Simulação Numérica da Dispersão–Advecção de Pesticidas sob o Efeito da Temperatura do solo: o Modelo DAPESTE

Lourival Costa Paraíba

EMBRAPA Meio Ambiente

Caixa Postal 69, 13820–000, Jaguariúna, SP, Brasil

e-mail: lourival@cnpma.embrapa.br

Petronio Pulino

Departamento de Matemática Aplicada – IMECC / UNICAMP

Caixa Postal 6065, CEP 13083–859, Campinas, SP, Brasil

e-mail: pulino@ime.unicamp.br

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Resumo

Um modelo de dispersão e de advecção de evolução unidimensional que simula a lixiviação de pesticidas em lisímetros ou colunas de solo considerando a variação da temperatura média diária do perfil do solo é apresentado. O modelo será denominado de DAPESTE. Nas simulações numéricas do modelo DAPESTE será utilizado o Método dos Elementos Finitos para a semi–discretização da variável espacial e o Método de Eüler Regressivo para a discretização da variável temporal. Métodos de elementos finitos apropriados para problemas de dispersão e de advecção nos quais o transporte advectivo predomina sobre o transporte dispersivo serão utilizados. O modelo DAPESTE supõe que as difusividades do pesticida nas fases gasosa e aquosa do solo dependem da temperatura média diária do solo a qual varia periodicamente com a profundidade e com o tempo. O coeficiente de dispersão hidrodinâmico do modelo DAPESTE dependerá da temperatura do solo. O coeficiente de partição água–ar, variando com a temperatura, serão determinados pela equação de Clausius–Clapeyron. A equação de van't Hoff será usada para determinar o coeficiente de sorção do pesticida no solo como função da temperatura. Com a equação de Arrhenius será estimado o efeito da temperatura na taxa de degradação do pesticida. Estas relações de dependência entre os parâmetros do modelo e a temperatura do solo no modelo DAPESTE auxiliam à compreensão do comportamento de pesticidas no solo sob diferentes cenários de temperaturas médias diárias.

Palavras-chave: dispersão, advecção, elementos finitos, temperatura, atrazina, lixiviação, DAPESTE

Abstract

A dispersion–advection equation, which is denominated DAPESTE model, of one–dimensional evolution to simulate pesticide leaching in soil with sinusoidal function to describe the daily average soil temperature at different depths will be presented. In numerical simulation, the Finite Elements Method (FEM) will be used for the space semi–discretization and the Backward Eüler Method for time discretization. It will be used appropriated FEM for dispersion–advection problems in which the predominat advective transport over the dispersive one. Let us suppose that the pesticide diffusivities in the gaseous and aqueous soil phases depend on the soil temperature. In this way, the effective hydrodynamic dispersion coefficient of the dispersion–advection equation will depend on the soil temperature. The pesticide air–water partition coefficient of the Henry law, varying with the temperature, will be determined by the Clausius–Clapeyron equation. The van't Hoff equation will be used to determine the temperature dependence of the pesticide soil sorption coefficient. The Arrhenius equation will be used to estimated the effect of the soil temperature on the pesticide degradation rate. These temperature dependence relationships can help comprehend the pesticide behavior in the soil under different scenarios of the soil temperatures, especially in pesticide concentration leaching and its half–life in soil.

Keywords: dispersion, advection, finite elements, pesticide, temperature, atrazine, leaching, DAPESTE

1 Introdução

O impacto de pesticidas ou de compostos orgânicos contaminantes na qualidade da água subterrânea tem sido objeto de pesquisa e de saúde pública, especialmente em regiões onde a água subterrânea é a principal fonte de água potável. Devido a complexidade do processo físico, químico e biológico envolvido no destino e transporte de pesticidas para a água subterrânea, os modelos matemáticos são empregados por órgãos governamentais e por empresas públicas ou privadas na análise de risco do comportamento ambiental destes compostos (Wagenet & Rao [55], Boesten [9]). O transporte e o destino de pesticidas no solo são controlados pela advecção do fluxo de água que percola em direção a água subterrânea, pela afinidade relativa de tais compostos aos constituintes do solo e pela sua meia vida no solo. A dispersão hidrodinâmica da solução do solo e a difusão gasosa e aquosa do pesticida no solo determinam a componente dispersiva do transporte da solução do solo. A natureza da sorção de um determinado pesticida no solo e a meia vida do pesticida no solo descrevem, respectivamente, o potencial de lixiviação e a persistência do pesticida. Os resultados da simulação destes processos podem diferir segundo se considera ou não o efeito da temperatura do solo sobre a degradação e a sorção do pesticida nos constituintes minerais e orgânicos do solo. Assim, apresentaremos um modelo matemático do tipo dispersão e advecção de evolução unidimensional que simula a lixiviação de um pesticida em lisímetros ou colunas de solo quando se considera o efeito da variação períodica da temperatura média diária do perfil do solo nas difusividades gasosa e aquosa, na taxa de degradação, no coeficiente de sorção e no coeficiente de partição água–ar.

Um pesticida no solo pode ser encontrado como vapor diluído na fase gasosa do solo, como soluto diluído na solução aquosa do solo ou sorvido na matéria orgânica ou mineral da matriz do solo. Está demonstrado que o grau desta partição depende da constituição física e química do solo, da temperatura do solo ao longo do perfil e das características físicas e químicas do pesticida (Wagenet & Rao [55], Jury et al. [27]). Assim, para que possamos, por modelos matemáticos, estimar a mobilidade e a persistência potencial de pesticidas no solo, bem como o risco de contaminação do solo, de águas subsuperficiais e de águas subterrâneas por pesticidas, é essencial que conheçamos como uma dada quantidade destes compostos particiona entre as três fases do solo sob o efeito da temperatura média díaria do perfil do solo.

Um pesticida, ademais de particionar entre as fases do solo, pode ser degradado como fonte de energia para microorganismos ou ser transformado no solo por reações de hidrólise, fotólise ou oxidação. O efeito da temperatura do solo sob a degradação, sorção ou volatilização de pesticidas foi modelado e observado experimentalmente por Padilla et al. [38], Reichman [44] e Reichman [45]. Padilla et al. [38] propuseram um modelo do tipo dispersão e advecção para o transporte de pesticidas em zonas não saturadas do solo o qual considera o efeito da temperatura sobre a degradação e sobre a sorção do pesticida no solo. O modelo proposto por Padilla et al. [38] é constituído por um sistema de três equações diferenciais parciais onde cada uma das equações correspondem, respectivamente, a dispersão e a advecção de calor no solo, ao fluxo não saturado de água no solo e a dispersão e a advecção do soluto em um solo não saturado. O modelo de Padilla et al. [38] foi resolvido numericamente por um método apropriado de elementos finitos. O modelo DAPESTE considera uma expressão periódica que descreve a temperatura média diária do perfil do solo e um fluxo de água estacionário em um perfil homogêneo de solo não saturado e apresenta uma solução numérica por elementos finitos, com uma programação em FORTRAN 90.

2 Equação Clássica da Dispersão–Advecção

De acordo com Jury et al. [28], a equação de continuidade que descreve a conservação de massa de um pesticida, submetido a uma degradação de primeira ordem em um perfil homogêneo de solo, é dada por:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} + \frac{\partial J_S}{\partial z} - \mu C_T = 0 \tag{1}$$

onde C_T $(g\, m^{-3})$ é a concentração do pesticida, J_S $(g\, m^{-2}\, d^{-1})$ é o fluxo total da solução do solo por área de solo e por tempo, t (d) é o tempo em dias, z (m) é a profundidade do solo e μ (d^{-1}) é a taxa de degradação do pesticida no solo.

Como um pesticida no solo está particionado entre as fases gasosa e aquosa ou sorvido na superfície da matéria orgânica ou mineral do solo, a concentração total pode ser descrita, em função das concentrações particionadas, pela relação dada por:

$$C_T = \rho C_A + \theta C_L + \delta C_G \tag{2}$$

onde C_A $(g\,m^{-3})$ é a concentração sorvida na matéria sólida do solo, C_L $(g\,m^{-3})$ é a concentração dissolvida na solução aquosa do solo e C_G $(g\,m^{-3})$ é a concentração na fração gasosa do solo. Os coeficientes ρ $(kg\,m^{-3})$, θ e δ na expressão (2) são a densidade total, os conteúdos volumétricos de água e ar do solo, respectivamente. Assim, segundo Jury et al. [28], o fluxo total de massa do pesticida pode ser escrito como:

$$J_S = J_W C_L - \frac{\partial}{\partial z}(\delta D_G C_G) - \frac{\partial}{\partial z}(\theta D_L C_L) - \frac{\partial}{\partial z}(D_{LH} C_L) \tag{3}$$

onde J_W $(m\,d^{-1})$ é o fluxo de água por advecção. Os segundos e terceiros termos da equação (3) representam, respectivamente, os fluxos difusivos do pesticida nas fases gasosa e aquosa do solo. Os coeficientes D_G e D_L $(m^2\,d^{-1})$ são denominados, respectivamente, de coeficientes de difusão do pesticida no ar e o coeficiente de difusão do pesticida na água. A última parcela da equação (3) descreve o fluxo por dispersão hidrodinâmica, onde D_{LH} $(m^2\,d^{-1})$ é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica.

Anderson [1], Bear [6] e Bigger & Nielsen [7] observaram que o coeficiente de dispersão hidrodinâmica depende da distância percorrida pela solução do solo e da velocidade do fluxo de água nos poros do solo. Klotz et al. [32] a partir de experimentos de campo e de laboratório, utilizando solos de diferentes estruturas físicas, propuseram que a relação empírica dada por

$$D_{LH} = \lambda V^x \tag{4}$$

fosse usada para estimar o coeficiente de dispersão hidrodinâmica em

função de V $(m^3\,dia^{-1})$, a velocidade média de água nos poros do solo. Nesta relação x é um parâmetro de correção tal que $1.0 \leq x \leq 1.2$ e λ (m) é a dispersividade longitudinal. Sujeito a algumas hipóteses especiais, Jury et al. [27] propuseram que a relação entre a velocidade média de água nos poros e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica fosse expressa por $D_{LH} = \lambda V$, onde a velocidade é determinada pela relação $V = \dfrac{J_W}{\theta}$. Neste trabalho e em nossas simulações numéricas adotaremos a relação $D_{LH} = \lambda V$ sugerida por Jury et al. [27].

