



Thaís Cristina Campos de Abreu

**Avaliação do Transporte do Herbicida Paraquat
em Solos do Campo Experimental
de Bom Jardim, RJ**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Tácio Mauro Pereira de Campos
Co-orientador: Profa. Denise Maria Mano
Guilherme Kangussú Donagemma

Rio de Janeiro, fevereiro de 2008



Thaís Cristina Campos de Abreu

**Avaliação do transporte do Herbicida Paraquat
em Solos do Campo Experimental
de Bom Jardim, RJ**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Tácio Mauro Pereira de Campos
Orientador
PUC-Rio

Denise Maria Mano
Co-orientador
PUC-Rio

Guilherme Kangussú Donagemma
Co-Orientador
EMBRAPA-Solos

Maria Claudia Barbosa
COPPE - UFRJ

Tomaz Langenbach
UFRJ

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador(a) Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 29 de fevereiro de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Thaís Cristina Campos de Abreu

Graduou-se em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Paraná em 2005. Participou do Projeto PROCAD no estudo de interações solo-duto em 2004. Estagiou no Laboratório de Geotecnia da UFPR em 2004. Ingressou no curso de mestrado em Engenharia Civil - Geotecnia no início de 2005. Principais áreas de interesse e linhas de pesquisas: Geotecnia Ambiental, Geotecnia Experimental, Mecânica dos Solos e Engenharia Ambiental.

Ficha Catalográfica

Abreu, Thaís Cristina Campos de

Avaliação do transporte do herbicida paraquat em solos do campo experimental de Bom Jardim, RJ / Thaís Cristina Campos de Abreu ; orientador: Tácio Mauro Pereira de Campos; coorientadores: Denise Maria Mano, Guilherme Kangussú Donagemma - 2008.

120 f. ; il.(col.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia Civil - Teses. 2. Herbicida. 3. Paraquat 4. Transporte de contaminantes. 5. Sorção. 6. Ensaio de laboratório. I. Campos, Tácio Mauro Pereira de. II. Mano, Denise Maria. III. Donagemma, Guilherme Kangussú. IV. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Civil. V. Título

CDD : 624

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e PRONEX-Rio pelos financiamentos em que permitiram o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Senhor Izaltino, pois sem este não haveria o campo experimental de Bom Jardim.

À Embrapa pela parceria efetiva, e ao Guilherme Donagemma pelos cuidados e atenção numa etapa tão crítica.

Aos Prof. Tácio Mauro Pereira de Campos, pelo apoio durante o longo tempo de pesquisa; a Profa. Denise Maria Mano pelo interesse em ajudar o desenvolvimento científico; e ao Prof. Franklin Antunes que transmitiu seus conhecimentos com clareza e carinho.

À Família que apoiou e tanto incentivou e incentiva meu crescimento. Assim como meu querido companheiro que suportou a distância, mas sempre incentivando a continuar.

À nova família, Clarisse, Fernando, João, Maira, Marcelo e Pedro, que se desenvolveu e que participou tão próximo dos melhores e piores momentos ocorridos neste período.

Às amigas, Bê, Carol, Lya, Mônica, Pri e Vivi, que participaram tão junto do processo de desenvolvimento durante horas dentro e horas fora do laboratório.

Aos funcionários do laboratório, Senhor William, e aí Amauri, diga aí Josué, que auxiliaram e tornaram com que as horas fossem mais agradáveis.

Aos muitos amigos que compartilharam muitos momentos de vida e fizeram com que os problemas desaparecessem durante a minha temporada na PUC-Rio.

RESUMO

Abreu, Thaís Cristina Campos de; Campos, Tácio Mauro Pereira de. **Avaliação do Transporte do Herbicida Paraquat em Solos do Campo Experimental de Bom Jardim, RJ.** Rio de Janeiro, 2008. 120p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho apresenta resultados de um estudo, executado em laboratório, da mobilidade do herbicida Paraquat, realizado a partir de sua percolação através de amostras de solos retiradas do Campo Experimental de Bom Jardim, RJ. Foram determinadas as propriedades físicas, químicas e mineralógicas das amostras coletadas de maneira a formar um perfil do solo local. Para estes solos, através dos ensaios realizados, tais como o ensaio ADS (em coluna) e o de adsorção em batelada, foi possível determinar parâmetros de transporte do contaminante. Na análise para a quantificação do Paraquat foi adotado um método de coloração por determinação espectrofotométrica. No ensaio ADS foi possível, para apenas um dos solos, a determinação dos parâmetros de transporte em solo saturado, enquanto que no ensaio de adsorção em batelada foi determinada, para todos os solos, a isoterma de adsorção bem como os parâmetros referentes aos modelos de Freudlich e Langmuir. A partir dos resultados do ensaio ADS, verificou-se, a alta capacidade de retenção do Paraquat ao solo, chegando-se à conclusão de que, possíveis problemas de contaminação de águas pelo mesmo venham a estar associados a processos erosivos.

