

CARLOS CESAR ALMEIDA ALVES

**DESLOCAMENTO E ADSORÇÃO DE UM PESTICIDA (PCP) EM
UM SOLO AGRÍCOLA DE SANTA CATARINA:
ESTUDO EXPERIMENTAL E SIMULAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química.

Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Química.

Departamento de Engenharia Química.
Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Marinho Bastos Quadri
Co-orientador: Prof^a. Mara G. Novy Quadri

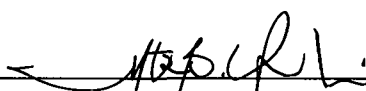
FLORIANÓPOLIS
1998

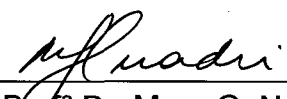
CARLOS CESAR ALMEIDA ALVES

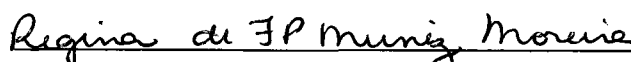
**DESLOCAMENTO E ADSORÇÃO DE UM PESTICIDA (PCP) EM
UM SOLO AGRÍCOLA DE SANTA CATARINA.
ESTUDO EXPERIMENTAL E SIMULAÇÃO**

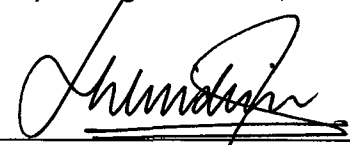
Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Banca Examinadora:


Orientador: Prof. Dr. Marinho Bastos Quadri
Deptº Engª Química, UFSC


Co-orientador: Profª Dr. Mara G. Novy Quadri
Deptº Engª Química, UFSC


Profª. Dr. Regina de Fátima P. Moreira
Deptº Engª Química, UFSC


Prof. Dr. Sandro Luiz Schlindwein
Deptº Engª Rural, UFSC


Engº Iran Henrique Rodrigues
EPAGRI S.A.

“Perseverar é um dos grandes segredos do triunfo. Muitas coisas na vida dependem da continuidade, da perseverança que tudo alcança”

À toda minha família e à Ana Maria, minha namorada, por sempre me darem incentivo e apoio em todos os momentos da minha vida; especialmente, durante a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Marinho Bastos Quadri pela orientação e minuciosa correção deste trabalho.

À professora Mara Gabriela Novy Quadri pela co-orientação durante a realização deste estudo.

Ao Laboratório de Polímeros do Departamento de Química desta Universidade, em especial ao Prof. Waldir Soldi, à Marly e ao Ricardo doutorando em química, pela oportunidade de desenvolver parte do trabalho experimental neste local, meu muito obrigado.

À professora Regina de Fátima P. Moreira pela ajuda prestada na realização de algumas análises.

Ao servidor Edevilson pela atenção e gentil colaboração na secretaria de pós-graduação deste departamento.

Aos colegas de república Edson L. Foletto e Júlio C. de Carvalho e a colega e mestrandia Fabiane Binsfield pela amizade e companheirismo demonstrados durante a nossa convivência ao longo de todo mestrado.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro através de bolsa de estudo.

À FAPESP pelo suporte financeiro na aquisição de material necessário à realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
NOMENCLATURA	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 - BREVE HISTÓRICO DO USO DE PESTICIDAS	1
1.2 - USO DO PENTACLOROFENOL	3
1.3 - DISPERSÃO DOS PESTICIDAS NO MEIO AMBIENTE	3
1.4 - IMPORTÂNCIA E OBJETIVOS DO ESTUDO	5
2 REVISÃO DE FUNDAMENTOS	9
2.1 - CARACTERIZAÇÃO DE UM SOLO	9
2.1.1 - DESCRIÇÃO GERAL	9
2.1.1.1 - Fase Sólida	11
2.1.1.1.1 – Composição	11
2.1.1.1.2 – Estrutura	12
2.1.1.2 - Fase Líquida	16
2.1.1.3 - Fase Gasosa	19
2.2 - TRANSFERÊNCIA DE SOLUTOS ATRAVÉS DOS SOLOS	21
2.2.1 - MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA	21
2.2.2 - O ESTUDO POR MEIO DE COLUNAS DE INFILTRAÇÃO	25
2.2.3 - DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DOS FENÔMENOS CONSIDERADOS..	26
2.2.3.1 - O Coeficiente de dispersão hidrodinâmica	26
2.2.3.2 - A conservação da massa na forma diferencial	27
2.2.3.3 – O fenômeno da adsorção	29
2.2.4 - ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS	32
2.2.4.1 - Adsorção do Pentaclorofenol por Solos Naturais	33
2.2.4.2 - Efeito da Matéria Orgânica Natural Dissolvida na Adsorção ..	34

3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 - CARACTERÍSTICAS DAS SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS	35
3.1.1 - OS SOLOS	35
3.1.1.1 - Areia de duna	36
3.1.1.2 – O solo de Armazém	36
3.1.2 - OS SOLUTOS	39
3.1.2.1 - O Traçador (KCl)	39
3.1.2.2 - O Pentaclorofenol (PCP)	39
3.2 - DESCRIÇÃO DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	42
3.2.1 - ENSAIOS EM BATCH	43
3.2.2 - ENSAIOS EM COLUNAS	44
3.3 - ANÁLISE QUANTITATIVA	47
3.3.1 - MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO DE CLORETO	47
3.3.2 - MEDIDAS DA CONCENTRAÇÃO DO PCP	48
3.3.3 - MEDIDAS DO VOLUME ESCOADO	49
3.3.4 – CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE RESTITUIÇÃO DO SOLUTO	49
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	53
4.1 - ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATCH	53
4.1.1 - ASPECTOS CINÉTICOS	53
4.1.2 - ISOTERMA DE EQUILÍBRIO	60
4.2 - ENSAIOS EM COLUNAS	62
4.3 - CARACTERIZAÇÃO DA ADSORÇÃO DO PCP NO SOLO PELA TÉCNICA DE FTIR (Fourier Transformation in Infra-Red)	72
5 ESTUDO DE SIMULAÇÃO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS EM COLUNAS	75
5.1 - MODELO MATEMÁTICO	75
5.2 - RESOLUÇÃO NUMÉRICA	80
5.3 - O PROGRAMA SIMULADOR	81
5.4 - ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS HIDRODINÂMICAS DO MEIO	83
5.5 – SIMULAÇÕES COM O PENTAFLOROFENOL (PCP) NO SOLO	88
6 CONCLUSÕES	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática da constituição de um volume elementar de solo	10
Figura 2.2 – Triângulo textural segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos	15
Figura 2.3 – Esquematização dos diferentes fenômenos que contribuem para o transporte de um soluto interativo no solo	23
Figura 2.4 – Esquema da variação de concentrações em um agregado poroso	24
Figura 2.5 – Curva de resposta à um pulso de soluto numa coluna preenchida com material poroso	25
Figura 2.6 – Efeito da saturação parcial sobre as curvas de saída de um traçador	27
Figura 2.7 – Isotermas de adsorção de Freundlich e curvas de eluição respectivas	31
Figura 3.1 – Histograma da distribuição do tamanho dos agregados do solo	38
Figura 3.2 – Formula estrutural do PCP.....	40
Figura 3.3 – Solubilidade do PCP em função do pH	40
Figura 3.4 – Espectro de absorção UV de uma solução de PCP	42
Figura 3.5 – Esquema do dispositivo experimental utilizado nos ensaios em colunas	45
Figura 3.6 - Representação gráfica do cálculo da massa de soluto recuperada	52
Figura 4.1 - Cinética de adsorção do PCP na areia com diferentes velocidades de agitação, na razão de 1,5 g areia/g solução	54
Figura 4.2 – Curvas experimentais da cinética de adsorção do PCP no solo na razão 0,04 g solo/g solução	55
Figura 4.3 – Evolução do pH nos experimentos em batch com PCP e solo na razão de 0,04 g solo/g solução	57
Figura 4.4 – Curvas cinéticas de adsorção do PCP no solo para razões de 0,04 e 0,08 g solo/g solução	58
Figura 4.5 – Curva cinética experimental para um ciclo de adsorção-dessorção (PCP-50 ppm)	59

Figura 4.6 – Curva cinética experimental para um ciclo de adsorção-dessorção (PCP-70 ppm)	59
Figura 4.7 – Isoterma de equilíbrio relacionando as concentrações de PCP nas fases líquida e sólida	61
Figura 4.8 – Curvas de eluição do KCl para a areia e o solo	64
Figura 4.9 – Curvas experimentais de eluição do KCl para o solo em diferentes velocidades de poro	65
Figura 4.10 – Curva relacionando o coeficiente de dispersão hidrodinâmica para três diferentes velocidades de poro, no solo de Armazém	66
Figura 4.11 – Curvas experimentais de eluição do KCl e do PCP para o solo	67
Figura 4.12 – Curvas experimentais de eluição do KCl e do PCP para a areia	68
Figura 4.13 – Curvas de saída adimensionais do PCP para o solo em diferentes velocidades e concentrações	69
Figura 4.14 – Curvas de eluição dimensionais do PCP para o solo em diferentes velocidades e concentrações	70
Figura 4.15 – Evolução do pH nos ensaios com colunas de solo	71
Figura 4.16 – Espectro de absorção do pentaclorofenol no infravermelho	73
Figura 4.17 - Espectro de absorção no infravermelho para o solo virgem	74
Figura 4.18 - Espectro de absorção no infravermelho para o solo saturado com PCP.....	74
Figura 5.1 – Janela de entrada de dados apresentada pelo programa-simulador	82
Figura 5.2 - Janela de visualização dos diferentes aspectos da simulação apresentada pelo programa-simulador	83
Figura 5.3 – Simulação da curva de saída do KCl para o ensaio KCl03col17 com os parâmetros ajustados	84
Figura 5.4 – Simulação da curva de saída do KCl para o ensaio KCl04col17 com os parâmetros ajustados	85
Figura 5.5 – Simulação da curva de saída do KCl para o ensaio KCl05col17 com os parâmetros ajustados	85
Figura 5.6 – Simulação da curva de saída do PCP para o ensaio PCP01col09 com os parâmetros ajustados	91

Figura 5.7 – Perfis de concentração na coluna ao longo da simulação para o ensaio PCP01col09	91
Figura 5.8 – Simulação da curva de saída do PCP para o ensaio PCP01col10 com os parâmetros ajustados	92
Figura 5.9 – Perfis de concentração na coluna ao longo da simulação para o ensaio PCP01col10	92
Figura 5.10 – Simulação da curva de saída do PCP para o ensaio PCP01col11 com os parâmetros ajustados	93
Figura 5.11 – Perfis de concentração na coluna ao longo da simulação para o ensaio PCP01col11	93
Figura 5.12 – Simulação da curva de saída do PCP para o ensaio PCP01col12 com os parâmetros ajustados	94
Figura 5.13 – Perfis de concentração na coluna ao longo da simulação para o ensaio PCP01col12	94
Figura 5.14 – Simulação da curva de saída do PCP para o ensaio PCP01col13 com os parâmetros ajustados	95
Figura 5.15 – Perfis de concentração na coluna ao longo da simulação para o ensaio PCP01col13	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Classes de diâmetro dos agregados do solo	37
Tabela 4.1 – Correspondência entre a concentração inicial do PCP e a variação de concentração após um tempo de agitação de 20 min	56
Tabela 4.2 – Condições dos ensaios em colunas	63
Tabela 4.3 – TR (%) do PCP nos ensaios com colunas de solo	71
Tabela 5.1 – Variáveis e parâmetros adimensionais para o modelo-simulador da transferência de solutos	79
Tabela 5.2 – Condições experimentais e parâmetros do modelo para a simulação das curvas de eluição do KCl a diferentes velocidades	86
Tabela 5.3 – Condições experimentais e parâmetros do modelo para a simulação do PCP em diferentes velocidades e concentrações	90
Tabela 5.4 – TR (%) do PCP obtida através da integração da área sob a curva de eluição (experimental e simulação)	96

NOMENCLATURA

<i>A</i>	área transversal da coluna (cm^2)
<i>C</i>	concentração em massa (g cm^{-3})
<i>C₀</i>	concentração do soluto referente ao pulso (g cm^{-3})
<i>C_{eq}</i>	concentração do soluto no equilíbrio na solução (mg l^{-1})
<i>C_{im}</i>	concentração de soluto na fase imóvel (g cm^3)
<i>C_{int}</i>	concentração do soluto dentro da fase líquida (g cm^{-3})
<i>C_m</i>	concentração de soluto na fase móvel (g cm^3)
<i>D</i>	diâmetro do duto (cm)
<i>D₀</i>	coeficiente de difusão molecular ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)
<i>D_{ap}</i>	coeficiente de dispersão hidrodinâmica aparente ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)
<i>D_m</i>	coeficiente de dispersão hidrodinâmica da fase móvel ($\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$)
<i>d_{col}</i>	diâmetro interno da coluna (cm)
<i>f</i>	fração de sítios de adsorção sobre a fase sólida em contato com a fração de líquido móvel
<i>K</i>	constante de adsorção da isoterma de Freundlich (l Kg^{-1})
<i>K_a</i>	constante de dissociação
<i>K_d</i>	coeficiente de distribuição ($\text{cm}^3 [\text{g soluto}]^{-1}$)
<i>L</i>	comprimento da coluna (cm)
<i>m₀</i>	massa de soluto injetada no pulso (mg)
<i>M_a</i>	massa da fase gasosa (g)
<i>M_l</i>	massa da fase líquida (g)
<i>M_{org}</i>	massa da fração orgânica (g)
<i>m_R</i>	massa de soluto recuperada (mg)
<i>M_S</i>	massa da fase sólida (g)
<i>M_t</i>	massa total (g)
\overline{M}	massa molar (g mol^{-1})
<i>N</i>	fração molar (mol mol^{-1})
<i>n</i>	expoente da isoterma de Freundlich
<i>p</i>	número de amostras
<i>Pe</i>	número de Peclet
<i>Q</i>	vazão volumétrica do escoamento através da coluna ($\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$)
<i>q</i>	velocidade de Darcy (m s^{-1})
<i>R</i>	fator de retardo
<i>Re_D</i>	número de Reynolds para o escoamento em dutos
<i>S</i>	concentração do soluto dentro da fase sólida ($\text{g soluto}[\text{g sólido}]^{-1}$)
<i>S_{eq}</i>	concentração no equilíbrio sobre o sólido ($\text{g soluto}[\text{g sólido}]^{-1}$)
<i>S_{im}</i>	concentração mássica de soluto adsorvido em contato com líquido imóvel ($\text{g soluto} [\text{g de sólido}]^{-1}$)
<i>S_m</i>	concentração mássica de soluto adsorvido em contato com líquido móvel ($\text{g soluto} [\text{g de sólido}]^{-1}$)
<i>S_w</i>	índice de saturação ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$)
<i>t</i>	tempo (h)
<i>t₀</i>	tempo de permanência médio do traçador (h)

