

ISSN 1677-8464



Índices Indicadores do Risco Ambiental para Compostos Orgânicos não-iônicos: o Modelo Rachel

José Iguelmar Miranda¹
Lourival Costa Paraíba²

A análise do comportamento ambiental de compostos orgânicos é possível a partir da utilização de índices indicadores do risco sobre organismos e compartimentos ambientais. O risco ambiental decorrente da emissão desses compostos é função de suas propriedades físico-químicas e das características físico-químicas de cada meio, as quais definem o grau de vulnerabilidade de cada compartimento ambiental biótico ou abiótico, e das condições climáticas. O objetivo deste trabalho é apresentar o Modelo Rachel, o qual foi desenvolvido para estimar, através de índices indicadores, o risco ambiental decorrente da emissão de compostos orgânicos não-iônicos. Rachel é uma acrossemia de **Risk Analysis for Chemical**.

O modelo Rachel é um programa de computador contendo um conjunto de índices numéricos usados freqüentemente como indicadores do comportamento ambiental de compostos orgânicos não-iônicos. Rachel foi desenvolvido no ambiente de programação Delphi 5.0, podendo ser executado em qualquer computador do tipo PC com sistema operacional Windows9x ou superior. Os dados do modelo Rachel são inseridos via teclado ou lidos em arquivos do tipo ASCII com extensão .txt, onde vírgulas devem ser usadas para separar números decimais. Quando a versão do sistema operacional Windows for em inglês o usuário deve

modificar a sua configuração regional de vírgula para ponto como separador de decimais e editar os arquivos exemplos **Soil.txt** e **Atrazine.txt** trocando vírgulas por pontos nos valores numéricos. Caso contrário, o programa não será executado corretamente.

Neste modelo são calculados alguns índices clássicos, usados para avaliar o comportamento ambiental de compostos orgânicos no solo e em plantas, os quais indicam o potencial apresentado por estes tipos de compostos no que diz respeito a lixiviação, a persistência no solo, a volatilização a partir da superfície do solo, a bioconcentração na solução do xilema, a bioconcentração na raiz, a volatilização a partir da superfície das folhas, o coeficiente de lavagem foliar, a concentração provável na água subterrânea e o tempo de deslocamento do composto da superfície do solo até a água subterrânea.

No modelo Rachel os índices selecionados para analisar o comportamento dos compostos orgânicos não-iônicos são: o fator de retardo (R_f), o fator de atenuação (A_f), o tempo de deslocamento do composto da superfície do solo até a água subterrânea (t_d), o índice GUS, a concentração provável na água subterrânea (C), a meia-vida do composto no solo ($t_{1/2}$), o coeficiente de partição do composto entre o carbono e a água (K_{oc}), o coeficiente sorção do

¹ Ph.D. em Geoprocessamento, Pesquisador da Embrapa Informática Agropecuária, Caixa Postal 6041 – Barão Geraldo – 13083-970 – Campinas, SP. Telefone (19) 3789-5736. (e-mail:–miranda@cnpia.embrapa.br)

² Ph.D. em Ciências Matemáticas, Pesquisador da Embrapa Meio Ambiente, Caixa Postal 69, Rod. Campinas Mogi Mirim, Km 127,5 – 13820-000 – Jaguariúna, SP. Telefone (19) 3867-8767. (e-mail: lourival@cnpma.embrapa.br)

composto no solo (K_D), o fator de bioconcentração na solução do xilema ($TSCF$), o fator de bioconcentração na raiz (RCF), o coeficiente de partição entre o ar e a folha (K_{la}), a meia-vida do composto por volatilização da superfície do solo ($tsv_{1/2}$), a meia-vida do composto por volatilização da superfície das folhas ($tlv_{1/2}$), o coeficiente de lavagem foliar (WLF) e o coeficiente de partição entre o ar e a água (K_{aw}).

O fator de retardo, o fator de atenuação, o tempo de deslocamento, a concentração provável na água subterrânea e a meia-vida do composto no solo são calculados pelo modelo Rachel considerando a variação da temperatura diária média de cada camada do perfil do solo. Porém, é necessário que o usuário forneça ao modelo, dados físico-químicos do composto determinados em laboratório à temperatura de referência de 20°C ou 25°C e informações da temperatura anual mínima e máxima da superfície do solo.

Descrição dos Índices do Modelo Rachel

O fator de retardo apresentado por Davidson et al. (1968) e o fator de atenuação proposto por Rao et al. (1985) são dois números freqüentemente usados como indicadores do potencial de contaminação de água subterrânea de um local específico, por um determinado composto orgânico. Geralmente, na determinação destes dois valores não é incluído o efeito da temperatura do perfil do solo nos cálculos envolvidos na determinação de seus parâmetros. É de consenso geral que a temperatura do solo afeta a velocidade de degradação do composto no solo, e conseqüentemente, a sua meia-vida, o coeficiente de partição entre o ar e a água e o coeficiente de sorção do composto no solo. Estes três parâmetros são componentes do fator de retardo e do fator de atenuação, os quais contribuem para determinar o comportamento de um composto orgânico no solo e na água (Paraíba & Spadotto, 2002).

O fator de atenuação é obtido da solução analítica de uma equação de convecção e dispersão quando é assumida uma taxa de degradação de primeira ordem, umidade do solo na capacidade de campo, fluxo de água estacionário e dispersão identicamente nula (Jury et al., 1992). O fator de atenuação estima a emissão relativa de massa de um composto na água subterrânea. Quando se considera o efeito da temperatura do perfil do solo na taxa de degradação tem-se o fator de atenuação dependente da temperatura do solo.

