

Uso de modelos preditivos de exposição na avaliação do risco ambiental de agrotóxicos

Rômulo Penna Scorza Júnior

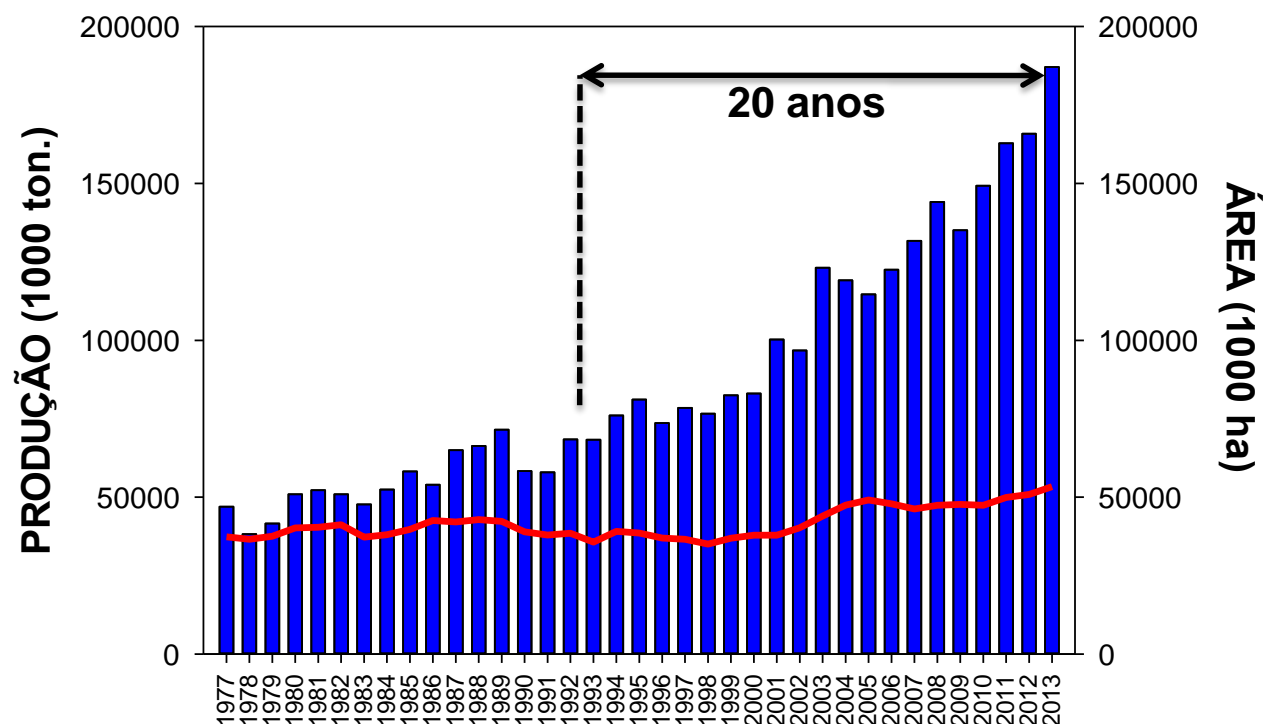
romulo.scorza@embrapa.br



Sumário

- » Introdução;
- » Comportamento ambiental de agrotóxicos;
- » Avaliação do Risco Ambiental (ARA) de agrotóxicos no Brasil;
- » Modelagem matemática e simulação do comportamento ambiental de agrotóxicos: princípios básicos;
- » Uso de simuladores para análise de exposição e estimativas das concentrações ambientais;
- » Considerações finais.

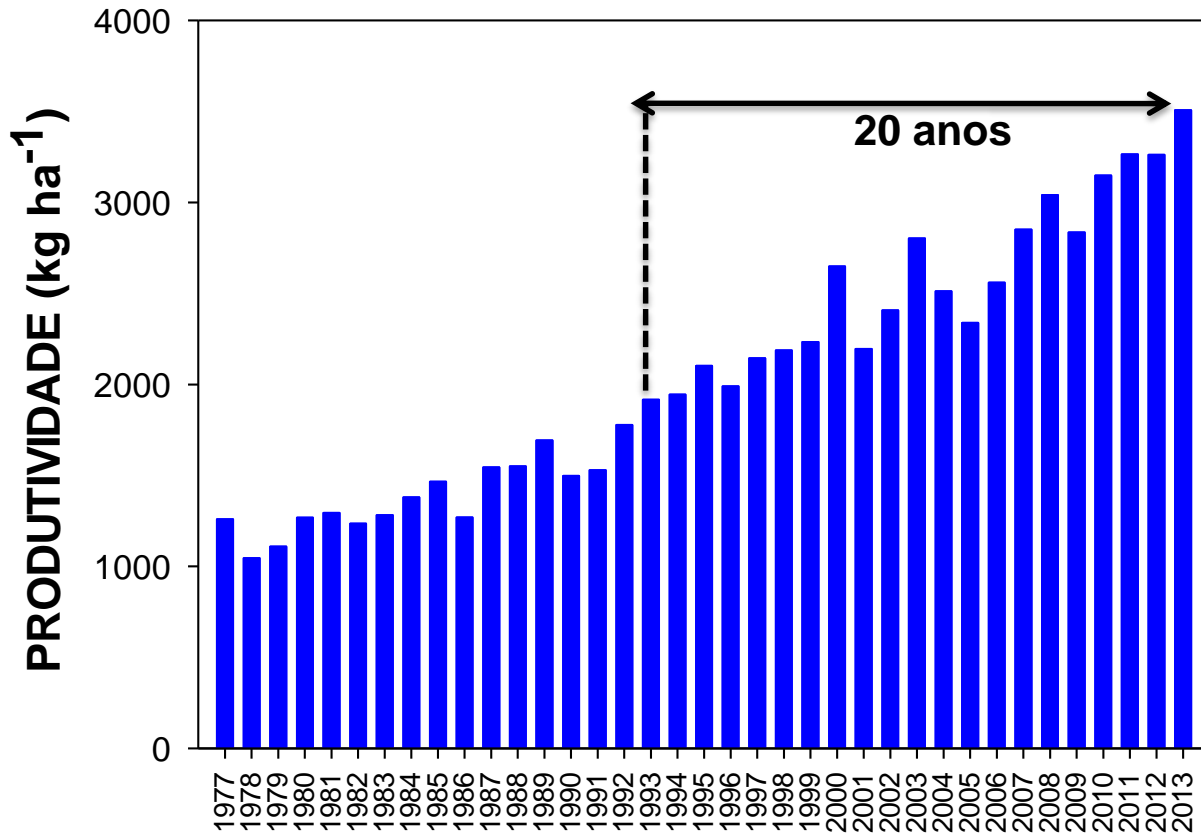
Produção Nacional de Grãos x Área



Fonte: CONAB (2013)

- » Produção brasileira de grãos aumentou 175% em 20 anos;
- » Área cultivada aumentou apenas 49% em 20 anos.

PRODUTIVIDADE MÉDIA DAS CULTURAS



Fonte: CONAB (2013)

» Produtividade brasileira de grãos aumentou 83% em 20 anos.

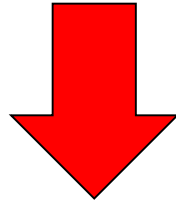
- » Considerando a mesma produtividade média de grãos de 20 anos atrás ($\approx 1.963 \text{ kg ha}^{-1}$):
 - » Para atingirmos o produção nacional atual (187 milhões ton) precisaríamos de mais 55 milhões ha;
 - » Então preservamos mais 55 milhões ha!
- » Agronegócio representa 23% do PIB;
- » Agronegócio é responsável por 37% dos empregos.



- » Área cultivada com cana-de-açúcar é de 8 milhões ha;
- » Proálcool 1975 – se considerarmos a produtividade daquela época, precisaríamos mais 6 milhões ha para atingirmos a produção atual;
- » Então preservamos mais 6 milhões ha.



Total da área preservada = $55 + 6 = 61$ milhões ha!



Tecnologia Agropecuária

Algumas tecnologias:

- melhoramento genético;
- sistemas de produção intensivos;
- **agrotóxicos.**



AGROTÓXICO

Perigo

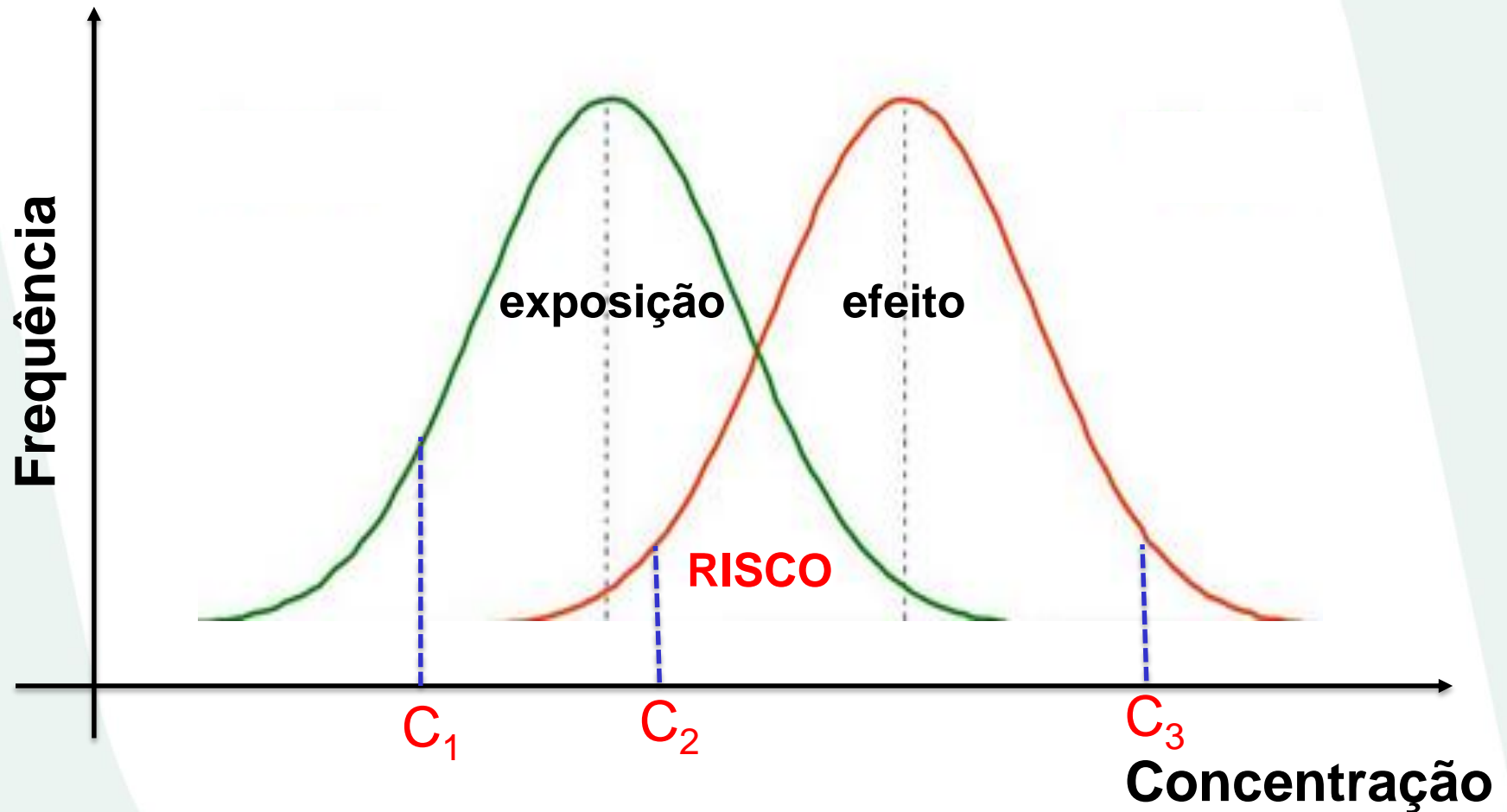


Risco

- informa sobre a consequência de um acidente;
- não considera o uso regular;
- potencial de dano ao meio ambiente.

- possibilidade de ocorrência de um certo dano;
- estimativas das concentrações ambientais;
- necessidade de avaliar exposição.

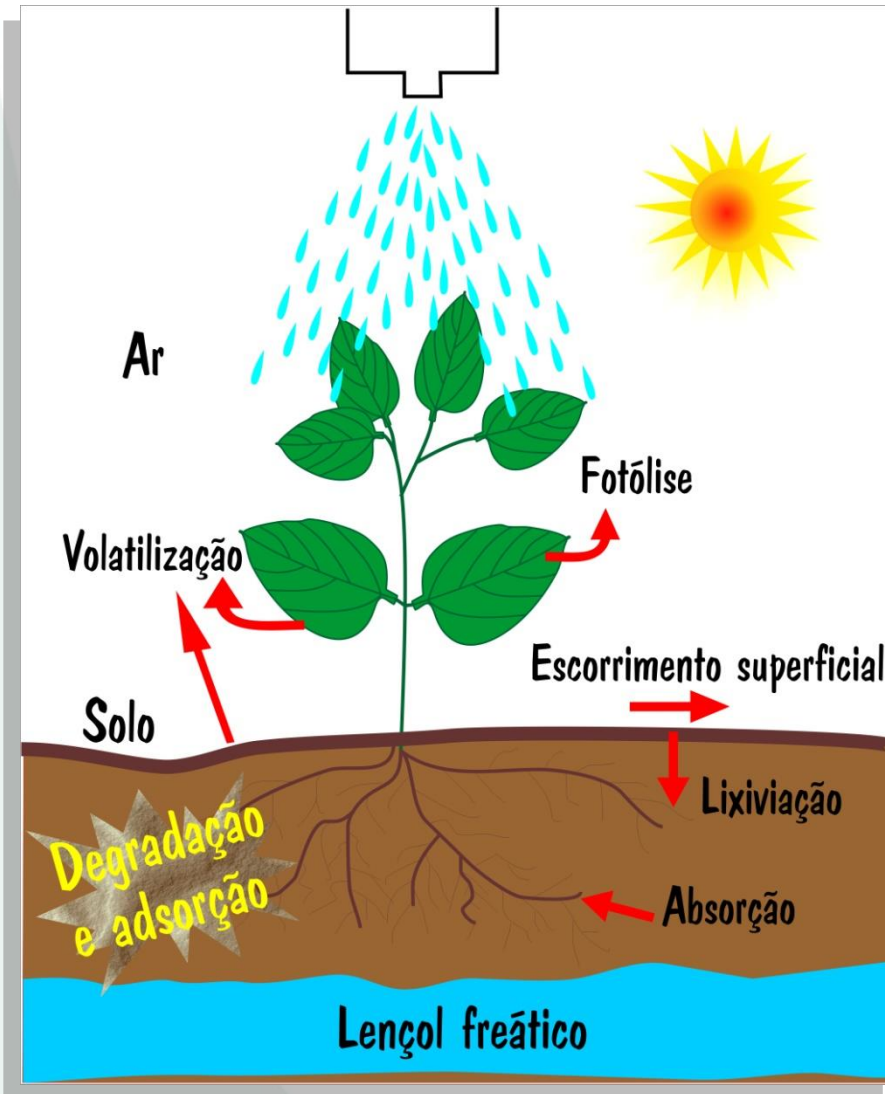
Risco = Exposição x Perigo



Exposição = f (meia-vida, sorção, polaridade, clima, sistema de cultivo, etc)

Efeito = f (espécie, taxa de crescimento, mortalidade etc)

Comportamento ambiental

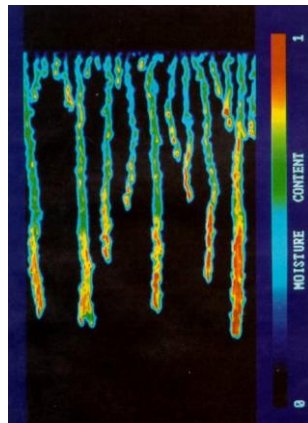


Processos de Transporte:

- Lixiviação (1 a 5% da dose);
- Escorrimento Superficial (1 a 2%);
- Volatilização (até 90%).

Lixiviação:

- transporte vertical do agrotóxico juntamente com a água que infiltra no solo (chuva ou irrigação);
- quantidade transportada varia de 1 a 5% (casos excepcionais);
- problema na contaminação das águas subterrâneas (poços superficiais);



Mas 1% de lixiviação é muito pouco, não ?? Será que 1% da dose aplicada iria contaminar a água subterrânea com níveis acima do permitido pela legislação brasileira ?

Portaria MS 2914 de 12/12/2011
Resolução Conama nº 396 de 03/04/2008
VMP atrazina na água potável = $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$

$$2,0 \mu\text{g L}^{-1} = 2,0 \text{ mg m}^{-3}$$

$$2,0 \text{ mg m}^{-3} \times 0,1 \text{ m} = 0,2 \text{ mg m}^{-2}$$

VMP por área

Milho = $2,0 \text{ kg de i.a. ha}^{-1}$

Lençol freático a 10 m de profundidade

Taxa de recarga = $100 \text{ mm} = 0,1 \text{ m}$

$$\begin{array}{rcl} 2000 \text{ g} & \text{-----} & 10\,000 \text{ m}^2 \\ X & \text{-----} & 1 \text{ m}^2 \end{array}$$

$$X = 0,2 \text{ g m}^{-2} = 200 \text{ mg m}^{-2}$$

$$200 \text{ mg} \text{ ----- } 100\%$$

$$0,2 \text{ mg} \text{ ----- } X$$

$$X = 0,1\% \text{ da dose aplicada}$$

Escurrimento superficial:

- transporte juntamente com a água da enxurrada e ou sedimentos;
- quantidade transportada varia de 1 a 2% da dose aplicada;
- problema para contaminação das águas superficiais;
- práticas que minimizem a formação de enxurradas tendem a diminuir o escurrimento superficial de agrotóxicos – plantio direto.



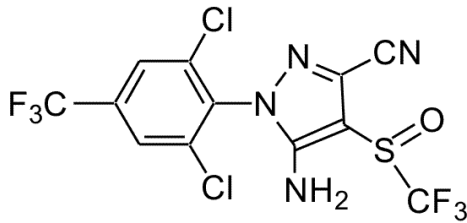
Volatilização:

- fase líquida para fase gasosa;
- do solo ou planta para atmosfera;
- capacidade de transporte para grandes distâncias;
- pode chegar a 90% da dose aplicada;
- são poucos os agrotóxicos voláteis;
- presença de resíduos na água da chuva;
- importante nas condições tropicais.

