

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FELIPE CURY MAZZA

CONTAMINAÇÃO DO RIO PARAÍBA DO SUL POR ENDOSSULFAN – AVALIAÇÃO
DOS MODELOS MATEMÁTICOS DE MACKAY E DINÂMICO DE FICK

CURITIBA
2011

FELIPE CURY MAZZA

CONTAMINAÇÃO DO RIO PARAÍBA DO SUL POR ENDOSSULFAN – AVALIAÇÃO
DOS MODELOS MATEMÁTICOS DE MACKAY E DINÂMICO DE FICK

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com o SENAI - PR e a *Universität Stuttgart*, Alemanha, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientador: prof. Dr. Regina Weinschutz

Co-orientador: prof. Dr. Georges Kaskantzis Neto

CURITIBA
2011

TERMO DE APROVAÇÃO

FELIPE CURY MAZZA

CONTAMINAÇÃO DO RIO PARAÍBA DO SUL POR ENDOSSULFAN – AVALIAÇÃO
DOS MODELOS MATEMÁTICOS DE MACKAY E DINÂMICO DE FICK

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof.^a Dr.^a Regina Weinschutz

Prof.^o Dr. Carlos Alberto Ubirajara Gontarski

Prof.^a Dr.^a Fernanda de Castilhos

À Acacia, que me apoiou e me deu muita força para continuar.

A minha família que me ajudou e encorajou.

Aos amigos, pois sem eles, não seria ninguém.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que me guiou até Curitiba, apresentando pessoas maravilhosas em minha vida.

Ao Rogério Soares, que me aguentou pacientemente em sua casa durante dois meses.

A dona Eva Flores e família, que me receberam em sua casa como um membro da família, sem nenhum tipo de preconceito ou cobrança.

Aos amigos que fiz neste mestrado, que me proporcionaram e proporcionam muitas alegrias.

Aos professores do mestrado e coordenadores, especialmente a Dra. Regina Weinschutz, que aceitou me orientar.

Ao DAAD pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Nos últimos anos, os acidentes ambientais têm sido cada vez mais comuns. Esses acidentes vêm causando impactos significativos para o meio ambiente e às populações que fazem uso dos recursos naturais. Devido ao vazamento de endossulfan no rio Pirapetinga e conseqüentemente no rio Paraíba do Sul, ocorrido no ano de 2008, foi elaborado um estudo para analisar o desempenho de modelos matemáticos que descrevem o comportamento do poluente no meio ambiente, comparando os resultados obtidos com aqueles fornecidos pelos órgãos de controle e de fiscalização ambiental. Os modelos matemáticos empregados foram os modelos de comportamento de Mackay e o dinâmico de Fick. Visando a estimativa da distribuição do teor de endossulfan, determinaram-se os parâmetros dos compartimentos do modelo de Mackay, utilizando os valores reais para água e sedimentos. Para o modelo de Fick, os parâmetros foram obtidos com base nos relatórios do acidente. Para a determinação da distribuição espacial do endossulfan, realizou-se o georreferenciamento do domínio da solução do modelo de Fick, incluindo rios onde ocorreu a dispersão do poluente. Os resultados obtidos mostraram-se satisfatórios, e pode-se concluir ambos os modelos apresentam eficiência em prever a distribuição do composto, possibilitando uma rápida solução.

Palavra chave: acidente ambiental, endossulfan, modelo de Fick; modelo de Mackay

ABSTRACT

In recent years, environmental accidents have been becoming more common. These accidents have caused significant impacts to the environment and the people who make use of natural resources. Due to leakage of endosulfan in the Pirapetinga river and after in the Paraíba do Sul River, which occurred in 2008, a study was undertaken to analyze the performance of mathematical models that describe the behavior of the pollutant in the environment, and compare these results with those provided by bodies of control and environmental monitoring. The mathematical models used were the models of Mackay and the dynamic behavior of Fick. In order to estimate the distribution of the content of endosulfan, the parameters of the model compartments Mackay, using the actual values for water and sediment. For the Fick model, the parameters were obtained based on reports of the accident. To determine the spatial distribution of endosulfan, georeferencing of the solution domain model Fick, including river where the pollutant dispersion occurred. The results were satisfactory, and it can be concluded both models have to provide for the efficient distribution of the compound, providing a rapid solution.

Keyword: environmental accident, endosulfan, models of Fick, model of Mackay

LISTA DE FLUXOGRAMA

FLUXOGRAMA 1- Processo de análise de risco.....	39
FLUXOGRAMA 2- Etapa do processo produtivo do endossulfan comercial na Empresa de Resende.....	40

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – Propriedade de alguns pesticidas organoclorados.....	28
QUADRO 2 – Propriedades do endossulfan comercial e seus ingredientes ativos.....	31
QUADRO 3 – Sistema de classificação de perigo.....	32
QUADRO 4 – Valores máximos permitidos em corpo d'água doce classe 3.....	34
QUADRO 5 – Valores máximos permitidos em águas subterrâneas.....	34
QUADRO 6 – Classificação Climática de Köppen.....	43
QUADRO 7 – Dados Estatísticos de Resende.....	48
QUADRO 8 – Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) de Barra do Piraí.....	49
QUADRO 9 – Modelo de risco usando o RIAM.....	58
QUADRO 10 – Constantes de Henry.....	65
QUADRO 11 - Valores das constantes das equações de Antoine e equação (5).....	65
QUADRO 12 – Densidades e carbonos orgânicos adotados.....	66
QUADRO 13 - Natureza dos compartimentos da área em estudo.....	67
QUADRO 14 – Dados de algumas propriedades físico-químicas do m-xileno.....	75
QUADRO 15 – Valores da constante de Henry.....	75
QUADRO 16 – Dados utilizados no estudo.....	76
QUADRO 17 – Parâmetros da água e do ar calculados em função da temperatura.....	76
QUADRO 18 – Parâmetros da Partícula, Sedimento e Solo.....	77
QUADRO 19 – Parâmetros da biota.....	78
QUADRO 20 – Fugacidades calculadas.....	78
QUADRO 21 – Concentração de endossulfan em sedimento nos locais de coleta.....	82
QUADRO 22 – Parâmetros utilizados para cálculo do coeficiente de dispersão no rio Pirapetinga.....	86

QUADRO 23 – Parâmetros utilizados para cálculo de concentração em relação a tempo e espaço do rio Pirapetinga.....	86
QUADRO 24 – Valores encontrados no estudo.....	89
QUADRO 25 – Análise de risco do endossulfan no solo e na água usando o RIAM.....	90

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Descrição da pontuação do risco do endossulfan.....	57
TABELA 2 – Porcentagem molar, quantidade molar e concentração mássica distribuída nos compartimentos de acordo com a temperatura.....	79
TABELA 3 – Concentrações encontradas com base nos valores coletados no dia 19 de novembro de 2008.....	84
TABELA 4 – Concentração na foz do Pirapetinga ao longo do tempo.....	87

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Número total de acidentes registrados pelo IBAMA em 2006, 2007 e 2008.....	24
FIGURA 2 – Número de acidentes registrados por mês nos anos de 2006, 2007 e 2008.....	24
FIGURA 3 – Número de acidentes registrados por região em 2008.....	25
FIGURA 4 – Número de acidentes registrados em estados em 2008.....	25
FIGURA 5 – Número de acidentes registrados por eventos nos anos de 2008.....	26
FIGURA 6 – Número de acidentes registrados em ar, solo e água ano de 2008.....	27
FIGURA 7 – Alvos identificados dos danos no ano 2008.....	27
FIGURA 8 - Fórmula estrutural do endossulfan.....	31
FIGURA 9 – Classificação e rotulagem de perigo do ingrediente ativo.....	33
FIGURA 10 – Área correspondente a Empresa de Resende.....	40
FIGURA 11 – Mapa do rio Paraíba do Sul e seus afluentes nas regiões afetadas.....	41
FIGURA 12 – Localização do acidente e das áreas de estudo no rio Paraíba do Sul.....	42
FIGURA 13 – Bacia Hidrográfica do rio Paraíba do Sul.....	45
FIGURA 14 – Barragem de Santa Cecília e transposição do rio Paraíba.....	46
FIGURA 15 – Rio Pirapetinga.....	47
FIGURA 16 – Rio Pirapetinga.....	47
FIGURA 17 – Município de Resende.....	48
FIGURA 18 – Município de Barra do Piraí – RJ.....	49
FIGURA 19 – Perfil do latossolo vermelho amarelo.....	50
FIGURA 20 – Tanque de estocagem e local do acidente.....	54
FIGURA 21 – Bacia de contenção.....	55
FIGURA 22 – Tanque de armazenamento.....	55
FIGURA 23 – Condições normais de operação.....	59
FIGURA 24 – Momento do vazamento.....	60

FIGURA 25 – Diluição do contaminante com água da chuva estagnada na bacia de contenção.....	60
FIGURA 26 – Início da fuga do contaminante para a rede pluvial por uma válvula semi-aberta.....	61
FIGURA 27 – Fuga em massa do contaminante para a rede pluvial.....	61
FIGURA 28 – Detecção do problema.....	62
FIGURA 29 – Imagem de satélite do ponto da contaminação no rio Pirapetinga.....	62
FIGURA 30 – Compartimentos adotados segundo Mackay.....	66
FIGURA 31 – Mapa do google georreferenciado.....	74
FIGURA 32 – Gráfico do percentual de massa.....	79
FIGURA 33 – Gráfico da concentração mássica de cada compartimento.....	81
FIGURA 34 – Pontos de coleta de sedimento segundo relatório SEA.....	83
FIGURA 35 – Perfil da concentração de endossulfan ao longo do espaço na água, sedimento e biota.....	85
FIGURA 36 – Concentração na foz do rio Pirapetinga ao longo do tempo....	87
FIGURA 37 – Concentração a cada 500 metros ao longo do tempo.....	88
FIGURA 38 – Gráfico 1 da avaliação de risco.....	91
FIGURA 39 – Gráfico 2 da avaliação de risco.....	91

LISTA DE SIGLAS

ACP - Ação Civil Pública
AMAN - Academia Militar das Agulhas Negras
BHC - Hexaclorocicloexano ou Lindane
CCPS - Center for Chemical Process Safety
CEIVAP - Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul
CF - Constituição Federal
CIDE - Centro de Informações e Dados do Estado do Rio de Janeiro
CNM – Confederação Nacional de Municípios
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPQRA - Chemical Process Quantitative Risk Analysis
CPRM – Comitê de Pesquisa de Recursos Minerais
DDE - Diclorodifeniltricloroetileno
DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano
DL50 - Dose Letal para matar em 96 horas 50% dos casos
FIPERJ - Fundação Instituto de Pesca do Estado do Rio de Janeiro
FISPQ - Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico
IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas
IDH - Índice de Desenvolvimento Humano
IQM - Índice de Qualidade dos Municípios
MIP - Manejo Integrado de Pragas
OC – Carbono orgânico
PIB - Produto Interno Bruto
PCBs - Bifenilas Policloradas
PMBP - Prefeitura Municipal de Barra do Piraí
PNUD – Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento
POPs - Pesticidas Organoclorados Persistentes
RIAM - Matriz de Avaliação Rápida de Impacto
RJTV - Rio de Janeiro TV
SEA - Secretaria de Estado de Meio Ambiente
SRCSB - Sistema de Riftes Continentais do Sudeste do Brasil

NOMENCLATURA

A	= Área – m ²
A ₁	= Parâmetro A do composto 1
B ₁	= Parâmetro B do composto 1
C	= Concentração – mol.m ⁻³
C _(x,t)	= Concentração que varia em um espaço no eixo x e em um tempo kg.m ⁻³
C ₀	= Concentração do elemento em questão - mol.m ⁻³
C ₁	= Parâmetro B do composto 1
C _A	= Concentração no ar - mol.m ⁻³
C _B	= Concentração na biota - mol.m ⁻³
C _P	= Concentração partícula - mol.m ⁻³
C _S	= Concentração solo - mol.m ⁻³
C _{Sed}	= Concentração no sedimento - mol.m ⁻³
C _W	= Concentração na água - mol.m ⁻³
D _L	= Coeficiente de dispersão longitudinal m ² .s ⁻¹
E-NE	= Lés-nordeste
f	= fugacidade – Pa
f ₀	= fugacidade do compartimento estudado – Pa
f _W	= fugacidade da água – Pa
FBC	= Fator de Bioconcentração - adimensional
H	= Constante da lei de Henry com dimensão - Pa .m ³ . mol ⁻¹
h	= Profundidade - m
K ₀	= Coeficiente de partição do composto - adimensional
K _{AW}	= Coeficiente de partição do composto no ar em relação à água – adimensional
K _{BW}	= Coeficiente de partição do composto na biota em relação à água – adimensional
K _d	= Coeficiente linear - adimensional
K _{OC}	= Coeficiente de partição do composto no carbono-orgânico em relação à água – adimensional
K _{OW}	= Coeficiente de partição do composto no n-octanol em relação à água – adimensional

K_{PW} = Coeficiente de partição do composto na partícula em relação à água –
adimensional

K_{SeW} = Coeficiente de partição do composto no sedimento em relação à água –
adimensional

K_{SW} = Coeficiente de partição do composto no solo em relação à água –
adimensional

K_{OW} = coeficiente de partição do composto no n-octanol em relação à água –
adimensional

m = Massa - kg

M = Massa molar – $g \cdot mol^{-1}$

m_A = Massa no ar - kg

m_B = Massa - kg

m_P = Massa na partícula - kg

m_S = Massa no solo - kg

m_{Sed} = Massa no sedimento - kg

m_w = Massa na água - kg

NE = Direção nordeste

N-NE = Nor-nordeste

OC = Carbono orgânico – $g \cdot g^{-1}$

P_s = Pressão de vapor - Pa

Q = Vazão - $m^3 \cdot s^{-1}$

R = Constante universal dos gases - $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

r_{maior} = raio maior - m

r_{menor} = raio menor - m

S = Solubilidade em água - $mol \cdot L^{-1}$

SW = Sudoeste

T = Temperatura - K

t = Tempo – s

$T_{1/2}$ = Meio Vida

U = Velocidade – $m \cdot s^{-1}$

u^* = Velocidade de cisalhamento

V = Volume – m^3

x = Variável espacial no eixo x - m

Z	= Constante de proporcionalidade - mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹
Z _A	= Constante de proporção no ar - mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹
Z _B	= Constante de proporção na biota - mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹
Z _P	= Constante de proporção na partícula - mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹
Z _S	= Constante de proporção no solo - mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹
Z _{Sed}	= Constante de proporção no sedimento - mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹
Z _W	= Constante de proporção na água – mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹
ε	= Porosidade – adimensional
Θ	= Fração volumétrica de água no solo – adimensional
ρ _A	= Densidade do ar – kg.m ⁻³
ρ _B	= Densidade da biota – kg.m ⁻³
ρ _P	= Densidade da partícula – kg.m ⁻³
ρ _S	= Densidade do solo – kg.m ⁻³
ρ _{Sed}	= Densidade do sedimento – kg.m ⁻³
ρ _W	= Densidade da água – kg.m ⁻³

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1 OBJETIVO GERAL.....	22
1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO.....	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 ACIDENTES AMBIENTAIS E LEGISLAÇÃO.....	23
2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS ORGANOCORADOS.....	28
2.3 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR ORGANOCORADOS.....	29
2.4 ENDOSSULFAN.....	30
2.5 LIMITES DE REFERÊNCIA LEGAL.....	33
2.6 DANOS A SAÚDE.....	35
2.7 MODELOS MATEMÁTICOS.....	36
2.8 ANÁLISE QUANTITATIVA DE RISCO DE PROCESSOS QUÍMICOS (CPQRA).....	38
3. MATERIAIS E METODOS.....	40
3.1 DESCRIÇÃO DA EMPRESA DE RESENDE.....	40
3.2 ÁREA DE ESTUDO.....	41
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MEIO FÍSICO.....	42
3.3.1 Relevo.....	42
3.3.2 Clima.....	43
3.3.3 Hidrografia.....	44
3.3.3.1 Rio Paraíba do Sul.....	44
3.3.3.2 Rio Pirapetinga.....	46
3.3.4 Resende.....	47
3.3.5 Barra do Piraí.....	49
3.3.6 Solo predominante.....	50
3.3.7 Geologia regional.....	51
3.3.8 Hidrogeologia regional.....	53
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DO ACIDENTE.....	54
3.5 AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL DO ENDOSSULFAN.....	56
3.6 SIMULAÇÃO DE VAZAMENTO.....	59

3.7 MODELO DE MACKAY.....	63
3.7.1 Coeficiente de partição do composto no ar em relação à água.....	67
3.7.2 Coeficiente de partição do composto no solo, sedimento, partículas em relação à água.....	68
3.7.3 Coeficiente de partição do composto na biota em relação à água.....	70
3.8 CONCENTRAÇÃO DO MODELO MACKAY BASEADO EM COLETAS.....	72
3.9 MODELO HIDRODINÂMICO DE FICK.....	72
4 RESULTADO E DISCUSSÃO.....	75
4.1 VALOR DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO DO COMPOSTO NO AR EM RELAÇÃO À ÁGUA.....	76
4.2 VALOR DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO DO COMPOSTO NO SOLO, SEDIMENTO, PARTÍCULA EM RELAÇÃO À ÁGUA.....	77
4.3 VALOR DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO DO COMPOSTO NA BIOTA EM RELAÇÃO À ÁGUA.....	78
4.4 CALCULOS COM BASE NA COLETA DOS ÓRGÃOS PÚBLICOS.....	82
4.5 MODELO FICKIANO DE TAYLOR.....	85
5 CONCLUSÃO.....	92
6. SUGESTÃO PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	93

1. INTRODUÇÃO

O inseticida e acaricida endossulfan é utilizado nas culturas de café, cana-de-açúcar, soja e algodão. É considerado perigoso ao meio ambiente devido à sua alta toxicidade e persistência. Dados da Secretaria de Comércio Exterior mostram que o Brasil importou 1,84 milhões de quilos de endossulfan em 2008. No ano passado, a produção de endossulfan no Brasil saltou para 2,37 milhões (FORMENTI, 2010).

Na madrugada do dia 18 de novembro de 2008, por volta das 2h30min, o rio Paraíba do Sul sofreu um dos seus piores impactos ambientais com o derramamento do produto tóxico.

Acredita-se que cerca de 8.000 litros de endossulfan vazaram da empresa e atingiram os rios Pirapetinga e Paraíba do Sul afetando muitas cidades (SEA, 2008).

Na vistoria feita pelo INEA no Relatório da Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Barra do Piraí - PMBP, o impacto foi muito maior do que o declarado pela empresa. Suspeita-se que vazamento foi de 18 mil litros, pois a capacidade do tanque era de 30 mil e só foram recuperados 12 mil.

O vazamento de endossulfan prejudicou quase dois mil pescadores que vivem exclusivamente da atividade pesqueira na região. A mortalidade de peixes foi a maior dos últimos anos. Atingidos na época da piracema (quando os peixes sobem para desovar), vários peixes que há muito tempo não se viam no rio, foram encontrados mortos além de animais terrestres como pacas e cavalos (FIPERJ, 2008).

De imediato, a Empresa de Resende foi forçada a suspender a produção do endossulfan, responsável por 13% do seu faturamento, e sofreu a aplicação da multa. O rio percorre 37 municípios no Rio de Janeiro e abastece 12 milhões de pessoas, segundo a Fundação Instituto de Pesca do Estado do Rio de Janeiro (FIPERJ, 2008).

Na reunião do Comitê da Bacia do Paraíba do Sul, no dia 16 de junho de 2009, a presidente Marilene Ramos, também titular da Secretaria do Ambiente, lançou no rio 100 mil alevinos de espécies naturais, vindos de criatórios da Sabesp, a companhia de águas do estado de São Paulo (MEIO NEWS, 2009).

Foi autorizado também o lançamento de 25 mil filhotes de peixes da espécie Piabanha, Lambari, e Rabo Amarelo para a recuperação da fauna perdida (O DIA ONLINE, 2009).

Conforme a lei estadual n.º 5.622 de 22 de dezembro de 2009, assinada por Sergio Cabral, foi proibida a utilização, produção, distribuição e comercialização do produto endossulfan no Rio de Janeiro. A resolução n.º 28, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), estabelece as regras para retirada programada do ingrediente ativo endossulfan do mercado brasileiro. A partir de 31 de julho de 2012 a fabricação em território nacional ficará proibida e em 31 de julho de 2013 haverá a proibição definitiva do endossulfan no país (<http://www.onu.org.br/brasil-vai-suspender-importacao-de-agrotoxico-em-julho/>).

O estudo da dispersão de determinado poluente no ambiente é essencial para análise de riscos, tomada de decisões em caso de acidente, medidas preventivas e localização dos pontos em que determinado acidente seria mais prejudicial ao meio ambiente. Uma das ferramentas mais utilizadas para estimar o particionamento e as transformações sofridas por um poluente, em um compartimento ambiental, é a aplicação de métodos numéricos na resolução do conjunto de equações que modelam esse sistema.

Os modelos matemáticos têm sido recentemente desenvolvidos para solucionar casos onde há um potencial de contaminação ou uma real contaminação. São utilizados para controle de poluição no ar, estimativa das conseqüências dos acidentes ou catástrofes, o risco de assentamento ou existência de produtos químicos, assentamento de resíduos de sítios contaminados, otimização de experimentos e programas de monitoramento, e finalmente a vida útil deste assentamento (MACKAY, 2001).

Portanto, os modelos matemáticos são ferramentas muito úteis para a determinação de risco e impacto ambiental. Com informações a respeito da dispersão do contaminante, a minimização do risco ambiental é mais eficaz, pois se podem conhecer os possíveis pontos que serão afetados. Pode-se ainda ter melhores resultados na prevenção dos impactos ambientais, devido ao tempo de resposta ser mais rápido.

Esse trabalho consiste em verificar o particionamento do ingrediente ativo endossulfan utilizando o modelo matemático de Mackay e comparar com os dados

obtidos pelo modelo Fickiano de Taylor, e também com os parâmetros analisados pelos órgãos ambientais.

1.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral averiguar a eficácia da simulação dos modelos matemáticos no comportamento (distribuição e particionamento) do organoclorado (endossulfan) em meio à natureza.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver modelo de particionamento de Mackay;
- Determinar as interações do composto no meio ambiente e definir as concentrações;
- Determinar as constantes de cada partição usando as propriedades do endossulfan comercial inserido no meio;
- Usar os coeficientes de partição calculados para determinar as concentrações em outros compartimentos com base nos valores coletados pelos órgãos públicos.
- Desenvolver modelo Fickiano de Taylor e avaliar as concentrações com modelo de Mackay e as concentrações com base nos valores coletados pelos órgãos ambientais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ACIDENTES AMBIENTAIS E A LEGISLAÇÃO

Segundo a política nacional de meio ambiente (Lei 6.938 de 1981), entende-se por poluição a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde e o bem estar coletivo, criem condições adversas às atividades socio-econômicas, afetem a biota e também as condições estéticas e sanitárias do ambiente, e lancem matéria ou energia acima dos padrões pré-estabelecidos.

A poluição ambiental adversa ocorre devido a acidentes de baixa, media e alta magnitude, ou de pequenas emissões que ao longo do tempo causam efeitos toxicológicos e desequilíbrio ambiental.

Os acidentes ambientais são caracterizados como eventos inesperados e indesejados que podem causar, direta ou indiretamente, danos ao meio ambiente e à saúde. Esses eventos têm se mostrado amplamente distribuídos no território brasileiro, com destaque para algumas regiões, sendo, na maioria das vezes, associados ao transporte, principalmente terrestre, de substâncias perigosas. Por essa razão, a região Sudeste, onde há grande concentração de centros industriais, vem apresentando estatísticas que superam as outras regiões em número de acidentes ambientais registrados (IBAMA, 2009).

As conseqüências advindas desses eventos podem ser observadas em curto, médio e longo prazo, a depender de cada caso, e, os impactos causados ao meio ambiente podem atingir níveis tais que influenciem profundamente a vida da população e o equilíbrio dos ecossistemas (IBAMA, 2009).

Nos anos de 2006, 2007 e 2008 foram registrados pelo IBAMA, respectivamente, 116, 183 e 323 acidentes ambientais, totalizando 622 eventos no período analisado (figura 1). No ano de 2008, foi registrado um número de acidentes maior que a somatória dos dois anos anteriores. Os 323 acidentes registrados em 2008 representaram um aumento de 76,50% em relação a 2007 e 178,45% em relação a 2006. Esse aumento de acidentes registrados no ano de 2008, não

significa necessariamente um aumento da ocorrência de acidentes, mas principalmente reflete uma melhoria na atuação do IBAMA (IBAMA, 2009).

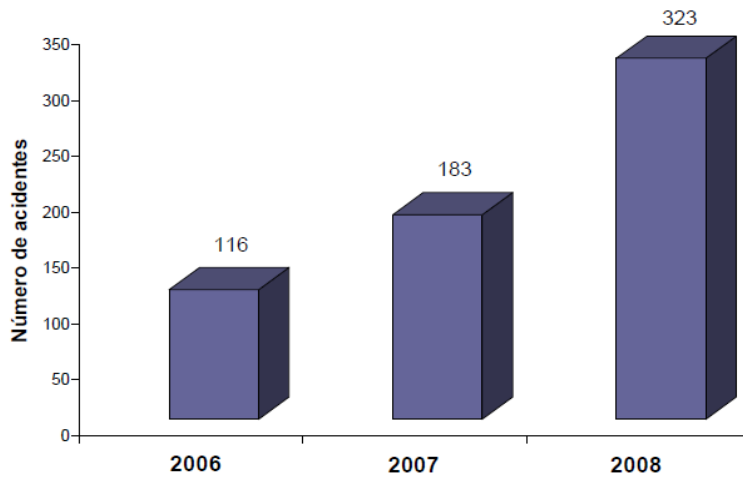


FIGURA 1 - NUMERO TOTAL DE ACIDENTES REGISTRADOS PELO IBAMA EM 2006, 2007 E 2008.