O fator de retardo é um número que representa o 'atraso' do composto na lixiviação, relativo a percolação da água. Este retardo ou 'atraso' é devido à sorção do

composto no solo, da volatilização e da difusão gasosa e aquosa do composto no solo. O termo retardo está associado ao tempo de deslocamento do composto no solo relativo ao tempo de deslocamento da água no mesmo solo. Todos estes termos têm como objetivo denominar a retenção ou a adesão na superfície da matéria sólida da matriz do solo de substâncias dissolvidas ou dispersas na água do solo. O fator de retardo é diretamente proporcional ao coeficiente de sorção do composto no solo.

Estas relações de dependência com a temperatura do solo e os parâmetros que compõem o fator de retardo e o fator de atenuação podem ajudar a prever o potencial contaminante de compostos orgânicos na água subterrânea. Os métodos utilizados pelo modelo Rachel para calcular o fator de retardo, o fator de atenuação, a meia-vida do composto no solo e o tempo de deslocamento do composto no perfil do solo, considerando a temperatura do perfil do solo, estão descritos em Paraíba & Spadotto (2002). Assim, usando o modelo Rachel, podemos estimar o efeito da temperatura do solo na emissão de massa de um composto na água subterrânea, no tempo de deslocamento e na meia-vida do composto no solo, simulando distintas temperaturas anuais mínimas e máximas da superfície do perfil do solo.

O fator de retardo é dado por:

$$R_f = 1 + \frac{\rho K_D}{\theta_{fc}} + \frac{\delta H}{\theta_{fc}} \quad (1)$$

onde ρ ($kg \cdot m^{-3}$) é a densidade total do solo, K_D ($m^3 \cdot kg^{-1}$) é o coeficiente de sorção do composto no solo, θ_{fc} é o conteúdo volumétrico de água do solo na capacidade de campo, δ é a porosidade do solo ou o conteúdo volumétrico de ar do solo e H é a constante adimensional da lei de Henry ou o coeficiente de partição do composto entre a água e o ar.

O modelo Rachel usa a relação, determinada por Trapp & Matthies (1998) com dados experimentais de Briggs et al. (1983), entre o coeficiente de partição entre a folha e o ar (K_{la}) e o coeficiente de partição entre o octanol e a água (K_{ow}) para estimar a afinidade de um composto à superfície das folhas. Esta relação é dada por:

$$K_{la} = \frac{0.82 + 0.0122(K_{ow})^{0.95}}{K_{aw}}, \quad (2)$$

onde K_{aw} ($= H$) é a constante adimensional da lei de Henry ou coeficiente de partição entre a água e o ar e K_{ow} é o coeficiente de partição do composto entre o octanol e a água. Esse coeficiente de partição na temperatura constante de 20 °C pode ser estimado por:

$$K_{aw} = \frac{P_v P_m}{S R 293}, \quad (3)$$

onde P_v (Pa) é a pressão de vapor do composto, P_m ($g \cdot mol^{-1}$) é o peso molecular do composto, S ($g \cdot m^{-3}$) é a solubilidade aquosa do composto e $R = 8.314 \times 10^{-3} kJ \cdot mol^{-1} K^{-1}$ é a constante universal dos gases (Bacci, 1993).

O coeficiente de sorção do composto no solo (K_D) é freqüentemente denominado de coeficiente de distribuição. Este termo denomina a retenção, ou a adesão, na superfície da matéria sólida da matriz do solo de compostos dissolvidos, ou dispersos, na solução aquosa do solo. O fator de retardo é diretamente proporcional ao coeficiente de distribuição. O coeficiente de sorção do composto no solo (K_D) pode ser estimado pela relação $K_D = f_{oc} K_{oc}$, onde f_{oc} é a fração volumétrica de carbono orgânico do solo e K_{oc} ($m^3 \cdot kg^{-1}$) é o coeficiente de partição do composto entre o carbono orgânico do solo e a água do solo.

O fator de atenuação é dado pela expressão

$$A_f = \exp(t_d k) \quad (4)$$

onde t_d (dia) é o tempo de deslocamento do composto no perfil do solo e k (dia^{-1}) é a taxa de degradação. Os valores de t_d e k podem ser estimados, respectivamente, por:

$$t_d = \frac{L \theta_f R F}{J_w} \quad (5)$$

$$k = Ln(2) / t_{1/2} \quad (6)$$

onde L (m) é a profundidade do aquífero a partir da superfície do solo, J_w ($m \cdot dia^{-1}$) é a recarga diária líquida e $t_{1/2}$ (dia) é a meia-vida do composto no solo.

A equação de Arrhenius (Keen & Spain, 1992), a equação de van't Hoff (Padilla et al., 1988) e a equação de Clausius-Clapeyron (Sagebiel et al., 1992) são usadas, respectivamente, pelo modelo Rachel para estimar o efeito da temperatura diária média do perfil do solo na meia-vida do composto no solo, no coeficiente de partição entre o ar e a água do solo e no coeficiente de sorção do composto no solo. Como o fator de retardo é descrito por uma expressão que depende do coeficiente de sorção do composto no solo e da constante de Henry, e o fator de atenuação depende da taxa de degradação do composto no perfil do solo, conseqüentemente os fatores de retardo e de atenuação também dependem da temperatura do perfil do solo. As equações de Arrhenius, van't Hoff e Clausius-Clapeyron são dadas respectivamente pelas expressões

$$k = k \exp\left(\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_r + 273} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (7)$$

$$K_D = K_D \exp\left(\frac{\Delta H_D}{R} \left(\frac{1}{T_r + 273} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (8)$$

$$H = H_r \exp\left(\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_r + 273} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (9)$$

onde E_A ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) é a energia de ativação para a degradação, ΔH_D ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) é a entalpia de sorção, H_r é a constante adimensional da lei de Henry na temperatura de referência ($H_r = H$, quando $T_r = 25^\circ C$), ΔH_v ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) é a entalpia de volatilização.