O coeficiente de difusão do pesticida na fase gasosa do solo ou o coeficiente do fluxo difusivo do pesticida na fase gasosa do solo pode ser estimado pela expressão:

$$D_G = \xi_g(\delta) D_{cg} \tag{5}$$

onde $\xi_g(\delta) = \delta^{10/3}/\phi^2$ é um coeficiente empírico que descreve o efeito da tortuosidade do solo sob a difusividade gasosa do pesticida no solo e ϕ representa a porosidade do solo (Currie [14], Millington [36], Milligton & Quirk [37]). O coeficiente D_{cg} é denominado de difusividade do composto no ar livre.

Existem várias expressões possíveis para estimar o valor de D_{cg}. Uma expressão usada freqüentemente em problemas ambientais é dada pela expressão empírica (Lyman et al. [34]):

$$D_{cg} = \frac{10^{-3}T^{1.75}\sqrt{M}}{p(V_g^{1/3} + V_c^{1/3})^2} \tag{6}$$

onde T (K) é a temperatura absoluta, p (atm) é a pressão atmosférica, $V_g = 20.1cm^3\,mol^{-1}$ é o volume molar do ar, V_c $(cm^3\,mol^{-1})$ é o volume molar do composto e $M = (m_g + m_c)/(m_g m_c)$, com m_g e m_c representando a massa molar do ar $(28.97g\,mol^{-1})$ e do pesticida, respectivamente. A expressão (6) está em $(cm^2\,s^{-1})$ logo, em nosso trabalho, foi multiplicada por 8.64 para ser transformada em $(m^2\,d^{-1})$.

Analogamente, o coeficiente de difusão do pesticida na solução aquosa do solo ou o coeficiente do fluxo difusivo do pesticida na fase líquida do solo é estimado pela expressão:

$$D_L = \xi_l(\delta)D_{cl} \tag{7}$$

onde $\xi_l = \theta^{10/3}/\phi^2$ é um coeficiente empírico para corrigir o efeito da tortuosidade do solo na difusão na fase aquosa. O coeficiente D_{cl} $(cm^2\,s^{-1})$ é denominado de difusividade do pesticida na água. Da mesma forma que para o cálculo da difusividade do pesticida na fase gasosa, existem várias expressões empíricas para se estimar o valor da difusividade do pesticida na fase líquida do solo D_{cl}. Em problemas ambientais a equação de Wilke–Chang (Weber & DiGiano [57], Bird et al. [8]) é a expressão mais usada para se estimar a difusividade de um pesticida na água. Esta expressão empírica é dada por:

$$D_{cl} = \frac{7.4 \times 10^{-8}\,(\varphi_W^{\circ} m_W)^{0.5}\,T}{\mu_v V_c^{0.6}} \tag{8}$$

onde T (K) é a temperatura absoluta, φ_v° é um termo de associação para o solvente (2.6 para a água), $m_W = 18g\,mol^{-1}$ é o peso molecular da água,

$\mu_v = 8.9 \times 10^{-1} cp$ é a viscosidade da água e V_c $(cm^3\, mol^{-1})$ é o volume molar do pesticida. A expressão (8) está em $cm^2\, s^{-1}$ logo, em nosso trabalho, foi multiplicada por 8.64 para ser transformada em $m^2\, d^{-1}$.

Considerando baixas concentrações do pesticida e equilíbrio termodinâmico podemos supor que a taxa de variação da concentração na fase gasosa está relacionada linearmente com a taxa de variação da concentração na fase líquida pela relação dada por:

$$\frac{\partial C_G}{\partial t} = H \frac{\partial C_L}{\partial t} \tag{9}$$

onde H $(admensional)$ é a constante de equilíbrio da lei de Henry. Ainda supondo condições de equilíbrio termodinâmico e sorção instantânea e linear, a taxa de variação da concentração do pesticida sorvido no solo está relacionada com a taxa de variação da concentração do pesticida na fase líquida do solo pela relação dada por:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = K_D \frac{\partial C_L}{\partial t} \tag{10}$$

onde K_D $(m^3\, kg^{-1})$ é o coeficiente de distribuição ou sorção do pesticida no solo. Freqüentemente este coeficiente está relacionado linearmente com o coeficiente de partição entre o pesticida e o carbono orgânico e com a fração volumétrica de carbono orgânico do solo pela equação:

$$K_D = f_{oc} K_{oc} \tag{11}$$

onde f_{oc} é a fração volumétrica de carbono orgânico do solo e K_{oc} $(m^3\, kg^{-1})$ é o coeficiente de partição entre o pesticida e o carbono orgânico.

Portanto, a partir das equações (2), (9) e (10) a taxa de variação da concentração total do pesticda no solo pode ser escrita como:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \rho K_D \frac{\partial C_L}{\partial t} + \theta \frac{\partial C_L}{\partial t} + \delta H \frac{\partial C_L}{\partial t} \tag{12}$$

Assim, se a densidade, os conteúdos volumétricos de carbono orgânico, ar, e água, a taxa de degradação e a temperatura do solo ao longo do tempo e do perfil são constantes, então as equações (1), (3) e (12) podem ser combinadas para formar a equação de dispersão e de advecção que descreve a dinâmica da concentração do pesticida na solução aquosa do solo ao longo do tempo e do perfil dada por:

$$D_E \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - J_W \frac{\partial C_L}{\partial z} - R \frac{\partial C_L}{\partial t} - \mu R C_L = 0 \tag{13}$$

onde $C_L = C_L(z,t)$, $D_E = D_{LH} + HD_G + D_L$, $J_W = V\theta$ $(m\,d^{-1})$ é o fluxo de água por advecção, $R = \rho K_D + \theta + \delta H$ é o coeficiente de partição da fase líquida (ver Jury et al. [27]). Quando a equação (13) é reescrita de tal forma que R venha dado por

$$R = 1 + \frac{\rho K_D}{\theta} + \frac{\delta H}{\theta}$$

este termo é denominado de fator de retardo. O vocábulo retardo faz referência ao atraso na lixiviação do pesticida quando comparado com a percolação da água livre ou com a lixiviação de um composto não reativo, ou seja, com um composto que tenha valores de K_D, H e μ identicamentes nulos. Desta forma, o fator de retardo é um índice indicador do potencial lixiviante de um pesticida. Para maiores detalhes sobre o uso e a determinação experimental do fator de retardo consultar van Genuchten & Wierenga [53]. Um estudo demostrando a importância da incorporação da temperatura do solo no cálculo do fator de retardo é apresentado por Paraíba & Spadotto [40].

3 O Modelo DAPESTE

Este trabalho apresenta modificações e simulações numéricas da equação de dispersão e de advecção (13) quando se considera o efeito da temperatura média diária do solo nos cálculos da difusividade, da sorção, do coeficiente de partição água–ar e da taxa de degradação do pesticida no solo. Para tanto, se faz necessário adotar uma função que descreva a variação média diária da temperatura absoluta do perfil do solo. A expressão adotada neste trabalho para estimar esta temperatura é dada por:

$$T(z,t) = T_a + \left(A_0 e^{-z/d}\right) \sin\left(\varpi t - z/d - \varphi_0\right) \tag{14}$$

onde $T = T(z,t)$ é a temperatura absoluta média diária do solo no tempo t e na profundidade z, $T_a = (T_{\max} + T_{\min})/2$ é a temperatura anual média da superfície do solo em K, com $T_{\max}$ e $T_{\min}$ são, respectivamente, as temperaturas máxima e mínima da superfície do solo e $A_0 = (T_{\max} - T_{\min})$ é a amplitude anual da temperatura na superfície do solo. O parâmetro d na equação (14) caracteriza a atenuação da temperatura com a profundidade do solo. Este valor pode ser calculado pela fórmula $d = \sqrt{2\kappa/C_h\varpi}$, onde κ $(kJ\,K^{-1}\,m^{-1}\,day^{-1})$ é a condutividade térmica do solo, C_h $(kJ\,m^{-3}\,K^{-1})$ é a capacidade volumétrica de calor do solo (ver Hillel [23] e Marshall & Holmes

[26]), $\varpi = 2\pi/365$ é a freqüência radial, $\varphi_0 = \pi/2 + \varpi t_0$ é a constante de fase e t_0 é o número dia que representa o retardo a partir do qual ocorreu a temperatura mínima anual (Campbell [11], Jury et al. [27], Wu & Nofzinger [58]).

As contribuições da matéria orgânica e da fração volumétrica de ar na capacidade de calor específica de um solo podem ser negligenciadas quando a composição do solo é dominada pela fração mineral. Assim, a capacidade de calor específica pode ser calculada aproximadamente por (ver Hillel [23]):

$$C_h = 2000(1-\phi) + 42000\theta \tag{15}$$

onde ϕ a porosidade e θ o conteúdo volumétrico de água do solo. A condutividade térmica de um solo não saturado pode ser calculada por (ver Farouki [15]):

$$\kappa = \frac{F_s(1-\phi)\kappa_s + F_a(\phi-\theta)\kappa_a + \theta\kappa_w}{F_s(1-\phi) + F_a(\phi-\theta) + \theta} \tag{16}$$

onde κ_s, κ_w e κ_a são a condutividade térmica dos sólidos, da água e do ar do solo. F_s e F_a são fatores representando o quociente entre o gradiente médio de temperatura nas partículas sólidas e no ar do solo e o gradiente de temperatura na água do solo, dados respectivamente por:

$$F_s = \frac{1}{3}\left[\frac{2}{1+0.125(\kappa_s/\kappa_w - 1)} + \frac{1}{1+0.75(\kappa_s/\kappa_w - 1)}\right] \tag{17}$$

$$F_a = \frac{1}{3}\left[\frac{2}{1+g_a(\kappa_a/\kappa_w - 1)} + \frac{1}{1+(1-2g_a)(\kappa_a/\kappa_w - 1)}\right] \tag{18}$$

com

$$g_a = 0.333 - 0.298\left(1 - \frac{\theta}{\phi}\right) \tag{19}$$

A condutividade térmica da matéria sólida do solo pode ser estimada do conteúdo volumétrico de argila do solo pela equação dada por (ver Gemant [20]):

$$\kappa_s = 504.58 - 2.85 f_{cl} \tag{20}$$

onde κ_s $(kJ\, m^{-1}\, d^{-1}\, K^{-1})$ é a condutividade térmica dos sólidos do solo e f_{cl} é o conteúdo volumétrico de argila do solo. Os valores 2.25 e $51.41 kJm^{-1}d^{-1}K^{-1}$ podem ser usados para estimar as condutividades térmicas do ar (κ_a) e da água (κ_w) do solo, respectivamente (ver van Wijk [54]).