v	velocidade média intersticial de poro da fração móvel	(cm h ⁻¹)
\mathbf{v}	velocidade de escoamento no poro	(cm h ⁻¹)
V	volume escoado	(cm ³)
V_0	volume de água contido no interior da coluna	(cm ³)
V_a	volume da fase gasosa	(m ³)
V_l	volume da fase líquida	(m ³)
V_P	volume do pulso de soluto	(cm ³)
V_S	volume da fase sólida	(m ³)
V_t	volume total aparente	(m ³)
V_T	volume total da coluna	(cm ³)
V_V	volume de vazios	(m ³)
w_{org}	teor de matéria orgânica da fase sólida	(Kg Kg ⁻¹)
z	coordenada espacial	(m)
α	constante cinética de primeira ordem do processo de transferência de massa	(s ⁻¹)
β	parâmetro adimensional	
\mathcal{E}	porosidade do solo	(m ³ m ⁻³)
γ_j^i	termos de fonte e/ou poço	(g cm ⁻³ h ⁻¹)
λ	dispersividade	(cm)
η	fração mássica	(Kg Kg ⁻¹)
ρ	massa específica do fluido	(Kg m ⁻³)
ρ_a	densidade da fase gasosa	(Kg m ⁻³)
ρ_{ap}	densidade aparente	(Kg m ⁻³)
ρ_l	densidade da fase líquida	(Kg m ⁻³)
ρ_S	densidade da fase sólida	(Kg m ⁻³)
θ	teor volumétrico em água	(m ³ m ⁻³)
θ_a	teor volumétrico em ar	(m ³ m ⁻³)
θ_{im}	teor volumétrico total de líquido da fase imóvel	(m ³ m ⁻³)
θ_m	teor volumétrico total de líquido da fase móvel	(m ³ m ⁻³)
θ_r	teor em água residual	(m ³ m ⁻³)
θ_S	teor em água na saturação	(m ³ m ⁻³)
ω	coeficiente de troca adimensional	
ϕ	fração de água móvel	
ν	fração volumétrica	(m ³ m ⁻³)
μ	viscosidade do fluido	(Kg m ⁻¹ s ⁻¹)
χ	concentração molar	(mol m ⁻³)

RESUMO

Há mais de três mil anos que o homem utiliza produtos químicos para o controle das pragas e insetos. Estima-se que apenas cerca de 1% dos pesticidas aplicados chegam a atingir os organismos a que se destinam. O restante tende a penetrar no solo contaminando as águas subterrâneas e o meio ambiente. Os organoclorados, pela maior estabilidade e persistência no ambiente, são os mais problemáticos e perigosos dos pesticidas orgânicos empregados. Existem muito poucos dados sobre a presença de resíduos de pesticidas no ambiente. Embora isto não cause surpresa, é alarmante, visto a grande toxicidade e riscos que alguns desses produtos causam à saúde.

Este trabalho tem como objetivo, estudar os mecanismos envolvidos na transferência e na fixação de um pesticida organoclorado em dois diferentes meios porosos: areia de duna e um solo virgem, a fim de contribuir para o domínio e desenvolvimento de metodologias experimentais capazes de auxiliar na pesquisa e solução dos problemas ambientais da comunidade regional e de nosso país. O pesticida escolhido foi o pentaclorofenol (PCP), em função de sua grande estabilidade química e baixa volatilidade à temperatura ambiente.

Através de ensaios em *batch* e em meio a escoamentos sob condições de saturação em água, utilizando colunas de recheio, estudou-se a cinética de adsorção e transporte do pentaclorofenol no solo de Armazém (SC) e na areia de duna (praia da Joaquina). O cloreto de potássio (KCl) foi utilizado como traçador para determinação das características hidrodinâmicas do meio.

Os resultados experimentais mostram que o PCP apresenta uma fraca interação com a areia, que depende da agitação do meio, diferentemente do observado com o solo, onde o mesmo é fortemente adsorvido. Esta adsorção é afetada por inúmeros fatores, tais como o pH, a quantidade de matéria orgânica do solo, a velocidade do escoamento e o empacotamento da coluna. Espectros de absorção no infravermelho indicam que a adsorção sobre a matriz sólida é provavelmente de natureza física.

Emprega-se ainda um modelo-simulador para a transferência de solutos em meios porosos. Este modelo foi utilizado para o estudo das curvas experimentais de eluição, sob condições de saturação de umidade, utilizando a isoterma de Freundlich obtida nos ensaios em *batch*. De um modo geral, o modelo representou a evolução das concentrações na saída das colunas com algumas limitações decorrentes de fatores não previstos pelo mesmo, e observados durante os experimentos, tais como a colmatação do solo ao longo dos ensaios e uma retenção adicional (além da adsorção considerada) de parte do pesticida pelo solo.

ABSTRACT

For more than three thousand years, mankind uses chemical products for the control of plagues and insects. Estimates shown that only around 1% of the pesticides applied reach the organisms destined by them, the rest of it tends to penetrate the soil contaminating ground water and atmosphere. The organochlorates, because of their greater stability and persistence on atmosphere, are the most problematical and risky organic pesticides employed. There is so few data about the presence of pesticides residuals in atmosphere, though it's not a surprise, it's alarming, since the toxicity and risks that some of this products can cause to the health.

This work has the objective of studying the mechanisms involved in the transference and the establishment of a organochlorates pesticides in two porous media: sand dune and virgin soil, thus contributing to the development of experimental methodologies capable to help the research and solution of environment problems of regional community and also our country. The chosen pesticide was pentachlorophenol (PCP) because of its great chemical stability and low volatility in atmosphere.

Through experiments in batch and draining in water saturation conditions using soil columns, adsorption kinetic and transport of pentachlorophenol was studied in Armazém (SC) soil, and also in sand dune (Joaquina beach). Potassium chlorate (KCl) was used like tracer to determine the hydrodynamic characteristics of the porous medium.

The experimental results shown that PCP present a weak interaction with sand which depends on the media agitation, differently from observed with the soil, where it's strongly adsorbed. This adsorption acts under various factors, like pH, quantity of organic matter in soil, velocity of solution draining, and column packing. Adsorption spectrum infrared indicate that adsorption over the solid matrix is probably physical.

There is also employed a simulator model for the transference of solutes in porous media submitted to draining in humidity saturation condition, in the study of elution curves obtained experimentally, utilizing Freundlich isotherm obtained in batch tests. As a rule, the model represented the evolution of concentration in the outlet of columns with some limitations occurring from factors not foreseen on the mode, being observed during the experiments like the obstruction of the column along the tests and an additional retention of parts of the pesticide by the soil.

CAPÍTULO I

1- INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a atenção da sociedade em geral tem sido voltada, em maior grau, para a poluição ambiental e aos seus efeitos sobre o homem e o meio ambiente. Pode-se destacar, entre os maiores poluentes, os despejos das indústrias e cidades, junto com compostos químicos, novos e antigos, empregados na agricultura para o combate às pestes e à proteção dos alimentos contra a deterioração.

1.1 - BREVE HISTÓRICO DO USO DE PESTICIDAS

O emprego de produtos químicos no controle às pestes tem sido prática de séculos. As escritas dos gregos, romanos e chineses mencionam, já há mais de três mil anos, o uso de certos produtos químicos para o controle de insetos. Homero menciona a utilidade do enxofre queimado como fumigante, Plínio, o velho, recomendava o arsênico como inseticida e o uso de azeite de oliva para tratar as sementes de leguminosas. No século XVI, os chineses empregavam pequenas quantidades de arsenícolas como agente inseticida e, pouco depois, começaram a usar a nicotina em forma de extrato de tabaco.

Produtos químicos foram pesquisados e localizados, quando Pasteur, no início do século XIX, descobriu serem os micróbios os causadores de certas doenças dos animais e dos vegetais. O emprego de mistura de vinho "Bordeaux" e cobre se vulgarizou logo após as descobertas de Pasteur. Misturas de cal e enxofre, assim como aspersões de arsênico foram empregadas por meio século na prevenção de doenças e para evitar estragos de insetos nas macieiras.

O uso moderno dos inseticidas data de 1867, quando um produto chamado verde-paris (aceto arsenito de cobre) foi preparado comercialmente e usado contra grande número de pragas.

O ano de 1939 marca uma brusca transição na metodologia do controle de pragas, com a descoberta das propriedades inseticidas do DDT, o primeiro produto organossintético produzido. Antes de 1939, a maioria dos inseticidas usados nas lavouras era constituída de inorgânicos e de alguns produtos extraídos das plantas.

A descoberta do DDT em 1939 e do 2,4-D (ácido fenoxiacético clorado) como herbicida em 1941 iniciou a revolução química na agricultura. Tais produtos matavam insetos e podiam ser produzidos comercialmente. Desde a descoberta do DDT e do 2,4-D, dezenas de milhares de fórmulas e produtos químicos têm sido descobertos, experimentados e postos em uso.

No Brasil, pode-se fixar o início da era dos organossintéticos em fins de 1943, ano em que o Instituto Biológico de São Paulo recebeu as primeiras amostras de DDT, com o nome comercial de Gesarol. A partir de 1946/1947 outros produtos como o BHC e o paration etílico foram introduzidos e usados nas nossas lavouras.

1.2 - USO DO PENTACLOROFENOL

O Pentaclorofenol é um composto aromático policlorado (C_6Cl_5OH) que tem sido usado como um biocida para preservação da madeira desde a década de 30 (WARITH et al, 1993; CHRISTODOULATOS e MOHIUDDIN, 1996).

Embora o uso do PCP para tratamento de produtos de consumo tenha sido banido em 1984, o tratamento de produtos industriais como postes de telefone e cercas de madeira não foi afetado por esta proibição. O volume de madeira tratada com PCP nos Estados Unidos durante 1988 atingiu 47 870 000 ft³ (U.S. EPA, 1992).

Em anos passados, concentrações mensuráveis de PCP tem sido relatadas em água de chuva, rios, fontes naturais e até mesmo na urina de pessoas que não fazem parte do processo de produção, processamento ou utilização do PCP. O contato com este clorofenol pode causar desde alteração na respiração, pressão sanguínea, incontinência urinária até enfraquecimento do sistema motor, convulsões e morte (WARITH et al, 1993).

1.3 - DISPERSÃO DOS PESTICIDAS NO MEIO AMBIENTE

O solo é o recipiente primordial, intencional ou não, da maioria dos pesticidas. Além do mais, após penetração desses compostos no solo, tornam-se parte de um ciclo que exerce influência sobre todas as formas de vida, inclusive da humana. É essencial o conhecimento sobre estes poluentes, de suas reações com o solo e dos meios de destruí-los, controlá-los ou desativá-los.

Estima-se que, apenas cerca de 1% dos pesticidas aplicados chegam a atingir os organismos a que se destinam (BRADY, 1983), grande parte do remanescente movimentar-se-á para o interior do solo, podendo afetar sua fauna e flora e contaminar os lençóis freáticos.

Os pesticidas são classificados de acordo com os grupos gerais de organismos pestíferos a que se destinam: (a) inseticidas, (b) fungicidas, (c) herbicidas, (d) rodenticidas, (e) nematocidas.

Em geral, os pesticidas são aplicados às sementes, às folhagens vegetais, à superfície ou incorporados ao próprio solo. Em quaisquer casos, elevada proporção dos produtos químicos adentra o terreno.

A grande variação das fórmulas químicas estruturais encontradas nos pesticidas justifica a ampla multiplicidade de comportamento de tais produtos químicos no solo. Uma vez aplicados: (a) os produtos químicos poderão vaporizar-se e perderem-se na atmosfera, sem nenhuma modificação química, (b) poderão ser absorvidos pelos solos, (c) poderão infiltrar no solo, sob forma líquida ou de solução e perderem-se por lixiviação, (d) poderão ser submetidos a reações químicas na superfície ou no interior do solo e (e) poderão ser decompostos pelos microrganismos.

A tendência a serem absorvidos pelos solos é, em grande parte, determinada pelas características do próprio pesticida assim como do solo a que são adicionados. A presença de certos grupos funcionais, tais como $-OH$, $-NHR$, $-CONH_2$, $-COOR$ e NR_3 , na estrutura molecular dos produtos químicos, estimula a adsorção, sobretudo nos solos húmidos (BRADY, 1983). O autor afirma ainda que a aglutinação do hidrogênio e sua protonação (que consiste na adição de H^+ a certos grupos como os aminos)

provoca provavelmente certa adsorção. Quanto maior for o tamanho das moléculas dos pesticidas, maior será sua adsorção, desde que outros fatores permaneçam iguais.

Conforme cita ainda o mesmo autor, a característica do solo com que a adsorção demonstra mais íntima associação é com a quantidade de matéria orgânica do próprio solo. A complexidade da fração humosa aliada à sua natureza não polarizada, estimula a adsorção dos pesticidas. No caso de solos minerais típicos bem drenados, o teor de matéria orgânica do solo é relativamente reduzido variando de 2 a 6 % do seu peso.

1.4 - IMPORTÂNCIA E OBJETIVOS DO ESTUDO

Na década passada, a contaminação química de nosso meio ambiente por compostos orgânicos e seus efeitos sobre a saúde humana despertou o interesse de diversos segmentos de nossa sociedade e de cientistas de vários países. Chegou-se hoje a tal ponto que alimentos sem resíduos praticamente não mais existem. Para avaliar o risco causado por estes compostos nos homens e no meio ambiente, é necessário conhecer suas concentrações e seus mecanismos de transporte e fixação, no meio onde estão presentes.

Grande volume de resíduos tóxicos de áreas agrícolas é transportado na forma dissolvida ou em suspensão, pelas águas das enxurradas, podendo prejudicar as reservas de água potável, representadas pelos rios, lagos e lençóis freáticos.

Os organoclorados, pela maior estabilidade e persistência no ambiente, são os mais problemáticos e perigosos dos pesticidas orgânicos. Uma importante questão

relacionada aos resíduos destes pesticidas na natureza, é saber se as concentrações presentes são suficientes para causar efeitos maléficos ao homem.

PASCHOAL (1979) diz que, embora ainda não comprovada, há grandes suspeitas de que os pesticidas organoclorados têm aumentado o índice de câncer de boca, pele, lábio, fígado, principalmente em agricultores do Paraná. Acentua-se também que praticamente não existem no Brasil dados sobre resíduos de pesticidas nos alimentos e no ambiente, havendo apenas um controle de resíduos organoclorados para produtos que são exportados (café, fumo, soja, cereais, etc...) por exigência dos países importadores.