FONTE: IBAMA - 2009

Nos anos anteriores, 2006 e 2007, os números de registros de acidentes nos últimos meses cresceram, ou seja, o segundo semestre apresentaram mais registros de acidentes que os primeiros meses do ano (figura 2). Esse padrão não se repetiu em 2008, pois contém mais acidentes concentrados no início do ano e um pico no mês de setembro (IBAMA, 2009).

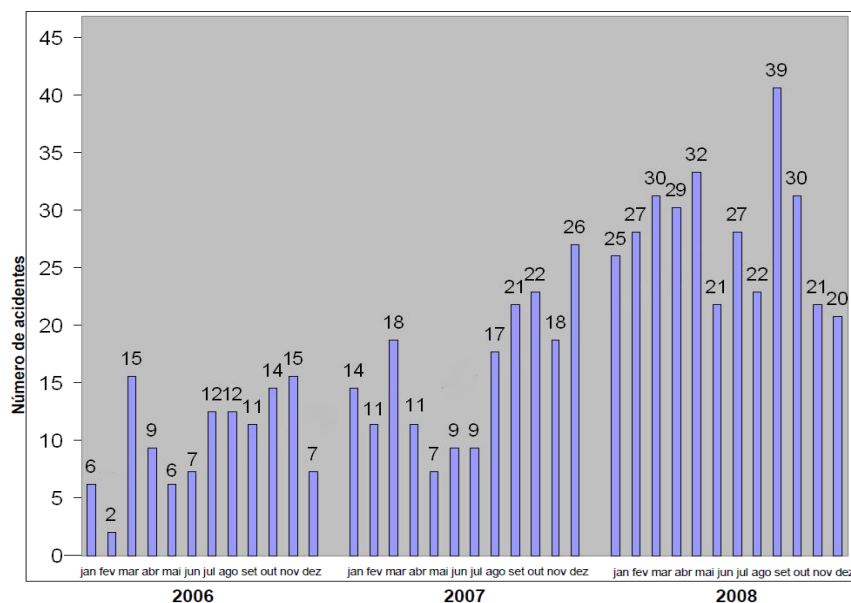


FIGURA 2 - NUMERO DE ACIDENTES REGISTRADOS POR MÊS NOS ANOS DE 2006, 2007 E 2008.

FONTE: IBAMA – 2009. ADAPTADO EM 08/2011 POR FELIPE MAZZA.

No ano de 2008, a região sudeste apresentou o maior número de acidentes ambientais registrados no país, 149 acidentes, representando 46,1% do total (figura 3). Os estados que mais contribuíram para esse número foram: São Paulo, com 68 acidentes (figura 4), seguido de Minas Gerais, com 35. Os estados do Espírito Santo e Rio de Janeiro ficaram empatados com 23 acidentes cada um (IBAMA, 2009).

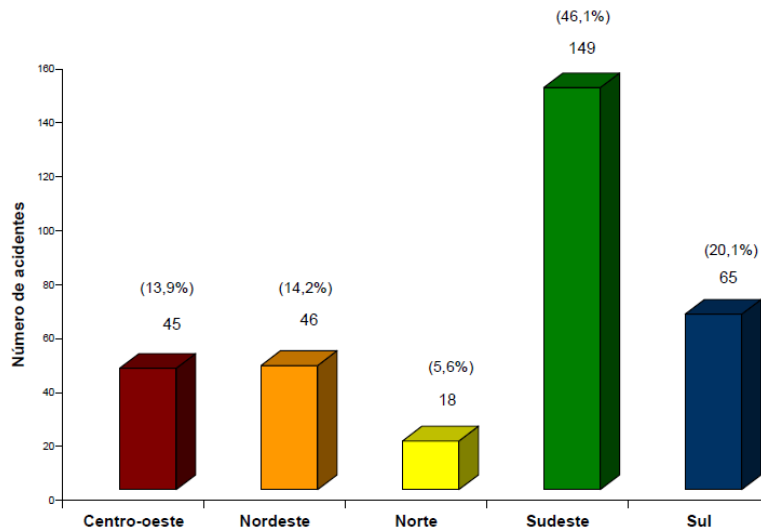


FIGURA 3 - NUMERO DE ACIDENTES REGISTRADOS POR REGIÃO EM 2008.
FONTE: IBAMA - 2009

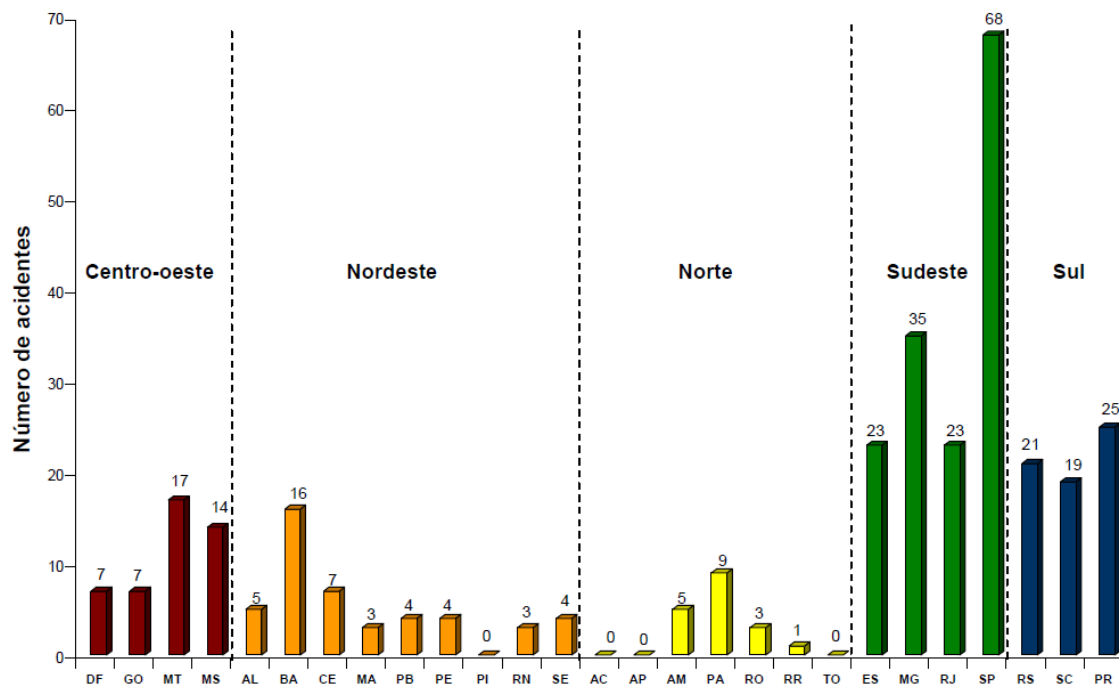


FIGURA 4 - NUMERO DE ACIDENTES REGISTRADOS EM ESTADOS EM 2008.
FONTE: IBAMA - 2009

Os comunicados de acidentes ambientais contemplam os tipos de eventos

ocorridos, que foram agrupados em: derramamento de líquidos, lançamento de sólidos, explosão/incêndio, vazamento de gases, produtos químicos/embalagens abandonadas, desastre natural e outros. Dentre essas classificações, o “derramamento de líquidos” foi o evento mais registrado no ano analisado, com 214 ocorrências (figura 5). Tal fato se justifica pela grande participação dos líquidos inflamáveis nos acidentes registrados pelo IBAMA. Com relação aos eventos agrupados em “outros”, as ocorrências mais freqüentes foram rompimento de barragens, manchas órfãs e mortandades de peixes (IBAMA, 2009).

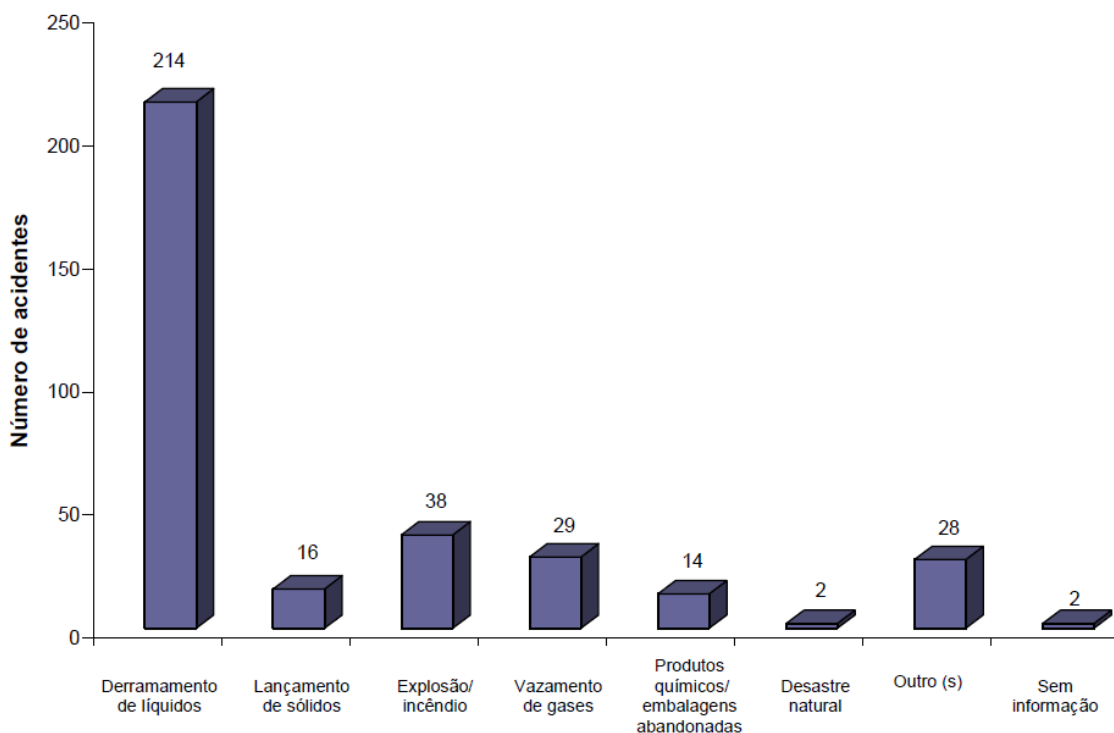


FIGURA 5 - NUMERO DE ACIDENTES REGISTRADOS POR EVENTOS NO ANO DE 2008.
FONTE: IBAMA - 2009

Os acidentes registrados pelo IBAMA afetaram, principalmente, os corpos d'água, resultados de 158 acidentes com danos a esses ecossistemas. Em seguida, o solo, com 104 ocorrências, foi o mais afetado conforme figura 6 (IBAMA, 2009).

Dentre os danos identificados, os rios e córregos foram os mais atingidos pelos acidentes registrados, com 77 ocorrências. Com 74 eventos, o solo e a ocorrência de óbitos e feridos também foram bastante significativos. Os acidentes da figura 7 são os mesmos da figura anterior, porém um acidente registrado pode ter mais de um alvo (IBAMA, 2009).

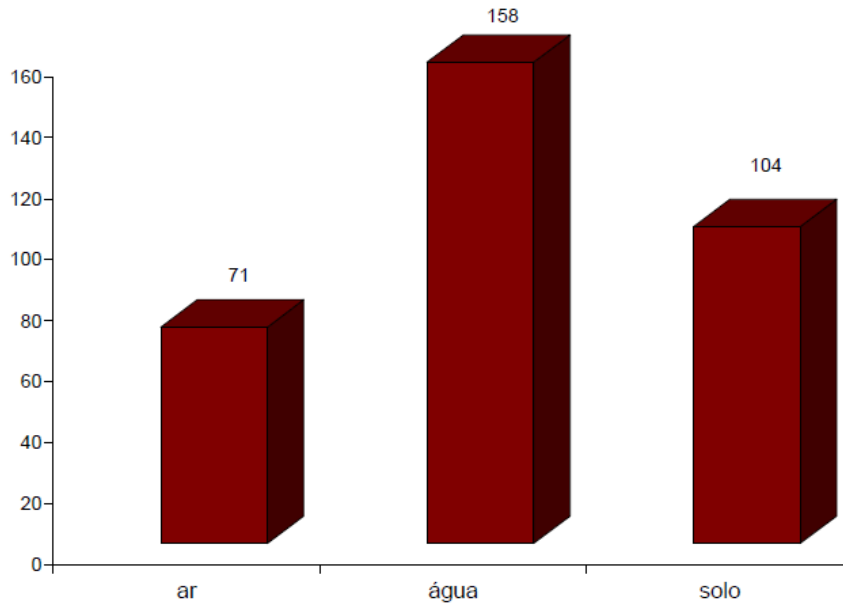


FIGURA 6 - NUMERO DE ACIDENTES REGISTRADOS EM AR, SOLO E ÁGUA ANO DE 2008.
 FONTE: IBAMA - 2009

Com apenas um registro de dano, habitat frágil/raro, foi o ambiente que apresentou menos dano. Entretanto, acredita-se que as baixas presenças de danos nesses locais devem-se, sobretudo, ao não preenchimento correto deste item no comunicado, pelo fato de se tratar de um conceito indeterminado, que requer maiores esclarecimentos (IBAMA, 2009).

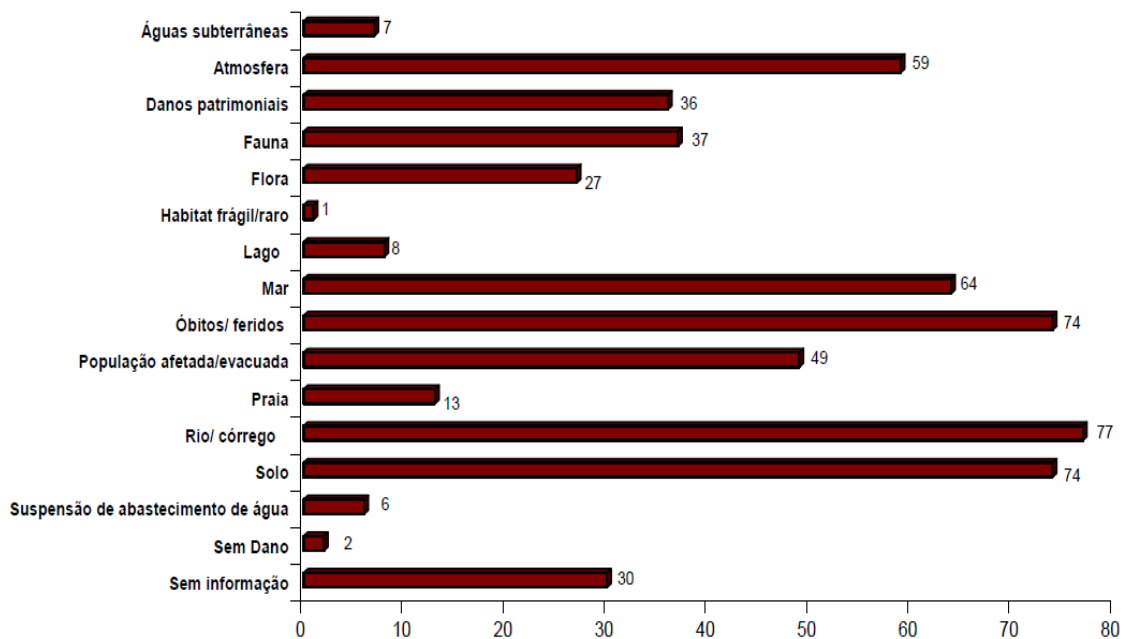


FIGURA 7 – ALVOS IDENTIFICADOS DOS DANOS NO ANO 2008.
 FONTE: IBAMA – 2009

2.2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS ORGANOCORADOS

Os hidrocarbonetos clorados foram utilizados em larga escala nas décadas de 70 e 80. Denominados como organoclorados, são persistentes no solo com alta capacidade de biomagnificação (QUINETE, 2005).

Resistentes à degradação química, biológica e fotolítica, estes compostos afetam a saúde humana e os ecossistemas, mesmo em pequenas concentrações. Causam distúrbios hormonais e nos sistemas imunológicos e reprodutivos (QUINETE, 2005).

Os compostos organoclorados são inertes e alguns são tóxicos. Apresentam alta estabilidade na ligação carbono-cloro. Apresentam também bio-solubilidade em tecido lipídico. Alguns destes podem persistir por 20 anos e serem lixiviados para cursos d'água (QUINETE, 2005).

A tendência bioacumuladora e os efeitos dos pesticidas e PCBs (Bifenilas Policloradas) ao longo do tempo podem tornar-se um risco, fazendo-se necessário o acompanhamento e a quantificação desses em águas, solos, sedimentos, alimentos e atmosfera, como fundamento primordial para a proteção do meio ambiente (GRANDE e REZENDE, 2003).

O comportamento dos organoclorados no meio ambiente pode ser previsto através de suas propriedades físico-químicas conforme quadro 1. Entre elas: solubilidade em água, coeficiente octanol - água, pressão de vapor, constante de Henry, etc (TRAPP e MATTHIES, 1998).

	Massa molecular (g.mol ⁻¹)	Densidade (20/4°) (kg.L ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de fusão a 1 atm (°C)	Pressão de vapor a 25°C (atm)	Solubilidade a 25 °C (mg.L ⁻¹)	Log K _{oc} (L.kg ⁻¹)
Aldrin	365	1,70	105	145 (2 mm)	3E-8	0,017	2,61
p,p'- DDT	354	1,56	108	193	2E-10	0,005	5,4
p,p'- DDE	319	-----	89	-----	8,5E-9	0,07	5,7
Dieldrin	381	1,75	175	-----	2,4E-10	0,2	4,3
Endrin	381	-----	200	-----	6E-10	0,23	3,92

QUADRO 1 – PROPRIEDADES DE ALGUNS PESTICIDAS ORGANOCORADOS. FONTE: TRIBODEAUX, 1996. ADAPTADO EM 10/2011 POR FELIPE MAZZA.

2.3. CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR ORGANOCLORADOS

O comportamento dos organoclorados no solo é de extrema complexibilidade por implicar em numerosas interações na fase sólida, líquida e gasosa. O processo de absorção/dessorção dos mesmos, pelos colóides orgânicos e inorgânicos do solo é de natureza físico-química e controla a concentração do produto no solo, determinando sua atividade biológica, mobilidade e volatilidade (CORRÊA, 2005).

Moléculas com alto peso molecular, contendo halogênios e/ou anéis aromáticos condensados, como é o caso dos organoclorados, são mais persistentes. Além disso, em solos com muita matéria orgânica, sua persistência tende a ser maior (FLORES *et. al.*, 2004).

O grande aumento do uso dos pesticidas é um dos meios para a expansão da produção de alimentos, produtos e serviços suficiente para abastecer a população. Por outro lado, pode resultar no aumento de contaminação dos alimentos e do ambiente (CORRÊA, 2005).

Os produtos organoclorados, como o endossulfan, são derivados do petróleo e têm tido seu emprego progressivamente restringido ou mesmo proibido, por serem de lenta degradação, acumulando-se no meio ambiente e em seres vivos, podendo persistir por até 30 anos no solo, contaminando o ser humano através dos alimentos que ingere ou diretamente. Eles atuam sobre o sistema nervoso central, resultando em alterações do comportamento, distúrbios sensoriais, do equilíbrio, da atividade da musculatura involuntária e depressão dos centros vitais, particularmente da respiração. Além disso, apresentaram efeito cancerígeno em animais de laboratório (REIS, 2009).

Os principais parâmetros de mobilidade do pesticida no solo são: coeficiente de adsorção à matéria orgânica no solo (K_{oc}), meia-vida do produto no solo ($T_{1/2}$), e solubilidade (S) em água (FILIZOLA *et al.* 2001).

A solubilidade em água é a quantidade máxima do princípio ativo que se pode dissolver em 100 mL de água, a uma temperatura específica. Desta forma, esta propriedade afeta o equilíbrio de partição pelo controle das concentrações no meio ar/água, como também as velocidades de evaporação e absorção do produto

que está presente na água (BLANCO *et. al.* 1979, citado por QUINETE, 2005).

Em várias partes do mundo, os organoclorados têm sido responsabilizados pelo declínio de populações da fauna selvagem. Relacionou-se estas substâncias com o aumento do número de deformidades e morte de embriões, a feminilização de machos, o déficit de desenvolvimento dos órgãos sexuais, a infertilidade e o comportamento anormal no cuidado com as crias. Algumas espécies de pantera, por exemplo, apresentaram defeitos reprodutivos e de desenvolvimento e anomalia em espermatozoides. Afinamentos nas cascas dos ovos do falcão peregrino foram detectados e uma espécie de trutas canadenses sofreu morte embrionária (GREENPEACE BRASIL, 2011).

2.4. ENDOSSULFAN

O inseticida e acaricida endossulfan apresenta expressiva toxicidade em ambientes aquáticos e também alta eficiência, devido ao seu amplo espectro de ação. É comumente usado em manejo integrado de pragas (MIP) em soja, café, algodão, cacau, também liberado para uso em cana de açúcar (CORRÊA, 2005).

Com ação de contato e ingestão, foi desenvolvido pelo laboratório da Hoechst AG em 1952, e desde então, vem sendo utilizado em larga escala. Sua ação é bem tolerada por uma série de insetos benéficos e têm se mostrado efetivo para uma grande variedade de pragas, como Hemíptera, Lepidóptera, Homóptera, Coleóptera, Isóptera, Thysanóptera e Orthóptera, que são os de maior relevância agrícola, além de ácaros (CORRÊA, 2005).

O endossulfan comercial é uma solução de ciclodieno organoclorado que tem como ingredientes ativos o endossulfan, xileno, naftaleno e ingredientes inertes (BAYER, 2008). O ingrediente ativo endossulfan é a mistura de endossulfan α ($\pm 70\%$) e β (± 30) com sulfato de endossulfan (CORRÊA, 2005). Este produto é um defensivo agrícola altamente tóxico e inflamável. É um líquido de cor amarelada, odor característico e que possui pH em torno de 6,5 em solução 1% m.v⁻¹ (SEA, 2008). Sua densidade é 1,0530 g.cm⁻³ (próximo ao da água), viscosidade de 1,5 a 2,61 cP (centipoise) a temperatura de 20°C. (NORTOX S/A, 2005). Sua estrutura

molecular está representada na figura 8 e suas propriedades estão inseridas no quadro 2.

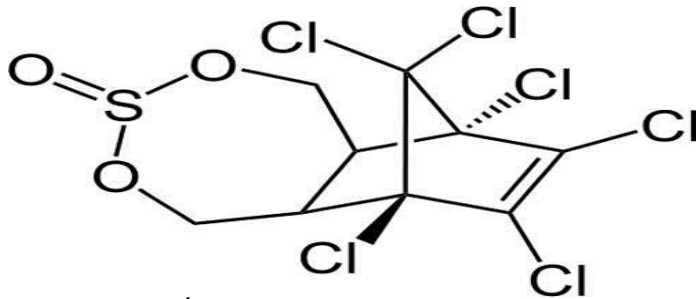





FIGURA 8 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO ENDOSSULFAN
 FONTE: [HTTP://0.TQN.COM/D/CHEMISTRY/1/0/B/G/1/ENDOSULFAN.JPG](http://0.TQN.COM/D/CHEMISTRY/1/0/B/G/1/ENDOSULFAN.JPG)

Endossulfan Comercial	Descrição	FONTE
Nome químico	1,4,5,6,7,7 hexacloro - 8,9,10 trinorborn - 5 en - 2,3 ilenodimetileno	NORTOX, 2005
Natureza química	Inseticida e acaricida de contato e ingestão do Grupo químico Ciclodienoclorados	NORTOX, 2005
Tipo de formulação	Concentrado emulsionavel – EC	NORTOX, 2005
Massa molecular	406,9 g.mol ⁻¹	NORTOX, 2005
Formula molecular	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	NORTOX, 2005
Parâmetros Físico-químicos		
Estado físico	Líquido	NORTOX, 2005
Cor	Amarelado	NORTOX, 2005
Odor	Característico	NORTOX, 2005
pH	6,5	NORTOX, 2005
Ponto de fulgor (°C)	23° a 35°C	NORTOX, 2005
Viscosidade	1,5 a 2,61 Cp	NORTOX, 2005
Corrosividade	Não corrosivo	NORTOX, 2005
Ingredientes ativos		
Endossulfan		
Massa molecular	406,9 g.mol ⁻¹	BAYER, 2008
Formula molecular	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	BAYER, 2008
Densidade	1,9 g.cm ⁻³ a 20°C	BAYER,2008
Solubilidade em água	0,33 mg.L ⁻¹ 22°C	CORREA, 2005
Pressão de vapor	8,3.10 ⁻⁴ Pa 25°C	CORREA, 2005
Log K _{ow}	4,7	BAYER, 2008
K _{oc}	2.040 L.kg ⁻¹	EPA,2012.
m-Xileno		
Massa molecular	106 g.mol ⁻¹	THIBODEAUX,1996
Formula molecular	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	THIBODEAUX,1996
Densidade	0,88 g.cm ⁻³ a 20°C	THIBODEAUX,1996
Solubilidade em água	172,7 mg.L ⁻¹ a 22°C	EQUAÇÃO DE SOLUBILIDADE.
Pressão de vapor	1.096,969 Pa a 25°C	EQUAÇÃO DE ANTOINE
Log K _{ow}	3,18	MACKAY

QUADRO 2 – PROPRIEDADES DO ENDOSSULFAN COMERCIAL E SEUS INGREDIENTES ATIVOS

No quadro 3 é identificada a classificação de perigo das substâncias.

