

6 Modelo de Multimeios CAPA

6.1. Pesticidas Avaliados

Tabela 2 – Lista de todos os pesticidas[*]

# Pesticida	Massa molar g x mol ⁻¹	Pressão de vapor Pa	Solubilidade aquosa g x m ⁻³	Log Kow	Ponto de fusão °C	h				Dose (rato) DL50 mg x kg ⁻¹
						Ar	Água	Solo	Sedimento	
1 Aldicarb	190.25	0.004000	6000.000	1.1000	99.0	5	550	1700	17000	0.5
2 Aldrin	364.93	0.005000	0.020	3.0100	104.0	5	17000	17000	55000	39.0
3 Carbaryl	201.22	0.000027	120.000	2.3600	142.0	55	170	550	1700	230.0
4 Carbofuran	221.30	0.000080	351.000	2.3200	151.0	5	170	550	1700	5.0
5 Chlorpyrifos	350.60	0.002270	0.730	4.9200	41.0	17	170	170	1700	82.0
6 cis-Chlordane	409.80	0.000400	0.056	6.0000	103.0	55	17000	17000	55000	500.0
7 trans-Chlordane	409.80	0.000520	0.056	6.0000	103.0	55	17000	17000	55000	590.0
8 p,p'-DDE	319.00	0.000866	0.040	5.7000	88.0	170	55000	55000	55000	880.0
9 p,p'-DDT	354.50	0.000020	0.006	6.1900	108.5	170	5500	17000	55000	87.0
10 Dieldrin	380.93	0.000500	0.170	5.2000	176.0	55	17000	17000	55000	38.3
11 Diazinon	304.36	0.008000	60.000	3.3000	0.0	550	1700	1700	5500	66.0
12 gamma-HCH (lindane)	290.85	0.003740	7.300	3.7000	112.0	1040	17000	17000	55000	76.0
13 alpha-HCH	290.85	0.003000	1.000	3.8100	157.0	1420	3364	1687	55000	177.0
14 Heptachlor	373.40	0.053000	0.056	5.2700	95.0	55	550	1700	5500	40.0
15 Malathion	330.36	0.001000	145.000	2.8000	2.9	17	55	55	550	290.0
16 Methoxychlor	345.70	0.000130	0.045	5.0800	86.0	17	170	1700	5500	1855.0
17 Mirex	545.59	0.000100	0.000	6.9000	485.0	170	170	55000	55000	235.0
18 Parathion	291.27	0.000600	12.400	3.8000	6.0	17	550	550	1700	2.0
19 Parathion-methyl	263.50	0.002000	25.000	3.0000	37.0	17	550	550	1700	6.0
20 Propoxur	209.24	0.000017	1800.000	1.5000	91.5	5	550	550	1700	41.0
21 atrazine	215.68	0.000040	30.000	2.7500	174.0	5	17000	1700	1700	672.0
22 2-(2,4-dichlorophenoxy)acetic acid	221.04	0.000080	400.000	2.8100	140.5	17	55	550	1700	375.0
23 diallate	270.24	0.020000	50.000	5.2300	25.0	17	1700	1700	5500	395.0
24 dicamba	221.04	0.004500	4500.000	2.2100	114.0	55	550	550	1700	1039.0
25 diuron	233.10	0.000092	40.000	2.7800	158.0	17	550	1700	5500	1017.0
26 EPTC	189.31	2.000000	370.000	3.2000	0.0	17	170	170	1700	916.0
27 isopropalin	309.40	0.001900	0.110	4.7100	0.0	17	550	1700	5500	5000.0
28 linuron	249.10	0.023000	75.000	3.0000	93.0	17	550	1700	5500	1146.0
29 mecoprop	214.60	0.000310	620.000	3.9400	94.0	17	170	170	1700	650.0
30 metolachlor	283.80	0.004200	430.000	3.1300	0.0	170	1700	1700	5500	2200.0
31 simazine	201.70	0.000009	5.000	2.1800	225.0	55	550	1700	5500	971.0
32 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid	255.50	0.005000	220.000	3.1300	153.0	55	550	550	1700	300.0
33 triallate	304.70	0.015000	4.000	4.2900	29.0	170	1700	170	550	800.0
34 trifluralin	335.50	0.015000	0.500	5.3400	48.5	170	1700	1700	5500	1930.0
35 Benomyl	290.30	0.000000	2.000	2.3000	0.0	5	170	1700	5500	10000.0
36 Captan	300.60	0.000011	5.100	2.3000	178.0	17	17	550	550	9000.0
37 Chlorothalonil	265.89	0.133000	0.600	2.6400	250.0	170	170	550	1700	10000.0
38 Chloropicrin	164.39	2400	2270.000	2.0700	-64.0	170	55	55	170	250.0
39 Thiram	240.40	0.001330	30.000	1.7300	145.0	170	170	550	1700	560.0

[*] h – tempo de meia vida

Na Tabela 2 acima, encontram-se todos os 39 pesticidas constantes na base de dados, inseridos no modelo CAPA, juntamente com seus dados físico-químicos, considerando sempre a temperatura de 25°C. Consta também a meia-vida de cada pesticida e a toxicidade expressa como DL50 para ratos. Tais dados foram selecionados em Mackay[1], sendo confirmados posteriormente em base de dados de substâncias químicas perigosas, como por exemplo o modelo ESTAC FATE

6.2. Organização dos Parâmetros

Tabela 3 – Dados dos fatores persistência, bioacumulação, toxicidade e transporte de longo alcance.

Persistência Nível 3 h	B	DL50 mmol x kg ⁻¹	TLA km
36787.009	9591673.532	0.002628	81473.691
33556.138	1285013.928	0.006866	65961.526
24626.519	688249.492	0.022594	13710.677
23391.482	688249.492	0.022808	12042.197
22376.578	243397.280	0.100543	8748.686
18237.105	52350.439	0.106870	8646.207
14090.253	43034.392	0.107124	6341.650
10471.153	42785.817	0.195947	4379.860
4019.203	38170.340	0.216848	4358.114
2414.636	25074.814	0.233885	3988.951
2334.802	15904.344	0.245416	3819.631
1930.156	9376.377	0.261303	3504.929
1655.800	3289.928	0.430726	3475.060
1643.858	1429.748	0.608561	3431.934
1564.679	1054.188	0.877830	3319.463
1172.971	1028.812	1.143028	3226.109
840.969	814.599	1.174168	2856.926
792.933	321.281	1.220107	2855.724
789.783	254.883	1.439727	2855.112
703.045	216.789	1.461664	2853.432
670.883	216.787	1.520774	2853.162
664.642	164.290	1.696526	2841.972
658.697	160.538	2.329451	2841.228
598.503	160.537	2.625533	2834.164
570.244	103.540	2.758621	2806.859
557.036	101.178	3.028891	1984.085
538.059	96.617	3.115727	1796.485
520.248	90.157	4.362934	1138.716
498.006	69.957	4.600562	882.961
491.201	36.691	4.700507	882.719
450.685	33.460	4.814080	882.714
430.849	31.953	4.838624	882.693
403.355	31.953	5.365924	877.041
284.649	25.970	5.752608	860.988
248.297	24.236	7.751938	816.553
189.045	18.811	16.160310	807.273
153.023	8.597	29.940120	285.630
114.800	5.062	34.447124	285.587
70.176	2.015	37.609538	88.304

Para que o modelo CAPA compare o pesticida escolhido com os demais, os dados com relação aos fatores de P,B,TLA são armazenados de forma decrescente, sendo a Toxicidade(T) de maneira crescente. O motivo de tal diferença, dá-se pela relação inversa que existe no fator T, pois quanto maior for o índice de toxicidade (mmol x kg⁻¹), menos tóxico é o pesticida e vice-versa. Sendo assim, faz-se necessário total cuidado no acréscimo de informações no modelo.

Na Tabela 3 acima, encontram-se todos os índices dos fatores P,B,TLA e T já ordenados segundo os critérios de comparação mencionados. É importante

atentar também para as alterações na cardinalidade da macro Rank(Visual Basic), sobretudo nos algoritmos(tabela 4 abaixo) relativos aos respectivos fatores.

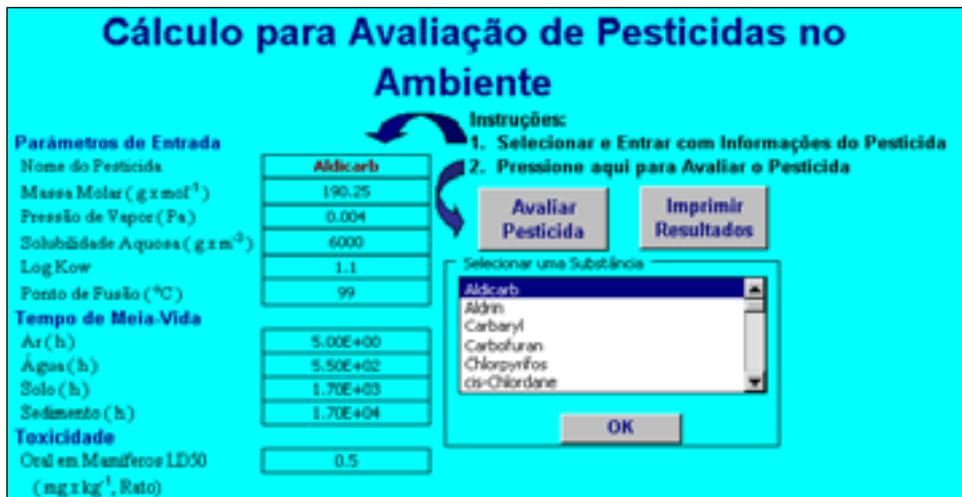
Tabela 4 – Rank do Visual Basic modificada

Persistência	Bioacumulação
For i = 1 to 39 If PPchem>=PP(i) Then pPP=(40-i)*100/39 Go To 1111 End If Next i pPP = (40-i)*100/39 1111	For i = 1 to 39 If BBchem>=BB(i) Then pBB=(40-i)*100/39 Go To 2222 End If Next i pBB = (40-i)*100/39 2222
Toxicidade	TLA
For i = 1 to 39 If TTchem<=TT(i) Then pTT=(40-i)*100/39 Go To 3333 End If Next i pTT = (40-i)*100/39 3333	For i = 1 to 39 if LLchem>=LL(i) Then pLL=(40-i)*100/39 Go To 4444 End If Next i pLL = (40-i)*100/39 4444

6.3. Iniciando o modelo

Após habilitar as macros, obtemos a tela inicial [ilustração.1], juntamente com todos os 39 pesticidas, bem como suas respectivas propriedades físico-químicas. Seleciona-se um dos pesticidas, confirmando com “OK” [ilustração.1] e posteriormente avalia-se o mesmo no ícone “Avaliar Pesticida”.

Ilustração 1 – Tela Inicial

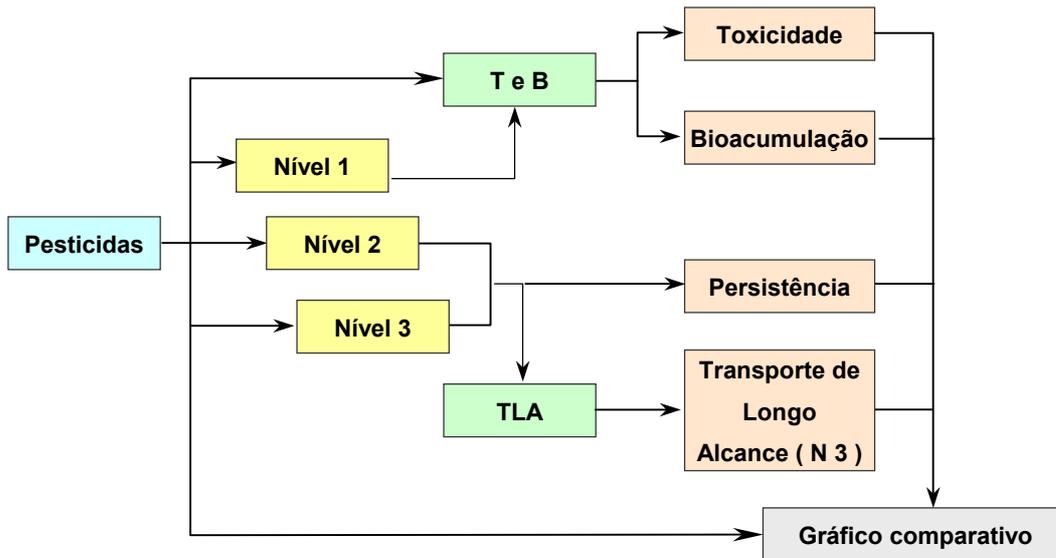


6.4.Avaliação do Pesticida

O pesticida é avaliado sempre em estado estacionário nos Níveis 1, 2 e 3, seguindo os modelos de fugacidade de Mackay[1].

Generalizando, podemos esquematizar todo o processo de avaliação do pesticida pelo fluxograma abaixo(Figura. 1).

Figura 1 – Estrutura do sistema CAPA



Existem seis planilhas disponibilizadas como resultados do pesticida avaliado, a saber: T e B, Nível 1, Nível 2, Nível 3, TLA e o Gráfico Comparativo. Nesta última, concentram-se os índices dos fatores, já comparados e reunidos num gráfico, sendo os dados obtidos com o apoio das planilhas anteriores.

Os quatro últimos blocos apresentados no diagrama [Toxicidade, Bioacumulação, Persistência e Transporte de Longo Alcance (N3)], estão implícitos nas planilhas anteriores. A presença deles no diagrama, dá-se apenas para elucidar as informações necessárias para o Gráfico Comparativo.

6.5.Fugacidade no CAPA

A fugacidade é um critério de equilíbrio e foi inicialmente desenvolvida por G.N. Lewis em 1901, devido a impossibilidade de se obter um valor absoluto para o potencial químico. É relacionada linearmente (ou quase linearmente) com a concentração, tem unidade de pressão e é representada por f . Em baixas pressões e sob condições ideais, a fugacidade pode ser igualada com pressão parcial.

É possível expressar a concentração de um soluto num determinado meio em função de sua fugacidade através da seguinte equação:

$$C = Zf \quad [6.1]$$

Sendo $C = \text{mol} \times \text{m}^{-3}$ e $f = \text{Pa}$, tem-se Z em $\text{mol} \times \text{m}^{-3} \times \text{Pa}^{-1}$ denominada como capacidade de fugacidade(ou valor Z) do soluto em contato com o meio. Existem métodos que permitem estimar valores Z para diferentes meios, que serão apresentados mais adiante.

Na presença de outras substâncias, como sais ou polímeros pouco voláteis, utiliza-se a atividade (razão entre a fugacidade e uma fugacidade de referência) como critério mais adequado. Um importante fator na determinação da atividade é a força iônica, que atua em espécies dissociadas (iônicas) e não-dissociadas (neutras) em solução aquosa.

6.6.Nível 1

6.6.1.O Equilíbrio entre os Meios

O Nível 1 caracteriza-se pela distribuição em equilíbrio de uma substância química, em contato com meios distintos. Envolve duas importantes etapas:

- analisar o comportamento desta substância química sob condições de laboratório, em contato com as fases puras, a temperaturas bem definidas e controladas;
- A posterior transferência dos dados para condições ambientais mais complexas e menos definidas, onde a composição das fases variam.

Duas aproximações que podem ser usadas para desenvolver equações, relacionam concentrações em cada meio: a primeira é a lei de Distribuição de Nernst, que considera constante a razão entre as concentrações de dois meios distintos 1 e 2 e indicada por $K_{12} = C_1/C_2$ (em situação isotérmica). Esta constante é obtida experimentalmente e todos os meios são tratados aos pares. A segunda envolve uma quantidade intermediária (critério de equilíbrio), na qual pode ser relacionada separadamente para cada meio. Potencial químico, fugacidade e atividade são critérios úteis, mas em geral a fugacidade é a utilizada, devido a simplicidade das equações.

Embora o potencial químico e a atividade sejam úteis, a fugacidade destaca-se como o mais adequado critério de equilíbrio, devido à simplicidade que confere às equações relacionadas com a concentração.