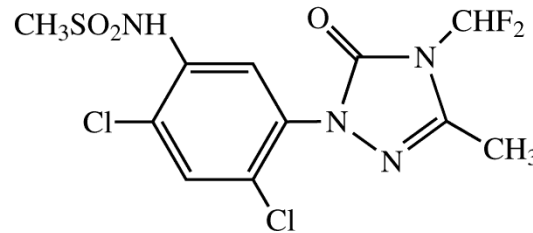
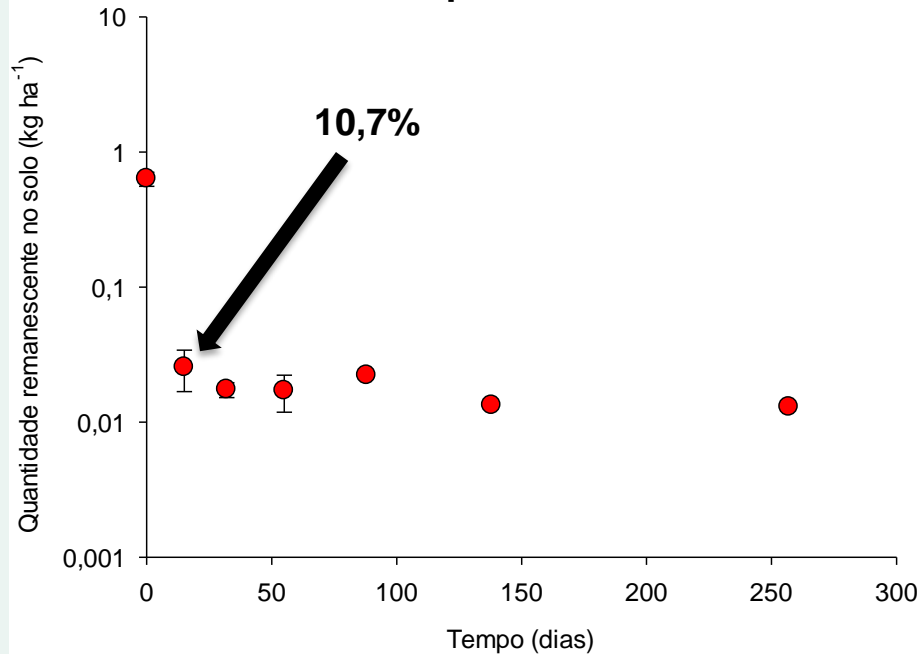


Fipronil e sulfentrazone - quantidade remanescente no solo (0-100 cm)

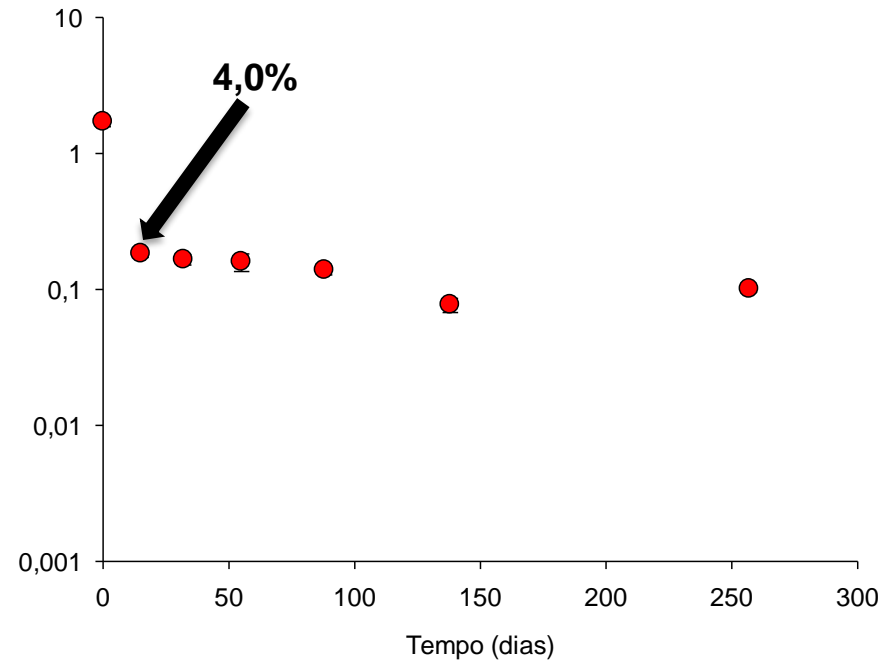
Dourados – MS



Fipronil



Sulfentrazone



Rápida dissipação logo após aplicação. Volatilização?

Processos de Transformação:

Metabolização = transformação parcial

Mineralização = transformação total (CO₂)

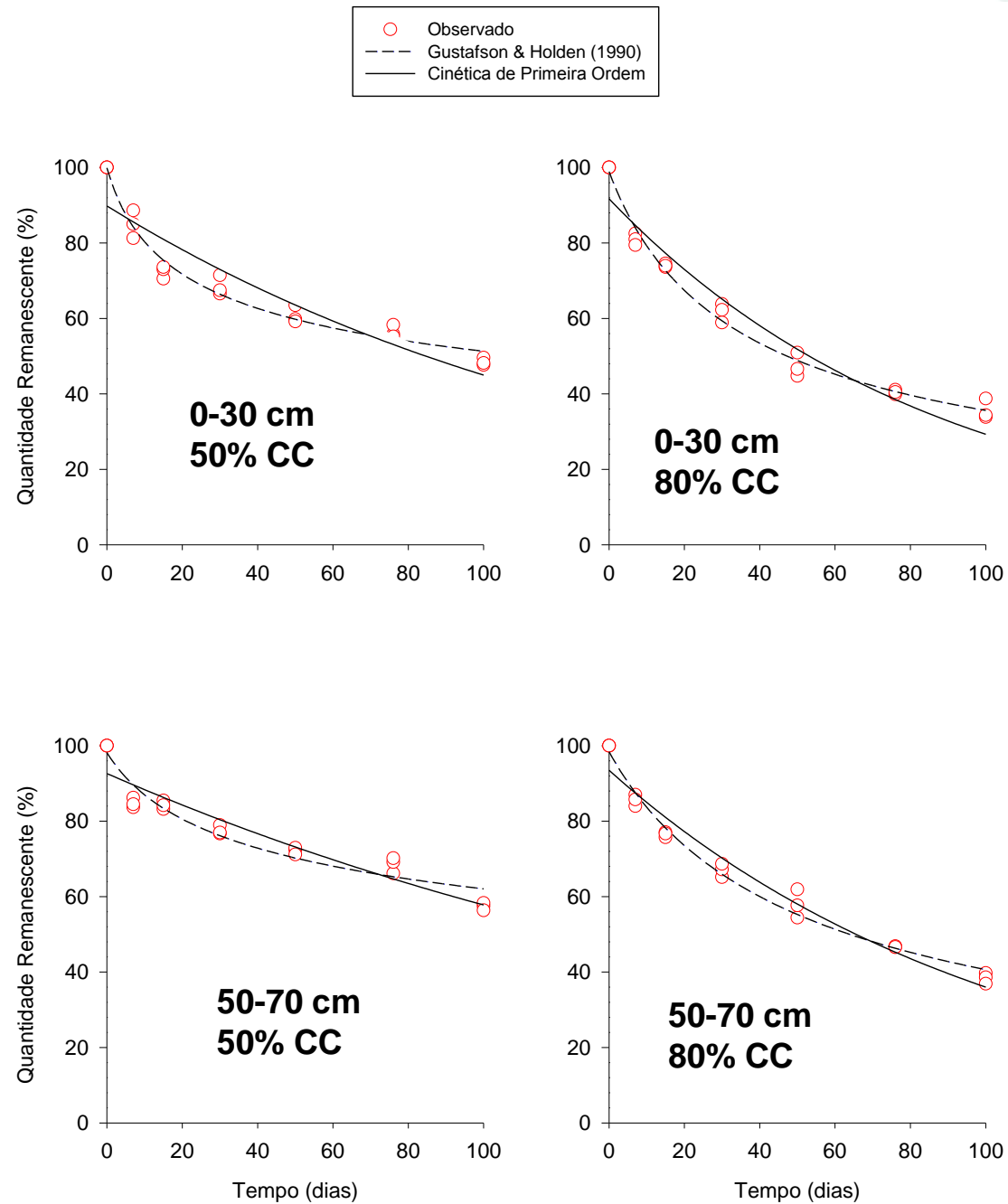
Degradação:

- tem por objetivo a “atenuação” das concentrações iniciais;
- ocorre por meios bióticos (biodegradação) e abióticos (química);
- grande influência da temperatura, umidade, atividade microbiana, etc.

Sulfentrazone

40 °C

Deodápolis-MS



Cinética de primeira ordem - Sulfentrazone

Solo	T (°C)	Prof. (cm)	Um. (%CC)	Erro- χ^2 (%)	M ₀ (%)	k (dia ⁻¹)	TD ₅₀ (dia)	R ²
LVdf - Dourados	30	0-30	50	4,0	91,82±1,59*	0,0034±0,0004*	-	0,82
			80	8,8	85,39±2,92*	0,0088±0,0010*	79	0,84
		50-70	50	-	-	-	-	-
			80	6,3	100,87±2,50*	0,0060±0,0006*	116	0,86
	40	0-30	50	1,8	96,47±1,00*	0,0022±0,0002*	-	0,85
			80	8,2	90,00±3,22*	0,0103±0,0011*	66	0,86
		50-70	50	1,8	98,03±1,20*	-	-	0,66
			80	10,3	89,41±3,36*	0,0133±0,0013*	52	0,88
RQo - Deodópolis	30	0-30	50	3,7	94,37±1,50*	0,0065±0,0004*	107	0,94
			80	4,3	92,58±1,62*	0,0086±0,0005*	81	0,95
		50-70	50	3,8	94,64±1,64*	0,0037±0,0004*	-	0,84
			80	4,7	91,70±1,91*	0,0046±0,0005*	-	0,84
	40	0-30	50	6,5	89,83±2,30*	0,0069±0,0007*	100	0,87
			80	6,2	91,71±2,11*	0,0114±0,0007*	61	0,94
		50-70	50	4,0	92,60±1,50*	0,0047±0,0004*	-	0,90
			80	4,1	93,48±1,51*	0,0095±0,0005*	73	0,97

* Significativo pelo teste t a 5%.

Gustafson & Holden (1990) ou multicompartimental - Sulfentrazone

Solo	T (°C)	Prof. (cm)	Um. (%CC)	Erro- χ^2 (%)	M ₀ (%)	α (-)	β (dia)	TD ₅₀ (dia)	R ²
LVdf - Dourados	30	0-30	50	3,0	99,50±1,98*	0,10±0,02*	0,36±0,23 ^{ns}	-	0,90
			80	3,6	99,34±2,13*	0,25±0,03*	0,25±0,09*	60	0,97
		50-70	50	-	-	-	-	-	-
			80	-	-	-	-	-	-
	40	0-30	50	0,3	99,84±1,17*	0,10±0,02*	0,09±0,05 ^{ns}	-	0,92
			80	3,8	99,90±3,29*	0,41±0,09*	0,09±0,04 ^{ns}	51	0,93
		50-70	50	1,7	99,57±1,77*	0,10±0,07 ^{ns}	0,04±0,05 ^{ns}	-	0,70
			80	2,3	100,72±1,90*	0,49±0,06*	0,09±0,02*	34	0,98
RQo - Deodópolis	30	0-30	50	3,8	96,40±1,97*	0,85±0,51 ^{ns}	0,01±0,01 ^{ns}	116	0,95
			80	3,2	97,47±1,74*	0,58±0,13*	0,03±0,01*	77	0,97
		50-70	50	-	-	-	-	-	-
			80	5,1	98,95±2,69*	0,16±0,04*	0,15±0,10 ^{ns}	-	0,88
	40	0-30	50	2,4	99,91±1,61*	0,24±0,03*	0,15±0,04*	112	0,97
			80	2,3	98,95±1,36*	0,60±0,07*	0,04±0,01*	49	0,99
		50-70	50	3,4	98,17±1,92*	0,21±0,05*	0,08±0,04 ^{ns}	-	0,94
			80	2,3	98,40±1,33*	0,68±0,11*	0,03±0,01*	66	0,99

* Significativo pelo teste t a 5%.

^{ns} Não significativo pelo teste t a 5%.



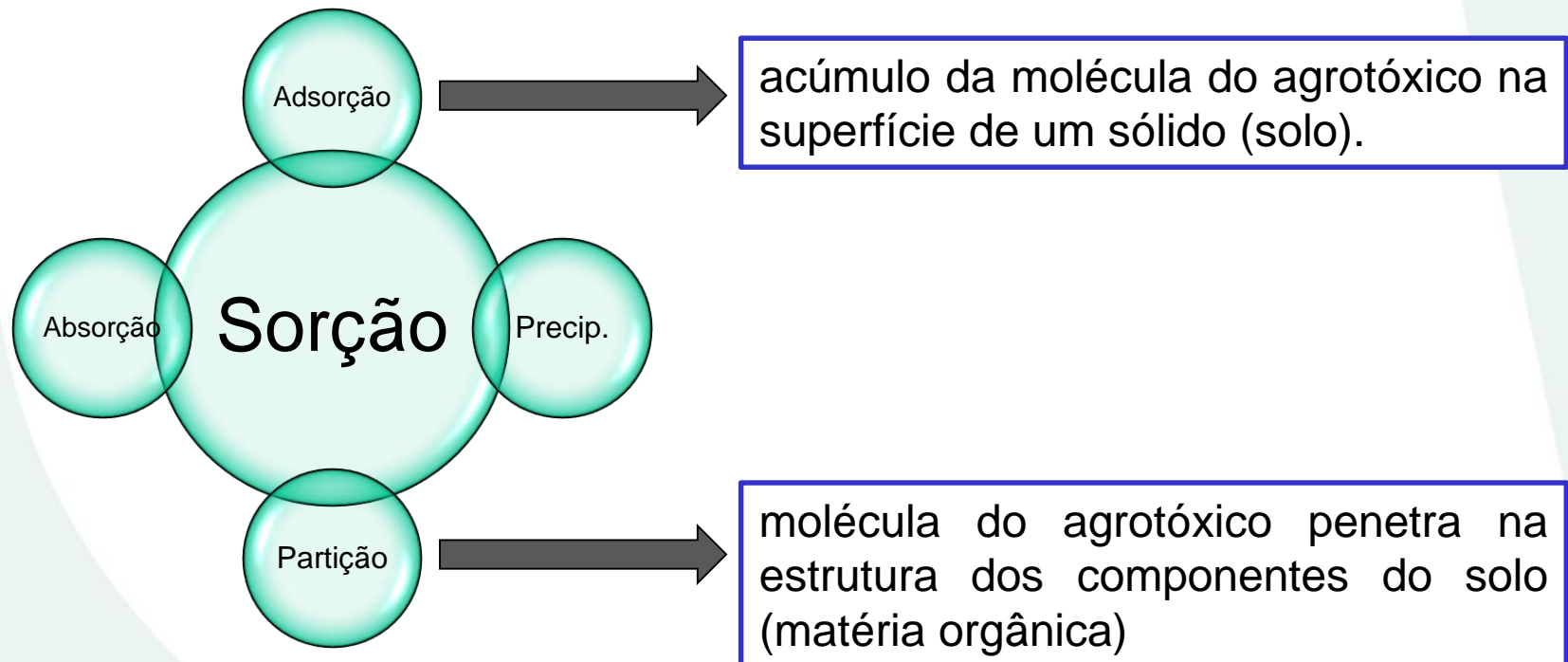
Fotólise:

- ocorre quando a molécula do agrotóxico absorve energia luminosa (na faixa do ultravioleta 290-450 nm);
- essa energia causa excitação dos elétrons e pode resultar na quebra ou formação de ligações;
- pode levar à inativação da molécula;
- processo mais frequente na superfície das plantas, solo e água (onde a luz chega facilmente).

Processos de Retenção:

Sorção:

- capacidade do solo em reter as moléculas de um agrotóxico, o que diminui sua biodisponibilidade;
- controla processos de transformação e de transporte;



Avaliação do risco ambiental de agrotóxicos no Brasil

- » agrotóxicos devem atender a diretrizes e exigências relativas ao meio ambiente (Lei 7802/89);
- » para esse atendimento devem passar por uma avaliação ambiental:
 - » Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (APPA) – em execução desde 1990 (IN 84 15/10/1996)
 - » Avaliação do Risco Ambiental (ARA) (Decreto 4074/2002 mas só iniciou no IBAMA em 2011).

- » Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (APPA):
 - » relacionado ao conceito de perigo;
 - » informa sobre a consequência de um acidente (e não sobre o uso regular);
 - » não requer estimativa da concentração ambiental;
 - » usa dados dos estudos físico-químicos, toxicológicos e ecotoxicológicos;
 - » classificação conforme tabelas específicas;
 - » não avalia se o uso de um agrotóxico, nas condições propostas de uso, é seguro para o meio ambiente (porque desconsidera a exposição).

» Avaliação do Risco Ambiental (ARA):

- » função do perigo e exposição;
- » requer estimativa da concentração ambiental (modelos);
- » revisa-se os estudos requeridos para APPA, sendo a exposição estimada considerando:
 1. doses de uso propostas;
 2. métodos de aplicação recomendados;
 3. intervalo de aplicações;
 4. época das aplicações (período do ano).

Elementos principais da ARA:

Metas de Proteção

- proteção dos seres humanos;
- proteção do meio ambiente.

Dados

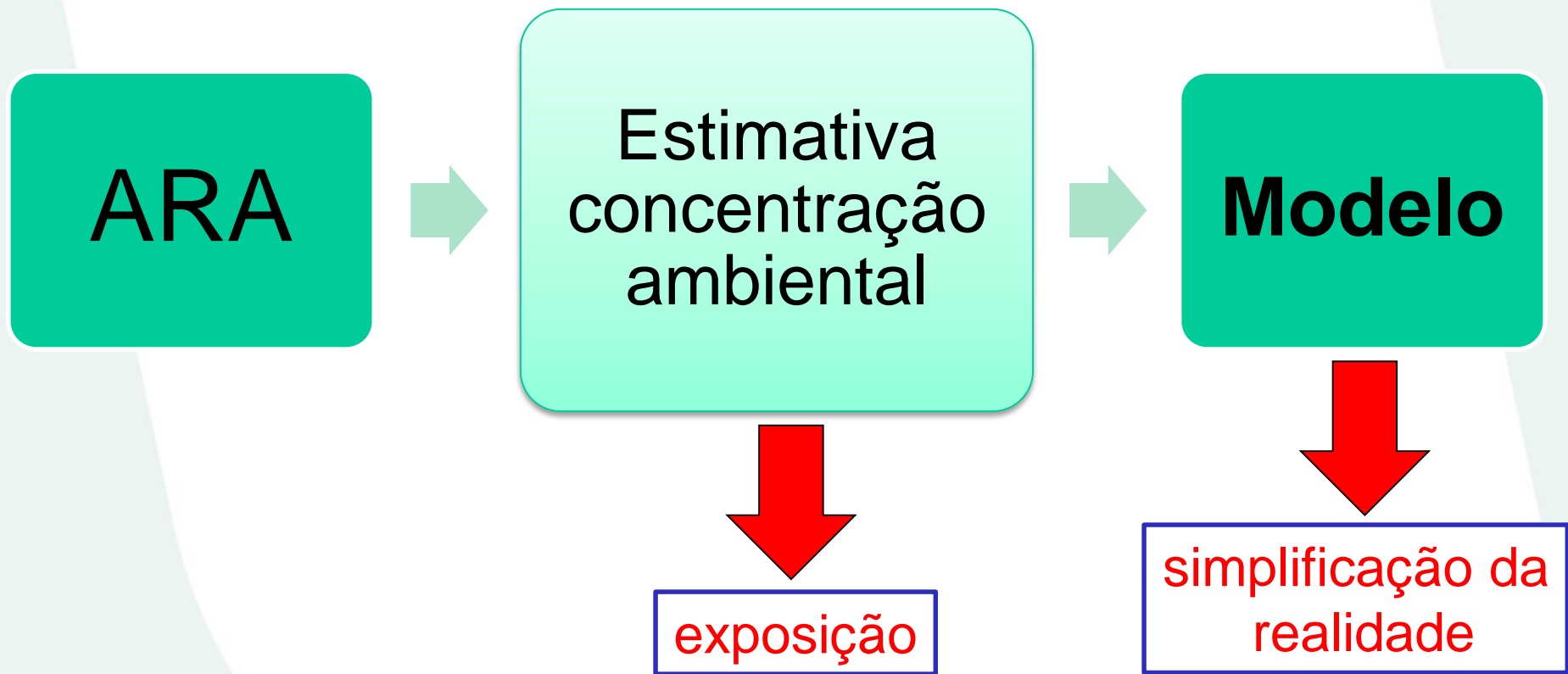
- dados para caracterização do perigo e exposição.