Assim, são muito escassos os dados sobre a presença de resíduos de pesticidas no ambiente. Isto, embora não chegue a surpreender, é alarmante, visto a grande toxicidade e riscos que alguns desses produtos causam à saúde. A presença destes resíduos no meio ambiente, é objeto de estrita vigilância na América do Norte e na Europa, porém em países como, o nosso, as pesquisas se encontram em fase inicial, sendo necessário um amplo trabalho de coleta de dados sobre a concentração, localização e persistência destes compostos no ecossistema. Além do mais, no nosso meio existe a tendência de utilização de uma carga maior de pesticidas que nos países desenvolvidos, isto em função da falta de programas de orientação, monitoração e controle do meio agrícola.

É, portanto, urgente a pesquisa, desenvolvimento e domínio de procedimentos analíticos para quantificar e monitorar a fixação e deslocamento destes resíduos tóxicos no meio ambiente. As metodologias a serem empregadas devem atender ainda as especificidades locais, tais como: tipos de solo, condições climáticas, tipos de culturas agrícolas, formulações químicas dos pesticidas utilizados, etc.. Vale

lembrar que as formulações dos produtos comerciais destinadas ao controle de pragas na agricultura, estão em constante evolução, produzindo um arsenal de substâncias químicas que se modifica e se renova com o passar dos anos. Isto impõe uma constante adaptação e pesquisa dos métodos para o estudo destes poluentes.

Com o presente trabalho, envolvendo um solo típico local, da área de cultivo da região de Armazém (SC), tem-se como objetivo contribuir para o domínio e desenvolvimento de metodologias experimentais, e suporte teórico, capazes de fornecer as informações necessárias ao conhecimento da extensão do problema gerado pela utilização dos pesticidas. Tal conhecimento é o primeiro passo para a elaboração de estratégias de remediação e de conservação dos recursos naturais de forma a permitir uma integração profícua e sustentável entre comunidade e meio ambiente.

Mais voltado ao âmbito acadêmico, busca-se aprofundar a compreensão dos mecanismos implicados na transferência e na fixação de pesticidas no solo. O pesticida estudado é o pentaclorofenol (PCP), escolhido em função de sua grande estabilidade química e baixa volatilidade à temperatura ambiente, o que facilita sobremaneira as análises quantitativas e o tratamento teórico dado ao problema, por se excluir do processo perdas de soluto por evaporação e permitir negligenciar as trocas com a fase gasosa mesmo nos casos de regime de insaturação em água.

No Capítulo II deste trabalho, é apresentada uma revisão de fundamentos, a qual apresenta uma série de conceitos e itens de caracterização de um solo, abordando ainda aspectos relativos à transferência de solutos, à adsorção de compostos orgânicos e do pentaclorofenol em solos e sedimentos, e os efeitos do pH e da matéria orgânica dissolvida sobre este processo.

No Capítulo III é realizada uma descrição detalhada das substâncias utilizadas, dos procedimentos experimentais empregados e da análise quantitativa dos dados obtidos.

O Capítulo IV apresenta os resultados obtidos nos testes em batch e em colunas para o estudo da adsorção e do transporte do PCP no solo de Armazém e em areia de duna. Uma análise dos resultados é efetuada, obtendo-se em consequência importantes parâmetros para a descrição quantitativa dos fenômenos envolvidos.

No Capítulo V, faz-se um estudo de modelagem das curvas de eluição, obtidas experimentalmente, através do uso de um modelo para a transferência de solutos através de meios porosos.

Encerrando, o Capítulo VI apresenta as conclusões finais e sugestões para futuros trabalhos.

CAPÍTULO II

2 – REVISÃO DE FUNDAMENTOS

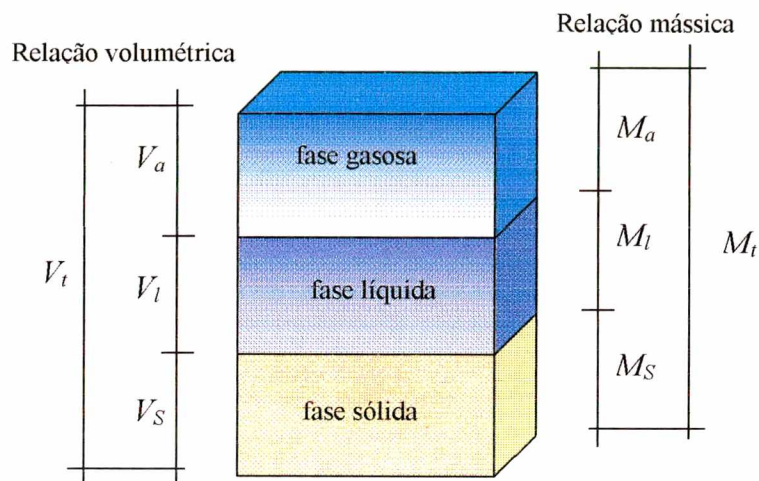
Este capítulo apresenta uma descrição geral de um solo genérico através da caracterização das fases que o compõem, além de abordar a transferência de solutos neste meio, dando ênfase ao processo de adsorção de compostos orgânicos, principalmente do pentaclorofenol, sobre solos e sedimentos. Apresenta-se ainda uma revisão da literatura dos estudos feitos sobre o tema.

2.1 – CARACTERIZAÇÃO DE UM SOLO

2.1.1 - DESCRIÇÃO GERAL

Em uma primeira análise, podemos descrever o solo como um complexo dinâmico constituído de três fases: sólida, líquida e gasosa, que se interpenetram e se influenciam reciprocamente. Esta primeira descrição de natureza global sugere que a divisão do solo segundo estas fases, é puramente conceitual, e que o estudo das mesmas, consideradas isoladamente, não permite descrever as interações recíprocas que o mesmo sofre.

Os parâmetros fundamentais sobre os quais se baseia a descrição geral de um solo surgem das relações entre a sua massa e seu volume que caracterizam sua constituição. Estas relações são ilustradas pela Figura 2.1, os índices s , l , e a se referindo respectivamente às fases sólida, líquida e gasosa (MUSY e SOUTTER, 1991).



$V_t =$ volume total aparente

$M_t =$ massa total

$V_s =$ volume da fase sólida

$M_s =$ massa da fase sólida

$V_l =$ volume da fase líquida

$M_l =$ massa da fase líquida

$V_a =$ volume da fase gasosa

$M_a =$ massa da fase gasosa

Figura 2.1 – Representação esquemática da constituição de um volume elementar de solo.

2.1.1.1 - Fase Sólida

A organização da fase sólida do solo, que determina em escala global suas características relativas, é em grande parte condicionada por sua composição. Ela define o volume e a estrutura dos espaços vazios, dentro dos quais ocorrem os processos de transferência de fluidos. O modo de reunião das partículas elementares se constitui de fato em um fator fundamental das características físicas do solo.

É importante ressaltar que a estrutura do solo é fundamentalmente instável e inconstante no decorrer do tempo. Entretanto, como hipótese simplificativa para o presente estudo, o solo será considerado como indeformável. A descrição da fase sólida pode conseqüentemente se limitar a critérios quantitativos gerais, visando permitir uma diferenciação global dos solos e estimar suas capacidades em termos de comportamento físico.

2.1.1.1.1 - Composição

Um estudo da composição da fase sólida do solo permite distinguir em uma primeira análise as partículas minerais das partículas orgânicas. As frações minerais e orgânicas se distinguem não somente pela origem, mais igualmente por suas propriedades específicas, pela natureza dos critérios de retenção, por sua descrição e pelas técnicas de análise utilizadas.

O teor de matéria orgânica da fase sólida é dado pela razão entre a massa da fração orgânica M_{org} e a massa total da fase sólida M_s . Assim, pode-se escrever:

$$w_{org} = \frac{M_{org}}{M_s} \quad [\text{Kg Kg}^{-1}] \quad (2.1)$$

A matéria orgânica é fruto da atividade biológica, tanto animal quanto vegetal, do solo. Pode-se distinguir diferentes tipos de matéria orgânica presentes no solo, entre elas o *humus*, que é um produto amorfo resultante da mineralização primária da matéria orgânica fresca.

O humus possui propriedades coloidais, como os minerais argilosos. Entretanto, como ele se apresenta geralmente na forma de uma substância amorfa, a existência de sítios de cargas eletrostáticas negativas, não é proveniente das características da estrutura cristalina, como é o caso dos minerais argilosos, mas da dissociação dos grupos carboxila e fenol que fazem parte da composição do humus.

Como o aparecimento de cargas negativas influencia diretamente a dissociação dos átomos de hidrogênio, geralmente os processos ligados ao fenômeno de adsorção, como os processos de troca iônica ou floculação-dispersão, são dependentes do pH.

2.1.1.1.2 – Estrutura

O estudo da estrutura da fase sólida pode ser feita segundo duas abordagens fundamentais diferentes, mas complementares. A primeira tem como objetivo descrever o modo de reunião dos elementos constituintes da fase sólida, enquanto que a

segunda está orientada para a descrição da rede de espaços lacunares gerados pela estruturação do solo. Estas duas formas mostram as particularidades da composição e da organização da fase sólida e podem ser expressas por parâmetros quantitativos exclusivos como a porosidade e a densidade. Assim, a estrutura da fase sólida se constitui em um critério de diferenciação dos solos.

- **Porosidade**

As características da rede de vazios do solo são descritas de maneira global por seu volume total relativo, ou seja pela porosidade do solo, \mathcal{E} . Esta é definida pela razão entre o volume de vazios, V_v , e o volume total aparente do solo, V_t (cf. Figura 2.1):

$$\mathcal{E} = \frac{V_v}{V_t} \quad [\text{m}^3 \text{ m}^{-3}] \quad (2.2)$$

- **Densidade**

A densidade ou massa volumétrica é expressa pela razão entre a massa dos constituintes sólidos, M_s , e seu volume, V_s :

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad [\text{Kg m}^{-3}] \quad (2.3)$$

Os valores médios desta propriedade dos solos estão geralmente situados dentro das seguintes faixas:

- Solos minerais: $2600 \leq \rho_s \leq 2700$ [Kg m⁻³]

- Solos orgânicos: $1400 \leq \rho_s \leq 2000$ [Kg m⁻³]

Os solos orgânicos englobam geralmente todos os solos que apresentam um teor em matéria orgânica superior à 30 % (MUSY e SOUTTER, 1991).

- **Densidade Aparente**

Esta grandeza é definida pela razão entre a massa de elementos sólidos e o volume total aparente do solo:

$$\rho_{ap} = \frac{M_s}{V_t} \quad [\text{Kg m}^{-3}] \quad (2.4)$$

A densidade aparente de um solo é inferior à sua massa volumétrica, pois a massa sólida é considerada em relação ao volume total aparente e não somente ao volume do sólido.

- **Textura**

Uma análise quantitativa global da fração mineral da fase sólida do solo, desprezando as características qualitativas de natureza química e mineralógicas, está baseada exclusivamente sobre critérios geométricos. Deste ponto de vista, pode-se caracterizar as partículas elementares que constituem a fração mineral, por sua forma

e seu volume. A textura do solo pode então ser definida como a repartição numérica das partículas elementares em função de sua geometria. A diferenciação do solo baseado em sua textura é feita portanto, utilizando a repartição ponderal dos diâmetros aparentes das partículas elementares, ou seja, sua granulometria.

O objetivo da análise granulométrica consiste, então, na separação pelo tamanho, dos elementos minerais do solo e a quantificação das frações ponderais, dentro de classes de diâmetros pré-definidos.

De uma maneira geral a diferenciação e a classificação dos solos segundo sua textura é feita em duas etapas. Em um primeiro passo, as frações granulométricas são subdivididas em intervalos, formando uma escala textural. Na segunda etapa, as três classes texturais mais significativas são descritas pela construção de um triângulo textural (Figura 2.2).

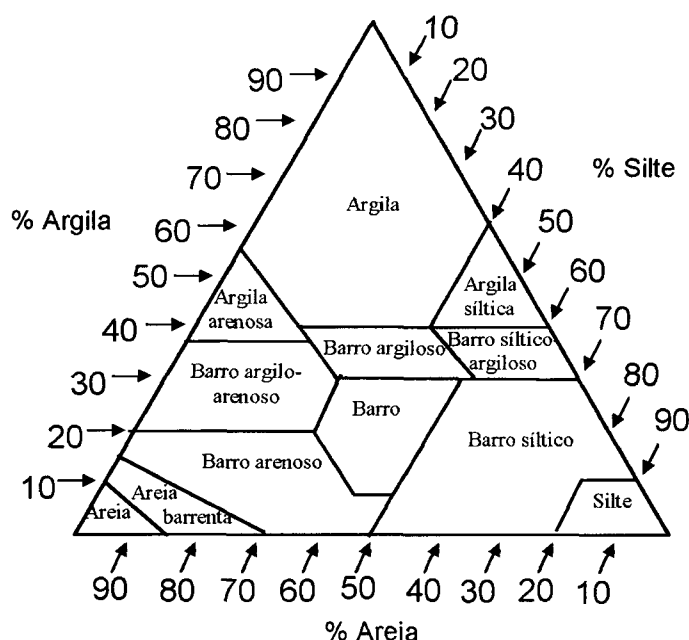


Figura 2.2 – Triângulo textural segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos. (BRADY, 1983).

Acham-se identificados três grandes grupos fundamentais de classes texturais de solo: areia, silte e argila. De um modo geral considera-se areia os elementos minerais que possuem diâmetro aparente compreendido entre 0,05 e 2 mm; Silte, os que possuem diâmetro aparente entre 2 e 50 μm e argila os que possuem diâmetro inferior a 2 μm .

2.1.1.2 – Fase Líquida

A solução do solo é constituída de água onde estão presentes sais em solução. A reação da solução do solo poderá ser ácida, neutra ou alcalina e é avaliada na forma de concentração de íons hidrogênio, geralmente expressa em termos de pH. Normalmente, os íons hidrogênio são adsorvidos pelo solo numa intensidade bem maior do que os íons hidroxila, estando especialmente concentrados nas interfaces coloidais e nas suas proximidades. São complexos os fatores responsáveis pela acidez do solo. Existem dois grupos de elementos dominantes que exercem influência; alumínio e hidrogênio originam acidez, os outros cátions, na sua maioria, a combatem (BRADY, 1983).

A descrição da fase líquida do solo está baseada, como no caso da fase sólida, sobre suas propriedades específicas e o volume relativo que ela ocupa dentro do solo.

- **Densidade**

A densidade do líquido é definida pela razão entre sua massa e seu volume:

$$\rho_i = \frac{M_i}{V_i} \quad [\text{Kg m}^{-3}] \quad (2.5)$$

No caso do solo, a fase líquida é semelhante à água pura, e apesar de sua densidade estar sujeita a pequenas variações de origem térmica, pode ser considerada como constante e aproximadamente igual a 1000 Kg m^{-3} .

