

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PESTICIDAS

O desenvolvimento da agricultura introduziu além do uso de máquinas mais especializadas, diversos produtos químicos sintéticos e, com isto, uma conseqüente diminuição da diversidade de culturas. Com a crescente utilização dos agrotóxicos a produtividade agrícola aumentou, aumentando também o número de plantios de monocultura, e com isto, a destruição da diversidade e uma diminuição na qualidade ambiental.

Desde a década de 1940 vêm sendo utilizados pesticidas na agricultura. Hoje já são conhecidos 3.500 tipos de ingredientes ativos. Segundo Schierow (1996), citado por Lippmann (2000), a agricultura é responsável por cerca de 75% do uso de pesticidas. O uso comercial, industrial e governamental utiliza 18%, e os outros 7% são destinados ao uso doméstico. A categoria dos pesticidas mais usados na agricultura compreende os herbicidas com 59% e os inseticidas com 21%.

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os pesticidas são definidos como quaisquer produtos de natureza biológica, física ou química de eliminação ou controle de pragas. Largamente utilizados por serem capazes de prevenir, destruir ou combater espécies indesejáveis que, de alguma maneira, possam interferir na produção, no processamento, armazenamento, transporte e estocagem de alimentos, produtos agrícolas em geral, madeira e produtos derivados de madeira (Souza et al. 2006).

Como os pesticidas são muito utilizados na agricultura por garantir maior produtividade passaram a ser conhecidos como agrotóxicos, não sendo necessariamente venenos, mas quase sempre são tóxicos.

Os agrotóxicos na sua forma comercial são compostos de uma ou mais substâncias ativas e de ingredientes inertes. Assim, esta mistura é chamada de pesticida formulado. Os inertes são substâncias utilizadas na formulação como os

solventes, emulsificadores, agentes anti-aglomerantes entre outros, sendo que esta parte inerte não necessariamente é menos tóxica do que a parte ativa. A parte não inerte, ou seja, a ativa está relacionada ao princípio ativo, que se convencionou chamar de pesticidas.

A maneira mais convencional de classificar os pesticidas é segundo sua finalidade, tal como:

- Acaricidas: destinados ao controle de ácaros;
- Fungicidas: controle de fungos tanto em sementes como nas culturas;
- Inseticidas: controle de insetos;
- Herbicidas: destinados a eliminar ou impedir o crescimento de ervas daninhas;
- Outros como raticidas, avicidas, piscidas.

Os pesticidas também podem ser classificados ainda quanto à sua natureza química (organofosforados, organoclorados, carbamatos, piretróides, organoestânicos, bupiridílio, etc) e propriedades físicas. Outra maneira ainda, refere-se à forma de agrupar os pesticidas. Esta pode ser pela atividade, pelo uso, modo de ação entre outras. Assim,

- pela atividade: os pesticidas podem ser de contato ou sistêmicos;
- pelo uso: podem ser pré-emergentes ou pós-emergentes;
- pelo mecanismo de ação: podem ser inibidores de acetolacto-sintase; inibidores de acetil-coenzima A-carboxilase; inibidores do fotossistema; auxina sintética; inibidores de enolpirovil-shikimato 3-fosfato-sintase. Observa-se que o mecanismo de ação refere-se à primeira enzima, à proteína ou etapa bioquímica afetada na planta.

Os pesticidas inorgânicos são à base de arsênio, tálio, bário, cádmio, selênio, chumbo, cobre, mercúrio, zinco, ferro, nitrogênio, fósforo e flúor. Os compostos minerais agem por contato matando a praga por asfixia, porém atualmente não são muito utilizados.

Os pesticidas orgânicos compreendem os de origem vegetal e os organo-sintéticos. Os de origem vegetal são de baixa toxicidade e curta permanência no meio ambiente. Como exemplos têm-se a nicotina, sabadina, piritrina e a rotenona. Os organo-sintéticos apresentam alta toxicidade e alta persistência no meio ambiente (CAMPOS, 2004), podendo ser divididos em: clorados, cloro-fosforados, fosforados e carbonatos.

A entrada dos pesticidas no meio ambiente pode ser na forma líquida ou sólida. Podendo atingir o solo não só pela incorporação direta na superfície, como também através do tratamento de sementes com fungicidas e inseticidas, no controle de fungos patogênicos, ou pela eliminação de ervas daninhas por herbicidas. Esses compostos podem, ainda, atingir o solo de forma indireta, pela pulverização das partes verde dos vegetais e pela queda de fruto ou folhas que receberam aplicação de agrotóxicos. Uma vez no solo, podem ser transportados pelas águas das chuvas como também pelas águas subterrâneas. O transporte pela água da chuva ocorre pelo carreamento da cobertura vegetal e parte do solo atingindo principalmente as águas superficiais (como rios e lagos) como também as águas subterrâneas. Já o transporte pela água subterrânea ocorre pela infiltração da água de chuva ao solo.

Com relação ao transporte de pesticidas em solos, o mesmo ocorre principalmente por fluxo de massa, juntamente com a água que escoar na superfície do solo (enxurrada) ou que percola o seu perfil (lixiviação). Essas duas formas de transporte em solos podem resultar na contaminação de recursos hídricos. Piasarolo (2006) apresenta estudos onde a contaminação de cursos d'água com resíduos de pesticida (ex. Atrazina, Aldicarbe, inseticidas organoclorado, etc) em áreas agrícolas foi devida, principalmente, ao transporte ocasionado pelo escoamento de água superficial (enxurrada).

Diversos são os fatores que influenciam o comportamento dos pesticidas no meio. O destino destes varia com os processos físico-químicos e biológicos que proporcionam a degradação e mobilidade do mesmo no meio ambiente. Esses processos servirão para definir o comportamento do produto químico no meio.

Segundo Guimarães (1987) os fatores interdependentes que determinam o destino dos pesticidas no meio são: a decomposição (tanto química, fotoquímica ou biológica); a volatilização; a lixiviação; o arrastamento lateral; a solubilidade e o coeficiente de partição; os processos de adsorção/dessorção; a retirada pelas plantas e microorganismos. O conjunto destes processos indica a persistência, a degradação, a mobilidade e a bioacumulação do composto químico.

2.2. HERBICIDA PARAQUAT

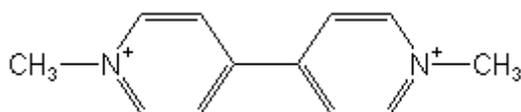
Os herbicidas são utilizados no controle de plantas daninhas. Estas podem levar a um grande prejuízo numa cultura, por competir com a luz solar, água e nutrientes, prejudicando colheitas e/ou qualidade dos grãos.

A utilização de herbicidas no Brasil aumentou, sobremaneira, com a introdução do sistema de plantio, iniciando-se em meados dos anos 60 com o uso dos bipyridílios de contato, Paraquat e Diquat. Em 1975 foi lançado o Glifosato, de ação sistêmica, com grande eficiência sobre gramíneas. Atualmente, os disponíveis no Brasil para o manejo das áreas agrícolas são: Glifosato, 2,4-D Amina, Paraquat, Diquat e Paraquat+Diuron (MELHORANÇA, 2006).

Os pesticidas do grupo bipyridílios são compostos diquartenários nitrogenados e estruturalmente são cátions bivalentes altamente solúveis em água, estáveis na presença de luz e calor e inativos em solo. O principal representante da classe dos bipyridílios é o Paraquat. Dentre outros representantes estão o Diquat, Difensoquat e Benzoquat, (GALLI et al. 2006).

O Paraquat (1,1'-dimetil-4,4'-bipyridilo-dicloreto) é também chamado de metil-viologen pela cor azul ou violeta que apresenta na sua forma reduzida (SOUZA & MACHADO, 2003). Os sais puros são brancos, inodoros e higroscópicos. Sua fórmula molecular é $C_{12}H_{14}N_2$ e seu peso molecular é 186,25. Na forma de cloreto apresenta fórmula molecular $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$ cujo peso é 257,25. A Figura 2.1 apresenta a estrutura molecular do Paraquat.

Figura 2.1 – Estrutura do Paraquat.



Deve-se lembrar que o Paraquat não existe em seu estado natural, e sua síntese deve-se a Widell e Russo, que publicaram seus trabalhos em 1882. As propriedades deste composto só foram descobertas em 1955, e sua utilização começou por volta do ano de 1962 (Schmitt et al. 2006).

É classificado toxicologicamente como um produto de classe II (altamente tóxico), e ambientalmente como produto de classe II (produto muito perigoso). É também, muito solúvel em água segundo Syngenta é de 620 g/L a 20 °C e segundo ANVISA (2005) de 700 g/L à mesma temperatura, sendo insolúvel em solventes orgânicos e levemente solúvel em álcool. É estável em solução ácida ou neutra, mas hidrolisa-se facilmente em solução de pH maior que 12. Corrosivo para os metais, não é volátil e o ponto de ebulição é de 300 °C. Já o ponto de fusão é de 175 a 180 °C. A pressão de vapor é desprezível, abaixo de $1 \cdot 10^{-9}$ mm Hg e a inalação não é possível. Ocorre fotodegradação em soluções aquosas em radiação UV e, segundo a ANVISA (2005), é fotoliticamente estável na água em pH 7, com uma insignificante diminuição na concentração após 37 dias.