O modelo Rachel usa as relações de Goss & Schwarzenbach (1999) para estimar os valores de ΔH_D e ΔH_v . Estas relações são dadas por:

$$\Delta H_D = -4.17 Ln\left(\frac{K_D}{1.0 \times 10^3 A_s}\right) - 88.1 \quad (10)$$

$$\Delta H_v = -3.82 Ln(P_v) - 70.0, \quad (11)$$

onde A_s é a área superficial específica média do perfil do solo.

A função adotada pelo modelo Rachel para estimar a variação da temperatura diária média do perfil do solo em diferentes profundidades é dada pela relação

$$T(z, t) = T_a + A_0 \exp(-z/d) \sin(\omega t - z/d - \phi_0), \quad (12)$$

onde z (m) é a profundidade do solo, t (dia) é o tempo, T_a é temperatura média anual da superfície do solo e A_0 é a amplitude determinada pela diferença entre a temperatura máxima e a temperatura mínima da superfície do solo. O parâmetro d caracteriza a atenuação diurna da propagação da onda de temperatura no perfil do solo. Este valor depende das características físico-químicas do solo e pode ser calculado pela fórmula $d = \sqrt{2\kappa / C_h \omega}$, onde κ ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot dia^{-1}$) é a condutividade térmica do solo, C_h ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) é a capacidade térmica volumétrica do solo e $\omega = 2\pi / 365$ é a freqüência radial. A constante $\phi_0 = \pi / 2 + \omega t_0$ é a constante de fase e t_0 (dia^{-1}) é o tempo de espera até a ocorrência da temperatura mínima anual (Campbel, 1985; Jury et al., 1992; Wu & Nofziger, 1999).

O modelo Rachel também calcula e exibe na tela o índice *GUS* (*Groundwater Ubiquity Score*) de Gustafson (1989). Dependendo do seu valor numérico, o índice *GUS* classifica um composto como lixiviante ($GUS \geq 2.8$), transição ($1.8 < GUS < 2.8$) ou não-lixiviante ($GUS \leq 1.8$). A expressão proposta por Gustafson (1989) para o índice é dada por

$$GUS = (4 - \text{Log}_{10}(K_{oc})) \text{Log}_{10}(t_{1/2}). \quad (13)$$

A meia-vida do composto por volatilização a partir da superfície do solo é estimada pelo modelo Rachel pela expressão (Laskowski et al., 1983; McCall et al., 1983):

$$tsv_{1/2} = \frac{1.58 \times 10^{-5} K_{oc} S}{P_v} \quad (14)$$

Pela expressão (14) pode-se notar que a meia-vida do composto por volatilização a partir da superfície do solo é diretamente proporcional ao produto entre a solubilidade aquosa e o coeficiente de sorção no solo, e inversamente proporcional à pressão de vapor. Assim, quanto maior for a pressão de vapor de um composto e menor for a sua solubilidade em água, menor será o seu tempo de volatilização a partir da superfície do solo.

O modelo Rachel estima a concentração provável do composto na água subterrânea pela expressão (Rao et al., 1985)

$$C = \frac{A_f \cdot Ap}{1000L\delta}, \quad (15)$$

onde C ($kg \cdot m^{-3}$) é a concentração provável do composto na água subterrânea, A_f é o fator de atenuação calculado como função da temperatura do perfil do solo, Ap ($g \cdot m^{-2}$) é a dose aplicada ou a emissão do composto orgânico, L (m) é a profundidade da água subterrânea e δ é a porosidade média do perfil do solo.

Para estimar o potencial de bioconcentração em plantas, o modelo Rachel usa os indicadores *Root Concentration Factor* (*RCF*) e *Transpiration Stream Coefficient Factor* (*TSCF*). O *RCF* é um fator ou um coeficiente de partição do composto entre a raiz e a solução externa e descreve a afinidade do composto pela raiz. O *RCF* pode ser concebido como um fator de bioconcentração do composto na raiz e está correlacionado com o coeficiente de partição do composto entre o octanol e a água pela relação

$$RCF = 10^{(0.77 \log_{10} K_{ow} - 1.52)} + 0.82. \quad (16)$$

Portanto, conhecendo-se o coeficiente de partição de um composto orgânico entre o octanol e a água, o modelo Rachel estima o valor do *RCF* pela expressão

(16). A relação (16) indica que a bioconcentração dos compostos é repartida entre a água e a fração de lipídio da raiz e que existe um valor constante de bioconcentração, dada pelo valor de 0.82, que é comum para todos os compostos orgânicos não-iônicos.

Alguns compostos orgânicos que bioconcentram na raiz podem translocar pelo xilema da planta. A eficiência desta translocação parece alcançar um valor máximo para compostos químicos de $\text{Log}(K_{ow})$ próximo de 3.07 (Hsu et al., 1991). O potencial deste processo é descrito pelo *TSCF* e pode ser previsto pela expressão:

$$TSCF = 0.7 \frac{-(\log_{10} K_{ow} - 3.07)^2}{2.78}. \quad (17)$$

A equação (17) foi obtida em um experimento no qual a planta foi cultivada em solução hidropônica. Assim, para corrigir a influência da sorção do composto no solo no valor do coeficiente *TSCF*, o modelo Rachel usa a seguinte expressão para calcular o *TSCF* de compostos orgânicos no solo:

$$TSCF_{solo} = \frac{TSCF}{R_f}. \quad (18)$$

O fator de retardo no denominador da expressão (18) corrige a influência das características do solo na bioconcentração do composto na solução do xilema.

