

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ensaio de Batelada

5.1.1. Tempo de Equilíbrio

Assumindo que a taxa de variação da concentração da solução deva ser igual ou inferior a 5 % num intervalo de 24 horas, esta taxa só foi constatada após um período de 96 horas de incubação. O tempo de equilíbrio de sorção do Paraquat foi estimado em 116 horas, de acordo com os gráficos abaixo. Esse resultado difere bastante dos que são geralmente utilizados, de 24 horas de incubação, na maioria dos ensaios em batelada descritos. Este período é inconsistente com a proposta de taxa de variação da concentração que é uma relação num intervalo de 24 horas. Caso esta verificação não seja efetuada, o tempo encontrado não corresponderá ao tempo de equilíbrio e, portanto, a isoterma não será representativa do processo de sorção.

Gráfico 5.1 - Tempo de equilíbrio Área 1 (300 mg/L).

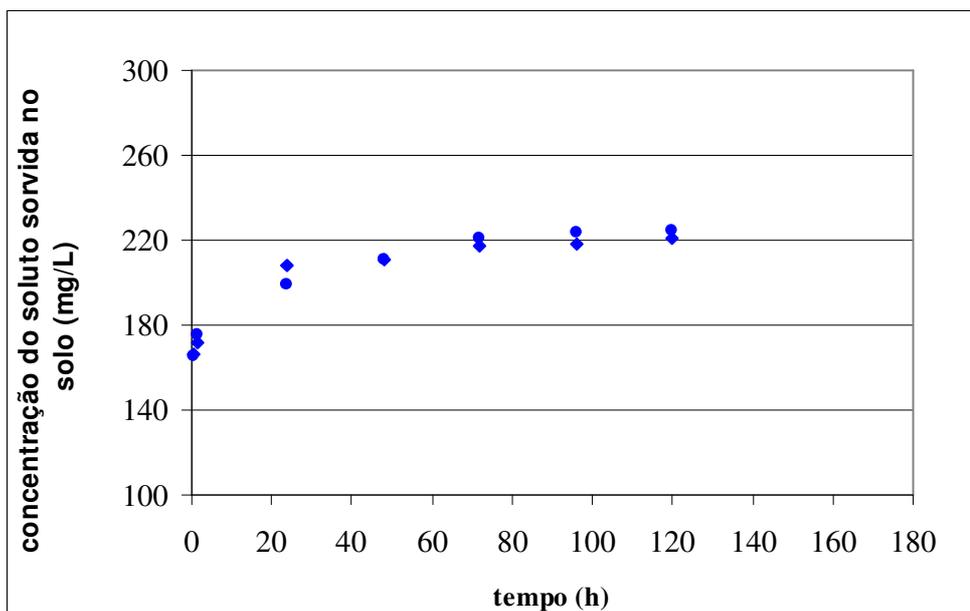


Gráfico 5.2 - Tempo de equilíbrio Área 2 (300mg/L).

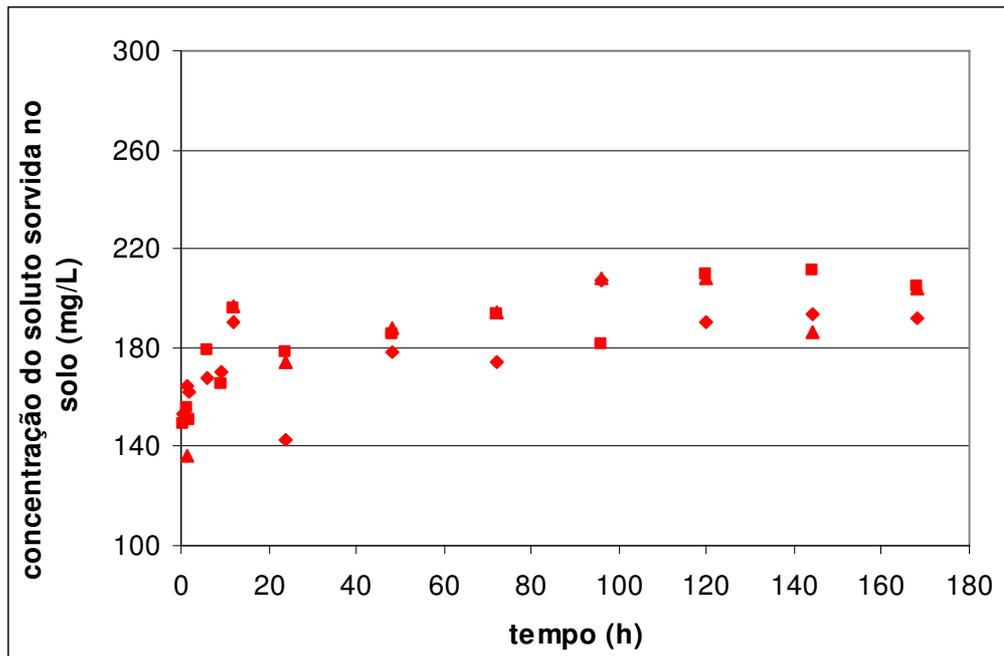
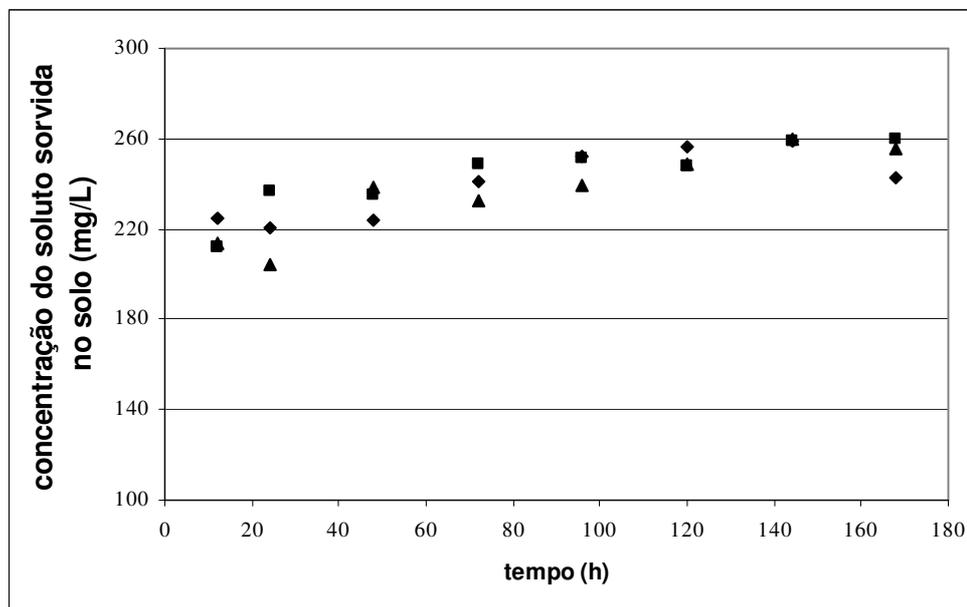


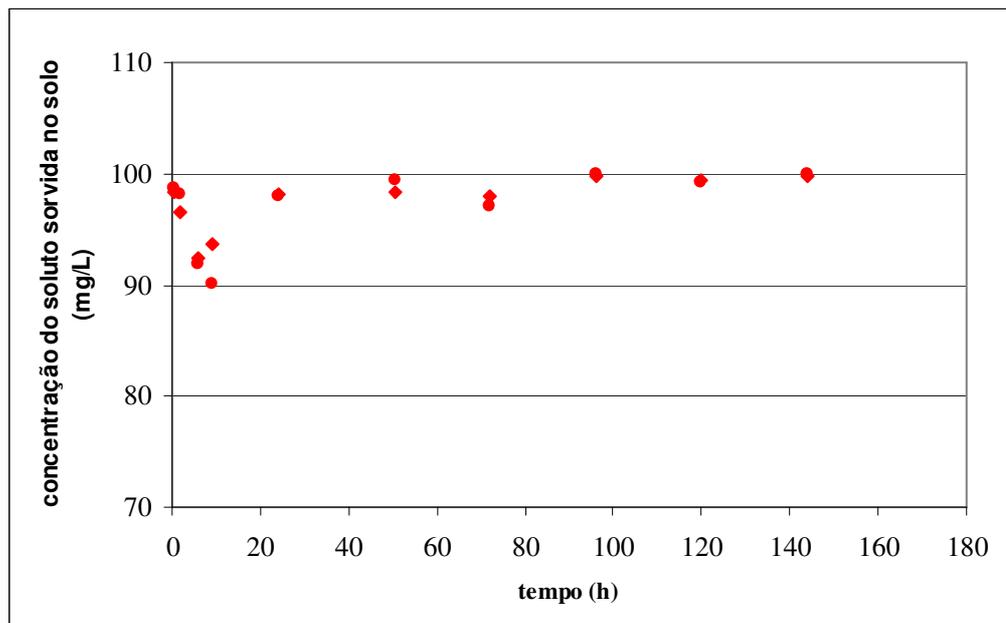
Gráfico 5.3 - Tempo de equilíbrio Área 3 (300mg/L).