6.6.2.Os Ambientes Considerados

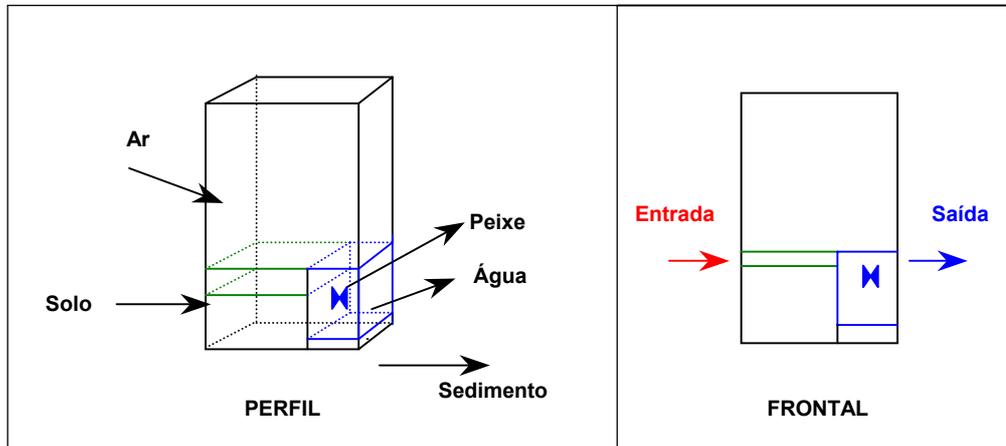
O CAPA considera para o Nível 1 um sistema composto por ar, água, solo, sedimento, sedimento suspenso e peixe, com uma massa total de 100 000 kg de pesticida. Os dados de cada um dos elementos do sistema são armazenados nas macros do Excel e estão dispostos na Tabela 5 .

Tabela 5 – Elementos considerados no modelamento CAPA

Elemento	Densidade (kg x m⁻³)	Volume (m³)
Ar	1,854	1,00 x 10 ¹⁴
Água	1000	2,00 x 10 ¹¹
Solo	2400	9,00 x 10 ⁹
Sedimento	2400	1,00 x 10 ⁸
Sed.Suspenso	1500	1,00 x 10 ⁶
Peixe	1000	2,00 x 10 ⁵

A Figura 2 representa a estrutura dos ambientes de forma compactada sob dois aspectos : perfil e frontal

Figura 2 – Estrutura dos meios considerados no Nível 1



6.6.3.Capacidade de Fugacidade no Ar

Na fase vapor a fugacidade de uma substância é definida pela expressão:

$$f = y \phi P_T, \tag{6.2}$$

onde y é a fração molar da substância, ϕ é o coeficiente de fugacidade(sem dimensão) representando o comportamento não ideal das substâncias e P_T a pressão total(atmosférica).

Geralmente sob condições ambientais e à pressões atmosféricas $\phi = 1$, exceto nos casos onde há interação química de substâncias na fase vapor. Com isso, denominando $P = y P_T$ como pressão parcial e usando a equação dos gases ideais tem-se:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{f}{RT} = Z_A f \tag{6.3}$$

$$\boxed{Z_A = \frac{1}{RT}} \tag{6.4}$$

onde Z_A é a capacidade de fugacidade de uma substância no ar.

Como a temperatura considerada normalmente é de $25^0 C$ e a constante universal dos gases $R = 8,314 \text{ m}^3\text{Pa} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$, tem-se $Z_A \approx 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{m}^{-3} \times \text{Pa}^{-1}$.

6.6.4. Capacidade de Fugacidade na Água

Estando uma substância (S) em contato com um meio aquoso (W) e considerando o volume do meio aquoso (V_W) bem maior que o volume da substância (V_S), tem-se:

$$C_W = \frac{n_S}{V_W + V_S} \approx \frac{n_S}{V_W} \quad [6.5]$$

$$V_W = n_W \cdot v_{(W)} \quad [6.6]$$

$$x_W = \frac{n_S}{n_S + n_W} = \frac{n_S}{n_W} \quad [6.7]$$

onde x_W é a fração molar da substância na água, n_i é a quantidade em moles (S ou W) e $v_{(W)}$ é o volume molar do meio aquoso.

A fugacidade da substância em meio aquoso é expressa por:

$$f_W = x_W \gamma_S f_P \quad [6.8]$$

onde f_P é a pressão de vapor da substância líquida pura e γ_S é o coeficiente de atividade da substância na fase líquida baseada na Lei de Raoult.

Assim são obtidas as seguintes equações:

$$C_W = \frac{x_W n_W}{n_W v_W} = \frac{x_W}{v_W} \quad [6.9]$$

$$f_W = C_W v_W \gamma_S f_P \quad [6.10]$$

$$C_W = \left(\frac{1}{v_W \gamma_S f_P} \right) f_W \quad [6.11]$$

$$Z_W = \frac{1}{v_W \gamma_S f_P} \quad [6.12]$$

sendo Z_W a capacidade de fugacidade da substância na água.

De um modo geral para substâncias ionizáveis, γ_S aumenta até a diluição “infinita”, com os valores de x_W tendendo a zero. Além disso, no caso de excesso de substância líquida pura, quando $x_W = 1$, γ_S também é unitário, o que faz com que $f_W = f_P$ e conseqüentemente $x_W \gamma_S = 1$.

Assim é possível estimar Z_W em função também da solubilidade aquosa da substância S_W e da pressão de vapor da seguinte forma:

$$S_W = \frac{x_W}{v_W} = \frac{1}{\gamma_S v_W} \quad [6.13]$$

$$\boxed{Z_W = \frac{S_W}{f_P} = \frac{1}{H}} \quad [6.14]$$

onde H é a constante da Lei de Henry.

Embora H por definição seja igual a razão entre a pressão parcial e a concentração da substância, supõe-se que os valores de pressão e concentração são baixos o suficiente para que se tenha H em função da solubilidade e da pressão de vapor da substância.

6.6.5. Capacidade de Fugacidade no Solo e Sedimento

A capacidade de fugacidade da substância no sedimento ou no solo (Z_S) é estimada baseada na Lei de Distribuição de Nernst e é desenvolvida em função do coeficiente de partição entre o solo e a água (K_{SW}). Assim Z_S é descrito inicialmente da seguinte forma:

$$K_{SW} = \frac{C_S}{C_W} = \frac{Z_S f}{Z_W f} = \frac{Z_S}{Z_W} \quad [6.15]$$

$$Z_s = K_{SW} Z_w \quad [6.16]$$

Através de estudos realizados por Karickhoff [24] que destacou o carbono orgânico como principal responsável pela capacidade de sorção das substâncias químicas feita pelos sedimentos, foi possível estabelecer uma relação importante:

$$K_{OC} = 0,41K_{OW} \quad [6.17]$$

onde K_{OC} e K_{OW} são os coeficientes de partição entre o carbono orgânico e a água e entre o octanol e a água, respectivamente.

Como Karickhoff[24] utilizou para suas análises concentrações com unidades distintas, houve necessidade de ajustar a razão entre as concentrações do solo e da água a fim de se obter K_{SW} (adimensional), conforme consta abaixo:

$$K_P = \frac{C_s}{C_w} = \frac{\text{mg/kg}}{\text{mg/m}^3} = \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad [6.18]$$

$$K_{SW} = \frac{\rho_s}{1000} K_P \quad [6.19]$$

onde $\rho_s = \text{kg} \times \text{L}^{-1}$ é a massa específica do solo.

Devido ao comportamento linear identificado no confronto entre valores de K_P e o teor (γ) de carbono orgânico é utilizada a equação matemática abaixo:

$$K_P = \gamma K_{OC} \quad [6.20]$$

Reunindo todas as equações que relacionam os coeficientes foi possível reescrever o valor de Z_s :

$$Z_s = K_{SW} Z_w = \rho_s K_P Z_w = \rho_s \gamma K_{OC} Z_w = \rho_s \gamma 0,41 K_{OW} Z_w \quad [6.21]$$

$$Z_s = \frac{41}{10^5} \rho_s \gamma K_{OW} Z_w \quad [6.22]$$

6.6.6. Capacidade de Fugacidade no Peixe

A capacidade de fugacidade da substância no peixe é estimada baseada nos estudos de Mackay [1], que destacou a gordura ou lipídeo no peixe como meio principal de sorção. Assim basta conhecer a quantidade de lipídeo acumulado no peixe, para obter um valor aproximado do fator de bioconcentração peixe-água.

Após várias análises de fatores de bioconcentração, Mackay[1] apresentou a seguinte relação linear:

$$K_{FW} = 0,048K_{OW} \quad [6.23]$$

onde K_{FW} ($L \times kg^{-1}$) é o coeficiente de partição do pesticida entre o peixe e a água e K_{OW} é o coeficiente de partição entre o octanol e a água.

O motivo do uso do octanol destaca-se por simular adequadamente o lipídeo contido na biota. Além disso, devido a mesma proporção entre carbono e oxigênio, o octanol representa satisfatoriamente o material orgânico em solos e sedimentos.

Assim utilizando a equação [7.23] o valor Z relativo ao peixe (Z_F) é dado conforme segue:

$$Z_F = \frac{\rho_F K_{FW} Z_W}{1000} = \frac{48}{10^6} \rho_F K_{OW} Z_W \quad [6.24]$$

6.6.7.A Fugacidade Estimada

A fugacidade de uma substância para o Nível 1 é estimada por meio de um balanceamento de massa baseado na Lei de Conservação de Massa de Lavoisier. Além disso, assumindo-se a condição de equilíbrio do Nível 1, a fugacidade é mantida constante em todos os meios.

Assim, considerando M_T , massa total da substância e m_i , V_i , Z_i , respectivamente como massa, volume e capacidade de fugacidade da substância no meio i , tem-se:

$$M_T = \sum_{i=1}^n m_i = \sum_{i=1}^n V_i C_i = \sum_{i=1}^n V_i Z_i f = f \sum_{i=1}^n V_i Z_i \quad [7.24]$$

$$f = \frac{M_T}{\sum_{i=1}^n V_i Z_i} \quad [6.25]$$

onde f é a fugacidade da substância em qualquer meio para o Nível 1.

6.6.8. Coeficientes de Partição Calculados

Com o conhecimento do valor $\text{Log}(K_{OW})$ de cada pesticida escolhido, é possível calcular diversos coeficientes de partição entre os meios do sistema. Para o sistema em equilíbrio, são estimados os coeficientes de partição: ar-água (K_{AW}) e octanol-ar (K_{OA}).

Baseado na Lei de Distribuição de Nernst, que considera a razão entre as concentrações de dois meios distintos constante, os coeficientes de partição são estimados da seguinte forma:

$$K_{AW} = \frac{C_A}{C_W} = \frac{Z_A f}{Z_W f} = \frac{Z_A}{Z_W} = \frac{\frac{1}{RT}}{\frac{1}{H}} = \frac{H}{RT} \quad [6.26]$$

$$K_{OA} = \frac{C_O}{C_A} = \frac{Z_O}{Z_A} = \frac{K_{OW}}{K_{AW}} \quad [6.27]$$

6.6.9. Solubilidades Estimadas

Com o objetivo de entender melhor o comportamento da substância química no ambiente, são estimadas solubilidades com respeito ao ar, água e octanol.

Em condições diluídas, a solubilidade (S_w) de uma substância pode ser descrita como:

$$S_w = \frac{x_w}{v_{sol.}} \quad [6.28]$$

onde x_w é a fração molar do soluto na água e $v_{sol.}$ é o volume molar da solução (aproximadamente o volume molar do solvente).

Na presença de substância líquida pura é possível igualar as fugacidades f_w e f_p da equação [6.8] e estabelecer uma relação inversa da fração molar da substância na água (x_w) com o coeficiente de atividade da substância na fase líquida (γ_l):

$$f_w = f_p = x_w \gamma_l f_p \quad [6.29]$$

$$x_w = \frac{1}{\gamma_l} \quad [6.30]$$

Substituindo a equação [6.30] em [6.28], a solubilidade em meio aquoso S_w pode ser reescrita como:

$$S_w = \frac{x_w}{v_{Sol.}} = \frac{1}{\gamma_l v_{Sol.}} = \frac{1}{\gamma_S v_{Sol.}} \quad [6.31]$$

Analogamente, estima-se a solubilidade de uma substância em meio sólido (S_s) também através da equação de fugacidade [6.8], considerando x_s como fração molar da substância no solo, γ_s o coeficiente de atividade da substância no solo e f_p a fugacidade na fase líquida pura:

$$f_s = x_s \gamma_s f_p \quad [6.32]$$

$$x_S = \frac{f_S}{\gamma_S f_P} = \frac{f_S / f_P}{\gamma_S} = \frac{F}{\gamma_S} \quad [6.33]$$

onde F é a razão entre as fugacidades f_S e f_P .

Substituindo a equação [6.33] em [6.28], tem-se:

$$S_S = \frac{x_S}{v_{Sol.}} = \frac{F/\gamma_S}{v_{Sol.}} = \frac{F}{\gamma_S v_{Sol.}} \quad [6.34]$$

Para a fase gasosa a solubilidade (S_A) da substância é calculada através da equação dos gases ideais:

$$S_A = \frac{n}{V} = \frac{P^S}{RT} \quad [6.35]$$

onde P^S é a pressão de vapor da substância química no ar.

6.6.10. Coeficientes de Partição e Solubilidades

Outro método de estimar os coeficientes de partição entre dois meios distintos é o que relaciona as solubilidades da substância e expressa as preferências relativas dos diferentes ambientes em um sistema em equilíbrio.

O primeiro ambiente analisado é o ar, onde a fugacidade é expressa pela pressão parcial da substância $f_{ar} = y_{ar} P_T$, sendo P_T a pressão total, $y_{ar} = C_{ar} v_{ar}$ a fração molar no ar, C_{ar} a concentração no ar e v_{ar} o volume molar no ar. Assim, juntamente com a equação dos gases ideais obtém-se:

$$y_{ar} = C_{ar} \frac{RT}{P_T} \quad [6.36]$$

$$C_{ar} = \frac{y_{ar} P_T}{RT} \quad [6.37]$$

Para a substância em contato com a água, a fugacidade é representada por $f_W = x_W \gamma_W f_P$, sendo γ_W o coeficiente de atividade na água, f_P a pressão

de vapor na fase líquida pura, $x_w = C_w v_w$ a fração molar na água, C_w a concentração na água e v_w o volume molar na água.

Finalmente, para o octanol a fugacidade é expressa de forma análoga por $f_o = x_o \gamma_o f_p$ e a fração molar por $x_o = C_o v_o$.

Considerando a característica de equilíbrio, as fugacidades podem ser igualadas, resultando em expressões que relacionem os meios, conforme segue:

1) Água e Ar

$$x_w \gamma_w f_p = y_{ar} P_T \quad [6.38]$$

$$\boxed{\frac{y_{ar}}{x_w} = \frac{\gamma_w f_p}{P_T}} \quad [6.39]$$

2) Água e Octanol

$$x_w \gamma_w f_p = x_o \gamma_o f_p \quad [6.40]$$

$$\boxed{\frac{x_o}{x_w} = \frac{\gamma_w}{\gamma_o}} \quad [6.41]$$

Desta forma, K_{AW} , K_{OW} e K_{OA} são estimados conforme consta abaixo:

$$K_{AW} = \frac{C_A}{C_w} = \frac{y_{ar} P_T}{\frac{x_w}{v_w}} = \frac{y_{ar} P_T v_w}{x_w RT} = \left(\frac{\gamma_w f_p}{P_T} \right) \left(\frac{P_T v_w}{RT} \right) = \frac{\gamma_w v_w f_p}{RT} = \frac{S_A}{S_w} \quad [6.42]$$

Desde que $f_p = P^s$, onde P^s é a pressão de saturação da substância química no ar.

$$K_{OW} = \frac{C_O}{C_W} = \frac{\frac{x_O}{v_O}}{\frac{x_W}{v_W}} = \left(\frac{x_O}{x_W} \right) \left(\frac{v_W}{v_O} \right) = \left(\frac{\gamma_W}{\gamma_O} \right) \left(\frac{v_W}{v_O} \right) = \frac{S_O}{S_W} \quad [6.43]$$

$$K_{OA} = \frac{C_O}{C_A} = \frac{\frac{x_O}{v_O}}{\frac{P^s}{RT}} = (x_O) \left(\frac{RT}{v_O P^s} \right) = \left(\frac{1}{\gamma_O} \right) \frac{RT}{v_O P^s} = \left(\frac{1}{\gamma_O v_O} \right) \left(\frac{RT}{P^s} \right) = \frac{S_O}{S_A} \quad [6.44]$$

Desde que $f_p = f_o = x_o \gamma_o f_p$, devido a consideração da substância estar na fase líquida pura.

6.6.11.Fator de Bioconcentração no Peixe(FBC)

O fator de bioconcentração (FBC) de uma substância no Nível 1 refere-se a absorção da água por respiração, quando o peixe não se alimenta e geralmente é feita sob condições de laboratório.

O FBC é expresso como a razão entre a concentração da substância no peixe (C_F) e a concentração da substância na água (C_W):

$$(FBC) = K_{FW} = \frac{C_F}{C_W} = \frac{Z_F f}{Z_W f} = \frac{Z_F}{Z_W} \quad [6.45]$$

6.6.12. Resumo de Cálculos do Nível 1

As tabelas 6 e 7 resumem todos os cálculos do Nível 1 nos diversos meios.

