ERMAC 2001 – 23 a 25 de Abril

Difusão-Advecção de Pesticidas no Solo com Influência da Temperatura

Lourival Costa Paraíba

Embrapa Meio Ambiente

Petrônio Pulino

D.M.A – IMECC / UNICAMP

Uberlândia - MG

Simulação numérica da dispersão–convecção de pesticidas no solo: o efeito da temperatura do solo

Equação de Conservação de Massa

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} + \frac{\partial J_S}{\partial z} - KC_T = 0$$

C_T $(mg \cdot m^{-3})$

concentração total

J_S $(mg \cdot m^{-2} \cdot d^{-2})$

fluxo total de massa

K (d^{-1})

taxa de degradação

Concentração Total do Pesticida

$$C_T = \rho C_A + \theta C_L + \delta C_G$$

C_A

concentração sorvida ao solo

C_L

concentração na água do solo

C_G

concentração na fração gasosa do solo

$\rho\ kg \cdot m^{-3}$

densidade total do solo

θ

conteúdo volumétrico de água do solo

δ

conteúdo volumétrico de ar do solo

Fluxo Total de Massa

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

J_W $(m \cdot d^{-1})$

densidade do fluxo de água

D_G $(m^2 \cdot d^{-1})$

difusão do pesticida no ar

D_L $(m^2 \cdot d^{-1})$

difusão do pesticida na água

D_{LH} $(m^2 \cdot d^{-1})$

dispersão hidrodinâmica

Coeficiente de Dispersão Hidrodiâmica

$$D_{LH} = \lambda V^{\beta}$$

$V = \frac{J_W}{\theta}$ $(m \cdot d^{-1})$

velocidade de água nos poros do solo

λ (m)

coeficiente de dispersividade hidrodinâmica

$0 \leq \beta \leq 1.2$

parâmetro empírico

Difusão do Pesticida na Fase Gasosa do Solo

$$D_G = \xi_G(\delta) D_{cg}$$

$$\xi_G(\delta) = \frac{\delta^{10/3}}{\phi^2}$$

efeito da tortuosidade do solo

ϕ

porosidade do solo

D_{cg}

difusividade do pesticida no ar do solo

Difusividade do Pesticida no Ar do Solo

$$D_{cg} = \frac{8.64 \times 10^{-3} T^{1.75} \sqrt{M}}{p(V_g^{1/3} + V_c^{1/3})^2}$$

T

temperatura absoluta

p

pressão atmosférica

$V_g = 20.1 cm^3 \cdot mol^{-1}$

volume molar do ar

V_c $(cm^3 \cdot mol^{-1})$

volume molar do pesticida

$M = (m_g + m_c)/(m_g m_c)$

Difusão do Pesticida na Fase Aquosa do Solo

$$D_L = \xi_L(\delta) D_{cl}$$

$$\xi_L = \frac{\theta^{10/3}}{\phi^2}$$

tortuosidade do solo

ϕ

porosidade do solo

D_{cg} $(m^2 \cdot s^{-1})$

difusividade do pesticida na água do solo

Difusividade do Pesticida na Água

$$D_{cl} = \frac{6.4 \times 10^{-7} \left(\varphi_W^{\circ} m_W\right)^{0.5} T}{\mu_v V_c^{0.6}}$$

$\varphi_v^{\circ} = 2.6$

associação do solvente água

$m_W = 18 g \cdot mol^{-1}$

peso molecular da água

$\mu_v = 8.9 \times 10^{-1} cp$

viscosidade da água

V_c $(cm^3 \cdot mol^{-1})$

volume molar do pesticida

Equilíbrio Entre as Fases do Solo

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

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

K_D $(m^3 \cdot kg^{-1})$

coeficiente de sorção

H

constante de equilíbrio da lei de Henry

$K_D = K_{OC} f_{OC}$

K_{OC} $(m^3 \cdot kg^{-1})$

coeficiente de partição ao carbono orgânico do solo

f_{OC}

fração volumétrica de carbono orgânico do solo

Concentração Total do Pesticida no Solo

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

Concentração do Pesticida na Água do Solo

$$D_E \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - V \frac{\partial C_L}{\partial z} - R \frac{\partial C_L}{\partial t} - KRC_L = 0$$

$$D_E = \frac{D_{LH}}{\theta} + D_L + \frac{\delta H D_G}{\theta}$$

difusividade efetiva

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

fator de retardo

Temperatura Diária Média do Perfil do Solo

$$T(z,t) = T_a + \left(A_0 e^{-z/d}\right) \sin\left(\varpi t - z/d - \varphi_0\right) + 273$$

T_a temperatura anual média

A_0 amplitude

$d = \sqrt{2\kappa / C_h \varpi}$ fator de atenuação

κ condutividade térmica do solo

C_h capacidade calorífica do solo

$\varpi = 2\pi/365$ freqüência radial

$\varphi_0 = \pi/2 + \varpi t_0$ constante de fase

t_0 número dia

Equação de Arrhenius

$$K(T_c) = K_r \exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_c - T_r}{T_r T_c}\right)\right)$$

E_a $(kJ{\cdot}mol^{-1})$ energia de ativação de Arrhenius

R constante da lei dos gases

$t^r_{1/2} = \frac{Ln(2.0)}{K_r}$ tempo de meia vida

$K_r = \frac{Ln(2.0)}{t^r_{1/2}}$ velocidade de degradação

Equação de Clausius–Clapeyron

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

ΔH_v $(kJ \cdot mol \cdot {}^{\circ}K^{-1})$ entalpia de volatilização

$H_r = \frac{P_v\, P_w}{S\, R\, T_r}$ constante de Henry na T_r

P_v pressão de vapor (Pa)