Para uma confirmação do tempo de equilíbrio, foi efetuado um novo ensaio com uma concentração inferior a usada no campo (100 mg/L). A proposta, para a diminuição da concentração a ser testada, era que, com o uso de concentrações inferiores, o tempo para o equilíbrio poderia ser maior, supondo

que a superfície das partículas sólidas levaria mais tempo para saturar. Mas conforme o Gráfico 5.4, a forma da curva e o tempo para o equilíbrio químico permaneceram inalterados, mesmo com a variação da concentração. Esta proposta foi apenas verificada para apenas um dos solos (Área 2), assumindo que com os demais a resposta seria a mesma.

Gráfico 5.4 - Tempo de equilíbrio Área 2 (100mg/L).



5.1.2. Isoterma

A observação das isotermas de sorção pode traduzir o comportamento da adsorção do solo com o Paraquat. Pode-se, também, observar um “padrão” na resposta de adsorção para os três tipos de solo. Sendo todas as isotermas do tipo H3, ou seja, de elevada afinidade de adsorção. Esta resposta também foi encontrada por Tsai, Lai & Hsien (2003c) no seu trabalho com argila ativada. Entretanto Seki e Yurdakoç (2005) obtiveram como resposta a tipo L na classificação de Gilles em estudo com bentonita, sepiolita e ilita. Já Hsen, Jien & Cheng (2003) encontraram o tipo H para a fração fina, e o tipo L para a fração grossa e total de um solo de Taiwan.

Na tentativa de encontrar um modelo que pudesse traduzir o comportamento das isotermas, imediatamente foi descartado o modelo linear pela visualização da forma dos Gráficos 5.5, 5.6 e 5.7.

Gráfico 5.5 - Isoterma de adsorção Área 1.

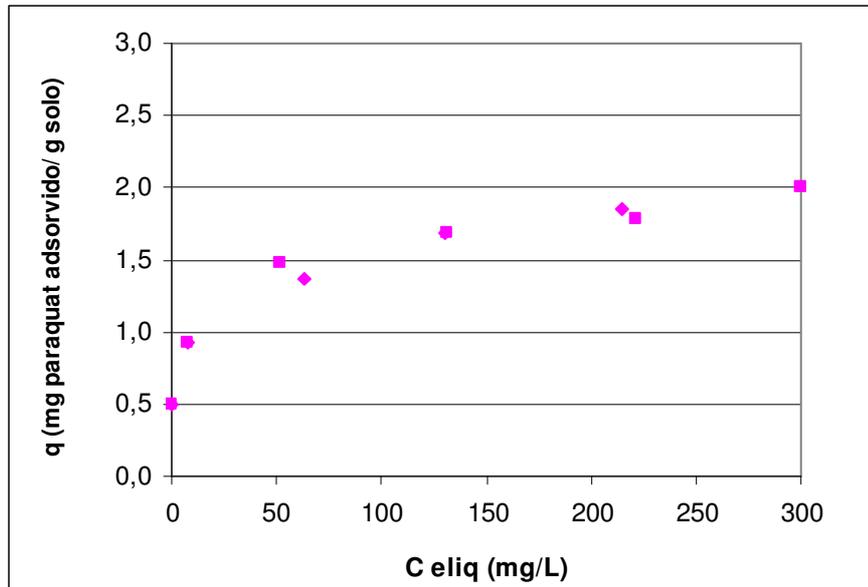


Gráfico 5.6 – Isoterma de adsorção Área 2.

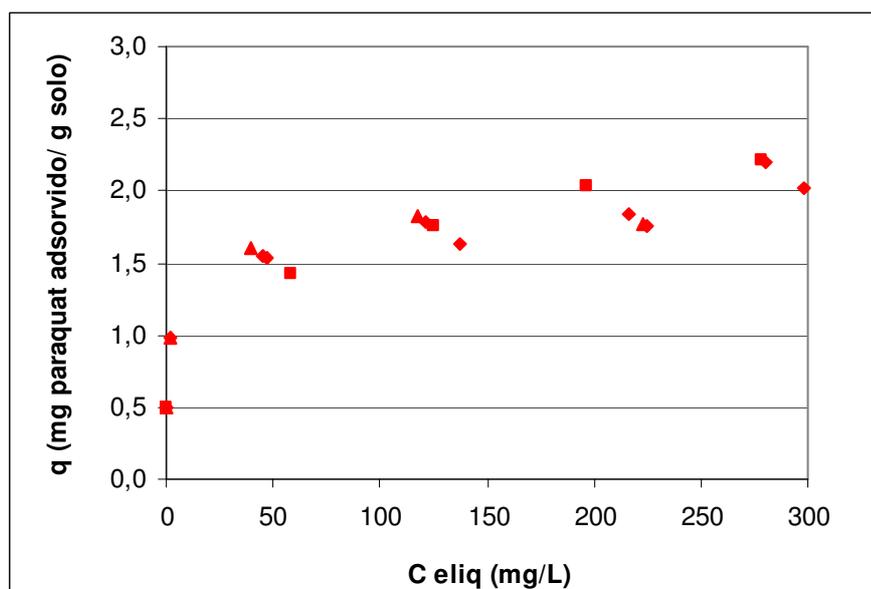
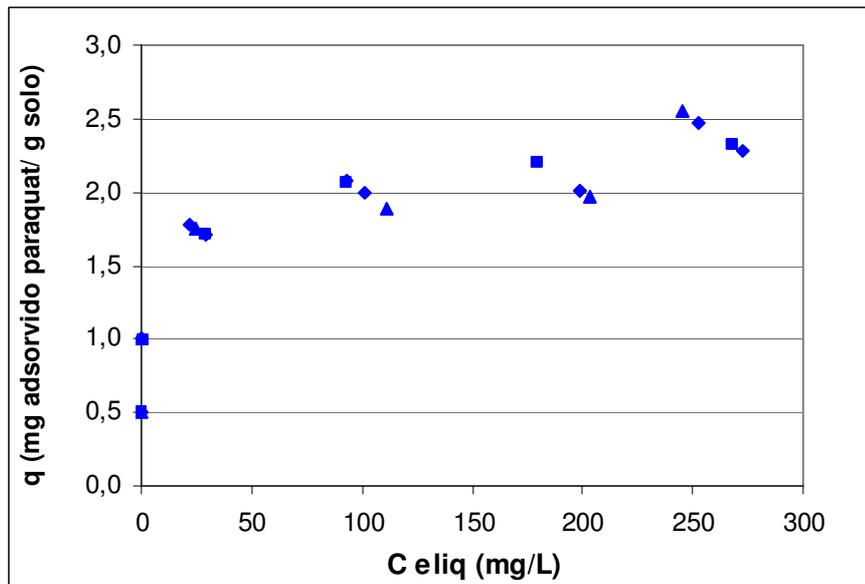


Gráfico 5.7 – Isoterma de adsorção Área 3.