<u>Ingredientes ativos</u>	<u>Classificação de Perigo</u>	<u>Símbolo de Perigo</u>
Endosulfan	T: Tóxico N: Perigoso para o meio ambiente	T:  N: 
Xileno	Xn: Nocivo	Xn: 

QUADRO 3 – SISTEMA DE CLASSIFICAÇÃO DE PERIGO.
FONTE: MILENIA AGROCIENCIAS S/A - 2009

O produto é muito tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar longos períodos de efeitos adversos. Apresenta baixa mobilidade em solos e grande ecotoxicidade, sendo ainda de difícil degradação como mostra a ficha de informação de segurança de produto químico. O endossulfan é considerado uma substância de média persistência nos solos, com meia vida de 90 a 180 dias. Este produto não se degrada por via microbiana e é considerado altamente perigoso pelo IBAMA (NORTOX S/A, 2005).

Segundo Corrêa (2005), o processo de degradação do endossulfan ocorre por dois processos, sendo um químico e o outro fotoquímico.

O endossulfan pode causar danos à saúde humana e a animais, através dos ingredientes ativos.



FIGURA 9 – CLASSIFICAÇÃO E ROTULAGEM DE PERIGO DO INGREDIENTE ATIVO.
 FONTE: NORTOX S/A- 2005

Sua nocividade (figura 9) pode ser através de contato com a pele, que pode causar irritação, inalação, que também pode causar irritação, ingestão que pode causar intoxicação em altas doses, e o contato com os olhos, que pode ocasionar severa irritação (NORTOX S/A, 2005).

Os efeitos agudos mostraram que em animais, a dose letal a 50% (DL50) é, na ingestão, de 65 mg.kg^{-1} e no contato dérmico é de 750 mg.kg^{-1} . No ultimo caso, não foi apresentado nenhum caso de alteração comportamental (NORTOX S/A, 2005).

Os efeitos crônicos nos animais também são evidentes. Com dosagens ministradas de $30 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{dia}$, via oral durante 90 dias, percebe-se que as cobaias tiveram convulsões, redução significativa do apetite e tiveram aumento de glicose, potássio e sódio. A dose entre 10 e $30 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{dia}$ é a que causa menor efeito adverso nos animais, enquanto que a dose de $3 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{dia}$ pode ser considerada dose de não efeito observado (NORTOX S/A, 2005).

Este produto é considerado como extremamente tóxico pelo Ministério da Saúde, pertencendo a Classe I. Pelo IBAMA, ele é considerado altamente perigoso, também incluso na Classe I (NORTOX S/A, 2005).

2.5. LIMITES DE REFERÊNCIA LEGAL

Segundo descrito no relatório da PMBP, o limite tolerado pelo homem é de 20 microgramas por litro e nos peixes é em torno de 0,2 microgramas por litro, assim como na resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005, seção II, art.16, inciso II,

que fixa os limites do endossulfan na água superficial destinados a abastecimento, pesca amadora e outros, enquadrados na resolução como água doce classe 3, como sendo de $0,22 \mu\text{g.L}^{-1}$ conforme quadro 4.

Composto	Concentração
1,2-Dicloroetano	$0,01 \text{ mg.L}^{-1}$
1,1-Dicloroetene	$30 \mu\text{g. L}^{-1}$
Dodecacloro Pentaciclodecano	$0,001 \mu\text{g. L}^{-1}$
Endossulfan ($\alpha+\beta$+sulfato)	$0,22 \mu\text{g. L}^{-1}$
Endrin	$0,2 \mu\text{g. L}^{-1}$
Fenóis Totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	$0,01 \text{ mg. L}^{-1}$

QUADRO 4 – VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS EM CORPO D'ÁGUA DOCE CLASSE 3.
FONTE: RESOLUÇÃO CONAMA 357 – 2005

Segundo a resolução CONAMA 396 de 03 de abril de 2008, que dispõe sobre classificação e diretrizes para enquadramento das águas subterrâneas, o limite máximo para consumo humano do endossulfan é de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ segundo o quadro localizado no anexo da lei (quadro 5).

Parâmetros	N.º CAS	Usos Preponderantes da água				Limite de Quantificação Praticável
		Consumo Humano	Dessedentação de Animais	Irrigação	Recreação	
Inorgânicos		$\mu\text{g.L}^{-1}$				
2,4-D	94-75-7	30			100	2
DDT [ρ,ρ' -DDT(1) + ρ,ρ' -DDE(2) + ρ,ρ' -DDD(3)]	(50-29-3) (1) (72-55-9) (2) (72-54-8) (3)	2			3	0,01 cada
Endossulfan ($\alpha+\beta$+sulfato)	(959-98-8)- α (33213-65-9)- β (1031-07-8)- sulfato	20			40	0,02 cada
Endrin	72-20-8	0,6			1	0,01

QUADRO 5 – VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
FONTE: RESOLUÇÃO CONAMA 396 – 2008.

Não foram encontrados parâmetros de referência do endossulfan no solo segundo a resolução CONAMA 420 de 28 de dezembro de 2009, e mesmo que fosse não seria válida, pois a resolução foi criada um ano após o acidente.

2.6. DANOS A SAÚDE

Segundo a constituição Federal, no seu artigo 225 (CF art. 225)

“todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e de preservá-lo para as presentes e futuras gerações.”

O problema da contaminação tem se agravado e adquirido proporções dramáticas, tanto pela sua intensificação quanto pela sua extensão geográfica. Outrora, as zonas contaminadas por organoclorados eram muito reduzidas. Atualmente tendem a cobrir o planeta inteiro e pode-se encontrar DDT até na neve do Alasca (FLORES *et. al.*, 2004).

A absorção pela via respiratória ocorre principalmente em indivíduos que trabalham na aplicação dessas substâncias sob a forma de pulverização ou nebulização. Nos casos de intoxicação aguda, esses compostos possuem uma ação tóxica prevalente no sistema nervoso, devido à sua grande lipossolubilidade (NUNES, 1998).

Análises de amostras de leite materno têm fornecido dados alarmantes em várias partes do mundo. Pesquisadores analisaram 60 amostras de leite materno em mulheres egípcias. Os resultados indicaram a presença de DDE e Lindano (BHC) em praticamente todas as amostras. Outros organoclorados, como DDT, Endrin e endossulfan I também foram encontrados em níveis elevados em algumas amostras. A presença destes pesticidas foi atribuída à intensa atividade agrícola na região (FLORES *et. al.*, 2004).

Os efeitos estrogênicos dos organoclorados, quando estudados individualmente, podem sugerir que apresentam pouca influência sobre os sistemas biológicos. No entanto, têm sido realizados estudos *in vitro* utilizando-se a combinação de dois estrógenos ambientais fracos, como o dieldrin, endossulfan, clordane ou toxafeno, que se apresentaram de 150 a 1.600 vezes mais potentes do que eram isoladamente como agentes estrogênicos (NUNES, 1998).

No Brasil, o problema não é diferente. Em 2004, foram encontrados resíduos de pesticidas organoclorados persistentes (POPs) em amostras de sangue de várias

pessoas que vivem e trabalham na área urbana do Rio de Janeiro. Na Cidade dos Meninos, município de Duque de Caxias, RJ, uma antiga fábrica de inseticidas do Ministério da Saúde, desativada na década de 50, abandonou ao ar livre quantidade elevada de inseticida, que tinha como principal constituinte o BHC. O poluente atingiu o solo e a vegetação. Foram encontrados traços de veneno até na água de coco do local, e escavações comprovaram que o lençol também está contaminado (FLORES *et. al.*, 2004).

2.7. MODELOS MATEMÁTICOS

A interação de novos produtos no meio ambiente e seus componentes não é avaliada com a devida atenção ou dedicação. À medida que estes produtos chegam ao mercado, existe uma necessidade forte de conhecimento desta interação (MACKAY, 2001).

Algumas destas substâncias têm sido encontradas em locais diferentes da fonte de poluição e são classificadas como substâncias tóxicas ou potencialmente nocivas à saúde (THIBODEAUX, 1996).

Vários métodos têm sido desenvolvidos para o estudo e a previsão do comportamento e destino ambiental de agrotóxicos, e particularmente de herbicidas, que vão desde o uso de parâmetros pré-estabelecidos até modelos matemáticos. O uso de parâmetros, índices e modelos orientam tanto os trabalhos a campo como as análises laboratoriais (SPADOTTO, 2002).

O emprego dos modelos matemáticos ambientais tem os seguintes propósitos:

- Determinar concentrações em função do tempo;
- Entender a destinação do poluente;
- Reconhecer ameaças nos ecossistemas, populações e organismos.

Para a realização desses estudos deve-se:

- Definir o propósito e escopo (por exemplo: o estudo é devido de um acidente, ou prevenção do mesmo);
- Identificar os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem (por exemplo: determinar se como transporte é feito por advecção, dispersão, se ocorre biodegradação ou bioacumulação);
- Formular equações matemáticas para processo e desenvolver um modelo;
- Obter dados sobre o poluente (exemplo: solubilidade, pressão de vapor, $\log K_{OW}$ que são fundamentais para o estudo);
- Verificar e calibrar a estrutura do modelo (o modelo deve ser testado usando dados experimentais);
- Realizar análises sensitivas (a sensibilidade paramétrica depende do meio ambiente e dos dados referentes ao poluente);
- Validar o modelo (geralmente, valores de medições independentes são comparados com os valores obtidos no modelo. A validação gera confiança no modelo);

Segundo Trapps e Matthies (1998), os modelos utilizados podem ser:

- Dedutivos, adotados neste trabalho, que estão baseados nos processos químicos, físicos e biológicos e na teoria;
- Empíricos ou método de base de dados, onde se usam medidas, parâmetros observados ou séries temporais.

As abordagens utilizadas, nos modelos dedutivos, levam em conta os conhecimentos de diferentes áreas:

- Hidrodinâmica e mecânica de fluídos, cuja atenção está dirigida ao modo de transporte do poluente em mais de uma dimensão espacial, utilizando para isso de equações diferenciais. O modelo hidrodinâmico de Fick segue esta abordagem;
- Reações cinéticas, que tem foco nas transferências de fase e transformações bioquímicas de uma substância. Por se tratar de um

modelo de equilíbrio, é necessário manipular o volume dos compartimentos para atingir os resultados. Exemplo de modelo que segue essa abordagem é o de Mackay.

Os modelos matemáticos tem sido usado com muito sucesso, em estudos associados à degradação de vegetais submersos, cultura de cana-de-açúcar, entre outras.

Os modelos de Mackay e de Fick serão apresentados com mais detalhes no capítulo 3.

2.8. ANÁLISE QUANTITATIVA DE RISCO DE PROCESSOS QUÍMICOS (CPQRA)

A CPQRA (Análise Quantitativa de Riscos Ambientais de Processos Químicos) foi desenvolvida para o gerenciamento de riscos ambientais, visando auxiliar nas decisões em indústrias químicas. É uma metodologia utilizada como apoio no gerenciamento, com ferramentas que ajudam a avaliar os processos nas indústrias químicas. São os códigos de engenharia, check list e avaliação de processos que fornecem camadas de proteção contra acidentes. Contudo, o potencial de incidentes sérios nunca poderá ser totalmente eliminado (CCPS, 2000).

A CPQRA fornece um método quantitativo para avaliar o risco e para identificar áreas de custo efetivo na redução de risco (CCPS, 2000).

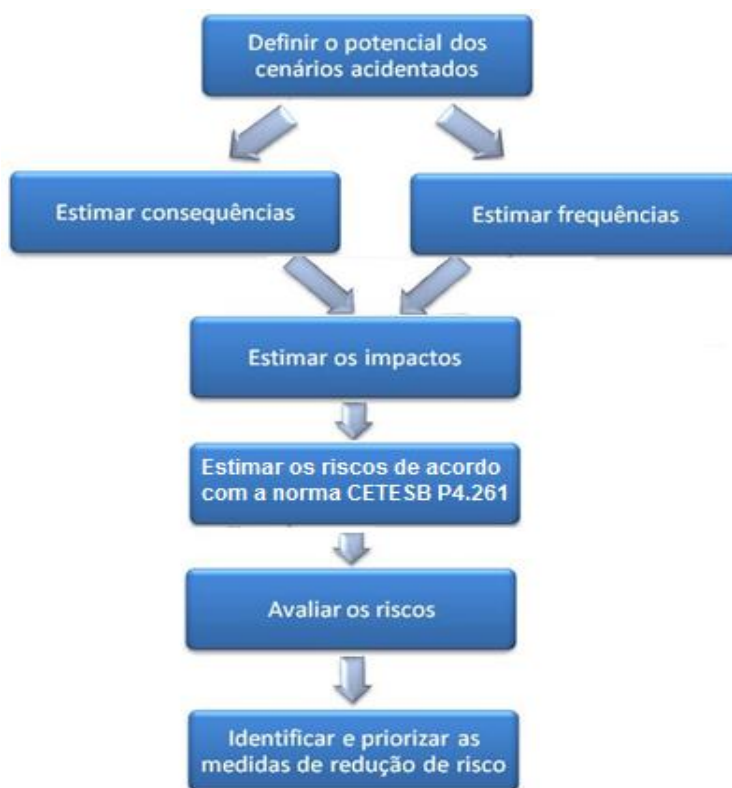
A base do método é identificar cenários acidentais e avaliar o risco em função da probabilidade de falha, das conseqüências e do impacto potencial. As etapas da análise de risco são a seguinte (CCPS, 2000):

- Análise de risco: Define o potencial dos eventos e a freqüência; avalia as conseqüências; estima impactos; estima riscos;
- Avaliação do risco: Avalia o risco determinando o custo efetivo dos recursos destinados à prevenção ou se existe um modo de modificar o processo para reduzir o impacto; Identifica e prioriza as medidas de redução

do potencial do risco se for considerado risco excessivo;

- Gerenciamento de risco: Monitora, toma medidas, quando necessário, para evitar um risco ou aumentar sua prevenção, levando em consideração ainda a frequência dos acidentes.

A avaliação de risco envolve etapas sequenciais que auxiliam na minimização do potencial de danos ambientais. As etapas são representadas no fluxograma 1.



FLUXOGRAMA 1 – PROCESSO DE ANÁLISE DE RISCO
 FONTE: CCPS - 2000. ADAPTADO EM 10/2011 POR FELIPE MAZZA.

Segundo o CCPS, o risco é uma combinação de incerteza e danos e também uma combinação de probabilidade e consequências (Risco = Probabilidade x Severidade). Já Perigo pode ser considerado como situação em que pode haver danos a estruturas e/ou ferir pessoas.

Para a determinação do risco é necessária a avaliação da frequência de acontecimentos e dos impactos, que podem ser estimados, tanto por métodos empíricos quanto dedutivos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

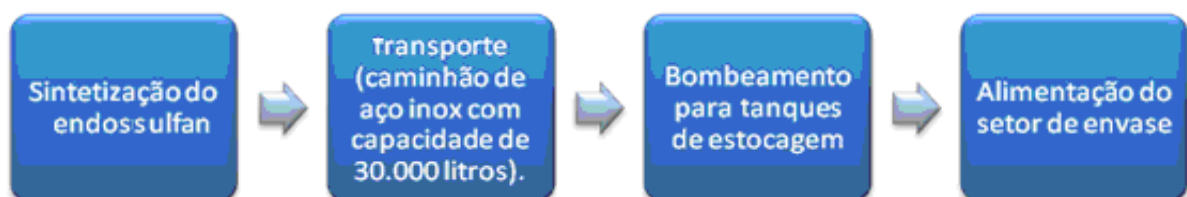
3.1. DESCRIÇÃO DA EMPRESA DE RESENDE

A empresa localiza-se próximo à rodovia Presidente Dutra (figura 10) e é responsável pela fabricação de diversos produtos químicos, defensivos agrícolas, entre eles o endossulfan.



FIGURA 10 – ÁREA CORRESPONDENTE A EMPRESA DE RESENDE
FONTE: GOOGLE MAPAS – 2010.

O endossulfan é sintetizado em um setor da fábrica e depois transportado para locais de estocagem. O transporte é feito por caminhões tanque, de aço inoxidável, que bombeiam logo em seguida para os tanques de armazenagem. Depois de armazenados, eles são distribuídos pela região para sua comercialização como mostra o fluxograma 2 (RESENDE, 2008).



FLUXOGRAMA 2 – ETAPA DO PROCESSO PRODUTIVO DO ENDOSSULFAN COMERCIAL NA EMPRESA DE RESENDE.
FONTE: RESENDE – 2008.

3.2. ÁREA DE ESTUDO

Diversas áreas foram afetadas pela contaminação de endossulfan como mostra a figura 11.

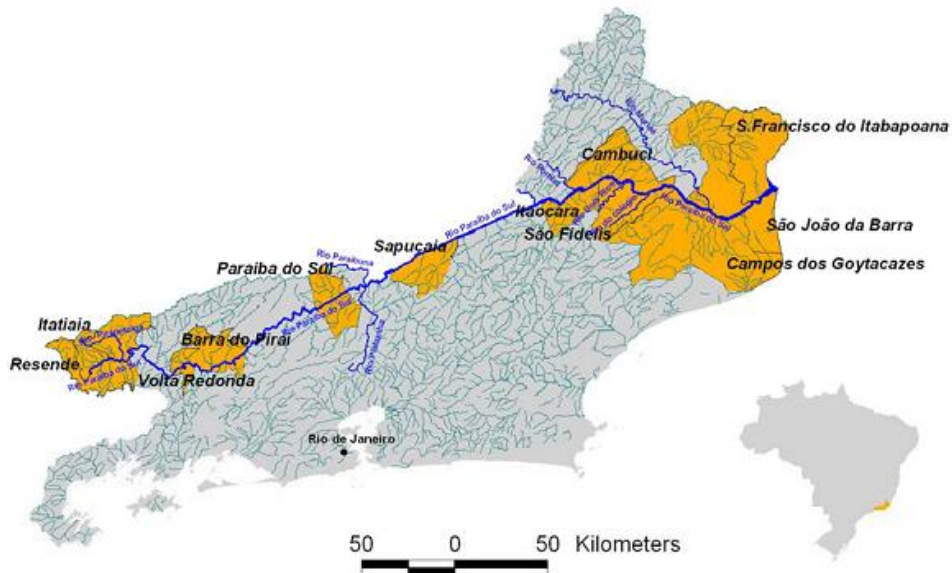


FIGURA 11 - MAPA DO RIO PARAÍBA DO SUL E SEUS AFLUENTES NAS REGIÕES AFETADAS
FONTE: FIPERJ – 2008.

O acidente ambiental, tratado neste estudo, ocorreu no município de Resende localizado no sul do Estado do Rio de Janeiro no Médio Vale Paraíba Fluminense. A cidade possui grande polo industrial e crescente desenvolvimento. Especificamente próximo a Rodovia Presidente Dutra, ocorreu o vazamento, atingindo o rio Pirapetinga (figura 12), e logo em seguida, causando a contaminação do rio Paraíba do Sul e algumas cidades a jusante.

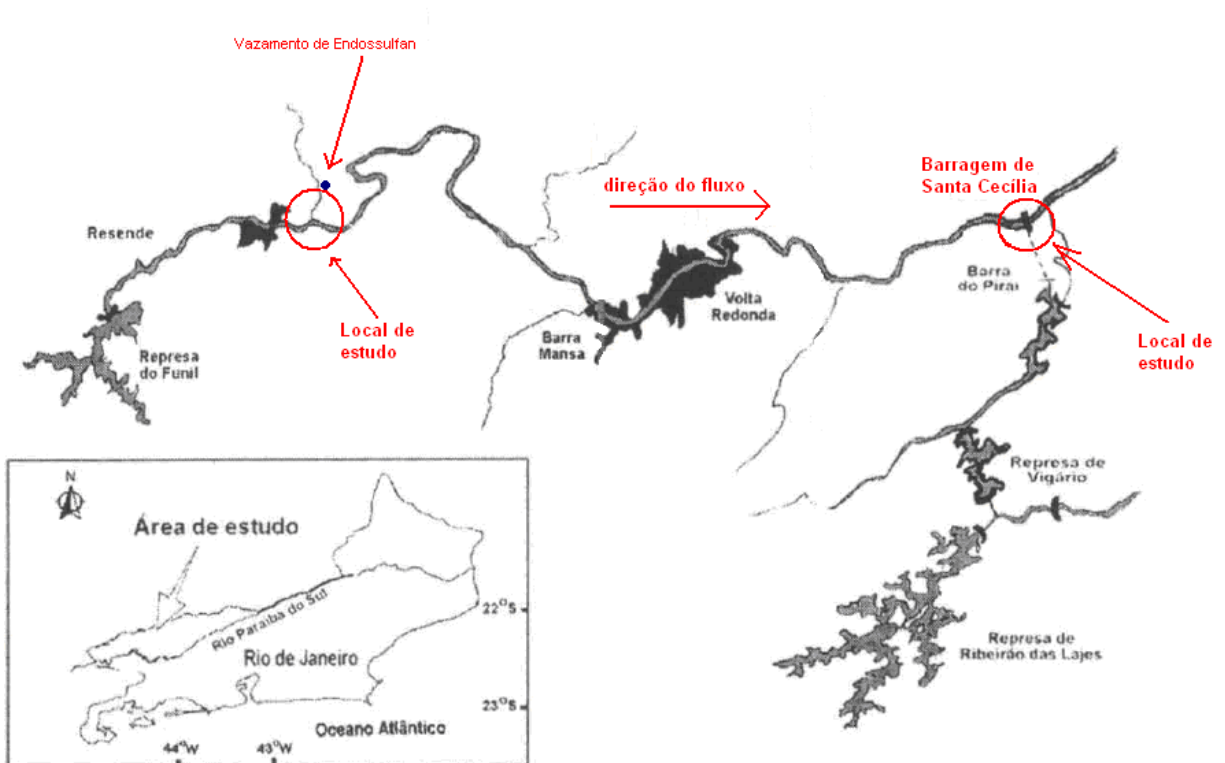


FIGURA 12 – LOCALIZAÇÃO DO ACIDENTE E DAS ÁREAS DE ESTUDO NO RIO PARAÍBA DO SUL.

FONTE: ARAÚJO. ET AL. - 2001. ADAPTADA EM 10/01/2011 POR FELIPE MAZZA.

O outro local estudado é a Barragem de Santa Cecília em Barra do Pirai, uma das cidades a jusante da foz do Pirapetinga (aproximadamente 100 km), a qual é cortada pelos rios Paraíba do Sul e o Pirai que é um afluente do mesmo. Neste município, é onde ocorre transposição do rio para abastecer a capital Rio de Janeiro entre outras cidades. Também ocorre a pesca, uma atividade de extrema importância para comunidades carentes de Barra do Pirai.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DO MEIO FÍSICO

3.3.1. Relevo

Resende e Barra do Pirai apresentam topografia acidentada, caracterizada por vales. Nas proximidades do rio Paraíba do Sul, a área é mais plana. À medida

que se afasta do rio, encontram-se colinas achadas (PARENTE E ROSA, 2001).

Em Resende encontra-se o Pico das Agulhas Negras, com 2.787 m de altitude. O 5º maior pico do Brasil está presente no Parque Nacional do Itatiaia e faz parte da Serra da Mantiqueira (CEIVAP, 2011).

3.3.2. Clima

O clima de Barra do Piraí é sub-quento úmido e a pluviosidade é de aproximadamente 1.500 mm anuais (PARENTE E ROSA, 2001).

Já em Resende, é tropical na sede da prefeitura e tropical de altitude no Parque Nacional do Itatiaia. Sua pluviosidade é equivalente à citada anteriormente (AMAN, 2008).

O clima na região do Médio Paraíba aproxima-se do tipo climático proposto por Köppen (quadro 6) em 1984 como Tropical com chuva periódica e inverno seco (Aw) e segundo a classificação climática proposta por THORNTHWAITTE em 1948, como sendo subúmido-úmido, com pouco ou nenhum déficit hídrico, mesotérmico, com calor bem distribuído durante o ano, com base no balanço hídrico sintetizado (ROLIM *et. al.*, 2007).

temperatura média normal		total de chuva do mês mais seco (PMS)	total de chuva anual (P)	descrição do tipo de clima segundo Köppen (Climas Úmidos)		símbolo
do mês mais frio	do mês mais quente					
≥ 18°C	≥ 22°C	≥ 60mm		TROPICAL	sem estação seca	Af
		< 60mm	< 2500 - 27,27. Pms		TROPICAL com chuvas excessivas	Inverno Seco
	≥ 2500 - 27,27. Pms		SUBTROPICAL	Quente		
< 18°C	< 22°C	< 30mm				Temperado
				≥ 22°C	≥ 30mm	Quente
	< 22°C			Temperado	Cfb	

QUADRO 6 – CLASSIFICAÇÃO CLIMÁTICA DE KÖPPEN
 FONTE: ROLIM *et. al.*, 2007.