Avaliação de Risco

- métodos e princípios universais;
- respeitar as condições locais de uso.

Mitigação ou Refinamento

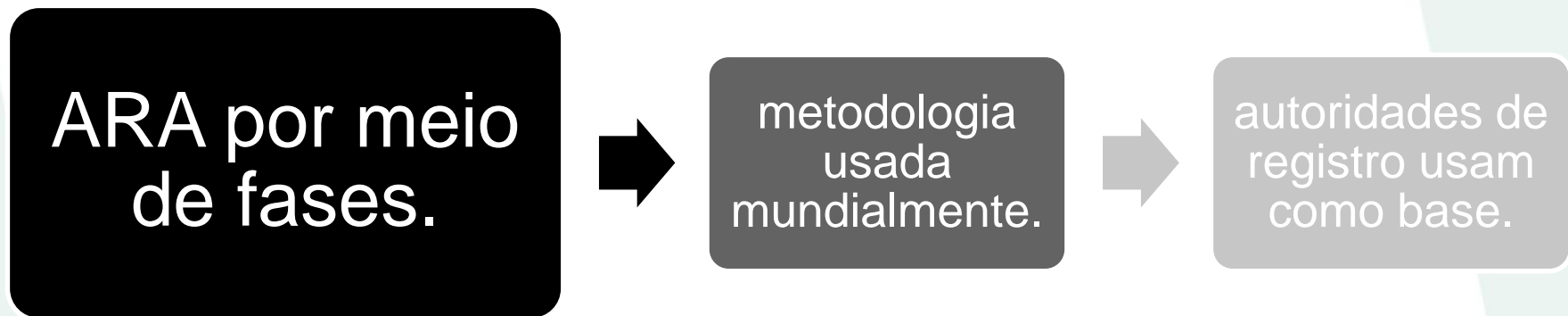
- mitigação do risco;
- refinamento do risco com métodos mais refinados, dependendo da situação.



Uso de modelos para estimativa de exposição:

- » clara definição do modelo conceitual (base para seleção do modelo a ser usado para as estimativas);
- » ciente da simplificação da realidade;
- » Simplificação = permita avaliar e prever o comportamento e destino ambiental em função das suas características básicas, padrão de uso e condições ambientais.

- » são amplamente utilizados no processo de registro pelas autoridades americanas e europeias;
- » atualmente possuem um “bom” grau de validação;
- » base científica sólida (argumentos que podem ser defendidos) e em constante evolução (incorporação de novos processos);
- » aumenta a proteção em função da diminuição das incertezas.

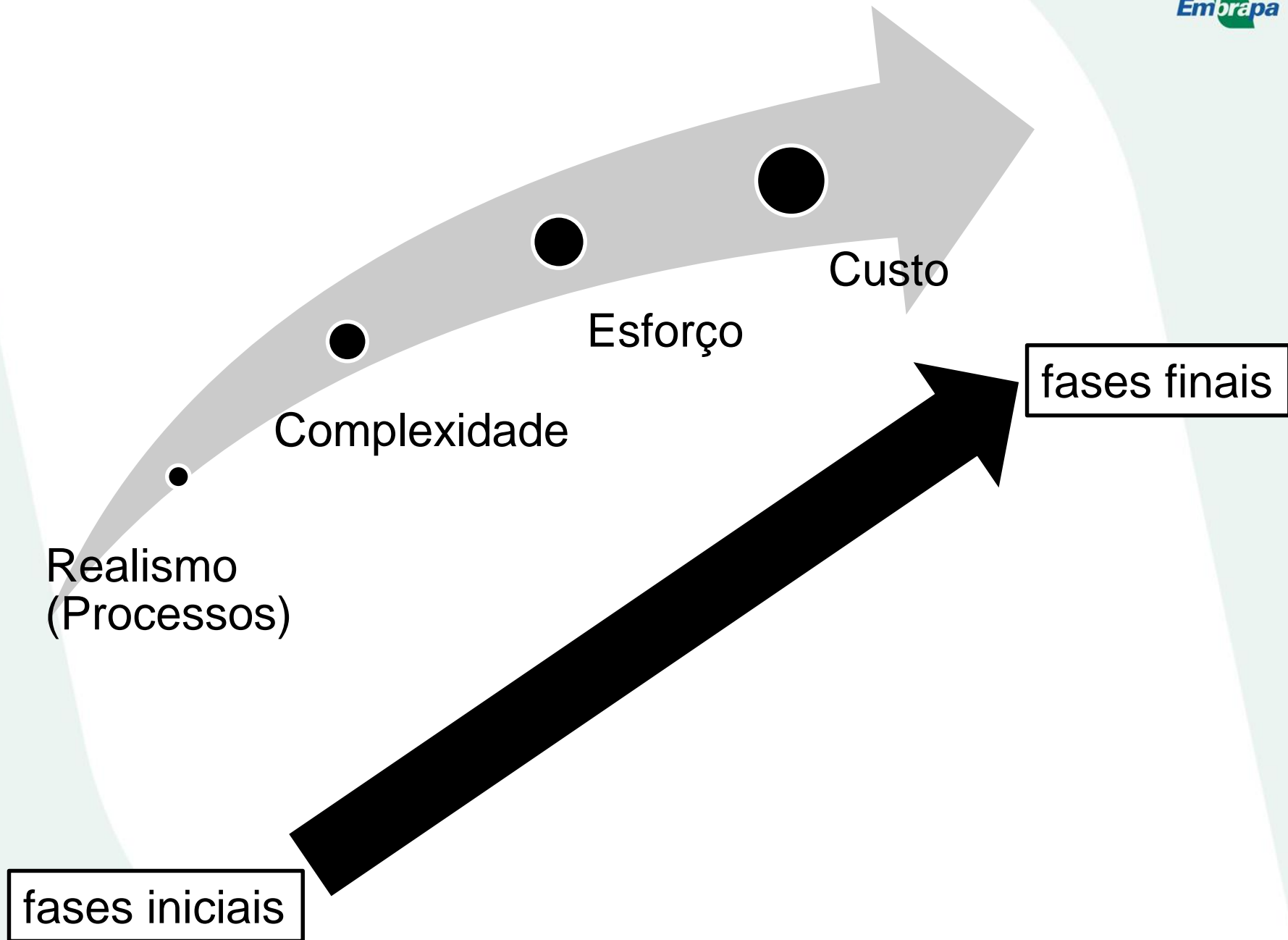


Fase = avaliação completa de exposição ou efeito resultante de um “endpoint” (valor limite) estabelecido.

Ex: concentração na fase líquida a 10 m ou concentração total no solo etc).

Considerações sobre uso da metodologia por “fases”:

- » fases iniciais são mais conservadoras que as fases finais;
- » fases finais refletem mais a realidade que as fases iniciais;
- » fases iniciais demandam menos esforço que as fases finais;
- » em cada fase, toda informação científica **relevante** é utilizada;
- » todas as fases são focadas para o mesmo objetivo da avaliação.

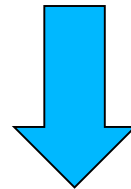


“Campo de forças”

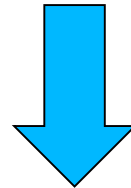
Atores	Objetivos
Indústria	Registro
Agricultores	Eficiente/Menor custo
Governo (autoridades)	Compromisso defensável
Ambientalistas	Ausência de risco
Sociedade	

Compromisso defensável = baseado em argumentos que consideram conhecimento científico, viabilidade e segurança.

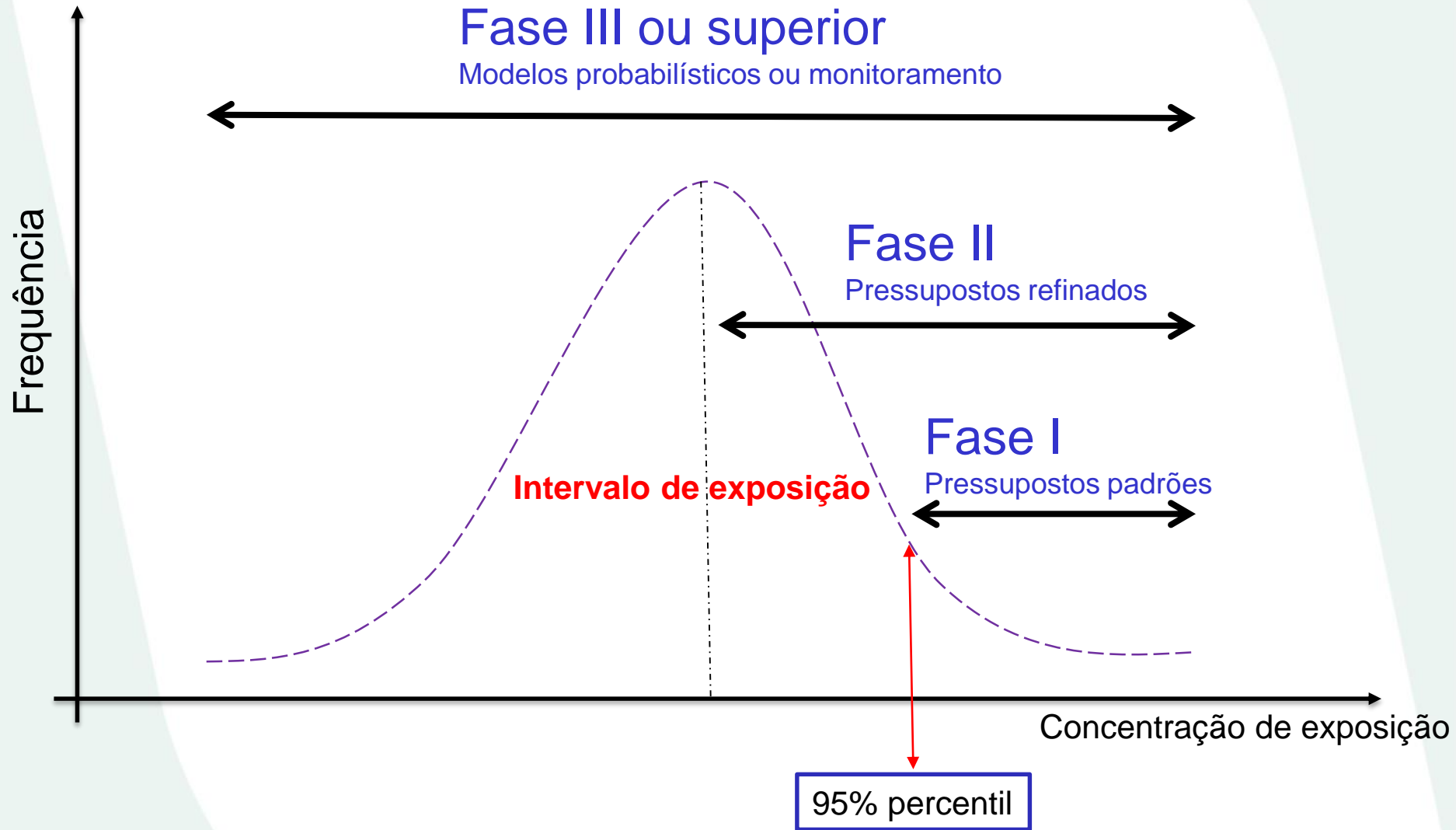
Brasil (autoridades brasileiras)



Padrão americano (EPA) de ARA



Fase I (em uso) e Fase II (ainda em teste)



Modelos de fase I ou de triagem (“screening”):

- » poucos processos envolvidos relativos ao destino ambiental;
- » pressupostos conceituais de maior simplicidade;
- » fácil utilização;
- » reduzida necessidade de dados de entrada;
- » estimativas de concentrações ambientais mais conservadoras;
- » possuem base científica;
- » não foram elaborados para gerar as melhores estimativas ambientais, mas sim para tomada de decisão regulatória inicial.

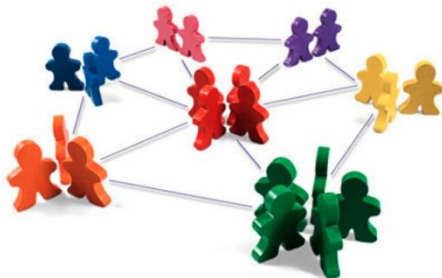
Modelos de fase II ou superiores:

- » finalidade de estimar as melhores concentrações, considerando as características do agrotóxico, clima, solo, frequência de uso, modo de aplicação etc;
- » requer maior quantidade de dados de entrada para melhor caracterização dos cenários;
- » recursos humanos mais treinados;
- » possuem base científica.

EU = fase I, II, III etc ➡ o que muda não é o modelo, mas sim o detalhamento do cenário para avaliação da exposição.

Rotinas e procedimentos para ARA no Brasil

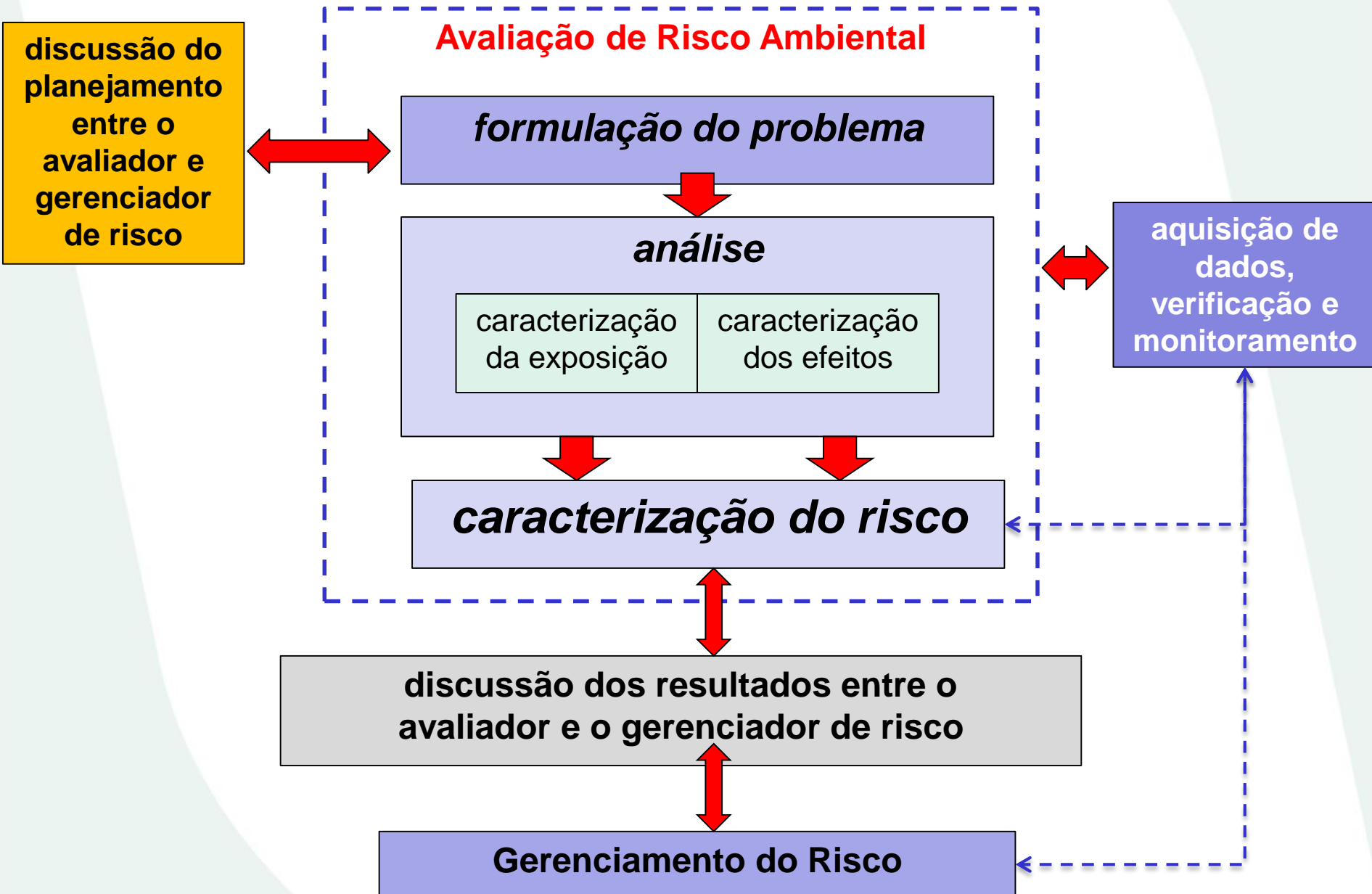
- » estrutura conceitual de ARA baseada na US-EPA;
- » estrutura conceitual com as seguintes características:
 - » exige equipe multidisciplinar (diferentes áreas do conhecimento mas que sejam afins);
 - » interatividade do processo.



justificativas/razões para usar US-EPA:

1. uso de agrotóxicos comparável nos dois países devido à semelhança das “commodities” consideradas;
2. ampla utilização, validação e reconhecimento dos modelos nos meios acadêmicos e regulatórios;
3. grande parte dos dados de entrada requeridos pelos modelos da US-EPA já são requeridos pelo IBAMA aos registrantes.

Estrutura conceitual de ARA no Brasil



1ª Etapa - Formulação do problema:

- » etapa mais importante;
- » prévia avaliação das características do agrotóxico e seu padrão de uso (dose, modo de aplicação, intervalo entre aplicações, número máximo de aplicações durante ciclo da cultura, maior dose que pode ser usada etc);
- » informações do agrotóxico = dados derivados dos estudos de comportamento e destino ambiental e do ecotoxicológico;

1ª Etapa - Formulação do problema (cont.):

- » principal resultado dessa etapa = definição do modelo conceitual de avaliação de risco que considera transporte e comportamento ambiental;

Modelo Conceitual de Avaliação de Risco = descrição escrita ou gráfica dos relacionamentos entre o agrotóxico, suas rotas de exposição e efeitos.

Possui dois componentes:

1. hipótese de risco;
2. diagrama conceitual.