Assim, dentre os modelos não-lineares, foi iniciada a verificação pelos modelos mais usuais. O primeiro modelo testado foi o de Freundlich, sendo calculado o log dos valores de q e $C_{\text{equilíbrio}}$ e plotou-se num gráfico todas as repetições, tendo-se, portanto, um gráfico log x log, como mostram os Gráficos 5.8, 5.9 e 5.10.

Gráfico 5.8 – Ajuste do modelo de Freundlich para Área 1.

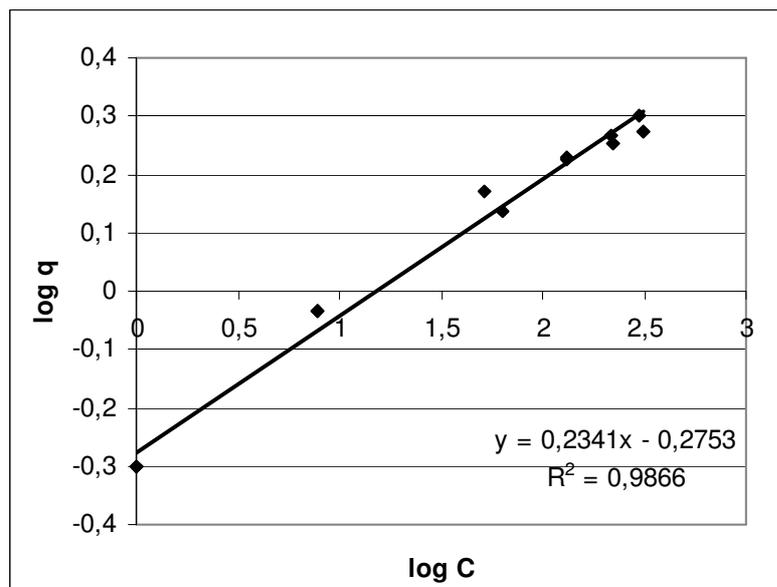
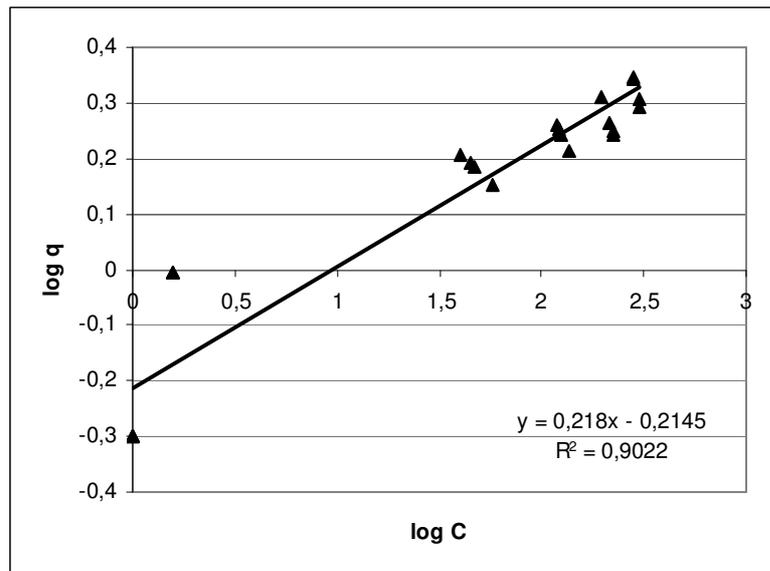
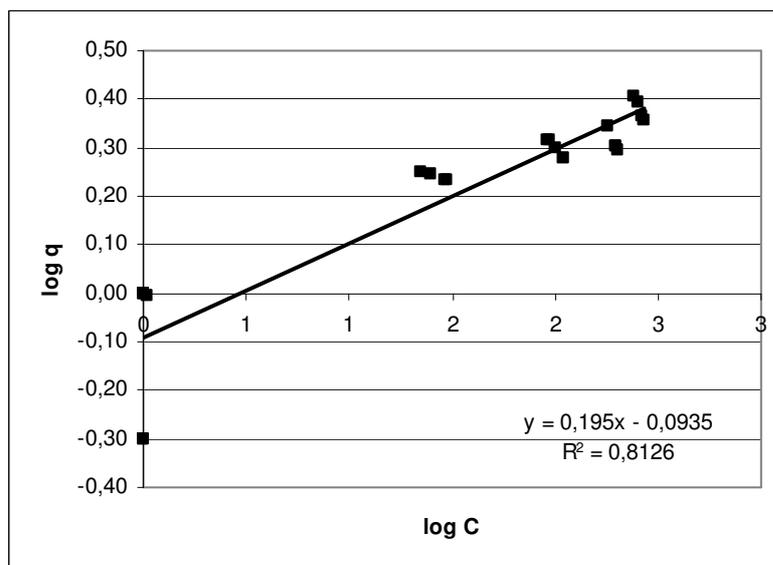


Gráfico 5.9 – Ajuste do modelo de Freundlich para Área 2.**Gráfico 5.10 – Ajuste do modelo de Freundlich para Área 3.**

Para que o modelo proposto seja aceito, a forma dos gráficos deve gerar uma reta. Nota-se que a Área 1 apresenta um melhor ajuste, em relação ao fator de correlação, do que as demais, visto que essas apresentam uma forma da isoterma de adsorção levemente curva. A Área 3 é a que possui o pior ajuste gerando um R^2 inferior a 0,85.

Os valores de K_f para as três Áreas 1, 2 e 3 são, respectivamente, 0,53, 0,61 e 0,81 (mg/L). E os de n são respectivamente, 4,27, 4,59 e 5,13. Contudo, os K_f obtidos são distintos, em duas ordens de grandeza, aos encontrados por Tsai,

Lai & Hsien (2003 b e c). Podendo ser explicado pela diferença do tipo de solo, já que nestes utilizaram argila ativada e branqueada e, o solo utilizado neste trabalho possui aproximadamente metade de grãos de quartzo.

O segundo modelo a ser testado foi o modelo de Langmuir, inserindo-se no eixo y o cálculo da razão entre a concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio dividido pela quantidade do soluto sorvido por grama de solo e no eixo x a concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio, tem-se o resultado gráfico para as três amostras de solo, como visto nos Gráficos 5.11, 5.12 e 5.13.

Gráfico 5.11 – Ajuste do Modelo de Langmuir para Área 1.

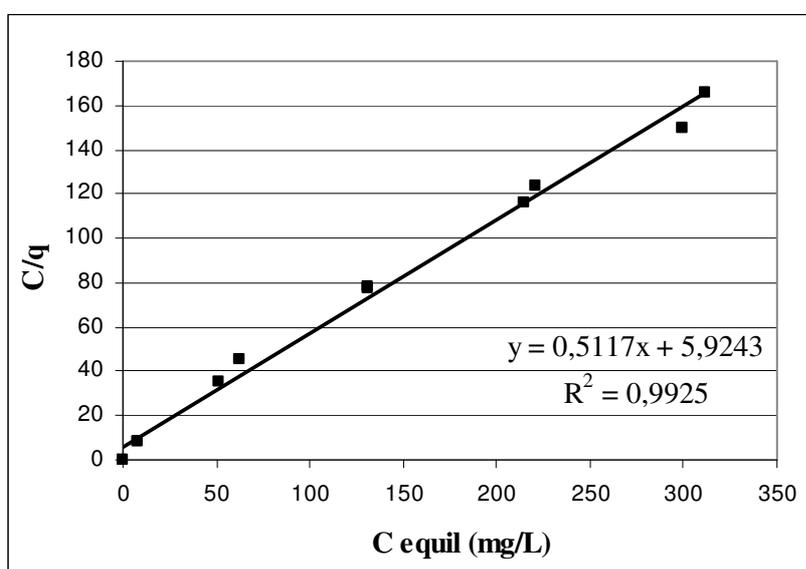


Gráfico 5.12 – Ajuste do Modelo de Langmuir para Área 2.

