

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 a lixiviação, a persistência no solo, a volatilização a partir do solo e da água, a translocação por xilema, a absorção pela raiz, a volatilização a partir da superfície das folhas, ao coeficiente de lavagem foliar, a concentração provável na água subterrânea, aos coeficientes de partição entre a água e o ar e entre a folha e o ar, 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 txt. Estes dados também podem ser lidos em arquivos no formato ASCII com extensão txt. Gráficos de resultados são exibidos via 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.

Abstract: This work describes the Rachel model (*Risk Analysis for Chemical*) model 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 translocation, root absorption, 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 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.

Palavras-chave: Rachel; Índices indicadores; Compostos orgânicos

¹Embrapa Meio Ambiente; Rodovia SP340, Km 127.5; CP69; 13820-000; Jaguariúna; SP; Brasil; Tel.: (19) 3867-8767; Fax.: (19) 3867-8740; e-mail: lourival@cnpma.embrapa.br

² Embrapa Informática Agropecuária; CP6041; 13083-970; Campinas; SP; Brasil; e-mail: miranda@cnptia.embrapa.br

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. 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. 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 virgulas por pontos nos valores numéricos.

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 do solo e da água, 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 indicadores selecionados para analisar o comportamento dos compostos orgânicos não-iônicos são: o fator de retardo (AR), o fator de atenuação (AF), o tempo de deslocamento do composto até a água subterrânea (t_d), o índice GUS , a concentração provável na água subterrânea, a meia-vida no solo, o coeficiente de sorção ao carbono orgânico do solo (K_{oc}), o coeficiente de partição entre o solo e a solução do 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 por volatilização da superfície do solo ($ts_{1/2}$), a meia-vida por volatilização da superfície das folhas ($tl_{1/2}$), o coeficiente de lavagem foliar (WF) 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 Rachel dados físico-químicos e 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.

DESCRIÇÃO DOS ÍNDICES DO MODELO RACHEL

O fator de retardo apresentado por Davidson et al. [1] e o fator de atenuação proposto por Rao et al. [2] 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 descrito pela lei de Henry e o coeficiente de partição entre o solo e a água do 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., [3]). 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 a sorção do composto na matéria sólida do 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 partição do composto entre a água e o 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 [4]. 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, simulando distintas temperaturas anuais mínimas e máximas da superfície do perfil do solo.

O fator de retardo é dado por

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

onde ρ ($kg \cdot m^{-3}$) é a densidade total do solo, K_D ($m^3 \cdot kg^{-1}$) é o coeficiente de partição entre o solo e a solução aquosa do solo ou o coeficiente de sorção, 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 Briggs et al. [5], 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 a 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. Esse coeficiente de partição na temperatura constante de $20^\circ C$ 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, P_m ($g \cdot mol^{-1}$) é o peso molecular, S ($g \cdot m^{-3}$) é a solubilidade aquosa e é a constante universal dos gases (Bacci, [6]).

O coeficiente de partição entre o solo e a água K_D é freqüentemente denominado de coeficiente de distribuição. Este termo têm como objetivo denominar a retenção ou a adesão na superfície da matéria sólida da matriz do solo de compostos dissolvidos ou dispersos na solução aquosa do solo. Observe que o fator de retardo é diretamente proporcional ao coeficiente de distribuição. O coeficiente de partição 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 carbono orgânico do solo e a água do solo.

O fator de atenuação é dado pela expressão

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

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 $t_d = \frac{L \theta_f RF}{J_w}$ e $k = Ln(2)/t_{1/2}$, 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, [7]), a equação de van't Hoff (Padilla et al., [8]) e a equação de Clausius-Clapeyron (Sagebiel et al., [9]) 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 partição entre a solução do solo e a matéria orgânica e mineral do 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, consequentemente 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

$$k = k_r \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_r + 273} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (5)$$

$$K_D = K_D^r \exp\left(\frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T_r + 273} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (6)$$

$$H = H_r \exp\left(\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_r + 273} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (7)$$

onde k_r (dia^{-1}) é a constante de degradação do composto na temperatura de referência $T_r = 25^\circ C$, E_a ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) é a energia de ativação para a degradação, K_D^r ($m^3 \cdot kg^{-1}$) é o coeficiente de partição entre a água e o solo na temperatura de referência, ΔH_a ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) é a entalpia de sorção, H_r é a constante adimensional da lei de Henry na temperatura de referência, ΔH_v ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) é a entalpia de volatilização e $R = 8.314 \times 10^{-3} kJ \cdot mol^{-1} K^{-1}$ é a constante da lei dos gases.

