runoff, and erosion from agricultural management systems**. Washington: U.S. Dept. Agric. Conserv. Res., 1980. p. 486-492. (Report, 26).

MONTEIRO, R.T.R.; ARMAS, E.D. Degradação de pesticidas. In: MELO, I.S.; AZEVEDO, J.L. (Ed.). **Microbiologia ambiental**. 2.ed. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006. No prelo.

NASH, J.E.; SUTCLIFFE, J.V. River flow forecasting through conceptual models, part 1 – a discussion of principles. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 10, n. 3, p. 282-290, 1970.

NEITSCH, S.L.; ARNOLD, J.G.; KINIRY, J.R.; WILLIAMS, J.R.; KING, K.W. **Soil and water assessment tool theoretical documentation**: version 2000. 2002. 498 p. Disponível em: <<http://www.brc.tamus.edu/swat>>. Acesso em: 10 mar. 2002.

OLIVEIRA, J.B. **Solos da folha de Piracicaba**. Campinas: Instituto Agrônômico, 1999. 173p. (Boletim Científico, 48)

OLIVEIRA, J.B.; PRADO, H. **Levantamento pedológico semidetalhado do estado de São Paulo**: quadrícula de São Carlos. II. Memorial Descritivo. Campinas: Instituto Agrônômico, 1984. 188 p. (Boletim Técnico, 98)

OLIVEIRA, J.B.; PRADO, H. **Carta pedológica semidetalhada do estado de São Paulo**: quadrícula de Piracicaba. Campinas: Instituto Agrônômico, 1989. Escala: 1:100.000.

OLIVEIRA, J.B.; MENK, J.R.F.; BARBIERI, J.L.; ROTTA, E.L.; TREMOCOLDI, W. **Levantamento pedológico semidetalhado do estado de São Paulo**: quadrícula de Araras. Campinas: Instituto Agronômico, 1981. Escala: 1:100.000.

OLIVEIRA, J.B.; MENK, J.R.F.; BARBIERI, J.L.; ROTTA, C.L.; TREMOCOLDI, W. **Levantamento pedológico semidetalhado do estado de São Paulo**: quadrícula de Araras. Campinas: Instituto Agronômico, 1982. 180 p. (Boletim Técnico, 71).

PESSOA, M.C.P.Y.; SCRAMIN, S. Modelagem matemática e simulação da exposição do ambiente à aplicação de agrotóxicos: apoio à avaliação de risco ambiental. In: SILVA, C.M.M.S.; FAY, E.F. (Ed.). **Agrotóxicos e ambiente**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. cap. 9, p. 319-364.

PRADO, H.; OLIVEIRA, J.B.; ALMEIDA, C.L.F. **Levantamento pedológico semidetalhado do estado de São Paulo**: quadrícula de São Carlos. Campinas: Instituto Agronômico, 1987. Escala: 1:100.000.

PROCÓPIO, S.O.; SILVA, A.A.; VARGAS, L.; FERREIRA, F.A. **Manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar**. Viçosa: UFV, 2003. 150 p.

PROJETO PIRACENA. **Banco de dados “Geoprocessamento”**. Disponível em: <<http://www.cena.usp.br/piracena>>. Acesso em: 04 fev. 2003.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R 2.0.1: a language and environment for statistical computing**. Viena, 2004. Disponível em: <<http://www.r-project.org>>. Acesso em: 05 jan. 2005.

RAWLS, W.J.; BRAKENSIEK, D.L. Prediction of soil properties for hydrologic modeling. In: JONES, E.B.; WARD, T.J. (Ed.). **Watershed management in the 80's**. New York: ASCE, 1985. chap. 13, p. 293-299.

RIBEIRO JÚNIOR, P.J.; DIGGLE, P.J. geoR: a package for geostatistical analysis. **R-NEWS**, v. 1, n. 2, p. 15-18, 2001. Disponível em: <<http://www.r-project.org>>. Acesso em: 15 jun. 2002.

SALATI, E. **Diagnóstico ambiental sintético e qualidade da água como subsídio para o planejamento regional integrado da bacia hidrográfica do rio Corumbataí (SP)**. 1996. 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

SHARPLEY, A.N.; WILLIAMS, J.R. (Ed.). **EPIC – Erosion Productivity Impact Calculator, 1. model documentation**. Washington: U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service, 1990. (Technical Bulletin, 1768).

STENRØD, M.; CHARNAY, M.-P.; BENOIT, P.; EKLO, O.M. Spatial variability of glyphosate mineralization and soil microbial characteristics in two Norwegian sandy loam soil as affected by surface topographical features. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 38, n. 5, p. 962-971, 2006.

TEDESCHI, L.O. Assessment of the adequacy of mathematical models. **Agricultural Systems**, Oxford, v. 89, n. 2/3, p. 225-247, 2006.

TROPMAIR, H. **Regiões ecológicas do estado de São Paulo**. São Paulo: Instituto de Geografia da USP, 1975. 24 p. (Série Biogeografia, 10).

VAN DEN BERG, M.; BURROUGH, P.A.; DRIESSEN, P.M. Uncertainties in the appraisal of water availability and consequences for simulated sugarcane yield potentials in São Paulo State, Brazil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 81, n. 1, p. 43-55, 2000.

VISSMAN, W. Jr.; LEWIS, G.L. **Introduction to hydrology**. 4th ed. New York: Harper Collins College Publishers, 1996. 760 p.

WILLIAMS, J.R. The EPIC model. In: SINGH, V.P. (Ed.). **Computer models of watershed hydrology**. Water Resources Publications, 1995. chap. 5, p. 909-1000.

WILLIAMS, J.R.; HANN, R.W. **Optimal operation of large agricultural watersheds with water quality constraints**. Austin: Texas A&M University, Texas Water Resources Institute, 1978. (Technical Report, 96).

WILLMOTT, C.J. On the validation of models. **Physical Geography**, Palm Beach, v. 2, n. 2, p. 184-194, 1981.

ZACHARIAS, S.; HEATWOLE, C.D.; COAKLEY, C.W. Robust quantitative techniques for validating pesticide transport models. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v. 39, n. 1, p. 47-54, 1996.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Resultados analíticos de resíduos de herbicidas em amostras de água da sub-bacia do rio Corumbataí

(continua)

Posto de monitoramento	Concentração do herbicida ($\mu\text{g L}^{-1}$)													
	Tebut	Hexaz	Sulf	Diur	Glif	Trif	Simaz	Atraz	Clomaz	Acetoc	Amet	Isox	Pendim	Total
----- Coleta: 09/03/2004 -----														
Coru01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru02	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru03	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru04	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
RibCla	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru05	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
PasCin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
----- Coleta: 23/08/2004 -----														
Coru01	ND	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru02	ND	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru03	ND	0,5	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,5
Coru04	ND	0,3	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,3
RibCla	ND	ND	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru05	ND	0,4	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,4
PasCin	ND	0,3	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,3
Coru06	ND	0,4	ND	ND	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,4

APÊNDICE A – Resultados analíticos de resíduos de herbicidas em amostras de água da sub-bacia do rio Corumbataí

(conclusão)

Posto de monitoramento	Concentração do herbicida ($\mu\text{g L}^{-1}$)													Total
	Tebut	Hexaz	Sulf	Diur	Glif	Trif	Simaz	Atraz	Clomaz	Acetoc	Amet	Isox	Pendim	
----- Coleta: 18/11/2004 -----														
Coru01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,6	2,7	0,4	ND	2,9	ND	ND	6,6
Coru02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,5	2,2	0,4	ND	1,9	ND	ND	5,0
Coru03	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	ND	-
Coru04	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	1,2	<LOQ	ND	1,4	ND	ND	2,6
RibCla	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	0,6	<LOQ	ND	0,7	ND	ND	1,3
Coru05	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	0,3	1,6	<LOQ	ND	1,8	ND	ND	3,7
PasCin	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	<LOQ	ND	ND	1,0	ND	ND	1,0
Coru06	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	<LOQ	0,7	<LOQ	ND	0,8	ND	ND	1,5
----- Coleta: 14/02/2005 -----														
Coru01	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	NR	ND	ND	-
Coru02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NR	ND	ND	-
Coru03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NR	ND	ND	-
Coru04	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	-
RibCla	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	NR	ND	ND	-
Coru05	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	NR	ND	ND	-
PasCin	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	-
Coru06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NR	ND	ND	-
LOQ	0,2	0,2	0,2	0,2	1,0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	

Tebut – Tebutiurum; Hexaz – Hexazinona; Sulf – Sulfentrazona; Diur – Diurom; Glif – Glifosato; Trif – Trifluralina; Simaz – Simazina; Atraz – Atrazina; Clomaz – Clomazona;

Acetoc – Acetocloro; Amet – Ametrina; Isox – Isoxaflutol; Pendim – Pendimetalina

NA – Não-analisado; NC – Não-coletado; ND – Não-detectado; NR – Não-recuperado; <LOQ – menor que o limite de quantificação

APÊNDICE B – Resultados analíticos de resíduos de herbicidas em amostras de sedimento da sub-bacia do rio Corumbataí

(continua)

Posto de monitoramento	Concentração do herbicida (mg kg ⁻¹)													
	Tebut	Hexaz	Sulf	Diur	Glif	Trif	Simaz	Atraz	Clomaz	Acetoc	Amet	Isox	Pendim	Total
----- Coleta: 09/03/2004 -----														
Coru01	NA	NA	NA	NA	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru02	NA	NA	NA	NA	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru03	NA	NA	NA	NA	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru04	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	-
RibCla	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	-
Coru05	NA	NA	NA	NA	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
PasCin	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru06	NA	NA	NA	NA	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
----- Coleta: 23/08/2004 -----														
Coru01	NA	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru02	NA	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru03	NA	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru04	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	-
RibCla	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	-
Coru05	NA	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
PasCin	NA	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru06	NA	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-

APÊNDICE B – Resultados analíticos de resíduos de herbicidas em amostras de sedimento da sub-bacia do rio Corumbataí

(conclusão)

Posto de monitoramento	Concentração do herbicida (mg kg ⁻¹)													Total
	Tebut	Hexaz	Sulf	Diur	Glif	Trif	Simaz	Atraz	Clomaz	Acetoc	Amet	Isox	Pendim	
----- Coleta: 18/11/2004 -----														
Coru01	NA	NA	NA	NA	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru02	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	-
Coru03	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru04	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	-
RibCla	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	-
Coru05	NA	NA	NA	NA	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
PasCin	NA	NA	NA	NA	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru06	NA	NA	NA	NA	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	0,01	ND	ND	0,01
----- Coleta: 14/02/2005 -----														
Coru01	NA	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru02	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	-
Coru03	NA	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
Coru04	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	-
RibCla	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	-
Coru05	NA	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
PasCin	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	-
Coru06	NA	NA	NA	NA	NA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-
----- LOQ -----					0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	

Tebut – Tebutiurum; Hexaz – Hexazinona; Sulf – Sulfentrazona; Diur – Diurom; Glif – Glifosato; Trif – Trifluralina; Simaz – Simazina; Atraz – Atrazina; Clomaz – Clomazona;

Acetoc – Acetocloro; Amet – Ametrina; Isox – Isoxaflutol; Pendim – Pendimetalina

NA – Não-analisado; NC – Não-coletado; ND – Não-detectado; NR – Não-recuperado; <LOQ – menor que o limite de quantificação

APÊNDICE C – Algoritmo desenvolvido em ambiente R para manipulação dos resultados do modelo SWAT

```

leglabs2 = function (vec, under = "under", over = "over", between = "-")
{
  x <- vec
  lx <- length(x)
  if (lx < 3)
    stop("vector too short")
  res <- character(lx - 1)
  res[1] <- paste(under, x[2])
  for (i in 2:(lx - 2)) res[i] <- paste(x[i], " ", between, " <", x[i +
    1], sep="")
  res[lx - 1] <- paste(over, x[lx - 1])
  res
}

#####
# Criando banco de dados MySQL e carregando dados do SWAT
#####

require(RMySQL)
drv = dbDriver("MySQL")
# para criar o banco de dados
db = dbConnect(drv)
dbGetQuery(db, "SHOW DATABASES")
dbGetQuery(db, "CREATE DATABASE p051019sim74")
dbGetQuery(db, "DROP DATABASE p051019sim62")
# para conectar em um certo banco de dados
con = dbConnect(drv, dbname = "p051019sim74")
dbListTables(con)
file.copy(dir("d:/mysql/data/p051019sim60", pattern = "[datasimula]", full.names=T),
"d:/mysql/data/p051019sim74")

# Criando a tabela de datas de simulação
subbasins = 199
subbasins = hru = 665
data.ini = strptime("01/01/1972", "%d/%m/%Y"); data.ini
data.fim = strptime("31/12/1984", "%d/%m/%Y"); data.fim
date1 = seq(data.ini, data.fim, by = 86400)
date2 = format(rep(date1, rep(subbasins,length(date1))), "%Y%m%d")
length(date2)
write.table(matrix(date2,ncol=1), "c:/datasimula.txt", col.names=F, row.names=F, sep="\t", quote
= F)
dbGetQuery(con, "CREATE TABLE datasimula8 (id INTEGER AUTO_INCREMENT, PRIMARY KEY (id), date
INTEGER(8))")
dbGetQuery(con, "DROP TABLE datasimula")
dbGetQuery(con, "DESCRIBE datasimula8")
dbGetQuery(con, "LOAD DATA LOCAL INFILE 'c:/datasimula.txt' INTO TABLE datasimula8 (date)")
dbGetQuery(con, "SELECT COUNT(*) FROM datasimula8")
dbGetQuery(con, "SELECT * FROM datasimula8 LIMIT 10")
file.remove("c:/datasimula.txt")

reps = rep(subbasins, length(date1))
for(i in 1:length(reps)){
  date2 = format(rep(date1[i], reps[i]), "%Y%m%d")
  write.table(matrix(date2,ncol=1), "c:/datasimula.txt", col.names=F, row.names=F, sep="\t",
quote = F, append = T)
  print(i)}

# Visualizando as primeiras linhas e carregando o arquivo output.RCH para a base de dados
readLines("d:/avswatx/p051019/scenarios/default/sim74/txtinout/output.rch", n=10)
dbGetQuery(con, "CREATE TABLE rch (id INTEGER AUTO_INCREMENT PRIMARY KEY, rch INTEGER(6), gis
INTEGER(9), mon INTEGER(6), area VARCHAR(12), flowin VARCHAR(12), flowout VARCHAR(12), evap
VARCHAR(12), tloss VARCHAR(12), sedin VARCHAR(12), sedout VARCHAR(12), sedconc VARCHAR(12),
orgNin VARCHAR(12), orgNout VARCHAR(12), orgPin VARCHAR(12), orgPout VARCHAR(12), no3in
VARCHAR(12), no3out VARCHAR(12), nh4in VARCHAR(12), nh4out VARCHAR(12), no2in VARCHAR(12), no2out
VARCHAR(12), minPin VARCHAR(12), minPout VARCHAR(12), chlain VARCHAR(12), chlout VARCHAR(12),