- **Concentração Molar**

É expressa como a razão entre a quantidade de moles n_i do constituinte i presente na solução e o volume desta última.

$$\chi_i = \frac{n_i}{V_i} \quad [\text{mol m}^{-3}] \quad (2.6)$$

É também usual exprimir a concentração de um constituinte i de outras maneiras, por exemplo: por sua concentração em massa C_i ; por sua fração volumétrica ν_i , por sua fração mássica η_i ; ou ainda por sua fração molar N_i . Essas grandezas são definidas, respectivamente, pelas relações seguintes:

$$C_i = \frac{M_i}{V_i} \quad [\text{Kg m}^{-3}] \quad (2.7)$$

$$\nu_i = \frac{V_i}{V_i} \quad [\text{m}^3 \text{ m}^{-3}] \quad (2.8)$$

$$\eta_i = \frac{M_i}{M_t} \quad [\text{Kg Kg}^{-1}] \quad (2.9)$$

$$N_i = \frac{n_i}{n_t} \quad [\text{mol mol}^{-1}] \quad (2.10)$$

- **Teor volumétrico em água ou umidade volumétrica do solo**

!

É definido pelo volume relativo da fase líquida, ou seja a razão entre o seu volume e o volume total do solo:

$$\theta = \frac{V_l}{V_t} \quad [\text{m}^3 \text{m}^{-3}] \quad (2.11)$$

O teor volumétrico em água de um solo varia entre um valor mínimo, o teor em água residual θ_r , e um valor máximo, o teor em água na saturação θ_s . Este em princípio é igual a porosidade, se o conjunto de espaços porosos for totalmente ocupado pela fase líquida. Entretanto, dentro das condições naturais, um solo não atinge jamais a saturação total, devido às bolsas de ar ocultas, ou ao aprisionamento de ar em poros sem saída.

O teor de água de um solo pode ser igualmente expresso por um índice de saturação S_w , definido pela razão entre o volume da fase líquida e o volume total do espaço de poros V_v .

$$S_w = \frac{V_l}{V_v} \quad [\text{m}^3 \text{ m}^{-3}] \quad (2.12)$$

Esta grandeza exprime a fração do volume de poros ocupado pela fase líquida.

2.1.1.3 – Fase Gasosa

A descrição da fase gasosa de um solo apresenta diversas analogias com aquela da fase líquida. A característica particular da fase gasosa reside, em parte no fato de que seu comportamento é parcialmente influenciado pela fase líquida, pois ela ocupa os poros vazios deixados pela mesma.

Como a fase gasosa de um solo é constituída de uma mistura de diversos gases em proporções variáveis, a descrição de seu comportamento está baseada sobre a lei geral dos gases e de suas misturas. A composição da fase gasosa do solo difere daquela do ar atmosférico com a qual está em contato, em razão dos processos de produção e consumo e da limitação das trocas, devido às características da fase sólida (MUSY e SOUTTER, 1991).

- **Concentração**

As diversas maneiras de exprimir a concentração de um componente em uma mistura gasosa são as mesmas que as utilizadas para a descrição qualitativa da fase líquida. A notação mais utilizada é a concentração molar χ_i , dada pela razão entre número de moles do gás, n_i , e o volume da fase gasosa, V_a .

$$\chi_i = \frac{n_i}{V_a} \quad [\text{mol m}^{-3}] \quad (2.13)$$

- **Densidade**

A densidade da fase gasosa, ρ_a , pode ser expressa como a soma das concentrações mássicas, C_i , de seus diversos componentes.

$$\rho_a = \frac{n\bar{M}_a}{V_a} = \sum \left(\frac{n_i\bar{M}_i}{V_a} \right) = \sum C_i \quad [\text{Kg m}^{-3}] \quad (2.14)$$

onde: \bar{M}_i é a massa molar do componente i .

A densidade de um gás varia com a pressão e a temperatura. A 0°C e 100 Kpa, a densidade do ar é cerca de 1,276 Kg/m³.

- **Teor Volumétrico em ar**

A importância quantitativa da fase gasosa em um solo é expresso pelo teor volumétrico em ar, θ_a , dado pela razão entre o volume de ar e o volume total do solo:

$$\theta_a = \frac{V_a}{V_t} \quad [\text{m}^3 \text{ m}^{-3}] \quad (2.15)$$

O teor em ar é diretamente ligado ao teor em água, pois estas duas fases dividem o espaço dos poros do solo. Sua soma é igual à porosidade:

$$\varepsilon = \theta + \theta_a \quad (2.16)$$

Neste trabalho, como já assinalado na seção 1.4, a fase gasosa não entrará em consideração visto as condições serem de saturação em água e de solutos não voláteis.

2.2 - TRANSFERÊNCIA DE SOLUTOS ATRAVÉS DOS SOLOS

Um poluente que é depositado sobre o solo, será submetido a uma separação entre o ar, a água e o solo de acordo com os vários mecanismos de transferência existentes entre estes elementos.

O solo sob a ação conjugada de variações de energia mecânica, térmica e química, pode se deformar e sofrer variações, com o tempo e o espaço, em suas quantidades de água e de solutos. Este breve comentário deixa entrever a complexidade do problema.

2.2.1 – MECANISMOS DE TRANSFERÊNCIA

Quando se aborda o estudo dos mecanismos de transferência no interior de um meio poroso, ao menos duas escalas de observação devem ser consideradas, *a priori*:

a) A escala microscópica (os poros), supostamente grandes diante das dimensões moleculares, apresentam geralmente grande amplitude de variação em seus tamanhos. Em certa escala, cada fase pode ser considerada como um meio contínuo e o meio poroso, como uma reunião de meios contínuos mais ou menos interligados. Dentro desta hipótese, os fenômenos que acontecem no seio do meio poroso são descritos pelas leis da mecânica e da termodinâmica.

b) A escala macroscópica (a amostra ou a coluna de laboratório), onde os fenômenos de transferência são descritos por equações cujas variáveis e os parâmetros considerados são representativos de grandezas físicas médias. O volume elementar representativo (VER), como definido por BEAR (1972), permite estabelecer uma equivalência entre o meio real disperso e um meio fictício contínuo. As modelagens nesta escala são geralmente fundamentadas sobre o conhecimento dos processos físicos implicados (conservação da massa e da energia, leis de Fick e de Fourier, etc). Elas permitem, sobre certas hipóteses, prever a evolução espaço-temporal dos estados hídrico, químico e térmico do meio poroso, em função das condições iniciais e dos limites, por meio dos parâmetros macroscópicos como os coeficientes de difusão e de dispersão, as condutividades hidráulica e térmica, etc. Estes modelos são do tipo determinista porque uma mesma causa produz um mesmo efeito. Portanto, o conhecimento dos parâmetros pertinentes nos leva a prever as possíveis variações de massa e de energia dentro do meio considerado.

A água contida dentro do solo é o principal veículo de transporte da maioria dos compostos solúveis. Quando um soluto se desloca no interior de um meio poroso, vários fenômenos acontecem simultaneamente (Figura 2.3).

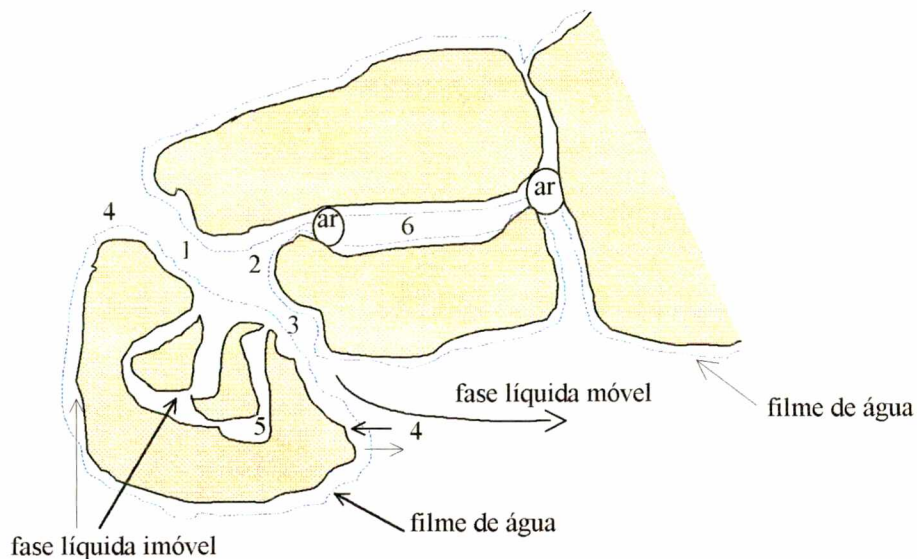


Figura 2.3 – Esquemática dos diferentes fenômenos que contribuem para o transporte de um soluto interativo no solo, como representado por NOVY QUADRI (1993).

Dentro dos poros, submetidos ao escoamento, ocorrem os transportes por convecção (1), por difusão molecular (2), associado à dispersão hidrodinâmica (3) e as trocas de soluto entre a fase líquida móvel e os filmes de água em contato com a fase sólida (4). Dentro dos trechos onde a água não escoa, denominados poros intraagregados (5), nas regiões onde a água é aprisionada por bolhas de ar (6), e nos filmes de água em contato com a fase sólida, os solutos são transferidos apenas por difusão molecular.

Pode-se representar a distribuição da concentração de um soluto que escoa em torno de um agregado poroso pelo esquema a seguir (Figura 2.4):

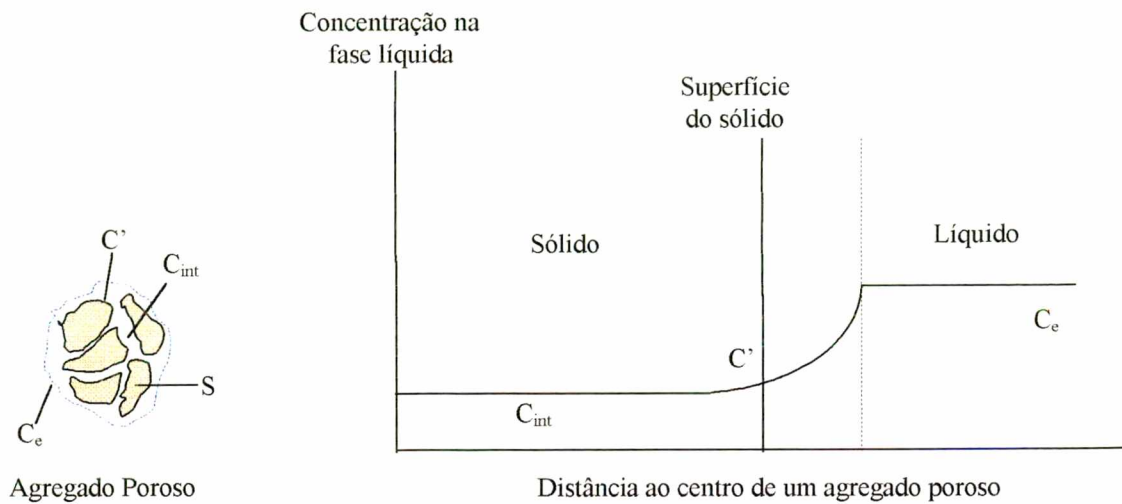


Figura 2.4 – Esquema da variação de concentrações (SCHWEICH,1986)

onde: C_e é a concentração do líquido que escoia;

C' , a concentração na interface externa do agregado;

C_{int} , a concentração do líquido no interior do agregado poroso;

S_s é a concentração sobre o sólido.

A interação entre o soluto e a fase sólida envolve três domínios principais:

1. A transferência externa, onde o soluto que se fixa sobre o sólido atravessa a camada limite, essencialmente por difusão molecular;
2. A transferência interna, onde o soluto migra por difusão dentro do líquido dos microporos (quando eles existem). Esta etapa é sem significado para os grãos de sólidos não porosos;
3. A interação propriamente dita sobre a superfície sólida, onde o soluto é adsorvido. Poderá surgir uma cinética de adsorção.

2.2.2 – O ESTUDO POR MEIO DE COLUNAS DE INFILTRAÇÃO

Para o estudo da transferência de solutos através de um meio poroso, duas vertentes são principalmente exploradas: a primeira, estuda a dispersão dentro de um sistema considerado como inerte (matriz porosa, água e um traçador), para conhecer a relação entre a estrutura do meio e o escoamento de água saturado ou não saturado; a segunda, para estudar as interações físico-químicas entre o soluto e a matriz porosa, substitui o traçador por um soluto interativo (PCP, por exemplo).

Considere-se uma coluna preenchida com um material poroso e submetida à um escoamento de água em regime permanente. Fazendo-se variar instantaneamente na entrada, a concentração do soluto durante um dado tempo, é possível observar que esta “perturbação” produz uma resposta na saída da coluna que é consequência de todos os fenômenos sofridos pelo soluto durante a sua permanência dentro da coluna (Figura 2.5).

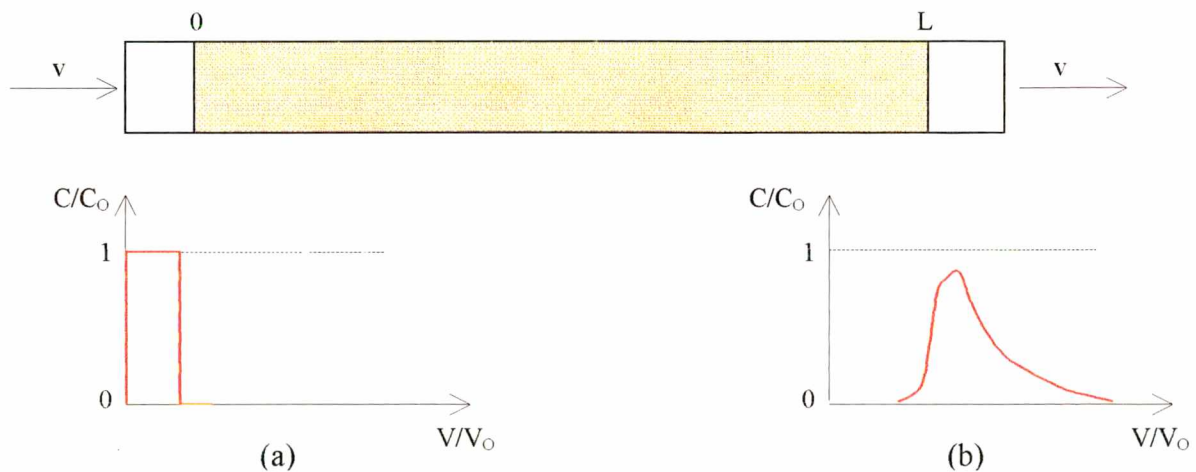


Figura 2.5 – Curva de resposta (b) a um pulso de soluto (a) numa coluna preenchida com material poroso.

onde: C é a concentração do soluto na saída da coluna [g cm^{-3}];

C_0 é a concentração do soluto referente ao pulso [g cm^{-3}];

V é o volume escoado [cm^3];

V_0 é o volume de água contido no interior da coluna [cm^3];

V/V_0 representa o tempo adimensional;

v é a velocidade de escoamento no poro [cm h^{-1}];

L é o comprimento da coluna [cm].