O tempo de permanência para o Paraquat em solos, apresentado por Cheah (1998), foi de 1,4 a 7,2 anos; Kopytko et al. (2002), citado por Valencia (2007), apresentou um tempo de vida média do Gramoxone superior a 100 dias. Em estudos de laboratório o tempo de vida média encontrado para o a Paraquat foi de 16 meses, e em condições de campo foi de 13 anos (VALENCIA, 2007).

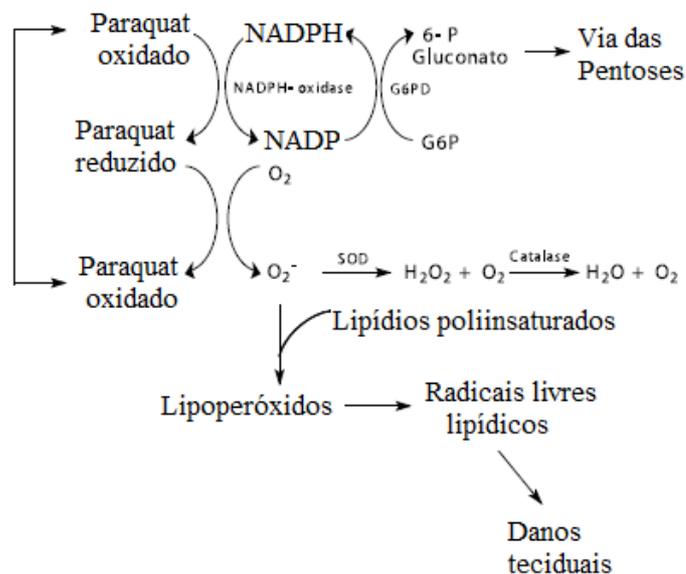
As propriedades que tornam o Paraquat único, segundo Brown et al. (2004), são: a atividade não-sistêmica de amplo espectro, ação rápida e a rapidez da desativação em contato com o solo.

O que torna o Paraquat um produto não sistêmico é o fato de atuar em diferentes vegetações, desidratando somente as folhas verdes com as quais entra em contato, não atuando nas raízes das plantas. Age apenas no local aplicado, desativando-se após uma hora.

A desidratação das folhas ocorre rapidamente principalmente na presença de luz e oxigênio. Segundo Conning et al. (1969) as moléculas de Paraquat desviam os elétrons dos centros de ferro-enxofre do fotossistema I do cloroplasto (conjunto de pigmentos da planta onde há absorção de luz para produção de moléculas orgânicas) e são reduzidas. O Paraquat reduzido reage com o oxigênio formando superóxido (O_2^-) que, por sua vez, gera radical peróxido de hidrogênio (H_2O_2) que ataca as membranas celulares da planta e leva à desidratação completa da planta em poucos dias. O Paraquat, na ausência de O_2 , sofre uma redução parcial da sua forma catiônica para um radical estável. Já na presença de O_2 , recupera a forma catiônica com conseqüente produção de ânion superóxido, e com o fornecimento contínuo de elétrons haverá um ciclo de oxidação e redução,

gerando uma contínua produção de íons superóxidos (O_2^-). A Figura 2.2 apresenta o processo de oxidação que ocorre na planta.

Figura 2.2 – Processo de oxidação do Paraquat na planta.



Modificado: Schmitt et al. (2006).

Casos letais ao homem devido à intoxicação aguda foram relatados em 1966 como sendo acidentais por Bullivante, citado por Serra et al. (2003). Há um número reduzido de casos de intoxicação por ingestão (tentativas de suicídio) e por via cutânea. Esta pode acontecer devido a aplicações de soluções de concentrações elevadas do produto e se, durante a manipulação do produto, o usuário estiver sem proteção sobre a pele e esta estiver com algum ferimento.

O índice de mortalidade é superior a 70%, e a principal preocupação é de não haver um antídoto eficaz para reverter o quadro clínico de intoxicação do paciente (SCHMITT et al., 2006). A toxicidade atinge vários órgãos, tais como: pulmão, fígado, cérebro, rim, coração, músculos e outros, sendo os pulmões os de maior relevância por serem mais sensíveis devido ao estress oxidativo, levando à falência respiratória e a morte.

Em mamíferos, o mecanismo bioquímico responsável pela toxicidade não é totalmente esclarecido, sendo proposto um dano tecidual. Este dever-se-ia ao aumento de formação de radicais livres e espécies reativas de oxigênio, tais como: radical superóxido (O_2^-), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radical hidroxila (OH^\cdot).

Deve-se lembrar que os radicais livres, por serem instáveis, causam danos às membranas, proteínas e DNA (SERRA, 2006) e falência dos sistemas antioxidantes como: superoxidismutase, catalase, vitaminas C e E (PINHEIRO, 2002).

Em humanos, não existe consenso sobre a dose letal. Segundo Pinheiro (2002), para uma ingestão superior a 40-45 mg/kg é 100% mortal. Segundo a autora, há alguns indícios de efeitos no organismo quanto à dosagem ingerida. Assim, para uma ingestão menor que 20 mg/kg há apenas manifestações digestivas. Para ingestão entre 20 a 40 mg/kg nas primeiras horas há vômitos, diarreia e dor no sistema digestivo; do 2º ao 5º dia há insuficiência renal e lesão hepatocelular; do 5º ao 10º dia dá-se início ao processo de insuficiência respiratória, fibrose pulmonar e morte. Para ingestão superior a 40 mg/kg, a intoxicação é aguda, provocando morte rápida.

Quando em contato com o solo, é rapidamente absorvido pelos minerais argilosos presentes no solo (Tsai, Lai & Hsei, 2003a). Ocorre a ligação entre o cátion Paraquat e as cargas negativas do solo, segundo Weber e Weed (1968) e Kuan (1973) citado por Smith, Lyon & Sahid (1976). Esta forte interação com certas argilas reduz drasticamente a atividade do pesticida (Rytwo et al., 2002) e, conseqüentemente sua mobilidade.

Quantidades de Paraquat que são liberadas da argila para a água, principalmente no caso de solos erodidos, são degradadas por microorganismos do solo transformando-o em dióxido de carbono, amônia e água (SYNGENTA). A degradação por microorganismos é lenta, variando de 5 a 10% por ano (ALVES, NINA & BORGAS, 2003).

Apesar de muitos estudos afirmarem a forte adsorção deste composto no solo, diversos outros estudos de sorção têm sido ainda desenvolvidos, muitos destes na Tailândia, com solos tropicais, onde há relatos de casos de detecção do Paraquat nas fontes hídricas (TSAI, LAI & HSIEN, 2003a). Estudos também mostram que sua entrada na água subterrânea, geralmente, ocorre por lixiviação (Tsai & Lai, 2005).

Gamar e Mustafá (1975) relatam que a variabilidade da forte capacidade de sorção do Paraquat foi basicamente devido ao CTC. Weber e Scott (1966) indicam que o mesmo produto fica ligado dentro da distância interplanar da

montmorilonita por forças de Coulomb e Van der Waals e para a caulinita somente por força iônica. (HSEU, JIEN, & CHENG 2003).

Uma maior quantidade de Paraquat pode ser adsorvida no solo pelo aumento do pH, pois devido a isto ocorre um aumento do número de sítios carregados negativamente que são gerados pela perda do íon H^+ da superfície (TSAI, LAI & HSIEN, 2003a). Entretanto, Narine & Guy (1981), citado por Rytwo et al. (2002) relatam que sua adsorção foi independente do pH em bentonita, para valores de pH entre 4,5 e 8,5.

No estudo de Hseu, Jien & Cheng (2003) com o tratamento de extração de Fe (ferro) por meio do método DCB (ditionito-citrate-bicarbonato) a fração fina de argila resultou em um aumento de sítios de elevada afinidade de Paraquat, não tendo o mesmo efeito na fração grossa. Isto pode ser explicado, pois a fração grossa por conter grande quantidade de quartzo não possui ferro associado à sua estrutura e, assim, não modifica sua sorção pela extração de Fe.

2.3. TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

Em resposta aos problemas de contaminação de águas subterrâneas, inúmeros trabalhos associados ao transporte de solutos em meios porosos são encontrados na literatura. Geralmente o transporte de contaminantes em solos é governado pelos processos de advecção, dispersão e perda ou ganho de massa de soluto como resultado de reações ou decaimento (podendo ser reações química ou bioquímica ou decaimento radioativo), segundo Freeze & Cherry (1979). Esses fatores que controlam a migração de contaminante no solo podem ser ainda classificados em processos físicos, químicos e biológicos.

Aos processos físicos estão relacionados os fenômenos de advecção e dispersão hidrodinâmica. Já os processos químico-biológicos são relacionados às reações entre o soluto e o solo.

2.3.1. Processos Físicos

A advecção é o movimento do contaminante junto com a água subterrânea fluindo na velocidade de percolação em meios porosos (BEDIENT, RIFAI & NEWELL, 1994), como consequência de um gradiente na carga hidráulica total (SHACKELFORD, 1993). Fetter (1992) também nomeia este processo de carregamento de sólidos dissolvidos na água como convecção. A quantidade de soluto que está sendo transportada é função de sua concentração na água e da quantidade de água que está fluindo.

