

ÍNDICES INDICADORES DO RISCO AMBIENTAL PARA COMPOSTOS ORGÂNICOS NÃO-IÔNICOS: O MODELO *RACHEL*

Lourival Costa Paraíba¹; José Iguelmar Miranda²

RESUMO: Este trabalho descreve o modelo *Rachel* (*Risk Analysis for Chemical*), seu uso potencial e seus índices indicadores. *Rachel* foi desenvolvido para calcular índices indicadores do comportamento ambiental de compostos orgânicos não-iônicos. Os índices embutidos no modelo *Rachel* indicam o potencial apresentado por estes compostos no que diz respeito à lixiviação, a persistência no solo, a volatilização a partir do solo, da água e da superfície de folhas, a bioconcentração na solução do xilema, a bioconcentração na raiz, ao coeficiente de lavagem foliar, a concentração provável na água subterrânea, aos coeficientes de partição do composto entre o ar e a água e entre o ar e a folha, e ao tempo de deslocamento do composto da superfície do solo até a água subterrânea. Os dados do composto e do solo são digitados em janelas apropriadas do modelo *Rachel* e podem ser salvos em arquivos do tipo texto (txt). Estes dados também podem ser lidos em arquivos no formato ASCII com extensão txt. Gráficos de resultados são exibidos pelo monitor e podem ser salvos em arquivos de trabalho com extensão bmp ou jpg. São apresentados exemplos com o herbicida atrazine em um solo hipotético.

Palavras-chave: *Rachel*, índices indicadores, análise de risco, fator de atenuação, fator de retardo.

INDICATORS INDEXES OF THE ENVIRONMENTAL RISK FOR NON-IONIC ORGANIC COMPOUNDS: THE *RACHEL* MODEL

ABSTRACT: This work describes the *Rachel* model (*Risk Analysis for Chemical*) and its indicator indexes, as well as their potential applications. *Rachel* was developed to calculate indicative indexes of nonionic organic compound environmental behavior. Therefore, built-in indexes in *Rachel* model indicates the potential presented by nonionic organic compounds regarding, persistence in soil, volatilization from soil and water, xylem bioconcentration factor, root bioconcentration factor, volatilization starting from surface of leaves, wash foliate coefficient, concentration in groundwater and travel time of displacement from soil surface to groundwater. Soil and compound data are typed in appropriate areas of windows of the *Rachel* model can also be read and saved in files in the ASCII format with extension txt. Graphs and tables of results are exhibited through monitor and can be saved in work files with extension bmp or jpg. Examples are presented with the herbicide atrazine in a hypothetical soil profile.

Key-words: *Rachel* model, indicators indexes, risk analysis, attenuation factor, retardation factor

¹Bacharel em Matemática, Mestre em Matemática Aplicada e Doutor em Matemática; Pesquisador da Embrapa Meio Ambiente; e-mail: lourival@cnpma.embrapa.br; Tel. 19-3867-8767; Fax: 19-3867-8740; Rodovia SP340, Km 127.5; CP69; 13820-000; Jaguariúna; SP; Brasil;;

²Licenciado em Matemática, Mestre em Ciência da Computação e Doutor em Geoprocessamento; Pesquisador da Embrapa Informática Agropecuária; e-mail: miranda@cnpia.embrapa.br; CP6041; 13083-970; Campinas; SP; Brasil.

INTRODUÇÃO

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, das características físico-químicas de cada meio, as quais definem o grau de vulnerabilidade de cada compartimento ambiental biótico ou abióticos, 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 composto 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 6.0 podendo ser executado em qualquer computador do tipo PC com sistema operacional Windows95 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.