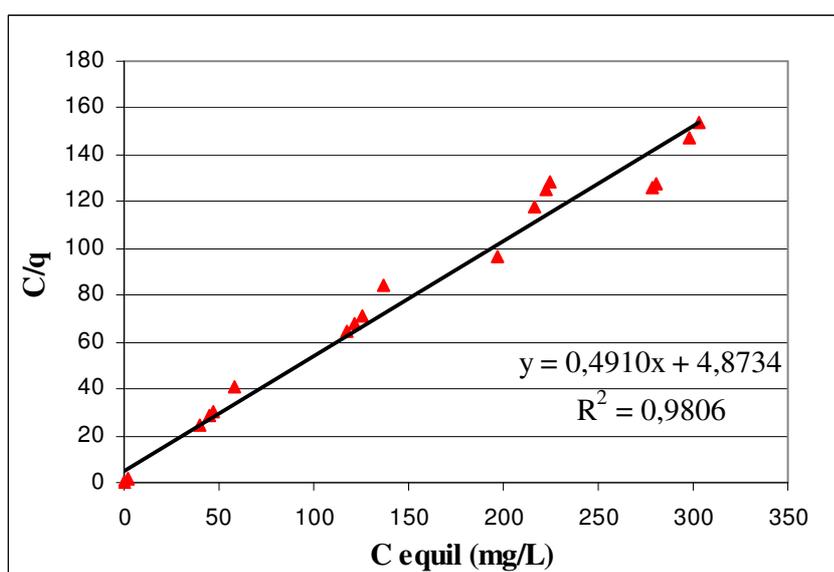
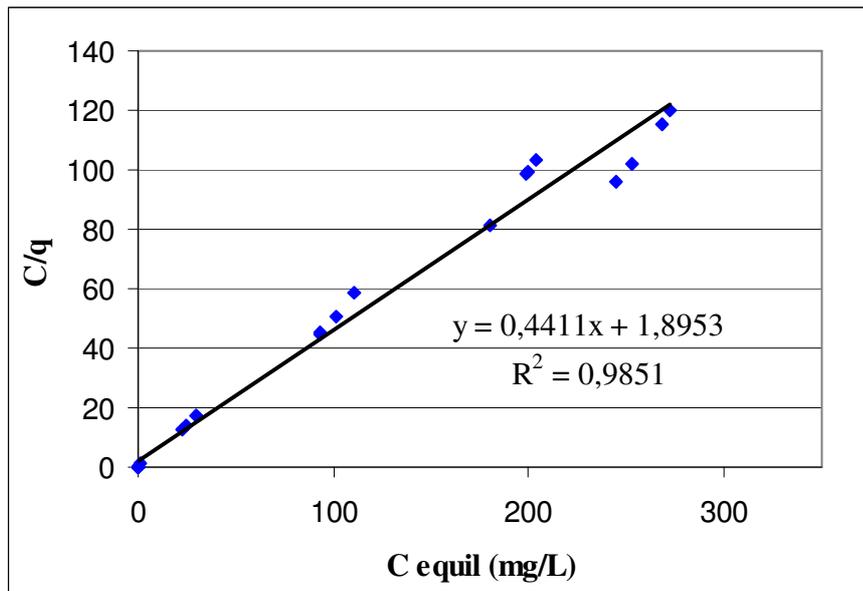


Gráfico 5.13 – Ajuste do Modelo de Langmuir para Área 3.



Observa-se pelo fator de correlação (R^2), superior a 0,98 para todas as amostras de solo, que o modelo mostra-se bastante adequado para representar o comportamento de adsorção.

Os valores de K_L para as três Áreas 1, 2 e 3 são, respectivamente, 0,10, 0,10 e 0,23. E, os Q_m são, respectivamente, 1,95, 2,04 e 2,27. Novamente, estes valores mostram-se distantes, em relação à ordem de grandeza, dos encontrados por Tsai, Lai & Hsien (2003 b e c). Entretanto, os valores de K_L estão próximos aos encontrados por Seki & Yurdakoç (2005), embora os valores de Q_m estejam distintos em uma ordem de grandeza.

Na tentativa de afirmar qual o modelo que melhor responde ao comportamento de adsorção, levando em consideração o R^2 , o mais adequado seria o de Langmuir. Porém, embora o modelo de Langmuir leve em consideração o valor de Q_m e este sendo um coeficiente que expressa uma propriedade física (que corresponde à capacidade máxima de adsorção), alguns autores preferem o modelo de Freundlich por adotar o valor de K_f igual ao valor de K_d .

Se a mesma hipótese fosse utilizada, usando o valor de K_f para calcular o valor de R , o resultado expressaria um valor de retardamento extremamente baixo, indicando, portanto, que o Paraquat é móvel no solo. Esta mobilidade também seria confirmada pelo modelo de Langmuir ao analisar os Q_m . Ambos modelos

não replicam os resultados das isoterma de adsorção, atestando ao herbicida sua imobilidade ao solo.

5.1.3. Ensaio de Dessorção

A Tabela 5.1 apresenta o resultado do primeiro processo do ensaio de dessorção que corresponde ao processo de sorção para o ensaio de batelada.

Tabela 5.1 - Resultado de Sorção (1ª etapa).

Área	Conc. Fase Líquida 1ª etapa (mg/L)	Conc.Fase Sólida 1ªtapa (mg/L)	q (mg adsorvido por g solo)	Massa Adsorvida no solo 1ª etapa (mg)
1	118,51	181,49	1,81	3,63
	127,41	172,59	1,73	3,45
2	102,29	197,71	1,98	3,95
	106,74	193,26	1,93	3,87
3	92,09	207,91	2,08	4,16
	100,20	199,80	2,00	4,00

As Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 mostram o resumo dos dados obtidos nas etapas de dessorção.

Tabela 5.2 – Resultado de Dessorção da 2ª etapa.

Área	Massa Adsorvida no solo 1ª etapa (mg)	Conc.Fase Líquida 2ª etapa (MG/L)	Dessorvido 2ª etapa (mg)	Permanece no solo 2ª etapa (mg)
1	3,63	5,49	0,11	3,52
	3,45	7,06	0,14	3,31
2	3,95	5,23	0,10	2,85
	3,87	6,54	0,13	3,75
3	4,16	4,97	0,10	4,06
	4,00	5,23	0,10	3,89

Tabela 5.3 – Resultado de Dessorção da 3ª etapa.

Área	Massa Adsorvida no solo 2ª etapa (mg)	Conc.Fase Líquida 3ª etapa (MG/L)	Dessorvido 3ª etapa (mg)	Permanece no solo 3ª etapa (mg)
1	3,52	1,57	0,03	3,49
	3,31	1,31	0,03	3,28
2	3,85	1,83	0,04	3,81
	3,73	1,57	0,03	3,70
3	4,06	1,57	0,03	4,03
	3,89	1,57	0,03	3,89

Tabela 5.4 – Resultado de Dessorção da 4ª etapa.

Área	Massa Adsorvida no solo 3ª etapa (mg)	Conc.Fase Líquida 4ª etapa (MG/L)	Dessorvido 4ª etapa (mg)	Permanece no solo 4ª etapa (mg)
1	3,49	0	0	3,49
	3,31	0	0	3,31
2	3,81	1,05	0,02	3,79
	3,73	1,05	0,02	3,71
3	4,03	0,78	0,02	4,01
	3,86	0,78	0,02	3,84

Observou-se que a quantidade de Paraquat dessorvido é pequena comparada com a quantidade adsorvida. No trabalho apresentado por Ouyang, Mansell & Nkedi-Kizza (2004), outra forma de dessorção do mesmo pesticida foi apresentada, que ocorre através da lavagem do solo com solução de KCl, obtendo uma percentagem pequena dessorvida.

A Tabela 5.5 mostra a quantidade em massa adsorvida no início e a massa total dessorvida no final do processo para o Paraquat. Observando-se a porcentagem deste adsorvida tanto no início do ensaio de dessorção, como também, a que ficou adsorvida no final, ou seja, que permaneceu no solo mesmo depois do processo, foi possível constatar que o tempo de dessorção é baixo e que este processo é extremamente lento quando comparado com o tempo de processo de sorção, característica também observada por Ouyang, Mansell & Nkedi-Kizza (2004).

Tabela 5.5 – Relações entre a quantidade adsorvida e a dessorvida.