Tabela 6 – Fórmulas dos cálculos do Nível 1

Meio	Capacidade de fugacidade	Fugacidade
Ar	$Z_1 = 1 / RT$	$f = \frac{M_T}{\sum_{i=1}^n V_i Z_i}$
Água	$Z_2 = 1 / H = S / P$	
Solo	$Z_3 = (\gamma_{OC,3} K_{OC} Z_2 \rho_3) / 10^3$	
Sedimento	$Z_4 = (\gamma_{OC,4} K_{OC} Z_2 \rho_4) / 10^3$	
Sedimento suspenso	$Z_5 = (\gamma_{OC,5} K_{OC} Z_2 \rho_5) / 10^3$	
Biota	$Z_6 = (K_{62} Z_2 \rho_6) / 10^3$	

Quanto as concentrações, massas, massa total e percentuais de massa as equações abaixo valem para os mesmos meios (1 a 6) ...

Tabela 7 - Relações de concentração e massa do Nível 1

Meio	$C \text{ (mol } \times \text{ m}^{-3} \text{)}$	$C \text{ (mg } \times \text{ L}^{-1} \text{)}$	$C \text{ (} \mu\text{g } \times \text{ g}^{-1} \text{)}$
	$C_i = f Z_i$	$C_i \times \text{Massa molar}$	$C_i \times \text{Massa molar} \times 10^3 / \rho_i$
i (1 a 6)	Massa	Massa total	% Massa
	$C_i \times V_i \times \text{Massa molar} \times 10^{-3}$	$m_T = \sum_{i=1}^6 m_i$	$10^2 \times m_i / m_T$

6.6.13. Nível 1 do CAPA

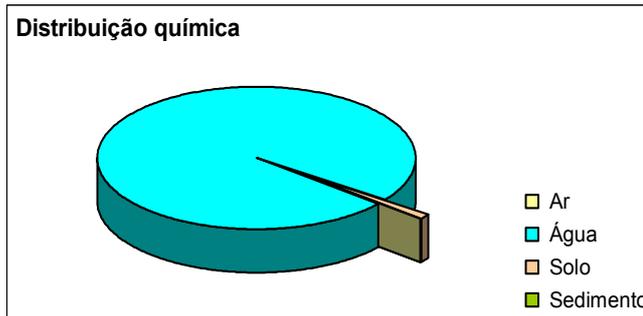
A Figura 3 representa a planilha Nível 1 do CAPA (com relação ao Aldicarb), contendo as capacidades de fugacidades, concentrações, massas dos pesticidas, juntamente com um gráfico representando a distribuição da substância química nos diversos meios do sistema. Além disso, destaca-se o FBC do peixe analisado de acordo com um limite de 5000 estabelecido e desenvolvido por Gobas [6], conforme segue:

- 1) $(FBC) < 4000$: A substância não acumula de forma significativa;
- 2) $4000 < (FBC) < 6000$: A substância é moderadamente bioacumulativa ;
- 3) $6000 < (FBC) < 30\ 000$: A substância deve bioacumular;
- 4) $(FBC) > 30000$: A substância possui um alto potencial de bioacumulação.

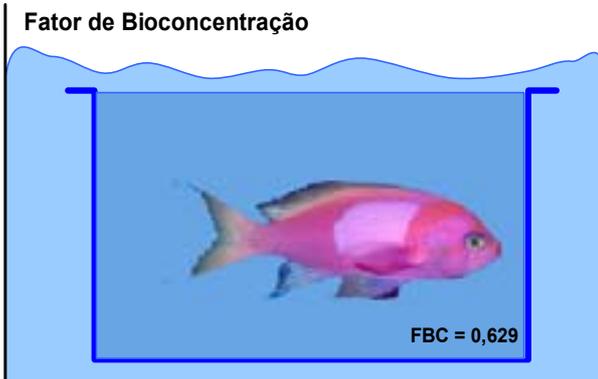
CAPA - Resultados do Nível 1
Aldicarb

- A distribuição química representa a partição de equilíbrio da substância.
- A partição preferencial de muitos compostos persistentes é aquela que privilegia os solos.
- O transporte a longa distância requer a partição de ao menos 1% para um dos meios de alta mobilidade (ar ou água)

Distribuição química



Fator de Bioconcentração



- O Fator de Bioconcentração calculado é abaixo do que é geralmente aceito como limiar (5 000) entre o das substâncias bioacumulativas e não bioacumulativas.
- A substância em aprêço não é esperada ser significativamente bioacumulativa.

Memória de cálculo

Meio	Distribuição da substância no equilíbrio					
	Z $\text{mol} \times \text{m}^{-3} \times \text{Pa}^{-1}$	Concentração			Quantidade	
		$\text{mol} \times \text{m}^{-3}$	$\text{mg} \times \text{L}^{-1}$	$\mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$	kg	%
Ar	4,03E-04	1,33E-13	2,53E-11	2,13E-08	3	0,003
Água	7,88E+03	2,60E-06	4,94E-04	4,94E-04	98870	98,870
Solo	1,95E+03	6,44E-07	1,22E-04	5,10E-05	1102	1,102
Sedimento	3,91E+03	1,29E-06	2,45E-04	1,02E-04	24	0,024
Sedto. suspenso	1,22E+04	4,02E-06	7,65E-04	5,10E-04	1	0,001
Biota (Peixe)	4,96E+03	1,64E-06	3,11E-04	3,11E-04	0	0,000
Total					100000	100,000

Dados físico-químicos e coeficientes de partição						
Constantes			Coeficientes de partição		Solubilidades	
Massa molar	190,25	$\text{g} \times \text{mol}^{-1}$	$\log K_{OW}$	1,10	Ar	$3,07\text{E-}04$
Pressão de vapor	0,004	Pa	$\log K_{AW}$	-7,29	Água	$6,00\text{E+}03$
Solubilidade aquosa	6000	$\text{g} \times \text{m}^{-3}$	$\log K_{OA}$	8,39	Octanol	$7,55\text{E+}04$
Ponto de fusão	99	$^{\circ}\text{C}$				

6.7.Nível 2

6.7.1.Os Mecanismos de Transporte

No Nível 2 são analisadas as remoções do pesticida do ambiente em equilíbrio através de conceitos cinéticos e de fenômenos de transporte. Dois mecanismos de remoção são considerados: advecção e reação.

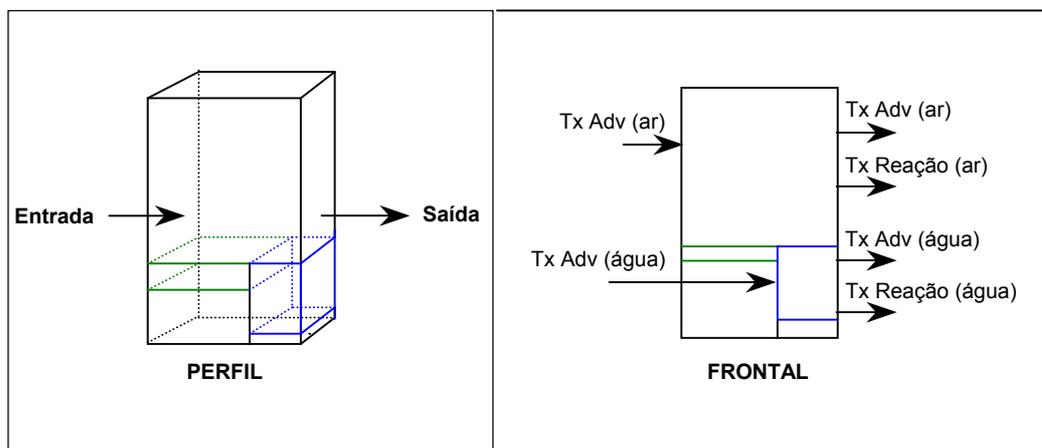
A quantificação desses mecanismos é feita em função de taxas e fluxos constantes. Através do conceito de fugacidade, obtém-se parâmetros de transporte convenientes para o cálculo dos fluxos de transporte. Além disso, é estimado o tempo de residência (permanência) do pesticida num determinado meio.

7.7.2.Os Ambientes Considerados

A composição do Nível 2 é similar à do Nível 1, diferenciando apenas pela desconsideração do sedimento suspenso e da biota e possui uma emissão total de 1 000 mol/h.

As diferentes taxas podem ser observadas de acordo com o diagrama abaixo na ilustração 2:

Ilustração 2 – Diagrama das taxas de advecção e reação ocorrentes nos diversos meios considerados no Nível 2.



6.7.3. Advecção

A advecção caracteriza-se pelo movimento da substância química em um meio, seja pela correnteza (rios, mares) ou pelos ventos.

A taxa advectiva do pesticida é representada por $[Tx_{A(ar)}] = \text{mol} \times \text{h}^{-1}$, podendo ser determinada pelo produto da vazão do meio advectivo $[G] = \text{m}^3 \times \text{h}^{-1}$ com a concentração da substância no meio i : $[C_i] = \text{mol} \times \text{m}^{-3}$:

$$Tx_{A(i)} = GC_i \quad [6.46]$$

Como a concentração pode ser expressa em função da fugacidade, a taxa de advecção pode ser reescrita por:

$$Tx_{A(i)} = G(Z_i f) = (GZ) f = D_{A(i)} f \quad [6.47]$$

onde $D_{A(i)} = GZ$ é denominado parâmetro de transporte de advecção da substância química no meio i .

6.7.4. Parâmetro D ou Valor D

Este parâmetro é utilizado para entender mais precisamente os cálculos de um modelo. Assim, calcula-se um parâmetro de transporte D para advecção, difusão e reação, com unidades $\text{mol} \times \text{h}^{-1} \times \text{Pa}^{-1}$.

Dos diversos fluxos advectivos que transportam substâncias de fora para dentro do ambiente e vice-versa, podem ser listados:

- 1) Fluxos de entrada e saída de ar;
- 2) Fluxos de entrada e saída de água;
- 3) Fluxos de entrada e saída de aerossóis no ar;
- 4) Fluxos de entrada e saída de partículas e biotas na água;
- 5) Transporte do ar da troposfera para a estratosfera;
- 6) Soterramento do sedimento;
- 7) Fluxos de água da superfície do solo para lençóis freáticos.

Taxas de remoção por advecção podem ser calculadas de forma simples nos quatro primeiros casos, em função da fugacidade. O caso 5 ocorre geralmente quando a substância é muito estável e não tende a ser removida da atmosfera por reação ou deposição.

Para os fluxos de soterramento do sedimento são consideradas taxas de $1 \text{ mm} \times \text{ano}^{-1}$, sendo o material soterrado composto de 25% de sólidos e 75% de água.

6.7.5.Reação

Considera-se reação como o processo pelo qual uma substância química sofre alterações em sua estrutura química.

Todas as taxas de reações são estimadas baseadas em cinética de primeira ordem, de acordo com a equação básica:

$$Tx_{Ri} = kV_i C_i [\text{mol/h}] \quad [6.48]$$

onde $V_i(\text{m}^3)$ é o volume da substância no meio i , $C_i(\text{mol}/\text{m}^3)$ é a concentração da substância no meio i e $k(\text{h}^{-1})$ é a constante cinética de primeira ordem.

De forma análoga a advecção, a taxa de reação pode ser reescrita em função da fugacidade e do valor Z :

$$Tx_{Ri} = kV_i(Z_i f) = (kV_i Z_i) f = D_{Ri} f \quad [6.49]$$

onde $D_{Ri} = V_i Z_i k$ é o parâmetro de transporte de reação da substância química no meio i .

6.7.6. Meia-Vida e Constante Cinética de Reação

A relação entre a meia-vida ($\tau_{1/2}$) da substância e a constante cinética da reação de primeira ordem (k) é estimada após algumas manipulações matemáticas na equação usual de decaimento :

$$\frac{dC}{dt} = -Ck \quad [6.50]$$

$$\frac{dC}{C} = -kdt \quad [6.51]$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = - \int_0^t kdt \quad [6.52]$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \Leftrightarrow C = C_0 e^{-kt} \quad [6.53]$$

Substituindo $C = 0,5C_0$ na equação [7.54] , tem-se:

$$\ln(0,5) = -k\tau_{1/2} \quad [6.54]$$

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad [6.55]$$

6.7.7. Valores D no Modelo CAPA

Todos os parâmetros de transportes das substâncias no Nível 2 são calculados baseados nas informações contidas na base de dados do modelo CAPA, juntamente com os valores Z obtidos no Nível 1. A tabela [8] contém um resumo dos principais dados necessários.

Tabela 8 – Principais parâmetros afetos ao Nível 2

i	Meio	Volume (m ³)	Meia vida (h)	Constante cinética (h ⁻¹)
1	Ar	V ₁ = 10 ¹⁴	τ ₁ = 5	
2	Água	2 x 10 ¹¹	550	k _i = 0,693 / τ _i
3	Solo	9 x 10 ⁹	1700	
4	Sedimento	10 ⁸	1700	
		G (vazão) (m ³ x h ⁻¹)	D (adveccão) (mol x h ⁻¹ x Pa ⁻¹)	D (reação)
1		G _{A1} = V ₁ / 10 ²	D _{A1} = G _{A1} Z ₁	
2		V ₂ / 10 ³	G _{A2} Z ₂	D _{Ri} = V _i Z _i k _i
3		0	0	
4		V ₄ / 5 x 10 ³	G _{A4} Z ₄	

6.7.8.A Fugacidade Estimada

A fugacidade de uma substância para o Nível 2 é estimada com um simples balanceamento de massa, conforme é descrito nas equações [6.57]. Além disso, devido as condições estacionárias do sistema, as taxas totais de entrada e saída são igualadas.

$$Tx_{T(\text{entrada})} = E = Tx_{\text{Adv}(\text{ar})} + Tx_{\text{Adv}(\text{água})} \quad [6.56]$$

$$Tx_{T(\text{Saída})} = S = Tx_{\text{Adv}(\text{ar})} + Tx_{\text{R}(\text{ar})} + Tx_{\text{Adv}(\text{água})} + Tx_{\text{R}(\text{água})} + Tx_{\text{R}(\text{sed.})} \quad [6.57]$$

$$E = S = \sum Tx_{\text{Adv}(i)} + \sum Tx_{\text{R}(i)} \quad [6.58]$$

$$E = \sum G_i Z_i f + \sum V_i Z_i k_i f = \sum D_{A(i)} f + \sum D_{R(i)} f \quad [6.59]$$

$$f = \frac{E}{\sum D_{A(i)} + \sum D_{R(i)}} = \frac{E}{D_T} \quad [6.60]$$

onde f é a fugacidade da substância química para o Nível 2.

6.7.9. Persistência ou Tempo de Residência

Num sistema em estado estacionário, se uma substância química é introduzida a uma taxa de E (mol x h⁻¹) e a quantidade da substância no sistema é M (moles), o tempo τ que cada mol fica no sistema é calculado por:

$$\tau = \frac{M}{E} [h] \quad [6.61]$$

onde τ também é conhecida como persistência, tempo de vida ou tempo de retenção.

Na ocorrência da advecção ou reação τ pode ser estimado substituindo $M = \sum V_i Z_i f$ e $f = \frac{E}{\sum D_i}$ na equação [6.61], conforme consta abaixo:

$$\tau = \frac{\sum V_i Z_i f}{\sum D_i f} = \frac{\sum V_i Z_i}{\sum D_i} \quad [6.62]$$

Quando ocorre simultaneamente advecção e reação, a persistência total τ_T pode ser estimada após algumas manipulações matemáticas na equação [6.59], juntamente com a equação [6.61]:

$$E = \frac{M}{\tau_T} = \sum D_{A(i)} f + \sum D_{R(i)} f \quad [6.63]$$

$$\frac{\sum V_i Z_i f}{\tau_T} = \sum D_{A(i)} f + \sum D_{R(i)} f \quad [6.64]$$

$$\frac{1}{\tau_T} = \frac{\sum D_{A(i)}}{\sum V_i Z_i} + \frac{\sum D_{R(i)}}{\sum V_i Z_i} \quad [6.65]$$

$$\frac{1}{\tau_T} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_R} \quad [6.66]$$

onde τ_A e τ_R são respectivamente as persistências advectivas e reativas.

Destaca-se neste contexto, a influência da advecção, que remove a substância, alterando a quantidade de massa da mesma, impactando por fim na taxa de reação.

O CAPA estima os fluxos de advecção de uma substância química no ar, água e sedimento considerando as seguintes persistências advectivas:

Tabela 9 – Persistências advectivas dos meios

Meio	T_i (h)
Ar	100
Água	1000
Sedimento	5000

Assim, o fluxo da substância química em um determinado meio (G_{Ai}) é estimado da seguinte forma:

$$G_{Ai} = \frac{V_i}{T_i} \quad [6.67]$$

onde V_i é o volume do meio i e T_i a persistência da substância relativa ao meio durante a advecção.