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 à 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_p), o tempo de deslocamento do composto da superfície do solo até a água subterrânea (t_d), o índice C , a concentração provável na água subterrânea (C), a meia-vida do composto no solo ($t_{1/2}$), o coeficiente de partição do composto entre a água e o carbono orgânico

(K_{oc}), o coeficiente de sorção do composto no solo (K_D), o fator de bioconcentração do composto na solução do xilema ($TSCF$), o fator de bioconcentração do composto na raiz (RCF), o coeficiente de partição do composto 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 ($tsv_{1/2}$), o coeficiente de lavagem foliar e o coeficiente de partição do composto 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 e de coeficientes de partição do composto determinados em laboratório à temperatura de referência de 20 ou 25°C e informação da temperatura anual mínima e máxima da superfície do solo.

MATERIAL E MÉTODOS

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 do composto entre o ar e a água descrito pela lei de Henry 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.

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, num solo com umidade na capacidade de campo, em um fluxo de água estacionário e com dispersão hidrodinâmica e difusão molecular identicamente nulas (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' da lixiviação do composto 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 o ar e a água.

O modelo *Rachel* usa a relação, determinada por TRAPP & MATTHIES (1998) com dados experimentais de BRIGGS *et al.* (1983), entre o coeficiente de partição do composto entre o ar e a folha (K_{la}) e o coeficiente de partição do composto entre o octanol e a água (K_{ow}) para estimar a afinidade de um composto á 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 do composto entre o ar e a água e K_{ow} é o coeficiente de partição do composto entre o octanol e a água. O coeficiente de partição do composto entre o ar e a água, na temperatura constante de , pode ser estimado por:

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

onde P_v (P_a) é a pressão de vapor, P_m ($g \cdot mol^{-1}$) é o peso molecular, S ($g \cdot m^{-3}$) é a solubilidade aquosa 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, K_{oc} ($m^3 \cdot kg^{-1}$) é o coeficiente de partição do composto entre o água e o carbono orgânico 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.dia⁻¹) é a recarga diária líquida e t_d 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 do composto 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:

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

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

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

onde E_A (kJ.mol⁻¹.K⁻¹) é a energia de ativação para a degradação, ΔH_D (kJ.mol⁻¹.K⁻¹) é a entalpia de sorção, ΔH_V (kJ.mol⁻¹.K⁻¹) é a entalpia de volatilização e R é a constante da lei dos gases.

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

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

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

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

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

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.mol⁻¹.K⁻¹.dia⁻¹) é a condutividade térmica do solo, C_h (kJ.mol⁻¹.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 atraso relativo a ocorrência da temperatura mínima anual (CAMPBELL, 1985; JURY *et al.*, 1992; WU & NOFZINGER, 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 *GUS* é dada por

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

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):

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

Pela expressão (14) podemos 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 partição do composto entre a água e o carbono orgânico do solo e inversamente proporcional à pressão de vapor do composto. 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):

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

onde C ($kg.m^{-3}$) é a concentração provável do composto na água subterrânea, A_p ($g.m^{-2}$) 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 RCF (*Root Concentration Factor*) e TSCF (*Transpiration Stream Coefficient Factor*). O RCF é um fator ou um coeficiente de partição do composto entre a solução externa e a raiz o qual 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:

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

Portanto, conhecendo-se o coeficiente de partição de um composto entre o octanol e água (K_{ow}), o modelo *Rachel* estima o valor do RCF pela expressão (16). A relação (16) indica que a bioconcentração do compostos é particionada com 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:

$$TSCF = 0.7 \frac{-(\text{Log}(K_{ow}) - 3.07)^2}{2.78} \quad (17)$$

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 coeficiente TSCF, o modelo *Rachel* usa a seguinte expressão para calcular o TSCF de compostos orgânicos no solo:

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

O fator de retardo na expressão (18) corrige as influências 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:

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

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 (*WLF*) produzimos a seguinte expressão:

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

Esta correlação, entre o coeficiente de lavagem foliar e a solubilidade aquosa e o coeficiente de partição do composto entre o octanol e a água, foi determinada a partir do coeficiente de lavagem foliar de 240 pesticidas, obtidos experimentalmente por WAUCHOPE *et al.* (1982).