Palavras-chave

herbicida, Paraquat, transporte de contaminantes, sorção, ensaios de laboratório

ABSTRACT

Abreu, Thaís Cristina Campos de; Campos, Tácio Mauro Pereira de (Advisor). **Evaluation of Transport of Herbicide Paraquat in Soils of Experimental Field of Bom Jardim, RJ.** Rio de Janeiro, 2008. 120p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This paper presents results of a study, performed in the laboratory, on the mobility of the herbicide Paraquat, investigated from its percolation through soils samples withdrawn from the Experimental Field of Bom Jardim, RJ. It was determined the physical, chemical and mineralogical properties of samples collected in such manner to form a profile of ground local soil. For these soils, through testings, such as the ADS test (in a special column) and the batch-adsorption test, it was possible to determine parameters of the transport of the contaminant. In the analysis for the quantification of Paraquat was adopted a method of staining by spectrophotometric determination. In the ADS test it was possible, for only one of the soil samples, the determination of the parameters of transport with the batch-adsorption test it was determined, for all soils, the isotherm of adsorption as well as the parameters related to the models of Freundlich and Langmuir. From the results the ADS test it was found a high retention of Paraquat to the soil, leading to the conclusion that potential problems of contamination of superficial water at the site may be associated with erosive processes.

Keyword

herbicide, Paraquat, transport of contaminant, sorption, laboratory test

INDICE

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. PESTICIDAS	18
2.2. HERBICIDA PARAQUAT	21
2.3. TRANSPORTE DE CONTAMINANTES	25
2.3.1. <i>Processos Físicos</i>	26
2.3.2. <i>Processos Químicos e Biológicos</i>	31
2.3.2.1. <i>Sorção</i>	34
2.4. ENSAIOS DE LABORATÓRIO	36
2.4.1. <i>Ensaio de Batelada</i>	37
2.4.1.1. <i>Isoterma Linear</i>	41
2.4.1.2. <i>Isoterma de Freudlich</i>	42
2.4.1.3. <i>Isoterma de Langmuir</i>	42
2.4.2. <i>Ensaio de Coluna</i>	43
3 AREA DE ESTUDO	51
3.1. LOCALIZAÇÃO	51
3.2. COLETA DE SOLO	53
3.3. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	54
3.3.1. <i>Caracterização Geotécnica</i>	54
3.3.2. <i>Caracterização Físico-Química</i>	55
3.3.2.1. <i>Teor de Matéria Orgânica</i>	56
3.3.2.2. <i>Perda ao Fogo 600 e 1000 °C</i>	57
3.3.2.3. <i>Determinação do pH</i>	58
3.3.2.4. <i>Determinação de Elementos Totais</i>	59
3.3.2.5. <i>Capacidade de Troca Catiônica</i>	60
3.3.2.6. <i>Micronutrientes</i>	61
3.3.3. <i>Determinação Mineralógica</i>	62
3.3.4. <i>Determinação de Aspectos Microbiológicos</i>	67
3.3.4.1. <i>Determinação do Número de Bactérias e Fungos Viáveis e Cultiváveis</i>	67
3.3.4.2. <i>Degradação Microbiana Total (FDA)</i>	68

4 METODOLOGIA	70
4.1. METODOLOGIA DO ENSAIO DE BATELADA	70
4.1.1. <i>Preparo para Ensaio de Batelada</i>	70
4.1.2. <i>Determinação do Tempo de Equilíbrio</i>	71
4.1.3. <i>Isotermas de Adsorção por Ensaio de Adsorção em Batelada</i>	72
4.1.4. <i>Ensaio de Dessorção</i>	72
4.2. METODOLOGIA DO ENSAIO DE ADVECCÃO-DISPERSÃO-SORÇÃO	74
4.2.1. <i>Montagem das Colunas</i>	74
4.2.2. <i>Procedimento de Saturação das Colunas</i>	76
4.2.3. <i>Procedimento de Percolação do Contaminante nas Colunas</i>	79
4.2.4. <i>Coleta e Determinação Química do Efluente das Colunas</i>	79
4.3. QUANTIFICAÇÃO QUÍMICA DO PARAQUAT	80
4.3.1. <i>Determinação do Paraquat por Colorimetria</i>	81
4.4. ENSAIOS MICROBIOLÓGICOS	83
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.1. Ensaio de Batelada	85
5.1.1. <i>Tempo de Equilíbrio</i>	85
5.1.2. <i>Isoterma</i>	87
5.1.3. <i>Ensaio de Dessorção</i>	93
5.2. Ensaio ADS	95
5.3. Determinação Microbiológica	101
5.3.1. <i>Degradação Microbiológica Total</i>	101
5.3.2. <i>Número de Bactérias e Fungos Viáveis e Cultiváveis.</i>	102
6 CONCLUSÃO E SUGESTÕES	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
APENDICE A	115
APENDICE B	119