```

```

cbodin VARCHAR(12), cbodout VARCHAR(12), disoxin VARCHAR(12), disoxout VARCHAR(12), solpstin
VARCHAR(12), solpstout VARCHAR(12), sorpstin VARCHAR(12), sorpstout VARCHAR(12), reactpst
VARCHAR(12), volpst VARCHAR(12), settlpst VARCHAR(12), resusppst VARCHAR(12), diffusepst
VARCHAR(12), reachedpst VARCHAR(12), burypst VARCHAR(12), bedpst VARCHAR(12), bactpout
VARCHAR(12), bactlpout VARCHAR(12), cmetal1 VARCHAR(12), cmetal2 VARCHAR(12), cmetal3
VARCHAR(12), date INTEGER(8))")
dbGetQuery(con, "DESCRIBE rch")
dbGetQuery(con, "LOAD DATA LOCAL INFILE
'd:/avswatx/p051019/scenarios/default/sim74/txtinout/output.rch' INTO TABLE rch FIELDS TERMINATED
BY '' OPTIONALLY ENCLOSED BY '' LINES STARTING BY 'REACH' TERMINATED BY '\r\n' (rch, gis, mon,
area, flowin, flowout, evap, tloss, sedin, sedout, sedconc, orgNin, orgNout, orgPin, orgPout,
no3in, no3out, nh4in, nh4out, no2in, no2out, minPin, minPout, chlain, chlaout, cbodin, cbodout,
disoxin, disoxout, solpstin, solpstout, sorpstin, sorpstout, reactpst, volpst, settlpst,
resusppst, diffusepst, reachedpst, burypst, bedpst, bactpout, bactlpout, cmetal1, cmetal2,
cmetal3)")
dbGetQuery(con, "SELECT COUNT(*) FROM rch")
dbGetQuery(con, "SELECT COUNT(*) FROM datasimula7")
dbGetQuery(con, "SELECT * FROM rch LIMIT 3")
dbGetQuery(con, "UPDATE rch, datasimula7 SET rch.date=datasimula7.date WHERE
rch.id=datasimula7.id")

# Visualizando as primeiras linhas e carregando o arquivo output.PST para a base de dados
readLines("d:/avswatx/p051019/scenarios/default/sim69/txtinout/output.pst", n=12)
dbGetQuery(con, "CREATE TABLE pst (id INTEGER AUTO_INCREMENT PRIMARY KEY, hru INTEGER(5), year
INTEGER(5), mon INTEGER(4), atrazina_soluble_mg VARCHAR(17), atrazina_sorbed_mg VARCHAR(17),
ametrina_soluble_mg VARCHAR(17), ametrina_sorbed_mg VARCHAR(17), clomazona_soluble_mg
VARCHAR(17), clomazona_sorbed_mg VARCHAR(17), glifosato_soluble_mg VARCHAR(17),
glifosato_sorbed_mg VARCHAR(17), hexazinona_soluble_mg VARCHAR(17), hexazinona_sorbed_mg
VARCHAR(17), simazina_soluble_mg VARCHAR(17), simazina_sorbed_mg VARCHAR(17), date INTEGER(8),
sub INTEGER(4), areahru VARCHAR(11), lulc CHAR(6), soil CHAR(6))")
dbGetQuery(con, "DESCRIBE pst")
dbGetQuery(con, "LOAD DATA LOCAL INFILE
'd:/avswatx/p051019/scenarios/default/sim69/txtinout/output.pst' INTO TABLE pst FIELDS TERMINATED
BY '' OPTIONALLY ENCLOSED BY '' IGNORE 11 LINES (hru, year, mon, atrazina_soluble_mg,
atrazina_sorbed_mg, ametrina_soluble_mg, ametrina_sorbed_mg, clomazona_soluble_mg,
clomazona_sorbed_mg, glifosato_soluble_mg, glifosato_sorbed_mg, hexazinona_soluble_mg,
hexazinona_sorbed_mg, simazina_soluble_mg, simazina_sorbed_mg, date, sub, areahru, lulc, soil)")
dbGetQuery(con, "SELECT COUNT(*) FROM pst")
dbGetQuery(con, "SELECT * FROM pst LIMIT 10")

datapst = dbGetQuery(con, "SELECT year, mon FROM pst")
datapst$date = format(strptime(paste(datapst$year, datapst$mon, sep="-"), "%Y-%j"), "%Y%m%d")
write.table(matrix(datapst$date, ncol=1), "c:/datapst.txt", col.names=F, row.names=F, sep="\t",
quote = F)
dbGetQuery(con, "CREATE TABLE datapst (id INTEGER AUTO_INCREMENT, PRIMARY KEY (id), date
INTEGER(8))")
dbGetQuery(con, "DROP TABLE datapst")
dbGetQuery(con, "DESCRIBE datapst")
dbGetQuery(con, "LOAD DATA LOCAL INFILE 'c:/datapst.txt' INTO TABLE datapst (date)")
dbGetQuery(con, "SELECT COUNT(*) FROM datapst")
dbGetQuery(con, "SELECT COUNT(*) FROM pst")
dbGetQuery(con, "SELECT * FROM datapst LIMIT 10")
file.remove("c:/datapst.txt")

dbGetQuery(con, "UPDATE pst, datapst SET pst.date=datapst.date WHERE pst.id=datapst.id")
dbGetQuery(con, "SELECT * FROM pst LIMIT 10")
dbGetQuery(con, "DROP TABLE datapst")

dbGetQuery(con, "CREATE TABLE subshrus (id INTEGER AUTO_INCREMENT, PRIMARY KEY (id), sub
INTEGER(13), hru INTEGER(6), areahru VARCHAR(11), lulc CHAR(6), soil CHAR(6))")
dbGetQuery(con, "DESCRIBE subshrus")
dbGetQuery(con, "LOAD DATA LOCAL INFILE 'd:/TrabSWAT/mapas/subshrus2.txt' INTO TABLE subshrus
FIELDS TERMINATED BY '' OPTIONALLY ENCLOSED BY '' IGNORE 1 LINES (sub, hru, areahru, lulc,
soil)") #subshrus.txt para uso-do-solo atual e subshrus2.txt para uso-do-solo com expansão de
cana-de-açúcar
dbGetQuery(con, "SELECT COUNT(*) FROM subshrus")
dbGetQuery(con, "SELECT * FROM subshrus")

dbGetQuery(con, "UPDATE pst, subshrus SET pst.sub=subshrus.sub, pst.lulc=subshrus.lulc,
pst.soil=subshrus.soil, pst.areahru=subshrus.areahru WHERE pst.hru=subshrus.hru")

```



```

dbGetQuery(con, "DROP TABLE subshrus")

dbGetQuery(con, "SELECT COUNT(*) FROM pst")
dbGetQuery(con, "DELETE FROM pst WHERE pst.year=0")
dbGetQuery(con, "SELECT * FROM pst LIMIT 10")

dbListTables(con)
dbRemoveTable(con, "datasimula")
dbRemoveTable(con, "datapst")
dbDisconnect(con)
dbDisconnect(db)

#####
## Carregando dados fluviometricos do DAEE
#####

require(foreign)
z = read.dbf("d:/TrabSWAT/fluviometria/vazao_4d021_recreio.dbf", as.is = F)
  # vazao_4d023_analandia, vazao_4d018_batovi, vazao_4d021_recreio)

z$DATE2 = format(strptime(as.character(z$DATE), "%Y-%m-%d"), "%Y%m%d")
z$VAZAODIA = z$VAZAO * 86400
daee.nd = table(z$YEAR[which(!is.na(z$VAZAO))])
daee.ano = aggregate(z$VAZAO, list(ANO = z$YEAR), mean, na.rm = T)
daee.ano.total = aggregate(z$VAZAO, list(ANO = z$YEAR), sum, na.rm = T)
daee.mes = aggregate(z$VAZAO, list(MES = z$MONTH), mean, na.rm = T)
daee.mes.total = aggregate(z$VAZAO, list(MES = z$MONTH), sum, na.rm = T)
  #daee.mes$x = daee.mes$x / length(daee.nd)
daee.anomes = aggregate(z$VAZAO, list(MES = z$MONTH, ANO = z$YEAR), mean, na.rm = T)
daee.anomes$ANOMES = paste(daee.anomes$ANO, daee.anomes$MES, sep="")
daee.dia = aggregate(z$VAZAO, list(DIA = z$DATE2), mean, na.rm=T)

#####
## Carregando os dados do SWAT/MySQL - RCH
#####

require(RMySQL)
drv = dbDriver("MySQL", fetch.default.rec = 1000)
db = dbConnect(drv)
dbGetQuery(db, "SHOW DATABASES")
dbname = "p051019sim63"
con = dbConnect(drv, dbname = dbname)
dbListTables(con)
dbGetQuery(con, "DESCRIBE rch")

# subbasins: sub190-hru638:639(4d-023-analandia), sub193-hru644:646(4d-018-batovi), sub198-
hru662:664(4d-021-recreio)

res = dbSendQuery(con, "SELECT
id,date,flowin,flowout,evap,tloss,sedin,sedout,area,solpstin,solpstout,sorpstin,sorpstout,reactps
t,volpst,settlpst,resuspst,diffusepst,reachedpst,burypst,bedpst FROM rch WHERE rch = 198")
rm(swatout)
swatout = fetch(res)
while(dbHasCompleted(res) == "FALSE") swatout = rbind(swatout, fetch(res))
dim(swatout)
colnames(swatout)
dbClearResult(res)
dbDisconnect(con)
dbDisconnect(db)
dbUnloadDriver(drv)

for(i in 3:21){
  swatout[[i]] = as.numeric(swatout[[i]])
swatout$diffflow = swatout$flowin-swatout$flowout
swatout$dia = format(strptime(as.character(swatout$date), "%Y%m%d"), "%d")
swatout$mes = format(strptime(as.character(swatout$date), "%Y%m%d"), "%m")
swatout$ano = format(strptime(as.character(swatout$date), "%Y%m%d"), "%Y")
colnames(swatout)
dim(swatout)