Podemos 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 do composto 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 a 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 do composto no solo é 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, a temperaturas anual 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* (*Soil's Data Input*).

Como exemplo, o usuário do modelo pode visualizar o arquivo *Soil.txt* que acompanha o modelo *Rachel*, 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 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* (*Chemical Data Input*). Como exemplo, o usuário do modelo pode visualizar o arquivo *Atrazine.txt* que acompanha o modelo *Rachel*.

SIMULAÇÃO NUMÉRICA

A Figura 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 *File*, *New*, *Soil* (Figura 1) da janela *Rachel - Risk Analysis for Chemical (non-ionized)* ou

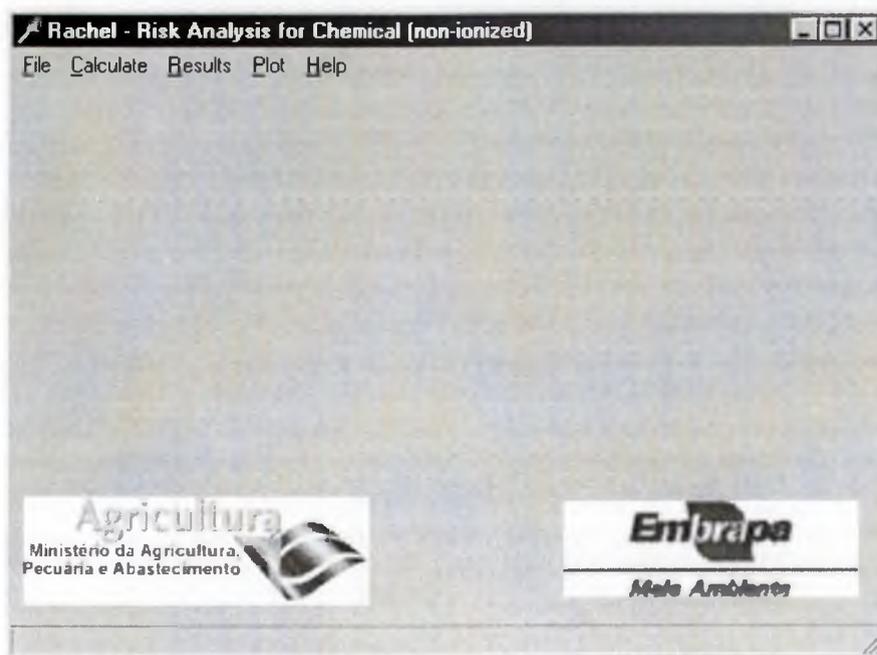


Figura 1 - Primeira janela do modelo *Rachel*.

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 *Show Data* da janela *Soil's Data Input*.

Após clicar no botão *Ok* e clicar sucessivamente nos botões *File*, *New* e *Chemical* 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 *Show Data* da janela *Chemical Data Input*. 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 Figura 2 exemplifica e apresenta a janela de entrada dos dados de solo requeridos pelo modelo *Rachel*.

A Figura 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 cada solo (WAGENET & RAO, 1990). Não se conhecendo este valor para um determinado composto orgânico, o usuário pode atribuir o valor médio de $54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ o qual foi determinado por GOMEZ (1999) no estudo da degradação de oito herbicidas em diferentes tipos de solo.

Uma vez coletado e inserido os dados de entrada do modelo *Rachel* o usuário deve clicar no botão *Calculate* da janela *Rachel* para que o modelo efetue os cálculos e prepare o ambiente para mostrar os resultados e os gráficos correspondentes. Clicando-se no botão *Results* dessa mesma janela aparecerá uma imagem na tela do computador semelhante à Figura 4 (*Risk Indicator Parameters*) indicando ao usuário quais os indicadores que serão calculados quando for clicado no botão *Show it!*

Soil Data Input

General Information

Specific surface area (m²/g) Net recharge (m/day)

Height of water table (m)

Soil's Temperature (C)

Minimum Annual Average Maximum Annual Average

Soil's Physical Properties

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 - Soil Moisture Pos - Mean Porosity Fcs - Mean Clay
Dss - Soil Bulk Density (Kg/m³) Cos - Soil's Carbon * Volumetric content

OK Cancel Show Data

ATTENTION: do not forget to enter chemical values for pesticide!

