

MODELAGEM DE AGROQUÍMICOS EM RIOS: caso do Projeto de Irrigação Sampaio, TO, Brasil

Gisela Coelho Nascimento¹ & Aída Maria Pereira Andreazza²

RESUMO --- Este trabalho trata da avaliação dos impactos de agroquímicos presentes nos efluentes de irrigação no ambiente hídrico de entorno. O caso estudado refere-se ao Projeto de Irrigação Sampaio, localizado no extremo norte do Estado do Tocantins, na margem esquerda do rio de mesmo nome, sendo este rio o corpo receptor da drenagem de um polder em que foi previsto o cultivo de arroz irrigado por inundação. Com utilização de modelagem matemática, foram simulados três diferentes cenários hidrológicos, visando identificar as concentrações no rio Tocantins dos compostos químicos empregados e a extensão do trecho impactado, adotada como a área de influência direta desse impacto. Concluiu-se que apenas o composto Carbaril apresentou concentrações no rio Tocantins mais elevadas que os limites permitidos pela Resolução do CONAMA 357/2005 para rios de classes 1 e 2, e que a extensão do trecho afetado por tais concentrações, a jusante do empreendimento, é de cerca de 6 km. Diante dos resultados da modelagem, foram recomendadas medidas específicas para prevenir o impacto identificado, inseridas no âmbito do Estudo de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental (EIA/RIMA) do empreendimento.

ABSTRACT --- This study evaluates the agrochemical impact present in irrigation effluents of its surrounding aquatic environment. The case studied refers to the Sampaio Irrigation Project, located at the far north of Tocantins State, on the left bank of the Tocantins River, in which case this river is the receiving body of polder drainage intended for a rice culture using flood irrigation. By using mathematical modeling, three distinct hydrological scenarios were simulated, aiming to identify in the Tocantins River, concentrations of the chemical compounds used and the range of the impacted area, adopted as the area under direct influence of this impact. We concluded that only the compound Carbaryl had higher concentrations than the limitations allowed for the Tocantins River by CONAMA [National Environmental Council] Resolution No. 357/2005 for class 1 and class 2 rivers, and that the extension of the area affected by such concentrations is of about 6 km [3.73 miles]. Once this results were obtained, specific measures were recommended to prevent the identified impact, and put into the Environmental Impact Study and Environmental Impact Report (EIA/RIMA) for the project

Palavras-chave: impacto ambiental, agroquímicos, modelagem de produtos tóxicos na água.

1) Engenheira Civil, MSc em Engenharia Civil. Diretora da Hydrosphera Engenharia Ambiental. Rua Augusta, 2.516, cj. 93, São Paulo, SP. 01412-100. E-mail: gisela.coelho@terra.com.br.

2) Engenheira Civil, MSc em Ciências Ambientais. Consultora em Recursos Hídricos e Meio Ambiente. E-mail: aidaandrea@terra.com.br.

1 – INTRODUÇÃO

A drenagem de áreas agrícolas em que são aplicados agroquímicos constitui relevante fonte de impactos nos recursos hídricos do entorno, sendo pouco conhecidos os efeitos e o comportamento dessas substâncias no ambiente aquático.

Embora a legislação vigente tenha restringido o uso de tais substâncias, elas ainda são utilizadas em larga escala nas lavouras, com ou sem emprego de irrigação, na maioria das vezes, sem critérios adequados para prevenção dos seus efeitos na bacia hidrográfica receptora dos efluentes da drenagem da área plantada.

A modelagem matemática de agroquímicos na coluna d'água com objetivo de avaliar os processos de dispersão dos poluentes e a extensão dos seus efeitos constitui ferramenta muito útil em estudos de impacto ambiental, servindo para selecionar previamente as substâncias passíveis de serem utilizadas com os menores riscos para o ambiente aquático e para a população que se utiliza das águas que receberão a drenagem da área cultivada, além de auxiliar na proposição de medidas para controle e mitigação de impactos negativos.

O presente trabalho foi desenvolvido pelas autoras no âmbito do Estudo de Impacto Ambiental (EIA/RIMA) do Projeto de Irrigação Sampaio, empreendimento do Governo do Estado do Tocantins, localizado no extremo norte do Estado, na região denominada Bico do Papagaio.

O EIA/RIMA foi elaborado pela empresa Magna Engenharia Ltda. e apresentado ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), para obtenção da Licença Prévia (LP) do empreendimento.

2 – O PROJETO DE IRRIGAÇÃO SAMPAIO

2.1 – Caracterização geral

O Projeto Sampaio é um perímetro de irrigação com área útil de 1.071 ha, abrangendo partes dos territórios dos municípios tocantinenses de Sampaio, Carrasco Bonito e Augustinópolis, destinado à fruticultura (42 lotes agrícolas, com área total de 142 ha) e ao plantio de arroz, milho e soja (41 lotes agrícolas com área total de 929 ha).

A área do projeto situa-se junto à margem esquerda do rio Tocantins, estando sujeita às cheias do rio, razão pela qual foi prevista a implantação de um dique, conformando um polder. O rio Tocantins é a fonte hídrica para abastecimento do sistema de irrigação e também o corpo receptor direto dos efluentes da drenagem dos lotes agrícolas destinados ao cultivo de grãos, situados no interior do polder.

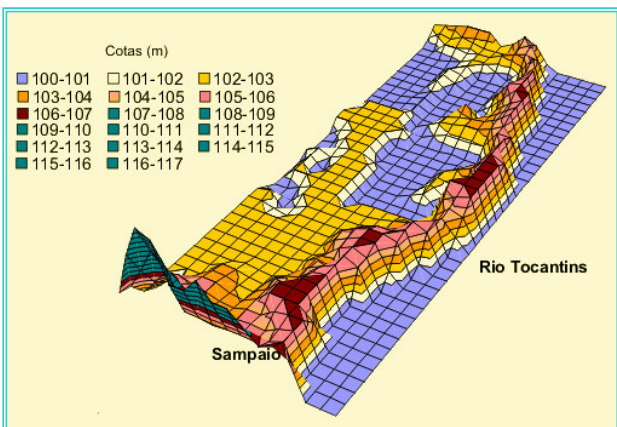
Na região do empreendimento, a jusante do perímetro de irrigação, o rio Tocantins é utilizado para recreação e lazer, pesca, transporte e também para abastecimento doméstico de alguns

assentamentos humanos ribeirinhos, sendo necessário, portanto, manter a qualidade das águas do manancial em níveis compatíveis com os usos que são feitos de suas águas.