3.3.3. Hidrografia

O Município de Resende e Barra do Piraí pertencem à bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul. Já a altura em que o rio Pirapetinga desemboca no rio Paraíba do Sul situa-se apenas no município de Resende (ARAÚJO *et al*, 2001).

3.3.3.1. Rio Paraíba do Sul

O rio Paraíba do Sul é um ecossistema de suma importância, pois suas águas são utilizadas, tanto para consumo doméstico não potável quanto industrial, bem como para produção de energia (cerca de 90%), no estado do Rio de Janeiro (ARAÚJO *et al*, 2001).

Nasce na Serra da Bocaina, no estado de São Paulo e deságua no norte de São João da Barra, em Atafona. Sua bacia tem formato alongado e comprimento cerca de três vezes maior do que sua largura máxima (MARENGO e ALVES, 2005).

Sua vazão máxima é de aproximadamente $800 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ no município de Barra do Piraí no período de 2004 a 2007, com vazão média natural de $575 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e a vazão mínima jusante não pode ser inferior a $160 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ segundo Decreto 81.436/78 (ANA, 2007).

O rio apresenta aproximadamente 1.080 km de extensão, banhando os estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro e ocupando uma área de drenagem de 57.000 km^2 (ARAÚJO *et al*, 2001).

A Bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul (figura 13) ocupa aproximadamente 62.074 km^2 , estendendo-se pelos estados de São Paulo (14.510 km^2), Rio de Janeiro (26.851 km^2) e Minas Gerais (20.713 km^2), abrangendo 184 municípios - 88 em Minas Gerais, 57 no Estado do Rio e 39 no estado de São Paulo. A área da bacia corresponde a cerca de 0,7% da área do país e, aproximadamente, a 6% da região sudeste do Brasil. No Rio de Janeiro, a bacia abrange 63% da área total do estado; em São Paulo, 5% e em Minas Gerais, apenas 4% (CEIVAP, 2011).



FIGURA 14 – BARRAGEM DE SANTA CECÍLIA E TRANSPOSIÇÃO DO RIO PARAÍBA
 FONTE: [HTTP://MAPS.GOOGLE.COM.BR/MAPS?HL=PT-BR&TAB=WL](http://maps.google.com.br/maps?hl=pt-br&tab=wl) - 2010.

3.3.3.2. Rio Pirapetinga

O rio Pirapetinga (figura 15 e 16) nasce nas proximidades de Abaíba, município de Leopoldina e vai desembocar na “Cachoeira dos Patos”, local onde os turistas são beneficiados pelo lazer, pela beleza natural e acampamentos animados. Neste lugar, o rio Pirapetinga (águas escuras) encontra-se com o rio Paraíba do Sul (águas claras). Suas águas se misturam, e juntos vão servir outras regiões. Ele deixa de ser chamado de rio Pirapetinga, vai assumir nova identidade, mas a sua essência nunca será mudada (PIRAPETINGA, 2009).

Sua vazão média segundo o relatório síntese do trabalho de regionalização de vazões de sub-bacias n.º 58 é de $6,6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.



FIGURA 15 – RIO PIRAPETINGA

FONTE: [HTTP://WWW.PIRAPETINGA.COM.BR/07/01/2009/RIO-PIRAPETINGA/](http://www.pirapetinga.com.br/07/01/2009/rio-pirapetinga/)



FIGURA 16 - RIO PIRAPETINGA

FONTE: [HTTP://WWW.PIRAPETINGA.COM.BR/07/01/2009/RIO-PIRAPETINGA/](http://www.pirapetinga.com.br/07/01/2009/rio-pirapetinga/)

3.3.4. Resende

Resende (figura 17) é um município brasileiro localizado no sul do Estado do Rio de Janeiro. Situa-se na Região do Vale do Paraíba Fluminense e faz divisa com os Estados de São Paulo e Minas Gerais. É um expressivo tecnopolo com 23

milhões de m² (quadro 7), pois aqui estão instaladas importantes indústrias, como a única fábrica de caminhões e ônibus da Volkswagen no mundo e a única indústria de enriquecimento de urânio das Indústrias Nucleares do Brasil, entre outras (AMAN – 2008).

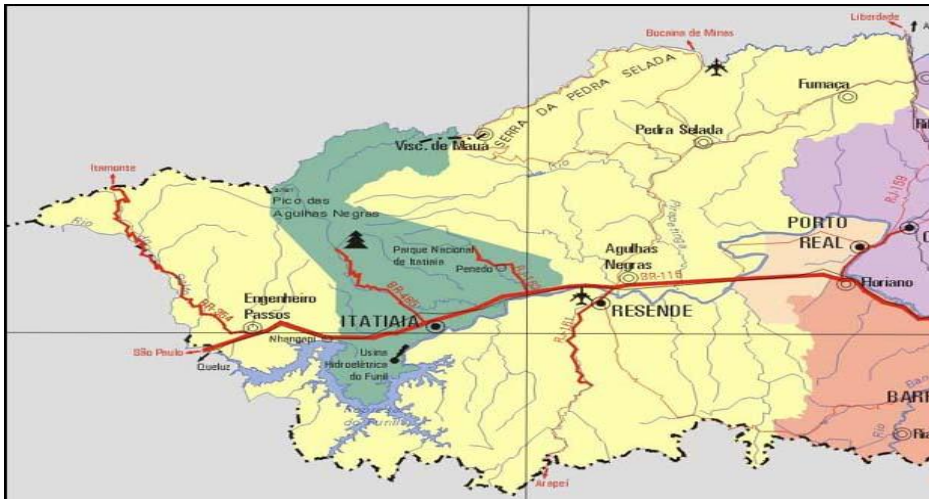


FIGURA 17 – MUNICÍPIO DE RESENDE
 FONTE: PORTAL DO CIDADÃO – 2011

O PIB de Resende é o segundo maior da região Sul Fluminense e está entre os dez maiores do Estado. Com seu alto PIB per capita, longa expectativa de vida e alto nível de infraestrutura, Resende é apontada como a terceira melhor cidade fluminense, segundo o Índice de Qualidade dos Municípios (IQM), medido pela Fundação CIDE, perdendo apenas para a capital e Niterói, e, segundo o mesmo índice, a quinta melhor em potencial de desenvolvimento (AMAN, 2008).

Área: 1.098 Km ² (IBGE)
Áreas planas e drenadas: 40 milhões de m ² (suficiente para a instalação de 26 empresas de grande porte)
Pólo Industrial: 23 milhões de m ²
Altitude: de 394,6m (Centro Urbano) a 2.791,55m (Pico das Agulhas)
População: 117.391 habitantes (estimativa CIDE – Julho/2005)
População urbana: 91,90% = 107.882 habitantes
População rural: 8,10% = 9.509 habitantes
Densidade urbana: 106,62 habitantes/Km ²
População economicamente ativa: 57,84% = 67.899 habitantes
Temperatura média anual: 25° C
Temperatura máxima: 39° C
Temperatura mínima: 7° C
Renda per capita: R\$ 365,45 (IBGE-2000)

QUADRO 7 – DADOS ESTATÍSTICOS DE RESENDE
 FONTE: AMAN – 2008

3.3.5. Barra do Pirai

A população do município de Barra do Pirai (figura 18) é cerca de 96.855 habitantes, com área equivalente a 578,97 km² e o bioma predominante é a Mata Atlântica (IBGE, 2010).

Hoje, seu território está dividido em seis distritos: Barra do Pirai (sede), Ipiabas, Vargem Alegre, Dorândia, São José do Turvo, Califórnia da Barra (PMBP, 2011).



FIGURA 18 - MUNICÍPIO DE BARRA DO PIRAI – RJ
 FONTE: PMBP - 2011

Segundo a Confederação Nacional de Municípios (CNM, 2011), o produto Interno Bruto - PIB foi de 873.816,21 mil reais no ano de 2006. No IDH estão equacionados três sub-índices direcionados às análises educacionais, renda e de longevidade de uma população como mostra o quadro 8 (PNUD, 2000).

IDH	1991	2000
IDH - Educação:	0,823	0,906
IDH - Renda:	0,662	0,710
IDH - Longevidade:	0,686	0,727
IDH - Municipal:	0,724	0,781

QUADRO 8 - ÍNDICE DE DESENVOLVIMENTO HUMANO (IDH) DE BARRA DO PIRAI
 FONTE: PNUD – 2000.

3.3.6. Solo predominante

O latossolo vermelho amarelo é considerado predominante na região do Médio Paraíba (SPOLIDORO, 2001).

Caracterizam-se por apresentarem gradiente textural, com nítida separação entre horizontes quanto à cor, estrutura e textura. Os teores de Fe_2O_3 normalmente são menores que 11% (SANTOS, 2006).

O mesmo possui horizontes que são representados na figura 19. O horizonte O (orgânico) é representado pela parte mais superficial e escura. A parte escura próxima à amarelada é a camada A (camada mineral e orgânica) e a amarela e vermelhada é o horizonte B, onde existe predomínio de goethita no Bw1, tornando-se mais vermelho até o Bw3 (ALMEIDA, 2008), devido ao aumento da hematita. Este horizonte apresenta minerais, principalmente alumínio e ferro, que caracteriza a cor avermelhada.

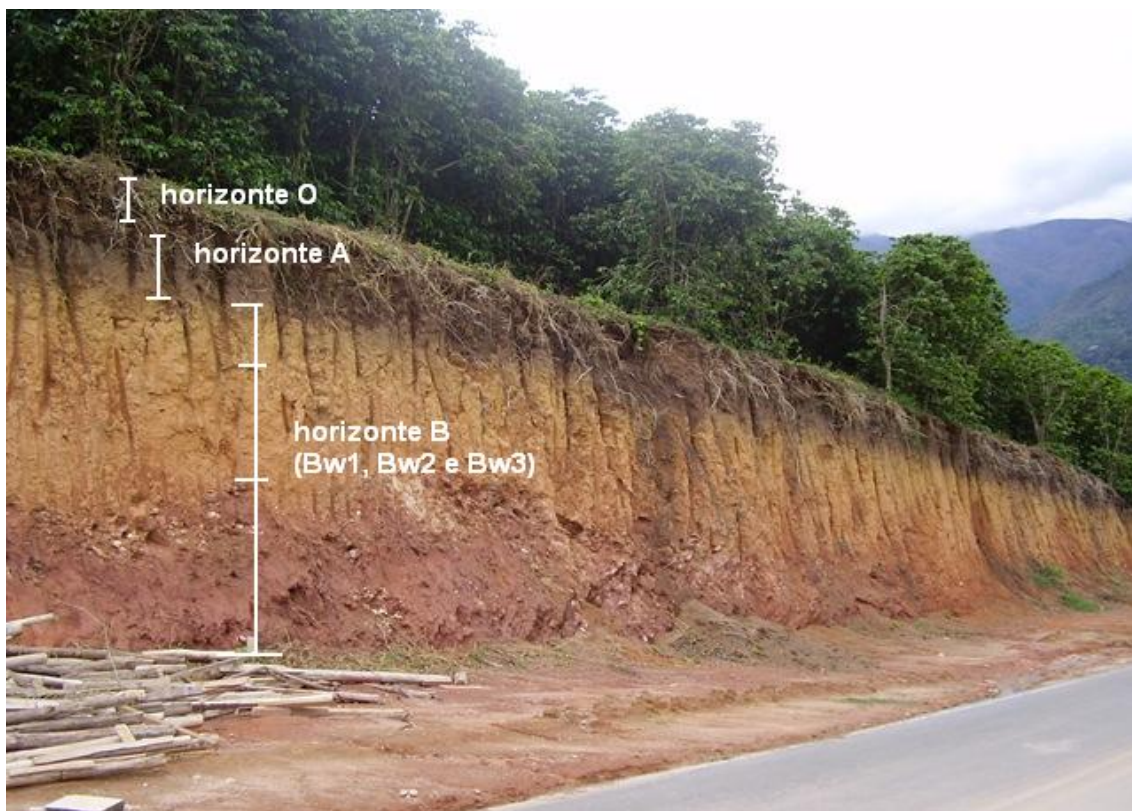


FIGURA 19 – PERFIL DO LATOSSOLO VERMELHO AMARELO.
FONTE: HERBOLOGIA-MP.BLOGSPOT.COM

3.3.7. Geologia regional

As principais exposições de rochas no Brasil acham-se relacionadas ao Pré-cambriano e às bacias sedimentares. A característica principal das rochas Pré-cambrianas (Arqueanas e Proterozóicas) é o seu metamorfismo generalizado e de grau variável, sendo comuns as intrusões e efusões magmáticas. Estruturas dobradas e falhadas são também muito freqüentes. São rochas muito antigas, com idades variando de 570 a 3000 milhões de anos.

O Escudo Brasileiro insere-se dentro de uma região mais ampla que engloba a América do Sul, chamada Plataforma Sul Americana. No Período Cenozóico, a margem leste da Plataforma Sul-Americana foi afetada por eventos tectono-magmáticos agrupados sob as denominações “Evento Sul-Atlântico” (SCHOBENHAUS *et al.*, 1984 citado por SILVA *et al.*, 2006) e “Reativação Wealdeniana” (ALMEIDA, 1967 citado por SILVA *et al.*, 2006). Esses eventos são relacionados à evolução do Oceano Atlântico Sul, implantado após a quebra do supercontinente Pangea, no período Cretáceo.

As duas feições geotectônicas mais características do Escudo Brasileiro são os crátons e as bacias sedimentares.

Os crátons são regiões constituídas por afloramentos de rochas graníticas e gnáissicas (rochas ígneas ou altamente metamorfas) muito antigas que datam do período Arqueano e preservam estruturas de eventos metamórficos e tectônica de falhamentos muito antigos. Os crátons são áreas atualmente muito estáveis.

As bacias sedimentares são regiões sobre a Plataforma Brasileira que estiveram submersas durante longos períodos, nos quais se formaram espessos pacotes sedimentares. Estes pacotes de sedimentos mostram-se atualmente na forma de rochas metassedimentares (bacias Pré-cambrianas) e sedimentares (bacias Paleozóicas ou mais novas) que margeiam os crátons, recobrando-os em parte. Um fator de destaque na grande maioria das unidades sedimentares é, a abundância de fósseis, que permite estudos de correlação estratigráfica. Intrusões e extrusões magmáticas são também frequentes e abundantes no sul do País. Os recursos minerais encontrados nas áreas de bacias sedimentares consistem basicamente de petróleo, carvão, evaporitos, fosfatos, calcário e água.

As bacias sedimentares Paleozóicas formaram-se com o processo erosivo dos escudos pré-cambrianos. Iniciada a sedimentação no Paleozóico inferior, vasta invasão marinha no início do Devoniano, estendeu-se a todo o país, sedimentando detritos dos escudos. Os fósseis são abundantes e as rochas, não perturbadas e sem metamorfismo, são basicamente siluro-permianas. No início do Mesozóico, o ambiente torna-se quente e seco, e novos tipos de sedimentos (eólicos) são depositados, formando os atuais arenitos (Formações Botucatu, Pirambóia, etc). Nesta época concomitante e posteriormente à deposição dos arenitos, ocorreram intensas atividades ígneas, consistindo principalmente de vulcanismo basáltico.

As bacias sedimentares brasileiras podem ser divididas em bacias intracratônicas e costeiras. As primeiras são de grande extensão, e têm idade Paleozóica ou mais antiga. São as bacias do São Francisco, Amazônica, Parnaíba (ou Maranhão), e do Paraná. As bacias costeiras são bacias menores e mais novas que se distribuem ao longo da costa brasileira, se destacando as bacias da Geologia e Pedologia (Recôncavo Bahiano, Sergipe, Potiguar, Santos, etc). Além destas existem também bacias interiores de menor extensão como é o caso da Bacia do Araripe, conhecida pelos seus ictiólitos (fósseis de peixes), localizada na Chapada de mesmo nome, entre os estados do Ceará e Pernambuco.

Na porção oriental do estado do Rio de Janeiro, as principais manifestações magmáticas de idade cenozóica são as intrusões e, subordinadamente extrusões, de rochas alcalinas de Tinguá, Mendanha, São José do Itaboraí, Itaúna, Tanguá, Soarinho, Rio Bonito, Morro de São João, Ilha de Cabo Frio e outras ocorrências menores, com idades entre 72 e 50 milhões de anos, aproximadamente. Já a tectônica Cenozóica levou à formação de um sistema de pequenas bacias sedimentares continentais tafrogenéticas: “Rifte Continental do Sudeste do Brasil” (RICCOMINI, 1989, FERRARI & SILVA, 1997 citado por SILVA *et al*, 2006); “Sistema de Riftes Continentais da Serra do Mar” (ALMEIDA, 1976; MELO *et al*, 1985 citado por SILVA *et al*, 2006).

O Sistema de Riftes Continentais do Sudeste do Brasil (SRCSB) é uma depressão alongada na direção E-NE e composta por dois segmentos: a zona de riftes do Vale do Paraíba, entre as cidades de São Paulo e Resende e o fossa tectônica da Guanabara, entre a baía de Sepetiba e a cidade de Rio das Ostras.

A Bacia Sedimentar de Resende tem forma alongada na direção NE-SW

com aproximadamente 50 km de eixo maior. Está exposta na mesma direção estrutural da Bacia de Taubaté.

3.3.8. Hidrogeologia regional

Os aquíferos da Bacia Sedimentar de Resende são fortemente afetados por falhamentos normais. Diversos autores identificaram duas orientações predominantes de falhamentos gravitacionais (CASTRO, 2000 citado por BARRETO, 2006):

- Estruturas E-NE relacionadas à abertura da bacia, caracterizadas como reativações de antigas falhas transcorrentes do Ciclo Brasileiro, desenvolvidas durante o processo de separação dos continentes africano e sul-americano.
- Falhas normais de orientação N-NE, são aparentemente mais recentes que as primeiras, e responsáveis pelas soleiras que compartimentam internamente a bacia.

Aquífero Terciário Volta Redonda, localizado nos arredores da cidade de mesmo nome, ocorre em uma área de aproximadamente 8 km². Está associado a sedimentos da Bacia Sedimentar de Volta Redonda, compostos por areias e argilas, fortemente intercaladas, com presença de lateritas, sobrepostas ao embasamento cristalino. Estão parcialmente recobertos por sedimentos mais recentes (BARRETO, 2006).

Os aquíferos são livres a semi-confinados, com espessuras entre 10 e 30 m, baixa vazão de recarga, menor que 1 m³.h⁻¹ (BARRETO, 2006).

3.4. CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DO ACIDENTE

A Empresa de Resende informou, durante a vistoria, que no dia 18/11/2008, ocorreu falha no acompanhamento do bombeamento do endossulfan contido no caminhão para o tanque de estocagem (figura 20), acarretando o vazamento (RESENDE, 2008).



FIGURA 20 – TANQUE DE ESTOCAGEM E LOCAL DO ACIDENTE
FONTE: DEAK e FEHLAUER – 2010. ADAPTADO EM 02/2011 POR FELIPE MAZZA.

O mesmo foi construído sobre uma bacia de contenção (figura 21), porém seu volume era insuficiente para a retenção. Além disso, ocorreram outros fatores agravantes. O dique estava com água da chuva ocupando parte do volume, e a válvula de drenagem do dique estava entreaberta. Assim o endossulfan vazou para a rede pluvial chegando ao rio Pirapetinga e logo depois o rio Paraíba do Sul (RESENDE, 2008).

A empresa tinha outro tanque próximo à bacia de contenção como mostra a figura 22.



FIGURA 21 – BACIA DE CONTENÇÃO

FONTE: DEAK e FEHLAUER – 2010. ADAPTADO EM 02/2011 POR FELIPE MAZZA.



FIGURA 22 – TANQUE DE ARMAZENAMENTO

FONTE: DEAK e FEHLAUER – 2010. ADAPTADO EM 02/2011 POR FELIPE MAZZA.

3.5. AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL DO ENDOSSULFAN

O endossulfan apresenta riscos ambientais devido a suas características químicas. Através do software RIAM[®] (Matriz de Avaliação Rápida de Impacto), é possível caracterizar sua interação com o meio ambiente.

Segundo o software são analisadas as seguintes características:

- Abrangência do impacto;
- Severidade do impacto;
- Permanência;
- Reversibilidade;
- Acumulação.

O Software tem opções para identificação da categoria do risco como químico, biológico, sócio-cultural e econômico. Cada componente é enquadrado em uma categoria. Após esta classificação, o componente é pontuado nos quesitos de abrangência, severidade, permanência, reversibilidade e acumulação. Os valores máximos e mínimos aparecem durante o preenchimento e todos geram um resultado que classificará o risco (PASTAKIA, 2010).

Na tabela 1 apresenta-se a pontuação que descreve a mudança no meio ambiente do endossulfan

TABELA 1: DESCRIÇÃO DA PONTUAÇÃO DO RISCO DO ENDOSSULFAN

Pontuação (ES)	Valor alcançado (Letras)	Valor alcançado (número)	Descrição da faixa do valor
108 a 72	E	5	Mudança extremamente positiva
71 a 36	D	4	Mudança significativamente positiva
35 a 19	C	3	Mudança moderadamente significativa
18 a 10	B	2	Mudança positiva
9 a 1	A	1	Mudança positiva leve
0	N	0	Sem mudança
-1 a -9	-A	-1	Mudança negativa leve
-10 a -18	-B	-2	Mudança negativa
-19 a -35	-C	-3	Mudança moderadamente negativa
-36 a -71	-D	-4	Mudança significativamente negativa
-72 a -108	-E	-5	Mudança extremamente negativa

FONTE: SOFTWARE RIAM® - 2000.

Segundo Pastakia (2010), o modelo usado pelo software para avaliar risco esta representado pelo quadro 9.

RISCO										
Componentes		Pontuações do RIAM					Pontuação	Valor	Nome	Valor
Código	Descrição	A1	A2	B1	B2	B3	ES	RV		

Legenda:

P/C - Categoria físico/químico, B/E – Biológico/ecológico, S/C – Social/cultural; E/O – Econômico/operacional

A1 - Abrangência do impacto = 0 NA, 1 Local, 2 Entorno, 3 Regional, 4 Internacional.

A2 – Severidade do Impacto = 3/-3 Grande mudança (positiva ou negativa), 2/-2 Mudança significativa (positiva ou negativa), 1/-1 Pouca mudança (positiva ou negativa), 0 NA.

B1 – Permanência = 3 Permanente, 2 Temporário, 1 NA

B2 – Reversibilidade = 3 Irreversível, 2 Reversível, 1 NA

B3 – Acumulação = 3 Cumulativo, 2 Não cumulativo, 1 NA

QUADRO 9 – MODELO DE RISCO USANDO O RIAM.
 FONTE: SOFTWARE RIAM® - 2000.

3.6. SIMULAÇÃO DO VAZAMENTO

De acordo com as figuras 20 a 22, e a descrição na ACP, no relatório do IBAMA e no da SEA, foi criada uma representação do ocorrido na empresa durante o vazamento do produto, abaixo esquematizado pelas figuras 23 a 28.

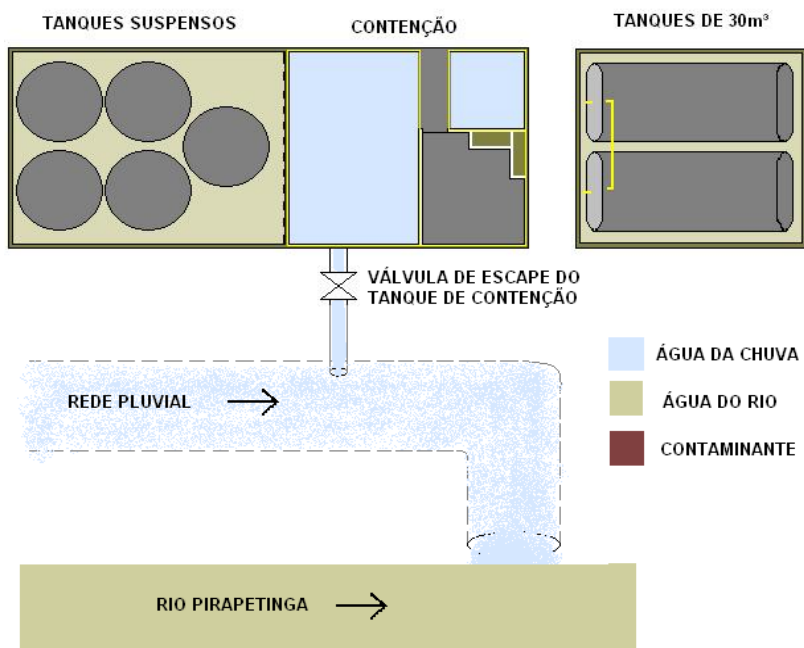


FIGURA 23 – CONDIÇÕES NORMAIS DE OPERAÇÃO

A figura 23 representa o local em condições normais de operação. A bacia continha água de chuva que era escoada pela válvula de escape.