Lista de Abreviaturas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária;
CTC – capacidade de troca catiônica;
DBO – demanda bioquímica de oxigênio;
DQO – demanda química de oxigênio;
M.O – matéria orgânica;
PV – volume de poros;
EPA – U. S. Environmental Protection Agency;
BET – classificação de Brunauer – Emmett - Teller;
RBMA – Reserva da Biosfera da Mata Atlântica;
FAPERJ – Fundação Carlos Chagas Filho de Ampara à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro;
PUC-Rio – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro;
 w_L – limite de liquidez;
 w_p – limite de plasticidade;
IP – índice de plasticidade;
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;
NBR – Norma Brasileira;
EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;
DTPA – ácido dietileno triamino pentacético;
FDA – hidrólise de diacetato de fluoresceína;
UFC – unidade formadora de colônia;
TSA – tryptic soy agar;
erfc – função complementar de erro;

Lista de Símbolos

- v_x – velocidade do fluido percolante no meio poroso [L/T];
- k – condutividade hidráulica [L/T];
- i – gradiente hidráulico;
- n – porosidade efetiva ;
- C – concentração do soluto [M/L³];
- t – tempo [T];
- x – distância [L];
- F – fluxo de massa do soluto por unidade de área por unidade de tempo;
- D_d – coeficiente de difusão [L²/T];
- D^* - coeficiente de difusão aparente [L²/T];
- D_h – coeficiente de difusão hidrodinâmica [L²/T];
- w – coeficiente relacionado à tortuosidade;
- α – coeficiente de dispersividade [L];
- ρ – densidade de massa seca (M/L³);
- S – massa do constituinte químico [M];
- R – fator de retardamento;
- θ – umidade volumétrica;
- K_d – coeficiente de partição [L³/M];
- L – comprimento da amostra de solo [L];
- A – área de seção transversal da amostra de solo [L²];
- Δc – gradiente de concentração [M/L³]
- Δm – variação na massa de soluto [M];
- Δt – variação do tempo (s)[T];
- Q_t – quantidade total de substância por difusão na área de seção transversal;
- T_L – passo de tempo;
- V – volume [L³];
- V_v – volume de vazios da amostra [L³];
- q_e – massa do soluto sorvida por unidade de massa de solo [M/M];
- C_e – concentração do soluto na fase aquosa no equilíbrio [M/L³];
- K_f – constante de adsorção de Freundlich;

n_f – constante de intensidade;

K_L – constante de Langmuir [L^3/M];

Q_m – capacidade máxima de adsorção de íons no solo [M/M];

C_0 – concentração inicial na fase líquida [M/L^3];

C_{liq} – concentração na fase líquida no tempo [M/L^3];

C_s – concentração do soluto sorvida no solo [M/L^3];

P_{solo} – massa do solo seca ao ar [M];

Ω - comprimento de onda.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura do Paraquat.	21
Figura 2.2 – Processo de oxidação do Paraquat na planta.....	23
Figura 2.3 – Avanço da frente de contaminação por advecção.	27
Figura 2.4 – Avanço da frente de contaminação por advecção-dispersão.....	29
Figura 2.5 – Mecanismos de dispersão.....	29
Figura 2.6 – Os tipos clássicos de isoterma de adsorção.....	38
Figura 2.7 – Formas das isotermas.	39
Figura 2.8 – Classificação BET de isotermas de adsorção.....	39
Figura 2.9 – Classificação de isoterma de adsorção por Gilles.....	40
Figura 2.10 – Representação do método da diminuição da concentração da fonte.	44
Figura 2.11 – Representação do método do passo de tempo.....	45
Figura 2.12 – Representação do método da raiz do tempo.....	46
Figura 2.13 – Curva de transporte.	47
Figura 2.14 – Relação entre a dispersão hidrodinâmica e a velocidade média.	50
Figura 3.1 – Local de estudo.	51
Figura 3.2 – Amostragem de solo.....	53
Figura 4.1 – Esquema do ensaio ADS.....	75
Figura 4.2 – Indicação da quantidade do Paraquat pelo método de coloração.....	82
Figura 4.3 – Esquema para análise microbiológica.....	83
Figura 5.1 – Observação morfológica de algumas placas.	104