Área	M. início (mg)	M. ads. (mg)	M. dessor. (MG)	Ads.Início (%)	Dessor. (%)	Ads.Final (%)
1	6	3,63	0,14	60,50	3,89	58,14
	6	3,45	0,14	57,53	4,09	55,18
2	6	3,95	0,16	65,90	4,10	63,20
	6	3,87	0,15	64,42	3,93	61,89
3	6	4,16	0,15	69,30	3,52	66,86
	6	4,00	0,15	66,60	3,80	64,07

Obs: M. – massa; Ads. – adsorção; Dessor. – dessorção.

Observou-se que a maior parte do produto aplicado no solo ficou retido. Isso deve ocorrer também no campo durante os processos de infiltração ou de carreamento de solo para os cursos hídricos. Mas uma pequena parte tornar-se-á disponível na forma solúvel, sendo passível de contaminação.

5.2. Ensaio ADS

A curva de transporte fornece importantes informações para a avaliação do transporte do contaminante no solo e também do comportamento de sorção do composto em presença das partículas sólidas. E para a determinação dos parâmetros de transporte que são essenciais na avaliação do destino do soluto no meio ambiente são necessários alguns requisitos.

Primeiramente é apresentada a variação de condutividade hidráulica com a solução de Paraquat, possibilitando, assim, definir a velocidade média durante o processo e com isto auxiliar a determinação do coeficiente de dispersão. Portanto, durante o processo de saturação com a solução do pesticida, pode-se acompanhar a variação da condutividade hidráulica, como visto nos Gráficos 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17.

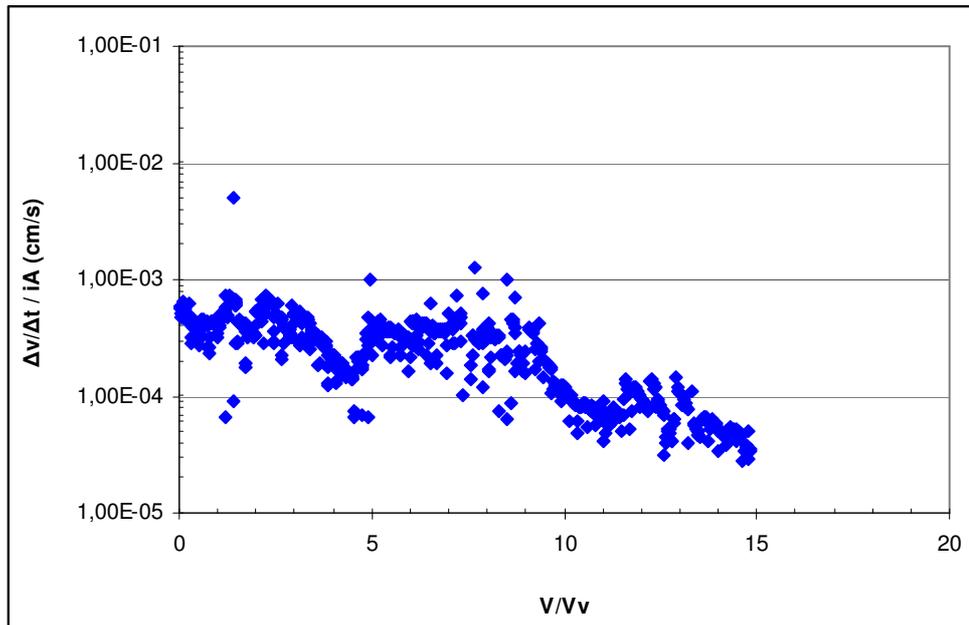
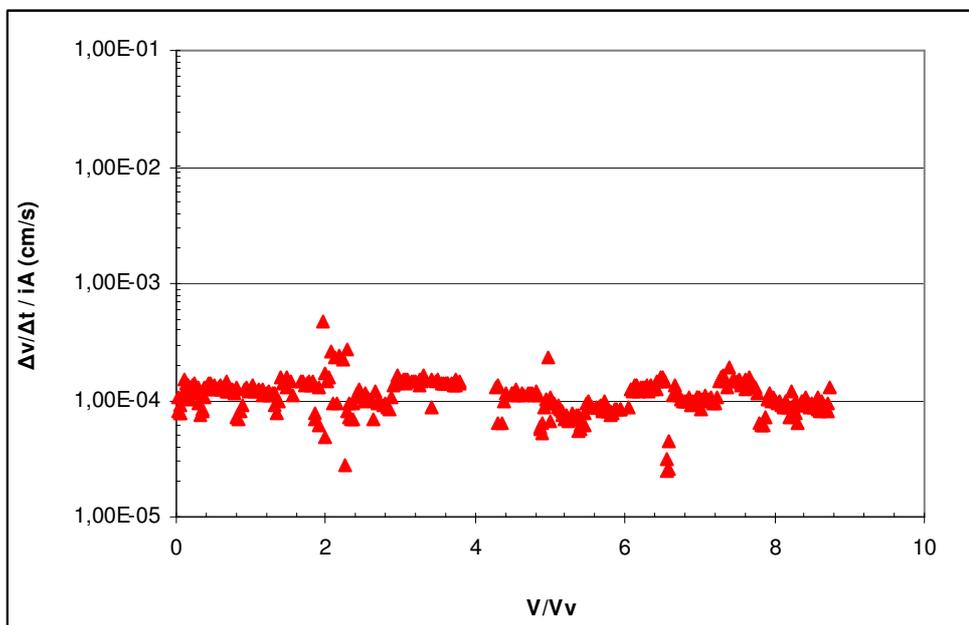
Gráfico 5.14 - Condutividade hidráulica com o Paraquat para câmara P1.**Gráfico 5.15 – Condutividade hidráulica com o Paraquat para câmara P2.**

Gráfico 5.16 – Condutividade hidráulica com o Paraquat para câmara P3.

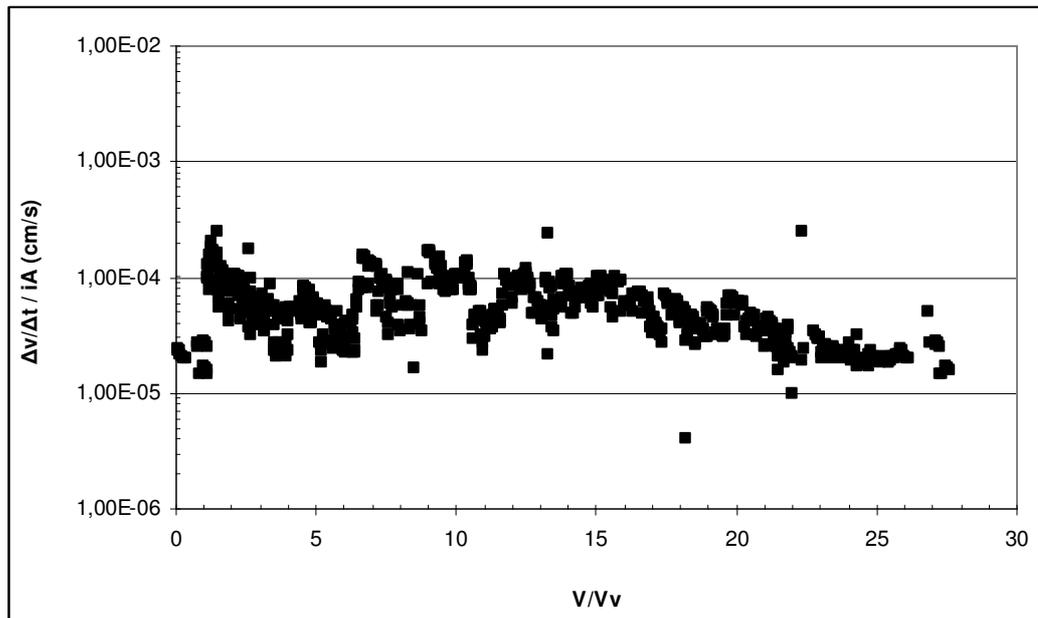
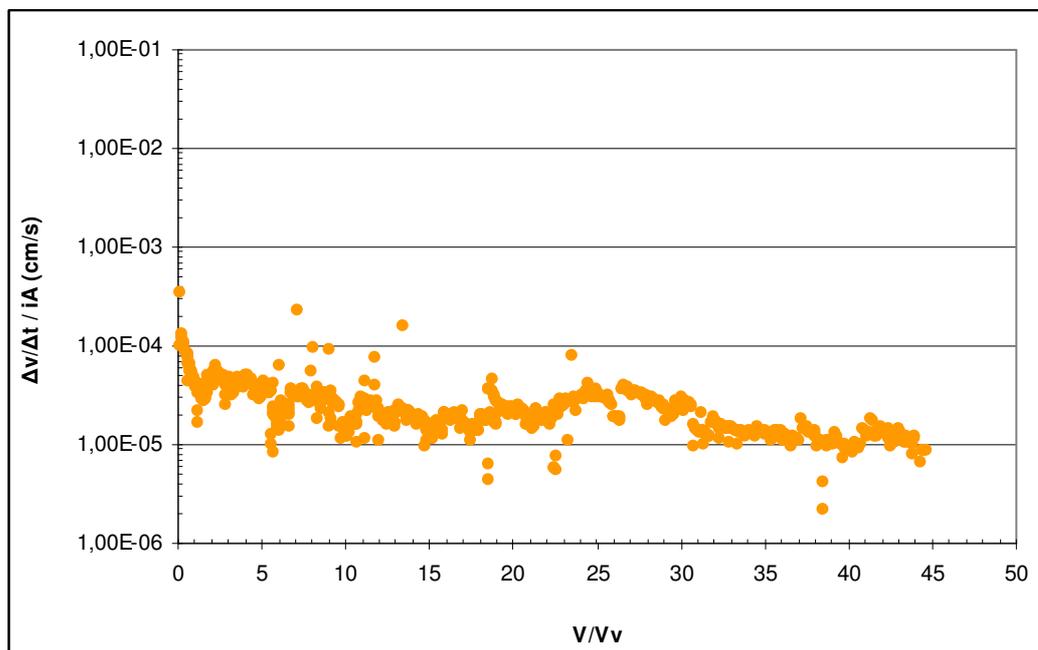