P_w peso molecular $(g \cdot mol^{-1})$

S solubilidade aquosa do pesticida $(g \cdot m^{-3})$

Equação de van't Hoff

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

ΔH_a calor de sorção

K_D^r coeficiente de sorção

Estimadores de ΔH_v e ΔH_a

$$\Delta H_v = -3.82 Ln(P_v) + 70.0$$

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

SSA $(m^2 \cdot g^{-1})$

área superficial específica

Regra de Turton

$$\Delta H_v = 0.084 bp$$

bp

ponto de ebulição do pesticida

ECD com o Efeito da Temperatura do Solo

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial}{\partial z}\left(D_E(T)C_L\right)\right) - V\frac{\partial C_L}{\partial z}$$

$$-R(T)\frac{\partial C_L}{\partial t} - K(T)R(T)C_L = 0$$

$$D_E(T) = D_L(T) + \frac{D_{LH}}{\theta} + \frac{\delta\, H(T)\, D_G(T)}{\theta}$$

$$D_{LH} = \lambda V$$

$$R(T) = 1 + \frac{\rho\, K_D(T)}{\theta} + \frac{\delta\, H(T)}{\theta}$$

$$T = T(z,t)$$

Condiçõs Iniciais

$$C_L(z,0) = \frac{da}{\varepsilon\left(\rho K_D(z,0) + \theta + \delta H(z,0)\right)}$$

$$0 < z < \varepsilon$$

$$C_L(z,0) = 0$$

$$\varepsilon < z < +\infty$$

Condições de contorno:

$$VC_L(0,t) - (D_{LH} + D_G(T(0,t)) +$$

$$D_L(T(0,t))\frac{\partial C_L(0,t)}{\partial z} = 0 \quad t \geq 0$$

$$\frac{\partial C_L(+\infty,t)}{\partial z} = 0 \quad t \geq 0$$

Quantidade Relativa do Pesticida

$$Q_{\varepsilon}(t) = \frac{1}{d}\int_{0}^{\varepsilon} C_L(z',t)\left(\rho K_D(z',t) + \theta + \delta H(z',t)\right)dz'$$

$$Q_{l}(t) = \frac{1}{d}\int_{\varepsilon}^{l} C_L(z',t)\left(\rho K_D(z',t) + \theta + \delta H(z',t)\right)dz'$$

$$Q(t) = Q_{\varepsilon}(t) + Q_{l}(t)$$

Meia Vida do Pesticida

$$t_{1/2}^{T} = Q^{-1}(0.5)$$

References

Andréa, M. M., Mattallo, M. B., Tomita Y. R. and Luchini, L. C., 1997. Effect of temperature on dissipation of $\left[^{14}C\right]$ – atrazine in brazilian soil, 32(1): 95–100.

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.

Campbell, G. S., 1985. Soil Physics with Basic: Transport Models for Soil–Plant Systems. Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, NY.

Chiou, C. T., Peters, L. J. and Freed, V. H., 1979. A physical concept of soil–water equilibria for nonionic organic compounds, Science, 206: 831–832.

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

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

Jury, W. A., Spencer W. F. and Farmer, W. J., 1983. Bahavior assessment model for trace organics in soil: I. Description of model. J. Environ. Qual., 12: 558–564.

Jury, W. A., Farmer, W. J. and Spencer W. F., 1984a. Bahavior assessment model for trace organics in soil: II. Chemical classification and parameter sensitivity. J. Environ. Qual., 13(4): 567–572.

Jury, W. A., Spencer W. F. and Farmer, W. J., 1984b. Bahavior assessment model for trace organics in soil: III. Application of screening model. J. Environ. Qual., 13(4): 573–579.

Jury, W. A., Gardner, W. R. and Gardner, W. H., 1992. Soil Physics. John Wiley & Sons, INC., New York, NY.

Khan, M. A. and Liang, T., 1989. Mapping pesticide contamination potential. Environmental Management, 13(2): 233–242.

Khan, Z. A., Misra, B. M. and Raghu, K., 1996. Thermodynamics of interaction of lindane on Silt Loam and Silty Clay Loam Indian soils. J. Environ. Sci. Health., B31(5): 1015–1027.

Loague, k., Green, R. E., Giambelluca, T. W., Liang, T. C. and Yost, R. S., 1990. Impact of uncertainty in soil, climatic, and chemical information in a pesticide leaching assessment. Journal of Contaminant Hydrology, 5: 171–194.

Mackay, D., Bobra, A., Chan, D. W. and Shiu, W. Y., 1982. Vapor pressure correlations for low-volatility environmental chemicals. Environ. Sci. Technol., 16(10): 645–649.

Padilla, F., Lafrance P., Robert, C. and Villeneuve, Jean–P., 1988. Modeling the transport and the fate of pesticides in the unsaturated zone considering temperature efects. Ecological Modelling, 44: 73–88.

Rice, C. P., Chernyak, S. M. and McConnell, L. L., 1997. Henry'r Law constants for pesticides measured as a function of temperature and salinity. J. Agric. Food Chem., 45: 2291–2298.

Sagebiel, J. C., Seiber, J. N. and 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.

Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. and Imboden, D. M., 1993. Environmental Organic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY.

Veeh, R. H., Inskeep, W. P. and Camper, A. K., 1996. Soil depth and temperature effects on microbial degradation of 2,4–D. J. Environ. Qual. 25: 5–12.

Wu, J. and Nofziger, D. L., 1999. Incorporating temperature effects on pesticide degradation into a management model. J. Environ. Qual. 28: 92–100.