Um indicador importante na análise de risco de contaminação de plantas por um composto orgânico é a meia-vida de volatilização a partir da superfície das folhas $tlv_{1/2}$. Este índice é calculado pelo modelo Rachel usando a expressão proposta por Gückel et al. (1973) dada por:

$$tlv_{1/2} = 10^{(-1.14 \log_{10} P_v - 2.25)} \quad (19)$$

O coeficiente de lavagem foliar expressa a percentagem do composto que é retirada ou lavada da superfície das folhas por um evento de chuva ou de irrigação por aspersão. Este coeficiente é utilizado por alguns modelos matemáticos clássicos, como o PRZM (Carsel et al., 1984) e o GLEAMS (Leonard et al., 1987), na investigação e simulação do risco de contaminação da água subterrânea por compostos orgânicos. Para que o modelo Rachel estime o coeficiente de lavagem foliar de qualquer composto orgânico utiliza-se a seguinte expressão

$$WLF = 10^{(0.022 \log_{10} S - 0.069 \log_{10} K_{ow} - 0.153)}, \quad (20)$$

onde *WLF* é o coeficiente de lavagem foliar do composto. Esta correlação, entre o coeficiente de

lavagem foliar e a solubilidade aquosa e o coeficiente de partição entre o octanol e a água, foi determinada a partir do coeficiente de lavagem foliar de 240 pesticidas, determinados experimentalmente por Wauchope et al. (1982).

Pode-se observar pela relação (20) que o coeficiente de lavagem foliar é diretamente proporcional a solubilidade aquosa do composto e inversamente proporcional ao seu coeficiente de partição entre o octanol e a água. O modelo Rachel estima o valor de WLF e o apresenta como um número ($0 \leq WLF \leq 1$), o qual pode ser interpretado como um indicador da resistência à retirada por água da chuva ou da irrigação do composto da superfície das folhas. Assim, quanto mais próximo de zero for o valor de WLF , mais difícil será a retirada do composto por chuva ou irrigação da superfície das folhas.

Dados para o Modelo Rachel

Os dados de entrada, com respeito ao solo, requeridos pelo modelo Rachel para calcular os índices indicadores e simular a lixiviação, a meia-vida do composto no solo dependente da temperatura do solo, o tempo de deslocamento do composto no perfil do solo e o coeficiente de sorção afetado pela temperatura do perfil do solo são: a área superficial específica média do perfil do solo, a recarga diária líquida, a profundidade da água subterrânea, as temperaturas anuais mínima e a máxima da superfície do solo, a densidade total do solo, a porosidade do solo e os conteúdos volumétricos médios de água na capacidade de campo, de argila e de carbono orgânico de cada camada do perfil do solo. Os dados de solo contribuem para se fazer uma estimativa da temperatura diária média de cada camada do perfil do solo. As unidades de medida no sistema SI de cada um desses dados são apresentadas na janela de entrada de dados de solo do modelo Rachel (*Arquivo/Novo/Solos* ou *Arquivo/Abrir/Solos* -> *Entrada de dados de Solos*). Como exemplo, o usuário do modelo pode visualizar o arquivo Soil.txt, o qual pode ser solicitado por e-mail aos seus autores.

Os dados de entrada do composto requeridos pelo modelo Rachel são: o nome do composto químico, o peso molecular, a pressão saturada de vapor, a solubilidade aquosa, o coeficiente de partição entre a água e o carbono orgânico, a meia-vida do composto no solo, a energia de ativação para a reação de degradação de Arrhenius, o coeficiente de partição entre o octanol e a água e a dose aplicada. As unidades de medida no sistema SI de cada um desses dados são apresentados na janela de entrada de dados do composto do modelo Rachel (*Arquivo/Novo/Composto* ou *Arquivo/Abrir/Composto* -> *Entrada de dados do Composto*). Como exemplo, o usuário do modelo pode visualizar o arquivo Atrazine.txt que acompanha o modelo Rachel.

Simulação Numérica e Resultados

A Fig. 1 mostra a primeira janela do modelo Rachel encontrada pelo usuário após executar o modelo Rachel clicando duas vezes em Rachel.Exe. Para fazer simulações o usuário deve clicar sucessivamente nos botões *Arquivo*, *Novo*, *Solo* (Fig. 1) da janela *Rachel - Risk Analysis for Chemical (non-ionized)* ou carregar um arquivo de solo contido na mesma pasta onde se encontra o arquivo Rachel.exe. Por exemplo, para simular o herbicida atrazine em um solo hipotético o usuário pode usar o arquivo Soil.txt. Para ver os dados de solo o usuário deve clicar no botão *Mostra Dados* da janela *Entrada de dados do Composto*.

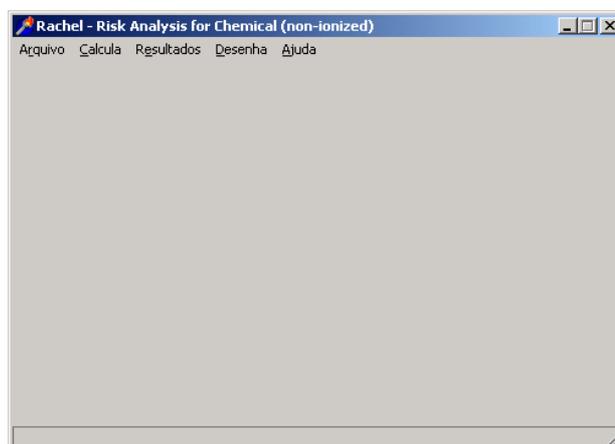


Fig. 1. Primeira janela do modelo Rachel.

Após clicar no botão *Ok* e clicar sucessivamente nos botões *Arquivo*, *Novo* e *Composto* da janela *Rachel - Risk Analysis for Chemical (non-ionized)*, o usuário pode introduzir o arquivo exemplo com dados do herbicida atrazine carregando o arquivo Atrazine.txt encontrado na mesma pasta que contém o arquivo Rachel.Exe. Novamente, para ver os dados deste herbicida o usuário deve clicar no botão *Mostra Dados* da janela *Entrada de dados do Composto*. Para outros tipos de solos ou de compostos o usuário deve editar arquivos correspondentes em ASCII, tomando sempre como exemplo os arquivos Soil.txt ou Atrazine.txt. A Fig. 2 exemplifica e apresenta a janela de entrada dos dados de solo requeridos pelo modelo Rachel.