A função senoidal descrita pela equação (14) é obtida resolvendo–se a equação em derivadas parciais dada por (ver Hillel [23]):

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} \tag{21}$$

com as condições iniciais e de contornos dadas respectivamente por:

$$\begin{aligned} &T(z,0) = T_a + \left(A_0 e^{-z/d}\right) \sin\left(-z/d - \varphi_0\right) && z \geq 0 \\ &T(0,t) = T_a + A_0 \sin(\varpi t - \varphi_0) && t \geq 0 \\ &T(+\infty, t) = T_a && t \geq 0 \end{aligned}$$

onde $D_h = \kappa / C_h$ é difusividade térmica do solo e $T = T(z,t)$ é a temperatura do solo no tempo t e na profundidade z.

A temperatura do perfil do solo, por afetar a atividade microbiana dos organismos do solo, tem um grande efeito sobre a meia vida do pesticida no solo. É sabido que o tempo de meia vida em dias, em uma determinada temperatura de referência T_r, é calculado por $t^r_{1/2} = \dfrac{Ln(2.0)}{\mu_r}$ onde μ_r em d^{-1} é a taxa de degradação aparente do pesticida na temperatura de referência (geralmente 293 ou $298K$). Reciprocamente, quando se conhece o tempo de vida média do pesticida no solo pode–se estimar a taxa de degradação aparente do pesticida no solo, em uma temperatura de referência e uma cinética de degradação de primeira ordem, pela relação dada por:

$$\mu_r = \frac{Ln(2.0)}{t^r_{1/2}} \tag{22}$$

Portanto, a dependência entre a taxa de degradação aparente de um pesticida com a temperatura do perfil do solo ao longo do tempo, em uma isoterma $T_c = T(z,t)$, pode ser descrita pela equação de Arrhenius dada por (ver Keen & Spain [31]):

$$\mu(T_c) = \mu_r \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_c - T_r}{T_r T_c}\right)\right) \tag{23}$$

onde E_a ($kJ\,mol^{-1}$) é a energia de ativação de Arrhenius para a reação de degradação e $R = 0.008314 Pa\,m^3\,mol^{-1}\,K^{-1}$ é a constante universal da lei dos gases.

Baseado em princípios termodinâmicos fundamentais, a equação de Clausius–Clapeyron (ver Staudinger & Roberts [47], Sagebiel et al. [46], Bamford et al. [5] e Mackay et al. [35]) pode ser usada para determinar a dependência entre a constante de equilíbrio admensional da lei de Henry e a temperatura do solo. Esta equação quando integrada entre as temperaturas T_c e T_r produzem a relação dada por:

$$H(T_c) = H_r \exp\left(\frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{T_c - T_r}{T_c T_r}\right)\right) \tag{24}$$

onde ΔH_v ($kJ\,mol\,K^{-1}$) é a entalpia de volatilização do composto. O valor da constante admensional da lei de Henry em uma temperatura de referência H_r na equação (24) pode ser estimado pela fórmula

$$H_r = \frac{P_v\,P_w}{S\,R T_r} \tag{25}$$

onde P_v, P_w, S, R e T_r são a pressão de vapor (Pa), o peso molecular ($g\,mol^{-1}$), a solubilidade aquosa ($g\,m^{-3}$) do pesticida, respectivamente. Assim, usando–se a equação (24) podemos determinar a constante de equilíbrio da lei de Henry para qualquer isoterma $T_c = T(z,t)$. Sendo H_r uma constante de equilíbrio é esperado que esta constante tenha uma significativa dependência da temperatura do perfil do solo (temperaturas variando entre 268 a $310K$). Kavanaugh & Trussel [30] afirmam que a constante de Henry cresce por um fator de 1.6 para cada aumento de $10K$ na temperatura ambiental média. No caso de hidrocarbonetos voláteis, quando se produz uma subida de $10K$, a constante de Henry aumenta aproximadamente o triplo.

O cálculo do coeficiente de sorção do pesticida entre a fase aquosa e a matéria sólida do solo K_D, quando se considera um equilíbrio termodinâmico instantâneo e linear, pode ser estimado em cada isoterma $T_c = T(z,t)$ usando–se a relação de van't Hoff dada por:

$$K_D(T_c) = K_D^r \exp\left(\frac{\Delta H_a}{R}\left(\frac{T_r - T_c}{T_c T_r}\right)\right) \tag{26}$$

onde ΔH_a ($kJ\,mol\,K^{-1}$) é o calor de sorção do pesticida no solo e K_D^r é o coeficiente de sorção do pesticida na matéria solida do solo em uma temperatura de referência T_r.

O efeito da temperatura sobre a sorção depende da transferência de energia durante o processo de sorção. Para um grande número de pesticidas e compostos orgânicos uma relação inversa de dependência entre o coeficiente de sorção e a temperatura tem sido observada (Chiou et al. [12], Chiou [13], Szecsody & Bales [49]). Porém, para alguns compostos orgânicos, como foi observado experimentalmente por He et al. [22] para o coeficiente que descreve a sorção do fluranthene a matéria sólida do solo, aumenta quando aumenta a temperatura do solo. O equilíbrio na sorção pode ser afetado de duas formas diferentes, dependendo do sinal de ΔH_a. Para uma reação exotérmica de sorção ($\Delta H_a < 0$) a constante de equilíbrio K_D decresce com o crescimento da temperatura. Reciprocamente, para uma reação endotérmica de sorção ($\Delta H_a > 0$) o coeficiente de equilíbrio de sorção K_D cresce com o aumento da temperatura.

O uso da equação de van't Hoff para prever o efeito da temperatura na sorção de um pesticida no solo somente é aplicada para processos de sorção em equilíbrio instantâneo e linear. Desta forma, assumindo–se estas condições, esta equação pode ser aplicada para determinar valores de K_D em diferentes temperaturas do solo para estimar a concentração do pesticida no solo como função da temperatura média diária do solo por uma equação de dispersão e de advecção com parâmetros dependentes da temperatura. Contudo, a variabilidade dos valores de ΔH_a, os quais são conseqüência das condições particulares de cada sistema de sorção, tal como a composição mineral e orgânica do solo, pode determinar incertezas significativas nos resultados de previsões dos valores de K_D (Padilla et al. [38]).

Nem sempre para um determinado pesticida os valos de ΔH_v e ΔH_a estão disponíveis na literatura ou são determinados por experimentos. Assim, Mackay et al. [35] aplicaram um fator de $0.084 kJ\, mol^{-1}\, K^{-1}$ a regra de Trouton [52] para estimar o valor de ΔH_v a partir do ponto de ebulição de um composto orgânico (Bacci [4]). Esta regra é dada por $\Delta H_v = 0.084 bp$, onde bp é a temperatura absoluta do ponto normal de ebulição do composto. Para estimar os valores de ΔH_v e ΔH_a Goss & Schwarzenbach [21], a partir de valores conhecidos de ΔH_v e ΔH_a de quase duas centenas de compostos orgânicos, propuseram as seguintes relações empíricas dadas por:

$$\Delta H_v = -3.82 Ln({P_v}^{293}) + 70.0 \tag{27}$$

$$\Delta H_a = -4.17 Ln \left(\frac{K_D}{1.0 \times 10^3\, SSA} \right) - 88.1 \tag{28}$$

onde P_v^{293} (Pa) é a pressão de vapor na temperatura de referência de $293K$, K_D $(kg\, m^{-3})$ é a constante de sorção na mesma temperatura de referência e SSA em $m^2\, g^{-1}$ é a área superficial específica do solo. A área superficial específica do solo pode ser estimada usando a relação proposta por Pionke & De Angelis [41] dada por:

$$SSA = 100.0\,(100.0\, f_{oc} + 2.0\, f_{cl} + 0.4\, f_{st} + 0.005\, f_{sd}) \tag{29}$$

onde f_{oc} , f_{cl} , f_{st} e f_{sd} são a fração volumétrica de carbono orgânico, argila, silte e areia do solo, respectivamente. Adotaremos as relações de Goss & Schwarzenbach [21] para estimar os valores de ΔH_v e ΔH_a.

Supondo–se que o conteúdo volumétrico de ar, água, argila e matéria orgânica do solo, não variam com a profundidade do solo, e tendo–se adotado a expressão que estima a temperatura diária média do solo ao longo do perfil, equação (14), as expressão que determinam os coeficientes de difusão do pesticida na fase gasosa e aquosa do solo, equações (5) e (7), as equações que descrevem a taxa degradação e as constantes de equilíbrio entre o ar e a água e entre o solo e a água, equações (23), (24) e (26), é possível modificarmos a equação (13) de tal forma que seja considerado o efeito da temperatura do solo na dinâmica de dispersão e convecção da concentração do composto na fase líquida do solo. Desta forma podemos escrever a equação (13) como:

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(D_E(T)\frac{\partial C_L}{\partial z}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(J_E(T)C_L\right) - R(T)\frac{\partial C_L}{\partial t} - \mu(T)R(T)C_L = 0 \tag{30}$$

onde

$$\begin{aligned} D_E(T) &= D_{LH} + D_G(T) + D_L(T)H(T) \\ J_E(T) &= J_W - D_L(T)\frac{\partial H(T)}{\partial z} \\ R(T) &= \rho K_D(T) + \theta + \delta H(T) \end{aligned}$$

com $T = T(z,t)$ e $C_L = C_L(z,t)$.

Neste caso, é importante observar que o fator de retardo $R(T) = R(T(z,t))$ varia no solo com a profundidade e com o tempo quando incluímos o efeito da temperatura do solo na taxa de degradação, no coeficiente de sorção e na constante de equilíbrio água–ar da lei de Henry. A equação (30) descreve a evolução da concentração do pesticida na fase aquosa do solo ao longo da profundidade e do tempo sob o efeito da temperatura diária média do perfil do solo.