As principais obras constituintes do projeto são (Figura 1): dique de proteção contra cheias do rio Tocantins; canal de aproximação; estação de bombeamento principal; canais de distribuição de água aos lotes agrícolas; estação de pressurização de água; redes de água pressurizada; canais de drenagem superficial; estação de bombeamento de drenagem; vias de circulação e sistema viário; sistema de suprimento de energia elétrica; sistema de aplicação de água.



(a) Localização do projeto no Estado do Tocantins



(b) Vista da área em 3 dimensões



(c) Vista em planta do projeto do polder

Figura 1 - Principais obras constituintes do Projeto Sampaio

A seleção dos cultivos indicados para o empreendimento tomou por base as características de relevo, solos e clima locais, bem como as condições gerais para desenvolvimento dos tratos culturais.

Os métodos de irrigação propostos foram os seguintes: aspersão convencional, para o abacaxi; microaspersão para o mamão, coco e banana; gotejamento para o maracujá; inundação, para o arroz, plantado no período chuvoso; e subirrigação para o milho e a soja, cultivados no período de estiagem, na entressafra do arroz.

2.2 – Agroquímicos recomendados para uso no Projeto de Irrigação Sampaio

Visando ao controle fitossanitário das culturas previstas, foi proposta a utilização de vários agroquímicos para evitar o desenvolvimento de pragas, doenças e plantas daninhas. Todas as substâncias recomendadas são permitidas para uso no Brasil pela legislação vigente.

Dentre os cultivos recomendados para o projeto e tendo em vista o método de irrigação adotado – por inundação –, as áreas plantadas com arroz são aquelas que geram a grande maioria dos efluentes da drenagem, cujo destino é o rio Tocantins.

Por essa razão, cuidados especiais foram dedicados ao estudo dos impactos causados no rio Tocantins pela drenagem das áreas plantadas com arroz, sendo, portanto, de maior interesse, avaliar o comportamento dos agroquímicos recomendados para essa cultura, em especial, aqueles com maior potencial de toxicidade, os inseticidas (Quadro 1).

Quadro 1 – Inseticidas recomendados para controle de pragas do arroz irrigado no Projeto Sampaio

Inseto	Elemento Ativo
Cascudo preto, pulga do arroz e lagarta da folha	Betaciflutrina, Carbaril, Ciflutrina, Cupermetrina ^(*) , Dibrom, Fenitrothion, Fenvalerato ^(**) , Lambdacialotrina, Malation, Triclorfom, Diazinon, Esfenvalerato, Permetrina
Lagarta boiadeira, bicheira da raiz	Carbofuran, Imidacloprid ^(*) , Betaciflutrina ^(***)
Preparo do colmo	Malation, Ciflutrina, Fenitrothion, Triclorfom
Broca do colmo, percevejo do grão	Betaciflutrina, Fenitrothion, Malation

(*) Aplicação realizada nas sementes. (**) Mistura de isômeros, dos quais o esfenvalerato é o composto biologicamente mais ativo. (***) Isômero da Ciflutrina

3 – MODELAGEM MATEMÁTICA DOS COMPOSTOS TÓXICOS

3.1 – Agentes ativos: parâmetros químicos, taxas de aplicação, classificação e limites da legislação

O Quadro 2 mostra as principais características dos compostos tóxicos presentes nos inseticidas recomendados para utilização no Projeto Sampaio.

Quadro 2 – Principais características dos compostos tóxicos^(*)

Categoria química	Composto	Classificação ^(**)		Taxas de aplicação	Concentração limite na água ^(***)
		Periculosidade	Toxicidade		
Piretróides	Ciflutrina	Alta	Média	7,5 a 10 g/ha	-
	Fenitrothion	Alta	Média	(no produto armazenado)	-
	Esfenvalerato	Média	Baixa	0,25 a 0,5 kg/ha	-
	Lambdacialotrina	Alta	Alta	12,5 g/ha	-
	Permetrina	Muito alta	Muito alta	20,0 g/ha	-
Organofosforados	Triclorfon	Alta	Alta	0,8 a 2,0 L/ha	< 10 µg/L Paration
	Malation	Alta	Alta	270 g/ha	< 10 µg/L Paration
	Diazinon	Alta	Alta	0,25 a 0,5 kg/ha	< 10 µg/L Paration
Metilcarbamatos	Carbaril	Alta	Alta	960 a 1.110 g/ha	0,02 µg/L ^(****)
	Carbofuran	Alta	Alta	450 a 500 g/ha	< 10 µg/L Paration
Bipiridilo	Dibrom	Média	Alta	300 g/ha	-

(*) Pesquisa realizada no Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (Agrofit) do Ministério da Agricultura (**) Variável de acordo com a formulação, foi considerada a mais desfavorável. (***) Resolução do CONAMA 357/2005. (****) Classes 1 e 2 da Resolução do CONAMA 357/2005.

3.2 – Destino ambiental dos compostos estudados

Os Quadros 3 e 4 apresentam, respectivamente, o destino dos compostos estudados para os meios de interesse e as características de degradação desses mesmos compostos em água, segundo dados do National Institutes of Health (2007).

Quadro 3 – Destino dos compostos estudados em cada um dos meios: ar, solo e água

Composto	Ar	Solo	Água
Carbaril	Encontrado tanto na fase particulada quanto como vapor	Mobilidade moderada	Permanece na coluna d'água
Carbofuran	Encontrado tanto na fase particulada quanto como vapor	Mobilidade alta	Permanece na coluna d'água
Ciflutrina	Associa-se aos particulados, não apresenta volatilização	Adsove-se ao solo e apresenta imobilidade	Adsorve-se às partículas em suspensão
Diazinon	Encontrado tanto na fase particulada quanto como vapor	Mobilidade baixa a moderada	Adsorve-se às partículas em suspensão
Dibrom	Associa-se aos particulados	Mobilidade baixa	Adsorve-se às partículas em suspensão
Esfenvarelato	Encontrado tanto na fase particulada quanto como vapor	Mobilidade muito baixa. Não ocorre lichiviação	Adsorve-se às partículas em suspensão
Fenitrothion	Encontrado tanto na fase particulada quanto como vapor	Mobilidade baixa a moderada	Pequena adsorção às partículas em suspensão
Lambdacialotrina	Associa-se aos particulados, não apresenta volatilização	Adsove-se ao solo e apresenta imobilidade	Adsorve-se às partículas em suspensão
Malation	Encontrado somente como vapor	Mobilidade muito alta	Permanece na coluna d'água
Permetrina	Encontrado tanto na fase particulada quanto como vapor	Adsove-se ao solo e apresenta imobilidade	Adsorve-se às partículas em suspensão
Triclorfon	Encontrado tanto na fase particulada quanto como vapor	Mobilidade alta a muito alta	Permanece na coluna d'água