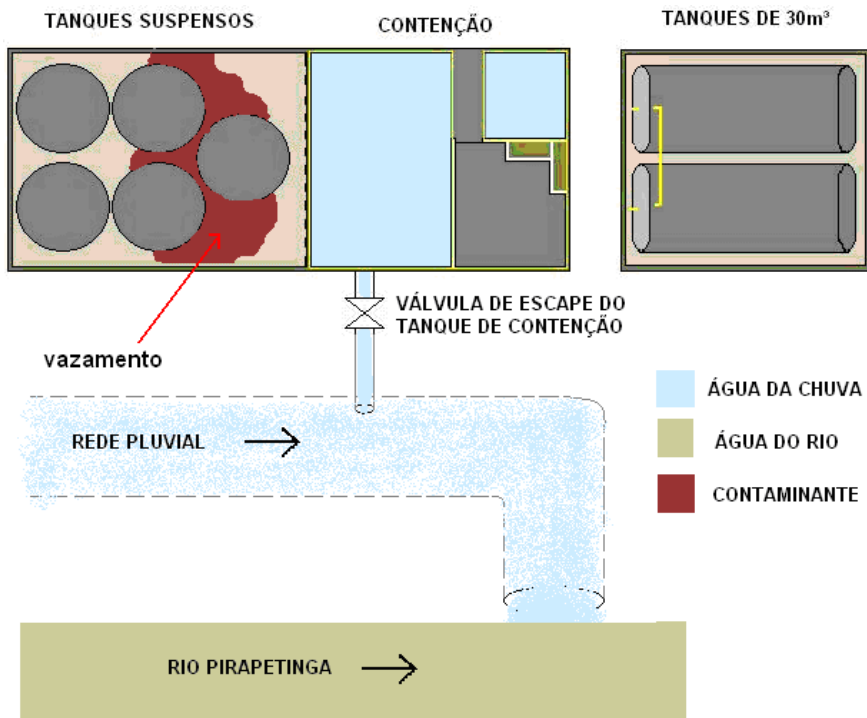


FIGURA 24 – MOMENTO DO VAZAMENTO

O vazamento escorreu para a bacia de contenção e se diluiu com o volume de água de chuva presente como mostram a figura 24 e 25.

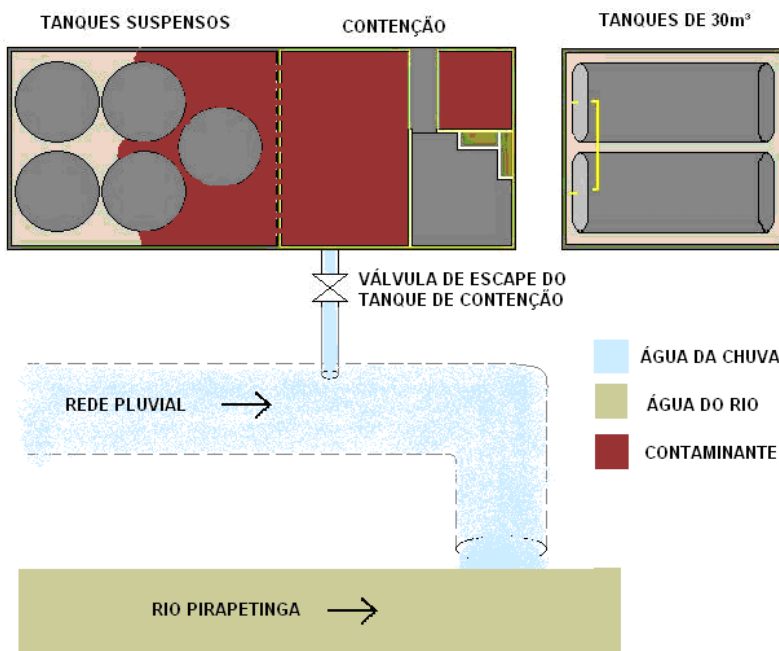


FIGURA 25 – DILUIÇÃO DO CONTAMINANTE COM ÁGUA DA CHUVA ESTAGNADA NA BACIA DE CONTENÇÃO

Após algum tempo, o endossulfan se espalhou para o tanque inteiro seguindo em direção à válvula de escape semi-aberta (figura 26).

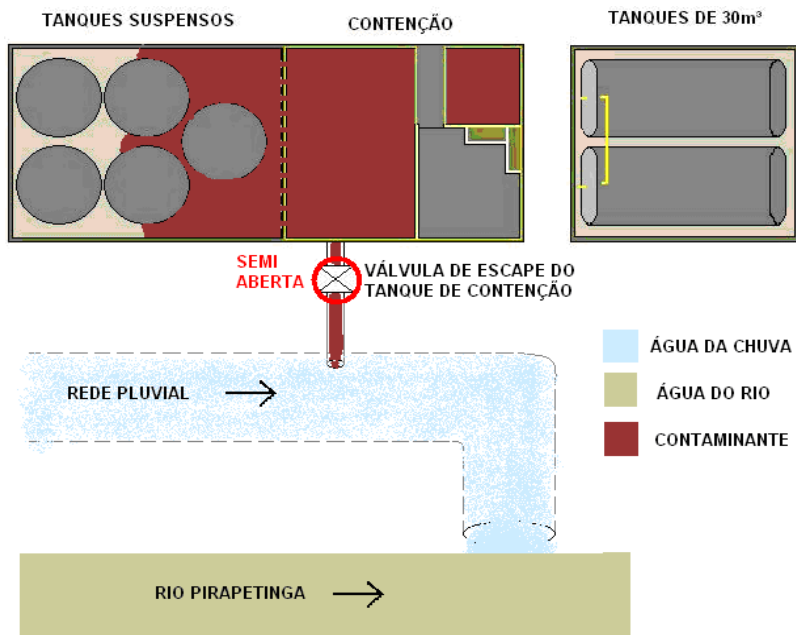


FIGURA 26 – INÍCIO DA FUGA DO CONTAMINANTE PARA A REDE PLUVIAL POR UMA VÁLVULA SEMI-ABERTA.

O vazamento do produto ocorreu até a detecção do problema pela empresa. A fuga do contaminante atingiu a rede pluvial que desemboca no rio Pirapetinga (figura 27 e 28).

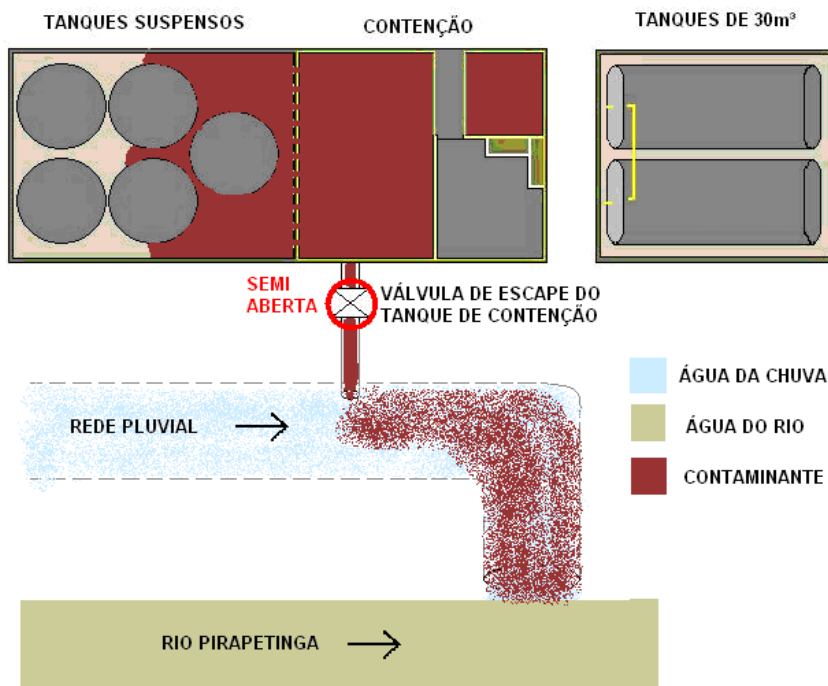


FIGURA 27 – FUGA EM MASSA DO CONTAMINANTE PARA A REDE PLUVIAL.

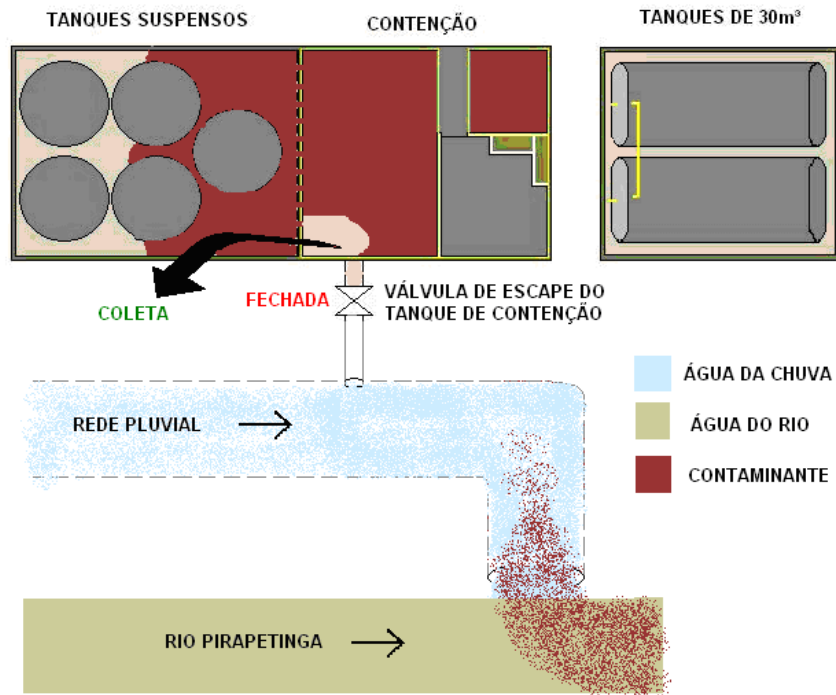


FIGURA 28 – DETECÇÃO DO PROBLEMA.

Após a detecção o problema, a empresa estancou o vazamento e recuperou o que estava presente na bacia de contenção.

Segundo o estudo de caso do Strauch (2009), o produto percorreu cerca de 2,73 km do rio Pirapetinga até atingir o rio Paraíba do Sul. A figura 29 demonstra o trajeto do produto.



FIGURA 29 – IMAGEM DE SATÉLITE DO PONTO DA CONTAMINAÇÃO NO RIO PIRAPETINGA. FONTE: STRAUCH – 2011. ADAPTADO EM 02/2011 POR FELIPE MAZZA.

3.7. MODELO DE MACKAY

Nas décadas de 1970, 1980 e 1990, Mackay e colaboradores publicaram vários artigos sobre a adaptação do conceito de fugacidade, utilizado na engenharia química, para avaliação da distribuição de compostos químicos no meio ambiente (TRAPP e MATHIES, 1998).

A fugacidade é uma propriedade adequada para descrever, matematicamente, as taxas de difusão ou transporte de compostos químicos entre as fases. Um conjunto de equações de fugacidade pode descrever o complexo comportamento de um composto químico em múltiplas fases, bem como sistemas que não estejam em equilíbrio (MACKAY, 2001).

A fugacidade é igual à pressão parcial para gases ideais e está relacionada com a pressão de vapor de líquidos e sólidos.

A concentração de um composto químico em uma determinada fase ou compartimento pode ser expressa em função da fugacidade através da equação 1:

$$C = Zf \quad (1)$$

onde C é a concentração do composto em mol.m⁻³; f é a fugacidade em Pa e Z é a constante de proporcionalidade em mol.m⁻³.Pa⁻¹.

A constante Z, também denominada capacidade de fugacidade, depende da natureza do composto estudado, assim como da temperatura e da pressão (MACKAY, 2001). Para obtermos os valores de Z é necessário o conhecimento das relações de equilíbrio entre as fases. Existem métodos que permitem avaliar para diferentes compartimentos que serão apresentados mais adiante.

Sabe-se que no equilíbrio, as fugacidades na fase (0) f_0 e na fase (w) f_w são iguais e, portanto, a razão entre as concentrações dos compostos (0) e (w) é igual ao coeficiente de partição nas fases (0) e (w), conforme equação 2.

$$\frac{C_0}{C_w} = \frac{f_0 Z_0}{f_w Z_w} = K_o \quad (2)$$

onde f_0 é a fugacidade do compartimento em estudo, f_w é a fugacidade da água, Z_0 é a constante de proporcionalidade estudada e Z_w a constante da água.

O coeficiente de partição é deduzido a partir da Lei de Nernst, a qual postula que a razão entre as concentrações nos compartimentos que formam um ambiente é relativamente constante e igual ao coeficiente de partição ou de distribuição.

Os modelos matemáticos utilizando o conceito de fugacidade, desenvolvidos por Mackay, são representados por um sistema linear de equações algébricas ou por um sistema de equações diferenciais ordinárias. Apresentam vários níveis de complexidade, que resulta das hipóteses envolvidas na formulação, e são classificados em nível I, II, III ou IV (PLESE, 2005).

O modelo nível I considera que todas as fugacidades são iguais e constantes em todos os compartimentos, a distribuição da massa é calculada diretamente. No nível II, a hipótese considerada é que as fugacidades são iguais e constantes e que ocorre a existência de emissão, degradação e convecção do poluente entre todos os compartimentos. O modelo nível III admite que as fugacidades estão em equilíbrio estacionário e que cada compartimento pode ter diferentes valores de fugacidade as quais são determinadas por um sistema de equações algébricas que descrevem as transferências, degradações, convecções. Já o nível IV descreve o comportamento não estacionário da distribuição de um poluente entre os compartimentos e permite a observação de um poluente cujas emissões e fugacidades variam com o tempo. Este tipo de modelo é descrito por um sistema de equações diferenciais ordinárias ou um sistema dinâmico de controle. (MACKAY, 2001).

A metodologia utilizada neste estudo é a de Mackay, Nível I, que descreve um sistema em equilíbrio descartando alguns fenômenos naturais, que afetam quantitativamente as concentrações. Assume também, que a massa total do composto está distribuída entre os compartimentos de acordo com o coeficiente de partição.

Para a implementação desta metodologia são necessárias algumas etapas, entre elas destacamos, a definição do volume e composição de cada compartimento ambiental; levantamento e cálculo de propriedades físico-químicas; cálculo dos valores da capacidade de fugacidade (Z) e cálculo das concentrações de equilíbrio em cada compartimento.

Algumas propriedades foram obtidas da ficha de informação do endossulfan e outras foram calculadas, como por exemplo, a constante de Henry (H).

Foram consideradas, nos estudos, três diferentes temperaturas, adotando-se ainda as constantes de Henry presentes no quadro 10.

	15°C	25°C	35°C
Endossulfan α – 70%	0,47 \pm 0,09	0,82 \pm 0,21	1,1 \pm 0,29
Endossulfan β – 30%	0,037 \pm 0,012	0,044 \pm 0,018	0,079 \pm 0,011

QUADRO 10 – CONSTANTES DE HENRY (Pa.m³.mol⁻¹)

FONTES: CETIN, *et. al.* – 2006.

A constante de Henry do m-xileno foi obtida pela relação entre a pressão de vapor, em Pa e a solubilidade em água, em mol.m⁻³ conforme mostra a equação (3) (TRAPP e MATTHIES, 1998).

$$H = \frac{P_s}{S} \quad (3)$$

A pressão de vapor (P_s) do m-xileno foi obtida através da equação de Antoine (4) e a sua solubilidade (S) pela equação (5).

$$\ln(P_s) = A_1 - \frac{B_1}{T + C_1} \quad (4)$$

onde a pressão de vapor é dada em mmHg, temperatura em Kelvin e os parâmetros A, B e C específicos são adimensionais (PRAUSNITZ *et. al.*, 2001).

$$\ln(S) = D_1 + \frac{E_1}{T} + F_1 * \ln(T) \quad (5)$$

onde a solubilidade (S) é a fração molar do xileno com a água, T é temperatura em Kelvin e as variáveis D, E e F são parâmetros específicos do composto (COQUELET, VALTZ, RICHON, 2008).

A fração molar é convertida para mol.m⁻³ transformando mol de água em massa e depois massa em volume pela densidade.

As constantes das equações (4) e (5) encontram-se no quadro 11.

	A ₁	B ₁	C ₁	Faixa de T
Constantes de Antoine	16,1390	3.366,99	-58,04	15°C a 35°C
	D ₁	E ₁	F ₁	
Constantes da equação (5)	-248,874	10.347,28	35,7592	15°C a 35°C

QUADRO 11 - VALORES DAS CONSTANTES DAS EQUAÇÕES DE ANTOINE E EQUAÇÃO (5)

Para avaliar as concentrações dos componentes nos compartimentos ambientais estudados é necessário estimar os volumes correspondentes de cada compartimento, conforme mostra a figura 30.

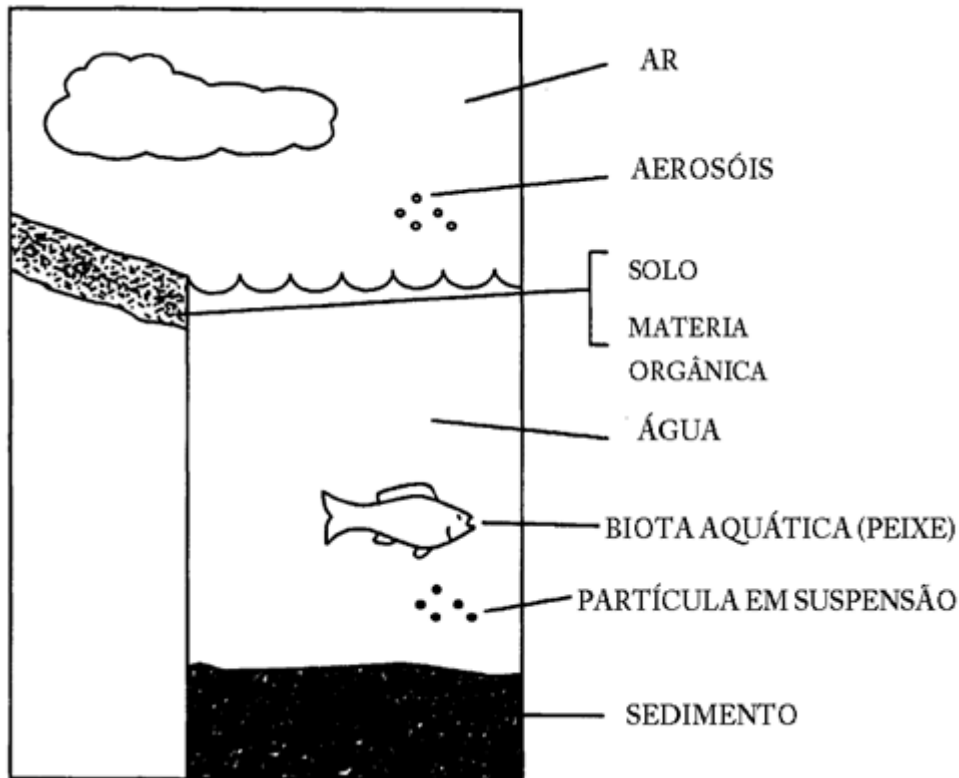


FIGURA 30 –COMPARTIMENTOS ADOTADOS SEGUNDO MACKAY
 FONTE: MACKAY CRC PRESS LLC – 2001, ADAPTADA POR FELIPE CURY MAZZA.

As massas específicas dos compartimentos encontram-se no quadro 12.

Compartimento	Massa específica (kg.m ⁻³)	Carbono Orgânico (OC) (%)	Lipídios (%)
Ar	1,19		
Água	1000		
Solo	1500	2	
Sedimento	1500	4	
Partícula	1500	4	
Biota	1000		5

QUADRO 12 – DENSIDADES E CARBONOS ORGÂNICOS ADOTADOS.
 FONTE: TRAPP E MATTHIES - 1998

Baseado em georreferenciamento, considerou-se uma área de 46.810 m² e profundidade média de 1,2 m obtendo-se o volume da água é de 56.172 m³.

Para o cálculo do volume do compartimento ar, adotou-se a mesma área, porém altura de 200m.

Para o volume do solo, especificamente as margens, foi adotada a sorção até 2 m adentro do compartimento, em ambas as margens. Adotando-se 1 metro de profundidade, o volume de solo encontrado é correspondente a 12.020 m³.

No compartimento de sedimento, considerou-se que a profundidade é cinco vezes menor que a do solo (TRAPP e MATTHIES, 1998). O produto da área do rio com 20 cm de profundidade gera um volume de 9.362 m³.

Segundo o Voigtlaender *et. al* (2009), os valores médios de concentração de sólidos suspensos na água do rio Paraíba do Sul variam de 177 a 210 mg.L⁻¹. Adotando a concentração de sólidos suspensos como sendo 177 mg.L⁻¹ para o rio Pirapetinga e o volume de água já calculado, o volume de partículas sólidas adotado é de 9.942 m³.

Segundo o relatório da FIPERJ (2008), foram retiradas 94 toneladas de peixes na foz do rio Paraíba do Sul. Considerando que o volume do rio Pirapetinga atingido, é muito inferior ao rio Paraíba do Sul, adota-se a massa de 500 kg de peixe. Com a densidade de 1.000 kg.m⁻³, recomendados por Mackay, o volume ocupado será de 0,5 m³.

No quadro 13 encontram-se os dados para cálculo dos volumes dos compartimentos.

Compartimento	Area (m ²)	Altura/ profundidade (m)	Volume (m ³)
Ar	46.810	17	9.362.000
Água	46.810	1,2	56.172
Solo	10.696	1,12	12.000
Sedimento	46.810	0,20	9.362
Partículas			10.000*
Biota (peixes)			0,5 **

* Baseado na concentração média de sólidos suspensos no Rio Pirapetinga; ** Baseado na quantidade de peixes mortos após o acidente;

QUADRO 13 - NATUREZA DOS COMPARTIMENTOS DA ÁREA EM ESTUDO.

3.7.1. Coeficiente de partição do composto no ar em relação à água

O particionamento entre ar e água, pode ser definido através da equação (6).

$$K_{AW} = \frac{Z_A}{Z_W} \quad (6)$$

onde K_{AW} é o coeficiente de partição do composto no ar em relação à água, Z_A é constante de proporcionalidade no ar e Z_W é constante de proporcionalidade na água.

Conforme definido pela equação (1) e considerando que o ar na pressão atmosférica comporta-se como um gás ideal, a constante de proporcionalidade do ar é definida pela equação (7).

$$Z_A = \frac{1}{RT} \quad (7)$$

onde Z_A é a constante de proporcionalidade no ar, R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T em K é a temperatura ambiente.

Segundo Trapp e Matthies (1998), a constante de proporcionalidade da água é definida pela constante de Henry, como mostra a equação (8).

$$Z_W = \frac{1}{H} \quad (8)$$

onde Z_W é a constante de proporcionalidade na água.

Substituindo as equações (7) e (8) em (6) temos:

$$K_{AW} = \frac{H}{RT} \quad (9)$$

onde K_{AW} é o coeficiente de partição do composto no ar em relação à água.

3.7.2. Coeficiente de partição do composto no solo, sedimento e partículas em relação à água.

A avaliação do particionamento entre partículas e água é dada pela equação (10):

$$K_{PW} = \frac{C_P}{C_W} = K_D * \frac{\rho_s}{\rho_w} \quad (10)$$

onde K_{PW} é o coeficiente de partição do composto nas partículas em relação à água, C_P é a concentração da substância na partícula ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), C_W é a concentração da substância na água ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), K_d é o coeficiente linear de absorção, ρ_s é a densidade do partícula, ρ_w é a densidade da água, ambos em $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (TRAPP e MATTHIES, 1998).

O coeficiente linear de sorção pode ser estimado a partir do coeficiente de partição do composto em carbono orgânico em relação à água (K_{OC}), e o teor de matéria orgânica, como mostra a equação (11).

$$K_D = K_{OC} * OC \quad (11)$$

onde K_d é o coeficiente linear, K_{OC} é o coeficiente de partição do composto no carbono orgânico em relação à água e OC é o teor de carbono orgânico ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) presente no solo.

K_{OC} está diretamente relacionado com K_{OW} , conforme mostra a equação (12) (KARICKHOFF, 1981).

$$K_D = 0,411 * K_{OW} * OC \quad (12)$$

De acordo com as equações (3) e (8) a constante de proporcionalidade do poluente na partícula pode ser definida pela equação (13):

$$Z_P = \frac{K_{PW}}{H} = K_{PW} Z_W \quad (13)$$

Para o particionamento do sedimento utiliza-se a equação (14) que considera que o sedimento contém partículas de solo e poros, que armazenam água.

$$K_{SeW} = \frac{C_{Sed}}{C_W} = K_D * \frac{\rho_{Sed}}{\rho_W} + \theta \quad (14)$$

onde K_{SeW} é o coeficiente de partição do composto no sedimento em relação à água, C_{Sed} é a concentração da substância no sedimento ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), ρ_{sed} é a densidade do sedimento ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), e θ é a fração volumétrica de água na fração do solo.

A constante de proporcionalidade do poluente no sedimento pode ser definida pela equação (15):

$$Z_{Sed} = \frac{K_{SeW}}{H} = K_{SeW}Z_W \quad (15)$$

O solo é um compartimento complexo que envolve a matriz do solo, o líquido e o ar dentro dele. O cálculo do coeficiente de partição solo em relação à água, leva em consideração a massa específica do solo (ρ_s) em ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) e a fração volumétrica total dos poros do solo (ε), conforme mostra a equação (16).

$$K_{SeW} = \frac{C_s}{C_w} = K_D * \frac{\rho_s}{\rho_w} + \theta + (\varepsilon - \theta) * K_{Aw} \quad (16)$$

onde K_{SW} é o coeficiente de partição do composto no solo em relação à água e C_s é a concentração da substância no solo ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

A constante de proporcionalidade do poluente no solo é definida pela seguinte equação (17):

$$Z_s = \frac{K_{SW}}{H} = K_{SW}Z_W \quad (17)$$

3.7.3. Coeficiente de partição do composto na biota em relação à água.

O particionamento entre compostos lipídicos e água segue a mesma linha de raciocínio dos anteriores, mas com algumas alterações. A biota inclui um vasto número de espécies de plantas e animais que possuem composição ou quantidade de lipídios diferentes.