3.1 Condições Iniciais

O topo do solo no lisímetro, que inicialmente contém o pesticida, é considerado como parte do perfil do solo e a sua existência é incorporada as condições iniciais. O perfil de solo modelado tem a forma de $z = 0$ até $z = +\infty$. As condições iniciais são então das por:

$$C_L(z,0) \;=\; \frac{da}{\varepsilon\,(\rho K_D(z,0) \;+\; \theta \;+\; \delta H(z,0))} \qquad 0 < z \le \varepsilon \tag{31}$$

$$C_L(z,0) \;=\; 0 \qquad \varepsilon < z < +\infty \tag{32}$$

onde da $(g\,m^{-2})$ é a dose de aplicação do pesticida e ε (m) é uma fatia da camada superficial do solo que descreve a incorporação do pesticida aplicado no solo. O modelo dado pela equação (30) necessita de duas condições de contorno, que vamos descrever a seguir.

3.2 Condições de Contorno

Na definição das condições de contorno da fronteira superior é assumido que a água adicionada no topo do solo está livre do composto químico e que não existe um gradiente de concentração na camada do solo de profundidade infinita. Portanto, as condições de contorno são dadas por

$$J_E(T(0,t)C_L(0,t) + D_E(T(0,t))\frac{\partial C_L(0,t)}{\partial z} \;=\; 0 \qquad t \ge 0 \tag{33}$$

$$\frac{\partial C_L(+\infty,t)}{\partial z} \;=\; 0 \qquad t \ge 0 \tag{34}$$

Condições iniciais e de contorno similares a estas foram propostas também nos trabalhos de Freijer et al. [18], Lindstrom & Boersma [33], Jury et al. [29] e Toride et al. [51]. Estas condições de contorno definem o fluxo de transporte do solouto na superfície e é conhecida como condições de Cauchy

[48]. Resolver numericamente a equação (30) com as condições iniciais dadas pela equações (31) e (32) e as condições de fronteira dadas pelas equações (33) e (34) significa estimar a concentração do pesticida sob fluxo estacionário na solução aquosa do solo. Em muitas situações podemos considerar que a condição de contorno (34) é equivalente a condição de Dirichlet homogênea

$$C_L(z_\infty, t) \ = \ 0 \qquad t \geq 0 \tag{35}$$

onde z_∞ é um ponto na profundidade escolhido de modo a representar um domínio físico ilimitado, isto é, não temos mais a presença do pesticida.

3.3 Cálculo da Meia Vida no Modelo DAPESTE

Os valores das concentrações do pesticida na fase aquosa do solo como resultado da solução numérica obtida pelos MEF aplicados a equação (30), podem ser integrados numericamente ao longo de todo o perfil do solo para produzir uma função de uma variável real dependente do tempo dado em dias, que seja útil para estimar a meia vida do pesticida em cada cenário possível de temperatura diária média variável segundo a equação (14). Assim, com estes procedimentos numéricos podemos estimar qual é a meia vida de um pesticida sob a influência da temperatura do solo, tomando como ponto de partida a meia vida do pesticida obtida em laboratório, a temperatura de referência, por exemplo, $293K$. A expressão numérica que estima a quantidade relativa do pesticida ao longo do tempo na camada superficial de incorporação de espessura ε é dada pela função

$$Q_\varepsilon(t) = \frac{\varepsilon}{da} \int_0^\varepsilon C_L(z', t)\,(\rho K_D(z', t) + \theta + \delta H(z', t))dz' \tag{36}$$

Enquanto que a quantidade relativa do pesticida em toda a coluna do lisímetros ou do perfil do solo pode ser estimada por

$$Q(t) = Q_\varepsilon(t) + \frac{\varepsilon}{da} \int_\varepsilon^l C_L(z', t)\,(\rho K_D(z', t) + \theta + \delta H(z', t))dz' \tag{37}$$

onde l é a profundidade máxima do lisímetro ou do perfil do solo e t é o tempo em dias. A meia vida do composto no solo, em função da temperatura do perfil do solo, pode ser estimada pela relação dada por

$$\hat{t}_{1/2} = Q^{-1}\,(0.5) \tag{38}$$

4 Método dos Elementos Finitos

4.1 Semi–discretização no Tempo

Inicialmente faremos a semi–discretização no tempo, através do Método de Eüler Regressivo, da equação (30) que é um Problema de Difusão–Advecção com Dissipação. Considerando uma discretização da variável tempo tomando $t_k = k\delta t$ para $k = 0, 1, 2, \cdots$, onde δt é o passo associado ao tempo. Denotando por $C_L^{(k)}(z) \approx C_L(z, t_k)$ uma aproximação da solução no nível de tempo t_k e por $T^{(k)}(z) = T(z, t_k)$ a temperatura do solo no tempo t_k. Vamos utilizar a mesma notação para as funções $D_E(T(z,t))$, $J_E(T(z,t))$, $R(T(z,t))$ e $\mu(T(z,t))$.

Desse modo, a semi–discretização da equação (30) pelo Método de Eüler Regressivo é apresentada da seguinte forma:

$$R^{(k+1)}(z)\frac{C_L^{(k+1)}(z) - C_L^{(k)}(z)}{\delta t} - \frac{\partial}{\partial z}\left(D_E^{(k+1)}(z)\,\frac{\partial C_L^{(k+1)}(z)}{\partial z}\right)$$

$$+ \frac{\partial}{\partial z}\left(J_E^{(k+1)}(z)\,C_L^{(k+1)}(z)\right) + \mu^{(k+1)}(z)R^{(k+1)}(z)C_L^{(k+1)}(z) = 0 \qquad (39)$$

para $k = 0, 1, 2, \cdots$ com $C_L^{(0)}(z) = C_L(z, 0)$ a condição inicial. Por simplicidade vamos escrever a equação (39) da seguinte forma

$$\delta t\left(- \frac{\partial}{\partial z}\left(D_E^{(k+1)}(z)\,\frac{\partial C_L^{(k+1)}(z)}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(J_E^{(k+1)}(z)\,C_L^{(k+1)}(z)\right)\right)$$

$$+ R^{(k+1)}(z)\left(\delta t\mu^{(k+1)}(z) + 1\right)C_L^{(k+1)}(z) = R^{(k+1)}(z)C_L^{(k)}(z) \qquad (40)$$

Temos que o Método de Eüler Regressivo é um método implícito com um erro de truncamento local da ordem de δt. Os métodos implicitos requerem um esforço computacional maior, pois temos que resolver um novo problema de valores de contorno a cada nível do tempo, entretanto são incondicionalmente estáveis (Johnson [25]). Para que se tenha unicidade da solução da equação (40), que é uma equação elitica, devemos impor as condições de contorno (33) e (35) a cada nível de tempo.

4.2 Formulação Variacional

Com o objetivo obtermos a Formulação Variacional, procederemos formalmente e multiplicamos a equação (40) por uma função teste v pertencente ao espaço $V = \{ v \in H^1([0, z_\infty]) \ / \ v(z_\infty) = 0 \}$, denominado espaço das funções testes, e integramos o resultado sobre o intervalo $[0, z_\infty]$ fazendo uma integração por partes. Desse modo, obtemos o problema variacional:

($\mathcal{V}$) encontrar $C_L^{(k+1)} \in V$, $k = 0, 1, 2, \cdots$, satisfazendo a equação

$$\delta t \left(\int_0^{z_\infty} D_E^{(k+1)}(z) \, \frac{\partial C_L^{(k+1)}(z)}{\partial z} \, \frac{\partial v(z)}{\partial z} dz - \int_0^{z_\infty} J_E^{(k+1)}(z) \, C_L^{(k+1)}(z) \, \frac{\partial v(z)}{\partial z} dz \right)$$

$$+ \int_0^{z_\infty} R^{(k+1)}(z) \left(\, \delta t \mu^{(k+1)}(z) + 1 \, \right) C_L^{(k+1)}(z) \, v(z) dz$$

$$= \int_0^{z_\infty} C_L^{(k)}(z) R^{(k+1)}(z) \, v(z) dz \qquad ; \qquad \forall \ v \in V \tag{41}$$

com $C_L^{(0)}(z) = C_L(z, 0)$ a condição inicial.

Note que neste caso o espaço das funções testes é igual ao espaço de aproximação. A condição de contorno (33) é denominada Condição Natural pois é imposta naturalmente na Formulação Variacional e a condição de contorno (35), denominada Condição Essencial, foi imposta no espaço das funções admissíveis V.

4.3 Discretização da Formulação Variacional

Na discretização da Formulação Variacional (41) , utilizamos vários espaços de Elementos Finitos e os Métodos de Galerkin e os da família de Petrov–Galerkin para obtermos uma solução aproximada para a concentração $C_L(z, t_{k+1})$ no nível de tempo t_{k+1}, que vamos descrever a seguir. Note que (30) é uma Equação de Difusão–Advecção, que pode trazer dificuldades para os métodos numéricos nos casos em que o processo de advecção tem predominância sobre o transporte difusivo. Desse modo, o Método de Galerkin Clássico não apresenta uma boa solução numérica nas regiões de transição muito rápida. Assim, os Métodos de Petrov–Galerkin procuram solucionar tais dificuldades. Para um estudo mais detalhado sobre o tema, podem ser consultados Axelssson & Barker [3], Johnson [25] e Rappaz & Picasso [43].

4.3.1 Método de Galerkin

Vamos apresentar os espaços de elementos finitos que iremos utilizar para a discretização do problema variacional (41) , obtendo assim a discretização espaço–tempo para o problema de valores de contorno descrito acima. Seja $\Pi : 0 = z_1 < \cdots < z_{N+1} = z_\infty$ uma partição qualquer do intervalo $[0, z_\infty]$. Vamos denotar por $L_1(\Pi)$ o Espaço das Funções de Lagrange Lineares por Partes associado à partição Π e por $L_2(\Pi)$ o Espaço das Funções de Lagrange Quadráticas por Partes associado à partição Π .

Vamos considerar um subespaço de dimensão finita V_h do espaço de aproximação V da seguinte forma:

$$V_h = \{ v_h \in L_r(\Pi) \ / \ v_h(z_\infty) = 0 \} \tag{42}$$

para $r = 1, 2$. Temos que a dimensão de $L_r(\Pi)$ é igual a $rN + 1 = n + 1$. Desse modo, o espaço V_h tem dimensão $rN = n$. Seja $\{ \varphi_1, \cdots, \varphi_n \}$ uma base nodal para o subespaço de aproximação V_h . Assim, toda função $v_h \in V_h$ é escrita de modo único da seguinte forma:

$$v_h(x) = \sum_{j=1}^{n} \alpha_j \varphi_j(x) \tag{43}$$

A discretização do Problema Variacional (41) , usualmente denominada de Método de Galerkin, consiste em sua definição sobre o subespaço V_h . Desse modo, vamos buscar uma aproximação para $C_L^{(k+1)}(x)$ em V_h para todo $k = 0, 1, 2, \cdots$.