1ª Etapa - Formulação do problema (cont.):

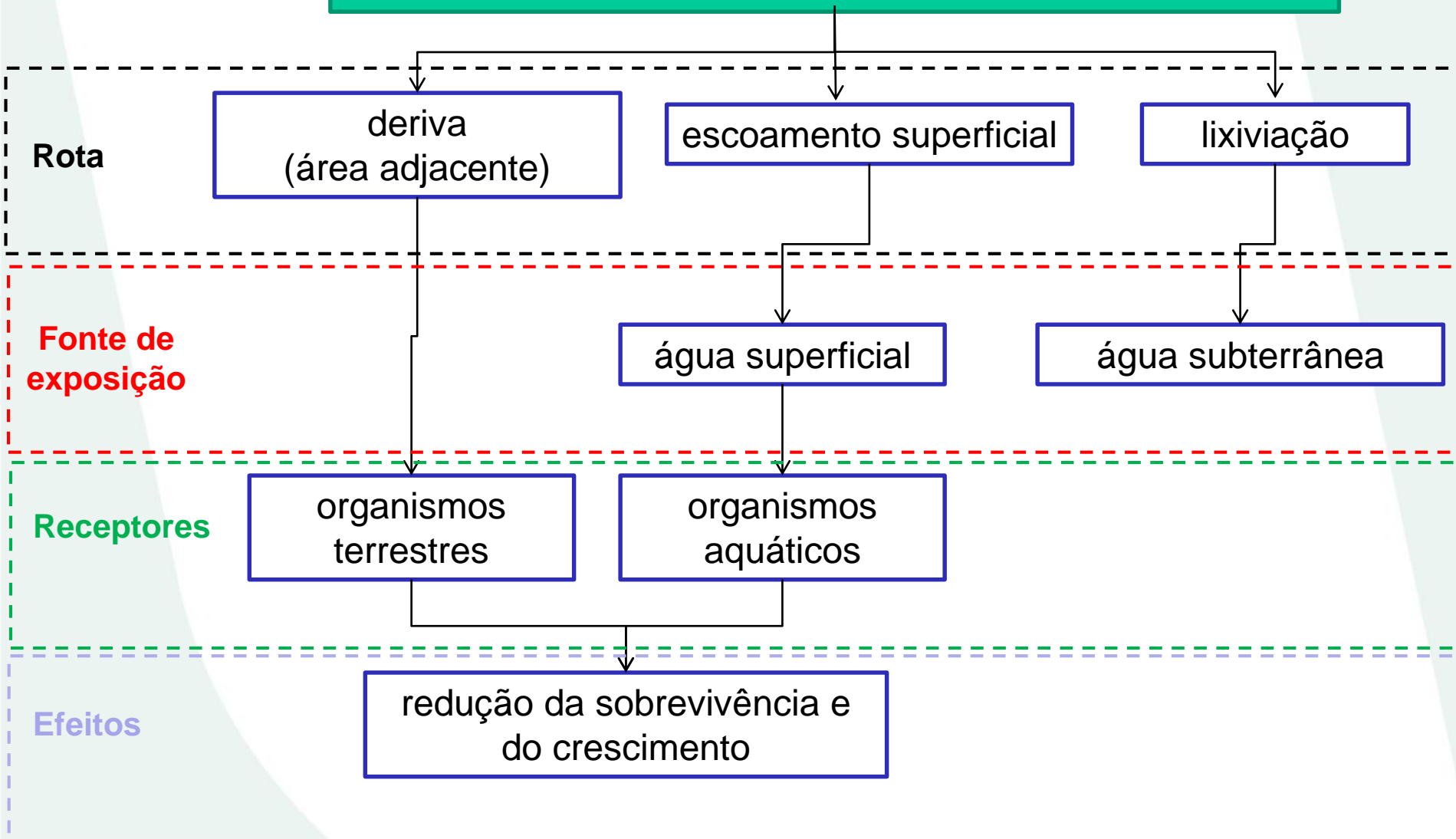
Hipótese de Risco = objetivo da proteção.

Ex: organismos aquáticos estão sujeitos aos efeitos adversos (diminuição da sobrevivência, crescimento, fecundidade etc) devido à exposição ao agrotóxico “**A**” considerando a dose e modo de aplicação usado.

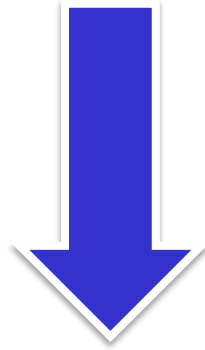
Diagrama Conceitual = síntese da avaliação que será realizada contendo a forma como o agrotóxico “**A**” chega ao ambiente (função do método de aplicação), rotas de exposição (deriva, escoamento superficial, lixiviação etc) e os receptores ecológicos (organismos não alvo).

Diagrama Conceitual

Agrotóxico “A” (i.a.) – pulverização terrestre



**base científica de qualquer metodologia
de avaliação da exposição**



**clareza no objetivo da
avaliação da exposição
(metas de proteção)**

Ex: água subterrânea, organismos não alvo etc

2ª Etapa – Análise de Risco:

- » com base no modelo conceitual tem-se as principais fontes ou rotas de transporte/destino → usadas para análise de exposição;
- » inclui duas partes:
 1. caracterização da exposição;
 2. caracterização dos efeitos (avaliar a evidência de que a exposição a um dado estressor causa a resposta observada).

2ª Etapa – Análise de Risco (cont.):

- » definição de quais substâncias serão consideradas (i.a.; produto de degradação, formulação etc);
- » processo flexível que prevê interação entre as duas partes;
- » credibilidade científica dos dados é verificada por meio da revisão ou validação dos estudos conduzidos.

2ª Etapa – Análise de Risco (cont.):

- » caracterização da exposição = revisados os estudos de persistência e transporte;
- » caracterização dos efeitos = revisados os estudos ecotoxicológicos;
- » incertezas envolvidas na conclusão devem ser reportadas;
- » definição dos modelos para estimativas de exposição.

critérios para escolha dos modelos:

1. objetivo da proteção;
2. modalidade de aplicação
3. etc

2ª Etapa – Análise de Risco (cont.):

Ex:

Água superficial = GENEEC 2 (EPA) e Araquá (Embrapa)

Água subterrânea = SCI-GROW (EPA) e Araquá

Resultados esperados dessa etapa:


1. caracterização da exposição contemplando o comportamento/destino ambiental;
2. caracterização dos efeitos ecológicos contemplando as relações estressor-resposta.

3ª Etapa – Caracterização do Risco:

- » efetiva integração da exposição com o efeito;
- » cálculo do quociente de risco (exposição/efeito);
- » compara-se o quociente de risco com os níveis de preocupação;
- » conclui-se sobre os riscos;
- » deve-se responder às hipóteses de risco formuladas na 1ª etapa (formulação do risco).

Modelagem matemática e simulação do comportamento ambiental de agrotóxicos: princípios básicos

Por que modelagem matemática e simulação ?

- ✓ baixo custo (programa computacional x experimentação);
- ✓ rapidez na obtenção dos resultados;
- ✓ informação completa  integração do conhecimento;
- ✓ resultado de um agrotóxico aplicável a outro;
- ✓ efeito de outras condições de solo e clima;
- ✓ comportamento no campo baseando-se em informações de laboratório.

História da modelagem matemática e simulação de agrotóxicos em solos:

- ✓ início por volta de 1970 (Minze Leistra, Allan Walker etc):
 - movimentação de dicloropropeno em solos arenosos;
 - degradação de agrotóxicos.
- ✓ 1970 - 1975 —→ eficiência dos agrotóxicos (nematicidas)
- ✓ 1975 - 2000 —→ aspectos ambientais (contaminação)
- ✓ papel importante no registro de agrotóxicos (Europa e EUA)
- ✓ introdução do PC (computador pessoal)



Antes da introdução do PC (1970 – 1985):

- ✓ programas eram executados nos “main frames”;
- ✓ para cada situação tinha-se um novo simulador;
- ✓ simuladores não tinham nomes;
- ✓ teste do simulador era um privilégio do autor;
- ✓ qualidade do simulador: (i) descrição dos processos
(ii) estabilidade numérica

Após a introdução do PC:

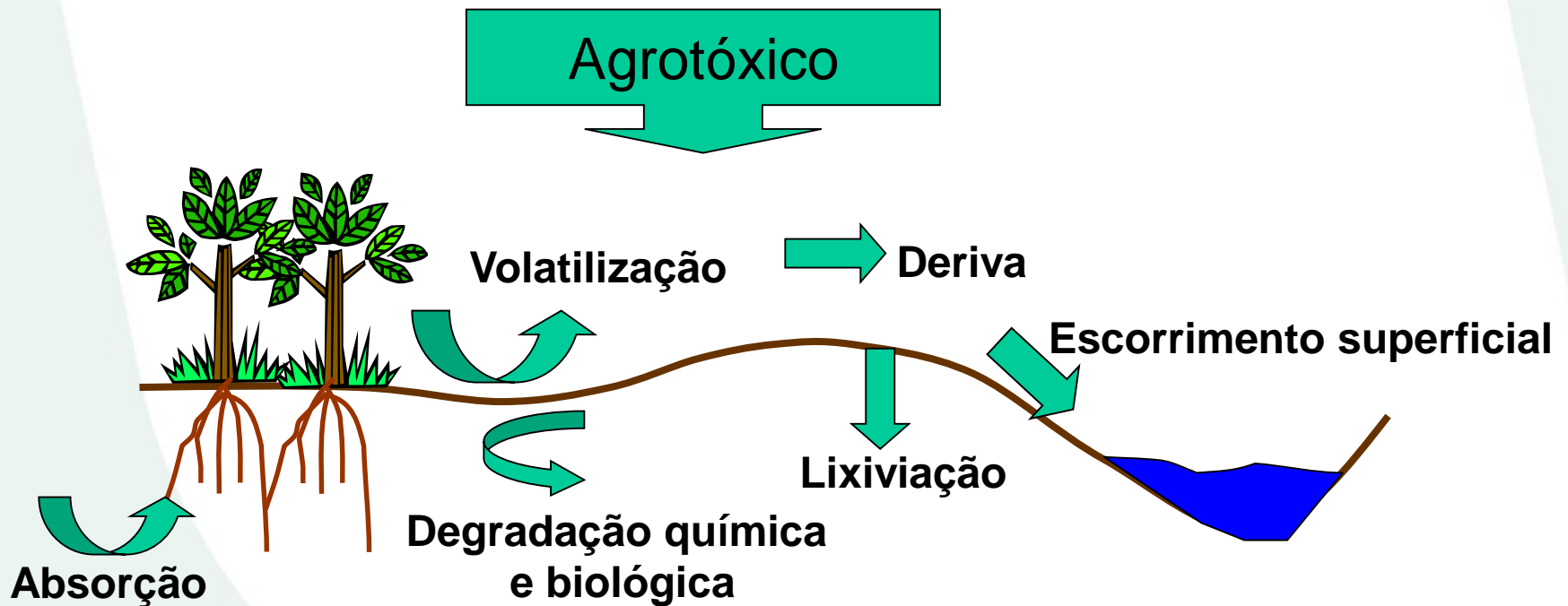
- ✓ qualquer pessoa pode utilizar um simulador;
- ✓ aumento da aplicação dos simuladores (registro);
- ✓ programas complexos com interface gráfica;
- ✓ qualidade do simulador: (i) controle de versão
(ii) interface amigável
(iii) auxílio na parameterização

Terminologia e classificação dos modelos:

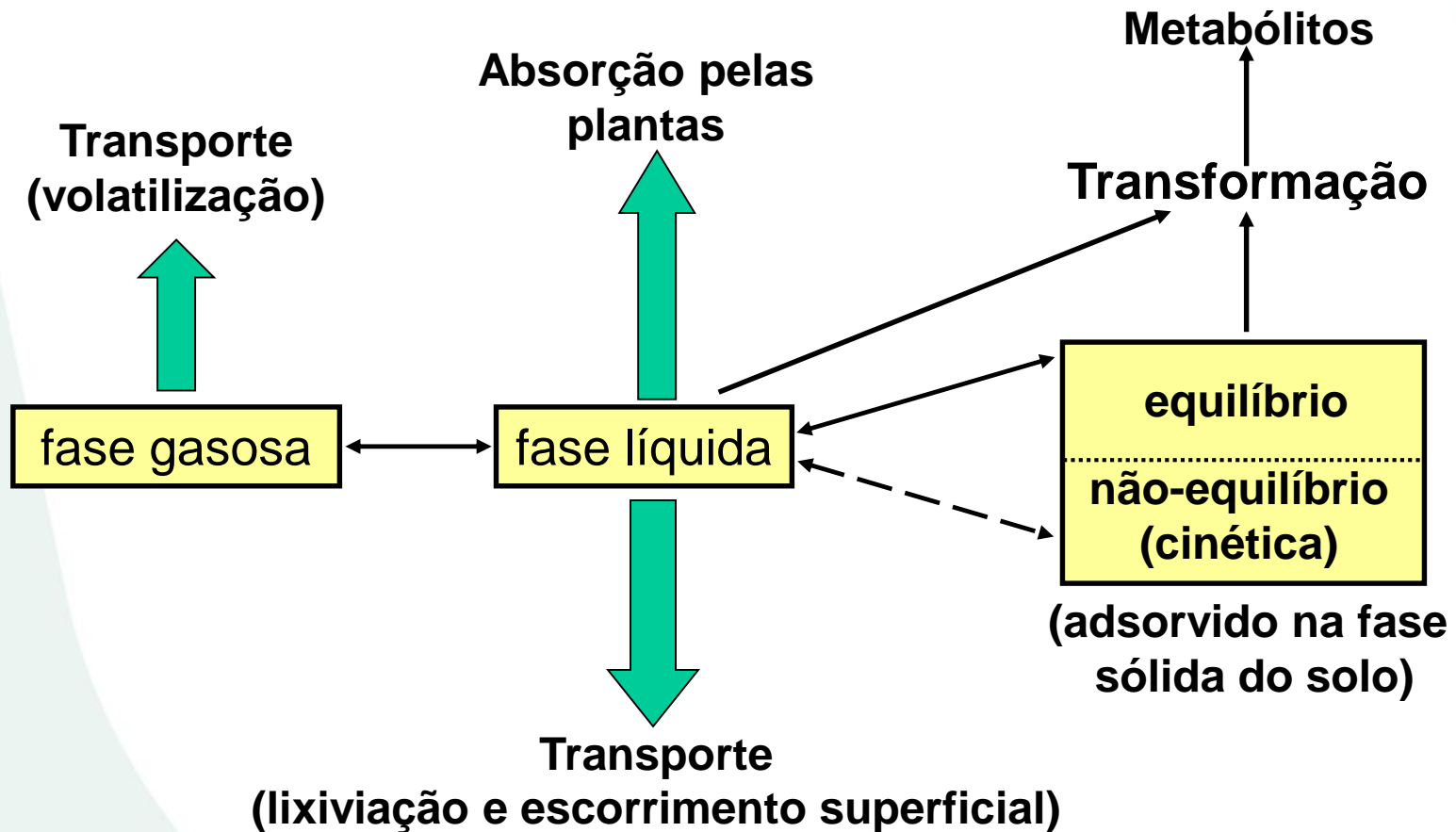
Modelo = (i) representação de um processo (ou sistema) em um determinada forma de linguagem; (ii) representação simplificada de um sistema.

Sistema = parte limitada da realidade (simplificação) que contém elementos interrelacionados.

Modelo conceitual = apresentam de forma clara, objetiva e ordenada os elementos interrelacionados de um sistema (processos).



Modelo conceitual para o comportamento de agrotóxicos em solos:



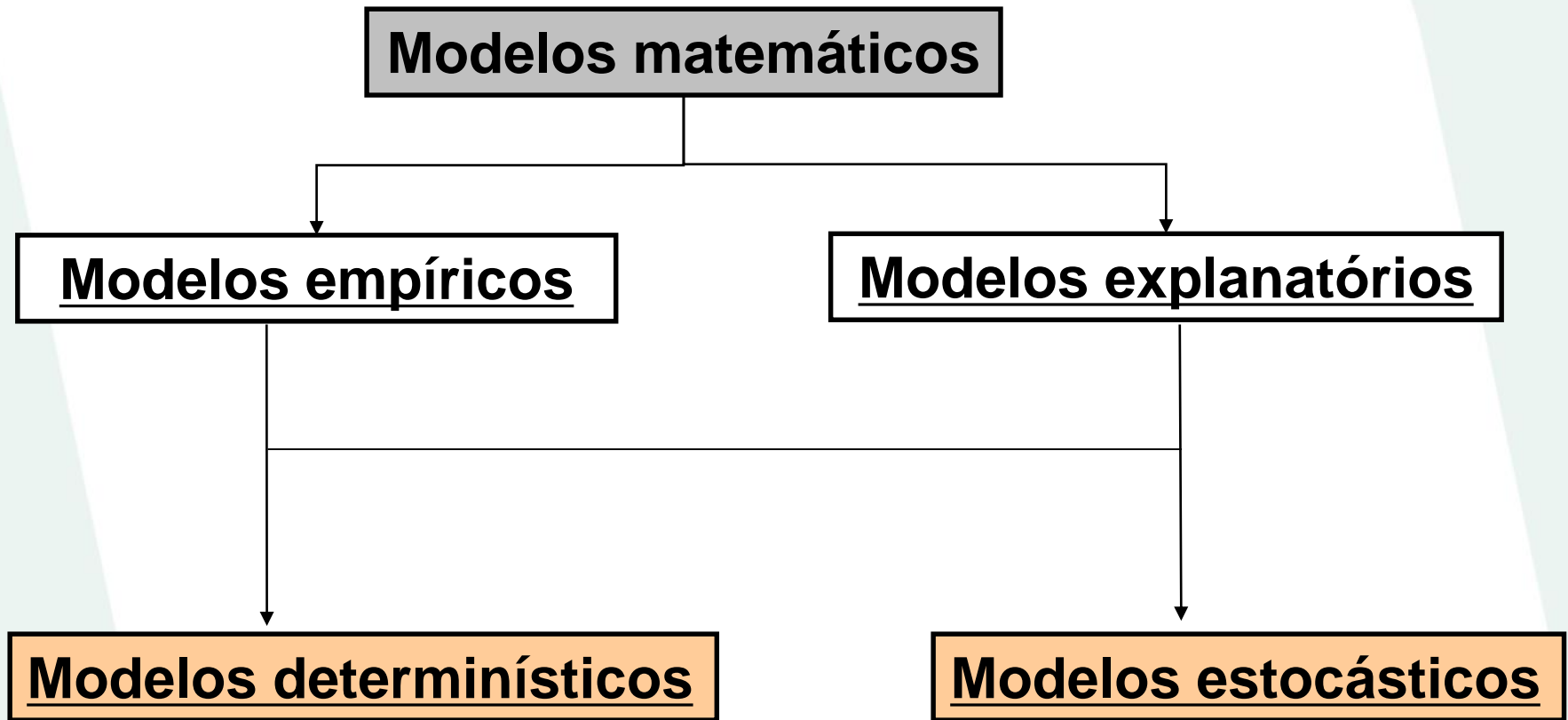
Modelo matemático = representação de um processo em uma linguagem matemática

$$C^* = C_0 \cdot e^{-kt}$$

Modelo matemático \neq simulador

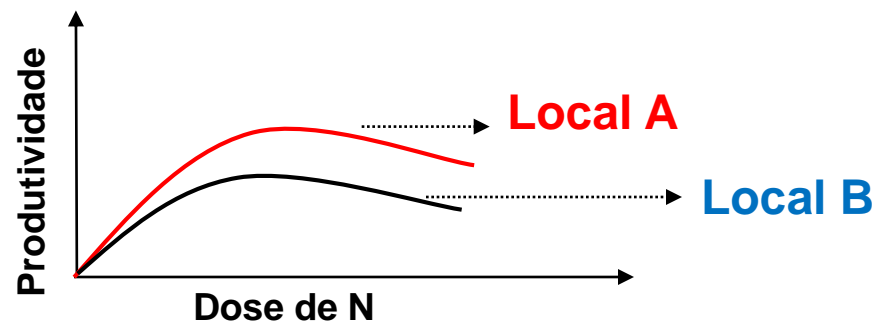
Simulador = pode apresentar um ou mais modelos matemáticos para a descrição do sistema ou problema estudado

PEARL, MACRO, PRZM, GLEAMS, CMLS, PELMO etc



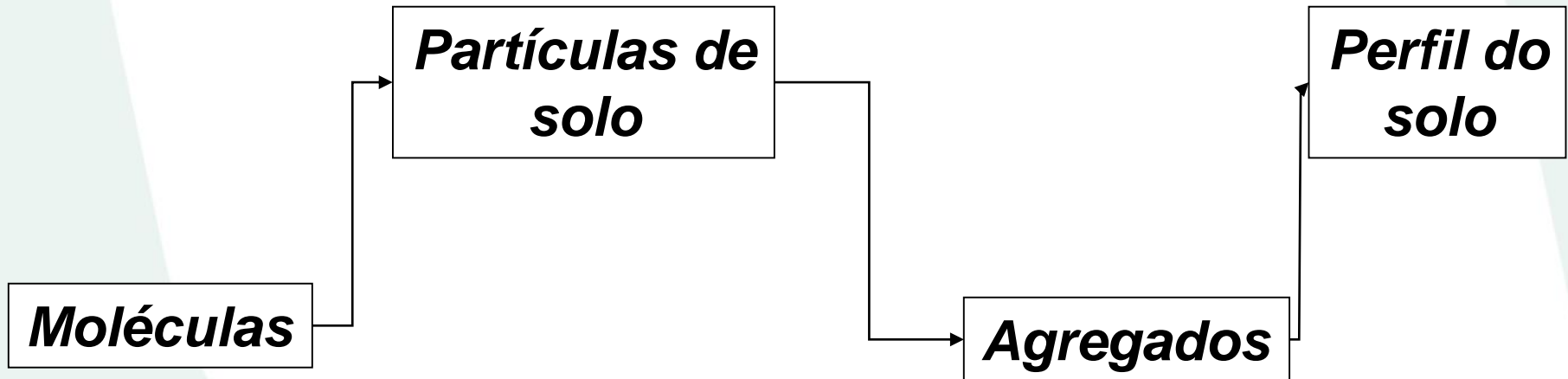
Modelos empíricos:

- ✓ mais difundidos no meio agrônomo;
- ✓ equações matemáticas que apenas representam os dados experimentais sem nenhuma explicação dos processos;
- ✓ qualquer extrapolação para condições diferentes é extremamente perigoso —→ limitação na capacidade preditiva.