Para calcular o coeficiente de partição do composto no peixe em relação à água (K_{BW}) utiliza-se do fator de bioconcentração (FBC) para peixe e sua massa específica (ρ_B), equação (18).

$$K_{BW} = FBC * \frac{\rho^s}{\rho^w} \quad (18)$$

Para compostos clorados o fator de bioconcentração é calculado pela equação (19), desde que o log K_{OW} varie de 0,89 a 6,9 (TRAPP e MATTHIES, 1998).

$$\log FBC = 0,76 * \log K_{OW} - 0,23 \quad (19)$$

A constante de proporcionalidade da biota (Z_B) em relação à água pode ser calculada pela equação (20), onde K_{BW} é o coeficiente de partição biota-água.

$$Z_B = \frac{K_{BW}}{H} = K_{BW}Z_W \quad (20)$$

Com as capacidades de fugacidades obtidas, podemos determinar a fugacidade e a partir dela a concentração em cada compartimento.

O modelo de fugacidade nível I considera que as fugacidades, em todos os compartimentos, são iguais. Portanto, a fugacidade é determinada, segundo o método de coeficiente de partição de Mackay, pela equação (21):

$$f = \frac{n}{\left(\sum V_i Z_i\right)} \quad (21)$$

onde f é fugacidade (Pa), n é a quantidade de molar de endossulfan introduzido no sistema, V_i é o volume assumido para cada compartimento (m^3), e Z_i é a constante de proporcionalidade de cada compartimento (MACKAY, 2001).

A concentração (C_i) e a quantidade molar (n_i) de endossulfan em cada compartimento podem ser obtidas pelas equações (22) e (23) (MACKAY, 2001).

$$C_i = fZ_i \quad (22)$$

$$n_i = C_i V_i \quad (23)$$

3.8. CONCENTRAÇÃO DO MODELO MACKAY BASEADO EM COLETAS

Como já mencionado anteriormente, o coeficiente de partição do composto, tanto no sedimento quanto em biota, ambos em relação à água, podem ser definidos através da equação de Nernst (equação 24):

$$K_0 = \frac{C_o}{C_w} \quad (24)$$

onde K_0 é o coeficiente de partição, C_o é a concentração da partição analisada e C_w concentração na água (TRAPP e MATTHIES, 1998).

A equação é usada para determinar a distribuição do soluto entre dois solventes imiscíveis (PRAUSNITZ, 1999).

Com o coeficiente calculado, definiu-se a concentração dos compartimentos ambientais através da concentração na água analisada pelo órgão ambiental.

3.9. MODELO HIDRODINÂMICO DE FICK

Modelos matemáticos podem ser classificados segundo a sua dimensão espacial em unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais. De acordo com Barbosa Jr *et. al* (2005) o transporte e a dispersão de contaminantes em rios são, normalmente, descritos por modelos unidimensionais.

O modelo unidimensional utilizado é o modelo Fickiano que leva em consideração os fenômenos de advecção e dispersão na direção longitudinal. A equação do modelo, na forma diferencial (equação 25), foi obtida a partir da equação geral de transferência de massa (BIRD *et. al*, 2004) onde os fluxos são regidos pela lei de Fick. Considerou-se regime de escoamento permanente e uniforme e constituinte conservativo (RIBEIRO *et. al*, 2010).

$$\frac{\delta C}{\delta t} + u \frac{\delta C}{\delta x} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (25)$$

Em um acidente ambiental ocorre um derramamento instantâneo do produto no meio ambiente, segundo Logan (1999), as condições iniciais e de contorno para a equação 25 são:

$$C(x,0) = \frac{m}{A} \quad (26)$$

$$C(\pm \infty, t) = 0 \quad (27)$$

$$\frac{\partial C(0,t)}{\partial t} = 0 \quad (28)$$

A solução da equação diferencial (25) com as condições de contorno estabelecidas resulta em:

$$C_{(x,t)} = \frac{m}{A \cdot \sqrt{4 \cdot \pi \cdot D_L \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{(x - U \cdot t)^2}{4 \cdot D_L \cdot t}\right) \quad (29)$$

onde o C é a concentração que varia em um espaço e tempo ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), m é a massa (kg), A é a área (m^2), D_L é o coeficiente de dispersão longitudinal ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), t é tempo (s), x variável espacial na direção x (m), U é velocidade ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Para a determinação do coeficiente de dispersão longitudinal (D_L) utilizou-se equação empírica (equação 30) obtida por Kashfipour e Falconer (2002). Esta equação é adequada para rios e canais abertos, com velocidades de escoamento na faixa de 0,14 a 1,55 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ e profundidade do rio na faixa de 0,26 a 4,75 m (RIBEIRO *et. al*, 2010).

$$D_L = 10,612 \cdot (h \cdot U) \cdot \left(\frac{U}{u^*}\right) \quad (30)$$

onde o u^* é a velocidade de cisalhamento, h é a profundidade do rio.

Segundo Kaskantzis (2001) para o desenvolvimento de um modelo matemático são necessárias a definição do cenário, dos objetivos e a caracterização da região de estudo (figura 31).

O cenário envolve o vazamento de 8.000 L de Endossulfan comercial de uma empresa localizada as margens do Rio Pirapetinga, na cidade de Resende.

O objetivo é estimar a distribuição da concentração do poluente no rio em função do tempo e do espaço.

A caracterização da região de estudo refere-se à largura e profundidade média do rio, velocidade média de escoamento e coeficiente de dispersão.



FIGURA 31 - MAPA DO GOOGLE GEORREFERENCIADO.

A largura média do rio, considerando o georreferenciamento feito, foi estimada em 21m. A área da seção transversal do rio foi estimada, considerando a seção próxima a uma elipse, cuja área pode ser calculada pela equação (31):

$$A_{elipse} = r_{maior} * r_{menor} * \pi \quad (31)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo levou em consideração que o produto comercializado é uma mistura de 20% de endossulfan (ingrediente ativo endossulfan α e β somente) e 80% de m-xileno. Para estimar a distribuição do endossulfan comercial nos vários compartimentos ambientais foram utilizados os modelos de Macky Nível I e dinâmico de Fick.

No quadro 14 encontram-se os valores da pressão de vapor, solubilidade e constante de Henry para m-xileno, obtidas pelas equações (4), (5) e (3), respectivamente, nas temperaturas de 15, 25 e 35°C.

Propriedade	15°C	25°C	35°C
Pressão de Vapor (P_s) Pa	595,938	1096,969	1923,025
Solubilidade(S)* mol.m^{-3} *	1,6195	1,6439	1,7332
Constante de Henry (H) $\text{Pa. m}^3. \text{mol}^{-1}$	367,9716	667,3043	1109,5024

* obtida a partir da relação entre a solubilidade (equação 4) e o volume molar da água considerado em todas as temperaturas como $1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3. \text{mol}^{-1}$.

QUADRO 14 - DADOS DE ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO M-XILENO.

No quadro 15 encontram-se as constantes de Henry do endossulfan comercial obtidas através da média ponderada das constantes de Henry dos ingredientes ativos endossulfan e xileno, utilizando os valores apresentados nos quadros 10 e 14.

	Constante de Henry (H) ($\text{Pa.m}^3. \text{mol}^{-1}$)		
	15°C	25°C	35°C
Endossulfan 20%	0,3401	0,5872	0,7937
m-Xileno 80%	367,9717	667,3043	1109,5024
Endossulfan Comercial	294,4454	533,9609	887,7607

QUADRO 15- VALORES DA CONSTANTE DE HENRY

A constante de Henry aumenta com o aumento da temperatura e diminui com a solubilidade. Quanto maior constante de Henry maior é a volatilização do componente.

No quadro 16 encontram-se os valores de entrada no modelo de Mackay obtidos através da média ponderada dos valores das propriedades dos constituintes do endossulfan comercial.

DADOS DE ENTRADA NO MODELO	VALORES
Pressão de vapor a 25°C (Pa)	877,57297
Densidade em rel. água a 20°C (g.cm ⁻³)	1,084
Solubilidade em água a 22°C (mg.L ⁻¹)	172,7
Logaritmo do coeficiente de partição do composto no octanol em relação à água (log K _{OW})	4,050
Volume de endossulfan no sistema (m ³)	1,6
Volume de m-xileno no sistema (m ³)	6,4
Volume da solução inserida no sistema (m ³)	8
Fração volumétrica do endossulfan	0,2
Fração volumétrica do o-xileno	0,8
Massa de endossulfan inserida no sistema (kg)	3.040
Massa de m-xileno inserida no sistema (kg)	5.632
Massa da solução inserida no sistema (kg)	8.672
Fração mássica do endossulfan	0,3506
Fração mássica do o-xileno	0,6494
n.º de moles de endossulfan inserida no sistema (kmol)	7,4711
n.º de moles de m-xileno inserida no sistema (kmol)	53,1321
n.º de moles da solução inserida no sistema (kmol)	60,6032
Fração molar do endossulfan	0,1233
Fração molar do m-xileno	0,8767
Velocidade de saída do tanque, adotando altura do nível de composto como 1 m e equação de Torricelli (m.s ⁻¹)	4,43
Área da seção do tubo adotada m ²	2,027.10 ⁻³
Vazão do tanque (m ³ .s ⁻¹)	0,009
Tempo do vazamento aproximadamente (s)	888,889 (14,81min)

QUADRO 16 – DADOS UTILIZADOS NO ESTUDO.

4.1. VALOR DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO DO COMPOSTO NO AR EM RELAÇÃO À ÁGUA

A constante de Henry é importante na determinação do coeficiente de partição do composto no ar em relação à água.

Para obtermos a proporção de endossulfan no ar e na água utilizamos as equações (7) e (8). A partir dos resultados determina-se o coeficiente de partição pela equação (6) como mostra o quadro 17.

Parâmetros calculados	15°C	25°C	35°C
Z _A (mol . m ⁻³ . Pa ⁻¹)	0,000418	0,000404	0,000391
Z _W (mol . m ⁻³ . Pa ⁻¹)	0,00339	0,00187	0,001126
K _{AW}	0,12297	0,21552	0,346685

QUADRO 17 – PARAMETROS DA ÁGUA E DO AR CALCULADOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

4.2. VALOR DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO DO COMPOSTO NO SOLO, SEDIMENTO, PARTÍCULAS EM RELAÇÃO À ÁGUA

Para o cálculo das constantes de proporcionalidade da partícula, sedimento e solo bem como dos coeficientes de partição utilizaram-se os dados de carbono orgânico (OC) e densidades relativas (ρ) disponíveis no quadro 12.

Para calcular a constante de proporcionalidade da partícula (Z_p) utilizaram-se as equações (12), (11), (10) e (13), nesta ordem.

Para determinação das variáveis relacionadas ao sedimento as equações (14) e (15) foram utilizadas. Sabendo-se que na região de estudo predomina o latossolo vermelho amarelo (SPOLIDORO, 2001), adotou-se a porosidade total do sedimento (ϵ) como sendo igual a 40% (MARTINS *et al*, 2009). Considerou-se ainda, que no sedimento a água ocupa 100% do volume dos poros, portanto a fração volumétrica da de água (θ) é igual 0,40.

Para o solo próximo ao rio, considerou-se que a porosidade é igual ao do sedimento e que a água ocupada 75% do volume dos poros, portanto a fração de água no solo (θ) é igual a 0,30. As equações (16) e (17) foram utilizadas para o cálculo das variáveis do solo. Os resultados encontram-se no quadro 18.

Compartimento	OC (g. g ⁻¹)	ρ (kg. m ⁻³)	K_d (g.g ⁻¹)	K_{pw}	K_{sew}
Partícula	0,04	1500	184,6972	277,0457	
Sedimento	0,04	1500	184,6972		277,4457
Solo	0,02	1500	92,34858		
Endossulfan Comercial: $K_{ow} = 11.234,62$ $\log K_{ow} = 4,050$					
Temperatura (K)	Z_p (mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹)	Z_{se} (mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹)	K_{sw}	Z_s (mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹)	
288	0,940907	0,942266	138,8352	0,471514	
298	0,518850	0,519599	138,8444	0,260027	
308	0,312073	0,312523	138,8575	0,156413	

QUADRO 18 – PARAMETROS DA PARTÍCULA, SEDIMENTO E SOLO.

4.3. VALOR DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO DO COMPOSTO NA BIOTA EM RELAÇÃO À ÁGUA

Para determinação dos parâmetros da biota, usaram-se as equações (18) a (20). A equação (18) é a mesma da partícula, porém ao invés de coeficiente linear, foi adotado o fator de bioconcentração. O mesmo depende do valor do $\log K_{OW}$ e da taxa de lipídios. Através da equação (19), o FBC estimado, assim como a constante de proporcionalidade pela equação (20), demonstrada no quadro 19.

FBC (g.g⁻¹)	K_{BW}	Z_B 15°C (mol . m ⁻³ .Pa ⁻¹)	Z_B 25°C (mol . m ⁻³ .Pa ⁻¹)	Z_B 35°C (mol . m ⁻³ .Pa ⁻¹)
705,382	705,382	2,39563	1,321037	0,79563

QUADRO 19 – PARAMETROS DA BIOTA.

Reunindo todos os dados calculados, montou-se a tabela de Mackay (Anexo).

Após o cálculo dos parâmetros acima, pode-se averiguar qual a concentração de endossulfan em todos os compartimentos estudados. Para isso, é necessário calcular a fugacidade do composto utilizando-se necessário a quantidade de massa inserida no sistema, e o somatório dos volumes afetados bem como a constante de proporcionalidade de cada compartimento.

Do quadro 16 temos que a massa inserida no sistema é de 8.672 kg, ou seja: 60,603 kmoles. No quadro (13) encontram-se os volumes dos compartimentos, com estes dados e através da equação (21) obtiveram-se os valores da fugacidade do composto nas três temperaturas estudadas (quadro 20).

f 15°C	f 25°C	f 35°C
2,16512 Pa	3,55278 Pa	5,20501 Pa

QUADRO 20 – FUGACIDADES CALCULADAS

As concentrações molares e a quantidade molar de endossulfan em cada compartimento foram obtidas pelas equações (22) e (23), nas temperaturas estudadas.

TABELA 2 – PORCENTAGEM MOLAR, QUANTIDADE MOLAR E CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DISTRIBUIDAS NOS COMPARTIMENTOS DE ACORDO COM A TEMPERATURA.

	Porcentagem molar			Quantidade molar (mol)			Concentração mássica (em mg.L ⁻¹)		
	15 °C	25 °C	35 °C	15 °C	25 °C	35 °C	15 °C	25 °C	35 °C
Ar	13,97	22,15	31,40	8465,41	13424,91	19029,58	0,129	0,205	0,291
Água	0,68	0,62	0,54	413,04	373,75	329,34	1,052	0,952	0,839
Solo	20,21	18,29	16,12	12250,61	11085,86	9769,58	146,048	132,17	116,47
Sedimento	31,52	28,52	25,13	19099,58	17282,498	15229,03	291,859	264,092	232,714
Partícula	33,61	30,42	26,80	20371,76	18433,64	16243,4	291,438	263,712	232,378
Biota	0,0428	0,0387	0,0268	2,5934	2,3467	2,0678	742,027	671,432	591,654
Total	100%	100%	100%	60.603	60.603	60.603,2	-	-	-

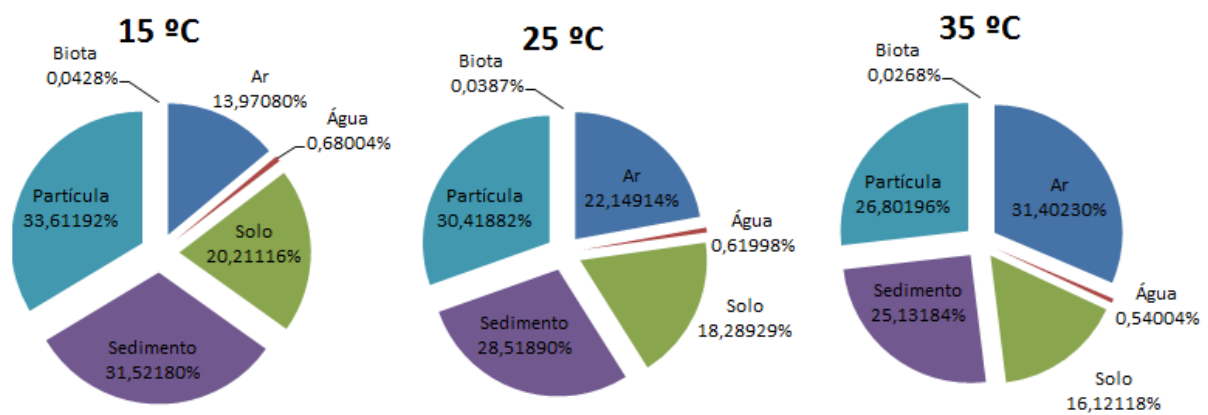


FIGURA 32 - GRÁFICOS DOS PERCENTUAIS DE MASSA

Pode-se observar na figura 32 e na tabela 2 que o endossulfan comercial tem maior afinidade pelos compartimentos partícula, solo e sedimento. Segundo Lavorenti (1997), este comportamento é característico de substâncias lipofílicas com log K_{ow} elevado ($> 4,0$) e tendem a se acumular nos materiais lipídicos e na fração orgânica das partículas, solo e sedimento. Este resultado também está de acordo com o trabalho desenvolvido por Santibañez (2004) que verificou que muitos pesticidas apresentaram alta tendência pelo compartimento solo.

Segundo Célia (2005), a baixa solubilidade do endossulfan em água é a razão da alta adsorção nas partículas orgânicas.

A pressão de vapor do endossulfan comercial está na faixa de 476 Pa ($T=288K$) até 1538 Pa ($T=308K$) sendo considerado muito volátil. Observa-se um

aumento considerável na quantidade de endossulfan no compartimento ar quando ocorre aumento na temperatura.

A constante de Henry determina o potencial de volatilização da molécula estando relacionado com o coeficiente de partição ar/líquido. Geralmente a constante de Henry diminui com o aumento da solubilidade do componente em água. No quadro 15 foram apresentados os valores da constante de Henry para o Endossulfan. De acordo com Lyman *et al.* (1992, citado por ALLEN, 2000) uma molécula apresenta alta volatilidade para constantes de Henry maiores que $100 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Para o endossulfan comercial que apresenta constantes de Henry na faixa de 294,44 a 887,76 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ a volatilização torna-se importante.

Para Lavorenti (1997) a maioria dos pesticidas apresenta $H < 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. No quadro 15 podemos verificar que a constante de Henry para o endossulfan puro está dentro desta faixa, no entanto a forma comercial contém 80% de m-xileno considerado altamente volátil (LYMAN *et al.*, 1992, citado por ALLEN, 2000) o que eleva, consideravelmente, a volatilidade do produto comercial.

Ainda, de acordo como quadro 15 a constante de Henry aumenta muito com a temperatura. Segundo Lavorenti (1997) para compostos clorados o valor da constante pode dobrar com aumento de 10°C na temperatura.

Foi observado que o compartimento ar contém grande quantidade de endossulfan e que esta aumenta com a temperatura. Isto está de acordo com os dados obtidos pelos pesquisadores acima citados.

De acordo com Allen (2000), compostos com solubilidade variando entre $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e 100 mg L^{-1} podem ser considerados levemente solúveis em água. Portanto, podemos considerar que o endossulfan comercial é levemente solúvel em água, pois a solubilidade do mesmo varia de $0,114 \text{ mg L}^{-1}$ ($T= 288\text{K}$) até $0,115 \text{ mg L}^{-1}$ ($T=308\text{K}$). Segundo Schwarzenbach (1993), a solubilidade de pesticidas líquidos é pouco afetada pela temperatura. Desta forma o compartimento água apresenta, aproximadamente, 0,6 % (em massa) de endossulfan.

Ainda de acordo com Allen (2000) um composto com fator de bioconcentração entre 250 e 1000 tem potencial moderado de bioacumulação, o endossulfan pertence a esta categoria de compostos conforme mostra o quadro 19.

De acordo com a figura 32 a biota detém de 0,027% até 0,043% da massa total de endossulfan comercial, o que aparentemente é muito baixa quando

comparado com os outros compartimentos ambientais. No entanto, quando se analisam a figura 33 e a tabela 2 percebe-se que a concentração de endossulfan varia de 591mg L^{-1} até 742mg L^{-1} , que muito maior do que a concentração do compartimento ar, por exemplo. Isso se dá devido ao volume de peixe ser muito inferior ao volume dos outros compartimentos.

Conforme dados da Nortox (2005) a dose letal a 50% (DL 50%) em animais é 65 mg. kg^{-1} e a concentração para contato dérmico é 750 mg. kg^{-1} , portanto a concentração de endossulfan na biota está muito acima do valor DL 50%, o que explica a alta mortalidade de peixes ocorrida nos rios atingidos pelo vazamento de endossulfan. Cabe lembrar que conforme quadro 4 o valor máximo permitidos em rios classe 3 é $0,22\text{ }\mu\text{g. L}^{-1}$.

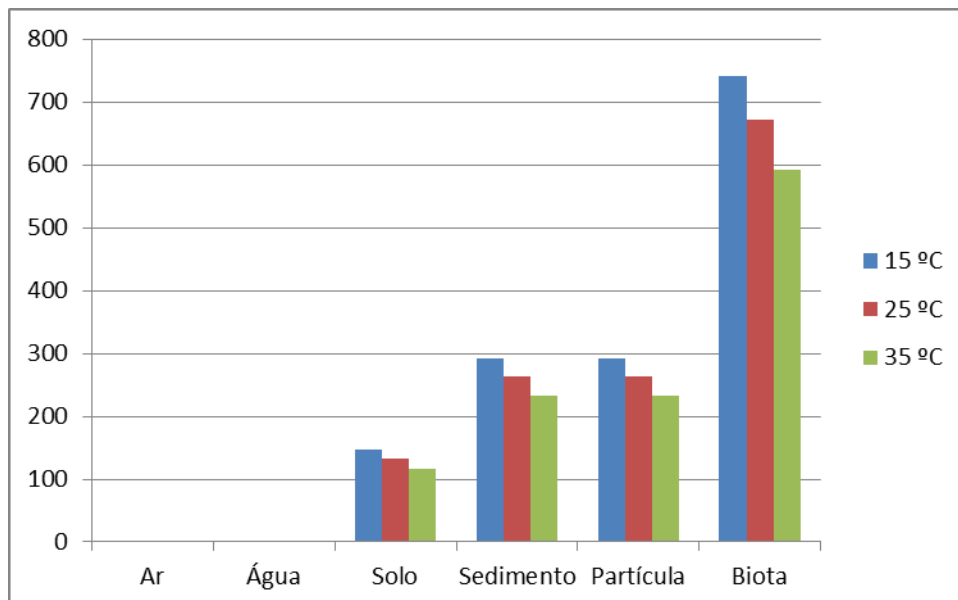


FIGURA 33 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA (em mg.L^{-1}) DE CADA COMPARTIMENTO

Deve-se ressaltar que o modelo de Mackay nível I calcula concentrações entre compartimentos e a água considerando sistema fechado e em equilíbrio. Os modelos nível II e III que consideram sistemas abertos, em estado estacionário de equilíbrio e não equilíbrio, respectivamente, não foram utilizados porque o nível I é suficiente para avaliar quais os compartimentos mais vulneráveis, neste caso partícula, sedimento e solo, devido a maior quantidade de endossulfan adsorvido. A biota é muito vulnerável devido à alta concentração de endossulfan.

4.4. CÁLCULO COM BASE NA COLETA DOS ÓRGÃOS PÚBLICOS

Para comparar os resultados obtidos pelo modelo de Mackay Nível I com dados reais do acidente, utilizaram-se dados de concentração de endossulfan obtidos por órgãos públicos. Segundo o relatório técnico emitido pela Secretaria de Meio Ambiente (SEA) do estado do Rio de Janeiro, foi analisada, somente, a concentração de endossulfan devido a maior agressividade e persistência no meio aquático desse produto. Portanto os dados do quadro 21 referem-se à concentração do endossulfan puro. (SEA, 2009)

A coleta de sedimento ocorreu em vários pontos (figura 34).

Ponto	Data/hora	Local de amostragem	Concentração do endossulfan puro (mg.kg ⁻¹)	Órgão Ambiental
1	19/11/2008 11h30min	Margem próxima à empresa de Resende	12,84	SEA/FEEMA
2	19/11/2008 11h	Margem oposta à empresa de Resende	7,41	SEA/FEEMA
3	19/11/2008 10h30min	Foz do rio Pirapetinga	0,75	SEA/FEEMA

QUADRO 21 - CONCENTRAÇÃO DE ENDOSSULFAN EM SEDIMENTO NOS LOCAIS DE COLETA.

Segundo relatório emitido pela SEA (2009), novas amostras de sedimentos foram tomadas no rio Paraíba do Sul, nos dias 25 e 27 de novembro, e o endossulfan não foi detectado na maioria dos locais amostrados.



FIGURA 34 – PONTOS DE COLETA DE SEDIMENTO NO SEGUNDO RELATÓRIO SEA.
 FONTE: GOOGLE EARTH. ADAPTADO POR FELIPE MAZZA

Nos casos acima, a densidade do sedimento (1500 kg.m^{-3}) foi a mesma adotada na obtenção dos coeficientes de partição.