Quadro 4 – Principais fatores de degradação, na água, dos compostos estudados

Composto	Biodegradação	Volatilização	Fotólise	Hidrólise	Potencial de Bioacumulação
Carbaril	Muito importante	Baixa	Importante	Importante, aumenta com o pH	Baixo
Carbofuran	Importante	Baixa	Importante	Importante	Baixo
Ciflutrina	Importante	Muito baixa	Muito importante	Muito baixa	Alto
Diazinon	Importante		Muito importante	Muito baixa	De médio a baixo
Dibrom	Dados Conflitantes	Baixa	Estável	Composto estável em pH neutro, há hidrólise para águas cloradas e ligeiramente alcalinas	Baixo
Esfenvarelato	Sem dados	Importante	Importante	Importante, aumenta com o pH	Alto
Fenitrothion	Importante	Baixa	Muito importante	Muito importante, mas diminui em presença de ácidos fúlvicos	De médio a baixo
Lambdacialotrina	Importante	Muito baixa	Muito baixa	Muito baixa, aumenta com o pH	Médio, diminui em presença de ácidos fúlvicos
Malation	Muito importante	Baixa	Importante	Muito baixa, aumenta com o pH	Baixo
Permetrina	Importante	Importante	Importante	Muito baixa, aumenta com o pH	Alto
Triclorfon	Importante	Muito baixa	Baixa	Variável, aumenta muito com pH e temperatura	Baixo

3.3 – Fundamentos teóricos da modelagem

3.3.1 Conceitos Básicos

Segundo Chapra (1997), enquanto os compostos convencionais são modelados a partir de sua concentração total, os compostos tóxicos devem ser separados em suas frações dissolvidas e particuladas, já que alguns mecanismos de remoção atuam em apenas uma dessas fases.

A concentração total (c) é a soma das concentrações particulada (c_p) e dissolvida (c_d):

$$c = c_p + c_d$$

Chapra (*op. cit.*) assume também que essas componentes representam frações fixas da concentração total:

$$c_p = F_p \cdot c$$

$$c_d = F_d \cdot c$$

onde: F_d é a fração dissolvida; F_p é a fração particulada

Essas frações, que somadas fornecem a unidade, são função do coeficiente de partição da substância (K_d), que reflete a tendência de associação da substância com os sólidos e da concentração de sólidos em suspensão (m).

$$F_d = \frac{1}{1 + K_d \cdot m}$$

$$F_p = \frac{K_d \cdot m}{1 + K_d \cdot m}$$

Para regime permanente, a conservação da massa é dada por duas equações:

Para a fase líquida:

$$-U \frac{dm_1}{dx} - \frac{v_s}{H_1} m_1 + \frac{v_r}{H_1} m_2 = 0 \quad (1)$$

Para a fase sólida:

$$v_s m_1 - v_r m_2 - v_b m_2 = 0 \quad (2)$$

onde: U é a velocidade do rio; m_1 é a concentração de sólidos na água; m_2 é a concentração de sólidos no sedimento, que pode ser escrita como a porosidade vezes a massa específica; v_s é a velocidade de sedimentação; v_b é a velocidade de enterramento; e v_r é a velocidade de ressuspensão.

Resolvendo (2) para m_2 e substituindo seu valor em (1), obtém-se:

$$-U \frac{dm_1}{dx} - \frac{v_s}{H_1} m_1 + \frac{v_r}{H_1} \frac{v_s}{v_r + v_b} m_1 = 0$$

que, simplificada, fornece:

$$-U \frac{dm_1}{dx} - \frac{v_n}{H_1} m_1 = 0 \quad (3)$$

onde: v_n é a velocidade de sedimentação líquida dada por:

$$v_n = v_s(1 - F_r),$$

sendo F_r a razão entre a velocidade de ressuspensão e a velocidade total de limpeza da camada de sedimentos, dada por:

$$F_r = \frac{v_r}{v_r + v_b}.$$

Podem ocorrer três casos:

$v_n = 0$. Em rios rasos, há uma acumulação pequena de sedimentos; portanto, os sólidos na água permanecem constantes na medida em que a ressuspensão contrabalança a deposição.

$v_n < 0$. Em rios mais profundos, os sedimentos irão se depositar e haverá acumulação de sedimentos. Dessa forma, os sólidos na água diminuem à medida que os sólidos no sedimento aumentam.

$v_n > 0$. Durante certos períodos de tempo, haverá erosão e, portanto, uma perda líquida dos sedimentos de fundo. Por isso, a concentração de sedimentos na água pode aumentar sem que haja um aporte externo.

No caso de $v_n = 0$ a solução da equação diferencial (3) é dada por:

$$m_1 = m_1(0)e^{-\frac{v_s}{H_1 U}x} + \frac{v_r(1-\phi)\rho}{v_s} \left(1 - e^{-\frac{v_s}{H_1 U}x} \right)$$

Se a concentração inicial de sólidos m_1 ($x = 0$) é pequena, então a concentração de sólidos a jusante se aproximará do regime permanente, com um valor dado por:

$$m_1(\infty) = \frac{v_r(1-\phi)\rho}{v_s}$$

onde: ϕ é a porosidade; e ρ é a massa específica dos sedimentos.