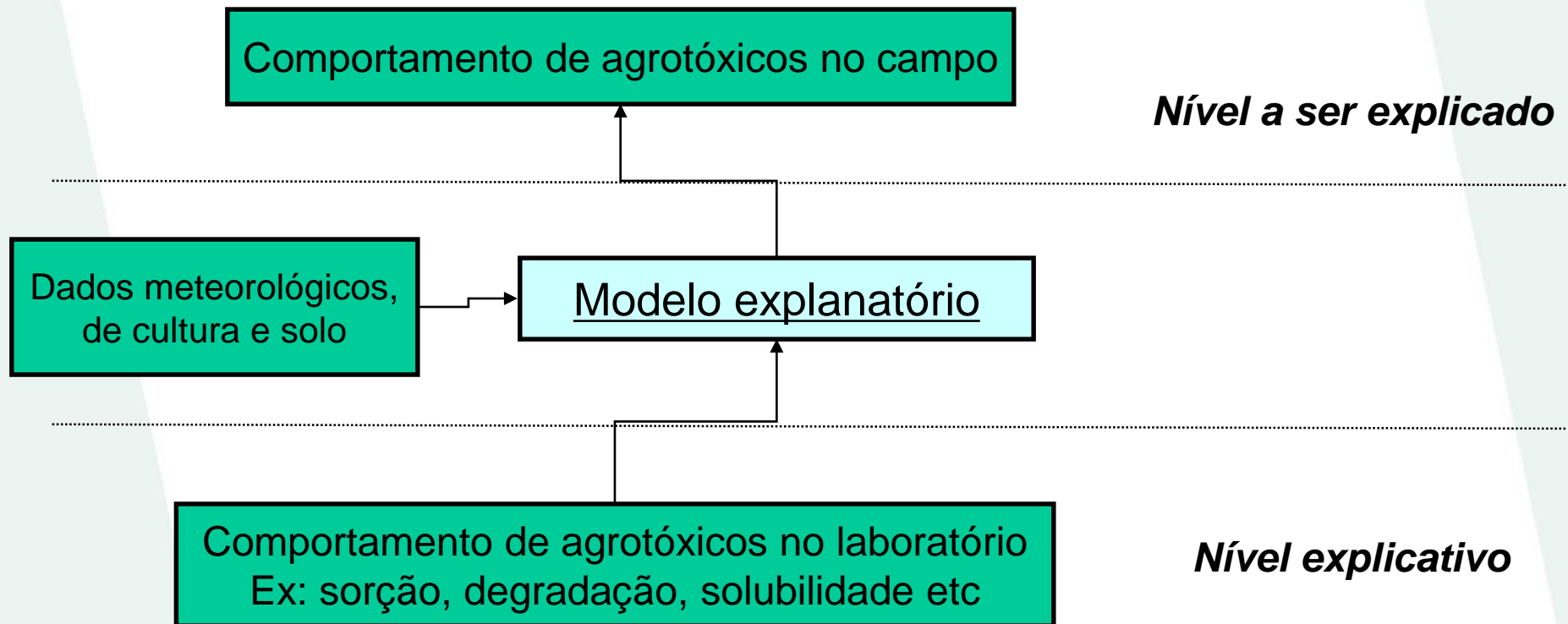


Modelos explanatórios:

- ✓ visam explicar os processos e mecanismos;
- ✓ níveis de conhecimento —————> níveis de integração;



- ✓ modelos explanatórios demandam pelo menos 2 níveis de integração



✓ **Modelos determinísticos:**

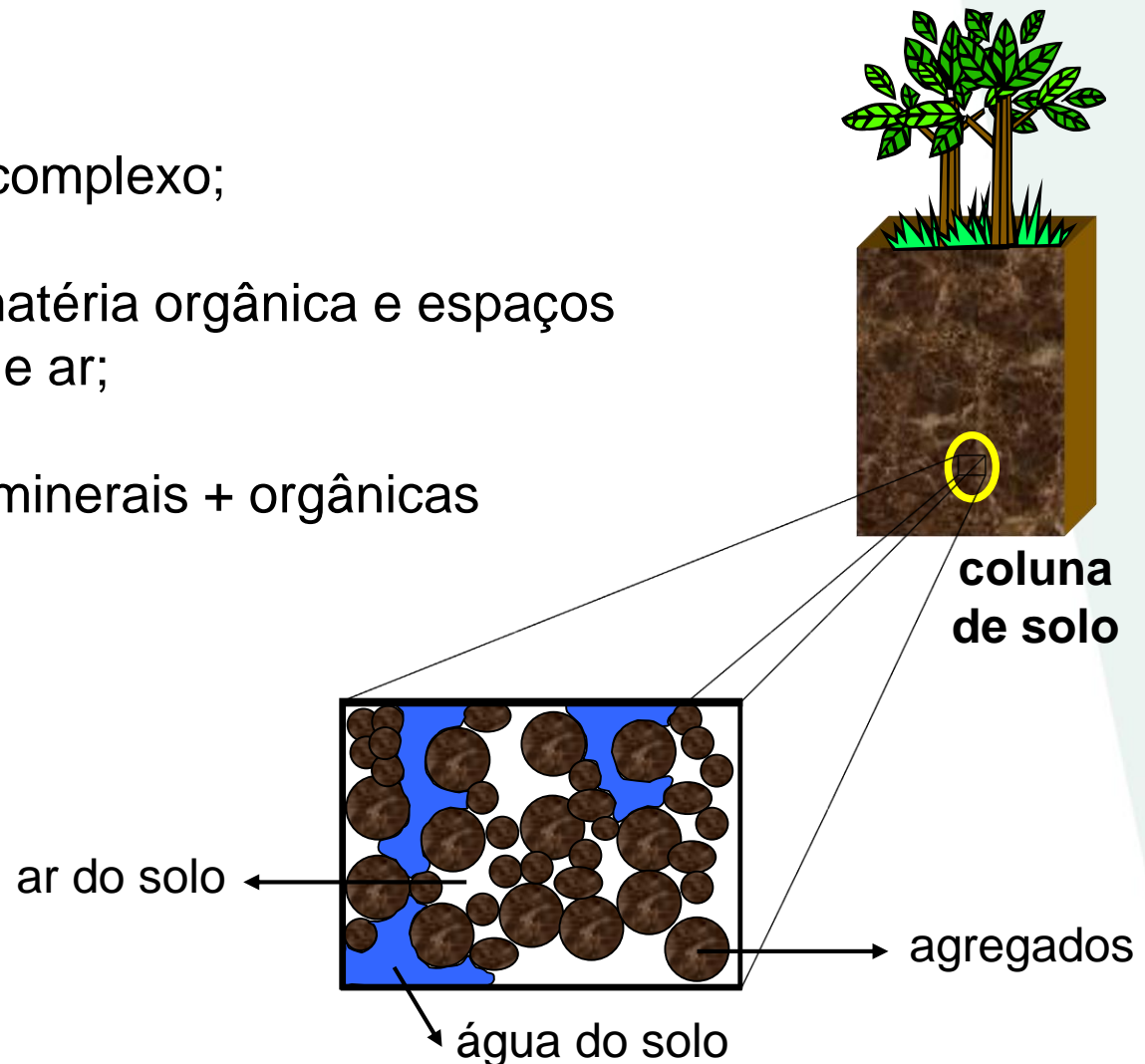
- ✓ não-probabilísticos;
- ✓ dados de entrada são representados por valores únicos;
- ✓ valores simulados são valores únicos.

✓ **Modelos estocásticos:**

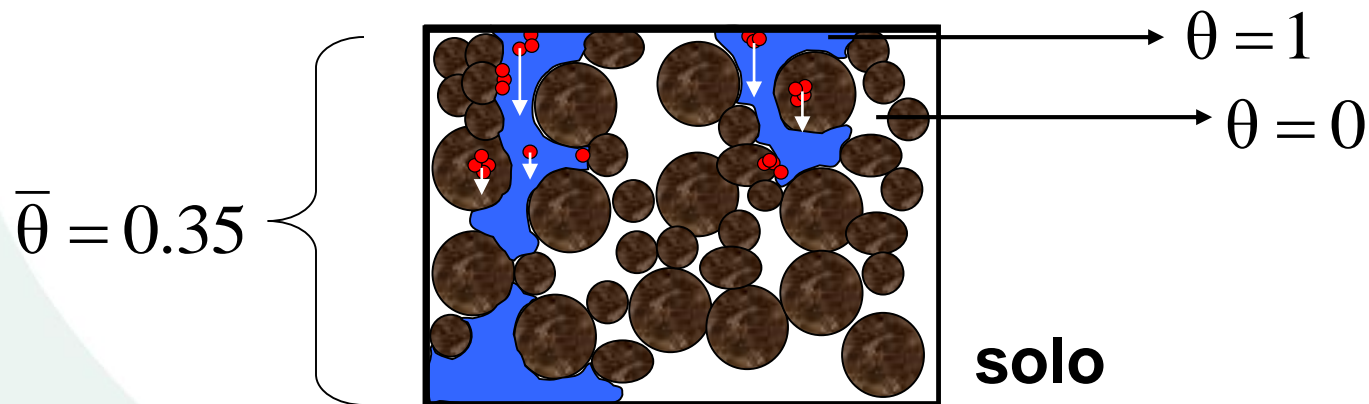
- ✓ dados de entrada podem ser variáveis aleatórias;
- ✓ distribuição de valores;
- ✓ valores simulados correspondem à intervalo de valores.

Princípios básicos (modelos explanatórios):

- ✓ solo é um meio poroso complexo;
- ✓ formado por minerais, matéria orgânica e espaços porosos contendo água e ar;
- ✓ agregados = partículas minerais + orgânicas



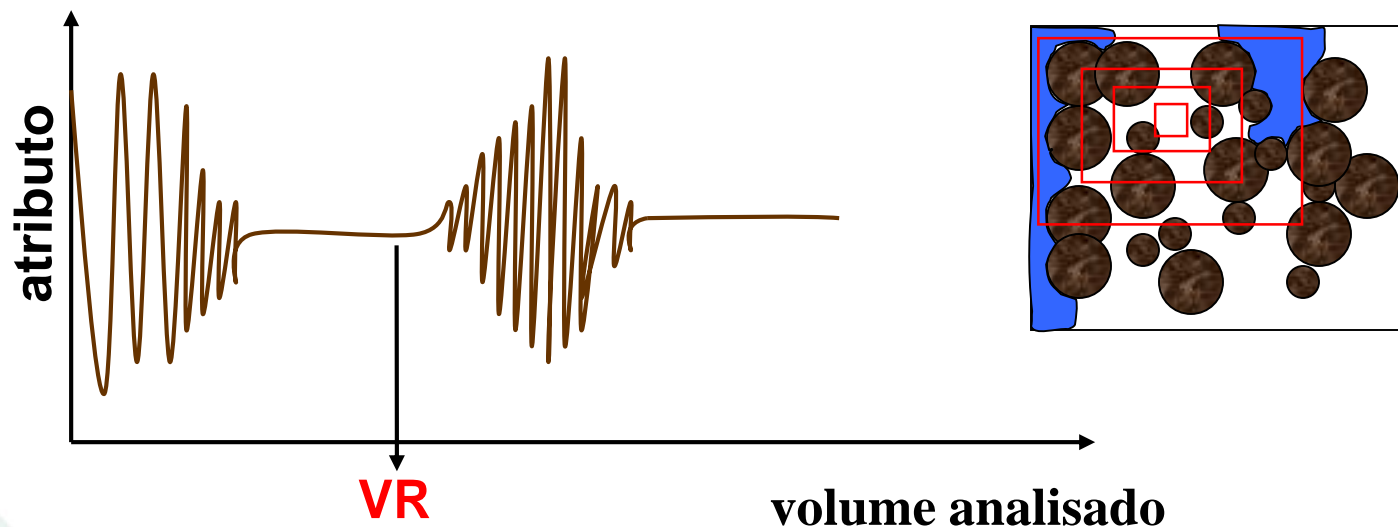
- ✓ representação ideal = velocidade de cada molécula em cada poro;
- ✓ esforço enorme porque requer dados de tamanho e geometria de todos os poros \longrightarrow dados não disponíveis e descrição muito detalhada;
- ✓ **IDEIA** = solo \longrightarrow conceito de continuidade (*continuun*);
- ✓ *continuun* = meio poroso imaginário que possui os mesmos valores médios dos atributos em cada ponto no espaço dentro de um volume pré-estabelecido.



- ✓ *continuun* = descrição é precisa e suficientemente detalhada para o nosso objetivo;
- ✓ variações em pequena escala de tamanho dos poros são “eliminadas” quando consideramos as características médias;
- ✓ para aplicação do conceito de continuidade é de fundamental importância a definição de um VR (volume representativo);
- ✓ VR = volume imaginário de solo que pode ser distinguido e que possui as mesmas características médias;
- ✓ VR é bem menor do que o sistema real (solo). Dessa forma, o sistema real contém um grande número de VR's.

Como estabelecer e/ou definir a dimensão de um VR ?

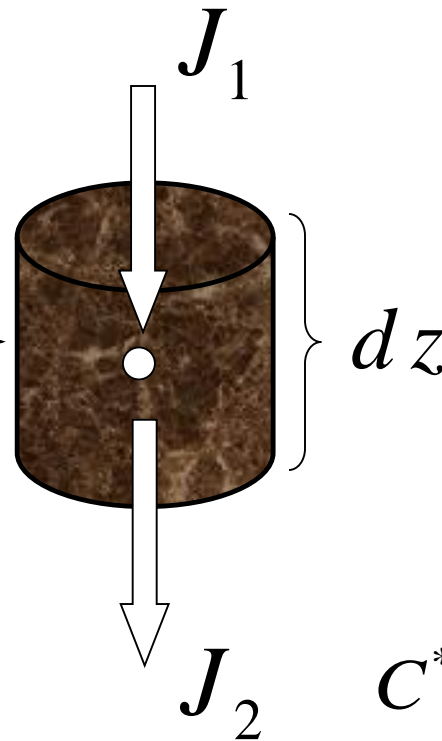
- ✓ aumentar o tamanho do volume analisado e observar a variação do valor do atributo;
- ✓ chegará um momento em que o volume poderá aumentar mas o valor do atributo permanecerá constante;
- ✓ VR deve ser maior do que o volume de um agregado porém menor do que o volume do sistema (para não perder heterogeneidade).





perfil do solo

VR



Equação de continuidade:

$$\frac{dC^*}{dt} = - \frac{dJ}{dz}$$

C^* = conc. total

t = tempo

J = fluxo do agrotóxico

z = profundidade

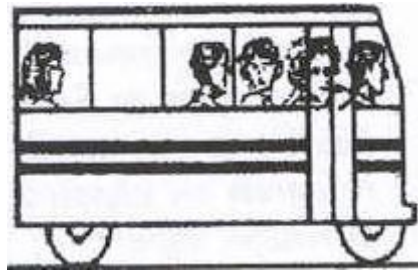
Processos, mecanismos e modelos matemáticos:

Transporte:

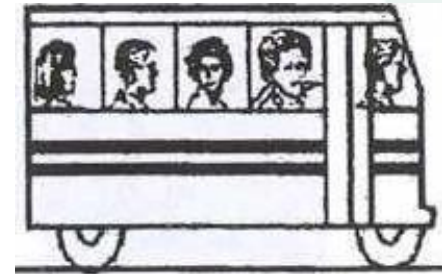
- lixiviação, escoamento superficial e volatilização

Difusão = movimento $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fase líquida} \\ \text{Fase gasosa} \end{array} \right\}$ gradiente de concentração.

Convecção (fluxo de massa) = movimento do agrotóxico devido ao movimento da fase líquida (solução do solo) na qual este se encontra dissolvido.