Figura 2 - Janela de entrada de dados do solo.

Property	Value
Pesticide name	Atrazine
Molecular weight (g/mol)	215,7
Vapour pressure (Pascal)	3,85E-5
Water solubility (mg/l)	33
Koc (ml/g)	100
Soil Half life (days)	60
Activation energy (kJ/mol)	54
LogKow	2,34
Application rate (g/m2)	1

Figura 3 - Janela de entrada de dados do composto orgânico não-iônico.

Description	Value	Observation
RF - Average retardation factor depending on temperature (dimensionless)		
Total travel time (days)		
AF - Average attenuation factor depending on temperature (dimensionless)		
GUS - Groundwater ubiquity score		
Probable concentration in groundwater (kg/m3)		
T1/2 - Soil half-life depending on temperature (days)		
Koc - Coefficient of sorption for organic carbon of soil depending on temperature (m3/kg)		
Kd - Linear coefficient of soil sorption depending on temperature (m3/kg)		
TSCF - Transpiration stream concentration factor (dimensionless)		
RCF - Root concentration factor (dimensionless)		
KLa - Leaf-air partition coefficient (dimensionless)		
TLV1/2 - Half-life to volatilize in leaf (day)		
WLF - Washoff leaf fraction		
TSV1/2 - Half-life to volatilize from moistured soil (day)		
Kaw - Air-water partition coefficient (dimensionless)		

Figura 4 - Janela intermediária mostrando os índices indicadores do modelo Rachel.

Description	Value	Observation
Atrazine		
RF - Average retardation factor depending on temperature (dimensionless)	4,16	Moderately immobile in soil
Total travel time (days)	858	
AF - Average attenuation factor depending on temperature (dimensionless)	0,00	Mobility unlike in soil
GUS - Groundwater ubiquity score	3,56	Mobile in soil
Probable concentration in groundwater (kg/m ³)	1,2373E-07	
T1/2 - Soil half-life depending on temperature (days)	72	
Koc - Coefficient of sorption for organic carbon of soil depending on temperature (m ³ /kg)	6,6435E-02	
Kd - Linear coefficient of soil sorption depending on temperature (m³/kg)	5,9473E-04	
TSCF - Transpiration stream concentration factor (dimensionless)	0,14	Moderately mobile in xylema
RCF - Root concentration factor (dimensionless)	2,73	
Kla - Leaf-air partition coefficient (dimensionless)	2,2335E7	
TLV1/2 - Half-life to volatilize in leaf (day)	607	
WLF - Washoff leaf fraction	0,53	
TSV1/2 - Half-life to volatilize from moistured soil (day)	119	
Kaw - Air-water partition coefficient (dimensionless)	4,8528E-08	Compound less volatile than water

Figura 5 - Janela dos resultados produzidos pelo modelo Rachel.