Baseado na equação 24 e nos coeficientes de partição calculados é possível encontrar a concentração real do composto nos vários compartimentos.

Após o ponto 3, o contaminante atinge o rio Paraíba do Sul. O município de Volta Redonda, a jusante do afluente contaminado, apresenta uma concentração máxima de endossulfan na água de $167,28 \mu\text{g.L}^{-1}$ na manhã do dia 19 e para percentil de 90% a concentração é de $10,92 \mu\text{g.L}^{-1}$ conforme relatório da SEA.

Foram coletadas ainda, amostras próximas a Barragem de Santa Cecília no dia 20 de novembro, neste local a concentração máxima de endossulfan na água foi de $49 \mu\text{g.L}^{-1}$, segundo relatório da PMBP.

As concentrações reais e calculadas, conforme a tabela 3, estão na ordem cronológica dos municípios afetados. Adotando o equilíbrio proposto por Mackay nível I, calculou-se a concentração nos demais compartimentos estudados.

Como os modelos utilizados neste estudo consideraram sempre a mistura endossulfan e xileno, as concentrações reais (quadro 21) foram corrigidas considerando endossulfan comercial.

TABELA 3 – CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS (em $\mu\text{g.L}^{-1}$) COM BASE NOS VALORES COLETADOS NO DIA 19 DE NOVEMBRO DE 2008.

Compartimento	Concentração de endossulfan ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			
	Resende – rio Pirapetinga			Rio Paraíba do Sul
	Marg. Dir	Marg. Esq	Foz	Volta Redonda
Biota	244.760	141.080	1.410	38.513,74
Sedimento	96.300**	55.575**	5.625**	15.148,22
Sedimento	19.260* (12,84 mg/kg)	11.115* (7,41 mg/kg)	1.125* (0,75 mg/kg)	-
Água	347	200	20	54,6**
Água	-	-	-	10,92*

* VALORES DAS COLETAS (20% DE ENDOSSULFAN)

**VALORES DAS COLETAS CONSIDERANDO A 100%.

É possível perceber o decaimento da concentração nos compartimentos estudados na figura 35. Por se tratar de um composto imiscível em água, a redução da concentração não se dá pela diluição do composto, mas pela dispersão ao longo de rio além da migração para outros compartimentos, ocasionado pelas características físico-químicas do endossulfan.

Observa-se uma grande redução da concentração na foz, em parte, isto pode ter ocorrido porque na foz ocorre o encontro com as água do rio Paraíba do Sul (não contaminado) e Pirapetinga.

Pode-se observar que a concentração de endossulfan na água, em todos os pontos avaliados, está muito acima do permitido para rios classe 3 ($0,22 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Segundo o relatório da SEA, os peixes encontrados vivos e desorientados apresentavam concentrações acima de $2.331 \mu\text{g.L}^{-1}$, como o peixe Curimatã. Os peixes foram coletados a jusante dos trechos estudados, impossibilitando a verificação nos pontos estudados.

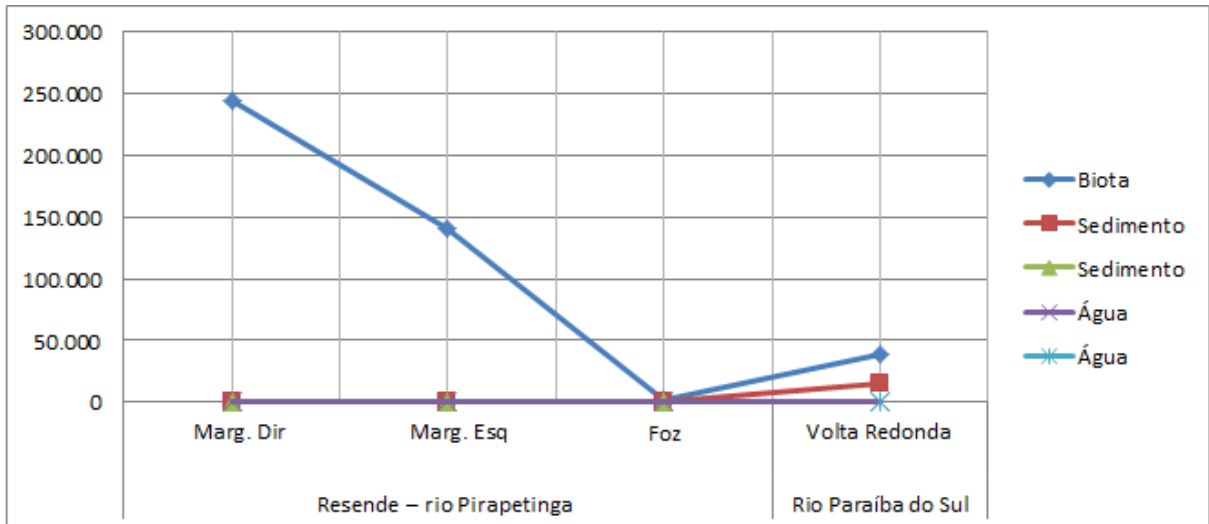


FIGURA 35 – PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DE ENDOSSULFAN AO LONGO DO ESPAÇO NA ÁGUA, SEDIMENTO E BIOTA.

Os resultados reais da tabela 3 confirmam a avaliação obtida pelos valores calculados por Mackay (tabela 2). A biota é o compartimento que contém a maior concentração de endossulfan, seguido pelo compartimento sedimento e pelo compartimento água.

Portanto, o modelo de fugacidade Mackay Nível I pode ser utilizado para fazer uma análise preliminar do comportamento de componentes em um acidente ambiental.

4.5. MODELO FICKIANO DE TAYLOR

Conforme estabelecido no item 3.9, a avaliação da distribuição da concentração do endossulfan pode ser feita através da equação (29). Para tanto precisamos definir as características da região afetada, ou seja: largura e profundidade médias, e velocidade média de escoamento (KASKANTZIS, 2001).

Segundo Ribeiro (2010), as velocidades de cisalhamento (u^*) do rio Paraibuna e Pomba variam entre $0,08 \text{ m.s}^{-1}$ a $0,20 \text{ m.s}^{-1}$. Sabendo que os rios são de médio porte como o Pirapetinga, foi considerada a média das velocidades de cisalhamento (u^*) de 8 pontos em ambos os rios que desembocam também no rio Paraíba do Sul. A profundidade média é de 1,20 metros (quadro 22).

Com o georreferenciamento da área, foi possível medir a distância do ponto onde houve a contaminação e a foz. A distância é em média de 2,674 km.

Utilizando-se a equação 31 (área de uma elipse) pode-se calcular a área de escoamento. A largura média, obtida por georreferenciamento, é de 17,5m. Considerando o raio menor como 1,2m e o raio maior como 8,75m obtém-se área igual a 32,97 m².

Com base na equação da vazão ($Q = A.U$), e sabendo-se que a vazão do rio é de 6,6 m³.s⁻¹ (CPRM, 2011), tem-se que a velocidade média (U) é de 0,2002 m.s⁻¹.

u* (velocidade de cisalhamento)	0,11	m.s ⁻¹
H (profundidade média)	1,2	m
U (velocidade média)	0,2002	m.s ⁻¹

QUADRO 22 – PARÂMETROS UTILIZADOS PARA CALCULO DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO NO RIO PIRAPETINGA

Com os valores do quadro, obtém-se o coeficiente de dispersão, pela equação 30:

$$D_L = 4,6391 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

Com a região de estudo caracterizada, é possível aplicar o modelo Fickiano para a mesma massa inserida no modelo de Mackay, obtendo-se o quadro 23.

Massa do contaminante	8.672	kg
Área média	32,97	m ²
Coeficiente de dispersão Longitudinal	4,6391	m ² .s ⁻¹
Velocidade na foz	0,2002	m.s ⁻¹
Variável espacial até foz	2674	m

QUADRO 23 – PARÂMETROS UTILIZADOS PARA CALCULO DE CONCENTRAÇÃO EM RELAÇÃO A TEMPO E ESPAÇO DO RIO PIRAPETINGA

Com estes parâmetros obtém-se a concentração de endossulfan na foz, ao longo do tempo. Esses valores encontram-se na figura 36 e na tabela 4.

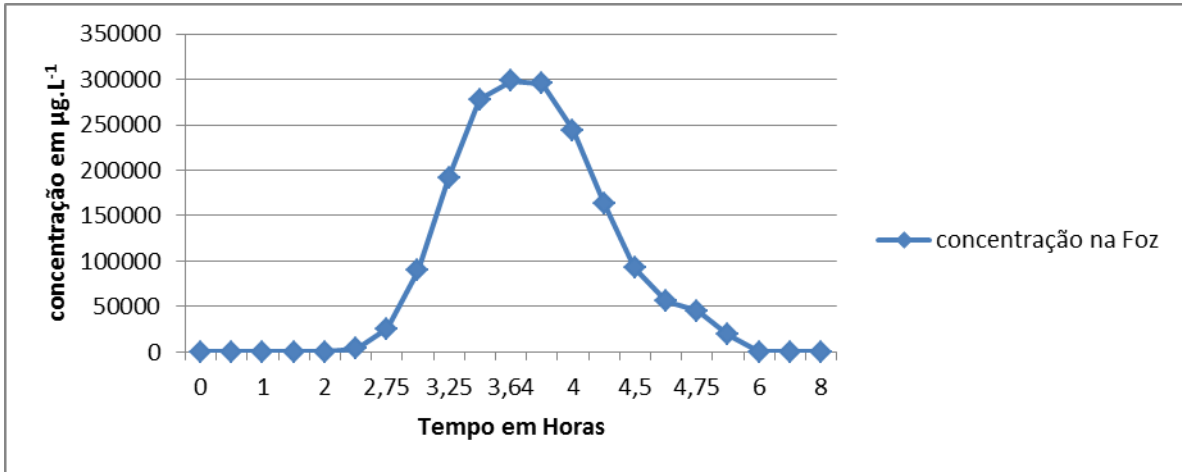


FIGURA 36 – CONCENTRAÇÃO NA FOZ DO RIO PIRAPETINGA AO LONGO DO TEMPO.

Os resultados da simulação mostram um perfil de concentração do endossulfan no meio que segue uma distribuição Gaussiana. Por se tratar de um modelo conservativo a massa total de endossulfan lançada é igual à área sob a curva.

Observa-se ainda que na foz a concentração máxima de endossulfan é 298.709,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ocorreu 3,64 horas após o início da contagem. Após 5,71h a concentração cai para próximo dos valores de Mackay. Após 7,72 h a concentração é igual a 0,0192 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e está abaixo do limite definido para peixes segundo a resolução 357 (0,02 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

TABELA 4 – CONCENTRAÇÃO NA FOZ DO PIRAPETINGA AO LONGO DO TEMPO

Tempo a partir da foz (h)	$C_{(x,t)}$ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Observação
0	0	
1	0	
2	4,67	
3	89.601,37	
3,64	298.709,70	
4	243.926,9481	
5	19.352,34	
5,71 5,73 5,75	1.039,288 948,125 864,571	Valores de Mackay 15°C : 1052 $\mu\text{g.L}^{-1}$ 25°C : 952 $\mu\text{g.L}^{-1}$ 35°C : 839 $\mu\text{g.L}^{-1}$
6,51	19,39	Próximo do limite para humanos segundo resolução 357 (20 $\mu\text{g.L}^{-1}$)
7	1,31	
7,72	0,01925	Limite para peixes segundo resolução 357 (0,02 $\mu\text{g.L}^{-1}$)

Pode-se observar na tabela 4 que as concentrações na foz obtidas partir do modelo de Fick, na faixa de 5,71 a 5,73h são semelhantes aos valores obtidos pelo modelo de Mackay nível I.

A figura 37 mostra os valores da concentração do endossulfan em função da distância a partir do ponto de origem até a foz, com espaçamento de 500m, e do tempo decorrido após seu lançamento no meio aquático.

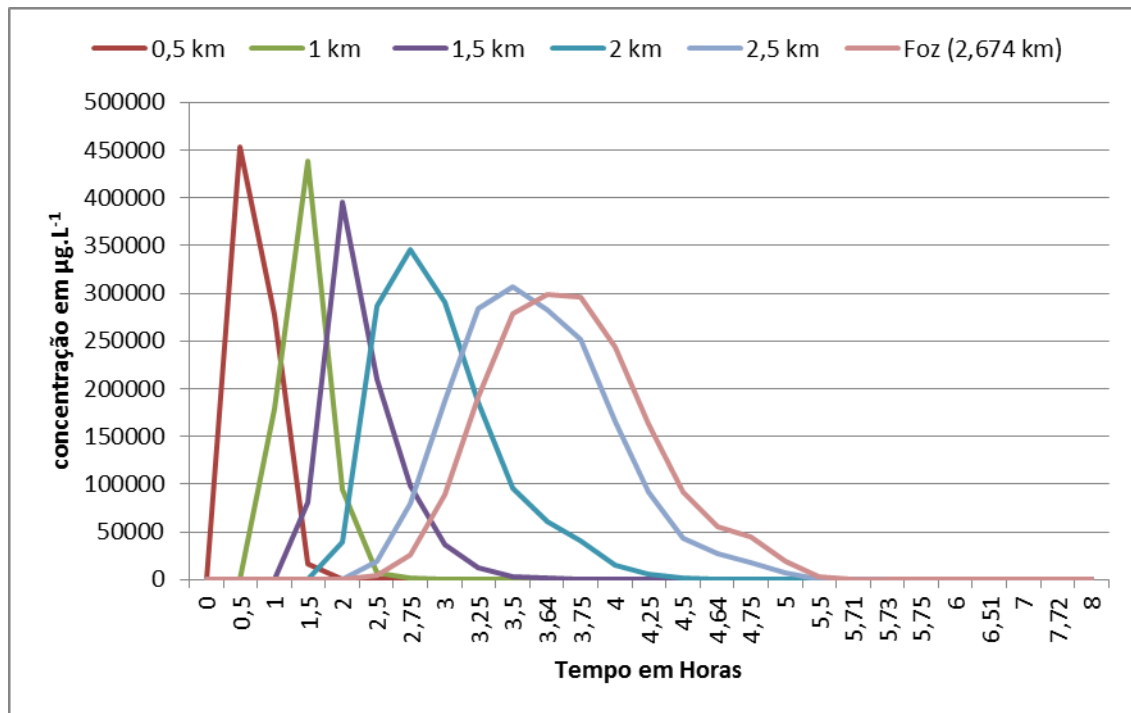


FIGURA 37 – CONCENTRAÇÃO A CADA 500 METROS AO LONGO DO TEMPO.

Comparando as concentrações máximas obtidas pelo modelo de Fick (Figura 37) com as concentrações obtidas pelos órgãos ambientais (tabela 3) percebe-se que os valores obtidos pelo modelo de Fick são muito superiores àqueles amostrados em alguns pontos. Devemos lembrar que o acidente ocorreu aproximadamente às 02h30min do dia 18 de novembro de 2008 e a coleta das amostras de sedimentos e água ocorreram na manhã do dia 19 entre 10h30min e 11h30min, portanto 32h após o vazamento.

O resultado apresentado pelo modelo de Fick não representa a realidade do sistema de uma forma completa, pois o modelo considera um caso ideal onde o coeficiente de dispersão é constante assim como, a velocidade do rio.

De qualquer forma o modelo é útil para avaliar o impacto ocasionado pelo acidente.

A relação das concentrações calculadas a partir dos modelos de Mackay e de Fick e aquelas baseadas nas amostras coletadas estão resumidas no quadro 24.

	Valores calculados com base nas coletas (Foz do Pirapetinga)	Mackay (Rio Pirapetinga) 15, 25 e 35°C	Fick (Foz do Pirapetinga)
Água	20 µg.L ⁻¹	1.052 µg.L ⁻¹ 952 µg.L ⁻¹ 839 µg.L ⁻¹	298.709,70 µg.L ⁻¹ (valor máximo, tempo=3,64h após o vazamento) 1.052 µg.L ⁻¹ (tempo 5,71h) 20,04 µg.L ⁻¹ (tempo=6,10h)
Sedimento	5.625 µg.L ⁻¹	291.859 µg.L ⁻¹ 264.090 µg.L ⁻¹ 232.714 µg.L ⁻¹	-
Biota	14.100 µg.L ⁻¹	742.027 µg.L ⁻¹ 671.432 µg.L ⁻¹ 591.654 µg.L ⁻¹	-

QUADRO 24 – VALORES ENCONTRADOS NO ESTUDO

De acordo com os valores do quadro 24 verifica-se para os compartimentos água, sedimento e biota dos valores obtidos por Mackay são muito superiores aos resultados obtidos com base nas coletas. Provavelmente, não houve tempo suficiente para o sistema atingir o equilíbrio entre os compartimentos.

Pelo modelo Fickiano, a concentração de endossulfan na água atinge o valor equivalente ao modelo de Mackay, na foz, em aproximadamente 5,71 horas após a entrada de endossulfan no curso do rio. O valor coerente com a legislação ambiental só foi atingido após 7,72h.

O modelo Fickiano é significativo devido à utilização de parâmetros reais como vazão, velocidade do corpo hídrico, área da seção do rio, entre outros que interferem na distribuição do composto. Está interação ambiental não pode ser descartada em nenhuma hipótese, pois a mesma é fundamental na determinação da concentração ao longo dos trechos e do tempo.

A partir dos dados obtidos neste estudo de caso foi feita a avaliação de risco ambiental conforme quadro 25 e as figuras 38 e 39.

RISCO DO ENDOSSULFAN										
Componentes		Pontuações do RIAM					Pontuação	Valor	Nome	Valor
Código	Descrição	A1	A2	B1	B2	B3	ES	RV		
P/C	ENDOSSULFAN NO SOLO	2	-3	2	2	2	-36	-D	P/C	-4
P/C	ENDOSSULFAN NA ÁGUA	3	-3	2	2	2	-54	-D	P/C	-4

Legenda:

P/C - Categoria físico/químico, B/E – Biológico/ecológico, S/C – Social/cultural; E/O – Econômico/operacional

A1 - Abrangência do impacto = 0 NA, 1 Local, 2 Entorno, 3 Regional, 4 Internacional.

A2 – Severidade do Impacto = 3/-3 Grande mudança (positiva ou negativa), 2/-2 Mudança significativa (positiva ou negativa), 1/-1 Pouca mudança (positiva ou negativa), 0 NA.

B1 – Permanência = 3 Permanente, 2 Temporário, 1 NA

B2 – Reversibilidade = 3 Irreversível, 2 Reversível, 1 NA

B3 – Acumulação = 3 Cumulativo, 2 Não cumulativo, 1 NA

QUADRO 25 – ANÁLISE DE RISCO DO ENDOSSULFAN NO SOLO E NA ÁGUA USANDO O RIAM.

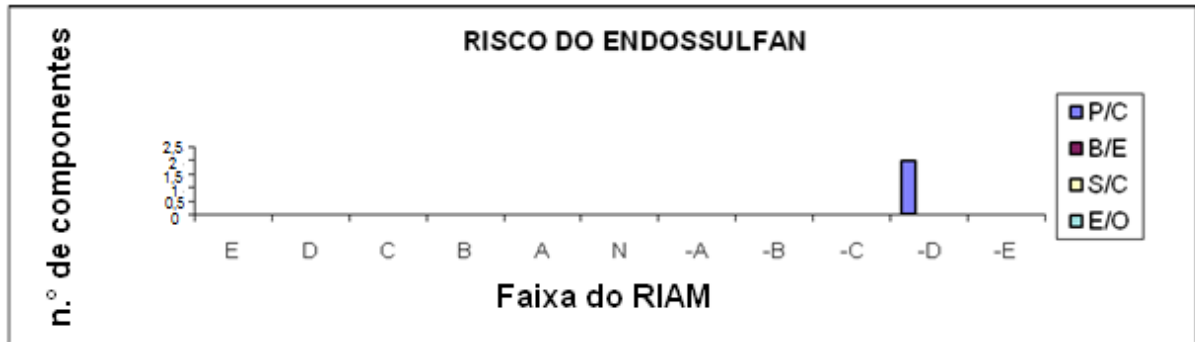


FIGURA 38 - GRÁFICO 1 DA AVALIAÇÃO DE RISCO
 FONTE: SOFTWARE RIAM® - 2000. ADAPTADO EM 12/2011 POR FELIPE MAZZA.

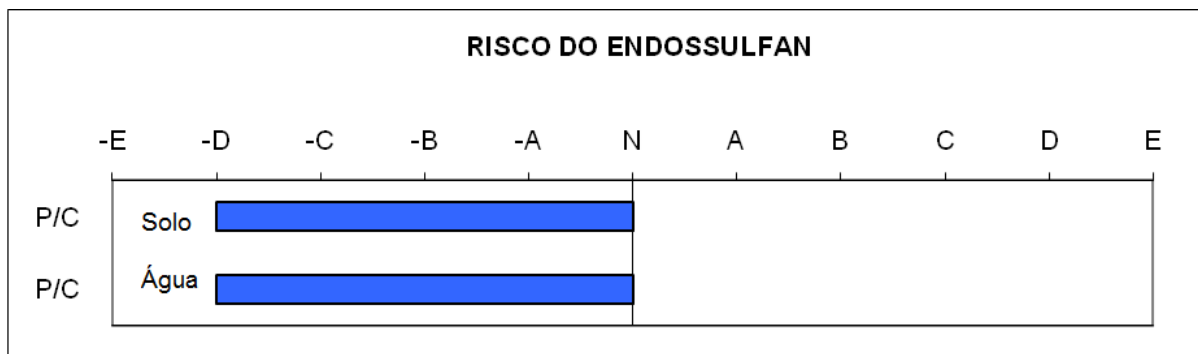


FIGURA 39 - GRÁFICO 2 DA AVALIAÇÃO DE RISCO
 FONTE: SOFTWARE RIAM® - 2000. ADAPTADO EM 12/2011 POR FELIPE MAZZA.

Segundo Pastakia (2010), o grau -4 determinado esclarece que o impacto é significativamente adverso. O grau -4 também classifica como -D.

5. CONCLUSÃO

Uma avaliação preliminar do comportamento de componentes em um acidente ambiental pode ser feita de forma relativamente simples a partir das características físico-químicas destes produtos utilizando o modelo de fugacidade Mackay Nível I.

Os compartimentos ambientais que apresentaram maior vulnerabilidade na preferência da distribuição do endossulfan comercial foram os compartimentos que envolviam material orgânico, ou seja, sedimento, partícula em suspensão e solo.

O modelo de fugacidade avaliado no presente trabalho mostrou ser uma excelente ferramenta que poderá ser utilizada para prever o comportamento dos compostos envolvidos em vazamentos acidentais e para auxiliar na tomada de decisões para minimização dos impactos ao meio ambiente.

O modelo de Fick apresentou concentrações mais altas do que o modelo de Mackay o que se deve ao fato de não se atingir o equilíbrio entre os compartimentos que é o principal requisito do modelo de Mackay.

Segundo o modelo Fickiano, a concentração de endossulfan na água atinge o valor equivalente ao modelo de Mackay, na foz, em aproximadamente 5,71 horas após a entrada de endossulfan no curso do rio. O valor estipulado pelos órgãos ambientais só foi atingido após 7,72h.

O resultado apresentado pelo modelo de Fick não representa a realidade do sistema de uma forma completa, pois o modelo considera um caso ideal onde o coeficiente de dispersão é constante assim como, a velocidade do rio.

De qualquer forma o modelo é útil para avaliar o impacto ocasionado pelo acidente.

Ambos os modelos apresentam eficiência em prever a distribuição do composto, possibilitando um trabalho preventivo e até mesmo uma rápida e eficiente mitigação.

As aplicabilidades dos modelos dependem dos objetivos do estudo.

6. SUGESTÃO PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Em função dos resultados e conclusões obtidas as seguintes sugestões foram feitas:

- Um melhor estudo do endossulfan, que mesmo sendo banido em alguns países, existe poucas informações reunidas e de fácil acesso.
- Considerar no modelo de Mackay nível I, a distribuição do endossulfan e do xileno nos compartimentos ambientais, separadamente e não como mistura.
- Utilizar outros modelos de Mackay que consideram sistema aberto e as degradações dos componentes nos compartimentos.
- Utilizar modelos bidimensionais e tridimensionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACADEMIA MILITAR DAS AGULHAS NEGRAS (AMAN). **Resende**. 2008. Disponível em: <http://www.aman.ensino.eb.br/index.php?option=com_content&task=view&id=136&Itemid=1>. Acesso em: 15 jan. 2011.

AGENCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Boletim de Monitoramento de Reservatório do Sistema Hidráulico do Rio Paraíba do Sul**: Brasil. v.2, n.2, fev. 2007.

ALLEN, David T. **Evaluating Environmental Fate: Approaches Based On Chemical Structure** Disponível em: <<http://www.epa.gov/oppt/greenengineering/pubs/ch5intro.pdf>>. Acesso em: 15 mai. 2012.

ALMEIDA, Jaime Antônio de. **Cor do solo**. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Groveterinárias – CAV, Abril de 2008. Disponível em fisica.cav.udesc.br/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=22&Itemid=4 . Acessado em 28 de setembro de 2011.

ARAÚJO, F. G. **Adaptação do índice de integridade biótica usando comunidade de peixes para o Rio Paraíba do Sul**. Revista Brasileira de Biologia. São Carlos: Instituto Internacional de Ecologia, vol. 58, n. 4, p. 547-558, nov. 1998.