Para transporte somente advectivo, assume-se que o contaminante não interage com o meio poroso, mantendo sua concentração inalterada e percolando no meio poroso com a mesma velocidade que a água. Supondo um meio homogêneo, a velocidade de percolação no meio poroso será dada pela velocidade de Darcy dividida pela porosidade efetiva, assim:

$$v_x = \frac{-k \times i}{n} \quad \text{Equação 2.1}$$

onde v_x é a velocidade do fluido percolante no meio poroso; k é a condutividade hidráulica; i é o gradiente hidráulico e n é a porosidade efetiva.

A velocidade de percolação é, portanto, igual à velocidade linear média do contaminante em meios porosos. Esta é menor que a velocidade microscópica das moléculas de água que se movem ao longo de uma trajetória individual de fluxo, devido à tortuosidade.

Equações diferenciais parciais são utilizadas para representar o transporte de soluto em meio poroso saturado. Assim, para fluxo unidimensional advectivo, tem-se:

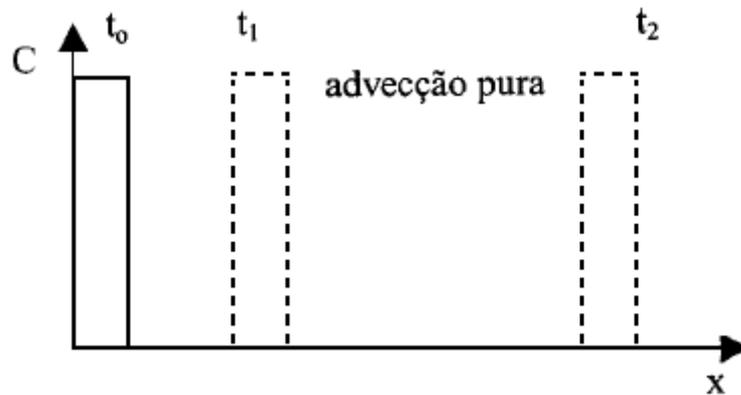
$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação 2.2}$$

onde C é a concentração do soluto, t é o tempo e x é a distância.

A solução da equação do transporte advectivo resulta na forma de uma frente de concentração, em que a água troca de lugar com o contaminante e esta

troca pode ser abrupta se o contaminante for não reativo. Na Figura 2.3, as linhas verticais representam o avanço da frente de soluto devido somente à advecção.

Figura 2.3 – Avanço da frente de contaminação por advecção.



Adaptado de Dumuelenaere (2004)

A dispersão ou dispersão hidrodinâmica é soma de dois mecanismos: a difusão molecular e a dispersão mecânica (FREEZE & CHERRY, 1979).

A difusão molecular é um processo de transporte de massa molecular em que o soluto se move da área de maior concentração para a área de menor concentração. Portanto, se não houvesse fluxo, assim mesmo existiria o transporte de massa por difusão, já que neste caso, não se faz necessário à existência de movimento do fluido.

Havendo fluxo, ou seja, processo de advecção, pode ocorrer concomitantemente o processo de difusão. O mesmo pode ser tanto no sentido do fluxo como também no sentido contrário ao fluxo, devido ao potencial osmótico que rege este processo de transporte. Portanto, a difusão ocorre independentemente de fluxo, mas no caso de haver fluxo, ela é influenciada pela turbulência que causará mistura mecânica.

O transporte de massa difusivo unidimensional pode ser expresso pela primeira lei de Fick, como:

$$F = -D_d \frac{dC}{dx}$$

Equação 2.3

onde F é o fluxo de massa do soluto por unidade de área por unidade de tempo; D_d é o coeficiente de difusão; C é a concentração do soluto e $\frac{dC}{dx}$ é o gradiente de concentração.

O processo unidimensional difusivo pode ser expresso pelas equações diferenciais parciais que representam o transporte de massa ou de soluto, em meio poroso saturado como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Equação 2.4}$$

onde $\frac{\partial C}{\partial t}$ é a variação da concentração no tempo.

Em meios porosos, segundo Bear (1972), a difusão é menor do que em soluções livres porque os íons seguem trajetórias maiores de difusão causadas pela presença de partículas na matriz sólida. Como consequência, o coeficiente de difusão aparente para espécies não adsorvidas em meios porosos é representado como:

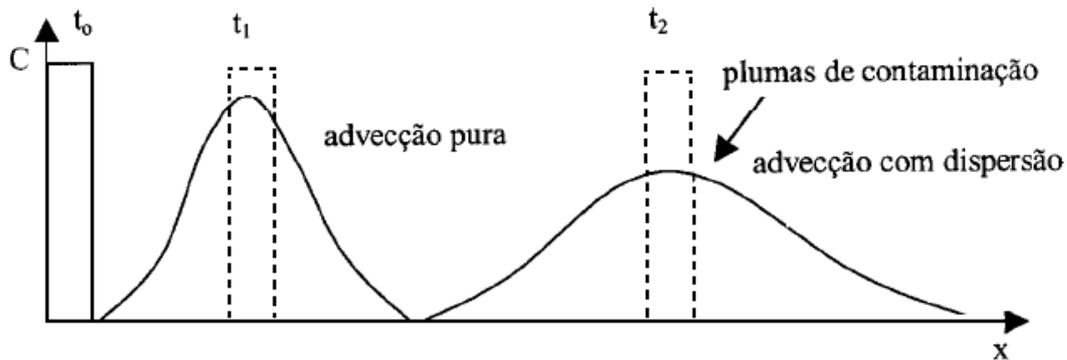
$$D^* = wD_d \quad \text{Equação 2.5}$$

onde D^* é o coeficiente de difusão aparente e w é o coeficiente relacionado à tortuosidade.

O coeficiente de tortuosidade varia de 0 a 1. Para solos de granulometria fina, este valor está entre 0,1 e 0,4; no caso de solos de granulometria mais grosseira, o valor está entre 0,5 e 0,7 (SHACKELFORD, 1993; FREEZE & CHERRY, 1979).

A dispersão mecânica é causada pela heterogeneidade do meio que cria variações na velocidade e na trajetória do fluxo (BEDIENT, RIFAI & NEWELL, 1994). Devido a estas variações ocorrerá um espalhamento do contaminante em relação à direção do fluxo. A frente de contaminação neste caso é alterada por este processo de dispersão, como mostra a Figura 2.4.

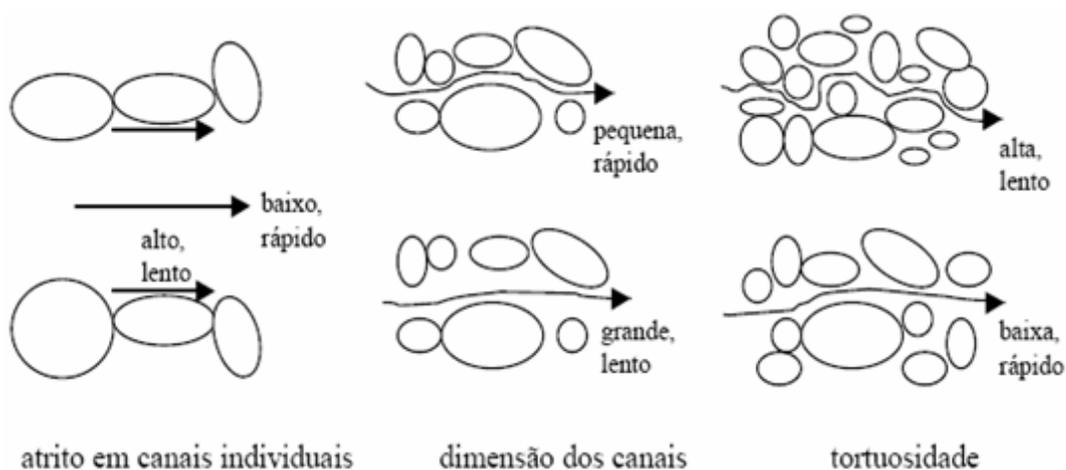
Figura 2.4 – Avanço da frente de contaminação por advecção-dispersão.



Adaptado Demuelenaere (2004).

A água subterrânea, em meios porosos, move-se a uma taxa que pode ser maior ou menor que a velocidade média linear. Na visão de Fetter (1992), numa escala macroscópica, os mecanismos básicos que causam este fenômeno são as taxas de fluxo diferentes, heterogeneidade do solo e outros. Já Freeze & Cherry (1979) apresentam uma visão microscópica que está relacionada com o atrito entre as partículas sólidas, com o tamanho dos poros e com o comprimento da trajetória, ou seja, com a tortuosidade, como ilustrado na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Mecanismos de dispersão.



Adaptado de Freeze & Cherry (1979).

A dispersão mecânica só ocorre devido ao fluxo, sendo função da velocidade linear média e do coeficiente de dispersão mecânica. Esta propriedade do meio é chamada de dispersividade dinâmica. A dispersão ou espalhamento na

direção do fluxo é conhecido como dispersão longitudinal. A dispersão perpendicular à direção do fluxo é chamada de dispersão transversal.

Portanto, a dispersão mecânica pode ser expressa como:

$$\begin{aligned} D_x &= \alpha_i v_i \\ D_y &= \alpha_j v_i \end{aligned} \quad \text{Equação 2.6}$$

onde D_x é o coeficiente de dispersão mecânica longitudinal ; α_i é o coeficiente de dispersividade dinâmica na direção i ; v_i é a velocidade linear média na direção i ; D_y é o coeficiente de dispersão mecânica transversal e α_j é o coeficiente de dispersividade dinâmica na direção j .