2.2.3 – DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DOS FENÔMENOS CONSIDERADOS

2.2.3.1 – O Coeficiente de dispersão hidrodinâmica

Pode-se comprovar que durante o deslocamento do pulso dentro da coluna, a massa do traçador se espalha gradualmente e ocupa uma porção sempre crescente do domínio de escoamento.

As moléculas do soluto são arrastadas por convecção e seguem uma trajetória mais ou menos errante em torno de um movimento médio. Estas flutuações são induzidas pela heterogeneidade dos campos de velocidade locais, responsável por um efeito de mistura mecânica, e pela difusão molecular. O fenômeno de espalhamento resultante da mistura mecânica leva o nome de *dispersão hidrodinâmica*. Define-se então um coeficiente de dispersão aparente D_{ap} , que reúne simultaneamente os efeitos da difusão molecular e de dispersão mecânica.

Note-se que o grau de saturação do meio tem grande influência no fenômeno de dispersão. Assim, em um meio totalmente saturado, onde toda a água participa do

escoamento, a curva de resposta a um pulso de traçador ideal em forma de degrau, passa pelo ponto $(0,5 C/C_0; 1 V/V_0)$. Na saturação parcial, a curva de resposta de um traçador sofre uma deformação em relação ao traçador na saturação total. Pode-se comprovar que a diminuição de teor de água (insaturação do meio) ocasiona uma assimetria nas curvas, causando um deslocamento para a esquerda (Figura 2.6).

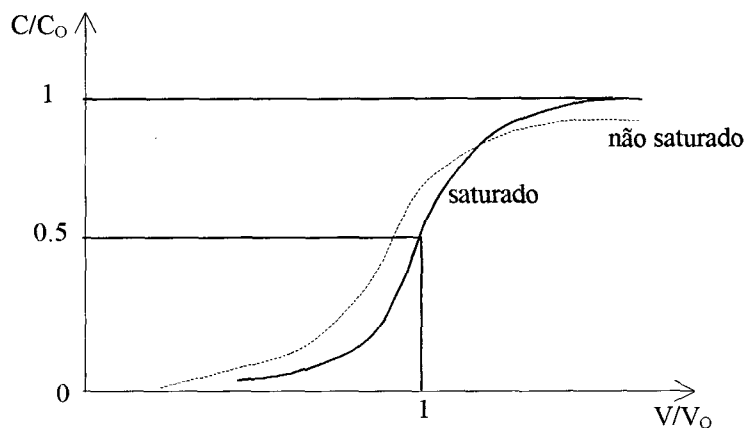


Figura 2.6 – Efeito da saturação parcial sobre as curvas de saída de um traçador (NIELSEN e BIGGAR, 1962).

2.2.3.2 – A conservação da massa na forma diferencial

A descrição da passagem de um soluto por uma coluna (escoamento unidirecional) se faz tradicionalmente utilizando a forma diferencial da lei de conservação da massa.

Se a água escoar, à escala macroscópica, com uma velocidade média uniforme v , o balanço de massa para uma espécie química i pode ser escrito como:

$$\frac{\partial \rho_d S_i}{\partial t} + \frac{\partial \theta C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D_{ap} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial (\theta \mathbf{v} C_i)}{\partial z} + \sum_{j=1}^n \gamma_j^i (C_i, S_i, \dots) \quad (2.17)$$

onde: C_i é a concentração do soluto i na fase líquida [g cm^{-3}];

S_i , a concentração do soluto i na fase sólida [$\text{g soluto}[\text{g sólido}]^{-1}$];

ρ_d , a massa volumétrica aparente seca do meio [g cm^{-3}];

θ , o teor volumétrico de água [$\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$];

D_{ap} , o coeficiente de dispersão hidrodinâmica [$\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$];

t , o tempo [h];

z a coordenada espacial [cm];

γ_j^i , são os termos de produção/consumo [$\text{g cm}^{-3} \text{h}^{-1}$].

Para a condição particular de um meio poroso indeformável, submetido a um escoamento de água em regime permanente, a equação que descreve a passagem para um só soluto, se transforma em:

$$\rho_d \frac{\partial S}{\partial t} + \theta \frac{\partial C}{\partial t} = \theta D_{ap} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \theta \mathbf{v} \frac{\partial C}{\partial z} + \sum_{j=1}^n \gamma_j (C, S, \dots) \quad (2.18)$$

(1) (2) (3) (4) (5)

O termo (2) da equação (2.18) descreve a variação positiva ou negativa da concentração do soluto na fase líquida ao longo do tempo. O termo (4) representa a transferência convectiva, sendo o soluto transportado à velocidade média \mathbf{v} da água. (3) é referente à transferência dispersiva que associa a difusão molecular ou iônica à

mistura mecânica provocada pelas variações de velocidade na escala microscópica. O primeiro termo (1) descreve a passagem do soluto presente na fase sólida à fase líquida. Este termo inclui os processos de adsorção-desorção e de troca iônica em consideração, sejam de equilíbrio instantâneo, sejam cinéticos. Finalmente, (5) considera as reações de consumo e de produção do soluto para o sistema. Dentro deste termo podem ser incluídas as precipitações, as dissoluções, as transformações biológicas, etc.

2.2.3.3 – O fenômeno da adsorção

Geralmente, se considera que S , a quantidade total de soluto adsorvida dentro de um meio poroso, engloba a adsorção sobre os sítios onde o equilíbrio é atingido instantaneamente e os sítios submetidos a uma cinética, ou seja:

$$S = S_1 + S_2 \quad (2.19)$$

onde S_1 e S_2 são as quantidades adsorvidas pelos sítios cinéticos e pelos sítios em equilíbrio instantâneo, respectivamente, então:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S_1}{\partial t} + \frac{\partial S_2}{\partial t} \quad (2.20)$$

Freundlich estudou a adsorção de solutos sobre vários sólidos (carvões ativos, entre outros). Ele constatou que os resultados poderiam ser expressos através de uma relação do tipo:

$$S_{eq} = KC_{eq}^n \quad (2.21)$$

onde: C_{eq} é a concentração do soluto no equilíbrio na solução;

S_{eq} é a concentração no equilíbrio sobre o sólido;

K e n são constantes a serem determinadas.

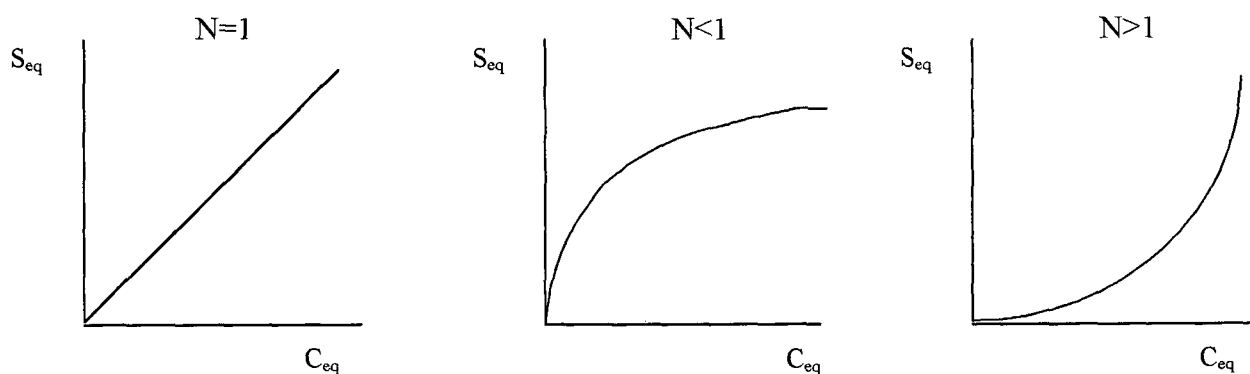
Esta equação empírica é largamente utilizada em meios líquidos. A experiência mostra que ela descreve muito bem a adsorção de pesticidas pelo solo e seus constituintes (MILLS e BIGGAR, 1969).

A afinidade do soluto por uma ou outra fase é expressa pelo coeficiente de distribuição K_d , que pode ser escrito para uma isoterma linear como:

$$K_d = \frac{S_{eq}}{C_{eq}} \quad (2.22)$$

Na ausência de cinética de adsorção e admitindo a validade da equação de Freundlich, pode-se analisar três casos (Figura 2.7):

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO



CURVAS DE RESPOSTA

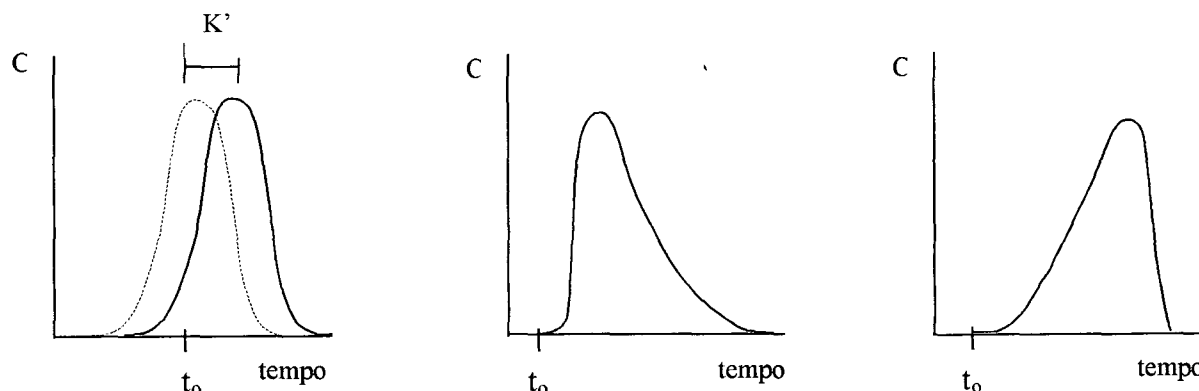


Figura 2.7 – Isotermas de Adsorção de Freundlich e Curvas de Eluição respectivas (SCHWEICH e SARDIN, 1986).

1º Caso $N = 1$: A isoterma é linear, produzindo um $K_d = K$, constante com a concentração. As características principais para uma interação com K_d constante são:

- Restituição total do soluto;
- O soluto é retardado em relação a curva de eluição do traçador (curva pontilhada), onde t_0 é o tempo de permanência médio do traçador;
- A curva de eluição é idêntica a do traçador, transladada da razão $1+K'$.

2º Caso $N < 1$: Observa-se, Figura 2.5, que a curva de resposta é deformada em relação à do traçador, apesar da restituição do soluto ser ainda conservativa. Gera-se uma frente compressiva no início da curva, e uma frente dispersiva para a cauda.

3º Caso $N > 1$: A curva de resposta apresenta-se segundo uma forma especular daquela relatada no 2º caso.

2.2.4 – ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Muitas pesquisas têm sido feitas com o objetivo de conhecer a adsorção de vários poluentes orgânicos hidrofóbicos por sedimentos, solos e materiais aquíferos. A grande maioria dos compostos químicos investigados são compostos que não apresentam grupos funcionais ionizáveis.

Para compostos neutros, incluindo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (KARICKHOFF et al, 1979; MEANS et al, 1980) hidrocarbonetos halogenados (CHIOU et al, 1979; SCHWARZENBACH e WESTALL, 1981) e alguns pesticidas (BRIGGS, 1981), isotermas aproximadamente lineares de sorção foram encontradas, utilizando concentrações semelhantes às que ocorrem em águas naturais (SCHELLENBERG et al, 1984). O modelo linear relaciona a quantidade de soluto adsorvida com a concentração na fase líquida, no equilíbrio, através de um coeficiente de partição, K_p .

Em valores típicos de pH de águas naturais, os fenóis altamente clorados estão presentes na água predominantemente como ânions.

ZIERATH et al (1980), afirmam que o processo de sorção da benzidina é fortemente controlada pelo pH da fase aquosa. Os mesmos autores obtiveram isotermas de sorção não lineares, as quais foram interpretadas como sendo o resultado da superposição de vários processos de sorção diferentes.

2.2.4.1 - Adsorção do Pentaclorofenol por Solos Naturais

O PCP é uma substância hidrofóbica ionizável, pouco solúvel em água que, na faixa de pH dos sistemas naturais (5 a 8), pode existir tanto na forma molecular neutra como na forma do íon pentaclorofenato. A concentração analítica na solução destas duas formas, é uma função do pH do sistema. VALSARAJ et al (1991), relatam que a solubilidade cresce de 30 para $> 15000 \mu\text{M}$ quando o pH aumenta de 2,5 para 8. Além disso, a molécula original e seu íon exibem diferentes características de sorção, possuindo diferentes mobilidades na solução do solo (BRUGGEMAN, 1982; LEE et al, 1990; CHRISTODOULATOS et al, 1994).

A sorção do PCP por solos naturais é um processo complexo, estudado por vários pesquisadores (CHOI e AOMINE, 1974; LEE et al, 1990; WARITH et al, 1993), que envolve atrações eletrostáticas e forças de Van der Waals, adsorção química, reações de troca iônica, formação de complexos, os quais possuem um papel importante no equilíbrio termodinâmico, contribuindo cada um deles com uma importante parcela para o processo global.

Conforme citam CHRISTODOULATOS et al (1994), a adsorção do PCP por solos depende das propriedades físicas e químicas do mesmo, das espécies químicas que estão presente na fase aquosa e da afinidade das moléculas de PCP pela superfície. Propriedades do solo que influenciam a extensão da adsorção são: distribuição do tamanho de grãos; quantidade de carbono orgânico; tipo de argila e principalmente o pH. Desde que partículas de argila formam grandes interfaces sólido-líquido, a quantidade de argila é um fator importante no processo de adsorção.

2.2.4.2 - Efeito da Matéria Orgânica Natural Dissolvida na Adsorção

A adsorção pode ser afetada por numerosos fatores ambientais, entre os quais deve ser dada particular atenção a capacidade potencial da matéria orgânica natural dissolvida (MOND) para formar complexos ou associar-se com compostos químicos hidrofóbicos (LAFRANCE et al, 1994).

Muitos estudos têm demonstrado que a matéria orgânica dissolvida (MOD) aumenta aparentemente a solubilidade em água (CHIOU et al, 1986; CARTER e SUFFET, 1982; HASSETT e ANDERSON, 1982), ou a mobilidade de contaminantes hidrofóbicos altamente clorados (PCBs, PAHs, hexaclorobenzeno, alguns pesticidas).