```

```

# Gerando resumo
variavel = "flowout" # flowout, sedout
(swat.nd = table(swatout$ano[which(!is.na(swatout[[variavel]]))]))
swat.ano = aggregate(swatout[[variavel]], list(ANO = swatout$ano), mean, na.rm = T)
swat.mes = aggregate(swatout[[variavel]], list(MES = swatout$mes), mean, na.rm = T)
#swat.mes$x = swat.mes$x / length(swat.nd)
swat.anomes = aggregate(swatout[[variavel]], list(MES = swatout$mes, ANO = swatout$ano), mean,
na.rm = T)
swat.anomes$ANOMES = paste(swat.anomes$ANO, swat.anomes$MES, sep="")
swat.dia = aggregate(swatout[[variavel]], list(DIA = swatout$date), mean, na.rm=T)

# Carregando agrotóxicos e gerando tabelas resumo (Não rodar concomitantemente com flowout)
pest = "ametrina"
dirtrab = "d:/TrabSWAT/swatout/"
dir.create(paste(dirtrab,dbname,sep=""))
dir.create(paste(dirtrab,dbname,"/rch",sep=""))
dir.create(paste(dirtrab,dbname,"/rch/",pest,sep=""))

variavel = paste("date","solpstout","sorpstout","volpst","flowout", sep=", ", collapse = "") #
id,date,flowin,flowout,evap,tloss,sedin,sedout,area,solpstin,solpstout,sorpstin,sorpstout,reactps
t,volpst,sett1pst,resuspst,diffusepst,reachedpst,burypst,bedpst
var = c("solpstout","solpstoutugL") # solpstout, sorpstout, volpst, solpstoutugL,
ratiosolsorpstout
anoini = 1985
anofim = 2004
rchini = 1
rchfim = 199
swatrch.mean.ano = matrix(ncol = anofim-(anoini-1), nrow = rchfim-(rchini-1), dimnames =
list(rchini:rchfim, anoini:anofim))
swatrch.total.ano = matrix(ncol = anofim-(anoini-1), nrow = rchfim-(rchini-1), dimnames =
list(rchini:rchfim, anoini:anofim))
swatrch.mean.mes = matrix(ncol = 12, nrow = rchfim-(rchini-1), dimnames = list(rchini:rchfim,
month.name))
swatrch.mean.anomes = matrix(ncol = (anofim-(anoini-1))*12, nrow = rchfim-(rchini-1), dimnames =
list(rchini:rchfim, paste(expand.grid(month.name,anoini:anofim)$Var2,
expand.grid(month.name,anoini:anofim)$Var1, sep="_")))
swatrch.total.anomes = matrix(ncol = (anofim-(anoini-1))*12, nrow = rchfim-(rchini-1), dimnames =
list(rchini:rchfim, paste(expand.grid(month.name,anoini:anofim)$Var2,
expand.grid(month.name,anoini:anofim)$Var1, sep="_")))
result = list()
for(j in 1:length(var)){result[[var[j]]] = list(swatrch.mean.ano = swatrch.mean.ano,
swatrch.total.ano = swatrch.total.ano, swatrch.mean.mes = swatrch.mean.mes, swatrch.mean.anomes =
swatrch.mean.anomes, swatrch.total.anomes = swatrch.total.anomes)}

p = 1
for(rch in rchini:rchfim){
res = dbSendQuery(con, paste("SELECT ", variabel, " FROM rch WHERE rch = ", rch, sep=""))
rm(swatout)
swatout = fetch(res)
while(dbHasCompleted(res) == "FALSE") swatout = rbind(swatout, fetch(res))
dbClearResult(res)

for(i in 2:ncol(swatout)){
swatout[[i]] = as.numeric(swatout[[i]])}
swatout$solpstoutugL = (swatout$solpstout * 1000) / (swatout$flowout * 86400 * 1000)
swatout$ratiosolsorpstout = (swatout$solpstout / (swatout$sorpstout + swatout$solpstout)) *100
swatout$dia = format(strptime(as.character(swatout$date), "%Y%m%d"), "%d")
swatout$mes = format(strptime(as.character(swatout$date), "%Y%m%d"), "%m")
swatout$ano = format(strptime(as.character(swatout$date), "%Y%m%d"), "%Y")

for(pasvar in 1:length(var)){
result[[var[pasvar]]]$swatrch.mean.ano[p,] = aggregate(swatout[[var[pasvar]]], list(ANO =
swatout$ano), mean, na.rm = T)$x
result[[var[pasvar]]]$swatrch.total.ano[p,] = aggregate(swatout[[var[pasvar]]], list(ANO =
swatout$ano), sum, na.rm = T)$x
result[[var[pasvar]]]$swatrch.mean.mes[p,] = aggregate(swatout[[var[pasvar]]], list(MES =
swatout$mes), mean, na.rm = T)$x
result[[var[pasvar]]]$swatrch.mean.anomes[p,] = aggregate(swatout[[var[pasvar]]], list(MES =
swatout$mes, ANO = swatout$ano), mean, na.rm = T)$x
}

```

```

result[[var[pasvar]]]$swatrch.total.anomes[p,] = aggregate(swatout[[var[pasvar]]], list(MES =
swatout$mes, ANO = swatout$ano), sum, na.rm = T)$x
}
print(rch)
p = p+1
}

for(i in 1:length(result)){
  write.table(result[[i]]$swatrch.mean.ano, paste(dirtrab,dbname,"/rch/",pest,"/", pest, "_",
"swatrch_mean_ano_", names(result)[i], "_", dbname, ".txt",sep=""), sep="\t")
  write.table(result[[i]]$swatrch.total.ano, paste(dirtrab,dbname,"/rch/",pest,"/", pest, "_",
"swatrch_total_ano_", names(result)[i], "_", dbname, ".txt",sep=""), sep="\t")
  write.table(result[[i]]$swatrch.mean.mes, paste(dirtrab,dbname,"/rch/",pest,"/", pest, "_",
"swatrch_mean_mes_", names(result)[i], "_", dbname, ".txt",sep=""), sep="\t")
  write.table(result[[i]]$swatrch.mean.anomes, paste(dirtrab,dbname,"/rch/",pest,"/", pest, "_",
"swatrch_mean_anomes_", names(result)[i], "_", dbname, ".txt",sep=""), sep="\t")
  write.table(result[[i]]$swatrch.total.anomes, paste(dirtrab,dbname,"/rch/",pest,"/", pest, "_",
"swatrch_total_anomes_", names(result)[i], "_", dbname, ".txt",sep=""), sep="\t")
}

#####
## Comparando simulado vs observado
#####

range.ano = range(as.numeric(levels(daee.ano$ANO)), as.numeric(levels(swat.ano$ANO)))
# ou preencher com o desejado
range.ano = c(1975,1984)
range.ano = c(1987,2003)
range.mes = range(as.numeric(levels(daee.mes$MES)), as.numeric(levels(swat.mes$MES)))
range.anomes = range(as.numeric(daee.anomes$ANOMES), as.numeric(swat.anomes$ANOMES))
seqano = rep(seq(range.ano[1],range.ano[2]), rep(12,length(seq(range.ano[1],range.ano[2]))))
seqmes = rep(c("01","02","03","04","05","06","07","08","09","10","11","12"),
length(range.ano[1],range.ano[2]))
seqmes2 = rep(c("Jan","Fev","Mar","Abr","Mai","Jun","Jul","Ago","Set","Out","Nov","Dez"),
length(seq(range.ano[1],range.ano[2])))
seqanomes = paste(seqano,seqmes,sep="")
seqanomes2 = paste(seqmes2,seqano,sep="/")
seqdia = format(seq(strptime(paste(range.ano[1],"/01/01",sep=""), "%Y/%m/%d"),
strptime(paste(range.ano[2],"/12/31",sep=""), "%Y/%m/%d"), by = 86400), "%Y%m%d")
seqdia2 = format(strptime(seqdia, "%Y%m%d"), "%d/%m/%Y")
titulo = paste(dbname, "_rch198",sep="")
dir.create(paste("d:/TrabSWAT/swatout/",dbname,sep=""))
textleg = c("Observado","Simulado")
ylabtext = textleg[1]
xlabtext = textleg[2]

###
result.ano = data.frame(Ano = seq(range.ano[1],range.ano[2]), Observado = NA, Simulado = NA)
for(i in 1:nrow(result.ano)){
  if(length(which(daee.ano[,1] == result.ano[i,1])) != 0){result.ano[i,2] =
daee.ano[which(daee.ano[,1] == result.ano[i,1]),2]}
for(i in 1:nrow(result.ano)){
  if(length(which(swat.ano[,1] == result.ano[i,1])) != 0){result.ano[i,3] =
swat.ano[which(swat.ano[,1] == result.ano[i,1]),2]}

maxplot = round(max(result.ano[,2:3]), na.rm = T)
barplot(t(result.ano[,2:3]), beside=TRUE, names.arg = result.ano[,1], ylim = c(0,1.1*maxplot),
ylab = expression(m^3*s^-1), axis.lty=1, main = titulo, col = c("gray","black"))
legend(x = 3, y = maxplot*0.99, legend = textleg, bty = "n", fill = c("gray","black"))
box(bty="l")
dev2bitmap(paste("d:/TrabSWAT/swatout/",dbname,"/fluv_ano1_",titulo, ".jpg",sep=""),
type="jpeg",res=300)

par(mfrow = c(2,3))
require(car)
hist(result.ano$Observado, xlab = "", main = "Histograma Dados Observ.")
qq.plot(result.ano$Observado, xlab = "Quantis Teoricos", ylab = "Quantis Dados Observados", main
="QQ-Plot Dados Observ.",col="black")
boxplot(result.ano$Observado, main = "Boxplot Dados Observ.")
hist(result.ano$Simulado, xlab = "", main = "Histograma Dados Simul.")

```

```

qq.plot(result.ano$Simulado, xlab = "Quantis Teoricos", ylab = "Quantis Dados Simulados", main =
"QQ-Plot Dados Simul.", col="black")
boxplot(result.ano$Simulado, main = "Boxplot Dados Simul.")
dev2bitmap(paste("d:/TrabSWAT/swatout/", dbname, "/fluv_ano1_hist_", titulo, ".jpg", sep=""),
type="jpeg", res=300)
par(mfrow = c(1,1))

rangeplot = range(result.ano[,2:3], na.rm = T)
plot(result.ano$Simulado, result.ano$Observado, type = "p", ylab = ylabtext, xlab = xlabtext, pch
= 19, ylim = rangeplot, xlim = rangeplot, main = titulo)
abline(0,1)
regrano = lm(result.ano$Observado ~ result.ano$Simulado)
abline(regrano$coef[1], regrano$coef[2], lty = 2)
legend(x = 15, y = rangeplot[2]*0.95, legend = c("coeficiente angular = 1", "regressão linear"),
bty = "n", lty = c(1,2), lwd = 1, col = c("black", "black"))
dev2bitmap(paste("d:/TrabSWAT/swatout/", dbname, "/fluv_ano2_", titulo, ".jpg", sep=""),
type="jpeg", res=300)
result.ano.avalmodel = result.ano[complete.cases(result.ano[,2:3]),]
# write.table(result.ano.avalmodel, paste("d:/TrabSWAT/swatout/", dbname, "/fluv_ano2_mesprog_",
titulo, ".txt", sep=""), sep="\t", row.names = F, quote=F)
source("D:/TrabSWAT/avalmodel.R")
args(avalmodel)
result = avalmodel(result.ano.avalmodel$Observado, result.ano.avalmodel$Simulado, lim = 0.15, lang
= "PORT")
result
sink(paste("d:/TrabSWAT/swatout/", dbname, "/fluv_ano2_stat_", titulo, ".txt", sep=""))
result
sink()

###
result.mes = data.frame(Mes = c("01", "02", "03", "04", "05", "06", "07", "08", "09", "10", "11", "12"),
Observado = NA, Simulado = NA)
for(i in 1:nrow(result.mes)){
  if(length(which(dae.mes[,1] == result.mes[i,1])) != 0){result.mes[i,2] =
dae.mes[which(dae.mes[,1] == result.mes[i,1]),2]}
  for(i in 1:nrow(result.mes)){
    if(length(which(swat.mes[,1] == result.mes[i,1])) != 0){result.mes[i,3] =
swat.mes[which(swat.mes[,1] == result.mes[i,1]),2]}
  }
}

maxplot = round(max(result.mes[,2:3], na.rm = T))
barplot(t(result.mes[,2:3]), beside=TRUE, names.arg =
c("Jan", "Fev", "Mar", "Abr", "Mai", "Jun", "Jul", "Ago", "Set", "Out", "Nov", "Dez"), ylim =
c(0, 1.1*maxplot), ylab = expression(m^3*s^-1), axis.lty=1, main = titulo, col =
c("gray", "black"))
legend(x = 20, y = maxplot*0.99, legend = textleg, bty = "n", fill = c("gray", "black"))
box(bty="l")
dev2bitmap(paste("d:/TrabSWAT/swatout/", dbname, "/fluv_mes1_", titulo, ".jpg", sep=""),
type="jpeg", res=300)

par(mfrow = c(2,3))
require(car)
hist(result.mes$Observado, xlab = "", main = "Histograma Dados Observ.")
qq.plot(result.mes$Observado, xlab = "Quantis Teoricos", ylab = "Quantis Dados Observados", main
= "QQ-Plot Dados Observ.", col="black")
boxplot(result.mes$Observado, main = "Boxplot Dados Observ.")
hist(result.mes$Simulado, xlab = "", main = "Histograma Dados Simul.")
qq.plot(result.mes$Simulado, xlab = "Quantis Teoricos", ylab = "Quantis Dados Simulados", main =
"QQ-Plot Dados Simul.", col="black")
boxplot(result.mes$Simulado, main = "Boxplot Dados Simul.")
dev2bitmap(paste("d:/TrabSWAT/swatout/", dbname, "/fluv_mes1_hist_", titulo, ".jpg", sep=""),
type="jpeg", res=300)
par(mfrow = c(1,1))

rangeplot = range(result.mes[,2:3], na.rm = T)
plot(result.mes$Simulado, result.mes$Observado, type = "p", ylab = ylabtext, xlab = xlabtext, pch
= 19, ylim = rangeplot, xlim = rangeplot, main = titulo)
abline(0,1)
regrmes = lm(result.mes$Observado ~ result.mes$Simulado)
abline(regrmes$coef[1], regrmes$coef[2], lty = 2)
legend(x = 10, y = rangeplot[2]*0.95, legend = c("coeficiente angular = 1", "regressão linear"),
bty = "n", lty = c(1,2), lwd = 1, col = c("black", "black"))