O modelo Rachel usa as relações de Goss & Schwarzenbach [10] para estimar os valores de ΔH_a e ΔH_v . Estas relações são dadas por

$$\Delta H_a = -4.17 Ln\left(\frac{K_D^r}{1.0 \times 10^3 SS}\right) - 88.1 \quad (8)$$

$$\Delta H_v = -3.82Ln(P_v) - 70.0 \quad (9)$$

onde K_D^r é o coeficiente de sorção entre o solo e a água e SS é a área superficial específica 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

$$T(z, t) = T_a + A_0 \exp(-z/d) \sin(\omega t - z/d - \varphi_0) \quad (10)$$

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 é um parâmetro *damping* que 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 frequência radial. A constante $\varphi_0 = \pi / 2 + \omega t_0$ é a constante de fase e t_0 (dia^{-1}) é o *time lag* para a ocorrência da temperatura mínima anual (Campbel, [11]; Jury et al., [3]; Wu & Nofzinger, [12]).

O modelo Rachel também calcula e exibe na tela o índice *GUS* (*Groundwater Ubiquity Score*) de Gustafson et al. [13]. Dependendo do seu valor numérico, o índice *GUS* classifica um composto como lixiviante ($GUS > 2.8$), transição ($1.8 < GUS < 2.8$) ou não-lixiviante ($GUS < 1.8$). A expressão proposta por Gustafson et al. [13] para o índice *GUS* é dada por

$$GUS = (4 - \text{Log}_{10}(K_{oc})) \text{Log}_{10}(t_{1/2}) \quad (11)$$

onde K_{oc} ($ml \cdot g^{-1}$) é o coeficiente de partição entre a água e o carbono orgânico do solo e $t_{1/2}$ é a meia-vida do composto no solo dado em dias.

A meia-vida do composto por volatilização a partir da superfície do solo é estimada pelo modelo Rachel pela expressão (Laskowski et al. [14]; McCall et al. [15])

$$ts_{1/2} = \frac{1.58 \times 10^{-5} K_{oc} S}{P_v} \quad (12)$$

onde K_{oc} ($m^3 \cdot kg^{-1}$) é o coeficiente de partição entre a água e o carbono orgânico do solo, S ($g \cdot m^{-3}$) é a solubilidade aquosa do composto e P_v (Pa) é a pressão de vapor. Pela expressão (10) podemos notar que a meia-vida de volatilização a partir da superfície do solo é diretamente proporcional ao produto entre a solubilidade aquosa e o coeficiente de partição entre a água e o carbono orgânico do solo e inversamente proporcional à pressão de vapor.

O modelo Rachel estima a concentração provável do composto na água subterrânea pela expressão (Rao et al. [2])

$$C = \frac{AF \cdot Ap}{1000L\delta_m} \quad (13)$$

onde C ($kg \cdot m^{-3}$) é a concentração, AF é o fator de retardo 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_m é a porosidade 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 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 (Briggs et al. [16])

$$RCF = 10^{(0.77 \log_{10} K_{ow} - 1.52)} + 0.82 \quad (14)$$

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 (14). A relação (14) 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 $\log_{10} K_{ow}$ próximo de 3.07 (Hsu et al. [17]). O potencial deste processo é descrito pelo $TSCF$ e pode ser previsto pela expressão

$$TSCF = 0.7 \frac{-(\log_{10} K_{ow} - 3.07)^2}{2.78} \quad (15)$$

A equação (15) 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

$$TSCF_{solo} = \frac{TSCF}{1 + \frac{\rho K_D}{\theta_{fc}}} \quad (16)$$

onde ρ ($kg \cdot m^{-3}$), K_D ($m^3 \cdot kg^{-1}$) e θ_{fc} são a densidade do solo, o coeficiente de sorção do composto a matéria sólida do solo e o conteúdo volumétrico de água no solo na capacidade de campo, respectivamente. O denominador da expressão (16) é fator de retardo que corrige as 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 $tv_{1/2}$. Este indicador é calculado pelo modelo Rachel usando a expressão proposta por Guckel [18]

$$tv_{1/2} = 10^{(-1.14 \log_{10} P_v - 2.25)} \quad (17)$$

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 de Carsel et al. [19] e o GLEAMS de Leonard et al. [20], 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 produzimos a seguinte expressão

$$WF = 10^{(0.022 \log_{10} S - 0.069 \log_{10} K_{ow} - 0.153)} \quad (18)$$

onde WF é o coeficiente de lavagem foliar e S ($mg \cdot l^{-1}$) é a solubilidade aquosa 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. [21].