Assim, o parâmetro de dispersão hidrodinâmica pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} D_l &= \alpha_l v_i + D^* \\ D_T &= \alpha_T v_i + D^* \end{aligned} \quad \text{Equação 2.7}$$

onde D_l é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal à direção do fluxo; α_l é o coeficiente de dispersividade dinâmica longitudinal; D_T é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal à direção do fluxo; α_T é o coeficiente de dispersividade dinâmica transversal.

A equação de advecção-dispersão unidimensional para meio homogêneo saturado é representada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação 2.8}$$

onde D_h é o coeficiente de difusão hidrodinâmica.

Para transporte de contaminante em solos argilosos, o parâmetro de dispersão hidrodinâmica é controlado apenas pela difusão, já que o fluxo é muito lento, sendo negligenciada a parcela de dispersão mecânica. Em solos mais permeáveis, ocorrerá de forma contrária, já que predomina o processo de dispersão mecânica imposta pelo fluxo.

2.3.2. Processos Químicos e Biológicos

Devido às diversas reações que ocorrem entre o solo e o soluto, a concentração do soluto no meio pode sofrer alterações. Estas reações podem acontecer tanto na fase líquida como da fase líquida para a sólida ou mesmo para a fase gasosa.

Dentre os processos mais relevantes de remoção do soluto dissolvido na água subterrânea estão os que produzem acumulação do contaminante no solo pela transferência da fase líquida para a fase sólida. Segundo Sposito (1989), citado por Nascentes (2005); não é conhecida a forma com que o contaminante está associado à fase sólida. O processo de associação pode ser de adsorção à superfície do sólido, absorção na estrutura do sólido, precipitação na superfície do sólido ou, ainda, particionado na matéria orgânica.

Portanto, devido à complexidade dos processos químicos e biológicos, a representação matemática para o processo é simplificada. Freeze & Cherry (1979) apresenta a equação de advecção-dispersão-sorção unidimensional para meio homogêneo saturado com fluxo permanente, como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\rho}{n} \frac{\partial S}{\partial t} \quad \text{Equação 2.9}$$

onde n é a porosidade, ρ é a densidade de massa específica seca e S é a massa do constituinte químico adsorvido na partícula sólida do meio poroso por unidade de

massa de sólido, $\frac{\partial S}{\partial t}$ representa a taxa com que o constituinte químico é adsorvido

e $\frac{\rho}{n} \frac{\partial S}{\partial t}$ representa a variação na concentração no fluido causada pela adsorção ou dessorção.

A equação de advecção-dispersão-sorção pode ainda ser expressa como:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Equação 2.10}$$

onde R é o fator de retardamento, que é dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_d = 1 + \frac{\rho}{n} K_d \quad \text{Equação 2.11}$$

onde θ é a umidade volumétrica e K_d é o coeficiente de partição. Na expressão (2.11) o último termo é utilizado para um sistema de solo saturado, em que θ é igual a n .

Segundo Valocchi (1984), citado por Martinez et al. (2001), o fator de retardamento pode ser representado como a defasagem entre a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução contaminante. Para solutos não reativos, o soluto é transportado com uma velocidade igual à velocidade de percolação do solvente e, portanto, R é igual à unidade. Para solutos reativos, ou seja, valor de R superior à unidade, indicam quantas vezes a velocidade de percolação do soluto é menor que a do solvente.

Alguns valores do coeficiente de distribuição e do fator de retardamento para contaminantes orgânicos são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Valores de K_d e R para contaminantes orgânicos.

Contaminante	K_d (cm ³ /g)	R
Clorofórmio	-	1,2
Nitrobenzeno	0,12	1,4
1,2,4-Triclorobenzeno	-	7,0
Tricloroetileno	8,3	4,0
Tolueno	0,37	-

Fonte: Sharma & Lewis (1994)

Moncada, (2004) e Nascentes, (2005) apresentam os diversos processos químicos e biológicos e os fatores que contribuem para a reação de interação solo-soluto. Estes estão agrupados e resumidos na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Processos químicos e biológicos de interação solo-soluto.

Reações	Características		
	Solução	Solo	Ambiente
Adsorção	Concentração	Granulometria	Condições Climáticas
Troca Iônica	pH	Mineralogia	Hidrogeologia
Precipitação	Densidade	CTC	Pressão atmosférica
Oxi-Redução	DBO,DQO	Teor e tipo MO	Potencial Redox
Complexação	Polaridade	Distribuição de vazios	Microorganismos
Biodegradação	Solubilidade	Grau de saturação	Temperatura
Decaimento	Pressão de Vapor	Tipo de cátions	Condições Aeróbias/anaeróbias

Todos os processos apresentados acima estão ligados ao processo de retenção/retardamento do contaminante no meio. Os solutos podem ser sorvidos pela superfície dos grãos minerais, sorvidos pelo carbono orgânico, sofrer precipitação química, estar sujeito a biodegradação, sofrer reações de oxi-redução e para compostos radioativos, sofrer decaimento.

O processo de degradação refere-se à alteração na estrutura química do pesticida, decorrente de reações químicas mediadas ou não por organismos do solo. A biodegradação ocorre pela ação do metabolismo de microorganismos que excretam enzimas que em contato com moléculas de pesticidas, dentro ou fora das células microbianas, proporcionam uma série de reações como: oxidação, redução, hidrólise, etc (LAVORENTI, 1996, citado por Damin, 2005).

A transformação da molécula, pelo processo de degradação, pode ser completa (dando origem a CO₂, H₂O e sais minerais) ou incompleta (dando origem a metabólitos). Normalmente os metabólitos formados são menos tóxicos, embora ocasionalmente ocorra a formação de produtos mais tóxicos do que a molécula original (COX, 1997, citado por Damin, 2005).

Segundo Felsot & Dzantor (1990), citado por Damin, 2005, a degradação de pesticidas pode ser favorecida quando se adiciona moléculas orgânicas ao solo, já que estas fornecem nutrientes e energia aos microorganismos capazes de promover a degradação da molécula.

2.3.2.1. Sorção

A sorção é definida como o processo de transferência de massa entre o contaminante em solução (líquida ou gasosa), dissolvido na água ou ar, e o contaminante sorvido no meio poroso (sólido). Este processo é entendido como um processo de partição entre moléculas dissolvidas na fase líquida e o sólido na fase sólida. Cleary (1991), citado por Telles (2001), diz que o resultado do processo de partição é o fenômeno de retardamento, no qual a velocidade efetiva das espécies químicas se torna menor do que a da água subterrânea não contaminada.

O termo sorção é utilizado para descrever os processos de retenções de moléculas orgânicas, pelo fato de não poder-se definir qual dos fenômenos está ocorrendo, entre eles os de adsorção, absorção, precipitação ou partição hidrofóbica (BOUCHAR, ENFIELD & PIWONI, 1989).

O processo de sorção pode ainda estar ligado à associação de moléculas com outras propriedades similares, como exemplo, a solubilidade (Telles, 2001). Uma explicação pode ser obtida pelos conhecimentos de química onde semelhante atrai semelhante, ou seja, moléculas apolares são mais solúveis em solventes apolares, assim como as moléculas polares são mais solúveis em solventes polares.

A adsorção é o processo pelo qual o soluto adere à superfície sólida através de forças eletrostáticas entre o soluto e a superfície mineral da argila. O processo de dessorção é o processo inverso da adsorção, onde há a liberação do soluto adsorvido.

A adsorção, segundo LaGrega et al. (1994), citado por Moncada (2004), é o principal mecanismo de retenção em metais, sendo que é mais um mecanismo de retenção em substâncias orgânicas. Constitui o mecanismo de retenção mais importante para moléculas polares e íons.

Demuelenaere (2004) apresenta, segundo Drever (1997), as subdivisões dos mecanismos de adsorção como: adsorção física como sendo a atração devido às forças de Van de Waals, estas relativamente fracas; adsorção eletrostática que é devida à atração por cargas elétricas; e adsorção química que ocorre entre moléculas do soluto em um ou mais átomos na superfície do sólido.

No processo de absorção ocorre a difusão do soluto para o interior das partículas porosas. Assim, o soluto é sorvido para o interior das partículas. Na química-sorção, o soluto é incorporado ao solo por reações químicas, geralmente através de ligações covalentes. Isto pode ser importante pois, segundo Tsai, Lai & Hsien (2003), a sorção de Paraquat pode ocorrer de duas formas: pela transferência deste da solução aquosa para os sítios do sorvente; ou por reações químicas de complexação destes sítios.

A capacidade de um solo em reter um constituinte químico é ditada não somente pela composição do solo, mas também pelos vários tipos e distribuições de espécies químicas do solo. Esta retenção também pode ser influenciada pela quantidade do soluto no solo, ou ainda por diversos fatores tais como as características físicas e químicas do contaminante, composição da superfície do solo, entre outros.

Na tentativa de avaliar a capacidade de reter o contaminante no solo, uma maneira muito útil de avaliar o potencial do solo de adsorver o contaminante é obter as características de adsorção do solo com espécies conhecidas na presença de todas as espécies químicas existentes no lixiviado real. O processo de sorção de pesticidas pelo constituinte do solo controla a quantidade destas moléculas presentes na solução do solo e determina a persistência, lixiviação, mobilidade e biodisponibilidade dos pesticidas no meio.