```

```

dev2bitmap(paste("d:/TrabSWAT/swatout/",dbname,"/fluv_mes2_",titulo,".jpg",sep=""),
type="jpeg",res=300)
result.mes.avalmodel = result.mes[complete.cases(result.mes[,2:3]),]
# write.table(result.mes.avalmodel, paste("d:/TrabSWAT/swatout/",dbname,"/fluv_mes2_mesprog_",
titulo, ".txt", sep=""), sep="\t", row.names = F, quote=F)
source("D:/TrabSWAT/avalmodel.R")
args(avalmodel)
result = avalmodel(result.mes.avalmodel$Observado,result.mes.avalmodel$Simulado, lim = 0.15, lang
= "PORT")
result
sink(paste("d:/TrabSWAT/swatout/",dbname,"/fluv_mes2_stat_",titulo,".txt",sep=""))
result
sink()

###
result.anomes = data.frame(AnoMes = seqanomes, Observado = NA, Simulado = NA)
for(i in 1:nrow(result.anomes)){
  if(length(which(dae.anomes[,4] == result.anomes[i,1])) != 0){result.anomes[i,2] =
dae.anomes[which(dae.anomes[,4] == result.anomes[i,1]),3]}
for(i in 1:nrow(result.anomes)){
  if(length(which(swat.anomes[,4] == result.anomes[i,1])) != 0){result.anomes[i,3] =
swat.anomes[which(swat.anomes[,4] == result.anomes[i,1]),3]}

rangeplot = range(result.anomes[,2:3], na.rm = T)
par(mar = c(5.1,5.5,4.1,2.1))
plot(rownames(result.anomes), result.anomes$Observado, type = "l", lwd = 1, col = "gray60", ylim
= rangeplot, xlab = "", ylab = expression(m^3*s^-1), axes = F, main = titulo); box(bty = "l")
axis(2, at = seq(0,round(rangeplot[2]),10), las = 2, cex.axis=0.8)
axis(1, at = seq(1,nrow(result.anomes),12), labels = seqanomes2[seq(1,nrow(result.anomes),12)],
las = 3, cex.axis=0.8)
lines(result.anomes$AnoMes, result.anomes$Simulado, lty = 2, lwd = 1, col = "black")
legend(x = 3, y = rangeplot[2]*0.999, legend = textleg, bty = "n", lty = c(1,2), lwd = 2, col =
c("gray60","black"))
dev2bitmap(paste("d:/TrabSWAT/swatout/",dbname,"/fluv_anomes1_",titulo,".jpg",sep=""),
type="jpeg",res=300)

par(mfrow = c(2,3))
require(car)
hist(result.anomes$Observado, xlab = "", main = "Histograma Dados Observ.")
qq.plot(result.anomes$Observado, xlab = "Quantis Teoricos", ylab = "Quantis Dados Observados",
main = "QQ-Plot Dados Observ.", col="black")
boxplot(result.anomes$Observado, main = "Boxplot Dados Observ.")
hist(result.anomes$Simulado, xlab = "", main = "Histograma Dados Simul.")
qq.plot(result.anomes$Simulado, xlab = "Quantis Teoricos", ylab = "Quantis Dados Simulados", main
= "QQ-Plot Dados Simul.", col="black")
boxplot(result.anomes$Simulado, main = "Boxplot Dados Simul.")
dev2bitmap(paste("d:/TrabSWAT/swatout/",dbname,"/fluv_anomes1_hist_",titulo,".jpg",sep=""),
type="jpeg", res=300)
par(mfrow = c(1,1))

plot(result.anomes$Simulado, result.anomes$Observado, type = "p", ylab = ylabtext, xlab =
xlabtext, pch = 19, ylim = rangeplot, xlim = rangeplot, main = titulo)
abline(0,1)
regranomes = lm(result.anomes$Observado ~ result.anomes$Simulado)
abline(regranomes$coef[1],regranomes$coef[2], lty = 2)
legend(x = 5, y = rangeplot[2]*0.95, legend = c("coeficiente angular = 1", "regressão linear"),
bty = "n", lty = c(1,2), lwd = 1, col = c("black","black"))
dev2bitmap(paste("d:/TrabSWAT/swatout/",dbname,"/fluv_anomes2_",titulo,".jpg",sep=""),
type="jpeg",res=300)
result.anomes.avalmodel = result.anomes[complete.cases(result.anomes[,2:3]),]
# write.table(result.anomes.avalmodel,
paste("d:/TrabSWAT/swatout/",dbname,"/fluv_anomes2_mesprog_", titulo, ".txt", sep=""), sep="\t",
row.names = F, quote=F)
source("D:/TrabSWAT/avalmodel.R")
args(avalmodel)
result = avalmodel(result.anomes.avalmodel$Observado,result.anomes.avalmodel$Simulado, lim =
0.15, lang = "PORT")
result
sink(paste("d:/TrabSWAT/swatout/",dbname,"/fluv_anomes2_stat_",titulo,".txt",sep=""))
result
sink()

```

```
#####
## Carregando shapes
#####

require(maptools)

mapsub = read.shape("d:/swatout/shape/sub199.shp")
mapriv = read.shape("d:/swatout/shape/riv199.shp")
mapout = read.shape("d:/swatout/shape/out1199.shp")
maplim = read.shape("d:/swatout/shape/limbac.shp")

# carregando dados

dbname = "p051019sim74"
dirtrab = "d:/swatout/"
pest = "simazina"
dir(paste(dirtrab,dbname,"/rch/",pest,sep=""))
varb = c("solpstout","sorpstout","volpst","solpstoutugL","ratiosolsorpstout"); varb
  varind = 4; varb[varind] # 1 e 4
swatfile = c("swatrch_mean_ano", "swatrch_mean_mes", "swatrch_mean_anomes", "swatrch_total_ano",
"swatrch_total_anomes"); swatfile
  swatfileind = 3; swatfile[swatfileind] # 4,5 para varind=1; 3 para varind=4
namevar = paste(swatfile[swatfileind],"_",varb[varind],"_",dbname,sep=""); namevar
dados = read.table(paste(dirtrab,dbname,"/rch/",pest,"/", pest,"_",swatfile[swatfileind], "_",
varb[varind], "_", dbname, ".txt", sep=""), header = T, sep = "\t")

for(i in 1:ncol(dados)){
  dados[,i] = as.numeric(dados[,i])}
dim(dados)
colnames(dados)
colnames(dados) = gsub("X", "", colnames(dados))
dados = as.matrix(dados) # para dados mensais
dados = as.matrix(dados[, -c(1:48)]) # para dados mensais por Ano
dados = as.matrix(dados[, -c(1:4)]) # para dados anuais
colnames(dados)

# Trabalhando com os dados médios anuais
dados = as.matrix(data.frame(Ano1 = rowMeans(dados[,c(1,5,9,13)], na.rm=T), Ano2 =
rowMeans(dados[,c(2,6,10,14)], na.rm=T), Ano3 = rowMeans(dados[,c(3,7,11,15)], na.rm=T), Ano4 =
rowMeans(dados[,c(4,8,12,16)], na.rm=T)))

# Trabalhando com os dados médios mensais por Ano
dados = as.matrix(data.frame(
  Ano1_janeiro = rowMeans(dados[,c(1,49,97,145)], na.rm=T),
  Ano1_fevereiro = rowMeans(dados[,c(2,50,98,146)], na.rm=T),
  Ano1_março = rowMeans(dados[,c(3,51,99,147)], na.rm=T),
  Ano1_abril = rowMeans(dados[,c(4,52,100,148)], na.rm=T),
  Ano1_mai = rowMeans(dados[,c(5,53,101,149)], na.rm=T),
  Ano1_junho = rowMeans(dados[,c(6,54,102,150)], na.rm=T),
  Ano1_julho = rowMeans(dados[,c(7,55,103,151)], na.rm=T),
  Ano1_agosto = rowMeans(dados[,c(8,56,104,152)], na.rm=T),
  Ano1_setembro = rowMeans(dados[,c(9,57,105,153)], na.rm=T),
  Ano1_outubro = rowMeans(dados[,c(10,58,106,154)], na.rm=T),
  Ano1_novembro = rowMeans(dados[,c(11,59,107,155)], na.rm=T),
  Ano1_dezembro = rowMeans(dados[,c(12,60,108,156)], na.rm=T),
  Ano2_janeiro = rowMeans(dados[,c(13,61,109,157)], na.rm=T),
  Ano2_fevereiro = rowMeans(dados[,c(14,62,110,158)], na.rm=T),
  Ano2_março = rowMeans(dados[,c(15,63,111,159)], na.rm=T),
  Ano2_abril = rowMeans(dados[,c(16,64,112,160)], na.rm=T),
  Ano2_mai = rowMeans(dados[,c(17,65,113,161)], na.rm=T),
  Ano2_junho = rowMeans(dados[,c(18,66,114,162)], na.rm=T),
  Ano2_julho = rowMeans(dados[,c(19,67,115,163)], na.rm=T),
  Ano2_agosto = rowMeans(dados[,c(20,68,116,164)], na.rm=T),
  Ano2_setembro = rowMeans(dados[,c(21,69,117,165)], na.rm=T),
  Ano2_outubro = rowMeans(dados[,c(22,70,118,166)], na.rm=T),
  Ano2_novembro = rowMeans(dados[,c(23,71,119,167)], na.rm=T),
  Ano2_dezembro = rowMeans(dados[,c(24,72,120,168)], na.rm=T),
  Ano3_janeiro = rowMeans(dados[,c(25,73,121,169)], na.rm=T),
  Ano3_fevereiro = rowMeans(dados[,c(26,74,122,170)], na.rm=T),
```

```

Ano3_março = rowMeans(dados[,c(27,75,123,171)], na.rm=T),
Ano3_abril = rowMeans(dados[,c(28,76,124,172)], na.rm=T),
Ano3_maior = rowMeans(dados[,c(29,77,125,173)], na.rm=T),
Ano3_junho = rowMeans(dados[,c(30,78,126,174)], na.rm=T),
Ano3_julho = rowMeans(dados[,c(31,79,127,175)], na.rm=T),
Ano3_agosto = rowMeans(dados[,c(32,80,128,176)], na.rm=T),
Ano3_setembro = rowMeans(dados[,c(33,81,129,177)], na.rm=T),
Ano3_outubro = rowMeans(dados[,c(34,82,130,178)], na.rm=T),
Ano3_novembro = rowMeans(dados[,c(35,83,131,179)], na.rm=T),
Ano3_dezembro = rowMeans(dados[,c(36,84,132,180)], na.rm=T),
Ano4_janeiro = rowMeans(dados[,c(37,85,133,181)], na.rm=T),
Ano4_fevereiro = rowMeans(dados[,c(38,86,134,182)], na.rm=T),
Ano4_março = rowMeans(dados[,c(39,87,135,183)], na.rm=T),
Ano4_abril = rowMeans(dados[,c(40,88,136,184)], na.rm=T),
Ano4_maior = rowMeans(dados[,c(41,89,137,185)], na.rm=T),
Ano4_junho = rowMeans(dados[,c(42,90,138,186)], na.rm=T),
Ano4_julho = rowMeans(dados[,c(43,91,139,187)], na.rm=T),
Ano4_agosto = rowMeans(dados[,c(44,92,140,188)], na.rm=T),
Ano4_setembro = rowMeans(dados[,c(45,93,141,189)], na.rm=T),
Ano4_outubro = rowMeans(dados[,c(46,94,142,190)], na.rm=T),
Ano4_novembro = rowMeans(dados[,c(47,95,143,191)], na.rm=T),
Ano4_dezembro = rowMeans(dados[,c(48,96,144,192)], na.rm=T))

#names(result)
#dados = result$solpstdoutugL$swatrch.anomes # [-c(1:48)] para ugL anomes
summary(dados)
colnames(dados)
namevar
titles = c("Sedimento (g/dia)", "Enterrado (g/dia)", "Difundido para sedim. (g/dia)", "Razão
dissolvido/particulado", "Degradado no sedim. (g/dia)", "Degradado na água (g/dia)",
"Ressuspendido (g/dia)", "Sedimentado (g/dia)", "Dissolvido (g/dia)", "Particulado (g/dia)",
"Volatilizado (g/dia)", "Declividade (%)", "Dissolvido (kg)"); titles
titleg = expression(paste("Dissolvido (" ,mu,"g ",L^-1,")",sep="")); titleg
titleg = titles[13]; titleg # 9 para médias e 13 para total
#pest = "Atrazina"
dadosbox = list()
for(i in 1:ncol(dados)){
  dadosbox[[colnames(dados)[i]]] = dados[,i]}
par(mar = c(6,5.5,4.1,2.1))
boxplot(dadosbox, las=3, ylab = paste(pest,titleg,sep=" - "))
par(mar = c(5.1,5.5,4.1,2.1))
dev2bitmap(paste("d:/",pest,"_",namevar,"_", "boxplot",".jpg", sep=""), type = "jpeg", res = 300)

brks = round(c(0, 0, quantile(dados[which(dados != 0)], probs =
c(.2,.25,.5,.6,.7,.8,.85,.9,.95,.99,1))), digits=2); brks
#limport = 2
#brks[11] = limport; brks
brkslegs = formatC(brks/1000, digits=3, format="f",decimal.mark=","); brkslegs # transforma de
miligramas para gramas
brkslegs = formatC(brks/1000000, digits=3, format="f",decimal.mark=","); brkslegs # transforma de
miligramas para kilogramas
brkslegs = formatC(brks, digits=3, format="f",decimal.mark=","); brkslegs # para os dados em
microgramas/litro
legs = leglabs2(brkslegs, under = "", over = "acima de"); legs[length(legs)] =
paste(brkslegs[length(brkslegs)-1], brkslegs[length(brkslegs)],sep=" - "); legs
#col =
c("lemonchiffon2","grey","lightblue","blue","cyan","darkgreen","lightgreen","yellow","gold","oran
gel","violet","darkred")
col =
c("beige","yellow","gold","olivedrab1","green3","cadetblue1","dodgerblue","purple","plum2","red2"
,"grey","black")

postscript(paste(dirtrab,dbname,"/rch/",pest,"/",pest,"_",namevar,".eps", sep=""),
bg="transparent", horizontal=T, onefile = T)
for(j in 1:ncol(dados)){

#postscript(paste(dirtrab,dbname,"/rch/",pest,"/",pest,"_",namevar,"_",colnames(dados)[j], ".eps",
sep=""), bg="transparent", horizontal=T, onefile = F)
par(lwd = 1)
plot.Map(maplim, fg = "transparent", axes = F, xlab = "",ylab="")
# for(subs in subscana){