ARAÚJO, F.G.. et al. Variações espaciais na assembléia de peixes no Rio Paraíba do Sul (Barra Mansa, Barra do Piraí), Rio de Janeiro, Brasil. **Revista Brasileira de Zoologia**. Curitiba: Sociedade Brasileira de Zoologia, vol. 18, n. 2, p 483-492, 2001.

BARBOSA JR, A.R. **Métodos Diretos de Determinação do Coeficiente de Dispersão Longitudinal em Cursos D'água Naturais – Parte 1 – Fundamentos Teóricos**. Ouro Preto – MG. Revista Escola de Minas; volume 58, número 1, páginas 27-32. Mar. 2005.

BARRA DO PIRAÍ (PMBP). Prefeitura Municipal de Barra do Piraí. **Informações Gerais sobre o Município**. Disponível em: <<http://www.pmbp.rj.gov.br/>>. Acesso em: 02 ago. 2011.

_____. Prefeitura Municipal de Barra do Piraí. **Vegetação e flora características da região**. Disponível em: <http://www.pmbp.rj.gov.br/005/00502001.asp?ttCD_CHAVE=30722>. Acesso em> 02 fev. 2011.

_____. Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Barra do Piraí. **Relatório do acidente ambiental da empresa SERVATIS**. 2008.

BARRETO, Ana Beatriz da Cunha. **Hidrogeologia do Estado do Rio de Janeiro / Ana Beatriz da Cunha Barreto et al.** – Brasília : CPRM, 2006. Disponível em <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?inford=612&sid=26>>. Acesso em 03 Jun. 2011.

BAYER. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) – Thiodan 50wp insecticide. CropScience.** Disponível em: <<http://www.bayercropscience.ca/English/LabelMSDS/288/File.ashx>>. Acessado em 24 out. 2011.

BIRD, R.B.; STEWART, W.E; LIGHTFOOT, E.N. **Fenômenos de Transporte.** 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

BRAGA. B. P. F. et al. **Pacto federativo e gestão de águas.** 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ea/v22n63/v22n63a03.pdf>>. Acesso em: 02. fev. 2011.

BRASIL. Constituição da República Federativa do Brasil de 1988. Art. 225.

_____. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). IBGE Cidades: **Barra do Piraí.** Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=330030#>>. Acesso em: 18 fev. 2011.

_____. Lei Estadual n.º 5.622 de 22 de dezembro de 2009.

_____. Ministério de Minas e Energia. **Programa Geologia do Brasil: Levantamentos Geológicos Básicos - Geologia da Folha Barra do Piraí SF-23-Z-A-III.** Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/rel_barra_pirai.pdf>. Acesso em 03 jun. 2011.

_____. Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005.

_____. Resolução CONAMA 396 de 03 de abril de 2008.

_____. Resolução CONAMA 420 de 28 de dezembro de 2009.

_____. Serviço Geológico do Brasil (CPRM). **Relatório síntese do trabalho de regionalização de vazões da sub-bacia n.º 58.** Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/rehi/regionalizacao/sint_reg58.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2011.

CENTER FOR CHEMICAL PROCES S SAFETY (CCPS). **Process Quantitative Risk Analysis.** American Institute of Chemical Engineers Chemical, 2º ed. 2000.

CETIN, Banu *et. al.* **Determination of Henry's law constants of organochlorine pesticides in deionized and saline water as a function of temperature.** Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Dokuz Eylul University, Atmospheric Environment. 5. abr. 2006.

COMITE DE INTEGRAÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL (CEIVAP). **Bacia do Rio Paraíba do Sul: dados geoambientais.** Disponível em: <http://www.ceivap.org.br/bacia_1_2.php>. Acesso em: 22 fev. 2011.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DE MUNICÍPIOS (CNM). **Produto Interno Bruto do Município de Barra do Piraí.** 2006. Disponível em: <http://www.cnm.org.br/pib/mu_pib_geral.asp?ildMun=100133008>. Acesso em: 02 ago. 2011.

COQUELET, C.; VALTZ, A.; RICHON, D. **Solubility of ethylbenzene and xylene in pure water and aqueous alkanolamine solutions.** Mines Paris, Paris – France. Sciencedirect .Fev. 2008.

CORRÊA, Célia Maria Dias. **Efeito de óleo de soja na persistência de endosulfan no ambiente.** Piracicaba: ESALQ/USP. 2005. Tese Doutorado – Ecologia de Agroecossistemas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

DEAK, André e FEHLAUER, Paulo. **Crônicas de um desastre ambiental parte 2.** Disponível em: <<http://www.youtube.com/watch?v=MfTQZ-BZaV8>>. Acesso em: 28 jan. 2011. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=612&sid=26>>. Acesso em 03 Jun. 2011.

ECO DEBATE. **Contaminação no Rio Paraíba do Sul, RJ: Servatis é multada em R\$33 milhões.** Disponível em: <<http://www.ecodebate.com.br/2008/11/27/conta-minacao-no-rio-paraiba-do-sul-rj-servatis-e-multada-em-r-33-milhoes/>>. Acesso em: 03 jul. 2009.

ECO VIAGENS. **Pico das Agulhas Negras (2.787m).** Disponível em: <<http://ecoviagem.uol.com.br/brasil/rio-de-janeiro/itatiaia/pico-das-agulhas-negras-2787m/>>. Acesso em: 05 jul. 2011.

FLORES, Araceli Verônica. et. al. **Organoclorados: um problema de saúde pública,** Ambiente & Sociedade vol.VII n.º 2 julho/dezembro de 2004.

FORMENTI, Lígia. **O Ministério Público tenta proibir ingresso de agrotóxico nocivo à saúde.** 2010 .Disponível em: <http://www.iesambi.org.br/noticias_arquivos/agrotoxicos.htm>. Acesso em 10 jan. 2011.

FILIZOLA, Heloísa et. al. **Avaliação do Potencial de Lixiviação de Pesticidas em Latossolo da Região de Guaíra, SP.** Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente. Curitiba, v. 11, p.127-136, jan./dez. 2001.

FUNDAÇÃO INSTITUTO DE PESCA DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (FIPERJ). **Relatório de Visita e Avaliação do Acidente Ambiental no Rio Paraíba do Sul:** trecho entre São Fidélis e São João da Barra. 2008. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/downloads/RelatorioAcidenteServatis.pdf>>. Acesso em: 01 jul. 2009.

GRANDE, Marcelo Del; REZENDE, Maria Oliveira. **Distribuição de compostos organoclorados nas águas e sedimentos da bacia do rio piracicaba/SP – Brasil.** Quim. Nova, Vol. 26, No. 5, 678-686, 2003. Disponível em <www.scielo.br/pdf/qn/v26n5/17203.pdf>. Acesso em: 23 Ago. 2011.

GREENPEACE BRASIL. **Poluentes Orgânicos Persistentes: Poluição Invisível e Global.** Disponível em: <<http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/poluentes.pdf>>. Acesso em 10 Jul. 2011.

IBGE. IBGE Cidades. 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. Acesso em: 10 jan. 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Relatório de Acidentes Ambientais 2008**. Diretoria de Proteção Ambiental – DIPRO, Coordenação Geral de Emergências Ambientais – CGEMA, Brasília. Maio de 2009.

KARICKHOFF. S. W. **Semi-Empirical Estimation of Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments and Soils**. Chemosphere 10, 833-846. 1981.

KASHEFIPOUR, Seyed M. FALCONER, Roger A. **Longitudinal dispersion coefficients in natural channels**. Water Reseach, Volume 36, 6 edição. Março/2002 pag.1596-1608.

KASKANTZIS NETO, G; LAGE NETO, H.S. **O uso da modelagem matemática no dimensionamento de planos de contingência**. In CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21, 2001, João Pessoa. Disponível em <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/brasil21/xi-022.pdf>>

LAVORENTI, A. **Comportamento de agrotóxicos no ambiente**. Material didático do departamento de Química. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - ESAL/USP, Piracicaba, São Paulo, 1997.

MACKAY, D. **Multimedia Environmental Models - The Fugacity approach**. 2ª ed. Canadá, 2001.

MARENGO, J. A. Alves, L. M. Tendências Hidrológicas da Bacia do Rio Paraíba do Sul. **Revista Brasileira de Meteorologia**. São Paulo: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), vol. 20, n. 2. p. 215-226, ago. 2005.

MARTINS, Camila Aparecida da Silva et. al. **Avaliação da densidade e da porosidade de um latossolo vermelho amarelo sob diferentes coberturas vegetais**. Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, XIII, 2009.

MEIO NEWS. **Pesca no Rio Paraíba do Sul é Liberada**. Diário do Vale. Barra do Piraí, 28 mai. 2009. Disponível em <<http://www.meionews.com.br/index.php/noticias/21-estado-do-rio/3104-rj-pesca-no-rio-paraiba-do-sul-e-liberada.html>>. Acesso em: 01 jul. 2009.

MILÊNIA AGROCIÊNCIAS S.A. Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) – **Endossulfan Milenia EC 350**. 2009. Disponível em: <http://www.milenia.com.br/comum/arquivos/documentos/Endossulfan_350_EC_Milenia_2903_Rev03.pdf>. Acessado em 13 dez. 2009.

MUGGLER, Cristine Carole, et al. **Conteúdos básicos de Geologia e Pedologia para as disciplinas de SOL 213, SOL 215 e SOL 220**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2005.

NORTOX S/A. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ). Endossulfan Nortox 350EC.** Arapongas: n. 22/2003. Rev. em 22/11/2005. Disponível em: <http://docs.google.com/viewer?a=v&q=cache:RRvYiQ0rXfkJ:www.nortox.com.br/imagens/produtos/endossulfan_fispq.pdf+endossulfan+nortox&hl=pt-BR&gl=br&pid=bl&srcid=ADGEEShC4j1fUwsm8KFSIfVYZyv2yYwTtp3PNggg_FjAFAULoqXnjQwrtXdrKcDJDYw9M0coYuwBnWzTV6sj5p59AcWKuyT0qz4pJqB1SCqNny nyssxRpDv_ZjFabv2MDFD1jMgOkI&sig=AHIEtbRI8Xhe4IkNIIDHc2V3rKlzw0HxBA>. Acesso em: 10 jan. 2011.

NUNES, Mônica Vannucci e TAJARA, Eloiza Helena. **Efeitos tardios dos praguicidas organoclorados no homem.** Revista Saúde Pública, vol. 32, n.4, São Paulo, 1998.

O DIA ONLINE. **O rio Paraíba do Sul será repovoado por filhotes de peixes da região.** Disponível em: <http://odia.terra.com.br/portal/cienciaesaude/html/2009/6/rio_paraiba_do_sul_sera_repovoado_por_filhotes_de_peixes_17819.html>. Acesso em: 01 jul. 2009.

O GLOBO. **Rio de Janeiro.** Nov. de 2008. Disponível em: <http://oglobo.globo.com/rio/mat/2008/11/26/inseticida_contaminou_rio_paraiba_do_sul_na_piracema-586567740.asp>. Acesso em: 29 jun. 2009.

PARENTE, C.E.T.; ROSA, M.M.T. **Plantas comercializadas como medicinais no município de Barra do Piraí, RJ.** Revista do Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. vol. 52, n. 80, p. 47-59, 2001.

PASTAKIA, Christopher M. R. **The Rapid Impact Assessment Matrix (RIAM), A New Tool of Environmental Impact Assessment.** 2010.

PIRAPETINGA. **Rio Pirapetinga.** Disponível em: <<http://www.pirapetinga.com.br/07/01/2009/rio-pirapetinga/>>. Acesso em: 13 dez. 2011.

PLESE, Luís Pedro de Melo. **Utilização do Conceito de Fugacidade na Previsão do Comportamento Ambiental do Carbosulfan e do Carbofuran na Cultura do Arroz Irrigado.** Faculdade de Engenharia agrícola. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2005.

PRAUSNITZ, John M. *et. al.* **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.** 3º Ed. Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences. University of Houston. 1999.

_____. **The Properties of Gases and Liquids.** 5th edition. McGraw Hill. New York. 2001

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO (PNUD). **Índice de Desenvolvimento Humano Municipal 1991 – 2000: todos os municípios do Brasil.** Disponível em: <<http://www.pnud.org.br/atlas/ranking/IDH-M%2091%2000%20Ranking%20decrecente%20%28pelos%20dados%20de%202000%29.htm>>. Acesso em: 02 ago. 2011.

QUINETE, Natalia Soares. **Extração de Poluentes Organoclorados Persistentes em Fragmentos Remanescentes da Mata Atlântica, RJ: Comparação de Métodos**. Dissertação (Mestrado em Química) – Pós Graduação em Química - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

REID, Robert. C et. al. **The Properties of Gases and Liquids**. 4ª Edição. McGraw-Hill. 1987.

REIS, Tatiana Regina Sandy. **Perigos da Agricultura Convencional**. Disponível em: <http://www.sunnet.com.br/home/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=1478>. Acesso em: 08 jul. 2009.

RESENDE - Vara Cível da Comarca de Resende – RJ, **Ação Civil Pública com pedido de liminar**. 19 de dezembro de 2008. Disponível em: <<http://download.rj.gov.br/documentos/10112/312688/DLFE-28592.pdf/ESTADOEMJUIZO02.pdf>>. Acesso em 10 Jan. 2011.

RIBEIRO, Celso Bandeira de Melo et. al. **Desenvolvimento e validação de equação para determinação do coeficiente de dispersão longitudinal em rios de médio porte**. 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v15n4/a12v15n4.pdf>>. Acesso em: 23 ago. 2011.

RIO DE JANEIRO. **Município de Resende**. Disponível em: <<http://www.portaldocidadao.rj.gov.br/municipal.asp?M=8>>. Acesso em: 28 jun. 2011.

RODRIGUES, Ana Karla. **Parque Nacional do Itatiaia: um exemplo de conservação natural**, dez. 2009. Disponível em <<http://360graus.terra.com.br/ecoturismo/default.asp?did=6207&action=reportagem>> . Acesso em 02/02/2011.

ROLIM, Glauco de Souza *et. al.* **Classificação climática de Köppen e de Thornthwaite e sua aplicabilidade na determinação de zonas agroclimáticas para o estado de São Paulo**. *Bragantia*, Campinas. 2007. v.66, n.4, p.711-720. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/brag/v66n4/22.pdf>>. Acesso em 28 Jun. 2011.

SANTIBAÑEZ, N. D. B. **Estimación Del Destino Ambiental De Los Pesticidas Empleados En Sistemas Agroforestales De La Cuenca Del Estero Peupeu En La Comuna De Lautaro, IX Región**. Faculdade de Ciências. Universidade Católica de Temuco. Temuco - Chile. Outubro/2004.

SANTOS, Hans Schmidt. FLEXOR, Jean Marie. **O Método Transiente Eletromagnético (Tem) Aplicado Ao Imageamento Geoelétrico Da Bacia De Resende (RJ, Brasil)**. *Revista Brasileira de Geofísica*. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geofísica (SBGf), vol. 26, n. 4, out/dez 2008.

SANTOS, Humberto Gonçalves Dos *et. al.* **Cultivo do Arroz de Terras Altas no Estado de Mato Grosso**. Sistema de Produção n.º 7. EMBRAPA, set 2006.

SCHWARZENBACH, Rene P. GSCHWEND, Philip M. IMBODEN, Dieter M. **Environmental Organic Chemistry**. 1328p. Wiley 2.ed. Jun, 2002.

SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE (SEA), INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (INEA). **Laudo técnico sobre os impactos na ictiofauna e no Abastecimento público provocado pelo Acidente ambiental ocorrido na indústria servatis S.A. (Versão 22-12-08)** – Disponível em <http://www.inea.rj.gov.br/downloads/Acidente_Servatis_Laudo_Impacto_Ictiofauna_22_12_08.pdf>. Acesso em 13 dez. 2009.

SILVA, Luiz Carlos da. **Geologia do Estado do Rio de Janeiro: texto explicativo do mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro** / organizado por Luiz Carlos da Silva e Hélio Canejo da Silva Cunha. – Brasília: CPRM. 2ª Edição revista em 2006.

SOFTWARE RIAM[®]. **The Rapid Impact Assessment Matrix**. Version Basic. DHI Water & Environment. Copy right 1997 - 2000. Acesso em 02/02/2011.

SPADOTTO, Cláudio A. **Comportamento e Destino Ambiental de Herbicidas**. 2002. Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br/herbicidas/download/comport.pdf>>. Acessado em: 23 ago. 2011.

SPOLIDORO, Maria Lucila Chicarino Varajão, **Composição e estrutura de um trecho de floresta no Médio Paraíba do Sul, RJ**. Seropédica: UFRRJ, 2001. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Curso de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2001.

STRAUCH, CARLOS EDUARDO. **Acidentes ambientais com produtos perigosos no rio Paraíba do Sul**. Instituto Brasília Ambiental. <Disponível em: <http://www.ibram.df.gov.br/sites/400/406/00002604.pdf>>. Acesso em 13 dez. 2009.

THIBODEAUX, L.J. **Environmental Chemodynamics, a Wiley-interscience Publication**, 2º Ed, 1996.

TRAPP, S. MATTHIES, M. **Chemodynamics and Environmental Modeling: an introduction**. Nova Iorque: Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998.

VOIGTLAENDER, Maureen *et. al.* **Variáveis físico-químicas da água em microbacia reflorestada com *Eucalyptus* no médio Vale do Paraíba**. Anais II Seminário de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Paraíba do Sul: Recuperação de Áreas Degradadas, Serviços Ambientais e Sustentabilidade, Taubaté, Brasil, IPABHi, p. 207-214. Dez. 2009.

ANEXO

SUBSTÂNCIA:	ENDOSSFULFAN EC			
Temperatura	15	°C	288,15	K RT = 8,31 x 288,15 = 2.394,53
Massa Molar	406,9	g/mol (w)		
Solubilidade em Água	172,7	g/m ³ ou mg/L	0,34423	mol/m ³ (C ^S)
Pressão de Vapor	877,57297	Pa (P ^S)	6,582	mm Hg 0,009 atm
Log K _{OW}	4,05		K _{OW}	11220,185
LÍQUIDO - COEFICIENTES DE PARTIÇÃO E Z VALORES				
H = P ^S / C ^S =	294,4454	Pa.m ³ /mol		
K _{AW} = ZA/Zw	0,122966			
ZA (líquido)	0,000418			
Z _W (líquido) = 1/H =	0,0034			
OUTRAS FASES				
Nome	Solo	Sedimento	Sedimento em suspensão	Peixes
Densid por kg/m ³ ps	1500,000	1500,000	1500,000	1000,000
OC ou lipid	0,020	0,040	0,040	0,050
K _{OC} ou K _{LW} ⁽¹⁾	4611,496	4611,496	4611,496	0,000
Kd ou FBC	92,2299	184,460	184,460	704,693
K _{XW}	138,657	277,090	276,690	704,693
Z _P = K _{PW} .Z _W	0,4709	0,9411	0,9397	2,3933

SUBSTÂNCIA:	ENDOSSFAN EC						
Montante M	60603,200	mol	8.672	kg			
Compartimento	Ar	Água	Solo	Sedimento	Sedim. em Susp.	Peixes	TOTAL
Volume V m ³	9362000	56172	12020	9362	9942	5	9449501,000
Z mol/m ³ Pa	0,000418	0,003	0,471	0,941	0,940	2,393	4,749
VZ mol/Pa	3909,750	190,772	5660,334	8810,171	9342,477	11,966	27925,470
	<u>Montante M mol =</u>		<u>60603,200</u>	2,1701765	FUGACIDADE f		
	ΣVZ		27925,470				
C = Z f mol/m ³	0,000906307	0,007370	1,02196	2,04226	2,03931	5,19386	
m = C V mol	8484,848	414,009	12283,923	19119,626	20274,825	25,969	60603,200
porcentagem	14,001	0,683	20,269	31,549	33,455	0,043	100,000
C _G g/m ³ (¹)	0,368776	2,999	415,834	830,995	829,795	2113,382	
Densidade p kg/m ³	1,190	1000,000	1500,000	1500,000	1500,000	1000,000	
C_U µg/g (²)	309,896	2,999	277,223	553,997	553,197	2113,382	3810,694
(1) C _G = C x Massa molar (g/mol)							
(2) C _U = C _G x 1000/Densidade (kg/m ³)							

SUBSTÂNCIA:	ENDOSSULFAN EC			
Temperatura	25	°C	298,15	K RT = 8,31 x 298,15 = 2.477,63
Massa Molar	406,9	g/mol (w)		
Solubilidade em Água	172,7	g/m ³ ou mg/L	0,42443	mol/m ³ (C ^S)
Pressão de Vapor	877,57297	Pa (P ^S)	6,582	mm Hg 0,009 atm
Log K _{OW}	4,05		K _{OW}	11220,185
LÍQUIDO - COEFICIENTES DE PARTIÇÃO E Z VALORES				
H = P ^S / C ^S =	533,9609	Pa.m ³ /mol		
K _{AW} = ZA/Zw	0,215513			
ZA (líquido)	0,000404			
Z _w (líquido) = 1/H =	0,0019			
OUTRAS FASES				
Nome	Solo	Sedimento	Sedimento em suspensão	Peixes
Densid por kg/m ³ ps	1500,000	1500,000	1500,000	1000,000
OC ou lipid	0,020	0,040	0,040	0,050
K _{OC} ou K _{LW} ⁽¹⁾	4611,496	4611,496	4611,496	0,000
Kd ou FBC	92,2299	184,460	184,460	704,693
K _{XW}	138,666	277,090	276,690	704,693
Z _P = K _{PW} .Z _w	0,2597	0,5189	0,5182	1,3197

SUBSTÂNCIA:	ENDOSSFAN EC						
Montante M	60603,200	mol	8.672	kg			
Compartimento	Ar	Água	Solo	Sedimento	Sedim. em Susp.	Peixes	TOTAL
Volume V m ³	9362000	56172	12020	9362	9942	5	9449501,000
Z mol/m ³ Pa	0,000404	0,002	0,260	0,519	0,518	1,320	2,619
VZ mol/Pa	3778,616	105,199	3121,522	4858,248	5151,781	6,599	17021,964
	<u>Montante M mol =</u>		<u>60603,200</u>	3,5602943	FUGACIDADE f		
	ΣVZ		17021,964				
C = Z f mol/m ³	0,001436978	0,006668	0,92459	1,84755	1,84489	4,69869	
m = C V mol	13452,986	374,538	11113,535	17296,791	18341,856	23,493	60603,200
porcentagem	22,198	0,618	18,338	28,541	30,265	0,039	100,000
C _G g/m ³ (¹)	0,584706	2,713	376,214	751,769	750,684	1911,895	
Densidade p kg/m ³	1,190	1000,000	1500,000	1500,000	1500,000	1000,000	
C_U µg/g (²)	491,350	2,713	250,810	501,180	500,456	1911,895	3658,404
(1) C _G = C x Massa molar (g/mol)							
(2) C _U = C _G x 1000/Densidade (kg/m ³)							

SUBSTÂNCIA:	ENDOSSULFAN EC			
Temperatura	35	°C	308,15	K RT = 8,31 x 308,15 = 2.560,73
Massa Molar	406,9	g/mol (w)		
Solubilidade em Água	140,066	g/m ³ ou mg/L	0,34423	mol/m ³ (C ^S)
Pressão de Vapor	705,78	Pa (P ^S)	5,293	mm Hg 0,007 atm
Log K _{OW}	4,05		K _{OW}	11220,185
LÍQUIDO - COEFICIENTES DE PARTIÇÃO E Z VALORES				
H = P ^S / C ^S =	887,7607	Pa.m ³ /mol		
K _{AW} = ZA/Zw	0,346683			
ZA (líquido)	0,000391			
Z _w (líquido) = 1/H =	0,0011			
OUTRAS FASES				
Nome	Solo	Sedimento	Sedimento em suspensão	Peixes
Densid por kg/m ³ ps	1500,000	1500,000	1500,000	1000,000
OC ou lipid	0,020	0,040	0,040	0,050
K _{OC} ou K _{LW} ⁽¹⁾	4611,496	4611,496	4611,496	0,000
Kd ou FBC	92,2299	184,460	184,460	704,693
K _{XW}	138,680	277,090	276,690	704,693
Z _P = K _{PW} .Z _w	0,1562	0,3121	0,3117	0,7938

SUBSTÂNCIA:	ENDOSSULFAN EC						
Montante M	60603,200	mol		8.672	kg		
Compartimento	Ar	Água	Solo	Sedimento	Sedim. em Susp.	Peixes	TOTAL
Volume V m ³	9362000	56172	12020	9362	9942	5	9449501,000
Z mol/m ³ Pa	0,000391	0,001	0,156	0,312	0,312	0,794	1,575
VZ mol/Pa	3655,994	63,274	1877,677	2922,087	3098,639	3,969	11621,640
	<u>Montante M mol =</u>		<u>60603,200</u>	5,2146859	FUGACIDADE f		
	ΣVZ		11621,640				
C = Z f mol/m ³	0,002036409	0,005874	0,81460	1,62762	1,62527	4,13935	
m = C V mol	19064,859	329,953	9791,497	15237,767	16158,427	20,697	60603,200
porcentagem	31,459	0,544	16,157	25,144	26,663	0,034	100,000
C _G g/m ³ (¹)	0,828615	2,390	331,461	662,278	661,322	1684,302	
Densidade p kg/m ³	1,190	1000,000	1500,000	1500,000	1500,000	1000,000	
C_U µg/g (²)	696,315	2,390	220,974	441,519	440,881	1684,302	3486,381
(1) C _G = C x Massa molar (g/mol)							
(2) C _U = C _G x 1000/Densidade (kg/m ³)							