A Fig. 3 exemplifica os dados do composto requeridos pelo modelo Rachel. A energia de ativação da degradação de Arrhenius deve ser fornecida ao modelo, já que esta depende da comunidade microbiana e da temperatura do perfil de cada solo (Wagenet & Rao, 1990). Não se conhecendo este valor para um determinado composto orgânico, o usuário pode atribuir o valor médio de 54 kJ.mol^{-1} , o qual foi determinado por Gomez (1999) no estudo da degradação de oito herbicidas em diferentes tipos de solo.

Entrada de Dados de Solos

Informação Geral

Área da superfície específica (m²/g) 60,1 Recarga líquida (m/dia) 0,0014

Altura do lençol freático (m) 4

Temperatura do Solo (C)

Média Anual 5 Média Anual Máxima 15

Propriedades Físicas do Solo

Layer	Ums*	Pos*	Fcs*	Dss	Cos*
1	0,262	0,582	0,68	1370	0,0138
2	0,246	0,577	0,74	1380	0,0105
3	0,235	0,604	0,73	1320	0,0087
4	0,231	0,616	0,7	1190	0,0067
5	0,228	0,652	0,67	1160	0,0064
6	0,214	0,647	0,63	1180	0,0002
7					

Ums - Umidade do Solo Pos - Porosidade Média Fcs - Argila Média
Dss - Densidade do Solo (Kg/m³) Cos - Carbono do Solo * Conteúdo Volumétrico

OK Cancela Mostra Dados

ATENÇÃO Não esquecer de entrar dados químicos do composto!

Fig. 2. Janela de entrada de dados do solo.

Entrada de dados do Composto

Propriedades Físico-Químicas do Pesticida

Nome do Pesticida Atrazine

Peso molecular (g/mol) 215,7

Pressão de vapor (Pascal) 3,85E-5

Solubilidade em água (mg/l) 33

Koc (ml/g) 100

Meia vida no solo 60

Energia de ativação (kJ/mol) 96

LogKow 2,34

Taxa de aplicação (g/m²) 0,001

OK Cancela Mostra dados

Fig. 3. Janela de entrada de dados do composto.

Uma vez coletado e inserido os dados de entrada do modelo Rachel, o usuário deve clicar no botão *Calcula* da janela *Rachel* para que o modelo efetue os cálculos e prepare o ambiente para mostrar os resultados e os gráficos correspondentes. Clicando-se na opção *Resultados* dessa mesma janela aparecerá uma imagem na tela do computador semelhante a Fig. 4 (*Parâmetros Indicadores de Risco*) mostrando ao usuário os indicadores calculados.

A Fig. 4 é uma cópia da janela (*Parâmetros Indicadores de Risco*), a qual exibe os resultados do modelo Rachel para atrazine no perfil de solo considerado, com as temperaturas mínima e máxima e energia de ativação de Arrhenius introduzidas na janela *Entrada de Dados de Solos*. Para voltar à tela principal do modelo Rachel e fazer novas simulações ou sair do programa, o usuário deve clicar no botão *Sair*. Para fazer novas simulações com o mesmo composto, o usuário pode clicar sucessivamente nos botões *Arquivo*, *Novo*, *Solos*, da janela *Rachel*, alterar algum dado ou abrir um novo arquivo de solo. Para simular um outro composto no mesmo solo, o usuário deve clicar sucessivamente nos botões *Arquivo*, *Novo*, *Composto* da janela *Rachel* e introduzir os dados correspondentes a este outro composto ou ler os dados em um outro arquivo de dados (Fig. 1).

Parâmetros Indicadores de Risco

Descrição	Valor	Observação
Atrazine		
RF - Fator de retardo médio dependente da temperatura (adimensional)	6,18	Moderadamente imóvel no solo
Tempo total de deslocamento (dias)		
AF - Fator de atenuação médio dependente da temperatura (adimensional)	1279	
AF - Fator de atenuação médio dependente da temperatura (adimensional)	0,14	Provável mobilidade no solo
GUS - Groundwater ubiquity score		
GUS - Groundwater ubiquity score	3,56	Mobilidade no solo
Concentração provável em água subterrânea (kg/m³)		
Concentração provável em água subterrânea (kg/m ³)	5,6881E-08	
T1/2 - Meia vida no solo dependente da temperatura (dias)		
T1/2 - Meia vida no solo dependente da temperatura (dias)	441	
Koc - Coeficiente de sorção de carbono orgânico do solo dependente da temperatura (ml/kg)	1,0870E-01	
Kd - Coeficiente linear de sorção do solo dependente da temperatura (m³/kg)		
Kd - Coeficiente linear de sorção do solo dependente da temperatura (m ³ /kg)	9,7310E-04	
TSCF - Fator de bioconcentração no xilema (adimensional)	0,09	Imobilidade no xilema
RCF - Fator de bioconcentração na raiz (adimensional)		
RCF - Fator de bioconcentração na raiz (adimensional)	2,73	
Kia - Coeficiente de partição entre a folha e o ar (adimensional)	2,2335E7	
TLV1/2 - Meia-vida por volatilização na folha (dias)		
TLV1/2 - Meia-vida por volatilização na folha (dias)	607	
WLF - Coeficiente de lavagem foliar	0,53	
TSV1/2 - Meia-vida por volatilização do solo (dias)		
TSV1/2 - Meia-vida por volatilização do solo (dias)	194	
Kaw - Coeficiente de partição água-ar (adimensional)	9,8701E-09	Composto menos volátil do que água

Sair

Fig. 4. Janela intermediária mostrando índices do modelo Rachel.

Para a superfície do solo e a camada mais profunda de 2 m introduzida, o usuário pode desejar que o modelo Rachel mostre os gráficos da temperatura do solo, do fator de retardo, do fator de atenuação, da taxa de degradação, do coeficiente de partição entre a água e o ar e do coeficiente de sorção do composto no solo. Também pode-se visualizar o gráfico de $TSCF_{Soil}$ em função do logaritmo do coeficiente de partição entre o octanol e a água. O $TSCF_{Soil}$ descreve o potencial de bioconcentração em xilema de compostos orgânicos não-iônicos.