```

```

# plot.Map(mapsub, add = T, recs = which(mapsub$att.data$SUBBASIN == subs), fg = "grey95", ol
= "grey95", axes = F, xlab = "", ylab="")
# plot.Map(maplim, add = T, fg = "transparent", axes = F, xlab = "", ylab="")
var = dados[,j]
varsort = sort(var, index=T, decreasing = T)
#brks = round(quantile(var, probs=seq(0,1,0.1)), digits=2) # o range dos dados de cada coluna
#col = c("grey","blue","green","yellow","red")
col2 = col[findInterval(varsort$x, brks, all.inside=T, rightmost.closed=T)]
col2[which(varsort$x == 0)] = "beige"
nc = data.frame(table(col2))
nc$Perc = round(nc$Freq/sum(nc$Freq)*100, digits=2)
nc2 = merge(x = data.frame(nc), y = data.frame(col), by.x = "col2", by.y = "col", sort=FALSE,
all=T)
nc2$Perc[which(is.na(nc2$Perc))] = 0
nc2 = merge(x = nc2, y = data.frame(col), by.x = "col2", by.y = "col", sort=FALSE, all=T)
par(lwd = 3)
for(i in 1:length(mapriv$Shape)){
plot.Map(mapriv, add=T, recs = which(mapriv$att.data$SUBBASIN == varsort$ix[i]), ol =
col2[i])
par(lwd = 1)
text(x = 184000, y = 7515522, labels = titleg, cex = 0.7, adj = c(0,1))
legend(x = 183000, y = 7513522, legend=paste(legs, " (",
formatC(nc2$Perc,digits=2,format="f",dec=","), "%)", sep=""), col=col, bty="n", lwd = 5, cex =
0.7)
title(main = gsub("_", " - ", colnames(dados)[j]), sub = paste(pest,namevar,sep="_"), cex.sub =
0.8)
#dev.off()
Sys.sleep(0)

#dev2bitmap(paste(dirtrab,dbname,"/rch/",pest,"/",pest,"_",namevar,"_",colnames(dados)[j],".jpg",
sep=""), type = "jpeg", res = 300)
}
dev.off()

#####
## Carregando os dados do SWAT/MySQL - PST
#####

# selecionando a base de dados
require(RMySQL)
drv = dbDriver("MySQL", fetch.default.rec = 1000)
db = dbConnect(drv)
dbGetQuery(db, "SHOW DATABASES")
dbname = "p051019sim69"
con = dbConnect(drv, dbname = dbname)
dbListTables(con)

subini = 1
subfim = 199
anoini = 1989
anofim = 2004

# gerando matriz de SUBs com cana e os solos a elas associados
subshrus = read.table("d:/AVSWATX/subshrus2.txt", header=T, dec = ".") #subshrus.txt para uso-do-
solo atual e subshrus2.txt para uso-do-solo com expansão de cana-de-açúcar
subshruscana = subshrus[which(subshrus$LULC == "SUGC"),1:5]
subsoil = table(subshruscana$Sub, subshruscana$Soil)
subsoil[,] = NA
for(z in 1:nrow(subshruscana)){
subsoil[which(rownames(subsoil) == subshruscana[z,1]),which(colnames(subsoil) ==
subshruscana[z,5])] = subshruscana[z,3]}
totsubsoil = apply(subsoil,1,sum, na.rm=T)
subsoil2 = subsoil/totsubsoil*100

# gerando matriz de SUBs e solos associados para cada ano da simulação
data.ini = strptime(paste("01","01",anoini,sep="/"), "%d/%m/%Y"); data.ini
data.fim = strptime(paste("31","12",anofim,sep="/"), "%d/%m/%Y"); data.fim
date1 = format(seq(data.ini, data.fim, by = 86400), "%Y%m%d")

resultsoil.ano = list()

```



```

seqano = as.character(seq(anoini, anofim))
for(i in 1:length(seqano)){
  resultsoil.ano[[seqano[i]]] = matrix(table(subshrus$Sub, subshrus$Soil), ncol =
length(table(subshrus$Soil)), nrow = length(table(subshrus$Sub)), dimnames =
list(names(table(subshrus$Sub)), names(table(subshrus$Soil))))
  resultsoil.ano[[seqano[i]]][,] = NA
  for(z in 1:nrow(subshruscana)){
    resultsoil.ano[[seqano[i]]][which(rownames(resultsoil.ano[[seqano[i]]]) ==
subshruscana[z,1]),which(colnames(resultsoil.ano[[seqano[i]]]) == subshruscana[z,5])] = 0}
  }
names(resultsoil.ano)

# gerando matriz de SUBS e solos associados para cada anomes da simulação
resultsoil.anomes = list()
seqano2 = rep(seqano, rep(12,length(seqano)))
seqmes = rep(c("01","02","03","04","05","06","07","08","09","10","11","12"), length(seqano))
seqanomes = paste(seqano2,seqmes,sep="")
for(i in 1:length(seqanomes)){
  resultsoil.anomes[[seqanomes[i]]] = matrix(table(subshrus$Sub, subshrus$Soil), ncol =
length(table(subshrus$Soil)), nrow = length(table(subshrus$Sub)), dimnames =
list(names(table(subshrus$Sub)), names(table(subshrus$Soil))))
  resultsoil.anomes[[seqanomes[i]]][,] = NA
  for(z in 1:nrow(subshruscana)){
    resultsoil.anomes[[seqanomes[i]]][which(rownames(resultsoil.anomes[[seqanomes[i]]]) ==
subshruscana[z,1]),which(colnames(resultsoil.anomes[[seqanomes[i]]]) == subshruscana[z,5])] = 0}
  }
names(resultsoil.anomes)

# criando as matrizes de resultados de agrotóxicos para cada via por ano
swatpst.total.ano = matrix(ncol = anofim-(anoini-1), nrow = subfim-(subini-1), dimnames =
list(subini:subfim, anoini:anofim))
for(p in 1:nrow(subsoil)){
  swatpst.total.ano[which(rownames(swatpst.total.ano) == as.numeric(rownames(subsoil)[p])),] = 0}
swatpst.total.ano.sol = swatpst.total.ano.sorb = swatpst.total.ano.sol.perc =
swatpst.total.ano.sorb.perc = swatpst.total.ano.mgha = swatpst.total.ano.sol.mgha =
swatpst.total.ano.sorb.mgha = swatpst.total.ano

# criando as matrizes de resultados de agrotóxicos para cada via por anomes
nomemes =
format(strptime(c("0101","0201","0301","0401","0501","0601","0701","0801","0901","1001","1101","1
201"), "%m%d"), "%B")
swatpst.total.anomes = matrix(ncol = (anofim-(anoini-1))*12, nrow = subfim-(subini-1), dimnames =
list(subini:subfim, paste(expand.grid(nomemes,anoini:anofim)$Var2,
expand.grid(nomemes,anoini:anofim)$Var1, sep="_")))
for(p in 1:nrow(subsoil)){
  swatpst.total.anomes[which(rownames(swatpst.total.anomes) ==
as.numeric(rownames(subsoil)[p])),] = 0}
swatpst.total.anomes.sol = swatpst.total.anomes.sorb = swatpst.total.anomes.sol.perc =
swatpst.total.anomes.sorb.perc = swatpst.total.anomes.mgha = swatpst.total.anomes.sol.mgha =
swatpst.total.anomes.sorb.mgha = swatpst.total.anomes

# fazendo a busca dos campos e registros necessários, lembrando que os dados de agrotóxicos estão
miligramas
dbGetQuery(con, "DESCRIBE pst")
pest = "simazina" # ver os campos previamente
anos = seq(anoini,anofim)

for(anocount in anos){
res = dbSendQuery(con, paste("SELECT
id,hru,year,mon,date,sub,areahru,lulc,soil,",pest,"_soluble_mg","pest","_sorbed_mg FROM pst WHERE
pst.mon!=0 AND pst.year=",anocount,sep=""))
rm(swatout)
swatout = fetch(res)
while(dbHasCompleted(res) == "FALSE") swatout = rbind(swatout, fetch(res))
#dim(swatout)
#colnames(swatout)
colnames(swatout)[c(10,11)] = c("soluble_mg","sorbed_mg")
dbClearResult(res)

for(j in c(7,10:11)){
  swatout[[j]] = as.numeric(swatout[[j]])}

```

```

swatout$pssttotal = swatout$soluble_mg + swatout$sorbed_mg

# somando as cargas das HRUs de mesma bacia e organizando
dados.sub = aggregate(swatout[,c(7,10,11,12)], list(date = swatout$date, sub = swatout$sub), sum,
na.rm=T)
#dados.sub = aggregate(swatout[,c(7,10,11,12)], list(soil = swatout$soil, date = swatout$date,
sub = swatout$sub), sum, na.rm=T)
# calculando por hectare
dados.sub2.tmp = list()
for(i in c(7,10,11,12)){
  dados.sub2.tmp[[colnames(swatout)[i]]] = aggregate(swatout[,i], list(soil = swatout$soil,
date = swatout$date, sub = swatout$sub), sum, na.rm=T)}

  dados.sub2 = dados.sub2.tmp[[1]]
  for(i in 2:length(dados.sub2.tmp)){
    dados.sub2 = cbind(dados.sub2, dados.sub2.tmp[[i]][,4])
    colnames(dados.sub2)[4:ncol(dados.sub2)] = names(dados.sub2.tmp)
    #dados.sub2 = aggregate(swatout[,c(7,10,11,12)], list(soil = swatout$soil, date =
swatout$date, sub = swatout$sub), sum, na.rm=T)
    dados.sub2$soluble_mg = dados.sub2$soluble_mg/dados.sub2$areahru
    dados.sub2$sorbed_mg = dados.sub2$sorbed_mg/dados.sub2$areahru
    dados.sub2$pssttotal = dados.sub2$pssttotal/dados.sub2$areahru
    # calculando percentual por fonte
    #dados.sub2$soluble_mg = dados.sub2$soluble_mg / (dados.sub2$soluble_mg + dados.sub2$sorbed_mg) *
100
    #dados.sub2$sorbed_mg = dados.sub2$sorbed_mg / (dados.sub2$soluble_mg + dados.sub2$sorbed_mg) *
100

# separando por subbacias
swatout.sub = split(dados.sub,dados.sub$sub)
swatout.sub2 = split(dados.sub2,dados.sub2$sub)
#length(swatout.sub)
#names(swatout.sub)

# resumindo e carregando os dados nas tabelas
for(i in 1:length(swatout.sub)){
#swatout.sub.tmp = merge(y = swatout.sub[[i]], x = data.frame(date = date1), by.x = "date", by.y
= "date", sort=FALSE, all=T)

# para sub
swatout.sub.tmp = swatout.sub[[i]]
swatout.sub.tmp$dia = format(strptime(as.character(swatout.sub.tmp$date), "%Y%m%d"), "%d")
swatout.sub.tmp$mes = format(strptime(as.character(swatout.sub.tmp$date), "%Y%m%d"), "%m")
swatout.sub.tmp$ano = format(strptime(as.character(swatout.sub.tmp$date), "%Y%m%d"), "%Y")
swatout.sub.tmp$anomes = format(strptime(as.character(swatout.sub.tmp$date), "%Y%m%d"), "%Y_%B")

swatpst.total.ano[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),which(colnames(swatpst.total.ano) ==
anocount)] = aggregate(swatout.sub.tmp$pssttotal, list(ANO = swatout.sub.tmp$ano), sum, na.rm =
T)[,2]

swatpst.total.ano.sol[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),which(colnames(swatpst.total.ano.sol) ==
anocount)] = aggregate(swatout.sub.tmp$soluble_mg, list(ANO = swatout.sub.tmp$ano), sum, na.rm =
T)[,2]

swatpst.total.ano.sorb[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),which(colnames(swatpst.total.ano.sorb)
== anocount)] = aggregate(swatout.sub.tmp$sorbed_mg, list(ANO = swatout.sub.tmp$ano), sum, na.rm
= T)[,2]

swatpst.total.ano.sol.perc[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),which(colnames(swatpst.total.ano.sol
.perc) == anocount)] =
swatpst.total.ano.sol[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),which(colnames(swatpst.total.ano.sol.perc
) == anocount)] /
swatpst.total.ano[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),which(colnames(swatpst.total.ano.sol.perc) ==
anocount)] * 100

swatpst.total.ano.sorb.perc[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),which(colnames(swatpst.total.ano.so
rb.perc) == anocount)] =
swatpst.total.ano.sorb[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),which(colnames(swatpst.total.ano.sorb.pe
rc) == anocount)] /
swatpst.total.ano[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),which(colnames(swatpst.total.ano.sorb.perc)
== anocount)] * 100