Os mecanismos de interação desenvolvidos entre o constituinte do solo e o contaminante são fortemente influenciados pela química do constituinte sólido, o contaminante, pelos seus grupos funcionais e pelo pH do sistema. As propriedades químicas do grupo funcional influenciam a superfície ácida das partículas do solo. Isto é significativo quando a superfície ácida é importante na adsorção de moléculas orgânicas ionizáveis pela argila.

Muitas moléculas orgânicas são positivamente carregadas por protonação (adição de prótons ou hidrogênio) e são adsorvidas na argila dependendo da capacidade de troca catiônica do argilomineral, segundo Yamane & Green (1972), citado por Damin (2005).

Compostos com elevada sorção nos sólidos do solo são menos susceptíveis à lixiviação, mas podem ser transportados pela enxurrada, adsorvidos nas partículas de solo em suspensão na mesma (Piasarolo, 2006).

Dentre as propriedades do contaminante que têm impacto no comportamento de sorção estão a solubilidade em água; característica polar – iônica; e o coeficiente de partição octanol – água. A solubilidade é um dos fatores mais importante no transporte de compostos orgânicos. Quanto mais solúvel em água for um composto maior será sua concentração em solução aquosa e maior o risco de lixiviação.

2.4. ENSAIOS DE LABORATÓRIO

No estudo de características de adsorção do solo, existem dois tipos de ensaios geralmente usados no laboratório, o ensaio de equilíbrio em batelada (batch test) e o ensaio de coluna (lixiviado). As características de adsorção determinadas por um deles não devem ser confundidas com as do outro (YONG, MOHAMED & WARKENTIN, 1992).

No ensaio de batelada é obtida a isoterma de adsorção, e o modelo aplicado descreve um solo em suspensão em que todas as partículas estão expostas ao adsorvente e são capazes de interagir com o contaminante.

Já no ensaio de coluna a estrutura do solo é intacta e, portanto, nem todas as partículas do solo estão expostas e capazes de interagir com o contaminante. Por outro lado, é dinâmico, e com isto se aproxima mais da realidade do campo do que o ensaio de batelada é estático.

O processo de sorção do contaminante pode ser quantificado através da medida da quantidade de soluto que pode ser adsorvido pela partícula de solo, sedimento e/ou tipo de rocha. Alíquotas de soluto em várias concentrações são misturadas com o sólido, e a quantidade de soluto removido é determinada. O resultado é apresentado em um gráfico que mostra a concentração de soluto versus a quantidade sorvida no sólido (FETTER, 1992). Ou através de outra forma gráfica, a isoterma de adsorção, que apresenta a razão de massa de adsorção em função da concentração (YONG, MOHAMED & WARKENTIN, 1992).

2.4.1. Ensaio de Batelada

Este ensaio é freqüentemente usado para avaliar a capacidade do solo e dos componentes do solo em adsorver os constituintes químicos da solução.

É uma técnica simples, na qual uma solução aquosa contendo um soluto de composição e concentração conhecida é misturada a uma dada massa de adsorvente (solo) por um determinado período de tempo. Após incubação a solução sobrenadante é separada do adsorvente e analisada. A quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente é assumida pela diferença entre a concentração inicial e final no soluto. Embora esta aproximação seja relativamente simples, a adsorção pode ser afetada por diversos fatores.

Nos solutos inorgânicos, os parâmetros que podem afetar a adsorção são: o tempo de contato, a temperatura, o método de mistura, a razão solo-solução, a umidade do adsorvente, o pH, a composição e a concentração de outros constituintes dissolvidos na solução. Os solutos orgânicos são influenciados pelos parâmetros já citados nos solutos inorgânicos, como também pela quantidade de carbono orgânico, volatilidade, fotodegradação e biodegradação do adsorvente, entre outros.

Os parâmetros fundamentais neste ensaio são o tempo de equilíbrio e a razão de solo-solução. O tempo de equilíbrio é o tempo necessário para que cesse a reação de adsorção e de dessorção entre o solo e a solução, ou seja, o tempo em que a mistura entra em equilíbrio químico. Segundo EPA (1991) este parâmetro pode variar de 30 minutos a 2 semanas, sendo recomendado, portanto, um ensaio preliminar de cinética. Neste, o tempo de equilíbrio deve ser o tempo mínimo necessário para estabelecer uma taxa de variação da concentração do soluto em solução, igual ou menor a 5 %, num intervalo de 24 horas.

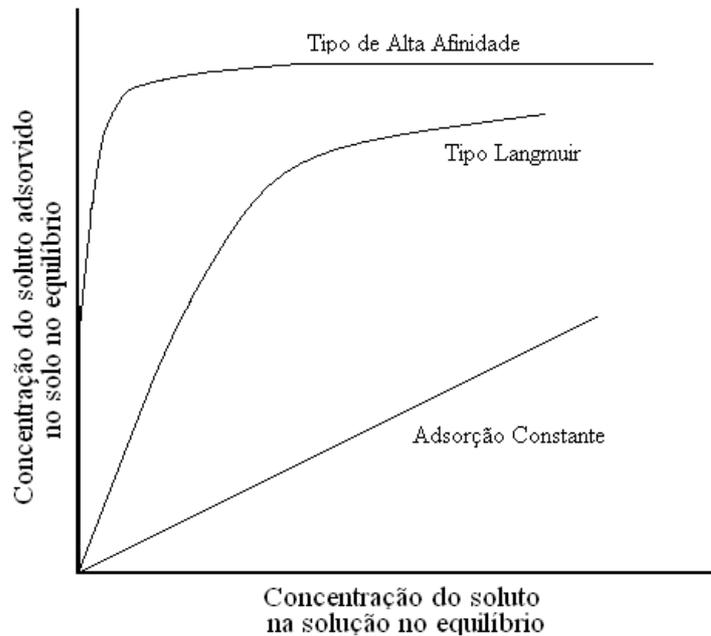
Embora a razão de solo-solução possa variar de 1:1 a 1:100.000, a EPA (1991) recomenda, para os ensaios em batelada, que sejam utilizadas razões de solo-solução entre 1:4 a 1:500. Foi observada uma grande variação desta razão utilizada em diversos trabalhos.

O desenvolvimento do ensaio de adsorção em batelada, conhecido como “batch-adsorption”, pode ocorrer de duas formas: o método de razão constante de solo-solução e o método de razão variável de solo-solução. No primeiro a

quantidade de sorvente (solo) é mantida constante para todas as soluções, e as concentrações das soluções variam. No segundo, a concentração do soluto é mantida constante, enquanto a quantidade do sorvente permanece variável, aumentando progressivamente.

Na obtenção da isoterma de adsorção, os ensaios são conduzidos com o aumento da concentração da solução, ou seja, do constituinte químico para ser adsorvido. A representação gráfica da isoterma de adsorção é dada pela razão entre a concentração do soluto em solução no equilíbrio e a concentração do soluto adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio. Os tipos clássicos de isotermas são mostrados na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Os tipos clássicos de isoterma de adsorção.



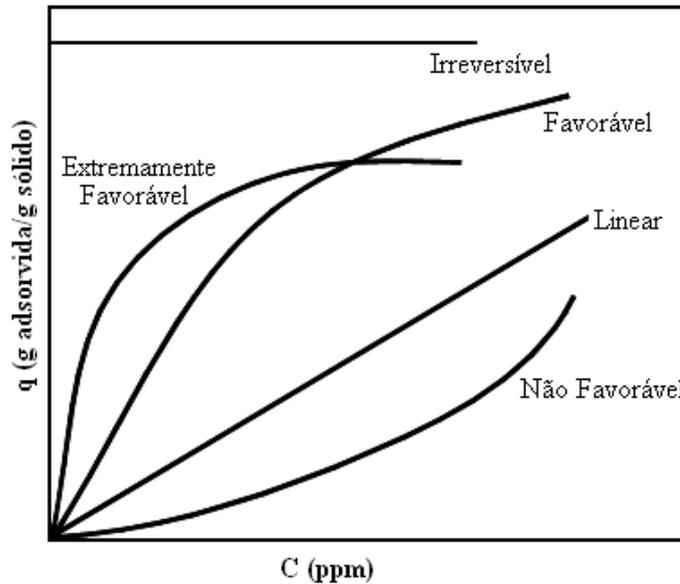
Fonte: Yong, Mohamed & Warkentin (1992).

Na Figura 2.6 a curva de adsorção constante é representada por uma relação linear da quantidade de soluto sorvida no solo em função da concentração da fase líquida no equilíbrio. A inclinação da reta fornece o coeficiente de partição (K_d). Enquanto esta relação se mantiver linear, a adsorção do adsorvente é ilimitada.