4.3.2 Método de Galerkin com Funções Bolha

Vamos apresentar um novo espaço de elementos finitos que será utilizado como espaço de aproximação, que tem por objetivo tornar mais estável o método de Galerkin para os problemas de advecção dominante. Para isso, vamos definir o espaço das funções bolha.

Dizemos que uma função ψ_j é uma função bolha, associada ao j-ésimo subintervalo $J = [x_j, x_{j+1}]$ para todo $j = 1, \cdots, N$, se

- ψ_j tem suporte contido em J
- $\psi_j(x_j) = \psi_j(x_{j+1}) = 0$
- $\psi_j(x) > 0$ em J

Vamos denotar por $\mathcal{B}(\Pi)$ o espaço das funções bolha, claramente sua base é dada por $\{ \psi_1, \cdots, \psi_N \}$. Consideramos agora um novo espaço de elementos finitos $L_1^b(\Pi)$ associado à partição Π, que é um subespaço de $H^1([0, z_\infty])$, definido da seguinte forma:

$$L_1^b(\Pi) \;=\; L_1(\Pi) \;\oplus\; \mathcal{B}(\Pi) \tag{44}$$

Note que a dimensão do subespaço $L_1^b(\Pi)$ é igual a $2N + 1$. Desse modo, toda função $v \in L_1^b(\Pi)$ é escrita de modo único da seguinte forma:

$$v(x) \;=\; \sum_{j=1}^{N+1} \alpha_j \lambda_j(x) \;+\; \sum_{j=1}^{N} \beta_j \psi_j(x) \tag{45}$$

onde $\{ \lambda_1, \cdots, \lambda_{N+1} \}$ é a base do espaço $L_1(\Pi)$.

Vamos considerar um subespaço de dimensão finita V_h^b do espaço de aproximação V da seguinte forma:

$$V_h^b \;=\; \{ v_h \in L_1^b(\Pi) \;/\; v_h(z_\infty) \;=\; 0 \} \tag{46}$$

Desse modo, o espaço de aproximação V_h^b tem dimensão $2N$ e claramente sua base é dada por $\{ \lambda_1, \cdots, \lambda_N \} \bigcup \{ \psi_1, \cdots, \psi_N \}$. Assim, toda função $v_h \in V_h^b$ é escrita de modo único da seguinte forma:

$$v_h(x) \;=\; \sum_{j=1}^{N} \alpha_j \lambda_j(x) \;+\; \sum_{j=1}^{N} \beta_j \psi_j(x) \tag{47}$$

A discretização do Problema Variacional (41) utilizando o subespaço V_h^b, como espaço das funções testes e também como espaço de aproximação, é usualmente denominado de Método de Galerkin com Funções Bolha, que é mais estável que o Método de Galerkin Clássico. A inclusão de funções bolha funciona como um Método de Petrov-Galerkin, que são estáveis para os problemas de advecção dominante (Franca [17], Fernandes [16]). Para um estudo mais didático sobre soluções numéricas para problemas de valores de contorno através dos Métodos dos Elementos Finitos, bem como a construção dos espaços de elementos finitos utilizados neste trabalho, pode ser consultado Pulino & Fernandes [42] que é um texto produzido para um minicurso que está disponivel na página www.ime.unicamp.br/∼pulino/ermac2002/. A referência Fernandes & Pulino [16] é um relatório de pesquisa que está disponível na página www.ime.unicamp.br/∼pulino/relatorios/.

5 Simulações Numéricas e Resultados

Selecionamos o herbicida atrazina para simular o efeito da temperatura do solo na dispersão–advecção deste herbicida na fase líquida do solo. Escolhemos uma amostra de solo sul americano do tipo Neossolo quartzarênico, cujas características médias necessárias para a simulação numérica pelo modelo DAPESTE estão descritas na Tabela 1. Este tipo de solo é freqüentemente encontrado em áreas de recarga do Aqüífero Guarany, localizado no sudeste da América do Sul. A Tabela 2 apresenta as características físico–químicas do herbicida atrazina necessárias para estimar a constante de Henry, a difusão na fase gasosa e na fase líquida do solo, a sorção deste pesticida aos constituintes sólidos do solo e a taxa de degradação aparente no solo. Estes dados, compilados por Hornsby et al. [24], são obtidos em laboratório a temperatura de 293 ou $298K$. Em nossas simulações assumiremos o valor de $293K$ para a temperatura de referência T_r. Com os dados da Tabela 1 e da Tabela 2 o coeficiente de sorção K_D^{293}, a taxa de degradação aparente μ_r^{293} e a constante de Henry H_{293} são estimados pelas expressões (11), (22) e (25), respectivamente. A energia de ativação de Arrhenius de $96kJ\,mol^{-1}$ usada nas simulações foi calculada em laboratório por Andréa et al. (1997), variando a temperatura das suas amostras de solo entre 283 e $313K$. Com os dados da Tabela 1 e da Tabela 2, o calor de sorção $\Delta H_a = -35.9kJ\,mol^{-1}$ para atrazina foi estimado pela equação (28). O valor negativo para ΔH_a indica reação de sorção de natureza endotérmica e está de acordo com os valores determinados experimentalmente por Fruhstorfer et al. [19] para o herbicida atrazina em argilas montmorillonitic e kaolinitic. A entalpia de volatilização ΔH_v da atrazina estimada pela equação (27) a partir de sua pressão de vapor na temperatura de referência ($T_r = 298K$) é de $106kJ\,mol^{-1}$.

A equação (14) e os procedimentos de cálculos descritos por Wu & Nofzinger [58] foram utilizados para determinar a flutuação média diária da temperatura do solo descrito na Tabela 1. Em nossas simulações foram supostas três situações distintas de temperatura mínima e máxima da superfície do solo. Na primeira situação a temperatura da superfície e de todo o perfil do solo foi mantida constante em $293K$; na segunda a temperatura da superfície do solo variou entre o valor mínimo de 278 e máximo de $298K$; na terceira a variação considerada foi entre o valor mínimo de 288 e máximo de $308K$. As temperaturas médias diárias do perfil do solo da Tabela 2 foram estimadas pela equação (14) para um período de 720 dias. Em todas as nossas simulações supomos que a atrazina foi aplicada ao solo no número dia zero e que neste dia ocorreu a temperatura mínima anual. A dose aplicada em todas as três simulações foi de $0.4 g\, m^{-2}$. Para a camada superfícial de incorporação foi assumido o valor de $\varepsilon = 0.05m$. A profundidade máxima da condição de contorno (34) foi de $l = 2.5m$. Todos estes valores foram usados pelo modelo DAPESTE para simular as concentrações do herbicida atrazina na fase líquida do solo. Estas concentrações determinaram a meia vida deste herbicida nas três situações de temperaturas escolhidas em nossas simulações, usando–se as equações (36), (37) e (38).

Assim, fixando–se a profundidade de $1.70m$ e considerando–se os valores médios das características do perfil Neossolo quartzarênico dado na Tabela 1 e físico–químicas da atrazina expressas na Tabela 2, o modelo DAPESTE estimou a concentração de $9.0 \times 10^{-5} g\, m^{-3}$ após 550 dias da aplicação e meia vida de 140 dias na temperatura de superfície variando entre 278 e $298K$, a concentração de $2.0 \times 10^{-7} g\, m^{-3}$ após 340 dias da aplicação e meia vida de 78 dias na temperatura de superfície variando entre 288 e $308K$ e a concentração de $9.0 \times 10^{-5} g\, m^{-3}$ após 400 dias da aplicação e meia vida de 60 dias na temperatura constante de $293K$. Estes resultados ilustram a importância da temperatura do solo na coleta de amostra da solução do solo em uma mesma profundidade em distintas temperaturas do perfil do solo. As Figuras 1, 2 e 3, apresentam os resultados numéricos da evolução da concentração do herbicida atrazina ao longo do tempo e do perfil para temperaturas iniciais de superfície de $293K$, variando entre 278 e $298K$, e entre 288 e $308K$. Nessas mesmas figuras pode–se observar o efeito da temperatura inicial sobre a concentração inicial dada pela condição inicial (31). As curvas da Figura 4 demonstram o efeito destas faixas de temperatura superficial e de todo o perfil do solo sobre a meia vida do herbicida atrazina no solo. Curvas similares para a degradação foram observadas experimentalmente por Vischetti et al. [59] para o herbicida rimsulforon em diferentes regimes de umidade e temperatura do solo. Tais curvas demonstram que a hipótese de degradação de primeira ordem, freqüentemente assumida no estudo do comportamento ambiental de pesticidas ou de compostos orgânicos, pode ser uma decisão equivocada. Pode-se observar pelas curvas da Figura 4 os valores da meia vida para atrazina em cada situação da temperatura de superfície escolhida para as nossas simulações. Com efeito, para $T = 293$ tem-se $\hat{t}_{1/2} = 60$ dias, com T variando entre 278 e $298K$ então $\hat{t}_{1/2} = 140$ dias e para T variando entre 288 e $308K$ acarreta $\hat{t}_{1/2} = 78$ dias. Os gráficos da Figura 5 ilustram a evolução da temperatura ao longo dos 720 dias e o seu efeito na superfície $(z = 0.0m)$ e em $2.0m$ de profundidade na taxa de degradação, no coeficiente de sorção e no fator de retardo. Com estes mesmos valores de temperatura e profundidade pode–se observar nos gráficos da Figura 6 a evolução ao longo dos 720 dias o efeito da temperatura sobre a difusão efetiva, a constante de Henry, a difusividade da atrazina na fase gasosa e aquosa do solo.

Tabela 1: Características físico–químicas médias do Neossolo quartzarênico usada na simulação do herbicida atrazina pelo modelo DAPESTE.

ρ	θ	δ	f_{oc}	SSA	f_{cl}	V	λ
$kg\,m^{-3}$				$m^2\,g^{-1}$		$m\,d^{-1}$	m
1460	0.17	0.50	0.002	100	0.08	6.9	1.0×10^{-5}

Tabela 2: Características físico–químicas do herbicida atrazina necessárias para a simulação pelo modelo DAPESTE.