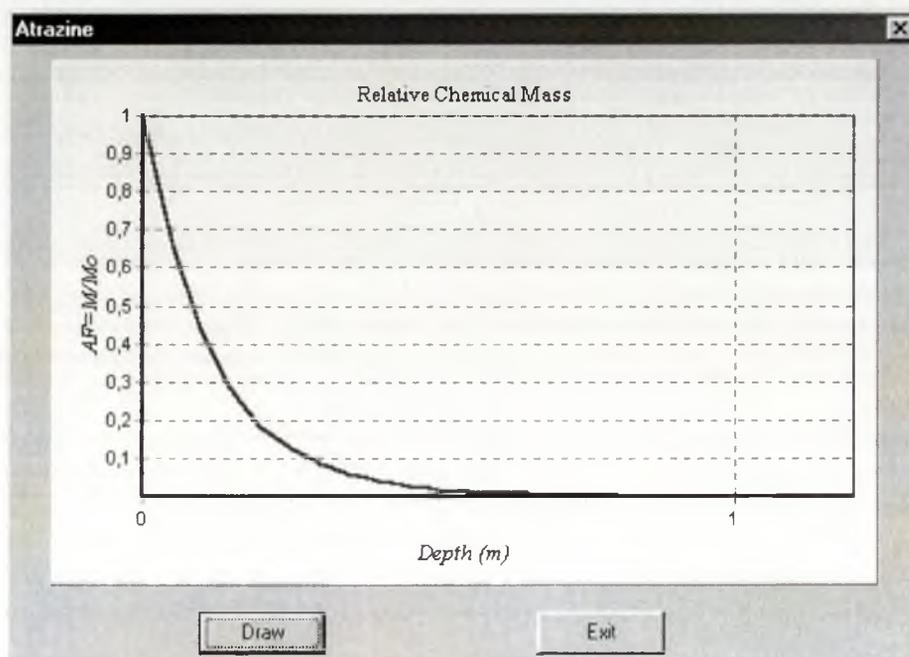


Figura 6 - Gráfico da massa relativa de atrazine no solo.

A Figura 5 é uma cópia da janela (*Risk Indicator Parameters*) 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 *Soil Data Input*. Para voltar a tela principal do modelo *Rachel* e fazer novas simulações ou sair do programa o usuário deve clicar no botão *Exit*. Para fazer novas simulações com o mesmo composto o usuário pode clicar sucessivamente nos botões *File*, *New*, *Soil*, 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 *File*, *New*, *Chemical* da janela *Rachel* e introduzir os dados correspondentes a este outro composto ou ler os dados em um outro arquivo de dados (Figura 1).

Após a solicitação feita pelo usuário, clicando no botão *Show it*, para que o modelo *Rachel* mostre os resultados dos cálculos, a janela será preenchida com os valores correspondentes e tomará a aparência da Figura 5.

Para a superfície do solo e a camada mais profunda de 2 metros 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 composto no solo, do coeficiente de partição do composto entre o ar e a água do coeficiente de sorção do composto no solo, onde todos variam com a temperatura do solo. Também pode-se visualizar o gráfico de $TSCF_{Soil}$ em função do logaritmo do coeficiente de partição do composto entre o octanol e a água. O $TSCF_{Soil}$ descreve o

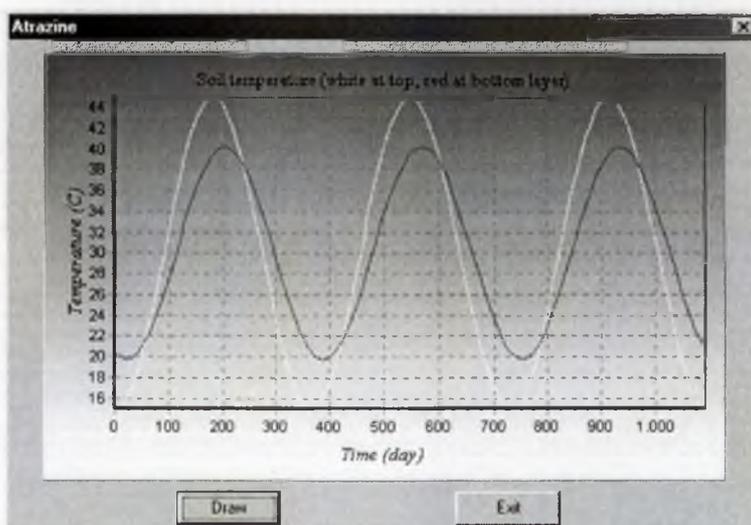


Figura 7 - Gráfico da temperatura do solo na superfície e na profundidade de 2m.