Tempo 1
Posição A



Tempo 2
Posição B

Equação de continuidade:

$$\frac{dC^*}{dt} = - \frac{dJ}{dz}$$

Fluxo do agrotóxico = f (difusão + convecção)

$$J = J_{DL} + J_{CL} + J_{DG} \longrightarrow J = J_{DL} + J_{CL}$$

(somente
movimentação
da fase líquida)

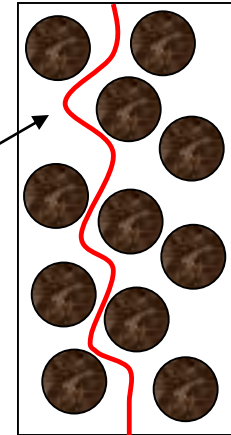
Difusão:

$$J_{DL} = -D_{DIF} \frac{\partial C_L}{\partial z}$$

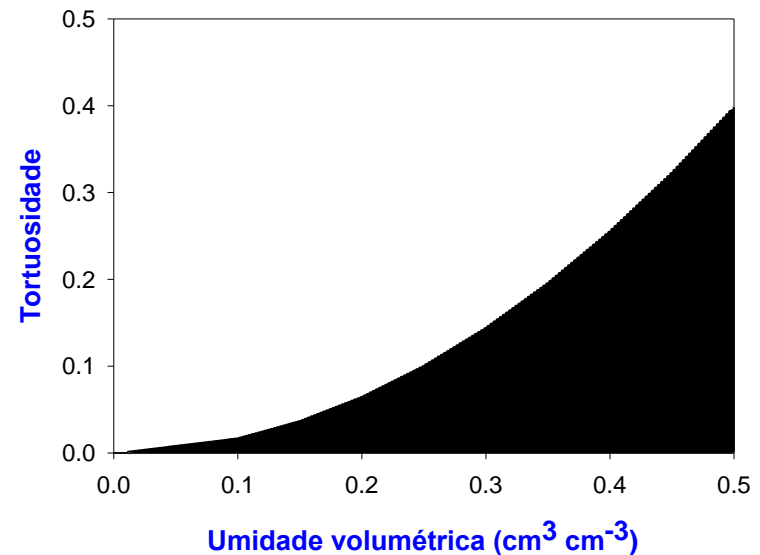
$$D_{DIF} = D_W \cdot \zeta$$

$$\zeta = \frac{\theta^2}{(\theta_{sat})^{0,667}} \quad \left\{ \rightarrow \right.$$

tortuosidade



perfil do solo

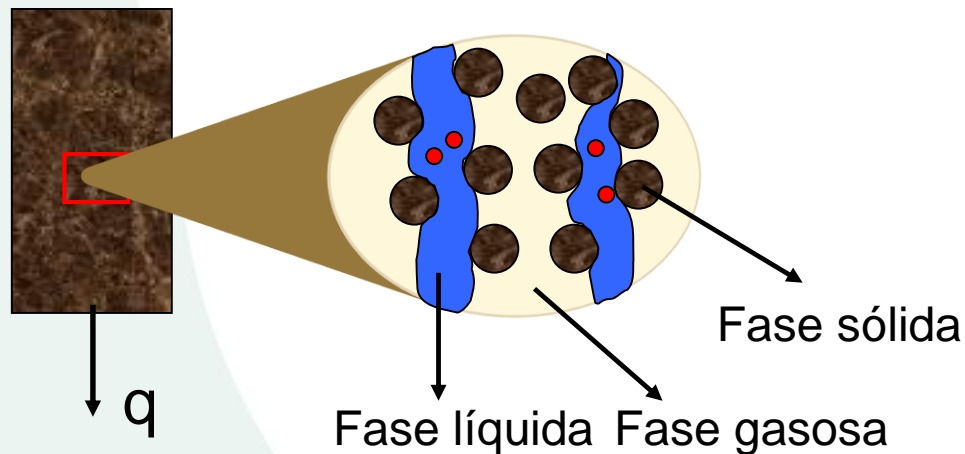


Convecção:

$$J_{CL} = q \cdot C_L$$

q = densidade de fluxo (vazão média por unidade de área de secção transversal de solo)

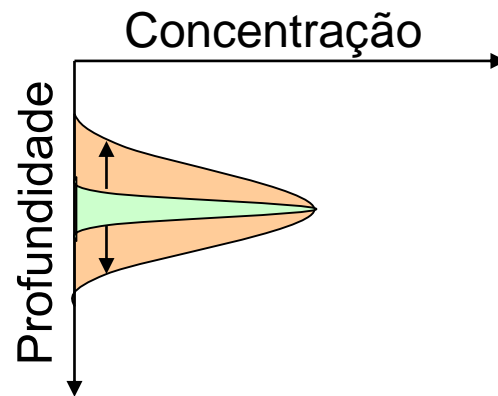
q não representa a velocidade REAL do agrotóxico nos poros do solo



$$v = \frac{q}{\theta}$$

$$v \gg \gg q$$

$$\left. \frac{\partial C^*}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z} \right\} \longrightarrow \frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(q \cdot C_L - D_{DIF} \frac{\partial C_L}{\partial z} \right)$$



Dispersão:

- ✓ compensar a diferença da velocidade da água nos diferentes poros e, consequentemente, dos agrotóxicos.

$$\underbrace{\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(q \cdot C_L - D_{DIF} \frac{\partial C_L}{\partial z} \right)}$$

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(q \cdot C_L - D_{DIF} \frac{\partial C_L}{\partial z} - D_{DIS} \frac{\partial C_L}{\partial z} \right)$$

$$D_{DIS} = L_{DIS} \cdot \frac{q}{\theta} = L_{DIS} \cdot v$$

Lixiviação:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(q \cdot C_L - D_{DIF} \frac{\partial C_L}{\partial z} - D_{DIS} \frac{\partial C_L}{\partial z} \right)$$

⎧ Difusão
Convecção
Dispersão

$$C^* = \theta \cdot C_L + \rho \cdot X$$

Quantidade total do agrotóxico no solo = Σ (conc. fase líquida + fase sólida)

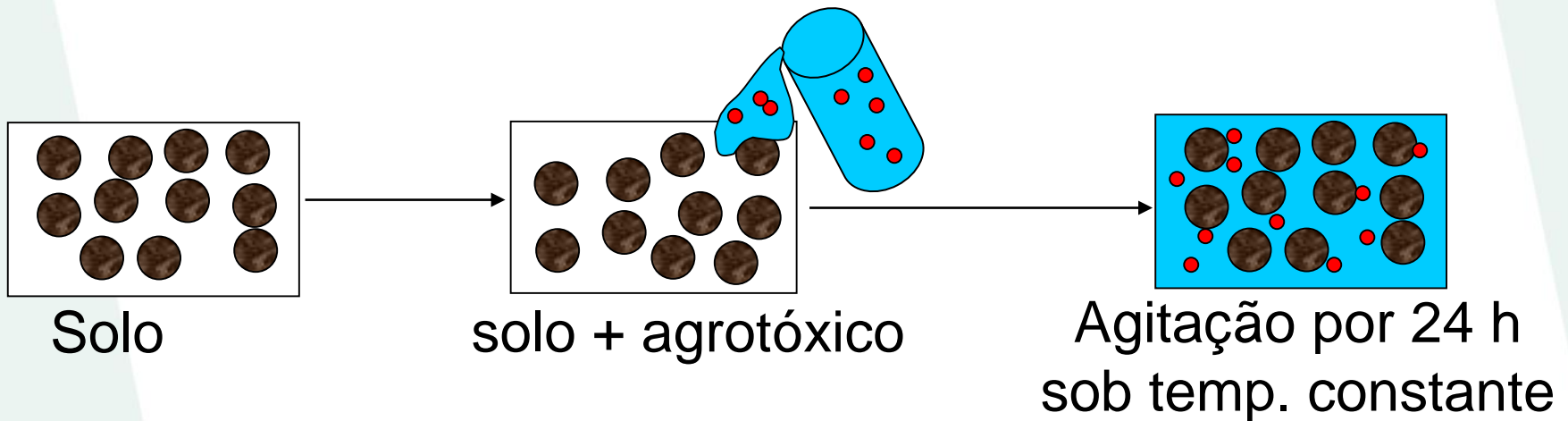
ρ = densidade do solo

X = conc. adsorvida na fase sólida

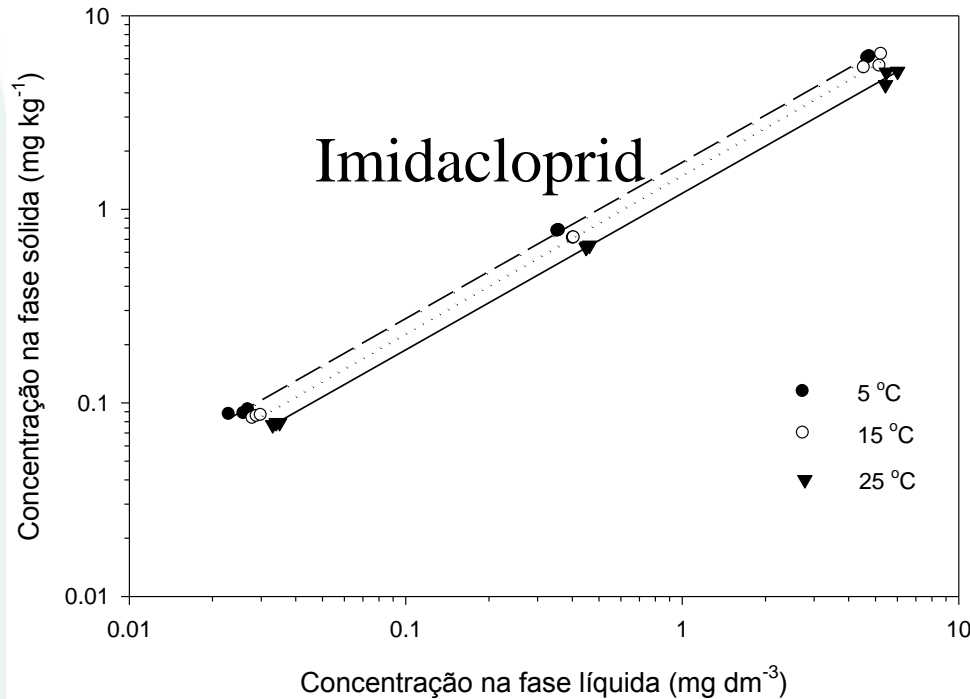
fase móvel = agrotóxico na fase líquida



Distribuição do agrotóxico nas fases líquida e sólida



Diminuição da concentração é resultado da adsorção.



Isoterma de adsorção
de Freundlich:

$$X = K_F \cdot (C_L)^N$$

K_F = coef. de Freundlich

N = expoente de Freundlich

$$\log X = \log(K_F \cdot (C_L)^N)$$

$$\log X = \log K_F + \log(C_L)^N$$

$$\log X = \log K_F + N \cdot \log C_L$$

$$Y = a + b X$$

$$K_F \propto MO$$

$$K_{OM} = K_F / MO$$

(compostos neutros e solos com MO > 1%)

$$K_{OC} = K_F / CO$$

À princípio, espera-se valores de Kom e Koc semelhantes para um mesmo agrotóxico em solos diferentes. Dessa forma, valores de Kom e Koc passam a ser características da molécula do agrotóxico.

Lixiviação (difusão, dispersão e convecção) + adsorção

Outros processos importantes a serem considerados ?

- degradação e absorção pelas plantas

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(q \cdot C_L - D_{DIF} \frac{\partial C_L}{\partial z} - D_{DIS} \frac{\partial C_L}{\partial z} \right) - \boxed{R_t - R_u}$$

R_t = taxa de degradação do agrotóxico no solo

R_u = taxa de absorção do agrotóxico pela planta

Degradação:

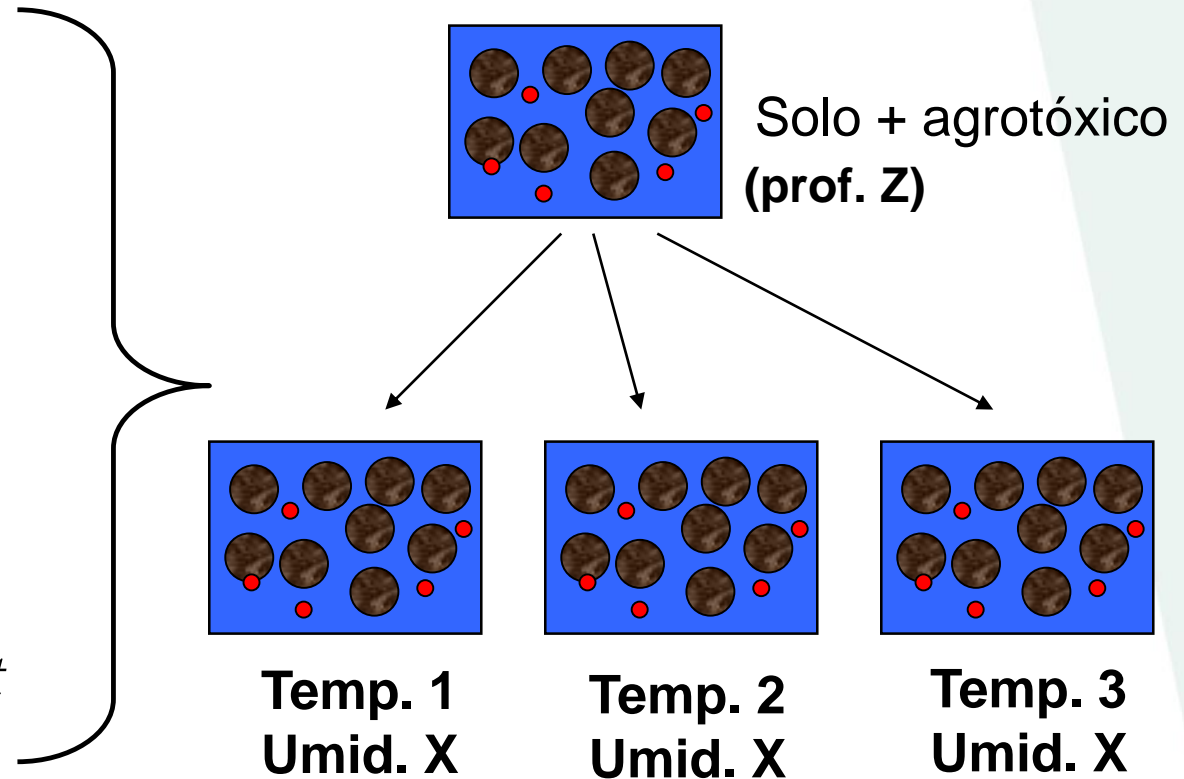
$$R_t = K \cdot C^* \longrightarrow \begin{array}{l} K = \text{coef. da taxa de degradação} \\ K = f(\text{microrganismos, temp. e umidade}) \end{array}$$

$$\frac{dC^*}{dt} = K \cdot C^*$$

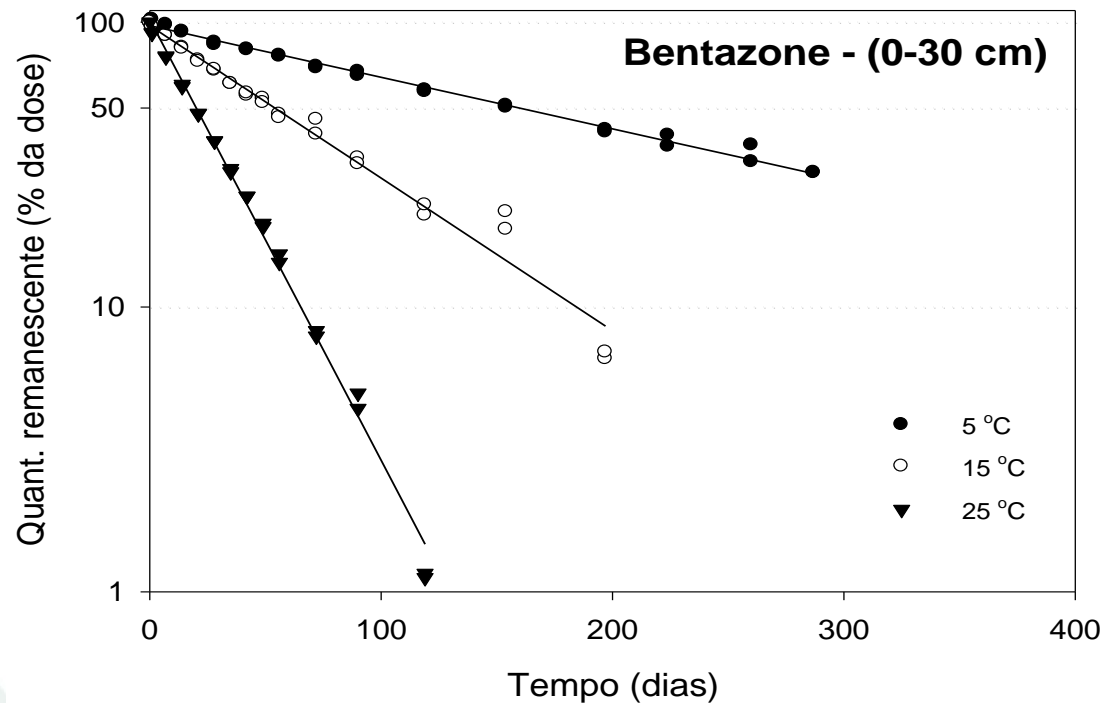
Cinética de prim. ordem

$$C^* = C_0 \cdot e^{-K \cdot t}$$

$$\log C^* = \log C_0 - K \cdot t$$



Após o experimento de incubação, temos dados da quantidade remanescente do agrotóxico em função do tempo na umidade X e em três temperaturas.



Relação entre K e DT50 (meia-vida)

DT50 = tempo (dias) necessário para que ocorra a degradação de 50% da dose aplicada.

$$DT50 = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0,693}{K}$$

$$C = C_0 \cdot e^{-K \cdot t}$$

$$\ln C = \ln (C_0 \cdot e^{-K \cdot t})$$

$$\ln C = \ln C_0 + \ln e^{-K \cdot t}$$

$$\ln C - \ln C_0 = -K \cdot t$$

$$\ln C_0 - \ln C = K \cdot t$$

$$\ln (C_0 / C) = K \cdot t$$

$$C = 0,5 \cdot C_0 \quad ; t = DT50$$

$$\ln(C_0 / 0,5 \cdot C_0) = K \cdot DT50$$

$$\ln 2 = K \cdot DT50$$

$$DT50 = \ln 2 / K$$

Meia-vida (DT50) em dias

Prof. (cm)	Temp. (°C)	Bentazone	Imidacloprid
0-30	5	166	547
	15	56	153
	25	19	85
40-70	10	254	-
	15	112	296
80-120 (NS)	10	526	1136
80-120 (S)	10	646	-

Fonte: Scorza Jr. et al. (2003)

- DT50 em laboratório para representar condições de campo (temperatura e umidade variáveis);
- relação da DT50 ou K com temperatura e umidade do solo.

Relação de K com temperatura (Arrhenius) e umidade:

Temperatura:

$$K = K_{REF} \cdot \exp \left[- \left(\frac{U}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right) \right]$$

- O que esta equação nos mostra ? - se soubermos as constantes U (energia de ativação) e R (constante universal dos gases) podemos estimar qualquer K em uma dada temperatura.
- Como estimar a constante U ? - regressão linear entre K e T

$$\underbrace{\ln K}_{Y} = \underbrace{\ln K_{REF}}_a - \underbrace{\left(\frac{U}{R} \right)}_b \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}} \right)}_X$$

Bentazone (0-30 cm)

$$T_{REF} = 20\text{ }^{\circ}\text{C} = 293\text{ K}$$

$$\underbrace{\ln K}_{Y} = \underbrace{\ln K_{REF}}_a - \underbrace{\left(\frac{U}{R}\right)}_b \cdot \underbrace{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{REF}}\right)}_X$$

Temp (°C)	Temp (K)	K	ln K	1/T	1/TREF	1/T - 1/TREF
5	278	0,00417	-5,47984	0,00360	0,00341	0,0001842
15	288	0,01234	-4,39491	0,00347	0,00341	0,0000593
25	298	0,03564	-3,33429	0,00336	0,00341	-0,0000573

$$R^2 = 0,99 \text{ (} p < 0,05 \text{)}$$

$$U = 73,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_{REF} = 0.0212 \text{ dia}^{-1} \text{ (} T_{REF} = 20\text{ }^{\circ}\text{C} \text{)}$$

Umidade:

$$K = K_{REF} \cdot \min \left[1, \left(\frac{\theta}{\theta_{REF}} \right)^B \right]$$

θ_{REF} = umidade volumétrica para o potencial mátrico de 100 hPa (= 0,1 atm ou 100 cm de coluna d'água)

B = constante igual a 0,7 (Boesten and van der Linden, 1991)

OBS: - equação nos mostra que não há influência da umidade para valores de θ acima de θ_{REF}

- não há necessidade de se realizar experimentos de degradação sob diferentes condições de umidade; necessidade apenas de ajustá-la em alguns casos!