3.3.2 Balanço do Contaminante

Para o balanço do contaminante, considera-se que os sólidos em suspensão serão constantes no trecho de interesse, obtendo-se um balanço em regime permanente para um sistema *plug-flow* com características hidrogeométricas constantes, dado por:

$$-U \frac{dc_1}{dx} - k_1 c_1 - \frac{v_v}{H_1} F_{d1} \cdot c_1 - \frac{v_s}{H_1} F_{p1} \cdot c_1 + \frac{v_d}{H_1} (F_{d2} \cdot c_2 - F_{d1} \cdot c_1) + \frac{v_r}{H_1} c_2 = 0 \quad (4)$$

Para os sedimentos de fundo tem-se :

$$v_s \cdot F_{p1} \cdot c_1 + v_d (F_{d1} \cdot c_1 - F_{d2} \cdot c_2) - k_2 \cdot H_2 \cdot c_2 - v_r \cdot c_2 - v_b \cdot c_2 = 0 \quad (5)$$

onde: c_1 é a concentração do poluente em água ($\mu\text{g/L}$); c_2 é a concentração do poluente no sedimento ($\mu\text{g/L}$); k_1 é a constante de decomposição de primeira ordem para a água (d^{-1}); k_2 é a

constante de decomposição de primeira ordem para os sedimentos (d^{-1}); F são as frações de contaminantes nas formas d – dissolvida e p – particulada, nas fases: 1 – líquida e 2 – sólida.

$$F_{d1} = \frac{1}{1 + K_{d1}m} \quad F_{p1} = \frac{K_{d1}m}{1 + K_{d1}m} \quad F_{d2} = \frac{1}{\phi + K_{d2}(1 - \phi)\rho}$$

Resolvendo a equação (5) para c_2 , tem-se:

$$c_2 = \frac{v_s F_{p1} + v_d F_{d1}}{v_d F_{d2} + k_2 H_2 + v_r + v_b} c_1 \quad (6)$$

ou denominando de R_{21} a fração que multiplica c_1 , tem-se

$$c_2 = R_{21} \cdot c_1 \quad (7)$$

ou ainda, utilizando-se a concentração em base seca tem-se:

$$v_2 = \frac{R_{21}}{(1 - \phi) \cdot \rho} c_1 \quad (8)$$

Substituindo (6) em (5) tem-se:

$$-U \frac{dc_1}{dx} - \frac{v_T}{H_1} c_1 = 0 \quad (9)$$

onde: $v_T = k_1 \cdot H_1 + v_v \cdot F_{d1} + (v_s \cdot F_{p1} + v_d \cdot F_{d1})(1 - F_r')$

Dada a condição de contorno $c_1 = c_1(0)$ a equação diferencial (9) tem como solução:

$$c_1 = R_{21} \cdot c_1(0) \cdot e^{-\frac{v_T}{H_1 U} \cdot x} \quad (10)$$

ou em termos de concentração em base seca:

$$c_1 = \frac{R_{21}}{(1 - \phi) \cdot \rho} \cdot c_1(0) \cdot e^{-\frac{v_T}{H_1 U} \cdot x} \quad (11)$$

3.3.3 Mecanismos de transferência de massa: sorção e volatilização

a) Sorção

A sorção é o processo pelo qual uma substância dissolvida é transferida para a fase sólida e se torna associada aos materiais sólidos. Inclui tanto a acumulação de substâncias dissolvidas na superfície dos sólidos (adsorção) quanto a interpenetração de substâncias com sólidos (absorção). A relação entre as taxas de sorção e dessorção é conhecida como coeficiente de partição (K_d), que pode ser estimado por:

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad (12)$$

onde: K_{oc} é o coeficiente de partição do carbono orgânico e f_{oc} a fração em massa do carbono total na matéria sólida.

K_{oc} pode ser estimado através do coeficiente de partição água octanol K_{ow} por meio da relação:

$$K_{oc} = 6,17 \cdot 10^{-7} K_{ow}, \quad (13)$$

sendo que K_{ow} pode ser medido, e muitas vezes se encontra tabelado para cada um dos compostos químicos.

Substituindo (13) em (12), tem-se :

$$K_d = 6,17 \cdot 10^{-7} \cdot f_{oc} \cdot K_{ow}$$

Esta expressão foi aproximada por Thoman & Mueller (1987) para:

$$K_d \approx 1 \cdot 10^{-6} \cdot f_{oc} \cdot K_{ow} \quad (14)$$

Os sólidos em suspensão também constituem uma fase que deve ser considerada, pois parte do contaminante pode ser sorvida por eles; porém, como o coeficiente de partição depende da fração de carbono orgânico, a melhor estratégia de modelagem é associar os compostos tóxicos à fase orgânica, notadamente ao carbono orgânico particulado (COP) e ao carbono orgânico dissolvido (COD).

Lembrando as equações

$$F_d = \frac{1}{1 + K_d \cdot m} \quad \text{e} \quad F_p = \frac{K_d \cdot m}{1 + K_d \cdot m}$$

pode-se agora reescrevê-las como:

$$F_d = \frac{1}{1 + 1 \cdot 10^{-6} K_{ow} \cdot f_{oc} \cdot m} = \frac{1}{1 + 1 \cdot 10^{-6} K_{ow} \cdot COP}$$

Fazendo-se a partição para a água (1) e para os sedimentos (2), tem-se:

(1) Para a água:

$$F_{d1} = \frac{1}{1 + 1 \cdot 10^{-6} K_{ow} \cdot (COP_1 + COD_1)} \quad (15)$$

$$F_{p1} = \frac{1 \cdot 10^{-6} K_{ow} \cdot COP_1}{1 + 1 \cdot 10^{-6} K_{ow} \cdot (COP_1 + COD_1)} \quad (16)$$

$$F_{o1} = \frac{1 \cdot 10^{-6} K_{ow} \cdot COD_1}{1 + 1 \cdot 10^{-6} K_{ow} \cdot (COP_1 + COD_1)} \quad (17)$$

(2) Para os sedimentos:

$$F_{d2} = \frac{1}{\phi + 1 \cdot 10^{-6} K_{ow} \cdot (COP_2 + \phi \cdot COD_2)} \quad (18)$$

$$F_{p2} = \frac{1 \cdot 10^{-6} K_{ow} \cdot COP_2}{\phi + 1 \cdot 10^{-6} K_{ow} \cdot (COP_2 + \phi \cdot COD_2)} \quad (19)$$

$$F_{o2} = \frac{1 \cdot 10^{-6} K_{ow} \cdot COD_2}{\phi + 1 \cdot 10^{-6} K_{ow} \cdot (COP_2 + \phi \cdot COD_2)} \quad (20)$$

sendo:

F as frações do constituinte dissolvida (d), particulada (p) ou associada à fase orgânica (o), na água (1) e nos sedimentos (2);

COP₁ o carbono orgânico particulado na água;

COD₁ o carbono orgânico dissolvido na água;

COD₂ o carbono orgânico dissolvido na água intersticial dos sedimentos;

COP₂ o carbono orgânico particulado no sedimento, dado em g/kg por:

COP₂ = f_{oc,2} · (1-φ) · ρ, onde φ é a porosidade e ρ a massa específica do sedimento.

b) Volatilização

O fluxo de gás através da superfície ar-água é dado por:

$$J = v_v \left(\frac{p_g}{H_e} - c_1 \right) \quad (21)$$

onde: J é o fluxo de massa em mol/m²/ano; v_v é a velocidade de transferência líquida para a superfície ar-água; p_g é a pressão parcial do gás no ar sobre a água (atm); H_e é a constante de Henry; e c₁ é a concentração de gás na água.

Com base na teoria de dois filmes, citada por Chapra (1997), pode-se calcular a velocidade de transferência como sendo:

$$v_v = K_l \frac{H_e}{H_e + R \cdot T_a \cdot \left(\frac{K_l}{K_g} \right)} \quad (22)$$

onde: K_l e K_g são os coeficientes de transferência de massa para o filme líquido e o filme gasoso, respectivamente; R é a constante universal dos gases (8,206 x10⁻⁵ atm. m³/K/mol); T_a é a temperatura absoluta em K.

Os coeficientes K_l e K_g podem ser estimados pelos coeficientes de difusão do composto tóxico no líquido e no gás, bem como pela taxa de renovação r_l e r_g, pelas equações:

$$K_l = \sqrt{r_l D_l} \quad (23)$$

$$K_g = \sqrt{r_g D_g} \quad (24)$$

Os valores de K_l podem ser estimados por extrapolação, a partir da velocidade de transferência de massa para filme laminar do oxigênio:

$$K_l = K_{l,o_2} \left(\frac{32}{M} \right)^{0,25} \quad (25)$$

com: K_{l,O_2} sendo a velocidade de transferência de massa de oxigênio e M a massa molecular do composto estudado.

A estimativa de K_g pode ser feita através da fórmula de Mills (Chapra, 1997):

$$K_g = 168 \cdot U_v \cdot \left(\frac{18}{M} \right)^{0,25} \quad (26)$$

sendo: U_v velocidade do vento.

Considerando que os gases volatilizados de pesticidas encontram-se em porções muito pequenas na atmosfera, se comparados a gases como oxigênio, nitrogênio e gás carbônico, a parcela dependente desta pressão na equação (21) pode ser desprezada, e tem-se que o fluxo de gás para a atmosfera fica reduzido a:

$$J = -v_v \cdot c_d$$

com c_d sendo a concentração dissolvida na água.

c) Mecanismos de reação: fotólise, biodegradação e hidrólise

Fotólise é a quebra de compostos químicos devido à energia radiante da luz, que transforma os compostos de duas formas: fotólise direta, consistindo na absorção de luz pelo próprio composto; e fotólise indireta, representada por um grupo de reações que se iniciam através da absorção de luz por compostos intermediários. A decomposição direta predomina em sistemas com pouca matéria particulada. A fotólise indireta foi descoberta quando se notou que o mesmo composto se degradava mais depressa em águas naturais que em água destilada. Dessa forma, em águas turvas e de cor mais intensa, a fotólise indireta pode ser um mecanismo de decomposição significativo para certos compostos.

A biodegradação refere-se à transformação de contaminantes orgânicos mediada por microorganismos. Os microorganismos típicos de degradação são as bactérias heterotróficas e autotróficas, os fungos e protozoários. O termo “biodegradação” refere-se a diferentes processos, que incluem:

- Mineralização: conversão de um composto orgânico em produtos inorgânicos;
- Detoxificação: conversão de um composto tóxico em subprodutos inócuos;
- Co-metabolização: metabolismo de um composto que o organismo não é capaz de utilizar como nutriente;
- Ativação: conversão de substâncias não tóxicas em substâncias tóxicas ou aumento da toxicidade de uma substância por ação microbiana; e
- Desarmamento: conversão de um composto potencialmente tóxico em um metabolito inofensivo depois que seu potencial é liberado.

A hidrólise refere-se a reações em que as ligações das moléculas são quebradas e a nova ligação é formada com o hidrogênio e os componentes hidroxila da molécula da água. Reações

hidrolíticas são catalisadas por ácidos e bases e, com menor intensidade, pela própria água. Esses efeitos catalisadores dependem do tipo de reação e da estrutura química do composto. O pH e a temperatura da solução têm influência na taxa de reação.

Todos esses três processos podem ser caracterizados por taxas de reação ou por tempos de meia vida, que estão relacionados entre si por:

$$t_{1/2} = \frac{0,6931}{k} \quad (27)$$

onde: $t_{1/2}$ é a meia vida em dias; e k é a taxa de degradação em dias^{-1} .

A concentração do poluente é dada por:

$$c(t) = c(0) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (28)$$

sendo: $c(t)$ a concentração no tempo t ; $c(0)$ a concentração inicial; e k a taxa de decomposição para cada um dos processos envolvidos.

3.4 – Aplicação do modelo e resultados

A modelagem matemática foi realizada com dois objetivos principais: verificar as concentrações dos compostos químicos empregados nos efluentes da drenagem das áreas cultivadas com arroz e também no corpo receptor – o rio Tocantins – e verificar a extensão do trecho impactado pelos contaminantes ao longo do mesmo rio.

3.4.1 Determinação das concentrações iniciais dos compostos nos efluentes da drenagem

Para o estabelecimento das concentrações iniciais dos compostos nos efluentes da drenagem das áreas cultivadas com arroz no Projeto Sampaio, considerou-se que a água contaminada fica em contato com a cultura durante pelo menos 48 horas, tempo necessário para que se dê o efeito desejado no combate à praga de interesse, segundo recomendações dos fabricantes.