Por outro lado LAFRANCE et al (1994), citam que o transporte de compostos hidrofóbicos pouco clorados (alguns pesticidas) tem se mostrado indiferente a MOD. Estes resultados foram obtidos usando MOD de várias origens, bem como modelos orgânicos de macromoléculas. As associações MOD-contaminante podem afetar a adsorção e o destino de um contaminante em meio ambientes aquáticos.

A extensão da complexação ou associação é uma função da característica hidrofóbica ou solubilidade do contaminante e da concentração e reatividade da MOD.

CAPÍTULO III

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os tipos de solos e as características físico-químicas dos solutos que foram usados neste estudo, bem como as características dos dispositivos experimentais e os procedimentos para a obtenção dos dados. Na parte final, são apresentados os métodos de análise quantitativa aplicados para a obtenção das medidas de concentração e de volume das alíquotas de solução coletadas durante os ensaios experimentais.

3.1 - CARACTERÍSTICAS DAS SUBSTÂNCIAS UTILIZADAS

3.1.1 - OS SOLOS

Os solos usados neste estudo foram de dois tipos: areia de duna da praia da Joaquina (Florianópolis-SC) e um solo virgem, ainda não cultivado, fornecido pela EPAGRI, unidade de Armazém (SC). A areia foi peneirada e lavada para a retirada de pequenos galhos e impurezas, através da passagem por uma peneira de malha *mesh* 14. O solo passou somente pelo peneiramento com o objetivo de retirar grumos, pedras, pedaços de raízes e outras impurezas. Deste modo no empacotamento das colunas procurou-se evitar a presença de partículas graúdas que poderiam prejudicar a

obtenção de um meio homogêneo e gerar caminhos preferenciais para a passagem do soluto durante o escoamento, produzindo resultados inadequados para o estudo pretendido.

3.1.1.1 – Areia de duna

A areia de duna foi lavada para a retirada dos sais presentes, principalmente os cloretos, devido a relativa proximidade com o mar, que poderiam interferir nas medidas de concentração dos solutos na saída da coluna. A areia apresentava uma quantidade muito pequena de impurezas, identificadas visualmente pela presença de alguns pequenos pontos escuros nas amostras, sendo o diâmetro dos seus elementos constituintes menores que 1,68 mm.

3.1.1.2 – O solo de Armazém

Análises indicam que o valor do pH natural deste solo é de 4,5, apresentando portanto um caráter francamente ácido. Efetuou-se também uma análise do teor de matéria orgânica utilizando-se uma amostra do solo, que foi mantida em estufa a 105 °C por 24 Hs, para eliminação da umidade presente no material. Pesou-se seis frações da amostra que foram levadas a 700 °C durante 2 hs em uma mufla. Em seguida, após esfriarem em dessecador, as amostras foram novamente pesadas em uma balança semi-analítica, sendo a massa de matéria orgânica de cada fração calculada através da diferença entre a massa de solo após a secagem na estufa, e a massa de solo após a retirada da mufla. Utilizando a Eq. 2.1 do capítulo 2, determinou-se o teor de matéria

orgânica em cada fração. Considerou-se uma média aritmética dos valores obtidos para cada amostra, o que resultou em uma porcentagem de 12,23 % de matéria orgânica, portanto um solo de natureza mineral, de acordo com a seção 2.1.1.1.2.

Efetuuou-se um ensaio para determinação de um histograma da distribuição do tamanho dos agregados do solo (Figura 3.1), utilizando uma amostra homogeneizada com massa de 97,5 g. A separação da amostra em classes de diâmetros pré-definidos (Tabela 3.1), foi feita através de um conjunto de peneiras durante um tempo de agitação de 30 min, estando as mesmas empilhadas com malhas decrescentes de cima para baixo. Portanto, no topo ficam as partículas mais grosseiras e em baixo as mais finas. Foram utilizadas peneiras com as seguintes aberturas: 1,68; 1,19; 1,00; 0,84; 0,50; 0,35; 0,25 e 0,21 mm.

Tabela 3.1 – Classes de diâmetro dos agregados do solo

Diâmetro da partícula (mm)	Fração ponderal	Diâmetro médio (mm)	Diâmetro ponderal médio (mm)
$\geq 1,68$	0,3344	—	—
$1,68 > \phi \geq 1,19$	0,1333	1,435	0,1913
$1,19 > \phi \geq 1,00$	0,0985	1,095	0,1079
$1,00 > \phi \geq 0,84$	0,1497	0,920	0,1377
$0,84 > \phi \geq 0,50$	0,2513	0,670	0,1684
$0,50 > \phi \geq 0,35$	0,0226	0,425	0,0096
$0,35 > \phi \geq 0,25$	0,0062	0,300	0,0019
$0,25 > \phi \geq 0,21$	0,0000	0,231	0,0000
$0,21 > \phi > 0,00$	0,0040	0,106	0,0004

O diâmetro médio das partículas do solo foi obtido através do cálculo da média ponderal consideradas todas as classes de diâmetro médio, exceto a fração de

partículas mais grosseiras (> 1,68 mm), não utilizada na preparação das colunas. O encontrado foi de 0,62 mm.

Observa-se, através do resultado do ensaio, que a maior fração (33,44 %) é composta de partículas mais grosseiras possuindo diâmetros maiores que 1,68 mm, estando as demais frações localizadas entre 1,68 e 0,21 mm, portanto, na classe textural da areia. Deve-se, no entanto, rejeitar esta classificação pois constata-se visualmente que este solo é composto de agregados argilosos bastante estáveis e pouco friáveis, mantendo-se intactos durante o processo de peneiramento.

Uma classificação textural adequada deve considerar a natureza dos diversos agregados presentes neste solo.

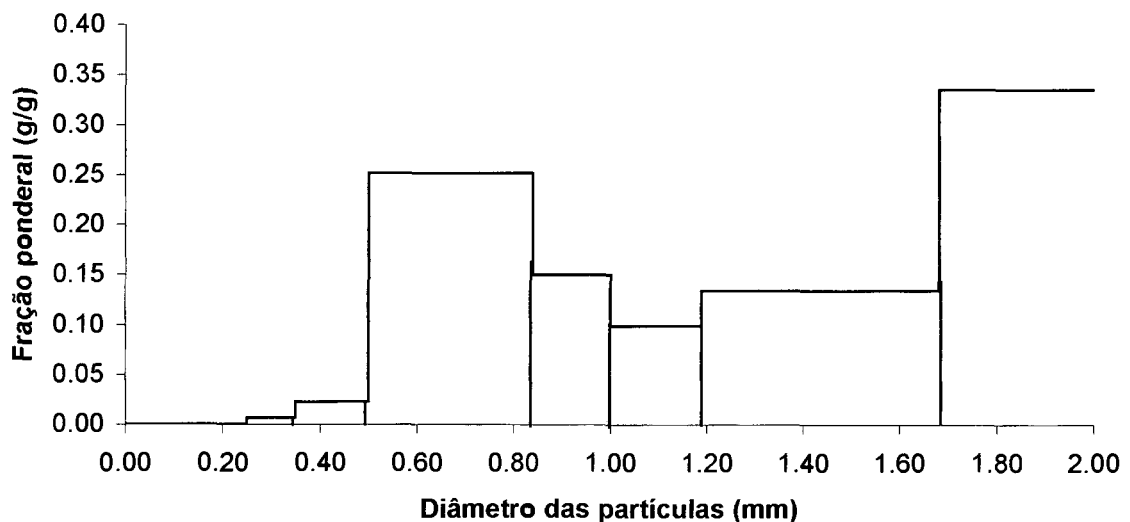


Figura 3.1 – Histograma da distribuição do tamanho dos agregados do solo.

3.1.2 - OS SOLUTOS

3.1.2.1 - O Traçador (KCl)

Os íons cloretos são considerados bons traçadores, em razão de sua propriedade de não formar complexos com o solo.

Alguns solos particulares, como aqueles provenientes de vulcões, apresentam uma exclusão de ânions (GERRITSE e SINGH, 1988) onde a carga negativa expulsa os íons Cl^- . CHOI e AOMINE (1974), relataram que o íon cloreto participa da troca iônica com o PCP em solos de caráter ácido, do tipo onde a alofana é o mineral presente em maior quantidade.

Este comportamento de bom traçador é muito útil na determinação das características hidrodinâmicas dos solos (BIGGAR e NIELSEN, 1967; FRIED e COMBARNOUS, 1971; GAUDET, 1978; GERRITSE e SINGH, 1988), citados por NOVY QUADRI (1993), que ainda afirma que a introdução dos íons Cl^- utilizando-se KCl é preferida visto que o potássio (K^+) é o cátion que, nas condições experimentais, interage menos com as argilas presentes nos solos.

3.1.2.2 - O Pentaclorofenol (PCP)

O Pentaclorofenol é um sólido cristalino monoclinico branco. Seu peso molecular é de 266,35; ponto de fusão aproximadamente de 190°C e ponto de ebulição de 310°C. O PCP é produzido pela cloração do fenol, ou então pela hidrólise do pentaclorobenzeno. Sua molécula é formada por um núcleo aromático fenólico com 5

átomos de cloro (substituindo os átomos de hidrogênio) e um grupo hidroxila (Figura 3.2).

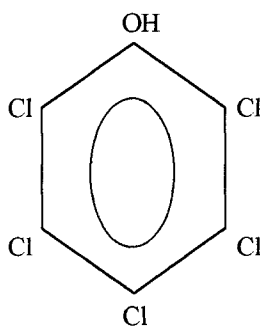


Figura 3.2 – Fórmula estrutural do PCP.

A solubilidade do PCP em soluções aquosas é uma função principalmente do pH, que ocasiona um aumento considerável na sua solubilidade.

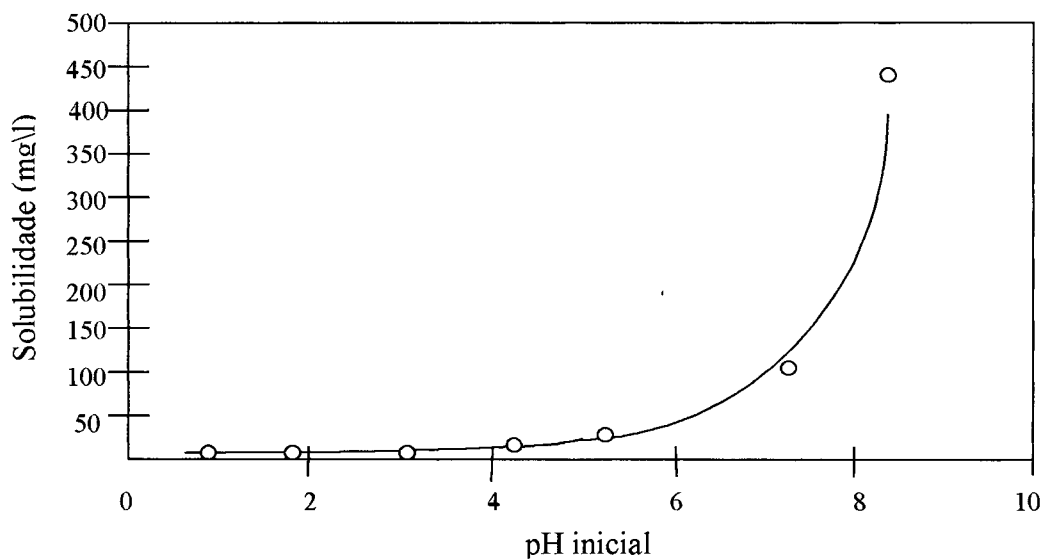


Figura 3.3 – Solubilidade do PCP em função do pH, a T =25 °C (NOVY QUADRI, 1993).

O PCP é um ácido fraco monoprotico que em solução aquosa sofre dissociação produzindo íons pentaclorofenato. A reação de dissociação é a seguinte:



Assumindo que o comportamento da solução é de uma solução diluída ideal, podemos expressar a constante de equilíbrio em função das concentrações analíticas das espécies em solução, pela seguinte equação:

$$K_a = \frac{[C_6Cl_5O^-][H^+]}{[C_6Cl_5OH]} \quad (3.2)$$

O valor da constante de dissociação, K_a , é de $10^{-4.75}$ a 25°C (LEE et al, 1990).

Conforme CROSBY (1981), citado por NOVY QUADRI (1993), o espectro de absorção do pentaclorofenol no ultravioleta (UV) apresenta dois máximos de adsorção do íon pentaclorofenato que se posicionam a 250 e 320 nm, comprimentos de onda correspondentes aos máximos. A Figura 3.4 mostra o espectro de absorção de uma solução de PCP com concentração de 37,5 ppm, a pH 7. As setas indicam os dois máximos de adsorção a 250 e 320 nm.

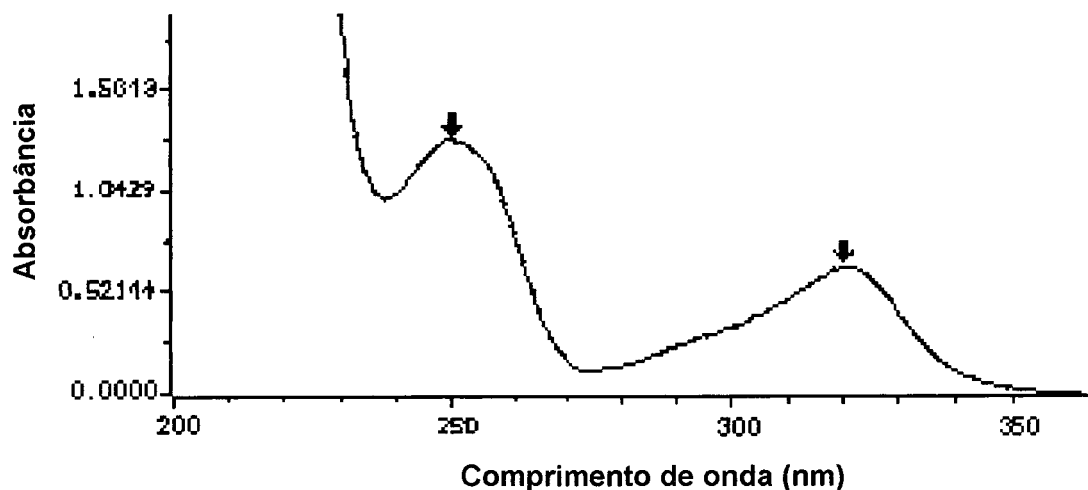


Figura 3.4 – Espectro de Absorção UV de uma solução de PCP

A preparação das soluções de pentaclorofenol é feita dissolvendo alguns miligramas de cristais de PCP em 1000 ml de água destilada, com o auxílio de um agitador magnético. A massa do soluto é calculada de acordo com a concentração desejada (ppm) para cada solução, e pesada em balança semi-analítica ($\pm 0,001$ g).