```

```

tmp = aggregate(swatout.sub.tmp$psttotal, list(ANOMES = swatout.sub.tmp$anomes), sum, na.rm = T)
  for(r in 1:nrow(tmp)){
    swatpst.total.anomes[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),which(colnames(swatpst.total.anomes)
== tmp[r,1])] = tmp[r,2]}

tmp = aggregate(swatout.sub.tmp$soluble_mg, list(ANOMES = swatout.sub.tmp$anomes), sum, na.rm =
T)
  for(r in 1:nrow(tmp)){

swatpst.total.anomes.sol[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),which(colnames(swatpst.total.anomes.so
l) == tmp[r,1])] = tmp[r,2]}

tmp = aggregate(swatout.sub.tmp$sorbed_mg, list(ANOMES = swatout.sub.tmp$anomes), sum, na.rm = T)
  for(r in 1:nrow(tmp)){

swatpst.total.anomes.sorb[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),which(colnames(swatpst.total.anomes.s
orb) == tmp[r,1])] = tmp[r,2]}

swatpst.total.anomes.sol.perc[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),] =
swatpst.total.anomes.sol[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),] /
swatpst.total.anomes[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),] * 100

swatpst.total.anomes.sorb.perc[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),] =
swatpst.total.anomes.sorb[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),] /
swatpst.total.anomes[as.numeric(names(swatout.sub)[i]),] * 100

# para sub2
#swatout.sub.tmp2 = merge(y = swatout.sub2[[i]], x = data.frame(date = date1), by.x = "date",
by.y = "date", sort=FALSE, all=T)
swatout.sub.tmp2 = swatout.sub2[[i]]
swatout.sub.tmp2$dia = format(strptime(as.character(swatout.sub.tmp2$date), "%Y%m%d"), "%d")
swatout.sub.tmp2$mes = format(strptime(as.character(swatout.sub.tmp2$date), "%Y%m%d"), "%m")
swatout.sub.tmp2$ano = format(strptime(as.character(swatout.sub.tmp2$date), "%Y%m%d"), "%Y")
swatout.sub.tmp2$anomes = format(strptime(as.character(swatout.sub.tmp2$date), "%Y%m%d"),
"%Y_%B")
swatout.sub.tmp2$anomes2 = format(strptime(as.character(swatout.sub.tmp2$date), "%Y%m%d"),
"%Y%m")

swatpst.total.ano.mgha[as.numeric(names(swatout.sub2)[i]),which(colnames(swatpst.total.ano.mgha)
== anocount)] = aggregate(swatout.sub.tmp2$psttotal, list(ANO = swatout.sub.tmp2$ano), sum, na.rm
= T)[,2]

swatpst.total.ano.sol.mgha[as.numeric(names(swatout.sub2)[i]),which(colnames(swatpst.total.ano.so
l.mgha) == anocount)] = aggregate(swatout.sub.tmp2$soluble_mg, list(ANO = swatout.sub.tmp2$ano),
sum, na.rm = T)[,2]

swatpst.total.ano.sorb.mgha[as.numeric(names(swatout.sub2)[i]),which(colnames(swatpst.total.ano.s
orb.mgha) == anocount)] = aggregate(swatout.sub.tmp2$sorbed_mg, list(ANO = swatout.sub.tmp2$ano),
sum, na.rm = T)[,2]

tmp = aggregate(swatout.sub.tmp2$psttotal, list(ANOMES = swatout.sub.tmp2$anomes), sum, na.rm =
T)
  for(r in 1:nrow(tmp)){

swatpst.total.anomes.mgha[as.numeric(names(swatout.sub2)[i]),which(colnames(swatpst.total.anomes.
mgha) == tmp[r,1])] = tmp[r,2]}

tmp = aggregate(swatout.sub.tmp2$soluble_mg, list(ANOMES = swatout.sub.tmp2$anomes), sum, na.rm =
T)
  for(r in 1:nrow(tmp)){

swatpst.total.anomes.sol.mgha[as.numeric(names(swatout.sub2)[i]),which(colnames(swatpst.total.ano
mes.sol.mgha) == tmp[r,1])] = tmp[r,2]}

tmp = aggregate(swatout.sub.tmp2$sorbed_mg, list(ANOMES = swatout.sub.tmp2$anomes), sum, na.rm =
T)
  for(r in 1:nrow(tmp)){

swatpst.total.anomes.sorb.mgha[as.numeric(names(swatout.sub2)[i]),which(colnames(swatpst.total.an
omes.sorb.mgha) == tmp[r,1])] = tmp[r,2]}

```

```

soiltmpano = aggregate(swatout.sub.tmp2$psttotal, list(SOIL = swatout.sub.tmp2$soil, ANO =
swatout.sub.tmp2$ano), sum, na.rm = T)
for(z in 1:nrow(soiltmpano)){

resultsoil.ano[[as.character(soiltmpano$ANO[z])]][as.numeric(names(swatout.sub)[i]),which(colname
s(resultsoil.ano[[soiltmpano$ANO[z]])] == gsub(' ', '', as.character(soiltmpano[z,1])))] =
round(soiltmpano[z,3],4)}

soiltmpanomes = aggregate(swatout.sub.tmp2$psttotal, list(SOIL = swatout.sub.tmp2$soil, ANOMES =
swatout.sub.tmp2$anomes2), sum, na.rm = T)
for(w in 1:nrow(soiltmpanomes)){

resultsoil.anomes[[as.character(soiltmpanomes$ANOMES[w])]][as.numeric(names(swatout.sub)[i]),whic
h(colnames(resultsoil.anomes[[soiltmpanomes$ANOMES[w]])] == gsub(' ', '',
as.character(soiltmpanomes[w,1])))] = round(soiltmpanomes[w,3],4)}

print(paste(i,length(swatout.sub),anocount,sep="|"))
}

# salvando os arquivos resumo
dirtrab = "d:/AVSWATX/"
dir.create(paste(dirtrab,dbname,sep=""))
dir.create(paste(dirtrab,dbname,"/pst",sep=""))
dir.create(paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,sep=""))

write.table(swatpst.total.ano,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_ano.txt",sep=""), sep="\t")
write.table(swatpst.total.ano.sol,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_ano_sol.txt",sep=""), sep="\t")
write.table(swatpst.total.ano.sorb,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_ano_sorb.txt",sep=""), sep="\t")
write.table(swatpst.total.ano.sol.perc,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_ano_sol_perc.txt",sep=""), sep="\t")
write.table(swatpst.total.ano.sorb.perc,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_ano_sorb_perc.txt",sep=""), sep="\t")
write.table(swatpst.total.ano.mgha,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_ano_mgha.txt",sep=""), sep="\t")
write.table(swatpst.total.ano.sol.mgha,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_ano_sol_mgha.txt",sep=""), sep="\t")
write.table(swatpst.total.ano.sorb.mgha,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_ano_sorb_mgha.txt",sep=""), sep="\t")

write.table(swatpst.total.anomes,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_anomes.txt",sep=""), sep="\t")
write.table(swatpst.total.anomes.sol,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_anomes_sol.txt",sep=""), sep="\t")
write.table(swatpst.total.anomes.sorb,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_anomes_sorb.txt",sep=""), sep="\t")
write.table(swatpst.total.anomes.sol.perc,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_anomes_sol_perc.txt",sep=""), sep="\t")
write.table(swatpst.total.anomes.sorb.perc,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_anomes_sorb_perc.txt",sep=""), sep="\t")
write.table(swatpst.total.anomes.mgha,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_anomes_mgha.txt",sep=""), sep="\t")
write.table(swatpst.total.anomes.sol.mgha,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_anomes_sol_mgha.txt",sep=""), sep="\t")
write.table(swatpst.total.anomes.sorb.mgha,
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/swatpst_total_anomes_sorb_mgha.txt",sep=""), sep="\t")

for(i in 1:length(resultsoil.ano)){
write.table(as.matrix(resultsoil.ano[[i]]),
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/resultsoil_ano_mgha",
names(resultsoil.ano)[i],".txt",sep=""), sep="\t")
}
for(i in 1:length(resultsoil.anomes)){
write.table(resultsoil.anomes[[i]],
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/resultsoil_anomes_mgha",
names(resultsoil.anomes)[i],".txt",sep=""), sep="\t")
}

```

```

## Plotando os subs

require(maptools)

mapsub = read.shape("d:/TrabSWAT/shape/sub199.shp")
maplim = read.shape("d:/TrabSWAT/shape/limbac.shp")

# carregando dados anuais e mensais
pest = "clomazona"
swatfile = c("swatpst_total_ano", "swatpst_total_ano_mgha", "swatpst_total_ano_sol",
"swatpst_total_ano_sol_mgha", "swatpst_total_ano_sol_perc", "swatpst_total_ano_sorb",
"swatpst_total_ano_sorb_mgha", "swatpst_total_ano_sorb_perc", "swatpst_total_anomes",
"swatpst_total_anomes_mgha", "swatpst_total_anomes_sol", "swatpst_total_anomes_sol_mgha",
"swatpst_total_anomes_sol_perc", "swatpst_total_anomes_sorb", "swatpst_total_anomes_sorb_mgha",
"swatpst_total_anomes_sorb_perc"); swatfile
  swatfileind = 1; swatfile[swatfileind] # rodar 1, 2, 10, 5
dbname = "p051019sim59"
namevar = paste(swatfile[swatfileind], "_", dbname, sep=""); namevar
dirtrab = "d:/TrabSWAT/swatout/"
dados = read.table(paste(dirtrab, dbname, "/pst/", pest, "/", swatfile[swatfileind], ".txt", sep=""),
header = T, sep = "\t")

for(i in 1:ncol(dados)){
  dados[,i] = as.numeric(dados[,i])}
dim(dados)
colnames(dados)
colnames(dados) = gsub("X", "", colnames(dados))

# Trabalhando com os dados médios anuais
dados = as.matrix(data.frame(Ano1 = rowMeans(dados[,c(1,5,9,13)], na.rm=T), Ano2 =
rowMeans(dados[,c(2,6,10,14)], na.rm=T), Ano3 = rowMeans(dados[,c(3,7,11,15)], na.rm=T), Ano4 =
rowMeans(dados[,c(4,8,12,16)], na.rm=T)))

# Trabalhando com os dados médios mensais
dados = as.matrix(data.frame(
  Ano1_janeiro = rowMeans(dados[,c(1,49,97,145)], na.rm=T),
  Ano1_fevereiro = rowMeans(dados[,c(2,50,98,146)], na.rm=T),
  Ano1_março = rowMeans(dados[,c(3,51,99,147)], na.rm=T),
  Ano1_abril = rowMeans(dados[,c(4,52,100,148)], na.rm=T),
  Ano1_maior = rowMeans(dados[,c(5,53,101,149)], na.rm=T),
  Ano1_junho = rowMeans(dados[,c(6,54,102,150)], na.rm=T),
  Ano1_julho = rowMeans(dados[,c(7,55,103,151)], na.rm=T),
  Ano1_agosto = rowMeans(dados[,c(8,56,104,152)], na.rm=T),
  Ano1_setembro = rowMeans(dados[,c(9,57,105,153)], na.rm=T),
  Ano1_outubro = rowMeans(dados[,c(10,58,106,154)], na.rm=T),
  Ano1_novembro = rowMeans(dados[,c(11,59,107,155)], na.rm=T),
  Ano1_dezembro = rowMeans(dados[,c(12,60,108,156)], na.rm=T),
  Ano2_janeiro = rowMeans(dados[,c(13,61,109,157)], na.rm=T),
  Ano2_fevereiro = rowMeans(dados[,c(14,62,110,158)], na.rm=T),
  Ano2_março = rowMeans(dados[,c(15,63,111,159)], na.rm=T),
  Ano2_abril = rowMeans(dados[,c(16,64,112,160)], na.rm=T),
  Ano2_maior = rowMeans(dados[,c(17,65,113,161)], na.rm=T),
  Ano2_junho = rowMeans(dados[,c(18,66,114,162)], na.rm=T),
  Ano2_julho = rowMeans(dados[,c(19,67,115,163)], na.rm=T),
  Ano2_agosto = rowMeans(dados[,c(20,68,116,164)], na.rm=T),
  Ano2_setembro = rowMeans(dados[,c(21,69,117,165)], na.rm=T),
  Ano2_outubro = rowMeans(dados[,c(22,70,118,166)], na.rm=T),
  Ano2_novembro = rowMeans(dados[,c(23,71,119,167)], na.rm=T),
  Ano2_dezembro = rowMeans(dados[,c(24,72,120,168)], na.rm=T),
  Ano3_janeiro = rowMeans(dados[,c(25,73,121,169)], na.rm=T),
  Ano3_fevereiro = rowMeans(dados[,c(26,74,122,170)], na.rm=T),
  Ano3_março = rowMeans(dados[,c(27,75,123,171)], na.rm=T),
  Ano3_abril = rowMeans(dados[,c(28,76,124,172)], na.rm=T),
  Ano3_maior = rowMeans(dados[,c(29,77,125,173)], na.rm=T),
  Ano3_junho = rowMeans(dados[,c(30,78,126,174)], na.rm=T),
  Ano3_julho = rowMeans(dados[,c(31,79,127,175)], na.rm=T),
  Ano3_agosto = rowMeans(dados[,c(32,80,128,176)], na.rm=T),
  Ano3_setembro = rowMeans(dados[,c(33,81,129,177)], na.rm=T),
  Ano3_outubro = rowMeans(dados[,c(34,82,130,178)], na.rm=T),
  Ano3_novembro = rowMeans(dados[,c(35,83,131,179)], na.rm=T),