6.7.10. Resumo de Cálculos do Nível 2

Todas as taxas de perdas por reação e advecção, bem como as respectivas persistências para o Nível 2 são calculadas e estão organizadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Taxas de perdas por reação, advecção e as respectivas persistências para o Nível 2

Emissão mol x h ⁻¹	i	Meio	Fugacidade	C mol x m ⁻³	T _{XA} (*)	T _{XR} (**)
→ 1000	1	Ar				
	2	Água	$f = \frac{E}{D_T}$	$C_i = f Z_i$	$D_{A(i)} f$	$D_{R(i)} f$
	3	Solo				
	4	Sedimento				

Totais : (*) $T_{X_{TA}} = \sum T_{XA}$ (**) $T_{X_{TR}} = \sum T_{XR}$

Emissão mol x h ⁻¹	i	Meio	τ_A	τ_R	τ_T	% Remoção
→ 1000	1	Ar				
	2	Água	$\tau_A = \frac{\sum V_i Z_i}{\sum D_{A_i}}$	$\tau_R = \frac{\sum V_i Z_i}{\sum D_{R_i}}$	$\tau_T = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_R}$	$\frac{(T_{XA(i)} + T_{XR(i)})}{10}$
	3	Solo				
	4	Sedimento				

6.7.11. Nível 2 do CAPA

A Figura [4] representa a planilha Nível 2 do CAPA (com relação ao Aldicarb), contendo os valores D, as taxas de reação e advecção, os índices(%) de remoção e os tempos de residência de reação e advecção. Além disso, destaca-se um gráfico de predominância desenvolvido por Gouin [7], que identifica em que meio a substância tende a permanecer.

Constam também avaliações das substâncias com relação aos tempos de residência reativos (TR) e advectivos (TA), sob condições limites e análises realizadas por Webster [2], conforme segue:

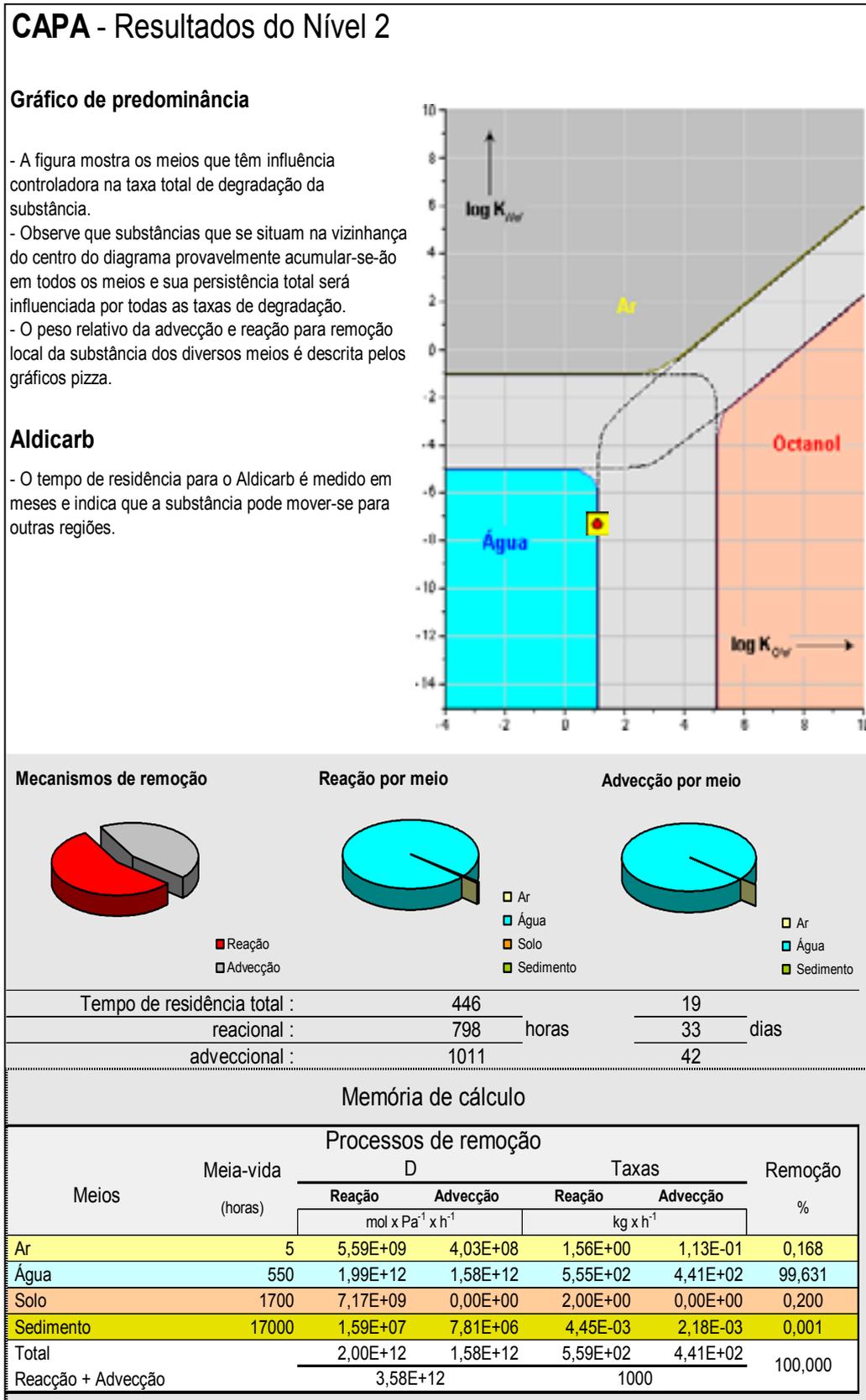
- 1) $(TR) \leq 69$: o tempo de residência é inferior a três dias e indica que a substância provavelmente não é persistente no ambiente.
 - $10(TR) < (TA)$: O tempo de residência advectivo é bem maior que o tempo de residência reativo, o que indica um baixo potencial de movimentação da substância para fora da área local;
 - $10(TA) < (TR)$: O tempo de residência reativo é bem maior que o tempo de residência advectivo, indicando que a substância provavelmente movimenta-se na área local;

- 2) $69 < (TR) < 500$: o tempo de residência para esta substância é de vários dias e indica que a substância pode mover-se para outras regiões.
 - $10 (TR) < (TA)$: O tempo de residência advectivo é bem maior que o tempo de residência reativo, o que indica um baixo potencial de movimentação da substância para outras regiões;
 - $10 (TA) < (TR)$: O tempo de residência reativo é bem maior que o tempo de residência advectivo, indicando que a substância deve ser transportada para outras regiões;

- 3) $500 \leq (TR) < 5000$: o tempo de residência é medido em meses e indica que a substância pode mover-se para outras regiões;
 - $10 (TR) < (TA)$: O tempo de residência advectivo é bem maior que o tempo de residência reativo, o que indica um baixo potencial de transporte da substância para outras regiões;
 - $10 (TA) < (TR)$: O tempo de residência reativo é bem maior que o tempo de residência advectivo, indicando que a substância deve mover-se para outras regiões;

- 4) $5000 \leq (TR) < 50\ 000$: o tempo de residência para esta substância é medida em anos e indica que a substância pode mover-se para outras regiões;
- $10(TR) < (TA)$: O tempo de residência advectivo é bem maior que o tempo de residência reativo, indicando um baixo potencial de transporte da substância para longas distâncias;
 - $10(TA) < (TR)$: O tempo de residência reativo é bem maior que o tempo de residência advectivo, indicando que a substância deve ser transportada para outras regiões;
- 5) $50\ 000 \leq (TR) < 100\ 000$: o tempo de residência para esta substância é superior a 5 anos e indica que a substância pode estar sujeita ao transporte a longas distâncias;
- $10(TR) < (TA)$: O tempo de residência advectivo é bem maior que o tempo de residência reativo, indicando um baixo potencial para transporte a longas distâncias;
 - $10(TA) < (TR)$: O tempo de residência reativo é bem maior que o tempo de residência advectivo, indicando que a substância deve ser transportadas por longas distâncias;
- 6) $(TR) \geq 100\ 000$: o tempo de residência para esta substância é superior a 10 anos e indica que a substância está provavelmente sujeita ao transporte a longas distâncias;
- $10(TR) < (TA)$: Embora o tempo de residência advectivo seja bem maior que o tempo de residência reativo, a substância ainda pode estar sujeita ao transporte a longas distâncias;
 - $10(TA) < (TR)$: O tempo de residência reativo é bem maior que o tempo de residência advectivo, indicando deve ser transportada por longas distâncias;

Figura 4 – Resultados típicos dos cálculos do Nível 2



6.8.Nível 3

6.8.1.Característica do Nível 3

O Nível 3 caracteriza-se por analisar a distribuição do pesticida num ambiente em estado estacionário e não equilibrado, isto é, com fugacidades distintas para cada meio, resultando em um sistema constituído por processos não-difusivos(advectivos) e difusivos(evaporação, absorção e sorção).

Diferentes situações de emissões da substância são consideradas, tais como: emissões somente para o ar, somente para a água, somente para o solo e emissões simultaneamente para os três meios, conforme consta na Tabela 11:

Tabela 11 – Distribuição das emissões das substâncias consideradas.

→	Ar	Água kg x h ⁻¹	Solo
Sit. 1	1000	0	0
2	0	1000	0
3	0	0	1000
4	600	300	100

Como geralmente os parâmetros são calculados em função do mol da substância, as emissões são convertidas para mol/h, da seguinte forma:

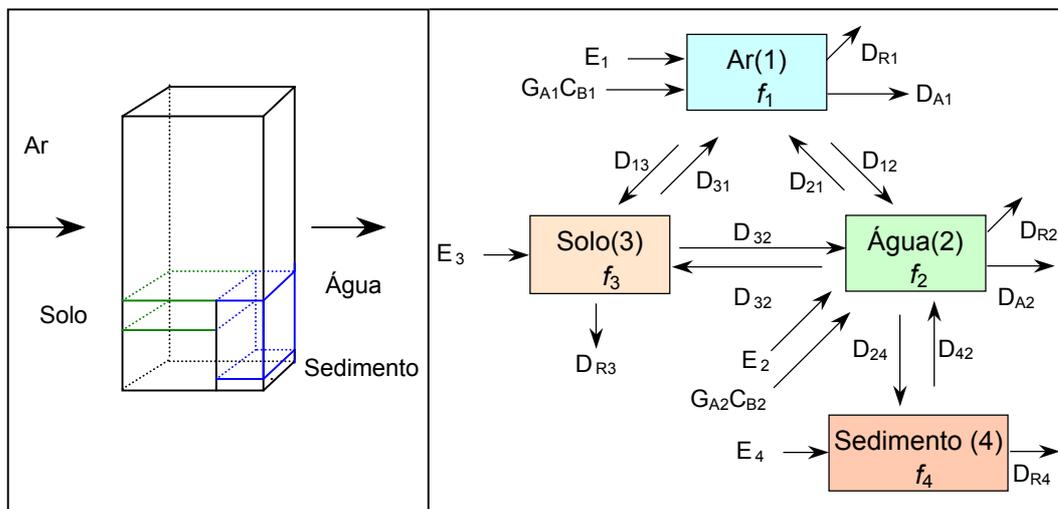
$$tx_{E(\text{mol/h})} = \frac{(tx_{E(\text{kg/h})})1000}{\text{mass.molar}}$$

[6.68]

6.8.2.Os Ambientes Considerados

O ambiente no Nível 3 é composto por ar, água, solo, sedimento, aerosols e material particulado. No diagrama [ilustração.3] é possível observar todo o sistema compactado, juntamente com uma dinâmica contendo todos os processos envolvidos:

Ilustração 3 – Diagrama dos transportes de massa e difusão ocorrentes nos diversos meios considerados no Nível 3.



Os dados relativos a cada meio podem ser organizados e descritos conforme constam na Tabela 12.1 e 12.2.

Tabela 12.1 – Dados chave considerados nos cálculos do Nível 3

Meio	Volume – m ³	Densidade
Ar	1×10^{14}	$FV_{(ar/ar)} D_{(ar)} + F V_{(aers)} D_{(aers)}$
Água	2×10^{11}	$FV_{(w/w)} D_{(w)} + F V_{(MP)} D_{(sed.susp)} + FV_{(P)} D_{(P)}$
Solo	$1,8 \times 10^{10}$	$FV_{(w/s)} D_{(w)} + F V_{(ar/s)} D_{(ar)} + FV_{(MO+MM)} D_{(S)}$
Sedimento	5×10^8	$FV_{(w/sed)} D_{(w)} + F V_{(s/sed)} D_{(sed)}$

Tabela 12.2 – Dados chave considerados nos cálculos do Nível 3

Frações Volumétricas (FV)				
Elementos	Ar	Água	Solo	Sedimento
Ar	1	—	0,2	—
Aerosol	2×10^{-11}	—	—	—
Água	—	1	0,3	0,8
Matéria particulada	—	5×10^{-6}	—	—
Peixe	—	1×10^{-6}	—	—
MO+MM	—	—	0,5	—
Sólido	—	—	—	0,2

No diagrama [ilustração.3] , os valores D_{ij} são relativos aos transportes difusivos, D_{Ai} aos transportes advectivos, os valores D_{Ri} correspondem às reações, G_{Ai} aos fluxos advectivos, C_{Bi} as concentrações e f_i correspondem às fugacidades nos respectivos meios.

As massas específicas *Bulk* (seio) para o ar, água, solo e sedimento são estimadas em função das massas específicas d_i , juntamente com as frações volumétricas ($FV_{i/j}$).

Para fins de cálculos consideram-se nulos alguns dos parâmetros advectivos dispostos no diagrama, a saber:

$$D_{A1} = D_{A2} = D_{A3} = D_{A4} = 0 \quad [6.69]$$

6.8.3. Valores Z do Bulk (ZB)

Como os ambientes são compostos por *aerosols* e matéria particulada, faz-se necessário estimar valores Z do conjunto, conforme consta na Tabela 13:

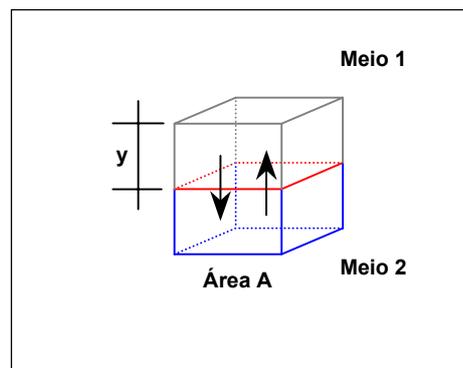
Tabela 13 – Valores de Z (capacidade de fugacidade) para o Nível 3.

Meio	Valores Z do Bulk (ZB)
Ar	$FV_{(ar/ar)} Z_{(ar)} + F V_{(aers)} Z_{(aers)}$
Água	$FV_{(w/w)} Z_{(w)} + F V_{(MP)} Z_{(sed.susp)} + FV_{(P)} Z_{(P)}$
Solo	$FV_{(w/s)} Z_{(w)} + F V_{(ar/s)} Z_{(ar)} + FV_{(MO+MM)} Z_{(S)}$
Sedimento	$FV_{(w/sed)} Z_{(w)} + F V_{(s/sed)} Z_{(sed)}$

6.8.4. Valores D na Difusão

Os valores D para os processos difusivos são estimados com a utilização da 1ª Lei da difusão de Fick, que pode ser interpretada de acordo com a Figura 5:

Figura 5 – Dinâmica dos processos difusivos inter-meios.



$$N = -BA \frac{dC}{dy} \quad [6.70]$$

onde N é o fluxo da substância química($\text{mol} \times \text{h}^{-1}$), B é a difusividade($\text{m}^2 \times \text{h}^{-1}$), A é a área da interface(m^2), y é a distância na direção da difusão(m) e C é a concentração da substância durante o processo.