Assumiu-se que as áreas plantadas com arroz e inundadas pelas águas de irrigação operam como um reator de mistura completa, pois os processos de solução em água teriam tempo suficiente para ocorrer durante um mínimo de 48 horas. O volume do reator foi obtido adotando-se uma lâmina d'água de 10 cm, para a situação de drenagem total da área plantada (930 ha), o que produz um volume total de 930.000 m^3 . No caso da ocorrência de chuvas, a lâmina d'água máxima recomendável para evitar o “afogamento” da lavoura é de 20 cm. Os produtos não são aplicados por todos os agricultores ao mesmo tempo e nem em toda a área, adotando-se uma parcela de utilização de 10 % da área, para maior aproximação da situação real.

Para aplicação do modelo, foram simulados três cenários, correspondentes a diferentes situações, dependentes das condições pluviométricas locais, do regime de vazões do rio Tocantins e tendo em vista o período recomendado para plantio, entre os meses de dezembro e março, com

colheita prevista no mês de março. As vazões de drenagem foram fornecidas pelo Plano de Exploração Agrícola do projeto. Os cenários modelados estão sintetizados no Quadro 5.

Quadro 5 – Cenários adotados para aplicação do modelo matemático

Cenário	Vazão de drenagem (m ³ /s)	Lâmina d'água na área plantada	Tempo decorrido após aplicação do composto	Quando ocorre	Vazão no rio Tocantins	Probabilidade de ocorrência
1	1,26	0,1	2 dias	Esgotamento do polder por gravidade, sem ocorrência de chuvas	Média das mínimas do período dezembro a março: 3.503 m ³ /s	100%
2	0,4	0,2	Variável: adotou-se 24 h	Durante chuvas médias, com bombeamento	Vazão mínima do mês de março: 2.760 m ³ /s	35% (70% de excedência x 50% ocorrência)
3	6,4	0,2	Variável: adotou-se 2 dias	Durante chuvas intensas, com bombeamento máximo	Vazão média anual: 8.136,8 m ³ /s	14%

As constantes necessárias para a modelagem (Quadro 6) foram obtidas junto às entidades governamentais e universidades que possuem bancos de dados sobre os compostos analisados: Universidade de Cornell, National Library of Medicine (Hazardous Substances Data Bank) e Department of Pesticide Regulation da Califórnia.

Quadro 6 – Constantes adotadas para a modelagem

Nome	Peso molecular	Peso específico	log K _{ow}	K _{oc}	Constante de Henry	Pressão de vapor (mm Hg)	Solubilidade (mg/L)	Hidrólise (t _{1/2}) (dias)	Fotólise (t _{1/2}) (dias)		Volatilidade
									água	solo	
Carbaril	201,22	1,232	2,36	251	8,80E-08	3,97E-05	120	10,5	45	nd	nd
Carbofuran	221,26	1,180	2,32	160	6,84E-08	3,40E-06	700	57,4	5,6	45	nd
Ciflutrina	434,29	0,830	5,62	10.000	5,80E-10	1,62E-08	2	231	0,67	nd	baixa
Diazinon	304,35	1,116	3,81	191 a 1.842	1,17E-07	9,01E-05	40	185	1,4	1	2,4 (mg/m ³)
Dibrom	344,05	1,220	-4,60	2.000	1,40E-13	1,00E-07	708.000	nd	nd	nd	baixa
Esfenvalerato	419,90	1,175	6,77	398.107	1,19E-07	5,00E-07	0,0002	16,3	30	100	baixa
Fenitroton	277,24	1,323	3,38	254 a 1531	9,30E-07	5,40E-05	38	4,30	1,1	nd	0,09 (mg/m ³)
Lambdacialotrina	449,86	1,25	6,80	120.000	1,50E-05	7,50E-09	0,005	estável	nd	nd	t _{1/2} =1,46 d
Malation	330,36	1,230	2,36	30	4,90E-09	1,78E-04	145	11,0	16	nd	baixa
Permetrina	391,29	1,190	2,88	10.471 a 86.000	1,90E-06	2,18E-08	0,006	estável	33	30	nd
Triclorfon	257,45	1,730	0,51	6 a 79	1,70E-11	7,80E-06	154.000	0,27	baixa	nd	baixa

Com os dados do Quadro 6, calcularam-se os valores de K_d (equação 12), F_p e F_d (equações das frações particulada e dissolvida). A carga total de contaminante foi calculada através da taxa de aplicação dos agroquímicos obtida do Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (Agrofit) do Ministério da Agricultura, para cada um dos compostos. Com esta carga e considerando as lâminas d'água indicadas no Quadro 5, calculou-se uma concentração total para cada cenário, que foi dividida em concentração dissolvida (c_d) e concentração particulada (c_p).

A concentração inicial dissolvida foi comparada à solubilidade do composto para a obtenção da concentração final, já que a concentração não pode ser superior à solubilidade. Foram também

calculados os valores de k_1 e k_g (equações 25 e 26) para obtenção da velocidade de volatilização (V_{volat} , equação 22).

A hidrólise e a fotólise foram levadas em conta através das equações 27 e 28, considerando a soma de fatores para o coeficiente k . Visando a uma modelagem de caráter conservador, tendo em vista os objetivos de identificação de impactos ambientais, não foi considerado o efeito da biodegradação.

O Quadro 7 apresenta os valores dos parâmetros referentes aos compostos modelados. Os Quadros 8, 9 e 10 apresentam os resultados obtidos para as concentrações iniciais dos compostos no efluente da drenagem ($c_{2\text{dias}}$) e no rio Tocantins (c_{w0}).

Observa-se que todos os compostos chegam ao rio em concentrações muito abaixo dos valores preconizados pela legislação, à exceção do Carbaril (nos Cenários 1 e 3), cujo limite para as classes 1 e 2 da Resolução do CONAMA 357/2005 é de 0,02 $\mu\text{g/L}$.