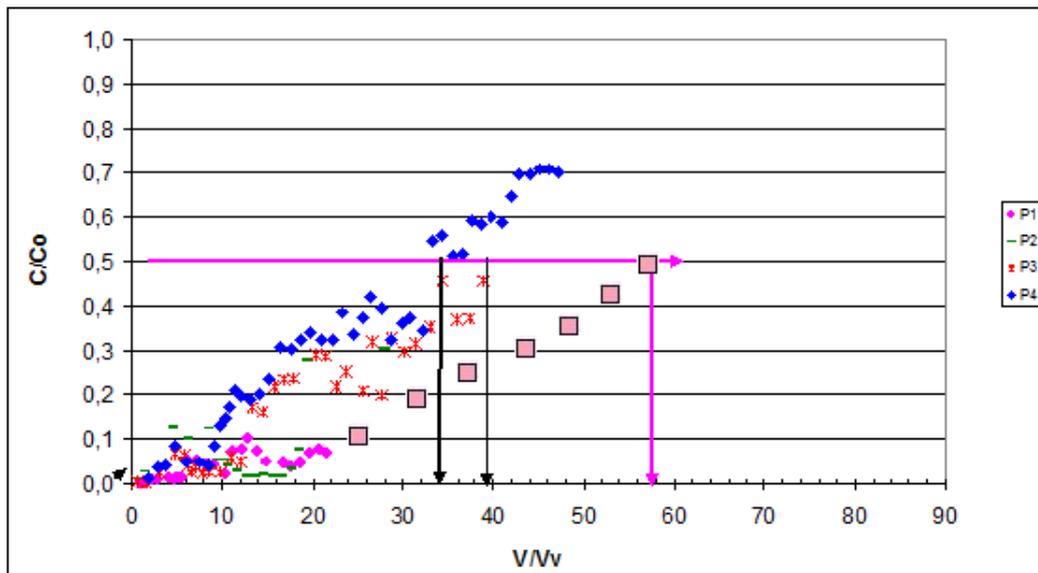
Gráfico 5.17 – Condutividade hidráulica com o Paraquat para câmara P4.



Observa-se que em todas as colunas ocorreu uma ligeira diminuição da condutividade hidráulica podendo indicar uma diminuição dos vazios do solo. Isto pode ter ocorrido pela adsorção do soluto ou por um efeito físico-químico sobre a estrutura ou superfície das partículas sólidas.

É também a partir do processo de saturação que são obtidos a quantidade de volume de efluente que percola pelo solo e também as alíquotas percoladas, destas determinando-se quimicamente a concentração. Isto possibilita a obtenção da curva de transporte do contaminante que pode ser vista no Gráfico 5.18.

Gráfico 5.18 – Curva de transporte do Paraquat.



Observa-se que para todas as colunas não foi possível atingir para a concentração do efluente o valor de 300 mg/L, que corresponde a C/C_0 igual à unidade. Também é visto que não foi atingido a C/C_0 para as colunas P1 e P2.

Com a visualização da curva de transporte do Paraquat observa-se que o comportamento deste representa o de um composto altamente reativo ao solo. Do Gráfico 5.18 foi possível obter o valor do fator de retardamento bem como o valor de b , como explicado no capítulo 2.

Com o valor de R pode-se dizer se o composto é reativo e quão reativo ele é. Segundo Freeze & Cherry (1979), valores de R igual a 1 são referentes a um composto não reativo (ex: o cloreto), e valores de R superiores a 1 são para compostos reativos, em que quanto maior for o valor de R maior a reatividade do composto ou maior a defasagem deste produto em relação ao solvente. Com isto, tem-se não só pela visualização da curva de transporte que o composto é reativo, como também pelo fator de retardamento encontrado.

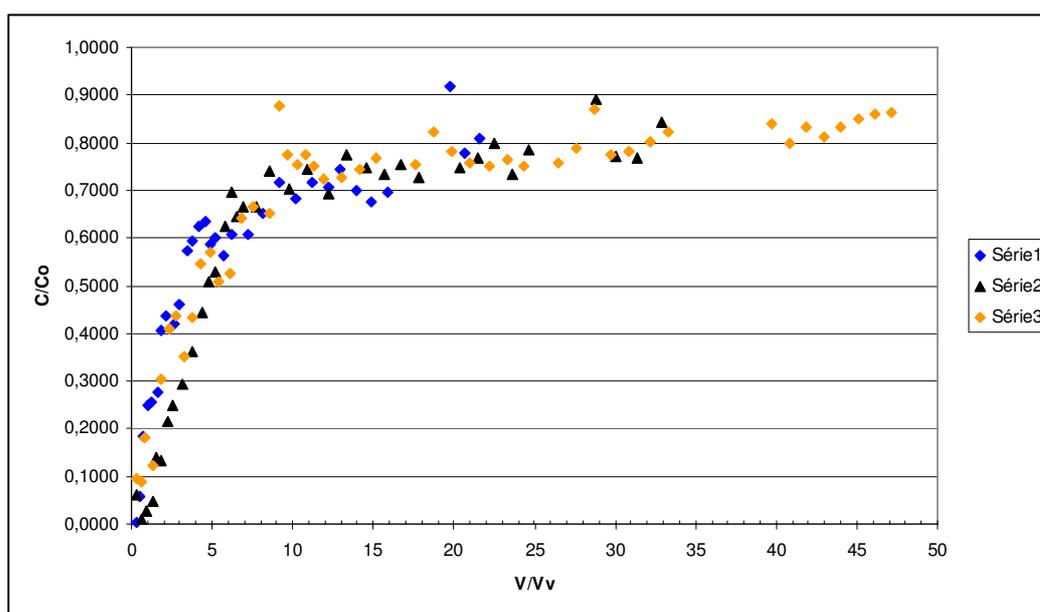
Não se pode comparar os valores de R encontrados neste trabalho por não encontrar na literatura tais dados para o pesticida em questão.