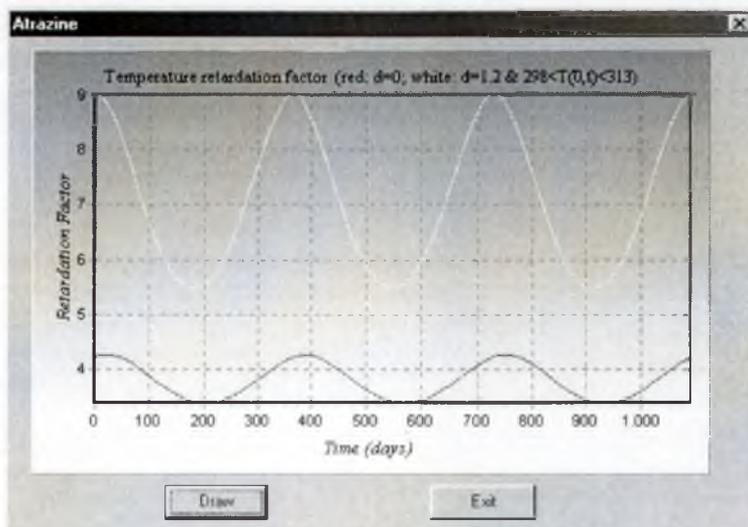


Figura 8 - Gráfico do fator de retardo na superfície e na profundidade de 2m do perfil do solo.

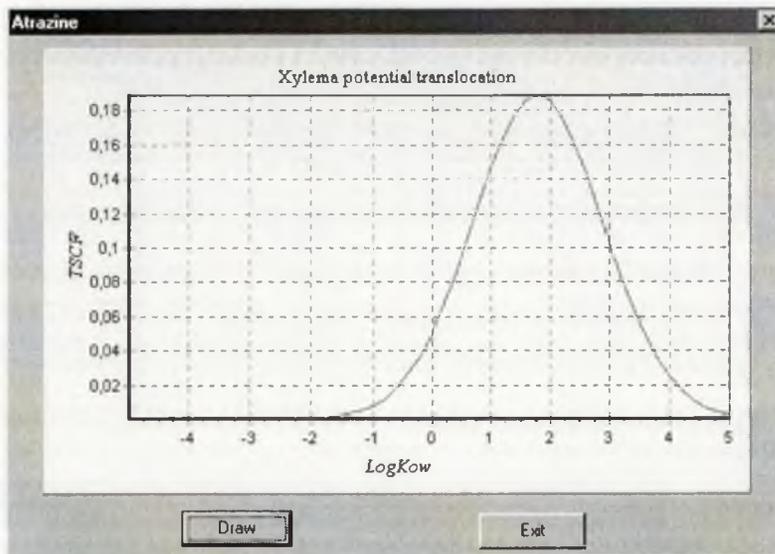


Figura 9 - Gráfico do $TSCF_{Soil}$ em função do $Log(K_{ow})$.

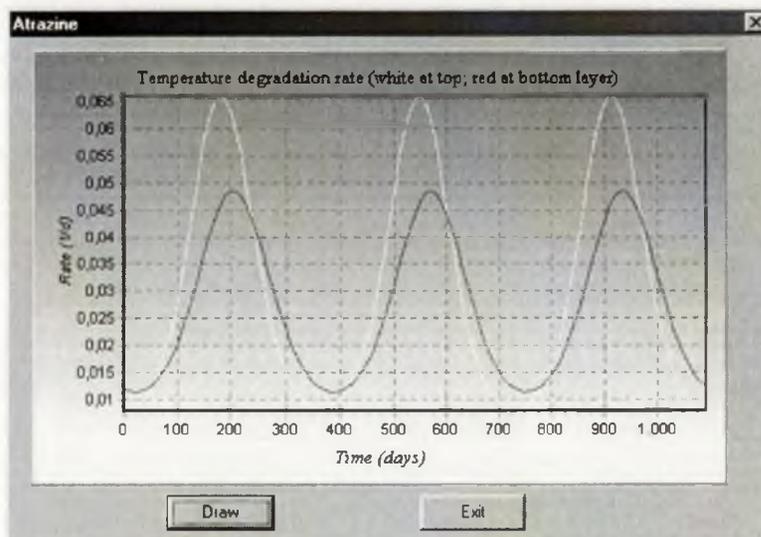


Figura 10 - Gráfico do taxa de degradação na superfície e na profundidade de 2m do perfil do solo.