Após a solicitação feita pelo usuário (*Resultados*), o modelo Rachel mostra os resultados dos cálculos, e a janela será preenchida com os valores correspondentes, conforme mostrado na Fig. 4.

O usuário pode visualizar na tela de seu computador os gráficos produzidos pelo modelo Rachel clicando no botão *Sair* da janela anterior e selecionando a opção

Desenha para o gráfico desejado. As Fig. 5 a 11 mostram os gráficos produzidos com o modelo Rachel.

A Fig. 5 apresenta a cinética de desaparecimento da atrazine descrita pelo decréscimo da massa relativa em função da profundidade, segundo a estratégia adotada pelo Modelo Rachel para calcular os valores do fator de atenuação como função da variação diária média da temperatura do perfil do solo.

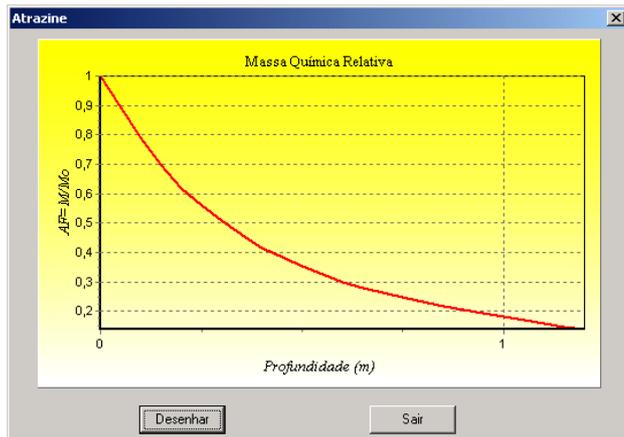


Fig. 5. Gráfico da massa relativa da atrazine no solo.

O gráfico da Fig. 6 ilustra a variação da temperatura do perfil do solo. Uma regra geralmente aceita é a de que um acréscimo de 10 °C na temperatura do solo acarreta uma duplicação da taxa de degradação e, conseqüentemente, a redução pela metade da meia-vida do composto no solo. Assim, podemos esperar que à medida que o composto penetra no solo a sua persistência tende a aumentar

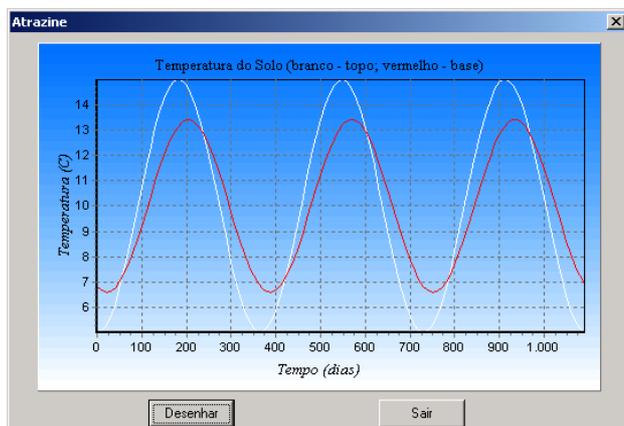


Fig. 6. Gráfico da temperatura do solo na superfície e na profundidade de 2 m.

A Fig. 7 ilustra a influência da temperatura do perfil do solo no valor do fator de retardo. Como este índice descreve o retardo do composto relativo a percolação da água, é diretamente proporcional ao coeficiente de

sorção do composto no solo (K_D) e esta sorção apresenta uma relação inversa de dependência com a temperatura do solo pode-se observar e inferir pela Fig. 7 que à medida que a massa do composto penetra no perfil do solo o seu retardo relativo a percolação da água é reduzido.

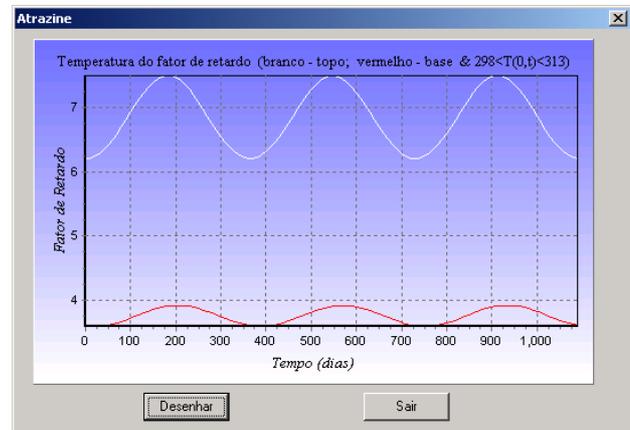


Fig. 7. Gráfico do fator de retardo na superfície e na profundidade de 2m.

Na Fig. 8 pode-se observar que a bioconcentração potencial de um composto na seiva do xilema de uma planta, representada no gráfico pelo valor do $TSCF$, atinge valores máximos para compostos com coeficiente de partição entre o octanol e a água ao redor de 1.5 e 2.5.

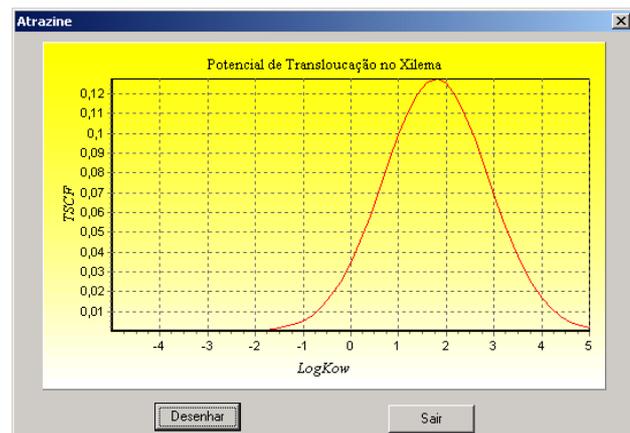


Fig. 8. Gráfico do $TSCF$ no solo como função de $(\log_{10} K_{ow})$.