Os quadrados vistos no Gráfico 5.18 não são representativos de dados obtidos e sim uma estimativa do que poderia ter ocorrido na coluna P1 até atingir 0,5 para C/C_0 . Isto foi suposto para poder determinar o valor de R para esta coluna, já que sem o mesmo não seria possível tanto a determinação de D_h e, portanto não seriam obtidos os parâmetros relacionados à dispersão.

A coluna P2 foi excluída da análise por apresentar valores de concentração muito inferiores.

Outra curva de transporte foi obtida, em que como indicador da concentração do Paraquat foi utilizada a condutividade elétrica. O comportamento apresentado pela curva foi diferente do anterior, sugerindo que a condutividade medida seja a condutividade do íon cloreto. Visto que na molécula do produto comercial possui um átomo de cloro que é um composto não reativo. Mas, quando o composto Gramoxone é posto em contato com o solo, dissocia-se em íon Paraquat e íon cloreto, assim o primeiro é sorvido no solo e o segundo, respectivamente, é transportado juntamente com a “água”. Verificado na resposta do Gráfico 5.19, em que é apresentado o comportamento de um composto pouco ou não reativo.

Gráfico 5.19 – Curva de transporte do Paraquat pela condutividade elétrica.



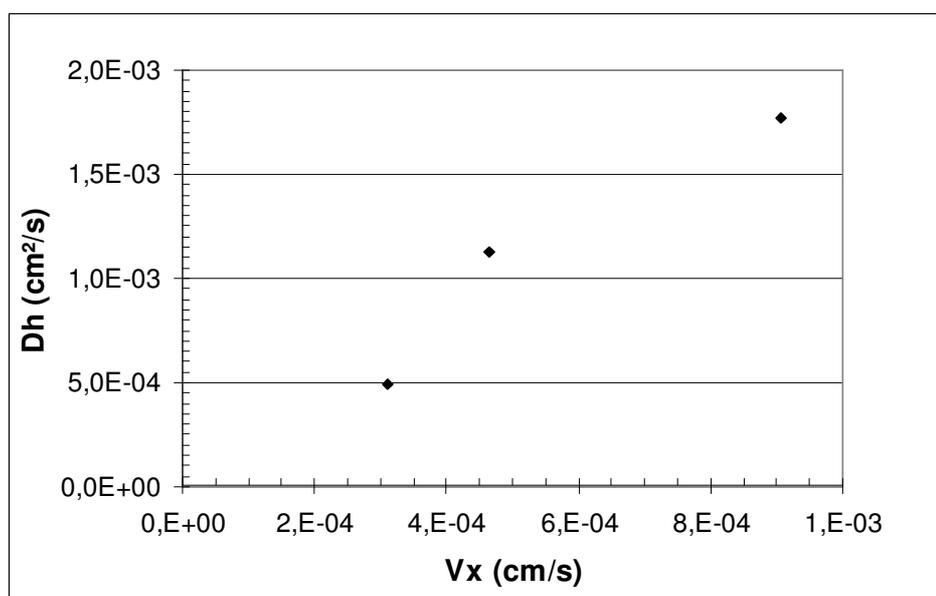
Para a determinação dos parâmetros de transporte relacionados à dispersão foi necessário estabelecer o valor da velocidade de percolação para a obtenção de D_h . Assim, analisando os gráficos de condutividade hidráulica (Gráficos 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17) foi adotada a condutividade próxima do final do ensaio para a determinação da velocidade de percolação durante todo o ensaio. A Tabela 5.6 traz os valores dos parâmetros que são necessários para encontrar o valor de D_h bem como o valor de K_d , os cálculos para tal estão apresentados no capítulo 2.

Tabela 5.6 – Parâmetros obtidos para o contaminante Paraquat.

Coluna	P1	P3	P4
R	56	39	34
b	0,013	0,015	0,015
n	0,44	0,63	0,44
ρ	1,52	1,67	1,53
K_d	16,79	14,33	9,27
k	2 E-04	4,5 E-05	1,5 E-05
v	9,1 E-04	4,7 E-04	3,1 E-04
D_h	1,8 E-03	1,1 E-03	0,5 E-03

Agora com a utilização dos dados de D_h versus v_x é possível encontrar os parâmetros relacionados à dispersão hidrodinâmica.

Gráfico 5.20 – Dispersão hidrodinâmica versus velocidade de percolação.



Portanto, ao ajustar uma reta aos pontos do Gráfico 5.20, é possível encontrar o valor de difusão e o coeficiente de dispersividade. A difusão é representada como sendo o coeficiente linear da reta ajustada e igual a 0,00005 e o coeficiente angular da reta, tem-se o coeficiente de dispersividade sendo igual a 1,99 com fator de correlação igual a 0,93.

Segundo estudos de adsorção, a mobilidade de pesticidas está relacionada à quantidade de matéria orgânica (M.O.) presente no solo, assim, com as análises apresentadas no capítulo 3, tem-se que a Área 1 possui uma maior quantidade de carbono orgânico, o que poderia indicar que este solo apresentaria uma sorção de Paraquat superior aos outros, o que não pode ser observado pelos valores de K_f e Q_m obtidos. Indicando que o Paraquat não está relacionado à M.O.

Nota-se, também, pelas análises químicas, físicas e mineralógicas que as amostras de solo variam muito pouco quanto ao tamanho de partículas e nenhuma variação quanto ao tipo de argilomineral, assim não ocorreriam alterações significativas na quantidade de Paraquat sorvido. É importante ressaltar que a adsorção deste pesticida está mais relacionada a trocas catiônicas entre os argilominerais do que a M.O.

Outra variação não significativa seria o valor de R obtido pelo ensaio ADS para as outras amostras. Pois, ao observar os valores de K_f e Q_m obtidos do ensaio de batelada e sabendo-se que K_d está relacionado a K_f e Q_m , observa-se que quanto maior o valor destes, maior seria o valor de R. Assim, o valor de R que viesse a ser encontrado para as outras amostras de solo, seria menor do que o encontrado para a Área 3.

Se considerarmos K_f sendo igual ao valor de K_d , pode-se observar que o valor encontrado para a Área 3, é bem próximo ao valor encontrado no ensaio ADS para a coluna P4.

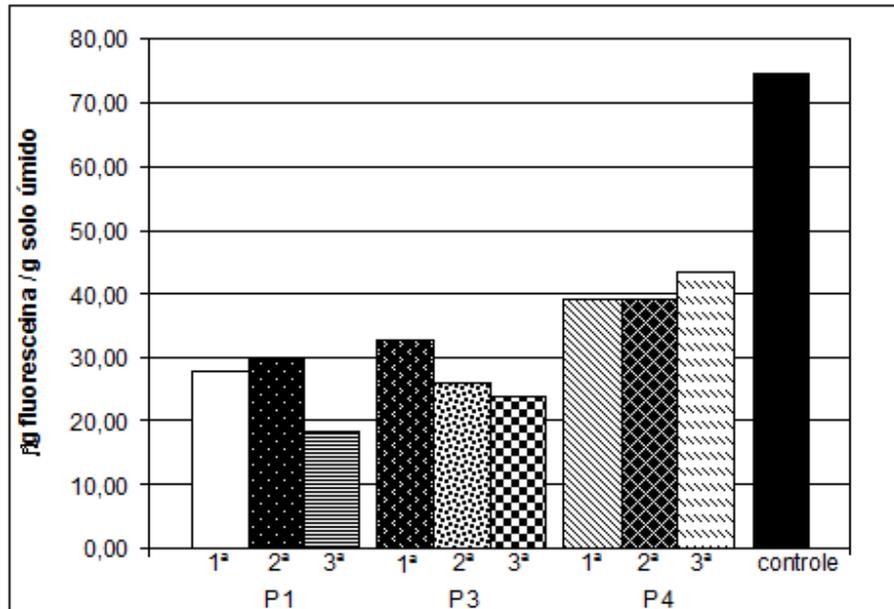
5.3. Determinação Microbiológica

5.3.1. Degradação Microbiológica Total

Os resultados obtidos para as fatias das colunas do ensaio ADS foram comparados com o “controle”, correspondendo este, a amostras de solo “fresco”

coletadas no Campo Experimental, como visto no Gráfico 5.21, no qual o eixo x é representativo as fatias de cada colunas P1, P3 e P4.