Podemos observar pela relação (18) 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 WF e o apresenta como um número ($0 \leq WF \leq 1$) 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 WF 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 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, 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 encontrado e transferido do endereço eletrônico www.cnpma.embrapa.br

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 sorção do composto aos constituintes orgânicos e inorgânicos do solo, 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 no solo. 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 E RESULTADOS

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 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 solo ou de composto o usuário deve editar arquivos correspondentes em ASCII, tomando 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 orgânico requeridos pelo modelo Rachel. A energia de ativação da degradação de Arrhenius deve ser inserida, após ser determinada em laboratório, já que a degradação depende da comunidade microbiana e da temperatura do perfil do solo (Wagenet & Rao [22]). Não se conhecendo este valor para um determinado composto orgânico, o usuário pode atribuir o valor médio de $54kJ \cdot mol^{-1}$ o qual foi determinado por Gomez [23] 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 a Figura 4 (*Risk Indicator Parameters*) indicando ao usuário quais os indicadores que serão calculados quando for clicado no botão *Show it!*

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).

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 coeficiente de partição entre a água e o ar e do coeficiente de sorção, 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 entre o octanol e a água. O $TSCF_{Soil}$ descreve o potencial de bioconcentração em xilema de compostos orgânicos não-iônicos. Nas páginas que se seguem as Figura 1 até Figura 12 apresentam as telas e os gráficos produzidos pelo modelo Rachel usando os dados de *Soil.txt* e *Atrazine.txt*.

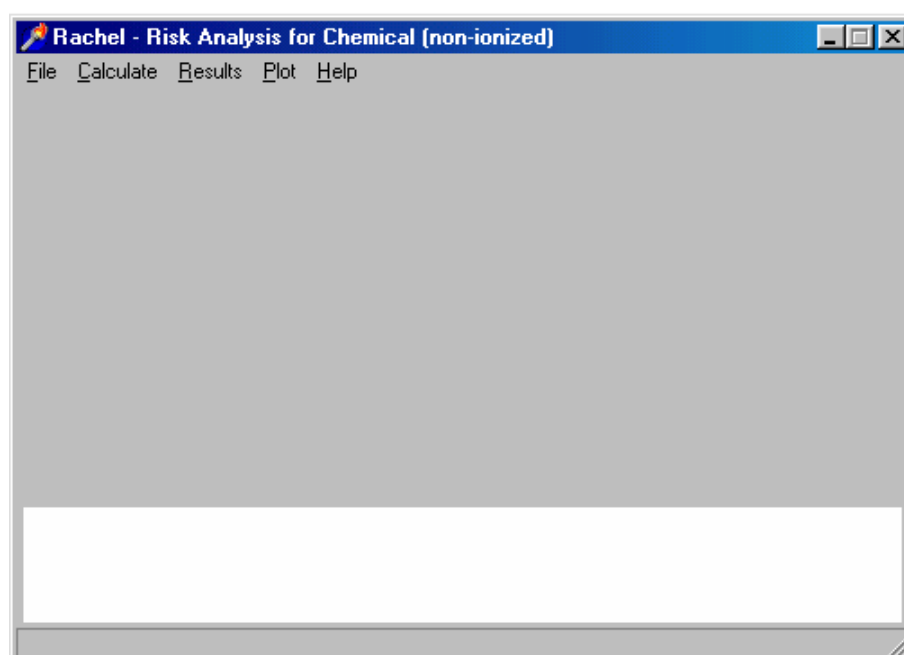


Figura 1. Primeira janela do modelo Rachel.

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.

Chemical Data Input

Pesticide 's Physical-Chemical Properties

Pesticide name

Molecular weight (g/mol)

Vapour pressure (Pascal)

Water solubility (mg/l)

Koc (ml/g)

Soil Half life (days)

Activation energy (kJ/mol)

LogKow

Application rate (g/m²)

OK Cancel Show Data

Figura 3. Janela de entrada de dados do composto.