Quadro 7 – Parâmetros empregados para cálculo das concentrações iniciais

Nome	K_{ow}	K_d	m(mg/L)=	120	Volatilização			Taxa de aplicação T_a (g/ha) (efetiva)
			F_d	F_p	k_1	k_g	V_{volat}	
Carbaril	2,29E+02	1,41E-04	0,983	0,017	1,637	275,6	9,91E-04	768,0
Carbofuran	2,09E+02	1,29E-04	0,985	0,015	1,598	269,2	7,53E-04	400,0
Ciflutrina	4,17E+05	2,57E-01	0,031	0,969	1,350	227,4	5,39E-06	8,0
Diazinon	6,46E+03	3,98E-03	0,677	0,323	1,476	248,5	1,19E-03	480,0
Dibrom	2,51E-05	1,55E-11	1,000	0,000	1,431	241,0	1,38E-09	300,0
Esfenvalerato	5,89E+06	3,63E+00	0,002	0,998	1,362	229,3	1,12E-03	400,0
Fenitroton	2,38E+03	1,47E-03	0,850	0,150	1,511	254,4	9,61E-03	8,0
Lambdacialotrina	6,31E+06	3,89E+00	0,002	0,998	1,339	225,4	1,25E-01	12,5
Malation	2,29E+02	1,41E-04	0,983	0,017	1,446	243,5	4,88E-05	0,4
Permetrina	7,59E+02	4,68E-04	0,947	0,053	1,386	233,4	1,79E-02	20,0
Triclorfon	3,24E+00	2,00E-06	1,000	0,000	1,539	259,2	1,80E-07	800,0

Quadro 8 – Concentrações iniciais dos compostos no efluente da drenagem – Cenário 1

Nome	Carga (g) 10% de $A \cdot T_a$	c inicial (mg/L)				$c_{d2\text{dias}}$ (mg/L)	c_{w0} ($\mu\text{g/L}$)
		c	c_d	c_p	c_d adotado		
Carbaril	142.848	1,54E-01	1,51E-01	2,56E-03	1,51E-01	1,09E-01	3,91E-02
Carbofuran	74.400	8,00E-02	7,88E-02	1,22E-03	7,88E-02	4,56E-02	1,64E-02
Ciflutrina	1.488	1,60E-03	5,02E-05	1,55E-03	5,02E-05	7,75E-07	2,79E-07
Diazinon	89.280	9,60E-02	6,50E-02	3,10E-02	6,50E-02	6,50E-02	2,34E-02
Dibrom	55.800	6,00E-02	6,00E-02	1,12E-10	6,00E-02	6,00E-02	2,16E-02
Esfenvalerato	74.400	8,00E-02	1,83E-04	7,98E-02	1,83E-04	1,40E-04	5,04E-05
Fenitroton	1.488	1,60E-03	1,36E-03	2,40E-04	1,36E-03	5,52E-05	1,99E-05
Lambdacialotrina	2.325	2,50E-03	5,34E-06	2,49E-03	5,34E-06	5,34E-06	1,92E-06
Malation	74	8,00E-05	7,87E-05	1,33E-06	7,87E-05	5,14E-05	1,85E-05
Permetrina	3.720	4,00E-03	3,79E-03	2,13E-04	3,79E-03	3,24E-03	1,17E-03
Triclorfon	148.800	1,60E-01	1,60E-01	3,83E-05	1,60E-01	4,88E-06	1,76E-06

Quadro 9 – Concentrações iniciais dos compostos no efluente da drenagem – Cenário 2

Nome	Carga (g)	c inicial (mg/L)				C _{d2dias} (mg/L)	C _{w0} (µg/L)
	10% de A*T _a	c	c _d	c _p	c _d adotado		
Carbaril	142.848	1,54E-01	1,51E-01	2,56E-03	1,51E-01	1,28E-01	1,86E-02
Carbofuran	74.400	8,00E-02	7,88E-02	1,22E-03	7,88E-02	5,99E-02	8,69E-03
Ciflutrina	1.488	1,60E-03	5,02E-05	1,55E-03	5,02E-05	6,24E-06	9,04E-07
Diazinon	89.280	9,60E-02	6,50E-02	3,10E-02	6,50E-02	6,50E-02	9,41E-03
Dibrom	55.800	6,00E-02	6,00E-02	1,12E-10	6,00E-02	6,00E-02	8,69E-03
Esfenvalerato	74.400	8,00E-02	1,83E-04	7,98E-02	1,83E-04	1,60E-04	2,32E-05
Fenitroton	1.488	1,60E-03	1,36E-03	2,40E-04	1,36E-03	2,74E-04	3,97E-05
Lambdacialotrina	2.325	2,50E-03	5,34E-06	2,49E-03	5,34E-06	5,34E-06	7,74E-07
Malation	74	8,00E-05	7,87E-05	1,33E-06	7,87E-05	6,36E-05	9,21E-06
Permetrina	3.720	4,00E-03	3,79E-03	2,13E-04	3,79E-03	3,50E-03	5,08E-04
Triclorfon	148.800	1,60E-01	1,60E-01	3,83E-05	1,60E-01	8,84E-04	1,28E-04

Quadro 10 – Concentrações iniciais dos compostos no efluente da drenagem – Cenário 3

Nome	Carga (g)	c inicial (mg/L)				C _{d2dias} (mg/L)	C _{w0} (µg/L)
	10% de A*T _a	c	c _d	c _p	c _d adotado		
Carbaril	142.848	7,68E-02	7,55E-02	1,28E-03	7,55E-02	5,43E-02	4,27E-02
Carbofuran	74.400	4,00E-02	3,94E-02	6,09E-04	3,94E-02	2,28E-02	1,79E-02
Ciflutrina	1.488	8,00E-04	2,51E-05	7,75E-04	2,51E-05	3,88E-07	3,05E-07
Diazinon	89.280	4,80E-02	3,25E-02	1,55E-02	3,25E-02	3,25E-02	2,55E-02
Dibrom	55.800	3,00E-02	3,00E-02	5,58E-11	3,00E-02	3,00E-02	2,36E-02
Esfenvalerato	74.400	4,00E-02	9,15E-05	3,99E-02	9,15E-05	7,01E-05	5,51E-05
Fenitroton	1.488	8,00E-04	6,80E-04	1,20E-04	6,80E-04	2,76E-05	2,17E-05
Lambdacialotrina	2.325	1,25E-03	2,67E-06	1,25E-03	2,67E-06	2,67E-06	2,10E-06
Malation	74	4,00E-05	3,93E-05	6,67E-07	3,93E-05	2,57E-05	2,02E-05
Permetrina	3.720	2,00E-03	1,89E-03	1,06E-04	1,89E-03	1,62E-03	1,27E-03
Triclorfon	148.800	8,00E-02	8,00E-02	1,92E-05	8,00E-02	2,44E-06	1,92E-06

Tendo em vista que o Cenário 1 trata de uma condição de drenagem total do polder, sem a ocorrência de chuvas e com tempo de contato dos compostos com a lavoura de 2 dias, verificou-se, adicionalmente, o tempo requerido para que ocorram os processos de degradação de forma a ser alcançado o valor limite da legislação no corpo d'água, obtendo-se 7 dias. Por essa razão, uma das medidas preventivas dos impactos do projeto no rio Tocantins consistiu da recomendação de que, no caso de ser utilizado o Carbaril, o polder não seja esgotado antes de 7 dias.