Desprezando o sinal, considerando $U = B / \Delta y$ como coeficiente de transferência de massa ($\text{m} \times \text{h}^{-1}$) e substituindo C por Zf ($\text{mol} \times \text{m}^3$), o fluxo N pode ser reescrito por:

$$N = AU\Delta C = AU\Delta(Zf) = AUZ\Delta f \quad [6.71]$$

e finalmente o valor D pode ser definido por:

$$D = AUZ \quad [6.72]$$

Todos os coeficientes de transferência de massa utilizados pelo CAPA são organizados e listados na Tabela 14:

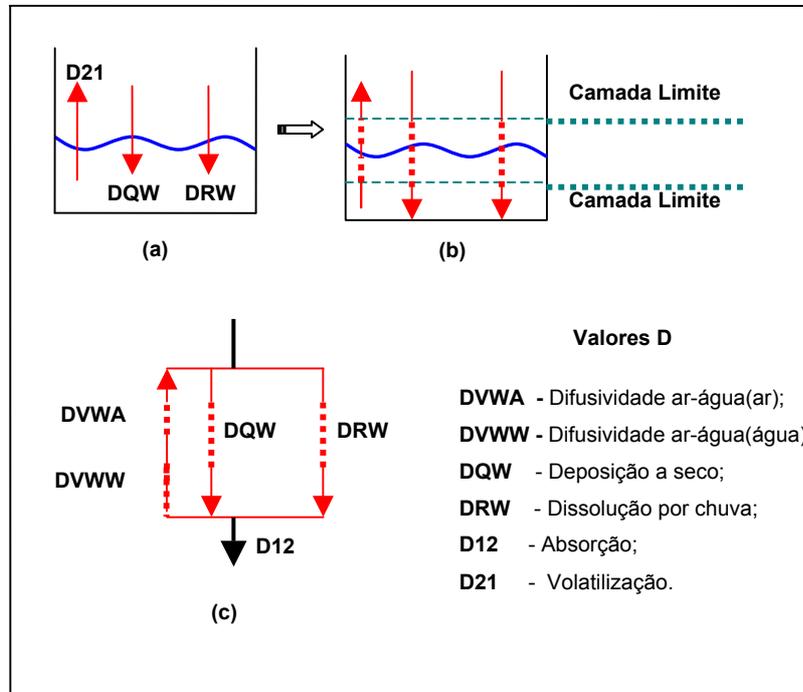
Tabela 14 – Coeficientes de transferência de massa

U (1)	Coef. transf. massa ar-água relativo ao ar	5	
U (2)	Coef. transf. massa ar-água relativo a água	5×10^{-2}	
U (3)	Taxa de chuva(índice pluviométrico)	1×10^{-4}	
U (4)	Velocidade de deposição do aerossol	6×10^{-10}	
U (5)	Coef. transf. massa da difusão no solo - água	2×10^{-2}	
U (6)	Coef. transf. massa da difusão no solo – ar	1×10^{-5}	
U (7)	Coef. transf. massa na camada limite solo – ar	5	
U (8)	Coef. transf. massa na difusão sedimento – água	1×10^{-4}	$\text{m} \times \text{h}^{-1}$
U (9)	Velocidade de deposição do sedimento	5×10^{-7}	
U (10)	Velocidade de ressuspensão do sedimento	2×10^{-7}	
U (11)	Taxa de escoamento solo - água	5×10^{-5}	
U (12)	Taxa de escoamento solo – sólidos	1×10^{-8}	
A (1)	Área relativa ao ar	1×10^{11}	
A (2)	Área relativa a água	1×10^{10}	
A (3)	Área relativa ao solo	9×10^{10}	
A (4)	Área relativa ao sedimento	1×10^{10}	

Os diferentes valores D são estimados analisando as difusividades entre os meios ar-água, ar-solo, solo-água e sedimento-água.

1)Ar-Água

Figura 6 – Dinâmica ar- água



A Figura 6 representa todo o processo de difusividade de uma substância entre os meios ar-água. A dinâmica pode ser descrita da seguinte forma:

- Diagrama (a): são representados os processos de volatilização (D_{21}), deposição a seco (D_{QW}) e dissolução por chuva (D_{RW}) de uma substância química em um ambiente composto por ar e água;

- Diagrama (b): verifica-se a existência de resistências numa região próxima à interface, denominada de camada limite, que levam a um atraso na difusão e são representadas pelos traços nas setas;

- Diagrama(c): destaca-se por representar todo o processo através de um sistema de resistores, além de evidenciar a absorção da substância química como sendo a resultante D_{12} .

Considerando a resistência elétrica relacionada inversamente com a condutividade, é possível considerar uma resistência (R_i) relativa a um meio(i) como:

$$R_i = \frac{1}{D_i} \quad [6.73]$$

Assim, os valores D_{21} e D_{12} são calculados de acordo com a disposição das resistências:

$$\frac{1}{D_{21}} = \frac{1}{D_{VWA}} + \frac{1}{D_{VWW}} \quad [6.74]$$

Série

$$D_{12} = D_{21} + D_{QW} + D_{RW} \quad [6.75]$$

Paralelo

Utilizando a equação [7.73], juntamente com os respectivos dados das áreas (A_i) e dos coeficientes (U_i) listados na tabela14, são estimados D_{VWA} , D_{VWW} , D_{QW} e D_{RW} :

$$D_{VWA} = A_2 U_1 Z_1 \quad [6.76]$$

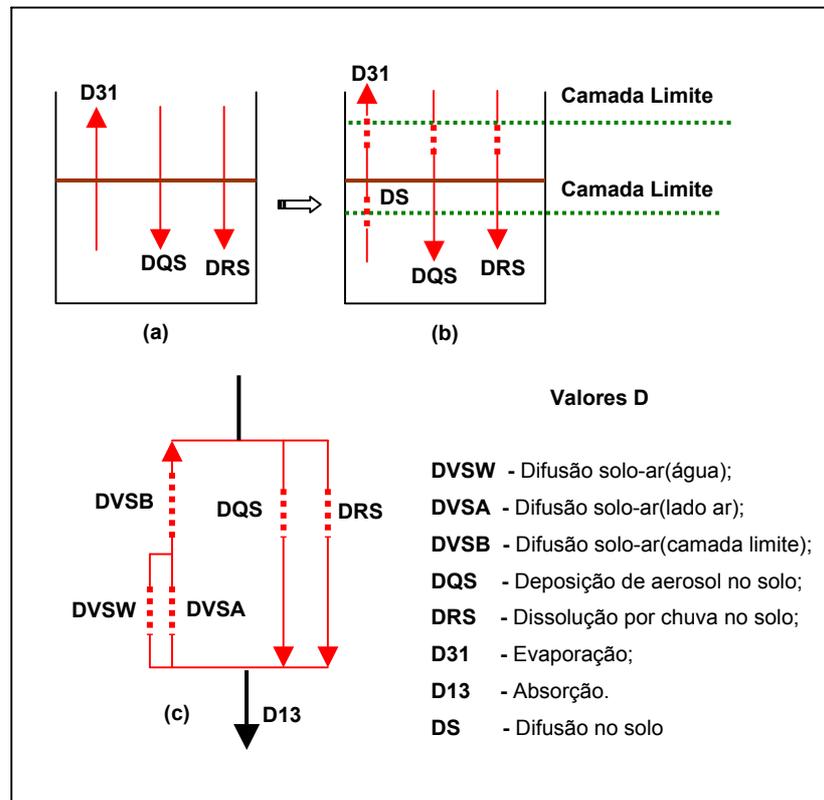
$$D_{VWW} = A_2 U_2 Z_2 \quad [6.77]$$

$$D_{QW} = A_2 U_4 Z_7 \quad [6.78]$$

onde Z_1 , Z_2 e Z_7 são as capacidades de fugacidades respectivamente do ar, água e do aerosol.

2) Ar-Solo

Figura 7 – Dinâmica ar-solo



Analogamente, na Figura 7 está representado todo o processo de difusão de uma substância entre os meios ar-solo. A dinâmica pode ser descrita em três diagramas:

Diagrama (a): são representados os processos de volatilização (D_{31}), dissolução por chuva (D_{RS}) e deposição à seco por *aerosols* (D_{QS}) de uma substância química em um ambiente composto por ar e solo;

Diagrama (b): identifica resistências limitadas por uma camada limite, que são representadas pelos traços nas setas;

Diagrama (c): demonstra todo o processo como um sistema de resistores constituído pelos parâmetros de difusão da substância no solo-ar relativo a água (D_{VSW}), do solo-ar relativo ao ar (D_{VSA}), pela difusão solo-ar na camada limite (D_{VSB}), pela deposição da substância no solo por *aerosols* (D_{QS}),

dissolução no solo através da chuva (D_{RS}), evaporação (D_{31}) e pela absorção (D_{13}).

Associando as resistências do sistema ar-solo e considerando $R_i = 1 / D_i$, os valores D são estimados da seguinte forma:

$$D_S = D_{VSW} + D_{VSA} \tag{6.79}$$

Paralelo

$$\frac{1}{D_{31}} = \frac{1}{D_{VSB}} + \frac{1}{D_S} = \frac{1}{D_{VSB}} + \frac{1}{D_{VSW} + D_{VSA}} \tag{6.80}$$

Série

$$D_{RS} = A_3 U_3 Z_2 \tag{6.81}$$

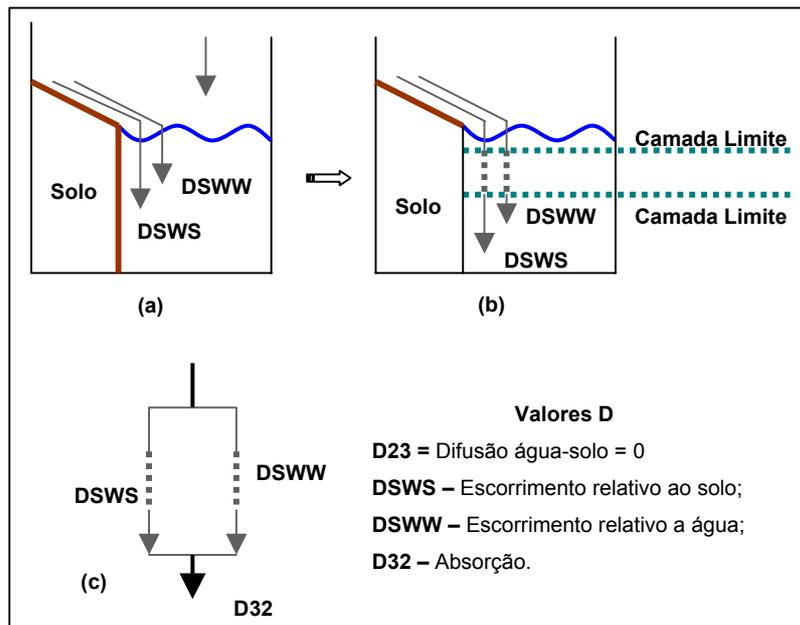
$$D_{QS} = A_3 U_4 Z_7 \tag{6.82}$$

$$D_{13} = D_{31} + D_{RS} + D_{QS} \tag{6.83}$$

Paralelo

3) Solo-Água

Figura 8 – Dinâmica solo-água



A figura 8 destaca o processo de difusão de uma substância química entre o solo e a água. A dinâmica é descrita em 3 etapas:

- Etapa (a): são representados os transportes da substância através do escoamento do solo (D_{SWS}) e o escoamento da água (D_{SWW});
- Etapa (b): ilustra a existência de resistências limitadas por uma camada limite, representadas pelos traços nas setas;
- Etapa (c): apresenta o sistema de resistores, indicando a absorção da substância química presente no solo pela água (D_{32}), como a resultante das difusividades envolvidas.

Considerando novamente $R_i = 1 / D_i$, estimam-se os valores D:

$$D_{32} = D_{SWS} + D_{SWW} \quad [6.84]$$

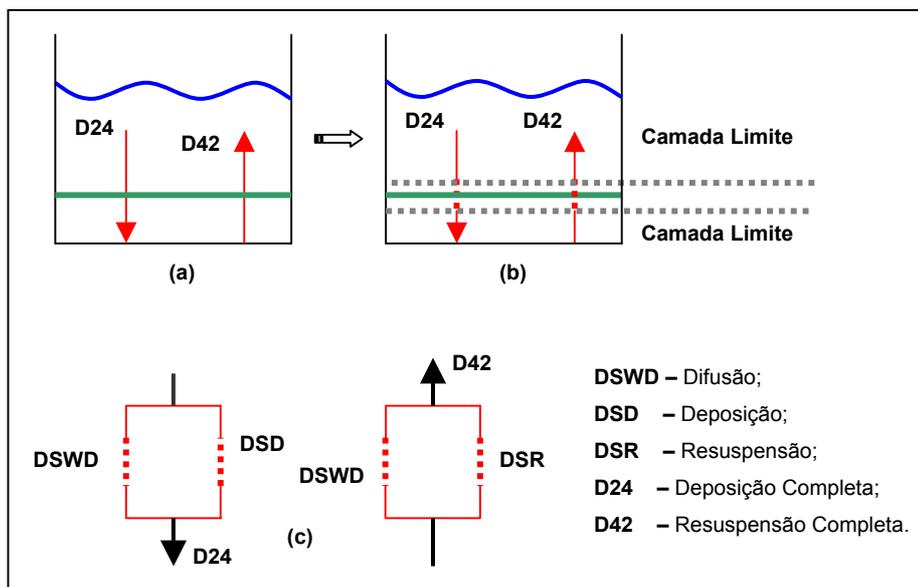
Paralelo

$$D_{SWS} = A_3 U_{12} Z_3 \quad [6.85]$$

$$D_{SWW} = A_3 U_{11} Z_2 \quad [6.86]$$

4) Sedimento-Água

Figura 9 – Dinâmica sedimento-água



Na figura 9, observam-se os processos de deposição e resuspensão de uma substância química entre o sedimento e a água. As etapas do quadro são discriminadas da seguinte forma:

Etapa (a): destacam-se os processos finais de deposição (D_{24}) e resuspensão (D_{42}) da substância química;

Etapa (b): observa-se a existência de resistências durante o transporte da substância química do sedimento para a água, limitadas por uma camada limite;

Etapa (c): associa todo o processo através de um sistema de resistores, onde os processos finais de deposição e resuspensão são formados a partir do parâmetro difusivo D_{SWD} .

Os valores D são estimados de forma análoga aos outros casos, fazendo $R_i = 1 / D_i$:

$$D_{24} = D_{SWD} + D_{SD} \quad [6.87]$$

Paralelo

$$D_{SWD} = A_2 U_8 Z_2 \quad [6.88]$$

$$D_{SD} = A_2 U_9 Z_5 \quad [6.89]$$

$$D_{42} = D_{SWD} + D_{SR} \quad [6.90]$$

Paralelo

$$D_{SR} = A_4 U_{10} Z_4 \quad [6.91]$$

6.8.5. Valores D para Reação e Advecção

Os parâmetros D advectivos e reativos de uma substância para cada meio são estimados em função dos fluxos (G_{Ai}), das persistências (τ_i) e das constantes cinética da reação (k_i):

$$D_{Ai} = (G_{Ai})(ZB)_i \quad [6.92]$$

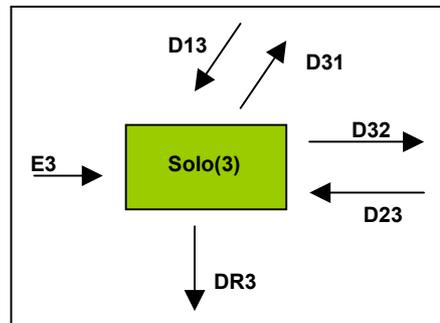
$$D_{Ri} = (VB)_i (ZB)_i (k_i) \tag{6.93}$$

onde a constante $k_i = \frac{0,693}{\tau_i}$, $G_{Ai} = \frac{(VB)_i}{T_i}$ e T_i o tempo de persistência relativo ao meio durante a advecção.

6.8.6.A Fugacidade no Solo

A fugacidade de uma substância química no solo é estimada em função das interações envolvidas do solo com os outros meios, conforme se observa na figura 10:

Figura 10 – Transferências de massa e difusão no solo



Considera-se a emissão no solo (I_3) descrita por:

$$I_3 = E_3 + G_{A3} C_{B3} = E_3 \tag{6.94}$$

onde $G_{A3} C_{B3} = 0$ e $E_3 = \frac{\text{mol}}{h}$.

Como o sistema é estacionário, as taxas de entrada e saída da substância podem ser igualadas resultando nas equações abaixo:

$$E_{3\text{entra}} + f_1 D_{13} = f_1 (D_{31} + D_{32} + D_{33}) = f_3 D_{T3} \tag{6.95}$$

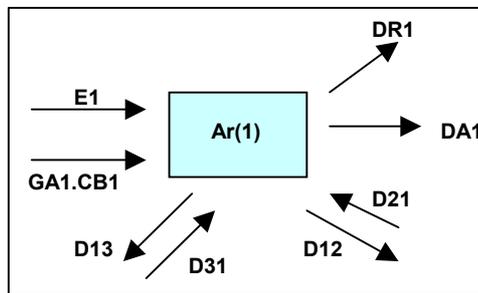
$$f_3 = \frac{E_3 + f_1 D_{13}}{D_{T3}} \quad [6.96]$$

que é a fugacidade da substância relativa ao solo.