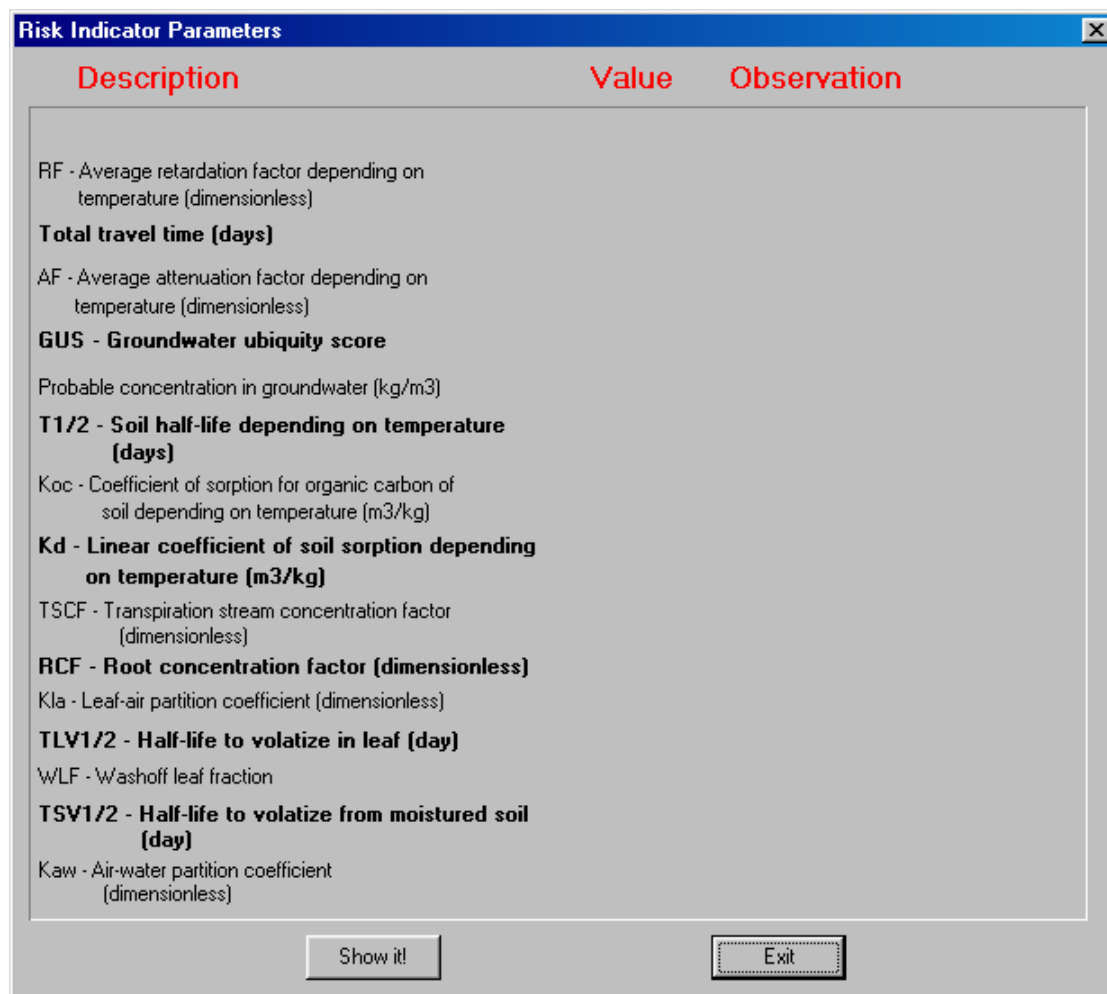


Figura 4. Janela intermediária que mostrando índices do modelo Rachel.

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 que segue:

Risk Indicator Parameters		
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/m3)	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 (m3/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)	2,2335E-7	
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

Exit

Figura 5. Janela de resultados.

O usuário pode visualizar na tela de seu computador os gráficos produzidos pelo modelo Rachel clicando no botão *Exit* da janela anterior e selecionado a opção para o gráfico desejado. As figuras que seguem mostram os gráficos produzidos com o modelo Rachel.