Profundidade:

- densidade de microrganismos diminui com a profundidade
- estimativa desse efeito: $\frac{K_{REF} (40-70cm)}{K_{REF} (0-30cm)}$

Degradação = f (temperatura, umidade e profundidade)

O efeito desses fatores abióticos e bióticos pode ser equacionado assim:

$$K = K_{REF} \cdot f_T \cdot f_\theta \cdot f_Z$$

Relembrando:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(q \cdot C_L - D_{DIF} \frac{\partial C_L}{\partial z} - D_{DIS} \frac{\partial C_L}{\partial z} \right) - R_t - R_u$$

Absorção pelas plantas (raízes):

- descrito como um processo passivo (não há gasto de energia):

$$R_u = S \cdot f_u \cdot C_L$$

S = taxa de absorção de água pelas plantas (raízes);

f_u = fator de concentração (relacionado à polaridade do agrotóxico – K_{OW});

C_L = concentração do agrotóxico na fase líquida do solo.

Solução numérica:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{t+\Delta t}^* = C_t^* + \Delta t \cdot \frac{d C^*}{d t} \\ \frac{d C^*}{d t} = - \frac{d J}{d z} \end{array} \right\} \text{ Série de Taylor}$$

Sequência da simulação

1. Partição
2. Degradação
3. Absorção
4. Fluxos

$$C_{t+\Delta t}^* = C_t^* + \Delta t \cdot \frac{d J}{d z}$$

$$q \cdot C_L - D_{DIF} \cdot \frac{d C_L}{d z} - D_{DIS} \cdot \frac{d C_L}{d z} - R_t - R_u$$

Uso de simuladores para análise de exposição e estimativas das concentrações ambientais

Usados na Fase I:

- GENEEC (água superficial)
- Sci-Grow (água subterrânea)
- ARAquá 2014 (água superficial e subterrânea)

Outros (Fase II ou superior):

- PRZM/EXAMS - EXPRESS
- PEARL
- MACRO

GENEEC (GENeric EStimated Exposure COncentration)

Foi desenvolvido considerando-se os *pré-requisitos*:

1. rápido e de fácil utilização;
2. poucos dados de entrada e de fácil obtenção;
3. dados de entrada devem representar a quantidade e tipo de aplicação do agrotóxico, bem como o transporte e persistência em águas superficiais;
4. as concentrações estimadas (conservadoras) devem:
 - para maioria dos casos, ser maiores que aquelas estimadas nas fases seguintes;
 - ser maiores que aquelas medidas no campo em **áreas vulneráveis** (evitar a possibilidade de agrotóxicos, com alto risco, passem pelas fases iniciais e não requeram outras avaliações).

Áreas vulneráveis = são aquelas onde altas concentrações dos agrotóxicos são esperadas em função das condições favoráveis ao transporte e persistência em água superficial. Essas condições favoráveis são relacionadas à condição de aplicação dos agrotóxicos, clima e solo.



GENEEC2

simplificação do PRZM/EXAMS

construído com base

PRZM/EXAMS

- usado para selecionar agrotóxicos que requerem avaliações mais detalhadas, ou seja, apresentam risco;
- modelo/simulador que considera evento e cenário único;
- cenário único = considera uma lagoa representativa de uma propriedade rural de 10 ha;
- lagoa representativa = 20.000 m³ (1 ha x 2 m de prof.);
- evento de precipitação único (152 mm/dia) na área de 10 ha (considera que seja suficiente para remover 10% da dose):

Ex: Dourados-MS (1998 a 2013) = 1 evento apenas de 148 mm/dia (6 eventos entre 100 e 150 mm/dia).

- não diferencia a cultura e tipo de solo na propriedade;
- dose e número de aplicações correspondem aos máximos indicados no rótulo do produto;
- assume-se que toda área de 10 ha é cultivada e pulverizada com agrotóxico;
- não se considera área de retenção (“buffer zone”) entre a lagoa e área pulverizada;
- dados de entrada: características físico-químicas, informação do rótulo sobre dose e número de aplicações, sorção no solo e sedimentos; deposição direta na água superficial, degradação no solo (antes do escoamento) e na água.

- evento de chuva e escoamento superficial ocorrem somente após 2 dias da aplicação do agrotóxico (independente do número de aplicações). Portanto, considera que há degradação no solo por 2 dias antes do escoamento superficial (para considerar ou “dar crédito” aos agrotóxicos de rápida degradação);
- no caso de indicação de irrigação após aplicação do agrotóxico, GENEEC2 não considera esses 2 dias de degradação no solo;
- para cada tipo de aplicação considera uma % de deriva ou fator de segurança (aqueles tipos de aplicação sem deriva);
- considera contribuição separada da deriva e escoamento superficial no resultado final das concentrações estimadas;

- calcula picos de concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) diárias dos agrotóxicos na lagoa durante o evento de chuva (após 2 dias da aplicação), como também aos 4, 21, 60 e 90 dias.

GENERIC EECs (IN MICROGRAMS/LITER (PPB)) Version 2.0 Aug 1, 2001

PEAK GEEC	MAX 4 DAY AVG GEEC	MAX 21 DAY AVG GEEC	MAX 60 DAY AVG GEEC	MAX 90 DAY AVG GEEC
49.92	49.56	47.56	43.37	40.48

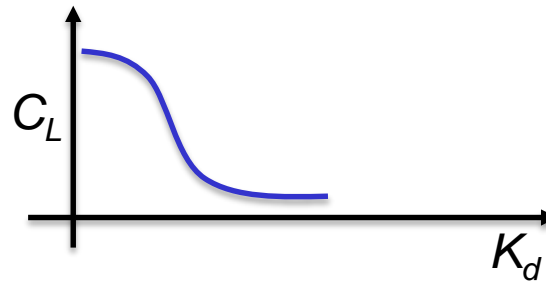
GEEC = Generic Expected Environmental Concentration

Considerações conceituais do GENEEC2:

- calcula o impacto de diferentes valores de K_d na exposição (concentração do agrotóxico na lagoa representativa). Isso foi feito “rodando” o PRZM/EXPRESS para diferentes **cenários americanos** e construindo um **curva empírica**:

GENEEC1 = curva empírica baseada no modelo de Morgan-Mercer-Flodin (1975), com 4 parâmetros:

$$C_L = A - \frac{A - B}{[1 + (C \cdot K_d)^D]}$$



GENEEC2 = relação C_L e K_d por interpolação linear.

Considerações conceituais do GENEEC2:

OBS: essa relação entre C_L e K_d foi obtida para cenários americanos (solo, clima etc) usando o PRZM/EXAMS. Qual a diferença para os cenários brasileiros? Como resolver isso?

→ verificar, para cenários brasileiros, se esta relação é aceitável (rodar PRZM/EXAMS ou outro simulador com maior nível de detalhamento dos processos e possibilidade de maior detalhamento dos cenários).

- contribuição da deriva na concentração do agrotóxico na lagoa representativa: subrotina que estima 95% percentil para concentração de deposição na lagoa com base no método e tecnologia de aplicação (baseada em experimentos nos EUA). → realidade brasileira?

Considerações conceituais do GENEEC2:

- valor de carbono orgânico (1,16%) usado no GENEEC2 (representativo para EUA) deve ser verificado para as condições brasileiras;
- em vários momentos do código no GENEEC2 são feitos cálculos para “calibração ou ajuste fino” para melhor aproximação dos valores a serem obtidos no GENEEC2 e aqueles encontrados nas simulações dos cenários usados para o PRZM/EXAMS. Qual implicação para nossa realidade?
- talvez todas essas considerações “empíricas” e baseadas nos estudos dos EUA possam ainda sim dar o caráter conservador nas estimativas para nossas condições.

SCI-GROW (S Screening C Concentration In GRO und W Water)

Foi desenvolvido considerando-se os *pré-requisitos*:

- gerar estimativas das concentrações dos agrotóxicos, quando usados na dose máxima, em áreas vulneráveis à contaminação da água subterrânea;
- as estimativas geradas não devem ser multiplicadas por algum fator de segurança para obtenção de estimativas conservadoras;
- considera-se que as estimativas do SCI-GROW devem ser “excedidas” somente em circunstâncias excepcionais (isso para as condições dos EUA.)

- as estimativas do SCI-GROW são baseadas nas propriedades dos agrotóxicos, dose máxima aplicada e dados de estudos de monitoramento/comportamento ambiental obtidos pela EPA em áreas vulneráveis (análise de regressão dos dados). Assim, as estimativas geradas pelo SCI-GROW podem mudar se:

1. alteração no SCI-GROW com base em novos dados de estudos de monitoramento da EPA;
2. alteração na dose máxima;
3. dados dos agrotóxicos (propriedades).

- os estudos de monitoramento que deram origem aos dados para uso no modelo de regressão no SCI-GROW possuíam as seguintes características:

1. solo com 70 a 100% de areia (média = 89% nos 30 cm superficiais) e menos de 10% de argila (média = 4% nos 30 cm superficiais);
2. MO < 2% no horizonte A (média = 0,9% nos 30 cm superficiais);
3. prof. do lençol freático entre 2 e 8 m (média = 4,6 m);
4. em média, 440 mm de água foram garantidos (precipitação + irrigação) durante os primeiros 3 meses após aplicação dos produtos nos locais dos estudos;
5. não foram considerados estudos onde não ocorreu a presença de resíduos na água subterrânea (modelo tendencioso – dados negativos não considerados).

- dados de entrada:

1. dose aplicada i.a. (lb/acre);

1 acre = 0,4047 ha

1 ha = 2,4710 acre

1 lb = 0,4536 kg

1 kg = 2,2046 lb

2. número de aplicações no ano;

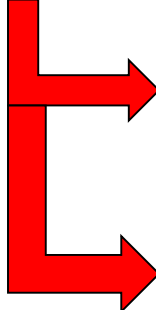
3. meia-vida no solo (valor médio ou mediana quando dados provenientes de quatro ou mais tipos de solos). Não usar dissipação no campo (já que se tenderia a usar valores menores para caracterizar persistência e mascararia um possível risco ambiental);

4. coeficiente de partição K_{OC} (mL g⁻¹) (usar mediana). Em caso de muita variação dos valores de K_{OC} usar aquele para solos arenosos (representa maior lixiviação).

Considerações conceituais do SCI-GROW:

- “mistura” de modelo empírico com dados experimentais (monitoramento);
- permitiu agregar informações observadas (reais) do comportamento ambiental dos agrotóxicos nos EUA;
- necessidade de verificar se as áreas vulneráveis consideradas nos estudos de monitoramento são comparáveis às brasileiras (principalmente com relação às características de solo e clima);

Considerações conceituais do SCI-GROW:

$$C_{\text{água subterrânea}} = \text{fator} * \text{quant. total aplicada do agrotóxico}$$


proveniente da regressão que ajustou os dados de monitoramento; meia-vida, K_{OC} e quant. usada)

empírico! conservador para realidade brasileira?

Talvez até seja conservador para a realidade brasileira pelo fato do estudo de monitoramento ter incluído áreas (regiões) com diferentes condições climáticas, tipos de solo etc. Mas precisamos confirmar!

SCIGROW
VERSION 2.3
ENVIRONMENTAL FATE AND EFFECTS DIVISION
OFFICE OF PESTICIDE PROGRAMS
U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY
SCREENING MODEL FOR AQUATIC PESTICIDE EXPOSURE

SciGrow version 2.3
chemical: A
time is 11/ 6/2013 11:23:20

Application rate (lb/acre)	Number of applications	Total Use (lb/acre/yr)	Koc (ml/g)	Soil Aerobic metabolism (days)
0.450	3.0	1.350	2.50E+01	300.0

groundwater screening cond (ppb) = 4.90E+01 **49 µg L⁻¹**

ARAquá (Avaliação de Risco Ambiental de Agrotóxico)

- desenvolvido pela Embrapa Gestão Territorial, UNESP e FATEC-Botucatu (atualizado em 2014);
- indicado para uso nas fases iniciais (Fase I), já que gera estimativas conservadoras;
- gera estimativas de concentrações ambientais em água superficial (evento único após 3 dias da aplicação) e subterrânea;
- compara estimativas com legislação;
- possui base de dados de clima, solo e agrotóxicos em condições brasileiras;

dados de entrada:

1. **Solo (até 4 camadas):** capacidade de campo (v/v), densidade (g/cm^3), fração do CO e espessura das camadas (cm).
2. **Agrotóxico:** dose i.a. (g/ha), padrão de potabilidade ($\mu\text{g L}^{-1}$), toxicidade aguda para animais e plantas aquáticas ($\mu\text{g L}^{-1}$), K_{OC} (mL/g) e meia-vida (dia).



até 4 camadas

dados de entrada:

3. Cenário: água superficial e água subterrânea:

água superficial = declividade do terreno (%), interceptação pelas plantas (%), largura da faixa de contenção (m), coeficiente de escoamento superficial (-).

água subterrânea = precipitação (mm/ano), irrigação (mm/ano), evapotranspiração (mm/ano), porosidade do aquífero (v/v), profundidade do aquífero (cm).

Cálculo da lixiviação e concentração na água subterrânea:

$$AF = \exp(-t_r \cdot k)$$

$$k = \frac{0,693}{DT_{50}}$$

AF (fator de atenuação) = representa a fração (massa/massa) da quantidade do agrotóxico que foi depositada na superfície do solo e que lixivia para uma dada profundidade;

t_r = tempo de percurso até dada profundidade (dia);

k = constante da taxa de degradação (dia⁻¹);

$$t_r = \left(\frac{L \cdot CC}{q} \cdot FR \right) \quad FR = 1 + \left(\frac{Dens \cdot CO \cdot K_{oc}}{CC} \right)$$

L = distância até a água subterrânea (m);

CC = umid. volum. na capacidade de campo do solo (v/v);

q = taxa de recarga hídrica líquida (mm/ano) \longrightarrow (P - E)

FR = fator de retardamento (-);

Dens = densidade do solo (g cm⁻³);

CO = fração do carbono orgânico no solo (m/m);

K_{oc} = coeficiente de partição do agrotóxico normalizado para CO (mL g⁻¹);

$$M = dose \cdot AF$$

$$C \cong \frac{M}{p \cdot d \cdot a}$$

M = massa estimada do agrotóxico que chegará até o lençol freático (µg i.a.)

dose = dose do agrotóxico (g i.a. ha⁻¹)

C = conc. do agrotóxico na água subterrânea (µg i.a. L⁻¹);

p = porosidade do aquífero (v/v) (volume de água/volume total);

d = profundidade da mistura dentro do aquífero (assumida 2 m);

a = área (assumida de 1 ha).

Cálculo do perda do agrotóxico na água escoada e concentração na água superficial:

- considera, à semelhança do GENEEC2, área cultivada de 10 ha ao redor de uma lagoa de 1 ha e 2 m de profundidade.

$$M = D \cdot c \cdot f \cdot \exp\left(-3 \cdot \frac{0,693}{DT_{50}}\right) \cdot \frac{100}{1 + K_d}$$

M = massa do agrotóxico na água escoada (µg);

D = dose do agrotóxico (g ha⁻¹);

c = coeficiente de escoamento superficial (proporção entre volume de água escoada e volume de precipitação+irrigação);

f = fator de correção (-);

***DT*₅₀** = meia-vida do agrotóxico no solo (dias);

***K*_d** = coef. de partição (mL g⁻¹).

$$f = f_1 \cdot f_2 \cdot f_3$$

f_1 = declividade do terreno; se $\geq 20\%$ então $f_1 = 1$ e se $< 20\%$ então $f_1 = 0,02153 \cdot d + 0,001423 \cdot d^2$, onde d = declividade (%).

f_2 = interceptação dos agrotóxicos pelas plantas cultivadas, calculado por: $f_2 = 1 - i/100$, onde i = interceptação das plantas (%). No ARÁqua considera-se $f_2 = 1$ (sem plantas).

f_3 = presença de faixa de contenção entre a lagoa e a área de aplicação do agrotóxico. Calculado por: $f_3 = 0,83^w$, onde w = largura da faixa de contenção (m). No ARÁqua considera-se que não há faixa de contenção ($w = 0$ ou $f_3 = 1$).

$$C_{\text{água superficial}} = \frac{M_{10}}{v}$$

$C_{\text{água superficial}}$ = concentração do agrotóxico na água da lagoa representativa ($\mu\text{g L}^{-1}$);

M_{10} = massa (μg) do agrotóxico na água escoada considerando área de 10 ha;

v = volume de água na lagoa representativa (L). Este volume é de 20.000.000 L (lagoa de 10.000 m² com 2 m de profundidade).

Considerações conceituais do ARÁqua:

- em sua “base técnico-científica” (documento) afirma-se que o ARÁqua é conservador nas estimativas. No entanto, há necessidade de se confirmar com dados experimentais (monitoramento) ou com simulações usando modelos mais detalhados;
- diferentemente do SCI-GROW e do GENEEC2, não há “incorporação” de informações experimentais por meio de ajustes finos (correções);
- modelos matemáticos utilizados mais para “ranqueamento” dos agrotóxicos (comparação entre eles com relação ao potencial de contaminação ambiental).

EXPRESS (EXAMS-PRZM Exposure Simulation Shell)

- finalidade de gerar estimativas das concentrações ambientais em águas superficiais (fonte de água para consumo humano e vida aquática);
- finalidade de facilitar uma rápida e consistente avaliação para Fase II considerando condições de local e forma de uso (práticas agronômicas);
- cenários criados para as combinações de solo, culturas e clima dos diferentes estados americanos;
- Rebelo (2013) criou versão do EXPRESS para o Brasil. Dados meteorológicos e área de cultivo foram inseridos necessitando ainda dados de solo e culturas.

- cenários criados para simulação capturam a característica e dimensão de uma propriedade agrícola que “drena” sua água em reservatórios ou corpos hídricos usados para captação para consumo humano e preservação da vida aquática;

PRZM = usado para simular a lixiviação de agrotóxicos em solos não saturados abaixo da zona radicular;

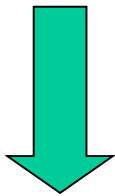
EXAMS = usado para simular o comportamento de agrotóxicos, considerando as relações entre suas propriedades químicas e parâmetros limnológicos. Estes controlam a cinética do destino e transporte de agrotóxicos em sistemas aquáticos.

- cada simulação considera 30 anos (1961 a 1990);
- os dados de entrada são compartilhados entre os dois modelos (PRZM e EXAMS);
- possibilidade de visualizar resultados de simulações mais detalhados nos arquivos gerados (por exemplo ***.p *.hyd *.cnc *.out** para o PRZM e ***.xms *.yms *.zms** para o EXAMS);
- os resultados do PRZM/EXAMS são lidos pelo EXPRESS para geração de gráficos e tabelas (detalhamento no arquivo ***.csv** que lista série temporal e concentração de exposição em mg L^{-1}).