O Cenário 3 apresentou a maior concentração inicial de Carbaril (0,0427 µg/L), sendo esta a condição mais crítica em termos do potencial de impactos no rio Tocantins; assim, essa foi a concentração utilizada na modelagem da extensão da área de influência da aplicação dos agroquímicos no rio Tocantins, conforme exposto a seguir.

3.4.2 Determinação das concentrações no rio Tocantins e extensão do trecho impactado

Os critérios para estabelecimento da área de influência da eventual contaminação do rio Tocantins foram os seguintes:

- há mistura completa dos efluentes da drenagem com as águas do rio Tocantins;

- a área de influência é delimitada pelo trecho em que as concentrações de contaminantes situam-se fora dos limites estabelecidos pela Resolução do CONAMA 357/2005;
- sempre que existirem valores dos parâmetros de volatilização, sorção, partição e biodegradação, os processos dependentes desses parâmetros serão considerados; caso contrário, serão considerados inexistentes, o que constitui uma hipótese conservadora.

Conforme verificado (Quadros 8 e 10), o único agroquímico que potencialmente pode afetar o rio Tocantins é o Carbaril. Sua concentração inicial é de 0,0427 µg/L, no Cenário 3. Nessas condições e considerando a equação que engloba todos os fatores de sorção, dessorção, volatilização, hidrólise, biodegradação e fotólise (equação 28), tem-se:

$$c(x) = 0,02 = c_{wo} \cdot e^{-\left(\frac{v_r + k_h + k_b + k_f}{H_1}\right) \cdot \frac{x}{U}}$$

com :

$$v_r = k_1 \cdot H_1 + v_v \cdot F_{d1} + (v_s \cdot F_{p1} + v_d \cdot F_{d1})(1 - F_r) =$$

$$0,052 \cdot 10 + 9,1 \cdot 10^{-4} \cdot 1 + (0,25 \cdot 0 + 0 \cdot 1)(1 - 1) = 0,521 \frac{m}{d}$$

$$k_h + k_b + k_f = 0,066 + 2,039 + 0,0154 = 2,641 d^{-1}$$

sendo:

$$F_{d1} = \frac{1}{1 + K_{d1}m} = \frac{1}{1 + 7,07^{-7,100}} \approx 1$$

$$F_{p1} = \frac{K_{d1}m}{1 + K_{d1}m} = \frac{7,07^{-7,100}}{1 + 7,07^{-7,100}} \approx 0$$

e:

v_v a velocidade de volatilização

v_s a velocidade de sorção

v_d a velocidade de dessorção

k_h a taxa de hidrólise ($t_{1/2} = 10,5$ dias $k_h = 0,066$)

k_b a taxa de biodegradação ($t_{1/2} = 0,34$ dias $k_b = 2,039$)

k_f a taxa de fotólise ($t_{1/2} = 45$ dias $k_f = 0,0154$)

Considerando que a velocidade do rio seja de 0,2 m/s ou 17.280 m/d e que a profundidade H_1 seja de 10 m, obtém-se a equação:

$$c(x) = 0,02 = c_{wo} \cdot e^{-\left(\frac{v_r + k_h + k_b + k_f}{H_1}\right) \cdot \frac{x}{U}} = 0,0427 \cdot e^{-\left(\frac{0,521}{10} + 0,066 + 2,039 + 0,0154\right) \cdot \frac{x}{17280}}$$

que fornece $x = 6.030$ m.

A variável “x” corresponde à extensão do trecho do rio Tocantins impactado pelos efluentes da drenagem da área do polder, a jusante do empreendimento.

4 – CONCLUSÕES

A partir da modelagem dos compostos a serem lançados no rio Tocantins por meio dos efluentes da drenagem da área do polder do Projeto Sampaio, concluiu-se que não haverá impacto maior na qualidade da água do rio, sendo que o único composto que poderá apresentar uma concentração no rio Tocantins acima do limite permitido pela Resolução do CONAMA 357/2005 é o Carbaril, numa extensão de 6,03 km a jusante da área do projeto. Porém, como medida acautelatória, propôs-se que este composto não fosse utilizado, empregando-se, alternativamente, um inseticida da família dos piretróides, que não mostraram concentrações de risco pela modelagem e também são recomendados para o combate das mesmas pragas.

Outra medida recomendada foi a de que a aplicação de agroquímicos na lavoura de arroz fosse evitada em períodos de chuvas intensas, o que poderia provocar a drenagem máxima da área do polder (vazão de 6,4 m³/s), com impactos indesejados no rio Tocantins, tendo em vista a concentração do Carbaril acima do limite da legislação no Cenário 3.

Na hipótese simulada no Cenário 1, ou seja, drenagem do polder por gravidade, com vazão de 0,4 m³/s, caso não seja possível coibir a utilização do Carbaril, sugeriu-se que o produto seja mantido no polder durante 8 dias, visando à volatilização necessária para que seja atingido o limite da legislação. Somente depois desse período, o polder poderá ser totalmente esgotado.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à Magna Engenharia Ltda. pelo apoio prestado e autorização para publicação do trabalho.

BIBLIOGRAFIA

CHAPRA, S. C. (1997). *Surface Water-Quality Modeling*. The McGraw-Hill Companies Inc., New York, 844 p.

Department of Pesticide Regulation, California State, <http://www.cdpr.ca.gov>. Consulta em maio/2007.

Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (Agrofit) do Ministério da Agricultura, http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Consulta em maio/2007.

THOMANN, R. V.; MUELLER, J. A. (1987). *Principles of Surface Water Quality Modeling and Control*. Harper International Edition, 642 p.

United States National Library of Medicine, National Institutes of Health, Toxicology Data Network – TOXNET, <http://toxnet.nlm.nih.gov>. Consulta em maio/2007.

Universidade de Cornell, Pesticide Management Education Program (PMEP) <http://pmep.cce.cornell.edu>. Consulta em maio/2007.