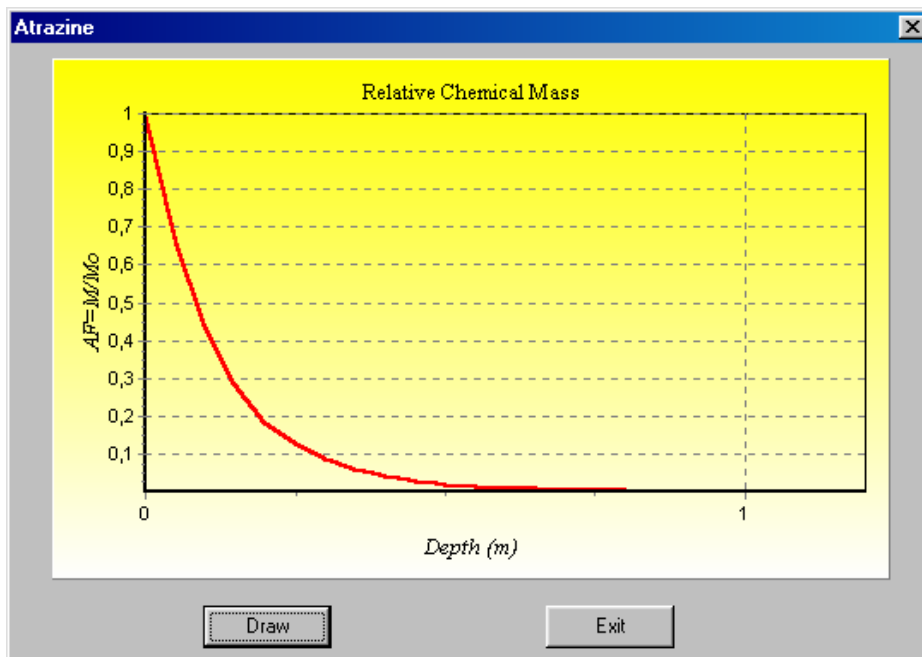


Figura 6. Gráfico da massa relativa da atrazine no solo.

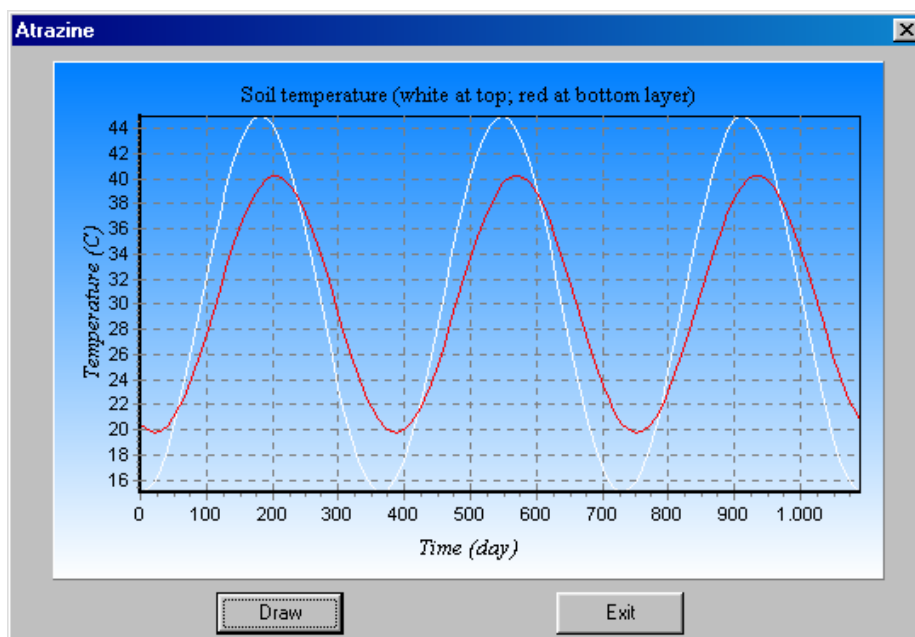


Figura 7. Gráfico da temperatura do solo na superfície e na profundidade de 2m.