Sanhueza (200?) apresenta as isotermas como relações côncavas e convexas, sendo as convexas relações favoráveis à adsorção, isto é, em baixas

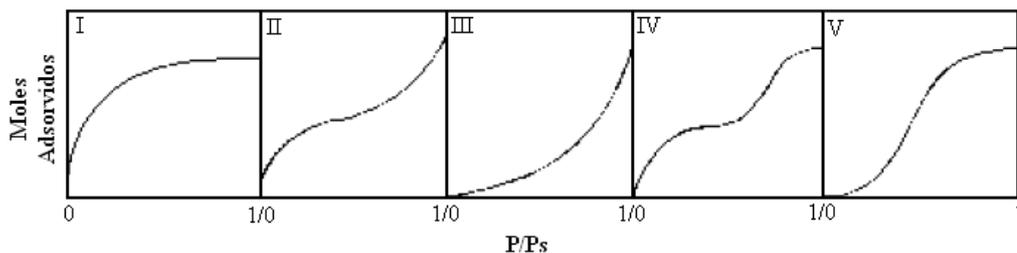
concentrações de soluto, a adsorção é maior. A Figura 2.7 mostra a forma das relações côncavas e convexas, favoráveis ou não favoráveis à adsorção.

Figura 2.7 – Formas das isotermas.



Mezzari (2002) apresenta a classificação BET (Brunauer-Emmer-Teller) proposta por Brunauer et al. (1936) que representa moles adsorvidos por pressão relativa (P/P_s), como apresentado na Figura 2.8.

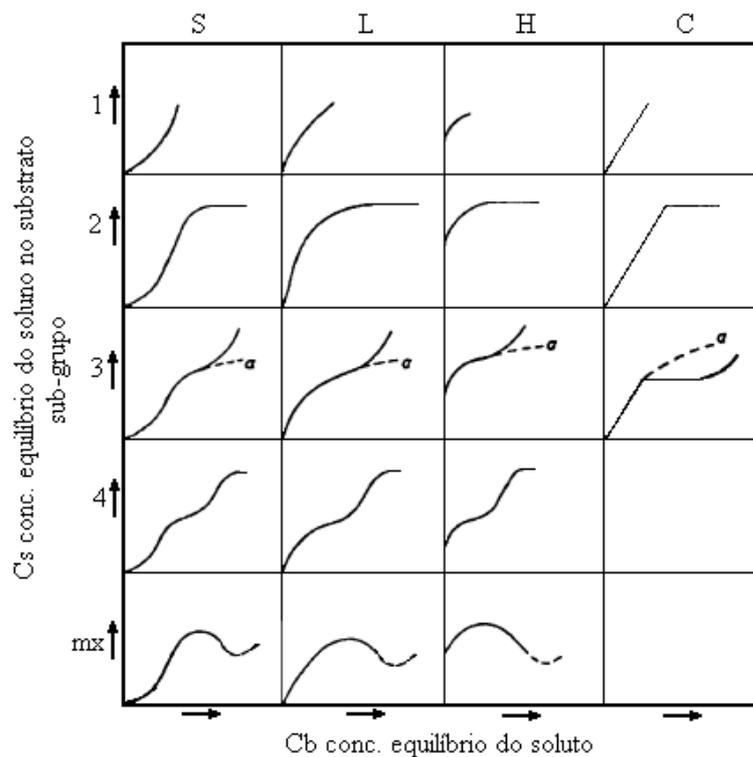
Figura 2.8 – Classificação BET de isotermas de adsorção.



Gilles et al. (1960) apresentaram isotermas de adsorção para solutos orgânicos em quatro classes principais, definidas de acordo com a natureza da inclinação da parte inicial da curva. As subdivisões dessas classes foram definidas a partir da parte superior da curva. A Figura 2.9 mostra as 4 classes de adsorção:

os tipos S (Spherical), L (Langmuir), H (Highaffinity) e C (Constant partition) segundo Gilles et al. (1960).

Figura 2.9 – Classificação de isoterma de adsorção por Gilles.



A isoterma de tipo S indica que a adsorção é maior quando a concentração do soluto na fase líquida aumenta. Segundo Silva (2006), esta isoterma representa o comportamento de moléculas orgânicas em argilas, em que a molécula é monofuncional, com moderada atração intermolecular, sendo grande parte hidrofóbica.

A isoterma de tipo L é a mais conhecida, e segundo Gilles et al. (1960) a curva L2 é a que ocorre com maior frequência. Neste tipo de curva, a adsorção aumenta com o aumento da concentração do soluto na fase líquida até atingir um platô, em que o soluto não responde pelo aumento da concentração, ou seja, não adsorve mais. Silva (2006) mostra que essa isoterma é representada por solutos muito polares ou substâncias iônicas monofuncionais, que apresentam forte interação intermolecular.

A isoterma de tipo H é um caso especial da isoterma de tipo L. Nesta, o adsorvente possui uma alta afinidade pelo soluto adsorvido.

A isoterma de tipo C é a isoterma linear, de adsorção constante, apresentada anteriormente.

Nota-se que não há isoterma de tipo C, onde a adsorção é linear, na classificação de BET (Figura 2.8). Contudo, a isoterma I, II, III e IV na classificação de BET, é semelhante respectivamente a dos tipos L2, H4, S1 e L4 de Gilles et al. (1960), mostrando que este último apresenta uma classificação mais completa das isotermas de adsorção.

Com o intuito de descrever o comportamento da isoterma de adsorção, diversas teorias e equações foram propostas por Freudlich (1906); Langmuir (1916); Henry; Temkin (1941); Brunauer, Emmett e Teller (BET de 1938); Radke e Prausnitz (1972); Dubinin-Raduchkevich (1935) (Sanhueza, 2007; Pino, 2005; Sheha & Metwally, 2007). Elbachá (1989) cita, ainda, Zsigmond (1911); Patrick e McGavack (1920); Hartman (1947); e Boer (1953). Grande parte das equações propostas são empíricas, e as expressões matemáticas são ajustadas aos dados experimentais.

Os modelos de isoterma não lineares mais usados são os de Freudlich e de Langmuir. Isto se deve ao fato de cada um deles poder ser linearizado.

A seguir estão descritos sucintamente um modelo de isoterma linear e dois modelos de isoterma não linear.

2.4.1.1. Isoterma Linear

O modelo linear é freqüentemente usado para descrever a partição do soluto pelo solo. A isoterma linear que representa este modelo é a isoterma do tipo C, representada por:

$$q_e = K_d C_e \quad \text{Equação 2.12}$$

onde q_e é a massa do soluto sorvida por unidade de massa de solo (mg/g); K_d é o coeficiente de partição (L/g) e C_e é a concentração do soluto na fase aquosa no equilíbrio (mg/L).

2.4.1.2. Isoterma de Freundlich

Este modelo considera a não uniformidade das superfícies reais, apresentando dificuldade em considerar grandes quantidades de íons presentes no solo (SODRÉ, COSTA & LENZI, 2000).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Equação 2.13}$$

onde K_f é a constante de adsorção de Freundlich; n_f é a constante de intensidade da adsorção de linearidade que está restrita entre 0 e 1. Representando-se os dados da equação 2.13 em escala logarítmica em ambos os eixos, a isoterma de Freundlich toma a forma de uma reta. Esta linearização é apresentada como:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 2.14}$$

onde $\log K_f$ é o coeficiente linear e $\frac{1}{n}$ é o coeficiente angular da equação da reta.

Estudos com o Paraquat são muito escassos, podendo ser encontrados para os valores de K_f uma variação entre 2 a 60 L/mg.

2.4.1.3. Isoterma de Langmuir

O modelo está baseado na hipótese de que a adsorção ocorre em sítios uniformes, de que a afinidade iônica é independente da quantidade de material adsorvido e que todas as moléculas são adsorvidas a um número fixo e definido de sítios (SODRÉ, COSTA & LENZI, 2000).

A isoterma é, então, limitada à quantidade de adsorção relativa à formação da monocamada, resposta esta esperada na quimissorção (BRANDÃO, 2006).

A forma da isoterma de Langmuir é apresentada como:

$$q_e = \frac{Q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{Equação 2.15}$$

onde K é a constante de Langmuir que representa a energia de adsorção (L/g) e Q_m é a capacidade máxima de adsorção de íons no solo (mg/g) (ZHANG et al. 2007). A equação 2.15 pode ser linearizada, como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad \text{Equação 2.16}$$

onde $\frac{1}{K Q_m}$ é o coeficiente linear e $\frac{1}{Q_m}$ é o coeficiente angular da reta.

Para baixas concentrações iniciais, a equação pode ser reduzida à forma linear, dada pela equação 2.13.

As constantes de Langmuir podem ser encontradas na literatura de forma ainda mais reduzida do que o coeficiente de Freundlich. Podendo os valores de K_L variar entre 0 a 250, e o Q_m variar entre 3 a 60.

2.4.2. Ensaio de Coluna

Este ensaio simula a passagem do contaminante através do solo e determina as características de adsorção devido à passagem no meio poroso (YONG, MOHAMED & WARKENTIN, 1992). Esta técnica consiste no uso de uma coluna de solo, também chamada de célula de lixiviação. Um reservatório é colocado para captar o efluente, e a concentração deste é medida no tempo.

O ensaio desenvolvido para a determinação do coeficiente de difusão aparente é dividido em duas categorias: regime permanente e regime transiente.

Na subdivisão do método do regime transiente tem-se: a diminuição da concentração da fonte, o passo de tempo e a raiz do tempo. Estes métodos consistem de dois reservatórios onde o solo encontra-se entre eles. Um é o reservatório fonte, no qual a solução do contaminante é inserida. O outro é o reservatório coletor, no qual o efluente é coletado para análise química.