6.8.7.A Fugacidade no Ar

A fugacidade de uma substância no ar é estimada de acordo com as interações descritas na Figura 11:

Figura 11 – Transferências de massa e difusão no ar



De forma análoga, como o sistema está sob regime estacionário, as taxas de entrada e saída são igualadas:

$$E_1 + G_{A1} C_{B1} + f_2 D_{21} + f_3 D_{31} = f_1 (D_{12} + D_{13} + D_{R1} + D_{A1}) \quad [6.97]$$

$$f_1 = \frac{(E_1 + G_{A1} C_{B1}) + f_2 D_{21} + f_3 D_{31}}{D_{T1}} \quad [6.98]$$

$$f_1 = \frac{I_1 + f_2 D_{21} + \left(\frac{I_3 + f_1 D_{13}}{D_{T3}} \right) D_{31}}{D_{T1}} \quad [6.99]$$

$$f_1 = \frac{I_1 + f_2 D_{21}}{D_{T1}} + \frac{(I_3 + f_1 D_{13}) D_{31}}{D_{T3} D_{T1}} \quad [6.100]$$

$$f_1 = \left(\frac{I_1}{D_{T1}} + \frac{I_3 D_{31}}{D_{T3} D_{T1}} \right) + f_2 \left(\frac{D_{21}}{D_{T1}} \right) + \frac{f_1 D_{13} D_{31}}{D_{T3} D_{T1}} \quad [6.101]$$

$$f_1 = J_1 + f_2 J_2 + \frac{f_1 D_{13} D_{31}}{D_{T3} D_{T1}} \quad [7.102]$$

$$f_1 - \frac{f_1 D_{13} D_{31}}{D_{T3} D_{T1}} = J_1 + f_2 J_2 \quad [7.103]$$

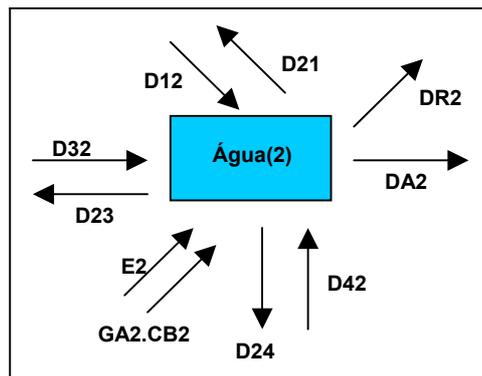
$$f_1 \left(1 - \frac{D_{13} D_{31}}{D_{T3} D_{T1}} \right) = J_1 + f_2 J_2 \quad [7.104]$$

$$f_1 = \frac{J_1 + f_2 J_2}{J_3} \quad [7.105]$$

6.8.8.A Fugacidade na Água

Analogamente, a fugacidade de uma substância química na água é estimada de acordo com as relações observadas na Figura 12:

Figura 12 – Transferências de massa e difusão na água



Igualando o somatório das taxas de entrada e saída, obtém-se as seguintes equações:

$$E_2 + G_{A2.CB2} + \underbrace{f_1 D_{12} + f_2 D_{21} + f_3 D_{32}}_{\text{entrada}} = f_1 (D_{21} + D_{24} + D_{R2} + D_{A2}) + \underbrace{D_{23}}_{\text{saída}} \quad [6.106]$$

$$f_2 = \frac{{}^6_4 C_4 {}^7_4 C_4 48 (E_2 + G_{A2} C_{B2}) + f_1 D_{12} + f_3 D_{32} + f_4 D_{42}}{D_{T2}} \quad [6.107]$$

$$f_2 = \frac{{}^6_4 C_4 {}^7_4 C_4 8 \left(\frac{J_1 + f_2 J_2}{J_3} \right) D_{12} + {}^6_4 C_4 {}^7_3 C_4 8 \left(\frac{I_3 + f_1 D_{13}}{D_{T3}} \right) D_{32} + {}^6_4 C_4 {}^7_4 C_4 8 \left(\frac{I_4 + f_2 D_{24}}{D_{T4}} \right) D_{42}}{D_{T2}} \quad [6.108]$$

$$D_{T2} f_2 = I_2 + \frac{(J_1 + f_2 J_2) D_{12}}{J_3} + \frac{\left(I_3 + \left(\frac{J_1 + f_2 J_2}{J_3} \right) D_{13} \right) D_{32}}{D_{T3}} + \frac{(I_4 + f_2 D_{24}) D_{42}}{D_{T4}} \quad [6.109]$$

$$D_{T2} f_2 = I_2 + \frac{J_1 D_{12} + f_2 J_2 D_{12}}{J_3} + \frac{I_3 D_{32}}{D_{T3}} + \frac{J_1 D_{32} D_{13}}{J_3 D_{T3}} + \frac{f_2 J_2 D_{13} D_{32}}{J_3 D_{T3}} + \frac{I_4 D_{42}}{D_{T4}} + \frac{f_2 D_{24} D_{42}}{D_{T4}} \quad [6.110]$$

$$D_{T2} f_2 - \frac{f_2 J_2 D_{12}}{J_3} - \frac{f_2 J_2 D_{13} D_{32}}{J_3 D_{T3}} - \frac{f_2 D_{24} D_{42}}{D_{T4}} = I_2 + \frac{J_1 D_{12}}{J_3} + \frac{I_3 D_{32}}{D_{T3}} + \frac{J_1 D_{32} D_{13}}{J_3 D_{T3}} + \frac{I_4 D_{42}}{D_{T4}} \quad [6.111]$$

$$f_2 \left(D_{T2} - \frac{J_2 D_{12}}{J_3} - \frac{J_2 D_{13} D_{32}}{J_3 D_{T3}} - \frac{D_{24} D_{42}}{D_{T4}} \right) = I_2 + \frac{J_1}{J_3} \left(D_{12} + \frac{D_{32} D_{13}}{D_{T3}} \right) + \frac{I_3 D_{32}}{D_{T3}} + \frac{I_4 D_{42}}{D_{T4}} \quad [6.112]$$

$$f_2 \left(D_{T2} - \frac{J_2}{J_3} \left(D_{12} - \frac{D_{32} D_{13}}{D_{T3}} \right) - \frac{D_{24} D_{42}}{D_{T4}} \right) = I_2 + \frac{J_1}{J_3} \left(D_{12} + \frac{D_{32} D_{13}}{D_{T3}} \right) + \frac{I_3 D_{32}}{D_{T3}} + \frac{I_4 D_{42}}{D_{T4}} \quad [6.113]$$

$$f_2 \left(D_{T2} - \frac{J_2 J_4}{J_3} - \frac{D_{24} D_{42}}{D_{T4}} \right) = I_2 + \frac{J_1 J_4}{J_3} + \frac{I_3 D_{32}}{D_{T3}} + \frac{I_4 D_{42}}{D_{T4}} \quad [6.114]$$

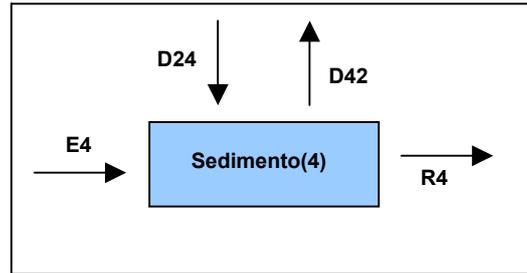
$$f_2 = \frac{I_2 + \frac{J_1 J_4}{J_3} + \frac{I_3 D_{32}}{D_{T3}} + \frac{I_4 D_{42}}{D_{T4}}}{D_{T2} - \frac{J_2 J_4}{J_3} - \frac{D_{24} D_{42}}{D_{T4}}} \quad [6.115]$$

que é a fugacidade da substância química na água.

6.8.9.A Fugacidade no Sedimento

Os cálculos da fugacidade de uma substância no sedimento são desenvolvidos de acordo com a Figura 13, onde é possível identificar as interações com os outros meios.

Figura 13 – Transferências de massa e difusão no sedimento



Igualando as taxas de entrada e saída, tem-se:

$$E_4 + f_2 D_{24} = f_4 (D_{42} + D_{R4} + D_{A4}) \quad [7.116]$$

$$f_4 = \frac{E_4 + f_2 D_{24}}{D_{T4}} \quad [7.117]$$

Assim, o CAPA estima as fugacidades na seguinte seqüência:

$$f_2 \rightarrow f_1 \rightarrow f_3 \rightarrow f_4$$

Na Tabela 15 destacam-se as emissões nas diferentes situações para o nível 3: somente para o ar, somente para a água, somente para o solo e emissões para os três meios simultaneamente.

Tabela 15 – As emissões dos meios no Nível 3

Emissões	Emissão ...			
	Ar	Água	Solo	Ar, Água e Solo
Ar	E(1)+GA(1).CB(1)	GA(1).CB(1)	GA(1).CB(1)	E(1)+GA(1).CB(1)
Água	GA(2).CB(2)	E(2)+GA(2).CB(2)	GA(2).CB(2)	E(2)+GA(2).CB(2)
Solo	GA(3).CB(3)	GA(3).CB(3)	E(3)+GA(3).CB(3)	E(3)+GA(3).CB(3)
Sedimento	GA(4).CB(4)	GA(4).CB(4)	GA(4).CB(4)	E(4)+GA(4).CB(4)

A tabela 16 apresenta um resumo dos parâmetros J_i e das fugacidades f_i estimadas, em função das emissões I_i :

Tabela 16 – Resumos dos parâmetros J e fugacidades do Nível 3.

$J_1 = \frac{I_1}{D_{T1}} + \frac{I_3 D_{31}}{D_{T3} D_{T1}}$	$f_1 = \frac{J_1 + f_2 J_2}{J_3}$
$J_2 = \frac{D_{21}}{D_{T1}}$	$f_2 = \frac{I_2 + \frac{J_1 J_4}{J_3} + \frac{I_3 D_{32}}{D_{T3}} + \frac{I_4 D_{42}}{D_{T4}}}{D_{T2} - \frac{J_2 J_4}{J_3} - \frac{D_{24} D_{42}}{D_{T4}}}$
$J_3 = 1 - \frac{D_{31} D_{13}}{D_{T1} D_{T3}}$	$f_3 = \frac{I_3 + f_1 D_{13}}{D_{T4}}$
$J_4 = D_{12} + \frac{D_{32} D_{13}}{D_{T3}}$	$f_4 = \frac{I_4 + f_2 D_{24}}{D_{T4}}$

6.8.10. Resumo de Cálculos do Nível 3

As concentrações (C_i), as massas (Q_i) e (Q_{T_i}) de cada meio, as taxas de reação (tx_{Ri}) e as persistências (τ_i) estimadas pelo CAPA destacam-se de acordo com a Tabela 17:

Tabela 17 – Concentrações, massas, taxas e persistência no Nível 3

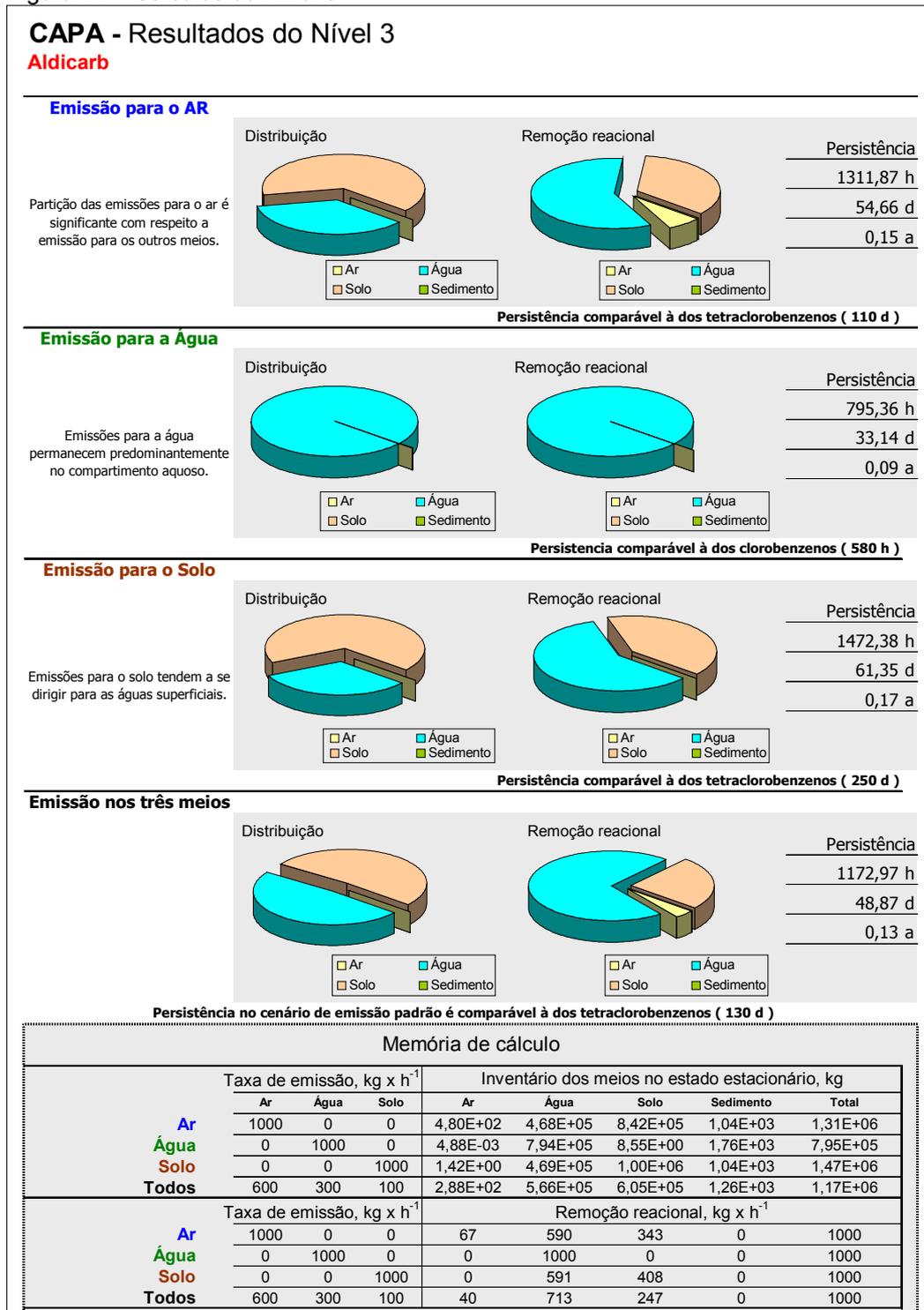
Concentrações	$C_i = (ZB)_i f_i$		
$\text{mol} \times \text{m}^{-3}$			
Massas (mol)	$Q_i = C_i (VB)_i$	Taxa reação	$tx_{Ri} = D_{Ri} f_i$
Massas (kg)	$Q_i \frac{\text{massa Molar}}{10^3}$	Tx reação Total	$tx_{TRi} = \sum tx_{Ri}$
Massa total	$Q_{T_i} = \sum Q_i$	% Reação	$10^2 tx_{Ri} / tx_{TRi}$
% Massa	$10^2 Q_i / Q_T$	Persistência	$\tau_i = Q_T / tx_{TRi}$

(*) Os índices "i" correspondem a cardinalidade dos meios, 1 : Ar ; 2 : Água ;
3 : Solo e 4 : Sedimento

6.8.11. Nível 3 do CAPA

A Figura 14 representa a planilha Nível 3 do CAPA (com relação ao Aldicarb), contendo as taxas de emissões nos quatro casos considerados pelo CAPA, as quantidades de massa distribuídas nos diversos meios do sistema e as taxas de reação da substância em cada meio.

Figura 14 – Cálculos do Nível 3



Além disso, destacam-se os valores da Persistência da substância para cada situação, representada também por gráficos e analisadas segundo critérios desenvolvidos e estabelecidos por Webster [2], conforme segue:

1) Emissões para o Ar

a) Particionamento da Substância

- Se o índice de massa da substância no ar é maior que 95%, diz-se que a substância encontra-se predominantemente no ar;
- Se o índice de massa da substância no ar é menor ou igual a 95%, diz-se que a substância distribui-se significativamente para os outros meios;
- Se o índice de massa da substância no solo e no sedimento for maior que 95%, diz-se que a substância encontra-se predominantemente no solo e no sedimento;
- Se o índice de massa da substância no solo e no sedimento for maior que 75% e menor ou igual a 95%, diz-se que a substância encontra-se significativamente no solo e no sedimento;

b) Persistência da Substância – O fator de persistência é analisado em função das seguintes faixas:

- (Persistência) < 10: a persistência é menor que a do Benzeno (25 h);
- $10 < (\text{Persistência}) < 100$: a persistência ainda é comparada com a do Benzeno (25h);
- $100 \leq (\text{Persistência}) < 1\ 000$: a persistência é comparada com a do Clorobenzeno (250h);
- $1\ 000 \leq (\text{Persistência}) < 10\ 000$: a persistência é comparada com a do Tetraclorobenzeno (110dias);
- $10\ 000 \leq (\text{Persistência}) < 100\ 000$: a persistência é comparada com a do Hexaclorobenzeno (2200dias);
- (Persistência) > 100 000: a persistência é comparada com a dos PCBs(até 80 anos).