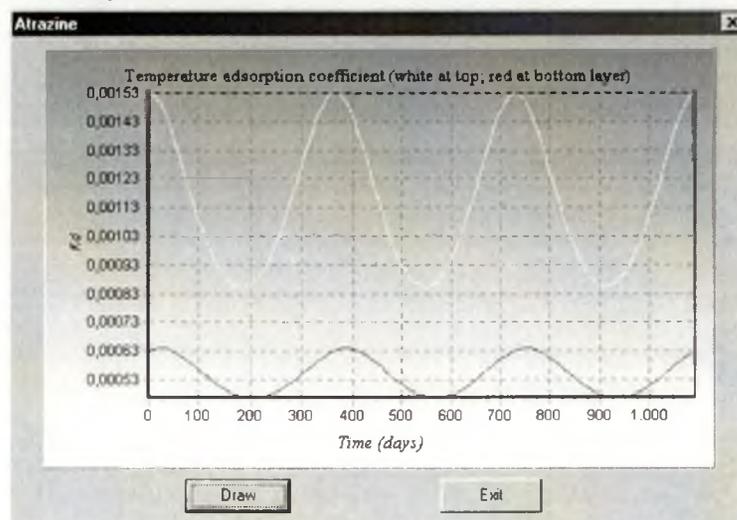


Figura 11 - Gráfico do coeficiente de sorção da atrazina na superfície e na profundidade de 2m do perfil do solo.

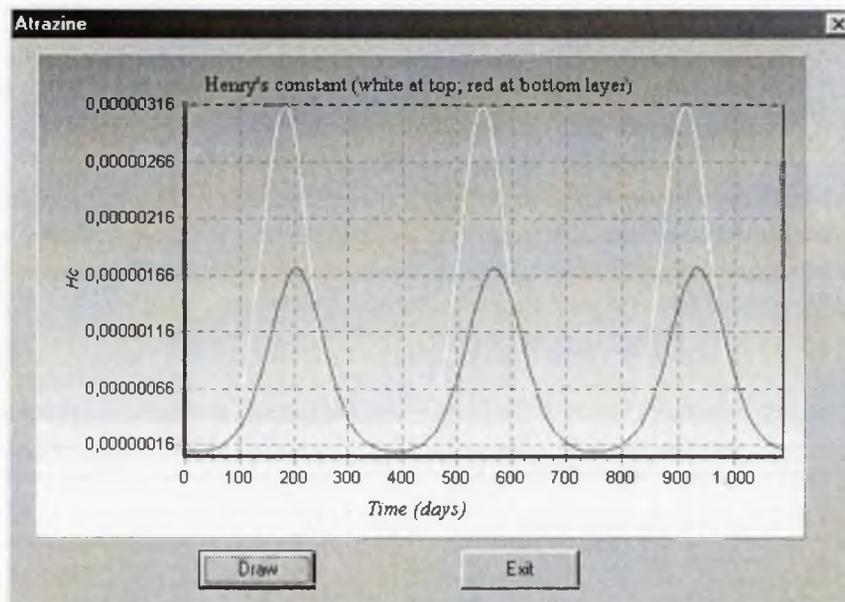


Figura 12 - Gráfico da constante de Henry na superfície e na profundidade de 2m do perfil do solo.

potencial de bioconcentração de compostos orgânicos não-iônicos na solução do xilema. As figuras que se seguem (Figura 6 até Figura 12) apresentam as telas com os gráficos produzidos pelo modelo *Rachel*, usando os dados dos arquivos Soil.txt e Atrazine.txt.