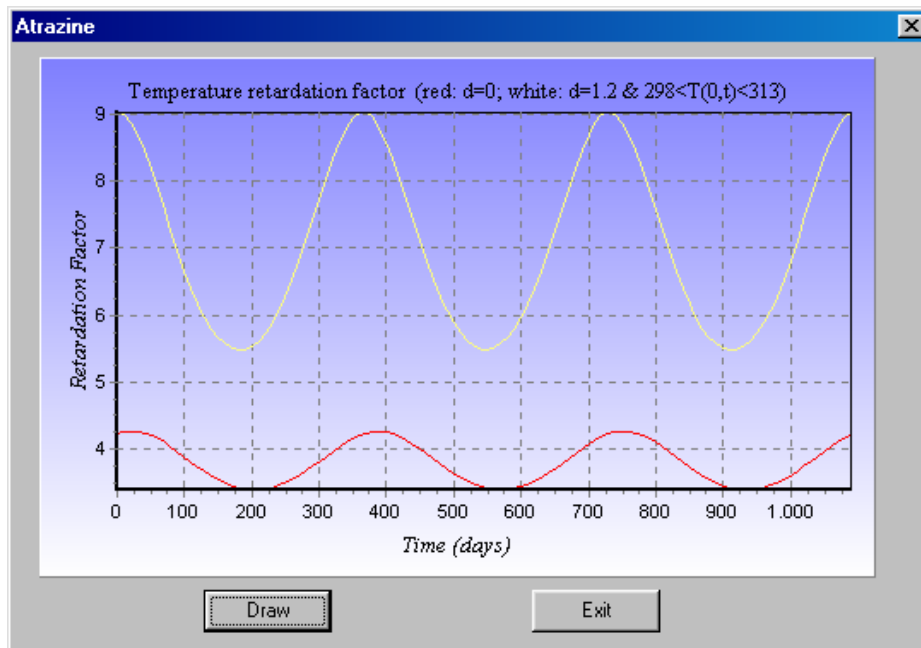


Figura 8. Gráfico do fator de retardo na superfície e na profundidade de 2m

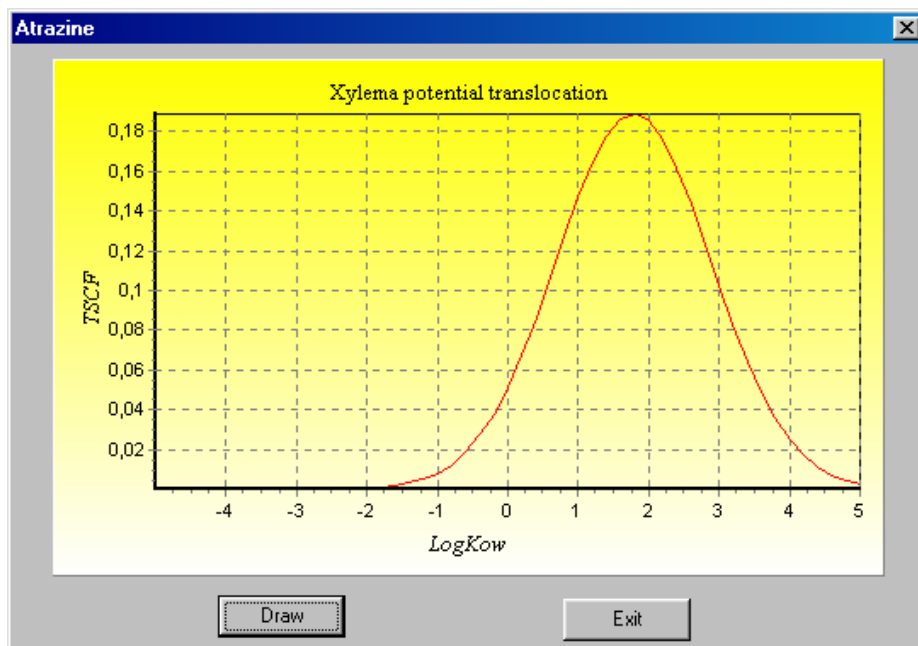


Figura 9. Gráfico do $TSCF$ no solo como função de $(\log_{10} K_{ow})$.