P_w	V_c	P_v	S	K_{oc}	$t_{1/2}$
$g\,mol^{-1}$	$cm^3\,mol^{-1}$	Pa	$g\,m^{-3}$	$m^3\,kg^{-1}$	d^{-1}
215.7	251	3.8×10^{-5}	33.0	0.1	60

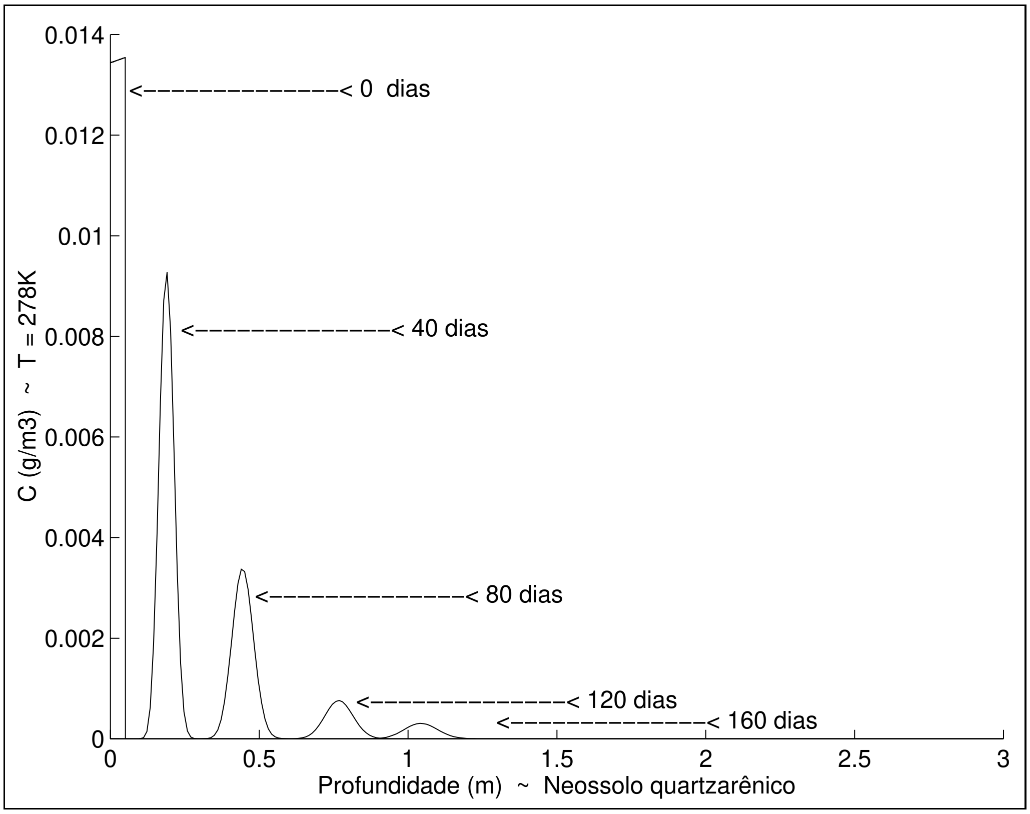

Figura 1: Simulação da concentração do herbicida atrazina estimada pelo modelo DAPESTE com temperatura do solo constante de $293K$.

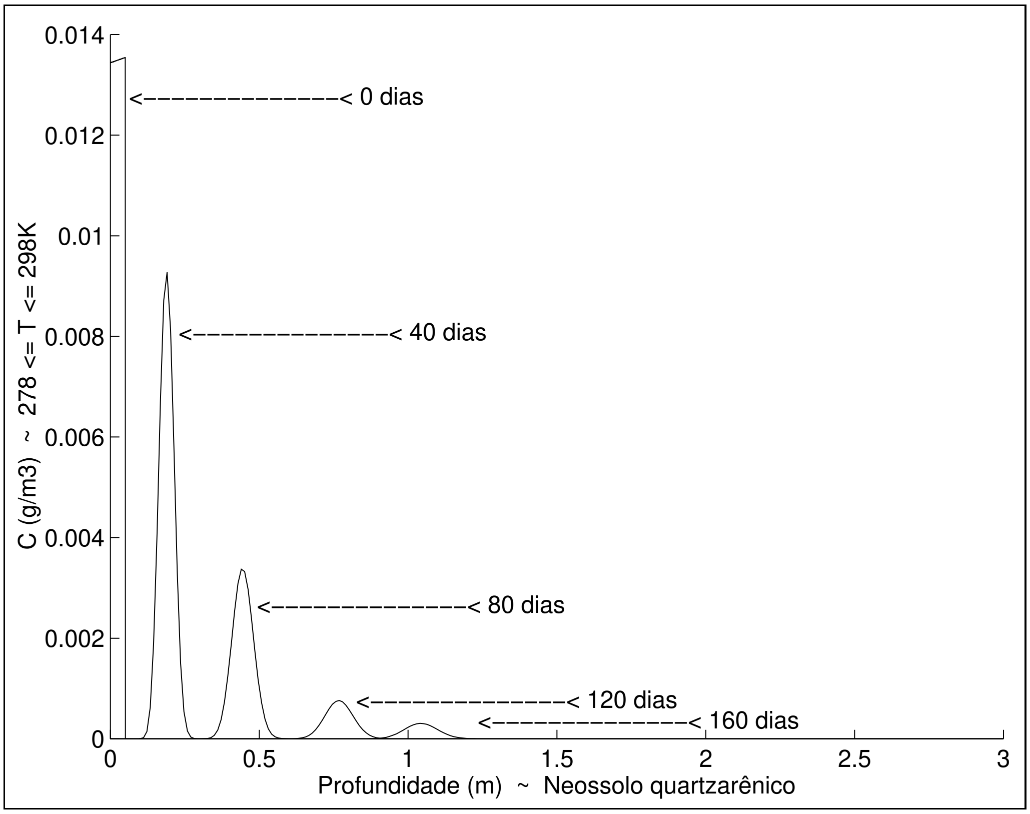

Figura 2: Simulação da concentração do herbicida atrazina estimada pelo modelo DAPESTE com temperatura do solo variando entre 278 e $298K$.

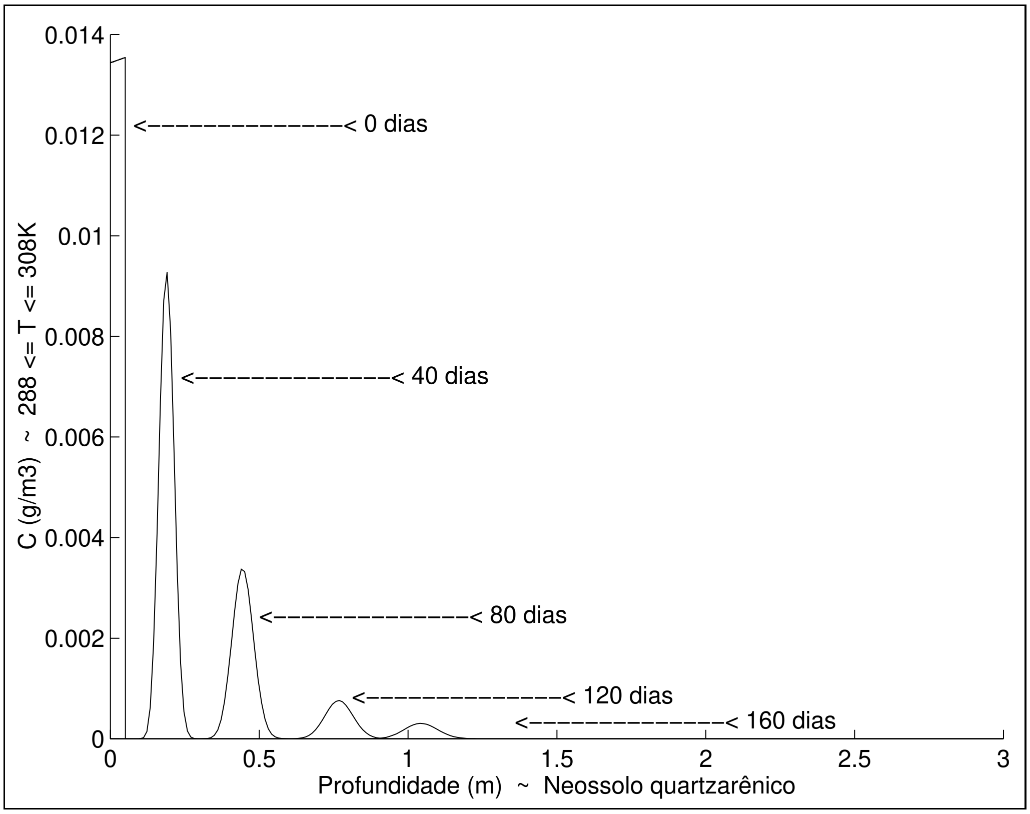

Figura 3: Simulação da concentração do herbicida atrazina estimada pelo modelo DAPESTE com temperatura do solo variando entre 288 e $308K$.

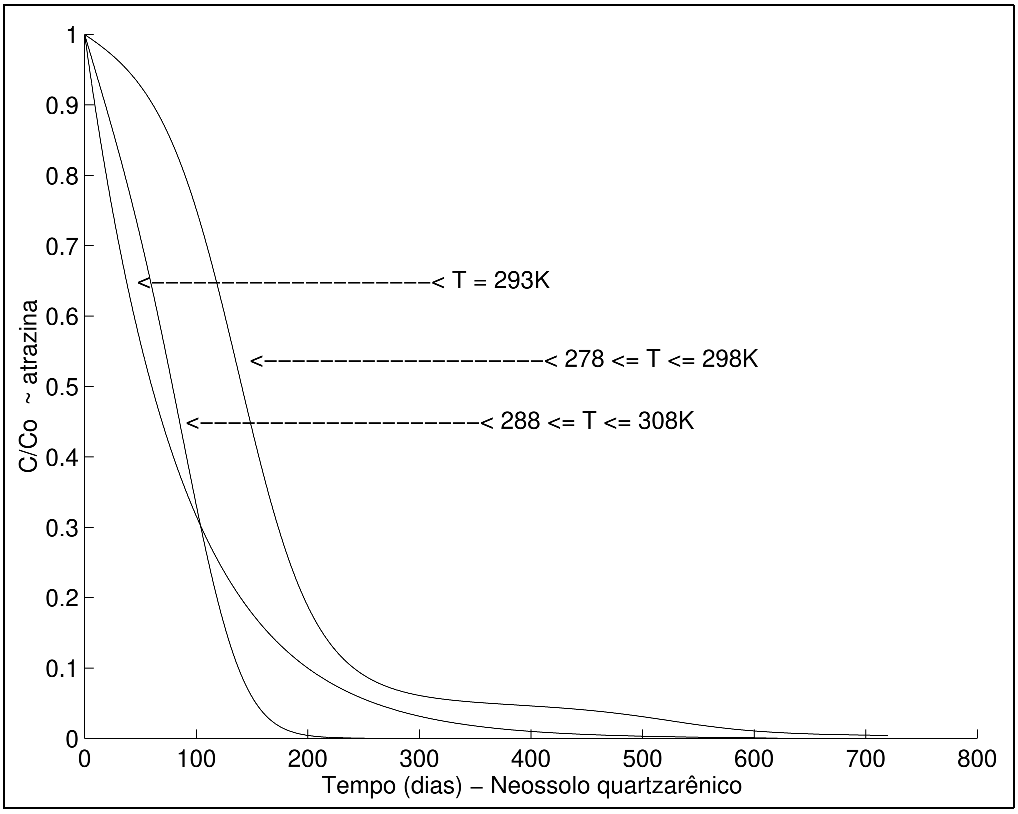

Figura 4: Curvas de degradação ou da concentração relativa do herbicida atrazina estimadas pelo modelo DAPESTE com os três respectivos cenários de temperatura do solo.