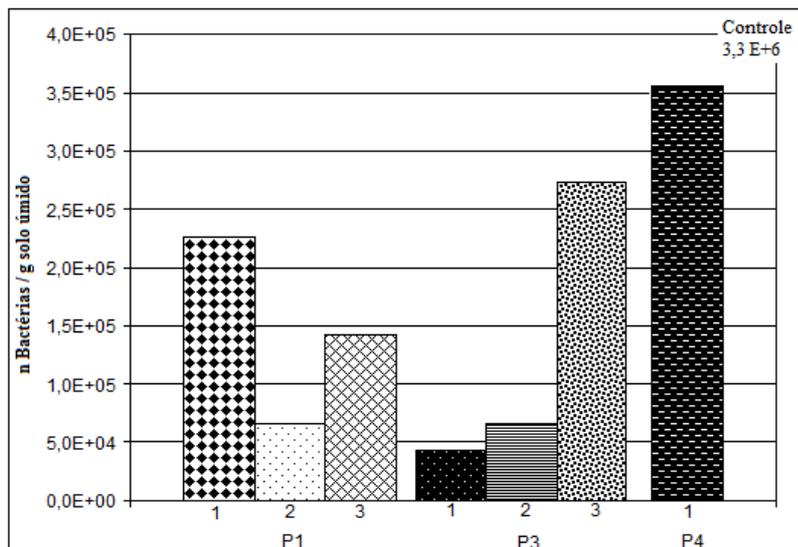
Gráfico 5.21 – Análise de FDA.



Observa-se que ocorreu uma redução de aproximadamente 50% da atividade microbiana com o solo contaminado, podendo indicar que o Paraquat é inibidor de algumas atividades enzimáticas. Este resultado era esperado, já que o Paraquat age sobre as membranas, conforme descrito na introdução, e as enzimas microbianas são produzidas em nível da membrana celular. Mas não foi identificada uma correlação entre as fatias de cada coluna, não ocorrendo nem aumento ou diminuição da atividade ao longo da coluna.

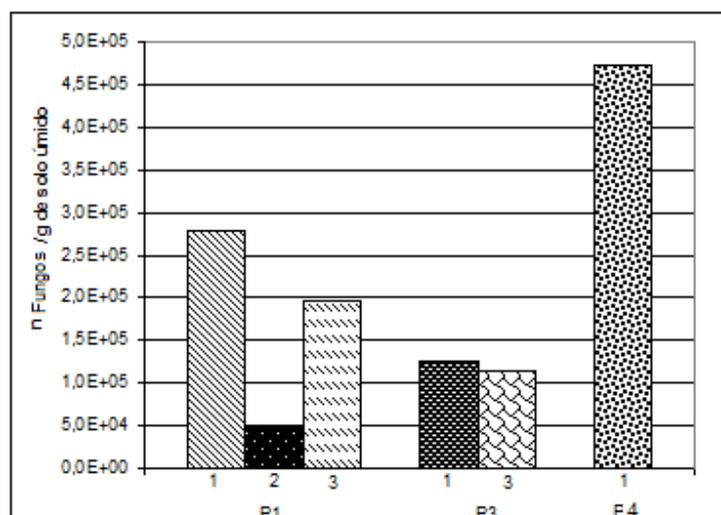
5.3.2. Número de Bactérias e Fungos Viáveis e Cultiváveis.

Os resultados obtidos das fatias foram comparados com o “controle” igualmente explicado no item 5.3.1. Mas o controle só foi realizado para meio TSA, mostrado no Gráfico 5.22, não sendo possível comparar este resultado com o encontrado para fungos, visto no Gráfico 5.23.

Gráfico 5.22 – Contagem de Bactérias.

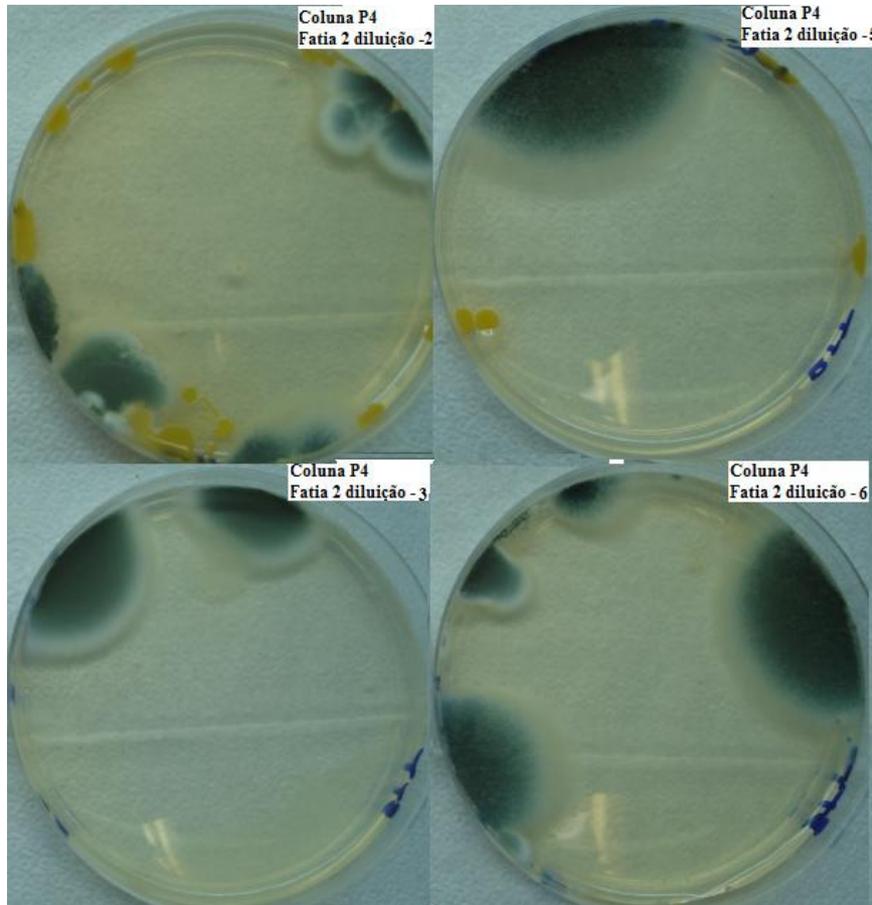
A partir do gráfico acima, não é possível afirmar nenhuma correlação que possa existir no número de bactérias com a posição em que a fatia foi retirada da coluna. Também, não foi possível observar uma tendência do comportamento da viabilidade em relação às fatias mais próximas da área de aplicação em relação às aquelas do final das colunas.

Podemos observar que, de forma geral, houve uma queda de 10 vezes no valor do número de bactérias em relação ao controle. Entretanto, como a duração do ensaio foi de 6 meses, acredita-se que houve também uma perda da viabilidade natural em solos estocados em laboratório, fora das condições de campo.

Gráfico 5.23 – Contagem de Fungos.

Foi observado o mesmo comportamento das bactérias quanto à viabilidade nas fatias das três colunas. Observou-se que, em geral, o número de fungos é 10 vezes menor do que o das bactérias nestes solos.

Figura 5.1 – Observação morfológica de algumas placas.



Observa-se que quando há o crescimento do microorganismo de cor amarela, não há o crescimento do de cor branca e vice-versa. Mas o crescimento de fungo, visto pela mancha verde, é indiferente ao crescimento dos demais microorganismos.

A partir dos resultados obtidos do FDA e do UFC é possível identificar uma provável inibição do crescimento dos microorganismos no solo, como resultado da presença de Paraquat no solo. Mas outros ensaios devem ser realizados com a montagem de uma coluna com percolação de água simultaneamente ao ensaio de percolação com o contaminante, a fim de identificar possível alteração da atividade microbiana causada pela não utilização de um solo fresco na realização das determinações microbiológicas.