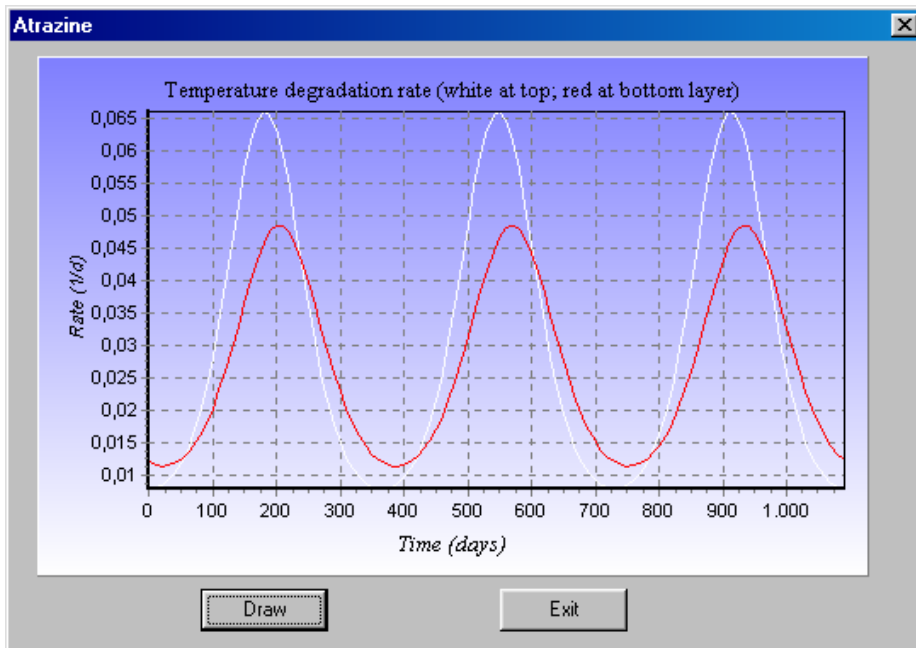


Figura 10. Gráfico do taxa de degradação na superfície e na profundidade de 2m.

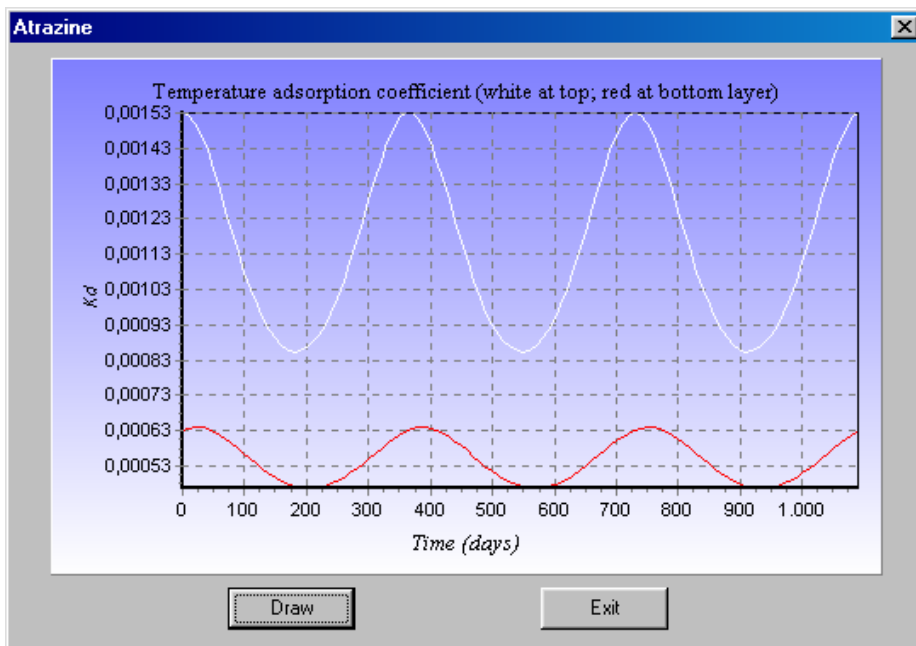


Figura 11. Gráfico do coeficiente de partição na superfície e na profundidade de 2m.