2) Emissões para a Água

a) Particionamento da Substância

- Se o índice de massa da substância na água for maior que 95%, diz-se que a substância encontra-se predominantemente na água;
- Se o índice de massa da substância na água for menor ou igual a 95%, diz-se que a substância distribui-se significativamente em outros meios;
- Se o índice de massa da substância no solo e no sedimento for maior que 75% e menor ou igual a 95%, diz-se que a substância encontra-se significativamente no sedimento e pode migrar para o solo;

b) Persistência da Substância – O fator de persistência é analisado em função das seguintes faixas:

- $(\text{Persistência}) < 50$: a persistência é menor que a do benzeno (160 h);
- $50 \leq (\text{Persistência}) < 200$: a persistência ainda é comparada com a do benzeno (160 h);
- $200 \leq (\text{Persistência}) < 1\ 000$: a persistência é comparada com a do clorobenzeno (580 h);
- $1\ 000 \leq (\text{Persistência}) < 10\ 000$: a persistência é comparada com a do tetraclorobenzeno (140 dias);
- $10\ 000 \leq (\text{Persistência}) < 100\ 000$: a persistência é comparada com a do hexaclorobenzeno (2300 dias);
- $(\text{Persistência}) \geq 100\ 000$: a persistência é comparada com a dos PCBs (até 80 anos);

3) Emissões para o Solo

a) Particionamento da Substância

- Se o índice de massa da substância no solo é maior que 95%, diz-se que a substância encontra-se predominantemente no solo;
- Se o índice de massa da substância no solo é menor ou igual a 95%, diz-se que a substância distribui-se significativamente para os outros meios;
- Se o índice de massa da substância no solo e no sedimento for maior que 80%, diz-se que a substância distribui-se significativamente para o ar;
- Se o índice de massa da substância na água e no sedimento for maior que 10%, diz-se que a substância distribui-se significativamente para águas superficiais;

b) Persistência da Substância – O fator de persistência é analisado em função das seguintes faixas:

- $(\text{Persistência}) < 40$: a persistência é menor que a do benzeno (90 h);
- $40 \leq (\text{Persistência}) < 200$: a persistência ainda é comparada com a do benzeno(90 h);
- $200 \leq (\text{Persistência}) < 1\ 000$: a persistência é comparada com a do clorobenzeno(650 h);
- $1\ 000 \leq (\text{Persistência}) < 10\ 000$: a persistência é comparada com a do tetraclorobenzeno (250 dias);
- $10\ 000 \leq (\text{Persistência}) < 100\ 000$: a persistência é comparada com a do hexaclorobenzeno (3200 dias);
- $(\text{Persistência}) \geq 100\ 000$: a persistência é comparada com a dos PCBs(até 80 anos);

4) Emissões para os Três Meios : Persistência da Substância – O fator de persistência é analisado em função das seguintes faixas:

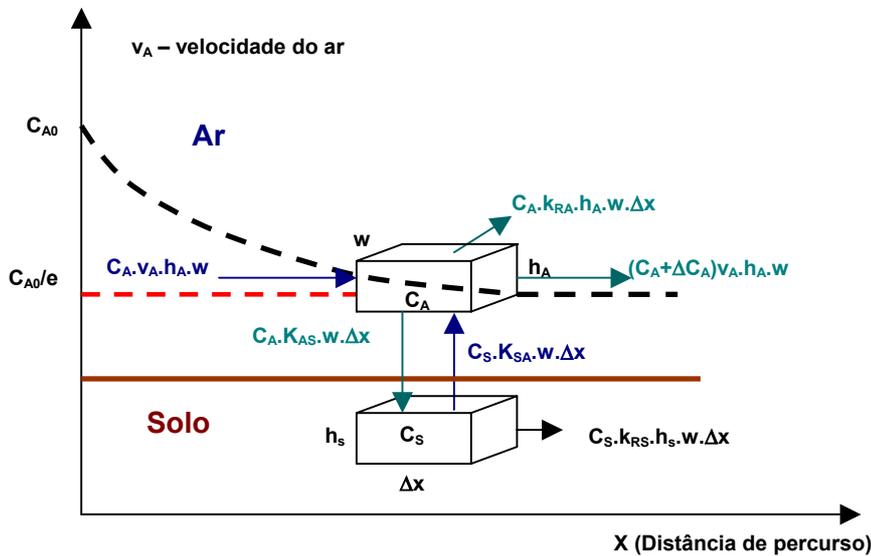
- $(\text{Persistência}) < 30$: a persistência é menor que a do benzeno (73 h);
- $30 \leq (\text{Persistência}) < 200$: a persistência ainda é comparada com a do benzeno(73 h);
- $200 \leq (\text{Persistência}) < 1\ 000$: a persistência é comparada com a do clorobenzeno(390 h);
- $1\ 000 \leq (\text{Persistência}) < 10\ 000$: a persistência é comparada com a do tetraclorobenzeno(130 dias);
- $10\ 000 \leq (\text{Persistência}) < 100\ 000$: a persistência é comparada com a do hexaclorobenzeno (2300 dias);
- $(\text{Persistência}) \geq 100\ 000$: a persistência é comparada com a dos PCBs(até 80 anos)

6.9. Transporte de Longo Alcance

Baseado em aproximações desenvolvidas por Scheringer [28], Berg [29] e Van Pul [26], o TLA pode ser representado por DCT (distância característica de transporte) e definido como sendo a distância que uma determinada substância química percorre num meio móvel, considerando um decréscimo de 37% (1/e) da concentração inicial emitida.

A Figura 15 resume os fenômenos atuantes num sistema em estado estacionário, após emissão de uma substância química no ar.

Figura 15 – Fenômenos atuantes em estado estacionário para o TLA



É possível representar todo o processo ilustrado na Figura 15 sob a forma de uma equação de balanço de massa envolvendo os fluxos de entrada e saída da substância no ar, conforme consta abaixo:

$$C_A \cdot v_A \cdot h_A \cdot w + C_S \cdot K_{SA} \cdot w \cdot \Delta x = (C_A + \Delta C_A) v_A h_A w + C_A k_{RA} h_A \cdot w \cdot \Delta x + C_A K_{AS} \cdot w \cdot \Delta x \quad [6.118]$$

onde K_{SA} e K_{AS} são respectivamente os coeficientes de transferência de massa solo-ar e ar-solo, k_{RA} constante cinética de reação h_i , w e Δx são as dimensões das células (ar e solo) e C_i a concentração da substância (ar ou solo).

Rearranjando a equação [7.118] tem-se:

$$\Delta C_A v_{ar} h_a = C_S K_{SA} \Delta x - C_A k_{RA} h_a \Delta x - C_A K_{AS} \Delta x - C_A v_{ar} h_a + C_A v_{ar} h_a \quad [6.119]$$

$$\Delta C_A v_{ar} h_a = \Delta x (C_S K_{SA} - C_A k_{RA} h_a - C_A K_{AS}) \quad [6.120]$$

$$\frac{\Delta C_A}{\Delta x} = \frac{C_S K_{SA} - C_A k_{RA} h_a - C_A K_{AS}}{v_{ar} h_a} \quad [6.121]$$

$$\frac{\Delta C_A}{\Delta x} = \frac{\frac{C_S K_{SA}}{h_a} - C_A k_{RA} - \frac{C_A K_{AS}}{h_a}}{v_{ar}} \quad [6.122]$$

Re-escrevendo a equação [6.122] em forma de diferencial:

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{-C_A \left(k_{RA} + \frac{K_{AS}}{h_a} \right) + \frac{C_S K_{SA}}{h_a}}{v_{ar}} \quad [6.123]$$

onde $\frac{dC_A}{dx}$ representa a variação da concentração da substância no ar em função da distância percorrida.

Analogamente, a equação [6.124] representa o balanço de massa da substância química no solo:

$$C_A K_{AS} w \Delta x = C_S (K_{SA} w \Delta x + k_{RS} h_S w \Delta x) \quad [6.124]$$

$$C_S = \frac{C_A K_{AS}}{K_{SA} + k_{RS} h_S} \quad [6.125]$$

Substituindo a equação [6.125] em [6.123], tem-se:

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{-C_A \left(k_{RA} + \frac{K_{AS}}{h_a} \right) + \frac{C_A K_{AS} K_{SA}}{(K_{SA} + k_{RS} h_S) h_a}}{v_{ar}} \quad [6.126]$$

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{-C_A \left(k_{RA} + \frac{K_{AS}}{h_a} \right) + C_A \left(\frac{K_{AS}}{h_a} \cdot \frac{K_{SA}}{K_{SA} + k_{RS} h_S} \right)}{v_{ar}} \quad [6.127]$$

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{-C_A k_{RA} - C_A \frac{K_{AS}}{h_a} + C_A \frac{K_{AS}}{h_a} \cdot \frac{K_{SA}}{K_{SA} + k_{RS} h_S}}{v_{ar}} \quad [6.128]$$

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{-C_A k_{RA} - C_A \frac{K_{AS}}{h_a} \left(1 - \frac{K_{SA}}{K_{SA} + k_{RS} h_S}\right)}{v_{ar}} \quad [6.129]$$

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{-C_A k_{RA} - C_A \frac{K_{AS}}{h_a} \left(\frac{k_{RS} h_S}{K_{SA} + k_{RS} h_S}\right)}{v_{ar}} \quad [6.130]$$

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{-C_A \left(k_{RA} + \frac{K_{AS}}{h_a} \cdot \frac{k_{RS}}{k_{RS} + \frac{K_{SA}}{h_S}} \right)}{v_{ar}} \quad [6.131]$$

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{-C_A \left(k_{RA} + \frac{K_{AS}}{h_a} F \right)}{v_{ar}} \quad [6.132]$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^x - \left(\frac{k_{RA} + F \frac{K_{AS}}{h_a}}{v_{ar}} \right) dx \quad [6.133]$$

$$\ln \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) = - \left(\frac{k_{RA} + F \frac{K_{AS}}{h_a}}{v_{ar}} \right) x \quad [6.134]$$

$$e^{-x \frac{\left(k_{RA} + F \frac{K_{AS}}{h_a} \right)}{v_{ar}}} = \frac{C_A}{C_{A0}} \quad [6.135]$$

$$C_A = C_{A0} e^{-x \frac{\left(k_{RA} + F \frac{K_{AS}}{h_a} \right)}{v_{ar}}} \quad [6.136]$$

Substituindo $C_A = \frac{C_{A0}}{e}$ em [6.136], tem-se:

$$e^{-1} = e^{-x \frac{\left(k_{RA} + F \frac{K_{AS}}{h_a} \right)}{v_{ar}}} \quad [6.137]$$

Pela injetividade da exponencial, tem-se:

$$x = \frac{v_{ar}}{k_{RA} + F \frac{K_{AS}}{h_a}} = L_A \quad [6.138]$$

onde L_A é a característica de transporte da substância no ar.

Na hipótese do sistema da figura 15 estar bem misturado (CSTR), é possível expressar L_A em função do tempo médio de reação $\tau_R = \frac{M_T}{N_{RT}}$, após

algumas aproximações:

$$L_A = \frac{v_{ar} M_{ar}}{M_{ar} k_{RA} + M_{ar} F \frac{K_{AS}}{h_a}} \quad [6.139]$$

$$L_A = \frac{v_{ar} M_{ar}}{N_{RA} + N_{AS}} = \frac{v_{ar} M_{ar}}{N_{RT}} \quad [6.140]$$

$$L_A = \frac{v_{ar} M_{ar} M_T}{N_{RT} M_T} = \frac{v_{ar} \tau_R M_{ar}}{M_T} \quad [6.141]$$

$$L_A = v_{ar} \tau_R y_{ar} \quad [6.142]$$

onde M_{ar} é a massa da substância química no ar, M_T a massa total, y_{ar} a fração molar, N_{RA} a taxa de reação no ar, N_{AS} a taxa de difusão ar-solo e N_{RT} a taxa de reação total.

Assim, caso a substância química seja emitida num meio móvel i (ar ou água), o TLA é expresso por:

$$L_i = v_i \tau_R y_i \quad [6.143]$$

Quando a substância química é emitida em um meio sólido (solo), estima-se a distância de transporte considerando um decréscimo apenas de 1% da concentração inicialmente emitida.

Sendo ψ a porcentagem de poluente que migra para o ar e/ou água, após emissão no solo, a distância de transporte efetivo (DTE) da substância é expressa utilizando a equação [6.136]:

$$1\% = \psi \cdot e^{-x \frac{k_{Ri} + \frac{FK_{iS}}{h_i}}{v_i}} \quad [6.144]$$

$$\frac{1\%}{\psi} = e^{-x \frac{k_{Ri} + \frac{FK_{iS}}{h_i}}{v_i}} \quad [6.145]$$

$$\ln\left(\frac{1\%}{\psi}\right) = -x \frac{k_{Ri} + \frac{FK_{iS}}{h_i}}{v_i} \quad [6.146]$$

$$\ln\left(\frac{\psi}{1\%}\right) = x \frac{k_{Ri} + \frac{FK_{iS}}{h_i}}{v_i} \quad [6.147]$$

$$x = \frac{v_i}{k_{Ri} + \frac{FK_{iS}}{h_i}} \ln\left(\frac{\psi}{1\%}\right) \quad [6.148]$$

$$x = L_i (\ln \psi - \ln 0,01) \quad [6.149]$$

onde x é a distância efetiva de transporte da substância num meio móvel i .

Nas Tabelas 18 e 19 encontram-se os dados necessários para obtenção do TLA de cada pesticida nos níveis 2 e 3:

Tabela 18 – Dados necessários para o cálculo de TLA no Nível 2

TLA – Nível 2		
Constante de reação	$k = 0,693 / \tau_{1/2}$	h^{-1}
Velocidade do vento	14,4	$km \times h^{-1}$
Velocidade da água	3,6	$km \times h^{-1}$
Massa	$M = C \cdot V$	mol
Taxa	$NR = V \cdot C \cdot k$	$mol \times h^{-1}$
Fração molar	$Fr = M / MT$	
Tempo médio de reação	$TR = MT / NR$	
Transporte de Longo	$L(i) = v(i) \cdot TR \cdot Fr(i)$	

Tabela 19 – Dados necessários para o cálculo de TLA no Nível 3

TLA – Nível 3		
Constante de reação	$k = 0,693 / \square_{1/2}$	h^{-1}
Valor D (reação)	$DR = (VB) \cdot (ZB) \cdot (k)$	$mol \times h^{-1} \times$
Massa	$M = C \cdot (VB)$	mol^1
Taxa	$NR = f \cdot DR$	$mol \times h^{-1}$
Fração molar	$Fr = M / MT$	
Tempo médio de reação	$TR = MT / NR$	
Velocidade do vento	14,4	$km \times h^{-1}$
Velocidade da água	3,6	$km \times h^{-1}$
Emissão para o ar ou água	$L(i) = v(i) \cdot TR \cdot Fr(i)$	
Emissão para o solo	$x(i) = L(i) \cdot [\ln \psi - \ln 0,01]$	

6.9.1. Transporte de Longo Alcance do CAPA

A Figura 16 representa a planilha TLA do CAPA (com relação ao Aldicarb), contendo os fatores de transporte de longo alcance da substância nos Níveis 2 e 3, juntamente com as análises desenvolvidas e estabelecidas por Beyer [2] com seus modelos Tapl2 e Tapl3 – Transport and Persistence Level 2 and 3, conforme segue:

1) Transporte de Longo Alcance do Nível 2

- $TLA(ar) > 10 TLA(água)$: a substância pode ser transportada mais efetivamente no ar.
- $TLA(água) > 10 TLA(ar)$: a substância pode ser transportada mais efetivamente na água;
- $TLA(ar) \leq 10 TLA(água)$: a substância pode ser transportada por ambos(ar e água).

2) Transporte de Longo Alcance do Nível 3(Ar)

- $TLA(ar) < 700$: esta substância normalmente não é transportada a distâncias significativas na atmosfera;
- $700 \leq TLA(ar) < 2\ 000$: esta substância pode ser encontrada em águas remotas;
- $2\ 000 \leq TLA(ar) < 5\ 000$: esta substância pode estar sujeita a ser transportada por grandes distâncias;
- $TLA(ar) \geq 5\ 000$: esta substância deve ser transportada por longas distâncias.