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1 – Caracterização Geotécnica das amostras de solo.	55
Gráfico 3.2 – Difração de raio X, método do pó, Área 1.	63
Gráfico 3.3 - Difração de raio X, método do pó, Área 2.	63
Gráfico 3.4 - Difração de raio X, método do pó # 40, Área 3.	64
Gráfico 3.5 - Difração de raio X, método do pó # 200, Área 3.	64
Gráfico 3.6 - Difração de raio X, método do gotejamento, Área 1.	65
Gráfico 3.7 - Difração de raio X, método do gotejamento, Área 2.	66
Gráfico 3.8 - Difração de raio X, método do gotejamento, Área 3.	66
Gráfico 4.1 – Condutividade hidráulica para câmara P1.	77
Gráfico 4.2 – Condutividade hidráulica para câmara P2.	78
Gráfico 4.3 – Condutividade hidráulica para câmara P3.	78
Gráfico 4.4 – Condutividade hidráulica para câmara P4.	79
Gráfico 4.5 – Curva de calibração com ditonito de sódio.	82
Gráfico 5.1 - Tempo de equilíbrio Área 1 (300 mg/L).	85
Gráfico 5.2 - Tempo de equilíbrio Área 2 (300mg/L).	86
Gráfico 5.3 - Tempo de equilíbrio Área 3 (300mg/L).	86
Gráfico 5.4 - Tempo de equilíbrio Área 2 (100mg/L).	87
Gráfico 5.5 - Isoterma de adsorção Área 1.	88
Gráfico 5.6 – Isoterma de adsorção Área 2.	88
Gráfico 5.7 – Isoterma de adsorção Área 3.	89
Gráfico 5.8 – Ajuste do modelo de Freudlich para Área 1.	89
Gráfico 5.9 – Ajuste do modelo de Freudlich para Área 2.	90
Gráfico 5.10 – Ajuste do modelo de Freudlich para Área 3.	90
Gráfico 5.11 – Ajuste do Modelo de Langmuir para Área 1.	91
Gráfico 5.12 – Ajuste do Modelo de Langmuir para Área 2.	91
Gráfico 5.13 – Ajuste do Modelo de Langmuir para Área 3.	92
Gráfico 5.14 - Condutividade hidráulica com o Paraquat para câmara P1.	96
Gráfico 5.15 – Condutividade hidráulica com o Paraquat para câmara P2.	96
Gráfico 5.16 – Condutividade hidráulica com o Paraquat para câmara P3.	97
Gráfico 5.17 – Condutividade hidráulica com o Paraquat para câmara P4.	97
Gráfico 5.18 – Curva de transporte do Paraquat.	98
Gráfico 5.19 – Curva de transporte do Paraquat pela condutividade elétrica.	99

Gráfico 5.20 – Dispersão hidrodinâmica versus velocidade de percolação.	100
Gráfico 5.21 – Análise de FDA.	102
Gráfico 5.22 – Contagem de Bactérias.	103
Gráfico 5.23 – Contagem de Fungos.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Valores de K_d e R para contaminantes orgânicos.....	32
Tabela 2.2 - Processos químicos e biológicos de interação solo-soluto.....	33
Tabela 3.1 – Caracterização geotécnica dos solos.....	54
Tabela 3.2 – Teor de matéria orgânica pelo método quantitativo.	56
Tabela 3.3 – Teor de carbono orgânico pelo método químico.	57
Tabela 3.4 – Determinação da perda ao fogo.	58
Tabela 3.5 – Determinação do pH.	59
Tabela 3.6 – Análise do ataque sulfúrico.	59
Tabela 3.7 – Análise do complexo sortivo.	60
Tabela 3.8 – Bases trocáveis.....	60
Tabela 3.9 – CTC para alguns materiais.....	61
Tabela 3.10 – Método de Extração com Mehlich1.....	61
Tabela 3.11 – Método de Extração com DTPA.	62
Tabela 4.1 – Características dos corpos de prova.....	75
Tabela 5.1 - Resultado de Sorção (1ª etapa).....	93
Tabela 5.2 – Resultado de Dessorção da 2ª etapa.....	93
Tabela 5.3 – Resultado de Dessorção da 3ª etapa.....	94
Tabela 5.4 – Resultado de Dessorção da 4ª etapa.....	94
Tabela 5.5 – Relações entre a quantidade adsorvida e a dessorvida.	95
Tabela 5.6 – Parâmetros obtidos para o contaminante Paraquat.	100