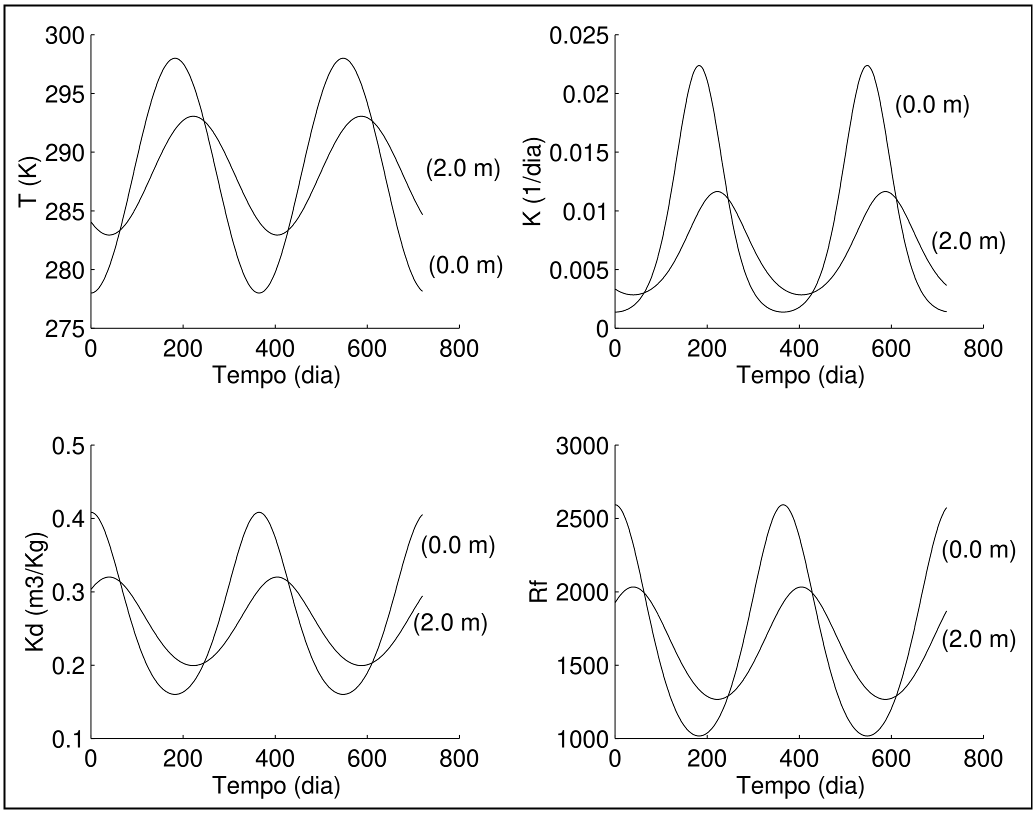

Figura 5: Simulação da temperatura do solo, da taxa de degradação, do coeficiente de sorção e do fator de retardo como função da temperatura do solo.

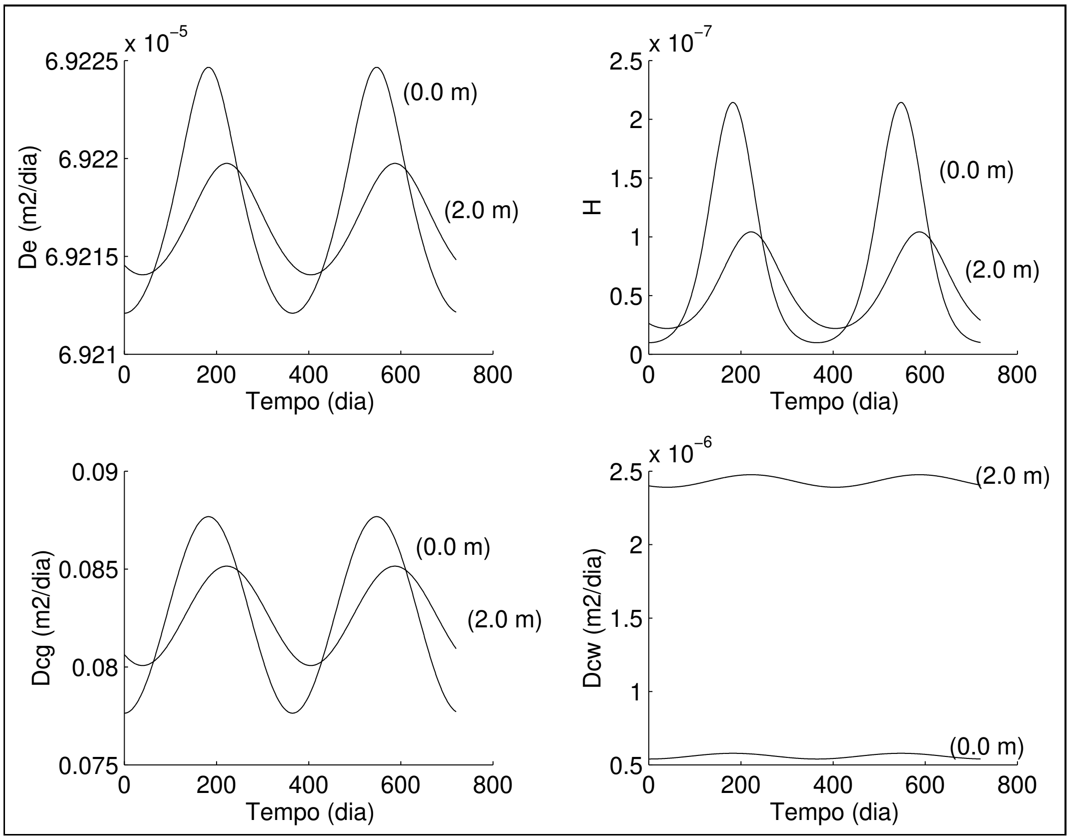

Figura 6: Simulação da dispersão hidrodinâmica, da difusividade gasosa, da difusividade aquosa e da constante de Henry como função da temperatura do solo variando entre 278 e $298K$.

6 Conclusões

Foi apresentado o modelo DAPESTE (Dispersão–Advecção de PESticidas no solo sob o efeito da TEmperatura). Este modelo considera o efeito da temperatura do perfil do solo na taxa de degradação, na constante de Henry, no coeficiente de sorção e na difusividade gasosa e aquosa do pesticida na matriz do solo. A equação adotada para a temperatura do perfil do solo estima a temperatura diária média para cada profundidade e está descrita por uma função periódica com o tempo e com a profundidade do solo, a qual é atenuada exponencialmente com a profundidade do solo. Os parâmetros termodinâmicos do modelo como a entalpia de volatilização, o calor de sorção e a energia de ativação de Arrhenius, não são encontrados freqüentemente na literatura ou em bancos de dados sobre pesticidas. Esta dificuldade pode inviabilizar o uso de modelos do tipo do apresentado neste trabalho. Porém, quando estes valores são determinados experimentalmente pode–se fazer estimativas valiosas sobre o comportamento de pesticidas no solo. A equação de governo do modelo DAPESTE, equação (30), supõe que a velocidade média de água nos poros e as constante hídricas do solo são constantes em todo o lisíimetro. A adaptação do modelo DAPESTE, para solos saturados ou parcialmente saturados com velocidade de água nos poros variável, é direta. A utilização de métodos numéricos do tipo elementos finitos se fez necessário pela característica periódica dos parâmetros envolvidos na concepção da equação de governo do modelo DAPESTE e pela predominância da componente dispersiva do modelo sobre a advectiva. As simulações numéricas apresentadas indicam a importância da temperatura do solo no processo de lixiviação de pesticidas, principalmente por esta afetar significativamente a degradação do pesticida no solo e a sorção destes compostos na matéria sólida da matriz do solo. Para alguns compostos voláteis, como os herbicidas trifluralina, EPTC ou molinato, também é significativo o efeito da temperatura do solo sobre o coeficiente de partição água–ar da lei de Henry e, conseqüentemente, sobre a volatilização do pesticida da superfície do solo. Uma melhoria possível do modelo DAPESTE seria considerar o efeito da temperatura da superfície do solo na volatilização do pesticida. Segundo Taylor & Spencer [50] os dois principais fatores ambientais que definem o comportamento de pesticidas no solo são a umidade e a temperatura do solo, sendo que a umidade tem um peso relativo mais significativo do que a temperatura. Porém, Bromilow et al. [10] observaram que a umidade do solo não influiu na taxa de degradaçao de cinco fungicidas triazoles e identificaram uma relação inversa de dependência entre a temperatura do solo e a taxa de degradação destes fungicidas. Considerando–se apenas o efeito da temperatura do solo nos parâmetros do fator de retardo e na taxa de degradação, pode–se observar quão importante é a temperatura do solo no estudo do comportamento ambiental de pesticidas, tanto no que diz respeito a sua eficiência agronômica quanto na proteção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas. Uma versão compacta deste trabalho foi publicada por Paraíba & Pulino [39]. É importamnte observar que o conhecimento do destino de um pesticida aplicado no solo de um cultivo agrícola tem também interesses ecoômicos, visto que um pesticida que lixivia rapidamente pode demandar mais aplicações. O modelo DAPESTE, todavia não foi validado experimentalmente.