Nas Fig. 9 a 11 pode-se observar o efeito da temperatura do perfil do solo na degradação, no coeficiente de sorção e na constante adimensional da lei de Henry. Dado a atrazine ser um composto não volátil à temperatura ambiente é de se esperar que a constante de Henry seja pouco afetada por pequenas variações da temperatura do solo. Este resultado pode ser observado na Fig. 11.

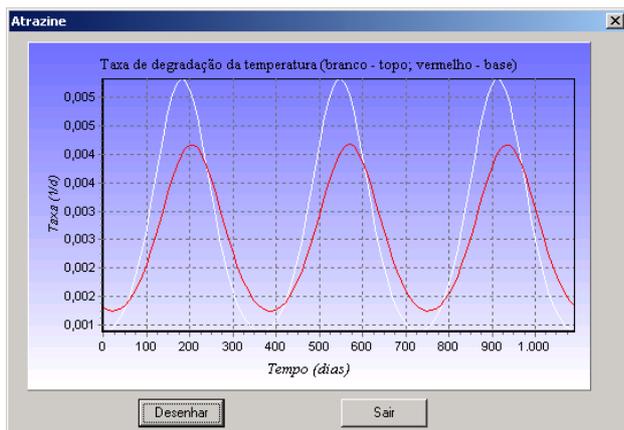


Fig. 9. Gráfico da taxa de degradação na superfície e na profundidade de 2 m.

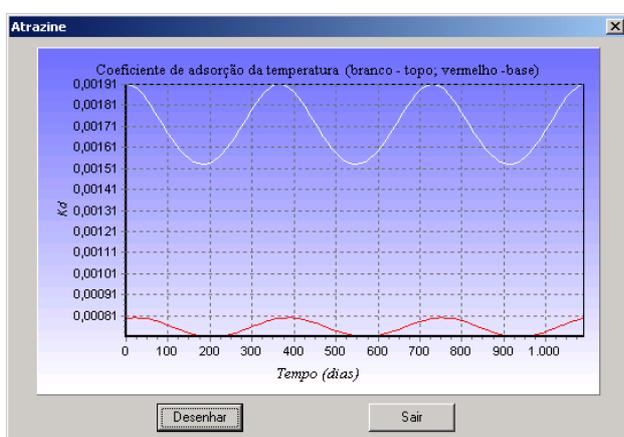


Fig. 10. Gráfico do coeficiente de sorção do composto na superfície e na profundidade de 2 m.

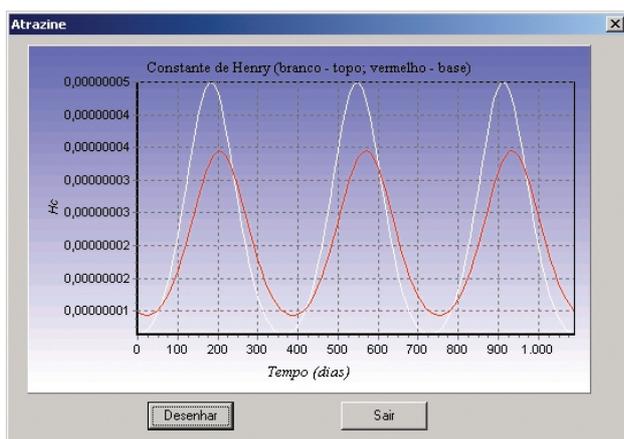


Fig. 11. Gráfico da constante de Henry na superfície e na profundidade de 2 m.

Conclusões

Foi apresentado o modelo Rachel (*Risk Analysis for Chemical*) que foi desenvolvido para calcular alguns índices indicadores do risco de contaminação ambiental de plantas, solo, água e água subterrânea por compostos orgânicos não-iônicos. Neste modelo, a estimativa da temperatura do perfil do solo foi incorporada para calcular o fator de retardo, o fator de

atenuação e a meia-vida do composto no solo. Esta incorporação faz do modelo Rachel um instrumento de trabalho útil para avaliar o risco de contaminação de solos, plantas e águas por compostos orgânicos não-iônicos emitidos em regiões tropicais onde, freqüentemente, a temperatura do solo alcança, e permanece por maior período, valores não alcançados em regiões temperadas. A volatilização de compostos orgânicos da superfície do solo e de plantas, todavia, não foi suficientemente estudada em regiões tropicais. Os índices introduzidos e calculados pelo modelo Rachel podem contribuir com o estudo deste problema, sugerindo uma estimativa da meia-vida do composto por volatilização da superfície do solo e das plantas. Os índices *RCF* e *TSCF* foram determinados, respectivamente, para plantas indicadoras de cevada e soja. No entanto, estes índices são freqüentemente utilizados na modelagem matemática da bioconcentração e translocação de compostos orgânicos em plantas (Trapp & McFarlane, 1995). Deve-se ressaltar que vários dos índices apresentados neste trabalho foram desenvolvidos para regiões temperadas, mesmo porque estes índices são apresentados pelo modelo Rachel como indicadores e não como valores definitivos. Os exemplos e simulações dos cálculos dos índices apresentados neste documento ilustram a utilização do modelo Rachel e sugerem como o modelo Rachel pode ser usado para decidir, dentre muitos compostos, aqueles que devem ser prioritariamente monitorados quanto ao risco de contaminação ambiental.