CONCLUSÕES

Foi apresentado o modelo *Rachel* (*Risk Analysis for Chemical*). *Rachel* 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, valor não alcançado em regiões temperado. 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 o modelo *Rachel* podem contribuir com o estudo deste problema sugerindo uma estimava da meia-vida do compostos 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 & FARLANE, 1995). Não podemos e não devemos esquecer que vários dos índices apresentados neste trabalho foram desenvolvidos para regiões temperadas, mesmo porque estes índices são apresentados pelo modelo *Rachel* como indicadores. 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, entre muitos compostos, aqueles que devem ser prioritariamente monitorados quanto ao risco de contaminação ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BACCI, E. *Ecotoxicology of organic contaminants*. CRC Press, Inc. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. 1993. 165p.
- 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.*, 1983. 14, p.492-500.

- CAMPBELL, G. S. Soil physics with basic: transport models for soil-plant systems. **Elsevier Science Publishing Company Inc.**, New York, NY., 1985. 150p.
- 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 Environmental Research Laboratory, U. S. Environment Protection Agency, G. A., 1984. 216p.
- 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.**, 1968, 32, p.629-633.
- GOMEZ, DE B. F. D. Comportamiento de herbicidas residuales en suelo: posible contaminación de acuíferos. **Tesis Doctoral**, Universidad Politécnica de Valencia. Espanha. 1999. 197p.
- GOSS, K.U.; SCHWARZENBACH, R.P. Empirical prediction of heats of vaporization and heats of adsorption of organic compounds. **Environ. Sci. Technol.**, 1999, 33, p.3390-3393.
- GÜCKEL, W. SYNNAUSCHKE, G.; RITTIG, R. A method for determining the volatility of active ingredients used in plant protection. **Pestic. Sci.**, 1973, 4, p.137-147.
- GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 1989, 8, p.339-357.
- 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**, 1991, 93, p.1573-1578.
- JURY, W. A.; GARDNER, W. R.; GARDNER, W. H. **Soil physics**. John Wiley & Sons, INC., New York, NY., 1992. 328p.
- KEEN, R. E.; SPAIN, J. D. **Computer simulation in biology: a basic introduction**. Wiley-Liss, Inc., New York, NY., 1992. 408p.
- LASKOWSKI, D.A.; SWANN, R.L.; MCCALL, P.J.; BIDLACK, H.D. Estimation of environmental partitioning of organic chemicals in model ecosystems. **Residue Reviews**, 1983, 85, p.139-147.
- LEONARD, R. A.; KNISEL, W. G.; STIL, D.A. **GLEAMS: Groundwater loading effects of agricultural management systems**. *Transactions of the ASAE*, 1987, 30(5), p.1403-1418.
- 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.** 1983. (225), p.105-123.
- 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**, 1988, 44, p. 73-88.
- PARAÍBA, L. C.; SPADOTTO, C. Soil temperature effect in calculating attenuation and retardation factors. **Chemosphere**, (aceito e em impressão), 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.**, 1985, 44, p.1-8.
- 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**. 1992, 25(12), p.1763-1768.
- TRAPP, S.; McFARLANE. **Plant contamination: modeling and simulation of organic chemical processes**. CRC Press, Inc. Lewis Publishers, Boca Raton, Fla., 1995, 254p.

TRAPP, S.; MATTHIES, M. **Chemodynamics and environmental modeling**. Springer-Verlag, Berlin, 1998, 285p.

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. **Soil Science Society of America**. Inc., Madison, Wisconsin, 1990, pp.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.**, 1982, 123, p.1-164.

WU, J.; NOFZIGER, D. L. Incorporating temperature effects on pesticide degradation into a management model. **J. Environ. Qual.**, 1999, 28, p.92-100.