Devido à baixa solubilidade do PCP e pelo mesmo se comportar como um ácido fraco em água, adiciona-se aos poucos NaOH 0,01 N à solução, favorecendo assim a dissolução do pesticida, aumentando-se o pH, e mantendo-o no valor 7, desejado para a solução final.

3.2 - DESCRIÇÃO DOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Esta seção descreve de maneira detalhada os procedimentos e técnicas que foram empregadas na realização dos experimentos em batch, assim como os cuidados na preparação e operação das colunas. Apresenta ainda, o dispositivo experimental utilizado para a realização das corridas em coluna.

3.2.1 - ENSAIOS EM BATCH

Os experimentos em *batch* foram conduzidos à temperatura de 25 °C, em frascos de vidro tipo Erlenmeyer de 250 ml, aos quais foram adicionados uma determinada massa do sorvente (solo ou areia) e um volume de solução de PCP de concentração inicial conhecida. O contato entre o PCP e o sorvente foi obtido através de agitação com um shaker do tipo vaivém, modelo 304, fabricado pela ÉTICA Equipamentos Científicos. Após determinados períodos de tempo, cada Erlenmeyer era retirado do shaker e amostras do líquido sobrenadante eram recolhidas para análise no espectrofotômetro UV e leitura do pH.

Inicialmente, amostras de 30 g de areia, contidas em Erlenmeyers, foram misturadas a 25 ml de solução de PCP com concentrações iniciais de 30, 50 e 70 ppm e agitadas a 70 rpm no shaker. Após determinados períodos de tempo, que variaram de 0,25 a 90 min, o sobrenadante era separado, efetuada uma leitura de seu pH, e então clarificado, quando necessário, por centrifugação a 2500 rpm por 10 minutos, utilizando-se uma centrífuga modelo 2K15, fabricada pela SIGMA, para uma posterior análise no espectrofotômetro.

As diferenças entre a concentração inicial de cada solução e a concentração no sobrenadante foram atribuídas à adsorção pela areia.

O procedimento utilizado para o solo foi semelhante àquele descrito para a areia, porém as massas de solo para a obtenção das curvas de cinética de adsorção, variaram na razão de 0,004 a 0,12 g de solo/g de solução, sendo ainda usadas soluções de PCP com concentrações iniciais de 10, 20, 30, 40, 50 e 70 ppm e tempos de agitação de 0,25 min a 24 Hs.

Testes em duplicata foram efetuados para confirmação dos valores de equilíbrio. A turbidez devido à presença de micropartículas do solo em suspensão em algumas amostras, obrigou a centrifugação a 15000 rpm por 15 min, para obtenção de um sobrenadante límpido que permitisse a leitura em espectrofotômetro.

Os valores medidos da concentração do PCP na fase líquida se mostraram estáveis após 24 hs de agitação, sendo portanto, considerados como de equilíbrio.

3.2.2 - ENSAIOS EM COLUNAS

Um esquema do dispositivo experimental para o estudo da transferência de solutos em colunas submetidas a um escoamento uniforme e em regime de saturação, é apresentado na Figura 3.5.

O dispositivo é formado por uma coluna cromatográfica (3) de 3,82 cm de diâmetro e 34,5 cm de comprimento, fabricada pela COLE-PARMER Instrument Company, onde foram realizados os estudos com a areia; e de 1,60 cm de diâmetro com comprimento ajustável, fabricada pela PHARMACIA BIOTECH, modelo XK16, onde foram realizados os estudos com o solo. Este sistema é munido de uma bomba peristáltica (2) tipo MASTERFLEX CONSOLE DRIVE, modelo 7518-00, fabricada pela COLE-PARMER Instrument Company, destinada a injetar as soluções (1) na coluna e controlar a velocidade do escoamento. Foram utilizados cada qual a seu turno: um traçador (KCl a 1 e 10 g/l), um pesticida (PCP a diferentes concentrações) e um solvente (água destilada).

Um coletor de frações (4) modelo SPECTRA/CHROM CF-1, fabricado pela COLE-PARMER Instrument Company, é instalado na saída da coluna. Ele podia ser

programado para a coleta das amostras seja por volume, tempo de coleta ou número de gotas em cada tubo. Neste estudo utilizou-se a programação por tempo de coleta. As amostras, formadas por pequenas frações da solução de saída, são analisadas quantitativamente segundo os métodos pertinentes a cada caso.

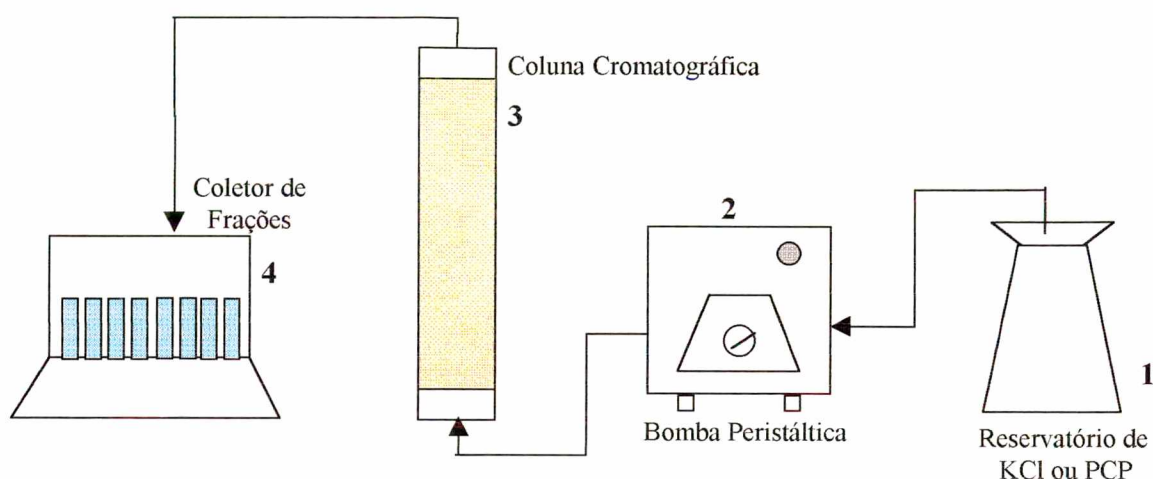


Figura 3.5 – Esquema do dispositivo experimental.

As colunas foram primeiramente carregadas com amostras de material (areia ou solo) de forma a manter a distribuição dos grãos tão uniforme quanto possível ao longo das mesmas.

Para o empacotamento com areia utiliza-se um tubo de PVC com 3,5 cm de diâmetro e 40 cm de altura, guarnecido de uma tela larga em sua extremidade inferior, que permite uma deposição uniforme dos grãos. Este tubo, inserido na coluna vazia, serve de guia para o escoamento de areia feito a partir de sua extremidade superior. À medida que a areia escoar por gravidade, depositando-se na base da coluna, o tubo é

suspenso de modo a manter uma distância de mais ou menos 5 cm da superfície da areia, até que a coluna esteja totalmente preenchida.

O preenchimento das colunas com o solo é feito em várias etapas. Em cada etapa coloca-se pequenas quantidades de solo e compacta-se levemente o mesmo, com o auxílio de um bastão de vidro, de modo a conseguir uma distribuição dos grãos tão uniforme quanto possível ao longo da coluna. Utilizou-se no preenchimento a fração de solo anteriormente peneirada, conforme descrito anteriormente na seção 3.1.1, com o objetivo de evitar a presença de grumos e partículas graúdas de solo na coluna, que poderiam gerar um meio não homogêneo, com o aparecimento de caminhos preferencias durante o escoamento do soluto.

Um tecido sintético (bidim), inerte ao PCP, segundo testes realizados, foi colocado na base e no topo de cada coluna, servindo de suporte para o recheio e também permitindo uma distribuição uniforme de fluxo, na entrada da coluna, da solução injetada durante o experimento.

As colunas são inicialmente saturadas com água destilada, por capilaridade, utilizando-se um frasco de Mariotti. A seguir, inicia-se a injeção de pulsos de solução de KCl (o traçador) destinados a fornecer informações sobre as características hidrodinâmicas do meio e do empacotamento da coluna. Após o KCl, pulsos de PCP permitem a investigação das propriedades adsorptivas entre o pesticida e o meio poroso em questão. As soluções foram continuamente bombeadas com o auxílio da bomba peristáltica, a qual é ajustada de maneira a manter um escoamento constante no interior da coluna. As quantidades exatas de cada soluto injetado nas colunas, eram determinadas pela diferença entre a massa de cada solução antes e depois de cada pulso de soluto, multiplicada pela sua respectiva concentração.

O efluente da coluna é coletado com auxílio do coletor de frações que pode conter até 176 tubos. O número de tubos utilizados em cada experimento, depende do tamanho do pulso de soluto e tempo de retenção no interior da coluna; variando entre 10 e 160 tubos neste estudo. Cada tubo contém um volume de 2,5 a 7 ml da solução eluída que é determinado de acordo com o volume da alíquota necessário para as medidas de concentração. O tempo de coleta por tubo depende da velocidade de escoamento do soluto e do volume de alíquota desejado, sendo de 7 a 68 min nos ensaios realizados. Além disso, são efetuadas medidas do pH no efluente da coluna.

3.3 – ANÁLISE QUANTITATIVA

Nesta seção são descritas as técnicas e procedimentos para as análises de concentração. As medidas de concentração de cloreto e do PCP ionizado foram efetuadas em cada amostra e/ou fração eluída, nos ensaios em *batch* e colunas, utilizando técnicas de titulometria de precipitação ou espectrofotometria na faixa do ultravioleta, de acordo com o requerido para cada amostra. A medida do volume escoado foi obtida por pesagem direta dos tubos contendo as amostras, em uma balança semi-analítica ($\pm 0,001$ g).

3.3.1 - MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO DE CLORETO

As medidas de concentração de cloreto das alíquotas eluídas da coluna, foram feitas através de titulação direta com solução de nitrato de prata (AgNO_3) 0,01 M,

utilizando-se como indicador uma solução aquosa de cromato de potássio (K_2CrO_4) a 5%.

Uma alíquota de 4ml de cada amostra contida nos tubos de ensaio, era transferida para um balão volumétrico de 100 ml e o volume completado com água destilada. A solução era transferida para um Erlenmeyer de 250 ml, onde adicionava-se 1 ml do indicador e titulava-se com nitrato de prata.

3.3.2 - MEDIDAS DA CONCENTRAÇÃO DO PCP

Para o pentaclorofenol, as análises de concentração foram efetuadas utilizando-se espectrofotometria na faixa do ultra violeta (UV), medindo-se a absorvância a 250 nm, pois não se observava qualquer pico em 320 nm nas amostras que possuíam baixas concentrações de soluto. A medida de concentração de cada tubo, contendo frações da solução eluída da coluna, era feita no Laboratório de Polímeros do Departamento de Química desta Universidade, utilizando-se um espectrofotômetro fabricado pela HEWLETT PACKARD (HP), modelo hp8452.

Através de um computador e de uma impressora, acoplados ao aparelho, os espectros de absorção de cada amostra na faixa de 190 até 280 nm são registados e impressos. Nota-se a presença de um pico a 250 nm (cf. Figura 3.4) que varia de altura em função da concentração do soluto em cada amostra. Quanto maior a concentração maior a altura do pico produzido.

Utiliza-se a água destilada como branco do aparelho no início de cada análise.

3.3.3 - MEDIDAS DO VOLUME ESCOADO

O volume total escoado através da coluna é dado pela soma dos volumes das amostras coletados, em quantidades que variam entre 2,5 a 7 ml, dentro dos tubos do coletor de frações. A medida da quantidade de amostra contida em cada tubo é feita com o auxílio de uma balança semi-analítica, medindo-se a diferença entre a massa do tubo com amostra e a massa do tubo vazio.

O coletor de frações é ajustado de modo a receber um certo volume de amostra por tubo, após períodos de tempo pré determinados. A vazão média ao longo do ensaio, pode assim ser calculada, dividindo-se o volume total escoado pelo tempo de coleta de cada tubo, multiplicado pelo número de tubos.

3.3.4 – CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE RESTITUIÇÃO DO SOLUTO

As curvas de restituição do soluto foram construídas através da relação entre a concentração relativa adimensional C/C_0 e o número de volumes de poro V/V_0 escoados, desde o início do experimento.

A medida do volume de água contido no interior da coluna ou *volume de poro*, V_0 , é obtida através da soma da parcela de água infiltrada na coluna necessária a sua saturação mais a parcela referente à umidade natural do meio. O volume infiltrado é calculado pela diferença, expressa em gramas, entre a massa da coluna de solo (ou areia) no estado saturado, e sua massa antes do início da saturação. O teor de umidade natural é calculado através da diferença de massa de uma amostra de solo ou areia, antes e após a secagem em estufa, a 105 °C durante 24hs, dividido pela massa

em gramas da amostra. A razão encontrada foi de 0,304 g água/g solo, sendo negligenciável para a areia. Assim, pode-se obter V_0 , que é expresso em termos de volume (ml), considerando a massa volumétrica da água igual a 1 g cm^{-3} a 25°C .

Para cada experimento é feita uma curva de calibração, construindo-se um gráfico através do uso de soluções de concentrações conhecidas, onde a medida do volume de AgNO_3 gasto na titulação, para o cloreto; ou a altura do pico à 250 nm no espectro UV da amostra, para o PCP, é relacionada à concentração das soluções. Os padrões são preparados através da diluição a 75, 50 e 25 % de uma solução de concentração conhecida, de forma a cobrir todo o intervalo de concentrações que a amostra sob estudo possa atingir. Água destilada é utilizada como branco do aparelho, sendo também o ponto correspondente à concentração zero de soluto na curva de calibração.

Por apresentarem um comportamento linear, é feita uma regressão sobre os pontos da curva, obtendo-se uma equação que permite determinar o valor da concentração absoluta C (g cm^{-3}) de soluto na amostra, através do valor da medida do volume de AgNO_3 , para o cloreto, ou da altura do pico no espectro UV.

A adimensionalização da concentração é efetuada dividindo-se a concentração medida, pela concentração do soluto na entrada da coluna (C_0).

A taxa de recuperação TR (%) do soluto, é definida como:

$$TR = \frac{m_R}{m_0} \times 100 \quad (3.3)$$

onde: m_0 é a massa de soluto injetada no pulso [g];

m_R é a massa de soluto recuperada no ensaio considerado [g], $m_R = \sum_{i=1}^p m_i$;

m_i é a massa de soluto contida na amostra do tubo i [g];

i é o número da amostra;

p o número de amostras.