Referências Bibliográficas

- BACCI, E. **Ecotoxicology of organic contaminants**. Boca Raton: CRC Press: Lewis Publishers, 1993. 165 p.
- BRIGGS, G.; BROMILOW, R.; EVANS, A.; WILLIAMS, M. Relationships between lipophilicity and distribution of non-ionised chemicals in barley shoots following uptake by the roots. **Pestic. Sci.**, v. 14, p. 492-500, 1983.
- CAMPBELL, G. S. **Soil physics with basic: transport models for soil-plant systems**. New York: Elsevier Science, 1985. 150 p.
- CARSEL, R. F.; SMITH, C. N.; MULKEY, L. A.; DEAN, J. D.; JOWISE, P. **Users manual for the pesticide root zone model (PRZM), release 1**. EPA-600/3-84-109. Athens: Athens Environmental Research Laboratory/U. S. Environment Protection Agency, 1984. 216 p.
- DAVIDSON, J. M.; REICK, C. E.; SANTELMAN, P. W. Influence of water flux and porous materials on the movement of selected herbicides. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.**, v.32, p. 629-633, 1968.

- GOMEZ, DE B. F. D. **Comportamiento de herbicidas residuales en suelo: posible contaminación de acuíferos**. 1999. 197 p. Tesis Doctoral - Universidad Politécnica de Valencia.
- GOSS, K. U.; SCHWARZENBACH, R. P. Empirical prediction of heats of vaporization and heats of adsorption of organic compounds. **Environ. Sci. Technol.**, v. 33, p. 3390-3393, 1999.
- GÜCKEL, W.; SYNNSATSCHE, G.; RITTIG, R. A method for determining the volatility of active ingredients used in plant protection. **Pestic. Sci.**, v. 4, p. 137-147, 1973.
- GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 8, p. 339-357, 1989.
- HSU, T. C.; MARXMILLER, R. L.; YANG, A. S. Study of root uptake and xylem translocation of cinmethlyl and related compounds in detopped soybean roots using a pressure chamber technique. **Plant Physiology**, v. 93, p. 1573-1578, 1991.
- JURY, W. A.; GARDNER, W. R.; GARDNER, W. H. **Soil physics**. New York: John Wiley, 1992. 328 p.
- KEEN, R. E.; SPAIN, J. D. **Computer simulation in biology**: a basic introduction. New York: Wiley-Liss, 1992. 408 p.
- LASKOWSKI, D. A.; SWANN, R. L.; MCCALL, P. J.; BIDLACK, H. D. Estimation of environmental partitioning of organic chemicals in model ecosystems. **Residue Reviews**, v. 85, p. 139-147, 1983.
- LEONARD, R. A.; KNISEL, W. G.; STIL, D. A. GLEAMS: groundwater loading effects of agricultural management systems. **Transactions of the ASAE**, v. 30, n. 5, p. 1403-1418, 1987.
- MCCALL, P. J.; SWANN, R.L.; LASKOWSKI, D. A. Partition models for equilibrium distribution of chemicals in environmental compartments coefficients between water and air, water and soil, and water and biota. **Am. Chem. Soc.**, n. 225, p. 105-123, 1987.
- PADILLA, F.; LAFRANCE P.; ROBERT, C.; VILLENEUVE, JEAN-P. Modeling the transport and the fate of pesticides in the unsaturated zone considering temperature effects. **Ecological Modelling**, v. 44, p. 73-88, 1988.
- PARAÍBA, L. C.; SPADOTTO, C. Soil temperature effect in calculating attenuation and retardation factors. **Chemosphere**, v. 48/9, p. 905-912, 2002.
- RAO, P. S. C.; HORNSBY, A. G.; JESSUP, R. E. Indices for ranking the potential for pesticide contaminant of groundwater. **Proceedings of Soil Crop Sci. Soc. Fla.**, v. 44, p.1-8, 1985.
- SAGEBIEL, J. C.; SEIBER, J. N.; WOODROW, J. E. Comparison of headspace and gas—stripping methods for determining the Henry's Law constant (H) for organic compounds of low to intermediate H. **Chemosphere**, v. 25, n. 12, p. 1763-1768, 1992.
- TRAPP, S.; McFARLANE. **Plant contamination: modeling and simulation of organic chemical processes**. Boca Raton: CRC Press: Lewis Publishers, 1995. 254 p.
- TRAPP, S.; MATTHIES, M. **Chemodynamics and environmental modeling**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. 285 p.
- WAGENET, R. J.; RAO, P. S. C. Modeling pesticide fate in soils. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 351-399.
- WAUCHOPE, R. D.; BUTTLER, T. M.; HORNSBY, A. G.; AUGUSTIJN-BECKERS, P. W. M.; BURT, J. P. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. **Rev. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 123, p.1-164, 1982.
- WU, J.; NOFZIGER, D. L. Incorporating temperature effects on pesticide degradation into a management model. **J. Environ. Qual.**, v. 28, p. 92-100, 1999.

Comunicado Técnico, 46

**Embrapa Informática Agropecuária
Área de Comunicação e Negócios (ACN)**
Av. André Tosello, 209
Cidade Universitária - "Zeferino Vaz"
Barão Geraldo - Caixa Postal 6041
13083-970 - Campinas, SP
Telefone (19) 3789-5743 - Fax (19) 3289-9594
e-mail: sac@cnptia.embrapa.br

1ª edição
2002 - on-line
Todos os direitos reservados

Comitê de Publicações

Presidente: José Ruy Porto de Carvalho
Membros efetivos: Amarindo Fausto Soares, Ivanilde Dispatto, Luciana Alvim Santos Romani, Marcia Izabel Fugisawa Souza, Suzilei Almeida Carneiro
Suplentes: Adriana Delfino dos Santos, Fábio Cesar da Silva, João Francisco Gonçalves Antunes, Maria Angélica de Andrade Leite, Moacir Pedrosa Júnior

Expediente

Supervisor editorial: Ivanilde Dispatto
Normalização bibliográfica: Marcia Izabel Fugisawa Souza
Capa: Intermídia Publicações Científicas
Editoração Eletrônica: Intermídia Publicações Científicas