PEARL (Pesticide Emission and Assessment at Regional and Local scale)

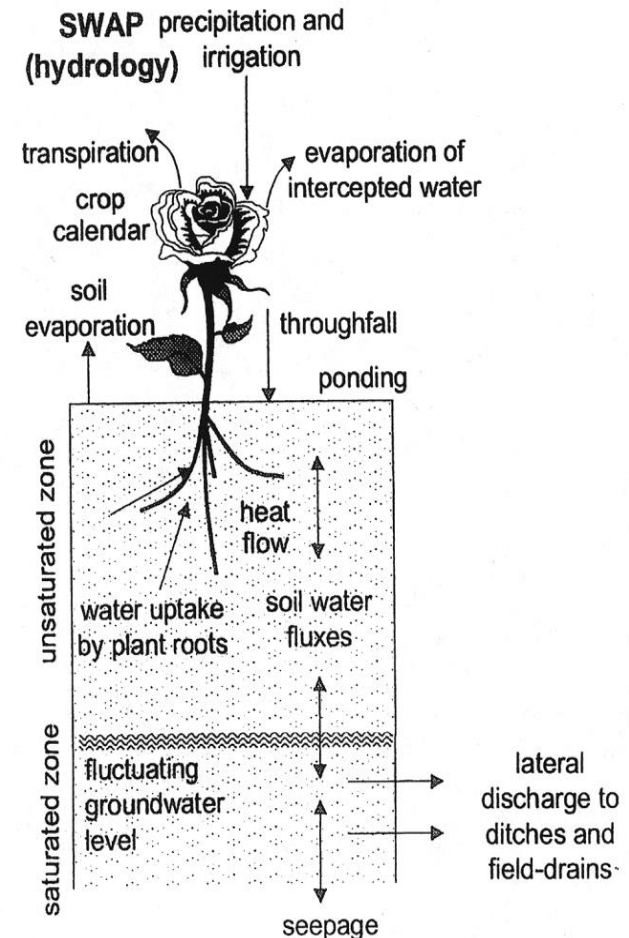
- usado pelas autoridades europeias (EFSA) para ARA dos agrotóxicos (água subterrânea);
- fusão do PESTLA e PESTRAS;
- transporte cromatográfico e preferencial;
- comportamento de agrotóxicos no sistema solo-planta-atmosfera;
- gera estimativas das concentrações dos agrotóxicos nos compartimentos água, solo e ar;

- unidimensional, determinístico e mecanístico;
- utiliza o simulador SWAP;
- equação de Richards



fluxo determinado pela
diferença de potencial

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left[K \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right] - S$$



- curva de retenção;
- condutividade hidráulica não-saturada e saturada;
- relações descritas pelo modelo de van Genuchten;
- evapotranspiração de referência: a) Penman-Monteith b) Makkink e c) dados calculados pela estação meteorológica;
- temperatura do solo baseada na temperatura do ar e na condução de calor no solo;
- simula flutuação do lençol freático, lisímetros etc.

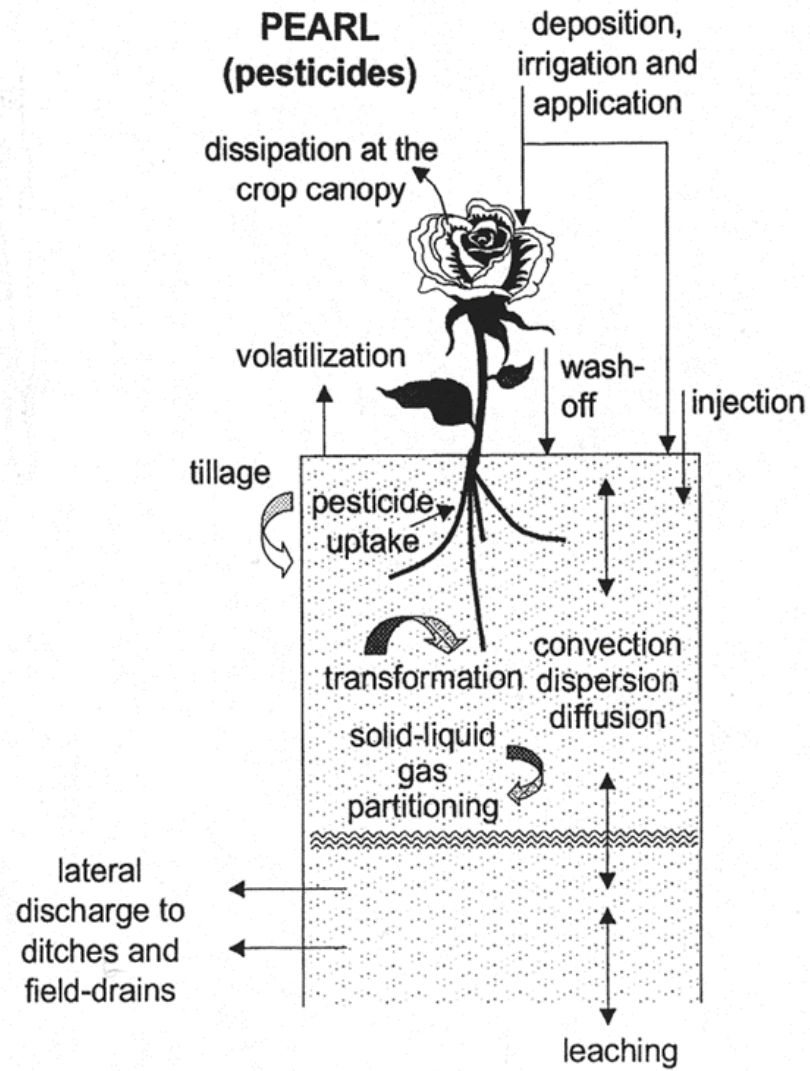
1) Aplicação:

direta no solo: superfície, incorporação na camada superficial ou introdução em uma determinada profundidade

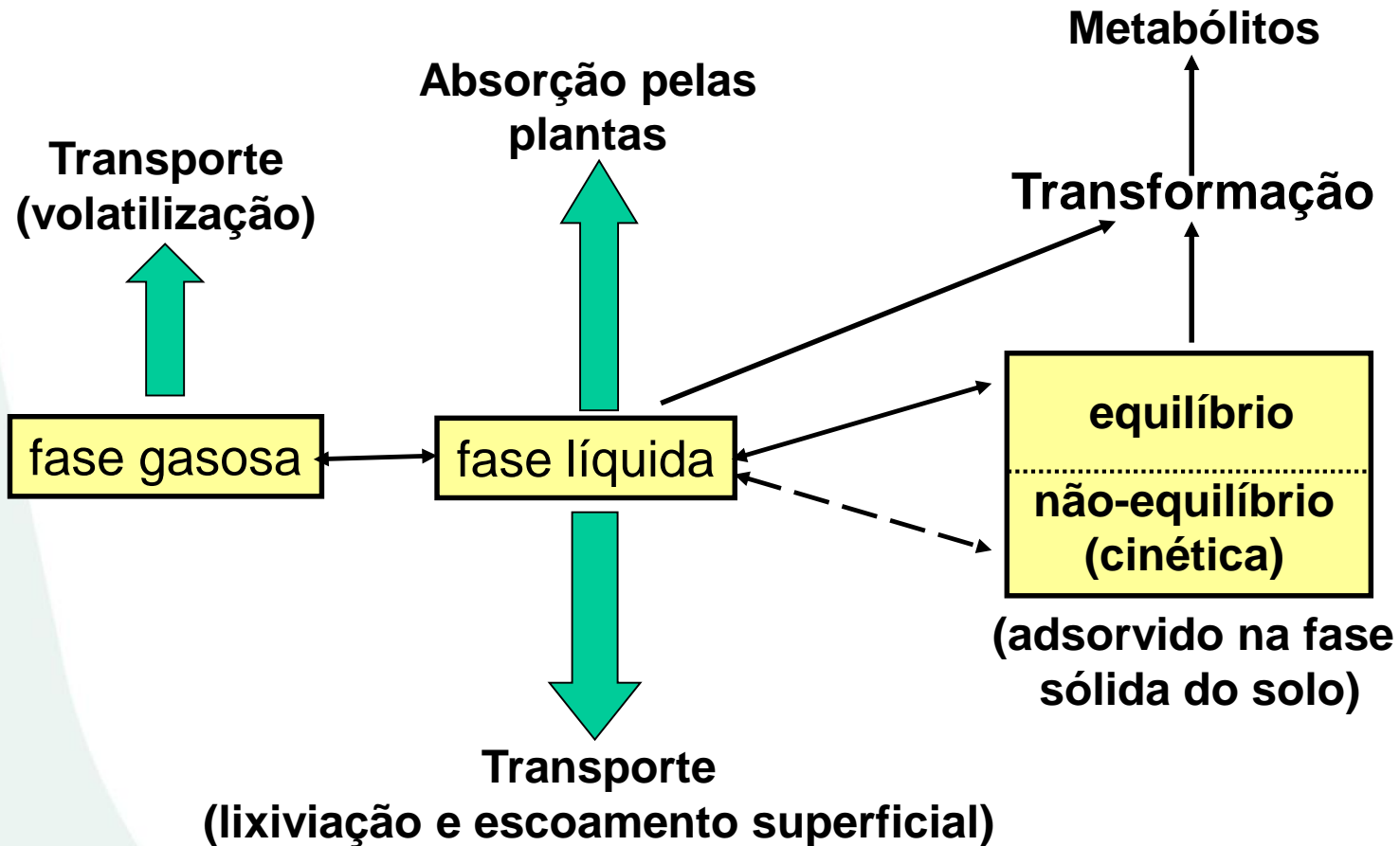
parte aérea: frações depositadas nas plantas e no solo

2) Parte aérea das plantas:

- volatilização;
- penetração;
- fotólise;
- escoamento para o solo



Agrotóxico no solo:



Três opções para descrever sorção:

1. Sorção proporcional ao teor de MO (conceito de K_{OM});
2. Sorção dependente do pH (ionizáveis);
3. Sorção corrigida em função do fator profundidade (não são proporcionais ao teor de MO).

Equação de conservação de massa:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(q \cdot C_L - D_L \cdot \frac{\partial C_L}{\partial z} - D_G \cdot \frac{\partial C_G}{\partial z} \right) - R_t - R_u - R_d$$

Fatores que afetam o coeficiente de degradação:

1. Temperatura
2. Umidade
3. Profundidade

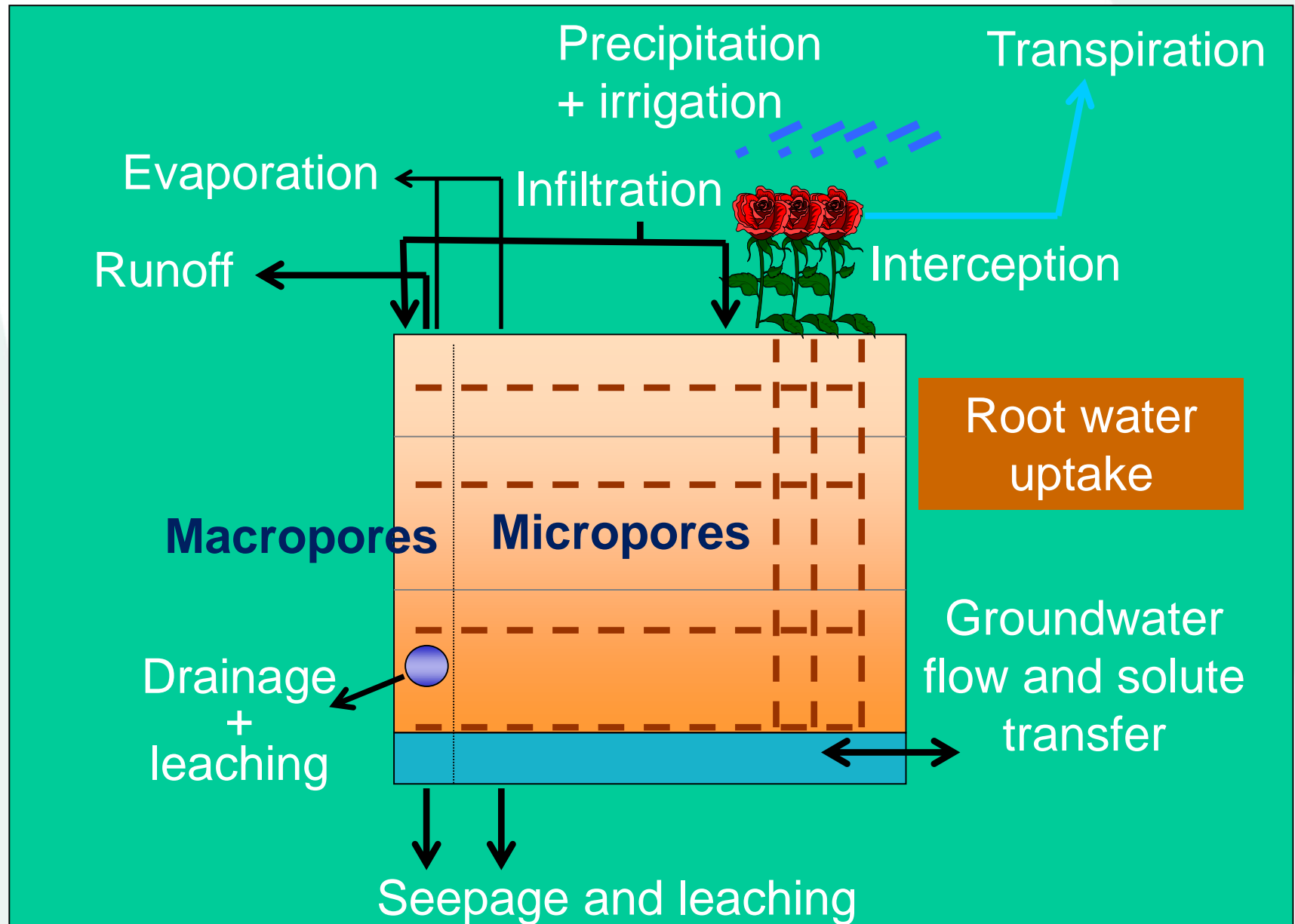
Outros processos considerados:

1. Efeito do manejo do solo (revolvimento da camada superior);
2. Escoamento superficial;
3. Volatilização (versão mais recente);
4. Absorção pelas plantas (compostos sistêmicos);
5. Efeito da temperatura na sorção;
6. Transporte para os drenos;
7. Formação e destino dos produtos de degradação.

MACRO (MACROpore Flow Model)

- usado pelas autoridades europeias (EFSA) para ARA dos agrotóxicos (água subterrânea e superficial);
- Nick Jarvis e colaboradores (SLU-Uppsala/Suécia);
- transporte preferencial de agrotóxicos;
- comportamento de agrotóxicos no sistema solo-planta;
- unidimensional, determinístico e mecanístico;
- parametrização requer bastante esforço.

- dupla permeabilidade;
- porosidade total do solo dividida em duas regiões com características de fluxo distintas;
- microporos (transporte cromatográfico) e macroporos (transporte preferencial);
- fluxo da água nos microporos = eq. de Richards ($\theta(h)$ e $K(h)$ descritos pelo modelo de VG);
- fluxo de água nos macroporos = dominado pela gravidade (capilaridade ignorada).



- excesso de água dos microporos é direcionada para os macroporos;
- troca de massa entre macroporos e microporos (descrita por uma equação de 1ª ordem);
- troca de massa depende de θ_{MICRO} e θ_{MACRO}
- evapotranspiração: a) dados calculados pela estação meteorológica; b) Penman-Monteith
- temperatura do solo baseada na temperatura do ar e na condução de calor no solo;
- simula flutuação do lençol freático, lisímetros etc.

- aplicação direta no solo via água de irrigação (não considera aplicação na parte aérea e processos derivados);
- simula comportamento do composto original e de degradação;
- transporte nos microporos descrito pelo modelo CDE;

$$\frac{\partial(\theta_{mi} \cdot C_{L,mi} + (1-f) \cdot X \cdot \rho)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \theta_{mi} \frac{\partial C_{L,mi}}{\partial z} - q \cdot C_{L,mi} \right) - \sum U$$

- transporte nos macroporos descrito apenas por fluxo de massa;

- entrada de agrotóxicos nos macroporos da superfície do solo segue o conceito da “mixing layer” = assume que ocorrerá um equilíbrio instantâneo entre a concentração do agrotóxico na solução do solo da camada superficial (<1 mm) e o excesso de água na superfície proveniente da precipitação;
- degradação do agrotóxico no solo descrita pelo modelo de cinética de primeira ordem, dependente da temperatura e umidade;
- diferentes coeficientes de degradação podem ser especificados para o agrotóxico presente na solução do solo e fase sólida, nos micro e macroporos.

Considerações Finais

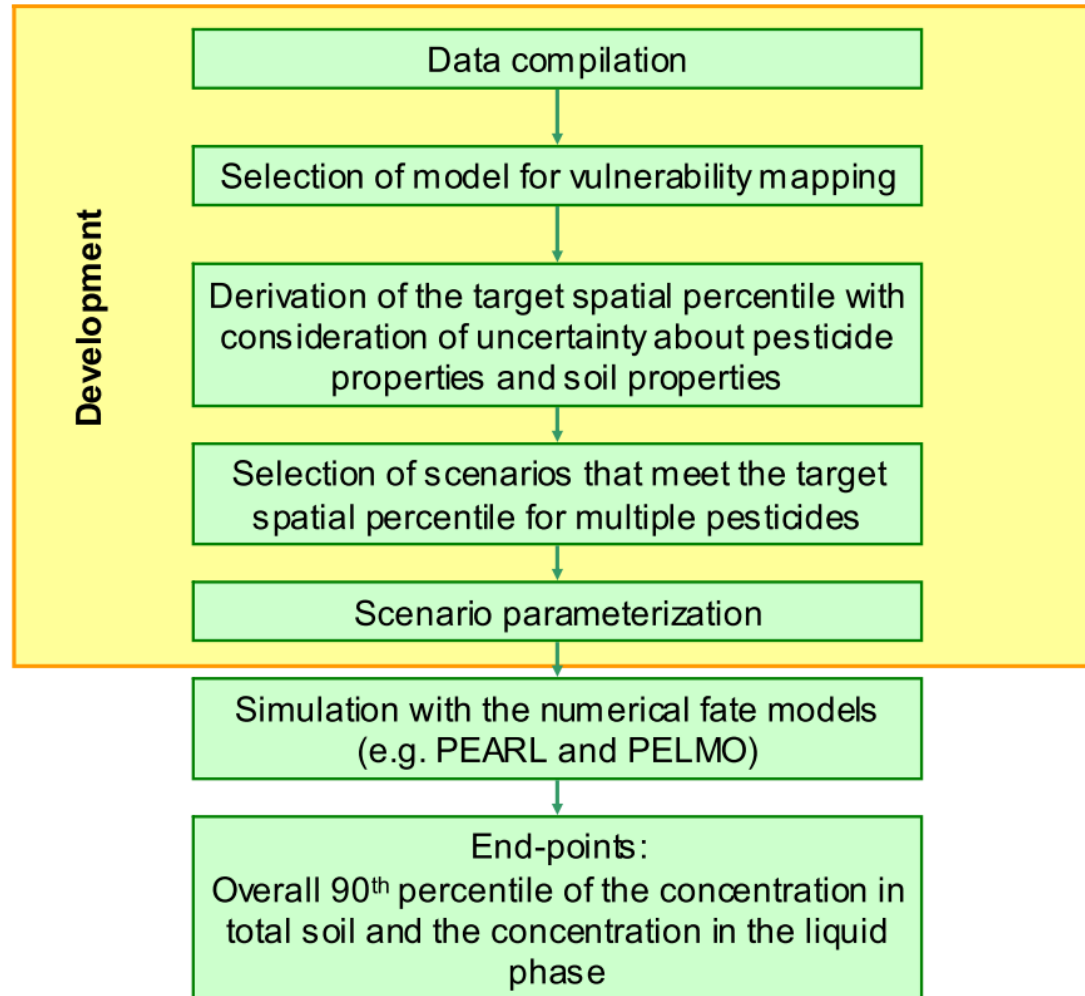
- urgente envolvimento e colaboração da área técnica, científica e regulatória com objetivo de avaliar esses modelos nas condições brasileiras;
- o aprimoramento desse processo (ARA) com uso de modelos para estimativas da exposição requer necessariamente pesquisa, desenvolvimento e inovação;
- diferentes modelos/simuladores ou apenas um único modelo/simulador com diferentes cenários de exposição (representando as diferentes fases).

Considerações Finais



Figure 1: Map of the three regulatory zones used in the registration procedure of plant protection products in the EU.

Considerações Finais



Obrigado!

romulo.scorza@embrapa.br