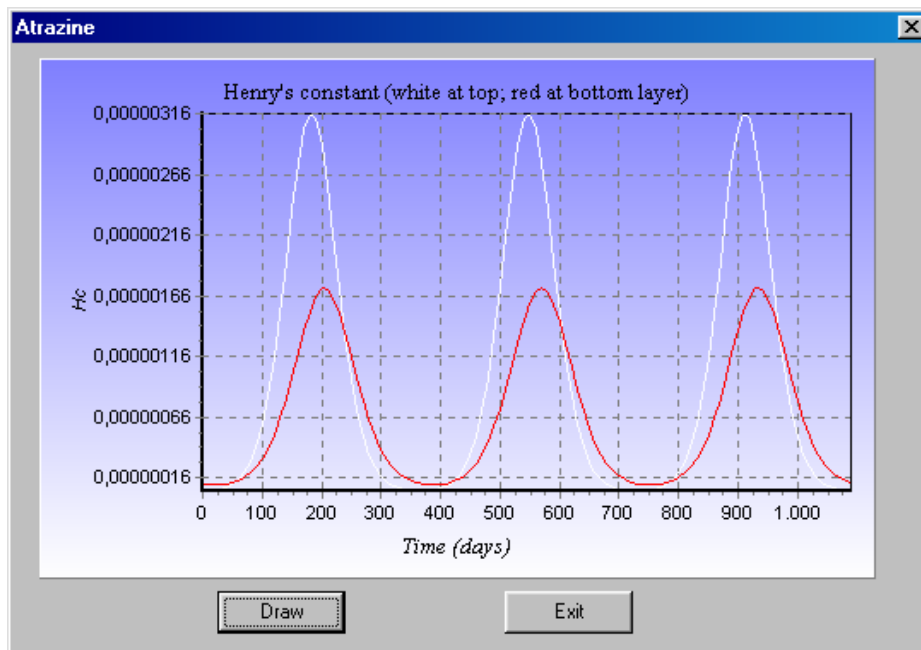


Figura 12. Gráfico da constante de Henry na superfície e na profundidade de 2m.

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 perfil do solo. Esta incorporação faz do modelo Rachel um instrumento de trabalho para avaliar o risco de contaminação do solo, de plantas e de 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 o modelo Rachel pode contribuir com o estudo deste problema sugerindo uma estimava da meia-vida por volatilização da superfície do solo e das plantas. Não podemos e não devemos esquecer que vários destes índices foram desenvolvidos para regiões temperadas. 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 de plantas, águas superficiais e subterrâneas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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.*, 32, 629-633, 1968.
- [2] 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.*, 44, 1-8, 1985.
- [3] Jury, W. A.; Gardner, W. R.; Gardner, W. H. *Soil Physics*. John Wiley & Sons, INC., New York, NY., 328p., 1992.
- [4] Paraíba, L. C.; Spadotto, C. Soil temperature effect in calculating attenuation and retardation factors. *Chemosphere*, (aceito e em editoração), 2002.
- [5] Briggs, G.; Bromilow, R.; Evans, A. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation on non-ionised chemicals by barley. *Pestic. Sci.* 13, 495-504, 1982.
- [6] Bacci, E. *Ecotoxicology of Organic Contaminants*. CRC Press, Inc. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. 165pp., 1993.
- [7] Keen, R. E.; Spain, J. D. *Computer Simulation in Biology: A Basic Introduction*. Wiley-Liss, Inc., New York, NY., 408p. 1992.
- [8] 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*, 44, 73-88, 1988.
- [9] 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*, 25(12), 1763-1768, 1992.
- [10] Goss, K.U.; Schwarzenbach, R.P. Empirical prediction of heats of vaporization and heats of adsorption of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3390-3393, 1999.
- [11] Campbell, G. S. *Soil Physics with Basic: Transport Models for Soil-Plant Systems*. Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, NY., 1985.
- [12] Wu, J.; Nofziger, D. L. Incorporating temperature effects on pesticide degradation into a management model. *J. Environ. Qual.*, 28, 92-100, 1999.
- [13] Gustafson, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8, 339-357, 1989.
- [14] Laskowski, D.A.; Swann, R.L.; McCall, P.J.; Bidlack, H.D. Estimation of environmental partitioning of organic chemicals in model ecosystems. *Residue Reviews*, 85, 139-147, 1983.
- [15] 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.* (225), 105-123, 1983.

- [16] Briggs, G.; Bromilow, R.; Evans, A.; Willians, M. Relationships between lipophilicity and distribution of non-ionised chemicals in barley shoots following uptake by the roots. *Pestic. Sci.*, 14, 492-500, 1983.
- [17] Hsu, T. C.; Marxmiller, R. L.; Yang, A. S. Study of root uptake and xylem translocation of cinmethlyn and related compounds in detopped soybean roots using a pressure chamber technique. *Plant Physiology*, 93, 1573-1578, 1991.
- [18] Gückel, W.; Synnatschke, G.; Rittig, R. A method for Determining the Volatility of Active Ingredients Used in Plant Protection. *Pestic. Sci.*, 4, 137-147, 1973.
- [19] 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., 216 pp., 1984.
- [20] Leonard, R. A.; Knisel, W. G.; Stil, D.A. GLEAMS: Groundwater loading effects of agricultural management systems. *Transactions of the ASAE*, 30(5), 1403-1418, 1987.
- [21] 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.* 123, 1-164, 1992.
- [22] 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, 351-399, 1990.
- [23] Gomez, De B. F. D. Comportamiento de herbicidas residuales en suelo: posible contaminación de acuíferos. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia. Espanha, 250p., 1999.