No método da diminuição da concentração da fonte, a condição inicial é que a concentração da solução no reservatório fonte seja maior do que a do

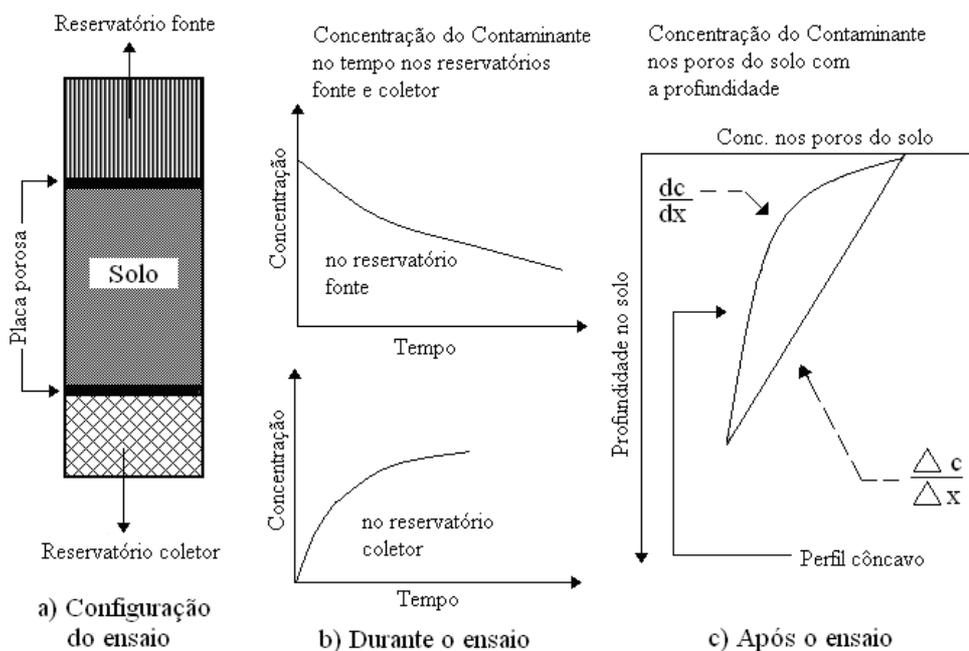
reservatório coletor, de forma a variar o gradiente de concentração através da amostra de solo. A Figura 2.10 mostra a representação deste sistema e as condições estabelecidas durante o ensaio.

Para a determinação de D^* , a 1ª Lei de Fick pode ser utilizada uma vez que a condição de regime permanente foi atingida, como apresentado por Yong, Mohamed & Warkentin (1992):

$$D^* = -\frac{\Delta x}{\Delta c} F = -\frac{L}{A \Delta c} \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad \text{Equação 2.17}$$

onde L é o comprimento da amostra de solo; A é a área de seção transversal da amostra de solo; Δc é o gradiente de concentração; Δm é a variação na massa de soluto em um aumento de tempo; e Δt é a variação do tempo. A variação da massa com o tempo ($\frac{\Delta m}{\Delta t}$) é medida durante o ensaio.

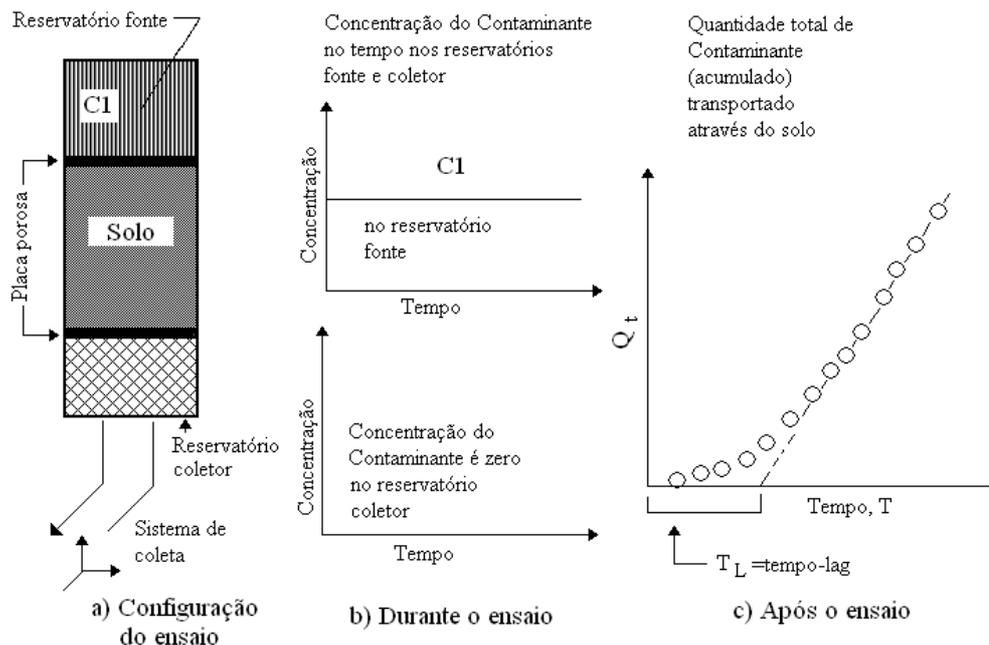
Figura 2.10 – Representação do método da diminuição da concentração da fonte.



Fonte: YONG, MOHAMED & WARKENTIN (1992).

No método do passo de tempo, as condições necessárias são de que a concentração da solução no reservatório fonte seja maior do que a do reservatório coletor, e a concentração na fonte deve ser mantida enquanto que a da saída deve ser sempre removida. A Figura 2.11 mostra a representação deste sistema e as condições estabelecidas durante o ensaio.

Figura 2.11 – Representação do método do passo de tempo.



Fonte: YONG, MOHAMED & WARKENTIN (1992).

Segundo Jost, (1960) e Crank, (1975), citados por Shackelford (1991), a quantidade total de substância por difusão na área de seção transversal (Q_t), que passa através do solo, aproxima-se ao valor do regime permanente com o tempo (t) tendendo ao infinito, como:

$$Q_t = \frac{D^* c_1}{L} \left(t - \frac{RL^2}{6D^*} \right) \quad \text{Equação 2.18}$$

onde c_1 é a concentração no reservatório fonte, sendo mantida constante com o tempo, R é o fator de retardamento.

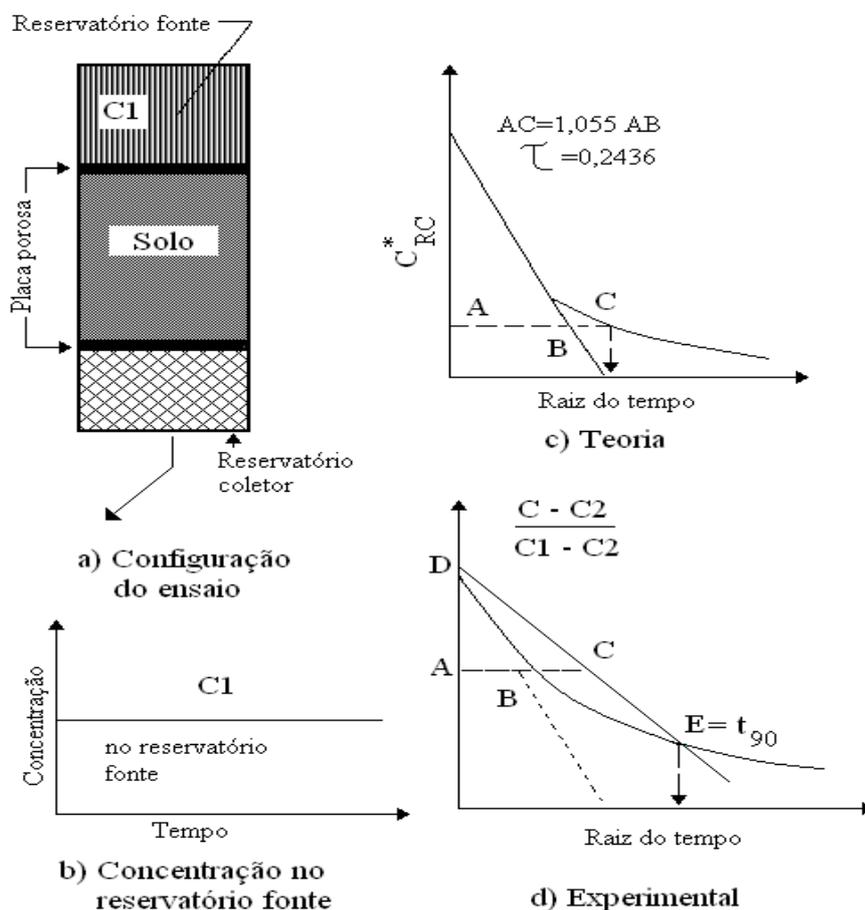
A Figura 2.11 mostra o ajuste da reta no gráfico Q_t versus t , onde esta reta intercepta o eixo t tem-se:

$$T_L = \frac{RL^2}{6D^*} \quad \text{Equação 2.19}$$

Assim, o valor de D^* pode ser calculado com o auxílio deste valor de T_L .

O método da raiz do tempo foi desenvolvido por Mohamed & Yong (1992), e utiliza a solução analítica da equação de advecção-difusão (2.8) dada pela Série de Fourier.