```

```

Ano3_dezembro = rowMeans(dados[,c(36,84,132,180)], na.rm=T),
Ano4_janeiro = rowMeans(dados[,c(37,85,133,181)], na.rm=T),
Ano4_fevereiro = rowMeans(dados[,c(38,86,134,182)], na.rm=T),
Ano4_março = rowMeans(dados[,c(39,87,135,183)], na.rm=T),
Ano4_abril = rowMeans(dados[,c(40,88,136,184)], na.rm=T),
Ano4_maio = rowMeans(dados[,c(41,89,137,185)], na.rm=T),
Ano4_junho = rowMeans(dados[,c(42,90,138,186)], na.rm=T),
Ano4_julho = rowMeans(dados[,c(43,91,139,187)], na.rm=T),
Ano4_agosto = rowMeans(dados[,c(44,92,140,188)], na.rm=T),
Ano4_setembro = rowMeans(dados[,c(45,93,141,189)], na.rm=T),
Ano4_outubro = rowMeans(dados[,c(46,94,142,190)], na.rm=T),
Ano4_novembro = rowMeans(dados[,c(47,95,143,191)], na.rm=T),
Ano4_dezembro = rowMeans(dados[,c(48,96,144,192)], na.rm=T))

summary(dados)
colnames(dados)
namevar
titles = c("Dissolvido (g)", "Adsorvido (g)", "Exportado (g)", "Dissolvido (g/ha)", "Adsorvido (g/ha)", "Exportado (g/ha)", "Dissolvido (%)", "Dissolvido (kg)", "Adsorvido (kg)", "Exportado (kg)", "Dissolvido (kg/ha)", "Adsorvido (kg/ha)", "Exportado (kg/ha)"); titles
titled = titles[10]; titled # 10,6
#pest = "Atrazina"
dadosbox = list()
  for(i in 1:ncol(dados)){
    dadosbox[[colnames(dados)[i]]] = dados[,i]}
par(mar = c(6,5.5,4.1,2.1))
boxplot(dadosbox, las=3, ylab = paste(pest,titled,sep=" - "))
par(mar = c(5.1,5.5,4.1,2.1))
dev2bitmap(paste("d:/",pest,"_",namevar,"_", "boxplot",".jpg", sep=""), type = "jpeg", res = 300)

brks = round(c(0, 0, quantile(dados[which(dados != 0)], probs =
c(.2,.35,.5,.6,.7,.8,.85,.9,.95,.99,1))), digits=2); brks
brkslegs = formatC(brks/1000, digits=3, format="f",decimal.mark=","); brkslegs # transforma de
miligramas para gramas
brkslegs = formatC(brks/1000000, digits=3, format="f",decimal.mark=","); brkslegs # transforma de
miligramas para kilogramas
# brkslegs = brks; brkslegs
legs = leglabs2(brkslegs, under = "", over = "acima de"); legs[length(legs)] =
paste(brkslegs[length(brkslegs)-1], brkslegs[length(brkslegs)],sep=" - "); legs
#col =
c("lemonchiffon2","grey","lightblue","blue","cyan","darkgreen","lightgreen","yellow","gold","orange1","violet","darkred")
col =
c("beige","yellow","gold","olivedrab1","green3","cadetblue1","dodgerblue","purple","plum2","red2","grey","black")

postscript(paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/",pest,"_",namevar,".eps", sep=""),
bg="transparent", horizontal=T, onefile = T)
for(j in 1:ncol(dados)){
#postscript(paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/",pest,"_",namevar,"_",colnames(dados)[j],".eps",
sep=""), bg="transparent", horizontal=T, onefile = F)
  par(lwd = 1)
  plot.Map(maplim, fg = "transparent", axes = F, xlab = "",ylab="")
  plot.Map(mapsub, fg = "transparent", ol = "transparent", axes = F, xlab = "",ylab="", add=T)
  var = dados[,j]
  varsort = sort(var, index=T, decreasing = T)
  #brks = round(quantile(var, probs=seq(0,1,0.1)), digits=2) # o range dos dados de cada coluna
  #col = c("grey","blue","green","yellow","red")
  col2 = col[findInterval(varsort$x, brks, all.inside=T, rightmost.closed=T)]
  col2[which(varsort$x == 0)] = "beige"
  nc = data.frame(table(col2))
  nc$Perc = round(nc$Freq/sum(nc$Freq)*100, digits=1)
  nc2 = merge(x = data.frame(nc), y = data.frame(col), by.x = "col2", by.y = "col", sort=FALSE,
all=T)
  nc2$Perc[which(is.na(nc2$Perc))] = 0
  nc2 = merge(x = nc2, y = data.frame(col), by.x = "col2", by.y = "col", sort=FALSE, all=T)
  for(i in 1:length(varsort$x)){
    plot.Map(mapsub, add=T, rexs = which(mapsub$att.data$SUBBASIN ==
as.numeric(names(varsort$x)[i])), fg = col2[i])}
  text(x = 184000, y = 7515522, labels = titled, cex = 0.7, adj = c(0,1))

```

```

legend(x = 183000, y = 7513522, legend=paste(legs, " (",
formatC(nc2$Perc,digits=2,format="f",dec=","), "%)", sep=""), col=col, bty="n", lwd = 5, cex =
0.7)
title(main = gsub("_", " - ", colnames(dados)[j]), sub = paste(pest,namevar,sep="_"), cex.sub =
0.8)
#dev.off()
Sys.sleep(0)
#dev2bitmap(paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/", pest,"_",namevar,"_",colnames(dados)[j],
".jpg", sep=""), type = "jpeg", res = 300)
}
dev.off()

# carregando dados por solo
swatfile = c("resultsoil_ano_mgha","resultsoil_anomes_mgha"); swatfile
swatfileind = 1; swatfile[swatfileind]
Anos = list(Ano1=c(1989,1993,1997,2001), Ano2=c(1990,1994,1998,2002),
Ano3=c(1991,1995,1999,2003), Ano4=c(1992,1996,2000,2004)); Anos
namevar = paste(swatfile[swatfileind],"_",dbname, sep=""); namevar

fileslist = dir(paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest, sep=""), pattern = "^resultsoil_ano_mgha",
full.names=T)
#choose.files(filters = as.matrix(data.frame(Desc = swatfile[swatfileind], Mask =
paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/",swatfile[swatfileind],"*.*",sep="))))
dados.tmp = list()
for(i in 1:length(fileslist)){

dados.tmp[[gsub(".txt","",gsub(paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/",swatfile[swatfileind],sep="
), "", fileslist[i]))]] = read.table(fileslist[i], header = T, sep="\t")}

#dados = matrix(ncol= length(Anos), nrow = nrow(dados.tmp[[1]]))
dados = list()
#colnames(dados) = names(Anos)
for(k in 1:length(Anos)){
  for(j in 1:length(Anos[[k]])){
    if(j == 1) {dados[[names(Anos)[k]]] = dados.tmp[[as.character(Anos[[k]][j])]]}
    else {dados[[names(Anos)[k]]] = dados[[names(Anos)[k]]] +
dados.tmp[[as.character(Anos[[k]][j])]]}
  }
  dados[[names(Anos)[k]]] = as.matrix(dados[[names(Anos)[k]]]/length(Anos[[k]]))
  colnames(dados[[names(Anos)[k]]]) = c("Areia Quartzosa","Gley Pouco Húmico e Húmico","Latossolo
Vermelho","Litólico","Latossolo Roxo","Latossolo Vermelho-Amarelo","Podzólico Vermelho-
Escuro","Podzólico Vermelho-Amarelo","Terra Roxa Estruturada")
}

length(dados)
names(dados)
dim(dados[[1]])
colnames(dados[[1]])

dados.tot = c()
for(i in 1:length(dados)){
  if(i == 1) {dados.tot = dados[[i]]}
  else{
    dados.tot = rbind(dados.tot, dados[[i]])}
}
dim(dados.tot)

summary(dados.tot)
titles = c("Dissolvido (g)", "Adsorvido (g)", "Exportado (g)", "Dissolvido (g/ha)", "Adsorvido
(g/ha)", "Exportado (g/ha)", "Dissolvido (%)"); titles
namevar
#titleg = expression(paste("Dissolvido (g ",L^-1,")",sep="")); titleg
titleg = titles[6]; titleg
#pest = "Atrazina"
dadosbox = list()
for(i in 1:ncol(dados)){
  dadosbox[[colnames(dados)[i]]] = dados[,i]}
par(mar = c(6,5.5,4.1,2.1))
boxplot(dadosbox, las=3, ylab = paste(pest,titleg,sep=" - "))
par(mar = c(5.1,5.5,4.1,2.1))
dev2bitmap(paste("d:/",pest,"_",namevar,"_", "boxplot",".jpg", sep=""), type = "jpeg", res = 300)

```

```

brks = round(c(0, 0, quantile(dados.tot[which(dados.tot != 0)], probs =
c(.2,.35,.5,.6,.7,.8,.85,.9,.95,.99,1), na.rm=T)), digits=2); brks
brkslegs = formatC(brks/1000, digits=3, format="f",decimal.mark=","); brkslegs # transforma de
miligramas para gramas
# brkslegs = brks; brkslegs
legs = leglabs2(brkslegs, under = "", over = "acima de"); legs[length(legs)] =
paste(brkslegs[length(brkslegs)-1], brkslegs[length(brkslegs)],sep=" - "); legs
#col =
c("lemonchiffon2","grey","lightblue","blue","cyan","darkgreen","lightgreen","yellow","gold","oran
gel","violet","darkred")
col =
c("beige","yellow","gold","olivedrab1","green3","cadetblue1","dodgerblue","purple","plum2","red2"
,"grey","black")

postscript(paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/",pest,"_",namevar,".eps", sep=""),
bg="transparent", horizontal=T, onefile = T)
for(k in 1:length(dados)){
for(j in 1:ncol(dados[[k]])){

#postscript(paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/",pest,"_",namevar,"_",colnames(dados)[j],".eps",
sep=""), bg="transparent", horizontal=T, onefile = F)
par(lwd = 1)
plot.Map(maplim, fg = "transparent", axes = F, xlab = "",ylab="")
plot.Map(mapsub, fg = "transparent", ol = "transparent", axes = F, xlab = "",ylab="", add=T)
var = dados[[k]][,j]
varsort = sort(var, index=T, decreasing = T)
#brks = round(quantile(var, probs=seq(0,1,0.1)), digits=2) # o range dos dados de cada coluna
#col = c("grey","blue","green","yellow","red")
col2 = col[findInterval(varsort$x, brks, all.inside=T, rightmost.closed=T)]
col2[which(varsort$x == 0)] = "beige"
nc = data.frame(table(col2))
nc$Perc = round(nc$Freq/sum(nc$Freq)*100, digits=1)
nc2 = merge(x = data.frame(nc), y = data.frame(col), by.x = "col2", by.y = "col", sort=FALSE,
all=T)
nc2$Perc[which(is.na(nc2$Perc))] = 0
nc2 = merge(x = nc2, y = data.frame(col), by.x = "col2", by.y = "col", sort=FALSE, all=T)
for(i in 1:length(varsort$x)){
plot.Map(mapsub, add=T, recs = which(mapsub$att.data$SUBBASIN ==
as.numeric(names(varsort$x)[i])), fg = col2[i])}
text(x = 184000, y = 7515522, labels = titleg, cex = 0.7, adj = c(0,1))
legend(x = 183000, y = 7513522, legend=paste(legs, " (",
formatC(nc2$Perc,digits=2,format="f",dec=","), "%)", sep=""), col=col, bty="n", lwd = 5, cex =
0.7)
title(main = paste(names(dados)[k], colnames(dados[[k]])[j], sep = " - "), sub = namevar,
cex.sub = 0.8)
#dev.off()
Sys.sleep(0)
#dev2bitmap(paste(dirtrab,dbname,"/pst/",pest,"/",
pest,"_",namevar,"_",names(dados)[k],"_",colnames(dados[[k]])[j], ".jpg", sep=""), type = "jpeg",
res = 300)
}}
dev.off()

#####
## Plotando dados analíticos
#####

require(maptools)
require(plotsix)

mapriv = read.shape("d:/TrabSWAT/shape/riv199.shp")
maplim = read.shape("d:/TrabSWAT/shape/limbac.shp")

dados = read.table("d:/TrabSWAT/mapas/Resultadofinal.txt", header = T, sep="\t", dec=".",
as.is=T)
dim(dados)
colnames(dados)
#for(i in c(7:20)){
# dados[[i]] = as.numeric(dados[[i]])}