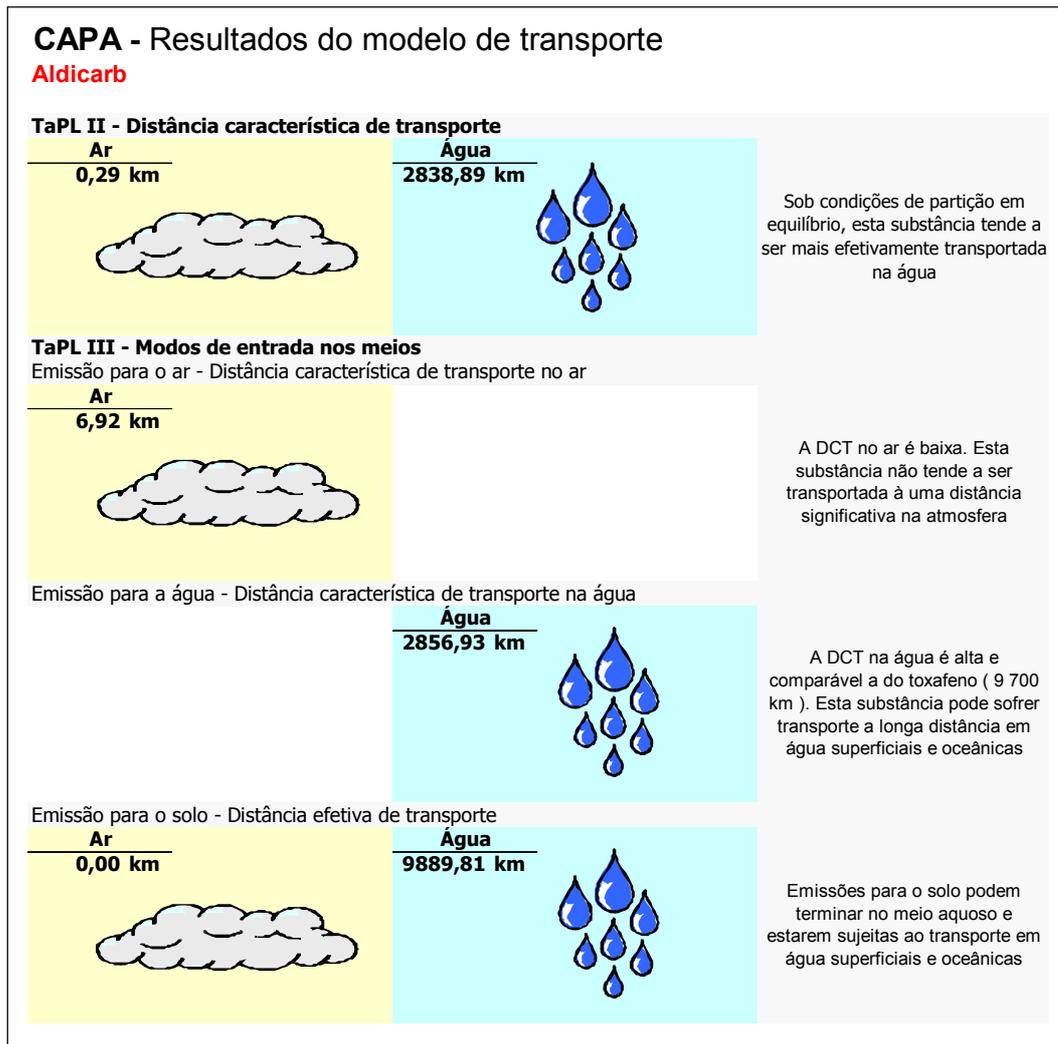
3) Transporte de Longo Alcance do Nível 3(Água)

- $TLA(água) < 700$: a substância normalmente não é transportada a distâncias significativas na água;
- $700 \leq TLA(água) \leq 2\ 000$: a substância está sujeita ao transporte em águas superficiais e próximas a costa;
- $2\ 000 < TLA(água) \leq 5\ 000$: a substância pode estar sujeita ao transporte de longo alcance em águas oceânicas e superficiais;
- $TLA(água) > 5\ 000$: a substância está normalmente sujeita ao transporte em águas correntes oceânicas.

4) Transporte de Longo Alcance do Nível 3(Solo)

- $TLA(solo) + TLA(Sedimento) = 0$: a substância não apresenta particionamento significativo para o ar ou água e não está sujeita ao transporte;
- $TLA(água) > 10 TLA(água)$: a substância pode particionar para o ar e escoar para a água, e está sujeita ao transporte nesses meios;
- $TLA(sedimento) = 0$: a substância pode particionar para o ar e apresentar tendência ao transporte na atmosfera;
- $TLA(solo) \leq 10 TLA(água)$: a substância tende ao transporte em ambos os meios;
- $TLA(sedimento)$: a substância tende a escoar para a água e está sujeita ao transporte em águas superficiais e oceânicas.

Figura 16 – Resultados típicos obtidos pelo CAPA do transporte a longa distância

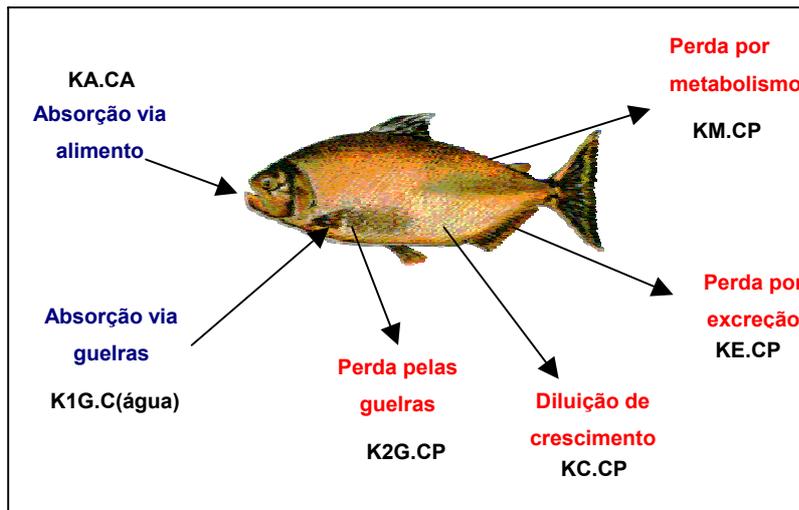


6.10.Fator de Bioacumulação(FBA)

O FBA é um indicador de substância química presente na água e no alimento que o peixe absorve pela respiração (guelras) e alimentação.

Para obter o FBA é necessário conhecer os fluxos de entrada e saída dos poluentes no peixe, que estão representados na Figura 17:

Figura 17 – Resultados típicos obtidos pelo CAPA da Bioacumulação



A equação que descreve o balanço dos fluxos no peixe é dada por:

$$\frac{dC_P}{dt} = k_{1G} \cdot C_{\text{água}} + k_A \cdot C_A - C_P(k_{2G} + k_E + k_M + k_C) \quad [6.150]$$

Considerando $\frac{dC_P}{dt} = 0$ devido ao sistema permanecer em estado estacionário, obtém-se:

$$C_P = \frac{k_{1G} \cdot C_{\text{água}} + k_A \cdot C_A}{k_{2G} + k_E + k_M + k_C} \quad [6.151]$$

que é a concentração de poluente total presente no peixe.

Assim, o FBA é descrito por:

$$(FBA) = \frac{C_P}{C_{\text{água}}} \quad [6.152]$$

6.11.Fator de Biomagnificação (FBM)

O FBM é um caso especial da bioacumulação e indica o aumento de concentração de poluente do alimento para o peixe.

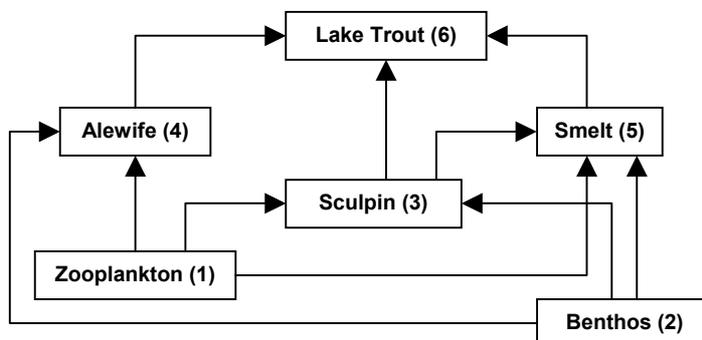
Considerando L_P como a fração volumétrica de lipídeo no peixe, $C_{\text{água}}$ a concentração de substância química na água e K_{OW} o coeficiente de partição octanol-água, o FBM do peixe é descrito por:

$$(FBM) = \frac{\left(\frac{C_P}{L_P} \right)}{(C_{\text{água}})(K_{OW})} \quad [6.153]$$

6.12.FBA e FBM na Cadeia Alimentar

O CAPA avalia os fatores de bioacumulação e biomagnificação dos pesticidas em biotas tipicamente do Canadá, considerando as diferentes espécies relacionadas em função de uma teia alimentar, conforme observa-se na Figura 18:

Figura 18 – Teia de alimentação de uma biota canadense utilizada no CAPA



Na Tabela 20 encontram-se os volumes, os índices de lipídeos de cada espécie, juntamente com as concentrações de poluentes acumulados após alimentação.

Tabela 20 – Volumes, índices de lipídeos de cada espécie, e concentrações de poluentes acumulados após alimentação utilizados no CAPA.

Espécie	Lipídeos	Volumes	Concentração de alimento
		L	mol x m ³
1 Zooplâncton	Ip ₍₁₎ = 0,05	—	CA ₍₁₎ = Ip ₍₁₎ .K _{OW} C _{água}
2 Benthos	Ip ₍₂₎ = 0,03	—	CA ₍₂₎ = Ip ₍₂₎ .K _{OW} C _{sedimento}
3 Sculpin	Ip ₍₃₎ = 0,08	0,0054	CA ₍₃₎ = 0,18 C ₍₁₎ + 0,82 C ₍₂₎
4 Alewife	Ip ₍₄₎ = 0,07	0,0320	CA ₍₄₎ = 0,60 C ₍₁₎ + 0,40 C ₍₂₎
5 Smelt	Ip ₍₅₎ = 0,04	0,0160	CA ₍₅₎ = 0,54C ₍₁₎ + 0,21C ₍₂₎ + 0,25C ₍₃₎
6 Lake Trout	Ip ₍₆₎ = 0,16	2,4000	CA ₍₆₎ = 0,10C ₍₁₎ + 0,50C ₍₂₎ + 0,40C ₍₃₎

As constantes cinéticas de absorção e perda de poluentes no peixe utilizados pelo CAPA estão dispostas abaixo e foram obtidas após estudos realizados por Gobas[6]:

$$\text{Cte.Perda pelas guelras} \quad k_{2G(i)} = \frac{1}{V(i).Ip(i). \left(\frac{k_{OW}}{88,3.V(i)^{0,6}} + \frac{1}{\frac{88,3.V(i)^{0,6}}{100}} \right)} \quad [6.154]$$

$$\text{Cte.Absorção pelas guelras} \quad k_{1G(i)} = k_{2G(i)}.Ip(i).k_{OW} \quad [6.155]$$

$$\text{Cte.Absorção por Alimento} \quad k_A = \frac{1}{2,3 + 0,000000053k_{OW}} \cdot \frac{0,022.V(i)^{0,85}.e^{-0,06T}}{V(i)} \quad [6.156]$$

$$\text{Cte.Diluição de Crescimento} \quad k_{C(i)} = 0,0005.V(i)^{-0,2} \quad [6.157]$$

$$\text{Cte.Perda por Excreção} \quad k_{E(i)} = k_{A(i)}.0,25 \quad [6.158]$$

$$\text{Cte.perda por metabolismo} \quad k_{M(i)} = 0 \quad [6.159]$$

6.13.Toxicidade

A toxicidade da substância química, quando aguda, é mais facilmente medida em função da CL50, isto é, da concentração capaz de matar 50% da população de organismos aquáticos, tais como peixes ou invertebrados durante um período de 24 a 96 horas, dependendo das condições consideradas. Quando a concentração que mata (ou é letal) 50% é baixa, tem-se uma alta toxicidade.

A toxicidade da substância química pode também ser avaliada em ratos nos laboratórios via oral ou apenas pelo contato (derme). Nestes casos os resultados são expressos como dose letal capaz de matar 50%(DL50%) em unidades de mg de substância por kg de peso do animal. De maneira análoga à CL50, para uma baixa DL50, tem-se uma alta toxicidade.

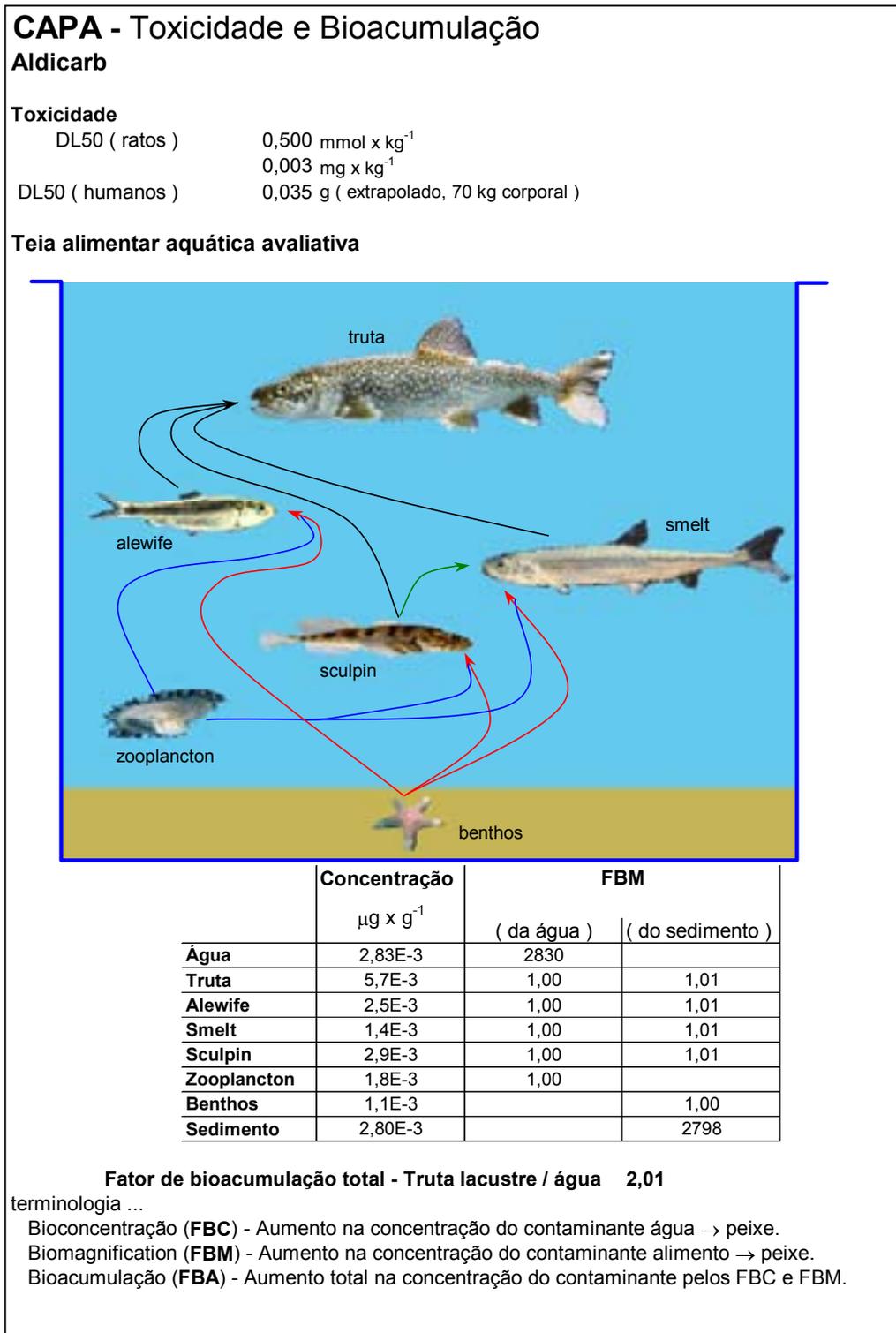
Quando a toxicidade é crônica ou subletal, em geral é mais difícil e caro obter uma medida, pois os efeitos das concentrações ou doses não causam morte imediata e sim em longo prazo. Normalmente, tem-se como concentração (ou dose) aproximadamente de 1/10 000 a 1/100 000 das doses que causam efeitos agudos.

Embora a toxicidade seja um importante indicador, deve-se ter o conhecimento das propriedades inerentes de cada substância química, das condições do organismo de contato, das quantidades analisadas por experimento. É duvidoso classificar substâncias químicas apenas pela toxicidade ou pelas concentrações expostas ao ambiente. É mais significativo resultados que envolvem todo o conjunto.

6.14. Toxicidade e Bioacumulação do CAPA

A Figura 19 representa os fatores de bioacumulação e toxicidade com relação ao Aldicarb avaliado pelo CAPA.

Figura 19 – Resultados obtidos pelo CAPA típicos de Toxicidade e Bioacumulação



6.15. Gráfico Comparativo do CAPA

A Figura 20 representa a comparação de um pesticida selecionado (Aldicarb) com os demais da base de dados, em relação a persistência, transporte de longo alcance, toxicidade e bioacumulação.

Figura 20 – Resultado obtido pelo CAPA típico da comparação entre o Aldicarb e os demais pesticidas da base de dados para P, TLA, T e B.