Figura 2.12 – Representação do método da raiz do tempo.



Fonte: YONG, MOHAMED & WARKENTIN (1992).

Os dados do ensaio são plotados em termos de concentração relativa do efluente coletado versus a raiz quadrada do tempo. Algumas considerações quanto ao tempo de equilíbrio são feitas de maneira a tomar uma reta pelos pontos DE como mostrado na Figura 2.12 (d).

Segundo Yong, Mohamed & Warkentin (1992), o valor de D^* é dado por:

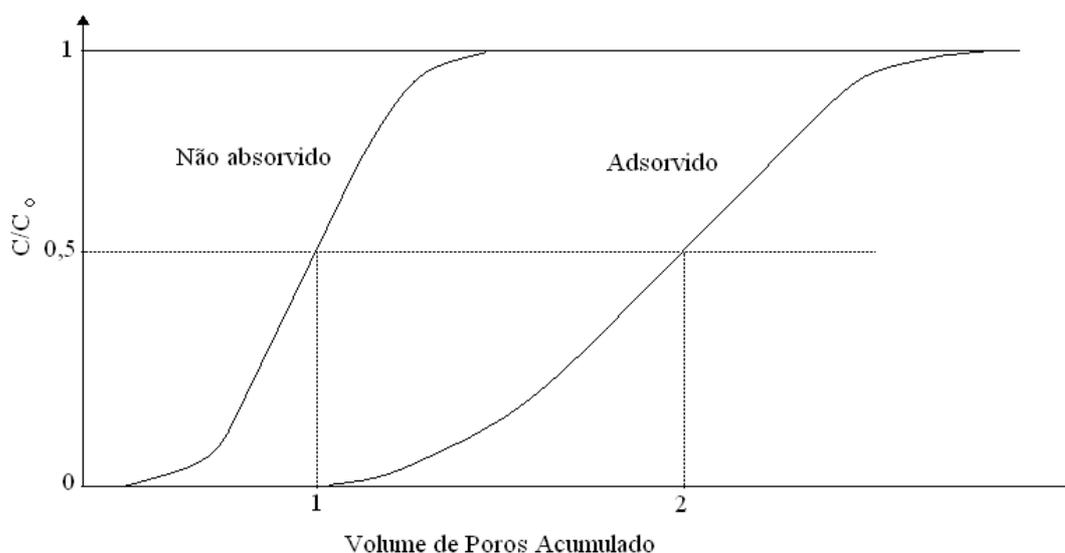
$$D^* = \frac{0,2436L^2}{t_{90}}$$

Equação 2.20

O método do regime transiente engloba o método da coluna, método da meia-célula e método do reservatório. Segundo Shackelford (1991) estes métodos são utilizados quando o fluxo advectivo é permitido ou quando há ausência do fluxo advectivo e, portanto a segunda lei de Fick é aceita.

O método que será descrito para o regime permanente é o método da coluna, que é o mais utilizado. Primeiramente é estabelecido o fluxo de regime permanente. Em seguida o fluido no reservatório fonte, geralmente água, é substituído pelo soluto de concentração conhecida e constante. A concentração do efluente no reservatório coletor é medida no tempo. O resultado é plotado em forma de uma curva, conhecida como curva “breakthrough” (curva de transporte ou ainda curva de chegada). O gráfico da curva de transporte é normalmente apresentado pela concentração relativa (C/C_0) versus tempo, ou ainda, concentração relativa versus volume de poros (PV), como visto na Figura 2.13, onde C_0 é a concentração do soluto inicial.

Figura 2.13 – Curva de transporte.



O volume de poros (PV) é o volume de soluto percolado pelo solo saturado, sendo este acumulativo durante o ensaio e dividido pelo volume de

vazios do solo. Segundo Yong, Mohamed & Warkentin (1992) a maneira de expressar o resultado da curva de transporte mais conveniente é em relação ao PV.

O efeito do espalhamento, ou a forma S, observado na curva de transporte, é resultado da dispersão do soluto durante o transporte do contaminante através do solo (SHACKELFORD, 1991). Assim, pode-se notar que o resultado gráfico fornece uma resposta indicativa do processo de retardamento de um contaminante num solo.

Os parâmetros fundamentais deste ensaio são: a permeabilidade, o fator de retardamento, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, a difusão aparente e o coeficiente de dispersividade. Estes parâmetros podem ser obtidos da solução analítica da curva de transporte.

A solução analítica da equação 2.8 foi proposta por Ogata (1970) e é apresentada como:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{RL - v_x t}{2\sqrt{D_h t R}} \right) + \exp \left(\frac{v_x L}{D_h} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{RL + v_x t}{2\sqrt{D_h t R}} \right) \right] \quad \text{Equação 2.21}$$

onde L é o comprimento da coluna de solo; e erfc é a função complementar de erro.

As condições iniciais e de contorno que geram a solução apresentada na equação 2.21 são: (Ogata e Banks, 1961; Ogata, 1970 e Freeze & Cherry, 1979)

$$\begin{aligned} C(x,0) &= 0 & x &\geq 0 \\ C(0,t) &= C_0 & t &\geq 0 \\ C(\infty,t) &= 0 & t &\geq 0 \end{aligned} \quad \text{Equação 2.22}$$

O valor do fator de retardamento pode ser retirado da curva de transporte, assumindo como sendo o valor de PV, ou V/V_v , correspondente à concentração relativa (C/C_0) igual a 0,5. Esta suposição foi definida a partir da solução analítica apresentada na equação 2.21, na qual se negligencia o segundo termo do lado direito da equação e substituindo alguns termos da mesma, tem-se, segundo explicação matemática mostrada por Azevedo, Azevedo & Carvalho (2002):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[(R-T) \left(\frac{P}{4RT} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{Equação 2.23}$$

onde T é igual a $\frac{v_x t}{L}$ e P é igual a $\frac{v_x L}{D_h}$. Tomando $T=R$ na equação 2.23, o argumento da função de erro complementar torna-se nulo e a função é, então, igualada à unidade. Assim, tem-se a concentração relativa igual a 0,5.

Na determinação do coeficiente de dispersão hidrodinâmica, para o ponto de concentração relativa de 0,5 é traçada uma tangente a este ponto. Com isto, é possível estabelecer o valor de b , como dado por Azevedo, Azevedo & Carvalho (2002):

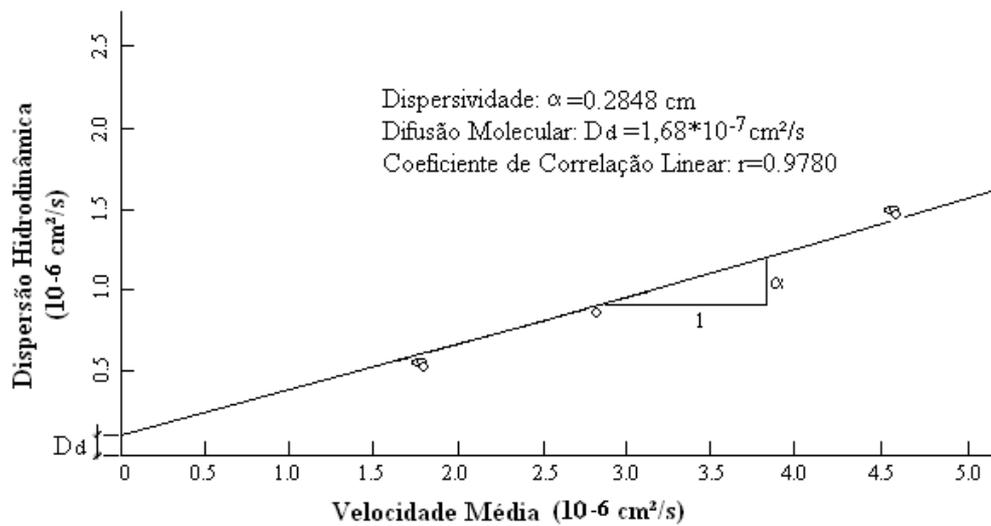
$$\left(\frac{d(C/C_0)}{dT} \right)_{T=R} = b = \sqrt{\frac{v_x L}{4\pi R D_h}} \quad \text{Equação 2.24}$$

A equação acima mostra que a representação matemática do lado esquerdo da equação nada mais é do que uma derivada, obtida a partir da equação 2.23. Observa-se, portanto, que o valor de b é a tangente tomada na curva de transporte na concentração relativa de 0,5. Com o valor b é possível, a partir da igualdade mostrada na equação 2.24, obter o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, dado por:

$$D_h = \frac{v_x L}{4\pi R^2 b^2} \quad \text{Equação 2.25}$$

Na obtenção dos parâmetros de difusão molecular e coeficiente de dispersividade utiliza-se a metodologia proposta por Nobre (1987) citada por Fontoura et al. (1987), na qual se faz necessária a execução de vários ensaios com gradientes hidráulicos diferentes. Os resultados podem ser apresentados em um gráfico, como o apresentado na Figura 2.14.

Figura 2.14 – Relação entre a dispersão hidrodinâmica e a velocidade média.



Do gráfico acima se obtém uma reta. Assim, juntamente com a equação 2.7 é possível prever os parâmetros que estão relacionados a esta equação, sendo, portanto, os valores de α e D^* , dados pelo gráfico com sendo, respectivamente, o coeficiente angular e linear da reta.