```



```

dados.mat = split(dados, dados$Matriz)
dados.sub = split(dados.mat[[2]], dados.mat[[2]]$Data)
length(dados.sub)
names(dados.sub)

op = par(no.readonly = TRUE)
windows(11,5, rescale="fixed") #14,8
par(mar = c(0.5,0.5,0.5,0.5))
layout(matrix(c(1,2,3,4),1,4, byrow=T), widths = lcm(c(6.5,6.5,6.5,6.5)), heights = lcm(12))
  layout.show(4)

seqdate = c(3,4,1,2)
for(pest in 12:24){
for(dates in 1:length(dados.sub)){
dados.tmp = dados.sub[[which(seqdate == dates)]]
rangepoint = c(0,max(as.numeric(dados[,pest]), na.rm=T))
par(mar = c(0,0,4,0))
plot.Map(maplim, fg = "transparent", axes = F, xlab = "", ylab="", ylim = c(7480000,7555000))
plot.Map(mapriv, add=T, ol = "gray60")
for(i in 1:nrow(dados.tmp)){
  if(dados.tmp[i,pest] == "NC" | dados.tmp[i,pest] == "NE") {points(mapout$att$XPR[outs[i]],
mapout$att$YPR[outs[i]], pch= 10, col = "black", bg = "white", cex = 2.7)
  next()}
# if(dados.tmp[i,pest] == "NE") {points(mapout$att$XPR[outs[i]], mapout$att$YPR[outs[i]], pch=
13, col = "black", bg = "white", cex = 1.6)
# next()}
  if(dados.tmp[i,pest] == "NR") {points(mapout$att$XPR[outs[i]], mapout$att$YPR[outs[i]], pch= 9,
col = "black", bg = "white", cex = 2.7)
  next()}
  if(dados.tmp[i,pest] == "ND") {points(mapout$att$XPR[outs[i]], mapout$att$YPR[outs[i]], pch=
21, col = "black", bg = "white", cex = 2.7)
  next()}
  if(dados.tmp[i,pest] == "<LOQ") {points(mapout$att$XPR[outs[i]], mapout$att$YPR[outs[i]], pch=
25, col = "black", bg = "white", cex = 2.7)
  next()}
  else {
  points(mapout$att$XPR[outs[i]], mapout$att$YPR[outs[i]], pch= 21, col = "black", bg = "gray",
cex = rescale(c(rangepoint,as.numeric(dados.tmp[i,pest])),c(2,5))[3])
  #if(is.na(dados.tmp[i,pest])) next()
  if(i == 1 | i == 2 | i == 3) texthalo(x = mapout$att$XPR[outs[i]], y =
mapout$att$YPR[outs[i]], label = paste(dados.tmp[i,2],":",
",formatC(as.numeric(dados.tmp[i,pest]),digits=2,dec=".",form="f"), sep=""), posit=1, offs = 0.8,
cexch=1.06, font=2, colbg = "white", colch = "black", sizbgperc = 0.3)
  if(i == 5 | i == 6) texthalo(x = mapout$att$XPR[outs[i]], y = mapout$att$YPR[outs[i]], label =
paste(dados.tmp[i,2],":",formatC(as.numeric(dados.tmp[i,pest]),digits=2,dec=".",form="f"),
sep=""), posit=4, offs = 0.5, cexch=1.06, font=2, colbg = "white", colch = "black", sizbgperc =
0.3)
  if(i == 4 | i == 7) texthalo(x = mapout$att$XPR[outs[i]], y = mapout$att$YPR[outs[i]], label =
paste(dados.tmp[i,2],":",formatC(as.numeric(dados.tmp[i,pest]),digits=2,dec=".",form="f"),
sep=""), posit=2, offs = 0.8, cexch=1.06, font=2, colbg = "white", colch = "black", sizbgperc =
0.3)
  if(i == 8) texthalo(x = mapout$att$XPR[outs[i]], y = mapout$att$YPR[outs[i]], label =
paste(dados.tmp[i,2],":",formatC(as.numeric(dados.tmp[i,pest]),digits=2,dec=".",form="f"),
sep=""), posit=1, offs = 0.8, cexch=1.06, font=2, colbg = "white", colch = "black", sizbgperc =
0.3)}
}
  title(main = colnames(dados.tmp)[pest])
  text(x = maplim$Shapes[[1]]$bbox[1]+(diff(maplim$Shapes[[1]]$bbox[c(1,3)])/2), y = 7480000,
labels = paste("Coleta:", format(strptime(names(dados.sub)[which(seqdate == dates)], "%d/%m/%Y"),
"%d/%m/%Y"), cex = 1.2, font=2)
  if(dates == 1){
  text(x = 198500, y = 7513522, labels = "Concentração", cex = 0.8, adj = c(0,1), font=1)
  text(x = 198500, y = 7511522, labels = expression(paste("(", mu,"g ",L^-1,")",sep="")), cex =
0.8, adj = c(0,1), font=1)
  legend(x = 198500, y = 7510522, legend=c("Não-coletado \n/não-analisado", "Não-recuperado",
"Não-detectado", "< LOQ", "Mínima detectada \nno período monitorado \n", "Máxima detectada \nno
período monitorado"), col="black", bty="n", cex = 0.7, pt.cex = c(2.5,2.5,2.5,2.5,2.5), pch =
c(10,9,21,25,21,21), pt.bg=c("white","white","white","white","gray","gray"), adj=c(-0.05,0.8),
y.inter = 0.2)
}
}

```

```

dev2bitmap(paste("d:/",colnames(dados.tmp)[pest],"_",dados.tmp$Matriz[1],".jpg", sep=""), type =
"jpeg", res = 300, width = 11, height = 5)
}

par(op)

#####
# Algoritmo para avaliação estatística de modelos
#####

avalmodel <- function(observado, simulado, lim = 0.1, lang = PORT) {
  vector1 = observado; vector2 = simulado
  if(length(vector1) != length(vector2))
    stop("vectors must be of the same size")
  if(!is.vector(vector1))
    stop("vector1 must be a vector")
  if(!is.vector(vector2))
    stop("vector2 must be a vector")
  if(!inherits(vector1, "numeric"))
    stop("vector1 must be numeric")
  if(!inherits(vector2, "numeric"))
    stop("vector2 must be numeric")

#   vector1 = c(62.57, 6.30, 5.11, 3.45, 4.94)
#   vector2 = c(28.84, 38.77, 23.78, 7.32, 1.18)

  # Medidas paramétricas
  meanobs = mean(vector1)
  meansim = mean(vector2)
  dpobs = sd(vector1)
  dpsim = sd(vector2)
  shapiro_obs = shapiro.test(vector1)
  shapiro_sim = shapiro.test(vector2)
  desvquad = (vector1-vector2)^2
  PminmedO = (vector2 - (mean(vector1)))^2
  OminmedO = (vector1 - (mean(vector1)))^2
  POsqr = (abs(sqrt(PminmedO)) + abs(sqrt(OminmedO)))^2
  OminmedianO = abs(vector1 - median(vector1))
  PminmedianP = abs(vector2 - median(vector2))
  OminP = abs(vector1 - vector2)
  PminmedianO = abs(vector2 - median(vector1))
  fit = lm(vector1 ~ vector2)
  a = coef(fit)[1]
  b = coef(fit)[2]
  r = cor(vector1,vector2)
  pval = formatC(cor.test(vector1,vector2)$p.value,3,format="f")
  rsqr = r^2
  pairttest = t.test(vector1,vector2,paired=T)$p.value

  ME = max(OminP)
  MSE = sum(desvquad)/length(vector1)
  RMSE = sqrt(MSE)
  RMSEnorm = RMSE * (100/meanobs)
  CD = sum(OminmedO)/sum(PminmedO)
  EF = (sum(OminmedO) - sum(desvquad))/sum(OminmedO)
  CRM = (sum(vector1) - sum(vector2))/sum(vector1)
  d = 1 - (sum(desvquad)/sum(POsqr))
  COE = 1 - (sum(desvquad)/sum(OminmedO))
  #Dv = ((vector2 - vector1)/vector1)*100
  #RE = sum((vector2-vector1)/vector1)
  #PRE = RE * 100

  # Medidas Não-paramétricas
  rngobs = diff(range(vector1))
  rngsim = diff(range(vector2))
  quantobs = quantile(vector1)
  quantsim = quantile(vector2)
  IQRobs = IQR(vector1)
  IQRsim = IQR(vector2)
  percIQRobs = 0
  for(i in 1:length(vector1)){

```

```

    if(vector1[i] > quantobs[2] & vector1[i] < quantobs[4]) percIQRobs = (percIQRobs +
1)/length(vector1)*100}
    percIQRsim = 0
    for(i in 1:length(vector2)){
      if(vector2[i] > quantsim[2] & vector2[i] < quantsim[4]) percIQRsim = (percIQRsim +
1)/length(vector2)*100}
    medianobs = median(vector1)
    mediansim = median(vector2)
    damedianobs = 1.4826 * median(OminmedianO)
    damediansim = 1.4826 * median(PminmedianP)
    MdAE = median(OminP) * (100/medianobs)
    CDnp = median(OminmedianO)/median(PminmedianO)
    EFnp = (median(OminmedianO) - median(OminP))/median(OminmedianO)

    if(lang == "PORT"){
      statsparam = matrix(NA,20,2)
      dimnames(statsparam) = list(c(paste("Média Observado (limite ",lim*100,"%)",sep=""),"Média
Simulado","Desvio Padrão Observado","Desvio Padrão Simulado","Shapiro Teste Obs [W (p.value)]",
"Shapiro Teste Sim [W (p.value)]", "Intercepto","Inclinação","Coef. Correlação [r
(p.value)]","Coef. Determinação (r2)","ME","MSE","RMSE","RMSE normalizado","CD","EF","CRM","d","E
Nash-Sutcliffe", "Teste-t pareado (p.value)"), c("Valor Calculado", "Valor Ideal"))
      statsparam[1:20,1] = c(paste(meanobs, " (", (1-lim)*meanobs, " - ", (1+lim)*meanobs, ")",
sep=""),meansim,dpobs,dpsim,paste(shapiro_obs$stat,"
(",shapiro_obs$p.val,")",sep=""),paste(shapiro_sim$stat,"
(",shapiro_sim$p.val,")",sep=""),a,b,paste(r,"
(",pval,")",sep=""),rsqr,ME,MSE,RMSE,RMSEnorm,CD,EF,CRM,d,COE,pairttest)
      statsparam[1:20,2] = c("","","","","","","",0,1,1,1,0,0,0,0,1,1,0,1,1,"")

      statsnparam = matrix(NA,17,2)
      dimnames(statsnparam) = list(c(paste("Mediana Observado (limite
",lim*100,"%)",sep=""),"Mediana Simulado","Desvio Absoluto Mediano Observado","Desvio Absoluto
Mediano Simulado","Amplitude Observado","Amplitude Simulado","Quartil 25% Observado","Quartil 25%
Simulado","Quartil 75% Observado","Quartil 75% Simulado","IQR Observado","IQR
Simulado","Percentual IQR Observado","Percentual IQR Simulado","MdAE","CD*","EF*"), c("Valor
Calculado", "Valor Ideal"))
      statsnparam[1:17,1] = c(paste(medianobs, " (", (1-lim)*medianobs, " - ", (1+lim)*medianobs,
)"",
sep=""),mediansim,damedianobs,damediansim,rngobs,rngsim,quantobs[2],quantsim[2],quantobs[4],quant
sim[4],IQRobs,IQRsim,percIQRobs,percIQRsim,MdAE,CDnp,EFnp)
      statsnparam[1:17,2] = c("","","","","","","",0,1,1,1,0,0,0,0,1,1,1)

      out <- list(Estatísticas_paramétricas = as.table(statsparam), Estatísticas_não_paramétricas
= as.table(statsnparam))
    } else {
      statsparam = matrix(NA,20,2)
      dimnames(statsparam) = list(c(paste("Measured Mean (limits ",lim*100,"%)",sep=""),"Simulated
Mean","Measured standard deviation","Simulated standard deviation","Shapiro Test Obs [W
(p.value)]","Shapiro Test Sim [W (p.value)]", "Intercept","Slope","Coef. Correlation [r
(p.value)]","Coef. Determination (r2)","ME","MSE","RMSE","RMSE normalized","CD","EF","CRM","d","E
Nash-Sutcliffe","Paired t-test (p.value)"), c("Calculated Value", "Ideal Value"))
      statsparam[1:20,1] = c(paste(meanobs, " (", (1-lim)*meanobs, " - ", (1+lim)*meanobs, ")",
sep=""),meansim,dpobs,dpsim,paste(shapiro_obs$stat,"
(",shapiro_obs$p.val,")",sep=""),paste(shapiro_sim$stat,"
(",shapiro_sim$p.val,")",sep=""),a,b,paste(r,"
(",pval,")",sep=""),rsqr,ME,MSE,RMSE,RMSEnorm,CD,EF,CRM,d,COE,pairttest)
      statsparam[1:20,2] = c("","","","","","","",0,1,1,1,0,0,0,0,1,1,0,1,1,"")

      statsnparam = matrix(NA,17,2)
      dimnames(statsnparam) = list(c(paste("Measured Median (limits
",lim*100,"%)",sep=""),"Simulated Median","Measured Median Absolut Deviation","Simulated Median
Absolut Deviation","Measured range","Simulated range","Measured Quartil 25%","Simulated Quartil
25%","Measured Quartil 75%","Simulated Quartil 75%","Measured IQR","Simulated IQR","Measured
within-IQR Percent","Simulated within-IQR Percent","MdAE","CD*","EF*"), c("Calculated Value",
"Ideal Value"))
      statsnparam[1:17,1] = c(paste(medianobs, " (", (1-lim)*medianobs, " - ", (1+lim)*medianobs,
)"",
sep=""),mediansim,damedianobs,damediansim,rngobs,rngsim,quantobs[2],quantsim[2],quantobs[4],quant
sim[4],IQRobs,IQRsim,percIQRobs,percIQRsim,MdAE,CDnp,EFnp)
      statsnparam[1:17,2] = c("","","","","","","",0,1,1,1,0,0,0,0,1,1,1)

```

```
    out <- list(Parametric_statistics = as.table(statsparam), Non_parametric_statistics =  
as.table(statsnparam))  
  return(out)}
```

Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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