Referências

[1] Anderson, M. P., 1979. Using models to simulate the movement of contaminants through groundwater flow systems. Crit. Rev. Environ. Control 9, 97-156.

[2] Andréa, M. M., Matallo, M. B., Tomita, R. Y., Luchini, L. C., 1997. Effect of temperature on dissipation of [14C]-atrazine in a brazilian soil. Pesq. Agropec. Bras., 32(1), 95-100.

[3] Axelsson, O., Barker, V. A., 1984. Finite Element Solution of Boundary Value Problems, Academic Press.

[4] Bacci, E., 1994. Ecotoxicology of Organic Contaminants. Lewis Publishers, Boca Raton, Fl, 1994.

[5] Bamford, H., A., Poster, D., L., Baker, J. E., 1999. Environmental Toxicology and Chemistry, 18(9), 1901-1912.

[6] Bear, J., 1972. Dynamics of Fluids in Porous Media. Elsevier, New York.

[7] Bigger, J. W., Nielson, D. R., 1976. Probability, Statistics, and Decision for Civil Engineers. McGraw Hill Book Company.

[8] Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., 1960. Transport Phenomena. Wiley, New York.

[9] Boesten, J. J. T. I., 2000. From laboratory to field: uses and limitations of pesticide behaviour models for the soil/plant system. Weed Research 40, 123-138.

[10] Bromilow, R. H., Evans, A. A., Nicholls, P. H., 1999. Factors affecting degradation rates of five triazole fungicides in two soil types: 1. Laboratory incubations. Pesticides Science, 55 1129-1134.

[11] Campbell, G. S., 1985. Soil Physics with Basic: Transport Models for Soil–Plant Systems. Elsevier, Amsterdam.

[12] Chiou, C. T., Peters, L. J., Freed, V. H., 1979. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds, Science 206, 831-832.

[13] Chiou, C. T., 1989. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter, In Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils, Sawhney, B. L., Brown, K. (Eds.) American Society for Agronomy, Madison, WI.

[14] Currie, J. A., 1965. Diffusion within the soil microstructure: A structural parameter for soil. J. Soil Sci. 16, 279-289.

[15] Farouki, O. T., 1986. Thermal properties of soils. Series on rock and soil mechanics. Vol. 11. Trans. Tech. Publ., Clausthal–Zellerfeld, Germany.

[16] Fernandes, M. R. , Pulino, P., 1998. Métodos estabilizados de elementos finitos, Relatório de Pesquisa 39/98, IMECC/UNICAMP.

[17] Franca, L.P. , Farhat, C., 1995. Bubble functions prompt unusual stabilized finite element methods, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, No. 123, pag. 299-380

[18] Freijer, J. I., Veling, E. J. M., Hassanizadeh, S. M., 1998. Analytical solutions of the convection-dispersion equation applied to transport of pesticides in soil columns. Environmental Modelling & Software 13, 139-149.

[19] Fruhstorfer, P., Schneider, R. J., Weil, L., Niessner, R., 1993. Factors influencing the adsorption of atrazine on montmorillonitic and kaolinitic clays. The Science of the Total Environment 138, 317-328.

[20] Gemant, A., 1950. The thermal condutivity of soils.J. Appl. Phys. 21, 750–752.

[21] Gos, K.U., Schwarzenbach, R. P., 1999. Empirical prediction of heats of vaporization and heats of adsorption of organic compounds. Environ. Sci. Technol. 33, 3390-3393.

[22] He, Y., Yediler, A., Sun, T., Kettrup, A., 1995. Adsorption of fluoranthene on soil and lava: affects of the organic carbon contents of adsorbents and temperature. Chemosphere, 30(1), 141-150.

[23] Hillel, D. G. M., 1982. Introduction to Soil Physics. Academic Press, San Diego, CA.

[24] Hornsby, A. G., Don Wauchope, R. and Herner, A. E., 1996. Pesticide Properties in the Environment. Springer-Verlag, New York, Inc., New York, NY.

[25] Johnson, C., 1987. Numerical Solution of Partial Differential Equations by the Finite Element Method, Cambridge University Press.

[26] Marshall, T. J., Holmes, J. W., 1988. Soil Physics. Cambridge Univ. Press, Ney York.

[27] Jury, W. A., Gardner, W. R., Gardner, W. H., 1991. Soil Physics. John Wiley & Sons, Inc., New York.

[28] Jury, W. A., Spencer, W. F., Farmer, W. J., 1983. Behavior assessment model for trace organic in soil: I. Model description. J. Environ. Qual. 12(4), 558-564.

[29] Jury, W. A., Russo, D., Streile, G., El Abd, H., 1990. Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface. Water Resource. Res. 26, 13-20.

[30] Kavanaugh, M. C., Trussel, R. R., 1980. Design of aeration towers to strip volatile contaminants from drink water. J. Am. Water Works Assoc., 72(12), 684-692.

[31] Keen, R. E., Spain, J. D., 1992. Computer Simulation in Biology: A Basic Introduction. Wiley-Liss, New York.

[32] Klotz, D., Seiler, K. P., Moser, H., Neumaier, F., 1980. Dispersivity and velocity relationship from laboratory and field experiments. J. of Hydrology 45, 169-184.

[33] Lindstrom, F. T., Boersma, L., 1971. A theory on the mass transport of previously distributed chemicals in a water saturated porous medium. Soil Science 111, 192-199.

[34] Lyman, W. J., Reehl, W. F., Rosenblatt, D. H., 1982. Handbook of Chemical Property Estimation Methods. American Chemical Society, Washington, DC.

[35] Mackay, D., Paterson, S., Schroeder, W. H., 1986. Model describing the rates of transfer processes of organic chemicals between atmosphere and water. Environ. Sci. Technol. 20, 810-816.

[36] Millington, R. J., 1959. Gas diffusion in porous media. Science 130, 100-102.

[37] Millington, R. J. and Quirk, J. P., 1961. Permeability of porous solids. Trans. Faraday Soc. 57, 1200-1207.

[38] Padilla, F., Lafrance, P., Robert, C., Villeneuve, Jean-Pierre, 1988. Modeling the transport and the fate of pesticides in the unsaturated zone considering temperature effects. Ecological Modelling 44, 73-88.

[39] Paraíba, L. C., Pulino, P., 2003. Pesticide dispersion–advection equation with soil temperature effect. Environmetrics. (aceito)

[40] Paraíba, L. C., Spadotto, C. A., 2002. Soil temperature effect in calculating attenuation and retardation factors. Chemosphere, 48:9, 905–912.

[41] Pionke, H. B., De Angelis, R. J., 1972. Method for distributing pesticide loss in field runoff between the solution and adsorbed phase. In: CREAMS, a Field Scale Model for Chemicals, Runoff, and Erosion from Agricultural Management Systems, USDA Conservation Res. Rep. 26 (Wasington, DC: USDA, SEA) pp. 607-645.

[42] Pulino, P., Fernandes, M. R., 2002. Resolução de Equações Diferenciais via Métodos dos Elementos Finitos, minicurso, ERMAC 2002, UNESP, Presidente Prudente, SP, 12 a 14 de Junho de 2002.

[43] Rappaz, J. , Picasso, M., 1998. Introduction à l'analyse numérique, Presses polytechniques et universitaires romandes.

[44] Reichman, R., Mahrer, Y., Wallach, R., 2000. A combined soil-atmosphere model for evaluating the fate of surface-applied pesticide. 1. Model development and verification. Environ. Sci. Technol. 34, 1313-1320.

[45] Reichman, R., Mahrer, Y., Wallach, R., 2000. A

combined soil-atmosphere model for evaluating the fate of surface-applied pesticide. 2. The effect of varying environmental conditions. Environ. Sci. Technol. 34, 1313-1320.

[46] Sagebiel, J. C., Seiber, J. N., Woodrow, J. E., 1992. Comparison of headspace and gas–stripping methods for determining the Henry's Law Constant (H) for organic compounds of low to intermediate H. Chemosphere 25(12), 1763-1768.

[47] Staudinger, J., Roberts, P. V., 1996. A critical review of Henry's law constants for environmental applications. In Critical Reviews in Environmental Science and Technology. Logan, T. J. (Ed.) 26(3), 205-297.

[48] Sun, N. Z., 1995. Mathematical Modeling of Groundwater Pollution. Springer, New York.

[49] Szecsody, J. E., Bales, R. C., 1991. Temperature effects on chlorinated–benzene sorption to hydrophobic surfaces. Chemosphere 22(12), 1141-1151.

[50] Taylor, A. W., Spencer, W. F., 1990. Volatilization and vapor trnasport processes. In: Cheng, H. H. (Ed.), Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. Soil Science Society of America Book Series: Wisconsin.

[51] Toride, N., Leij, F. J., van Genuchten, M. Th., 1993. Flux–averaged concentrations for transport in soils having nonuniform initial solute distributions. Soil Sci. Soc. Am. J. 57, 1406-1409.

[52] Trouton, R., 1884. IV. On molecular latent heat, Phil. Mag. 18, 54-57.

[53] van Genuchten, M. Th., Wierenga, P. J., 1986. Solute Dispersion Coefficients and Retardation Factors. In: Klute, A. (Ed.), Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods. American Society of Agronomy. Soil. Sci. Soc. Am., Wisconsin, Second Edition, 1025–1088.

[54] van Wijk, W. R., 1963. Physics of plant environment. North–Holland Publ. Co., Amsterdam.

[55] Wagenet, R. J., Rao, P. S. C., 1990. Modeling Pesticide Fate in Soils. In: Cheng, H. H. (Ed.), Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling. Soil Science Society of America Book Series: Wisconsin.

[56] Walker, A. 1987. Evaluation of a simulation model for prediction of herbicide movement and persistence in soil. Weed Research 27, 143-152.

[57] Weber, Jr, W. J., DiGiano, A. F., 1995. Process Dynamics in Environmental Systems. Environmental Science and Technology: A Wiley–Interscience Series of Texts and Monographs. New York.

[58] Wu, J., Nofzinger, D. L., 1999. Incorporating temperature effects on pesticide degradation into a management model. J. Environ. Qual. 28, 92-100.

[59] Vischetti, C., Perucci, P., Scarponi, L., 1997. Rimsulfuron in soil: Effect of persistence on growth and activity of microbial biomass at varying environmental conditions. Biogeochemistry 39, 165-176.