A massa de soluto contida no pulso da solução injetada é calculada por:

$$m_0 = C_0 V_P \quad (3.4)$$

onde: C_0 é a concentração do soluto no pulso [g cm^{-3}];

V_P é o volume do pulso de soluto [cm^3].

A massa de soluto calculada no tempo médio entre 2 tubos é:

$$m_i = \frac{C_{i-1} V_{i-1} + C_i V_i}{2} \quad (3.5)$$

onde: C_i é a concentração do tubo i [g cm^{-3}];

V_i é o volume do tubo i [cm^3].

A massa de soluto m_i é calculada no tempo médio entre o final e o início do preenchimento do tubo i , correspondendo aos volumes acumulados V_i e V_{i-1} , respectivamente. Desta forma, pode-se escrever :

$$m_i = \frac{(V_i - V_{i-1})(C_i + C_{i-1})}{2} \quad (3.6)$$

onde C_{i-1} e C_i são as concentrações correspondentes aos volumes V_{i-1} e V_i , tal como indicado na Figura 3.6.

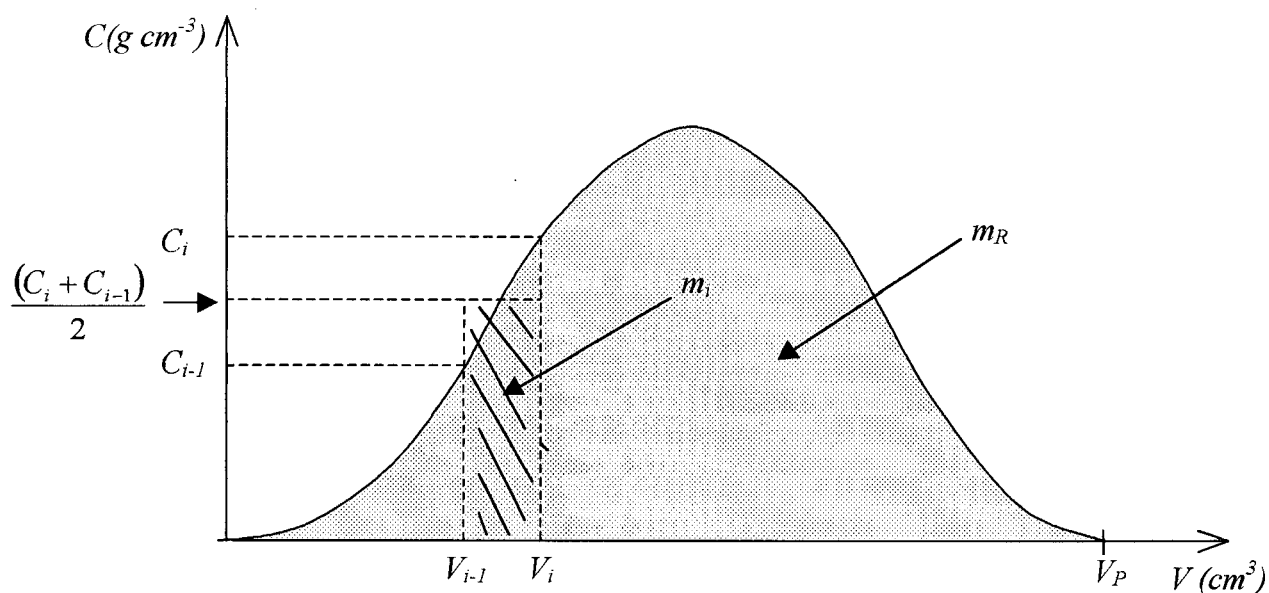


Figura 3.6 – Representação gráfica do cálculo da massa

de soluto recuperada $m_R = \sum_{i=1}^p m_i$

CAPÍTULO IV

4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais do estudo em *batch* e colunas, da adsorção e transporte do pentaclorofenol (PCP) no solo de Armazém e na areia de duna (praia da Joaquina). No estudo em colunas o escoamento foi vertical, sob condições de saturação natural e em regime permanente. Os resultados dos ensaios com o traçador (KCl) para o estudo das características hidrodinâmicas em colunas são igualmente apresentados e discutidos.

Por fim, procura-se discernir o caráter da ligação entre as moléculas do PCP adsorvidas e o solo, por meio do estudo de alterações no espectro infravermelho do pentaclorofenol.

4.1 - ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATCH

4.1.1 – ASPECTOS CINÉTICOS

Nos experimentos que foram realizados com areia, observou-se uma fraca tendência de adsorção do PCP, com resultados indicando uma leve adsorção seguida de desorção, e que dependiam fortemente da agitação do meio, conforme está ilustrado na Figura 4.1. Observa-se que quanto maior a agitação, menor é a quantidade

de PCP adsorvida, o que indica uma fraca interação PCP-areia. Nos ensaios utilizaram-se 20 ml de uma solução de PCP com concentração inicial 50 ppm e 30 gramas de areia. Dentre os constituintes da areia, a matéria orgânica, se presente, é o único que de antemão se atribui propriedades adsorptivas importantes. Como a areia empregada neste estudo revelou apenas traços desse material, a fraca interação PCP-areia observada, era esperada.

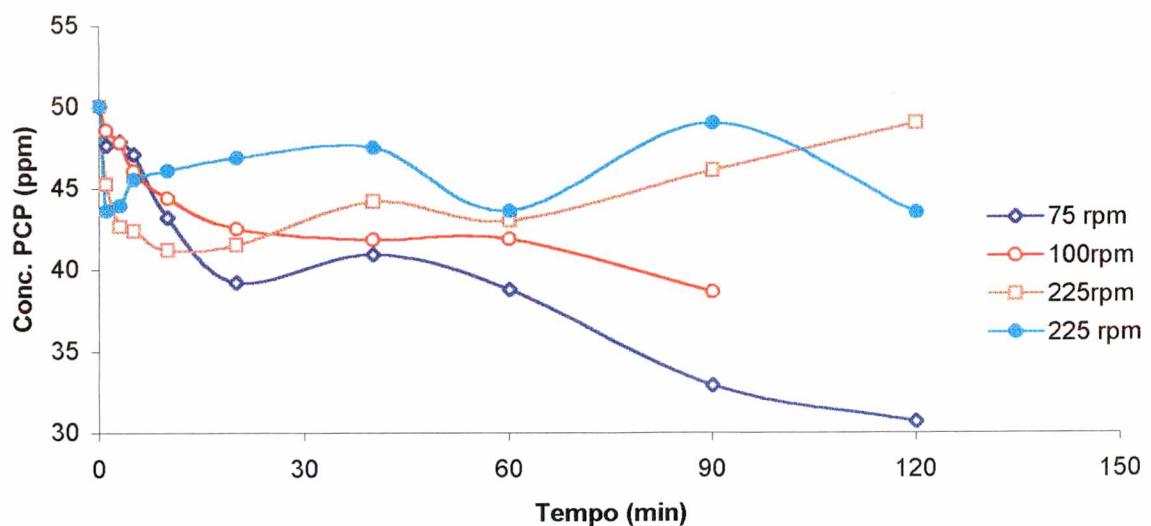


Figura 4.1 – Cinética de adsorção do PCP na areia com diferentes velocidades de agitação, na razão de 1,5 g areia/g solução.

O solo apresentou níveis de adsorção elevados, diferentemente do observado com a areia. Os ensaios em *batch*, para a cinética de adsorção, são mostrados na Figura 4.2 através das curvas que relacionam as evoluções da concentração de PCP na fase líquida em função do tempo, a 25 °C, utilizando 1,0 grama de uma amostra do solo e 25 ml de solução do pesticida com diferentes concentrações iniciais (10, 20, 30, 40, 50 e 70 ppm).

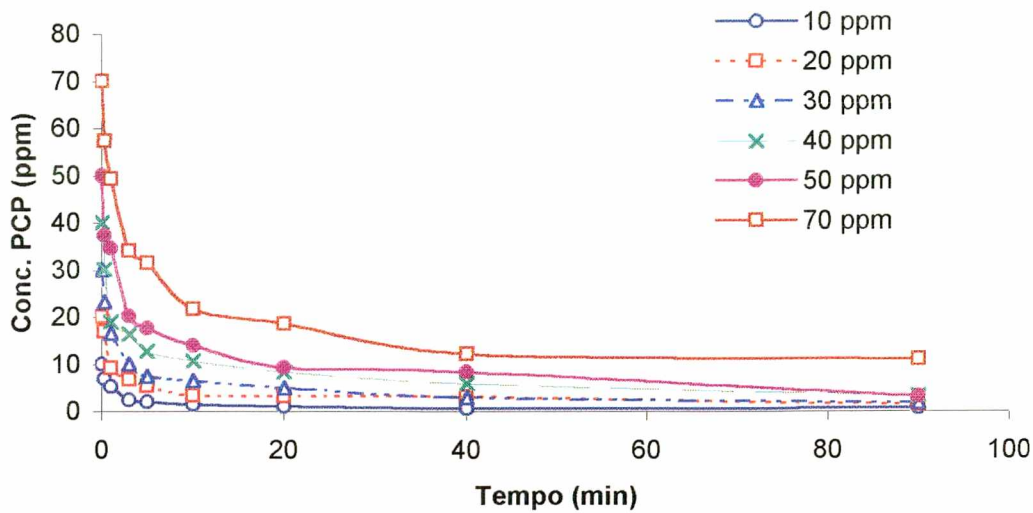


Figura 4.2 – Curvas experimentais da cinética de adsorção do PCP no solo na razão 0,04 g solo/g solução.

As medidas de concentração de PCP em solução, após 24 Hs de agitação, para os diferentes casos, não mostraram qualquer presença do pesticida, o que parece indicar sua completa adsorção pela massa do solo presente.

Pode-se comprovar que quanto menor a concentração inicial, maior a velocidade de desaparecimento do PCP da solução. A Tabela 4.1 mostra a variação da concentração (C_{sol}/C_0) para o tempo de agitação de 20 min, onde C_0 é a concentração inicial do soluto e C_{sol} é sua concentração na fase líquida após decorrido o intervalo de tempo citado.

Tabela 4.1 – Correspondência entre a concentração inicial do PCP e a variação de concentração após um tempo de agitação de 20 min.

Concentração Inicial (ppm)	C_{sol}/C_0
10	0,099
20	0,156
30	0,162
40	0,207
50	0,185
70	0,241

Verifica-se que na concentração inicial de 10 ppm, a razão C_{sol}/C_0 é menor que nos outros casos, ao contrário que em 70 ppm, onde este valor se torna máximo. Este comportamento pode ser explicado pela proporção “sítios ativos de adsorção/número de moléculas de PCP em solução”, ser maior para uma menor concentração do pesticida.

Durante os experimentos em *batch* para o solo, mediu-se o pH da fase líquida para os ensaios realizados. Foi observado que a variação do pH durante estes ensaios (Figura 4.3) seguiu um padrão de declínio semelhante àquele observado para a evolução das concentrações (Figura 4.2).

As curvas mostram a evolução do valor do pH das soluções a partir do início do ensaio, pH = 7, até o valor final, que variou de 4,5 para a concentração 10 ppm a 5,0 para 70 ppm, ao término das medidas. A queda do pH deve-se ao fato da permuta que ocorre durante o processo de adsorção, entre o íon pentaclorofenato da fase líquida e o hidrogênio prontamente permutável, retido pelas cargas permanentes das partículas do solo. O maior valor de pH encontrado para a concentração 70 ppm pode ser explicado pela maior quantidade de NaOH utilizada na preparação da solução em

relação às outras soluções de PCP com menores concentrações, o que provoca um acúmulo de cátions Na^+ na forma coloidal seguindo-se uma reação de hidrólise destes colóides com produção de íons hidroxila e consequente elevação do pH do meio.

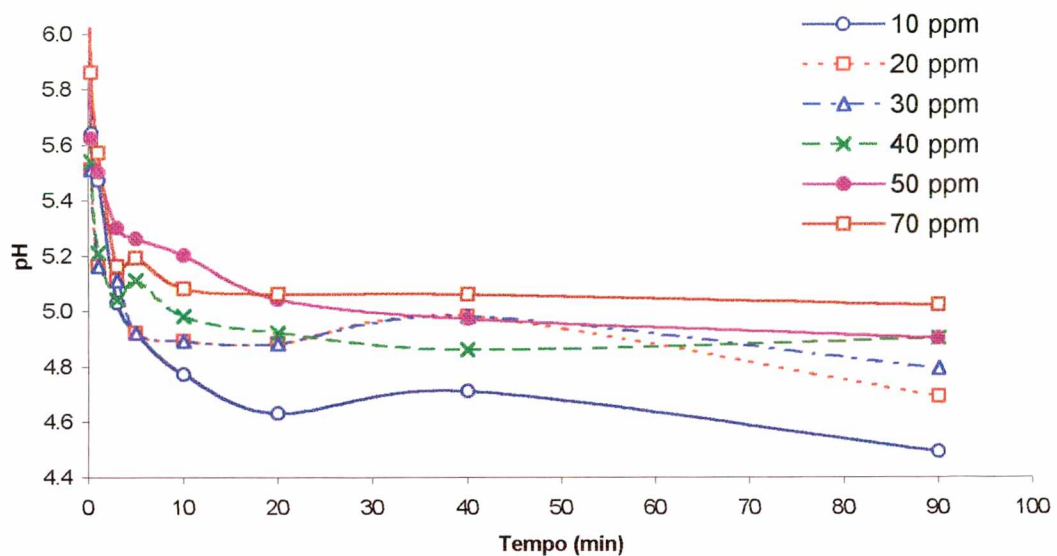


Figura 4.3 – Evolução do pH nos experimentos em *batch* com PCP e solo na razão de 0,04 g solo/g solução.

Realizaram-se também testes em *batch* comparando-se o efeito sobre a cinética de adsorção do processo, quando se aumenta a razão massa de solo/massa de solução. Os testes foram efetuados com 1 e 2 gramas de solo para 25 ml de solução de PCP com uma concentração inicial de 50 ppm. A Figura 4.4 mostra os resultados destes testes. Observa-se nas curvas obtidas, que a cinética de adsorção é fortemente influenciada pela razão mássica solo/solução, pois à medida que dobrou-se a massa de solo, a velocidade de desaparecimento do PCP da solução foi bem maior.

Similarmente, como apresentado na Tabela 4.1, a velocidade de adsorção aumentou sensivelmente, quando se dobrou a massa de solo, e consequentemente o

número de sítios ativos de adsorção. Uma análise das curvas mostra que no tempo de 20 min a razão C/C_0 tem um valor de aproximadamente 0,2 para a curva de 1 g de solo, enquanto para 2 g de solo esta razão é praticamente zero, tendo; portanto, a massa de solo supostamente adsorvido todo o PCP inicialmente presente na solução.

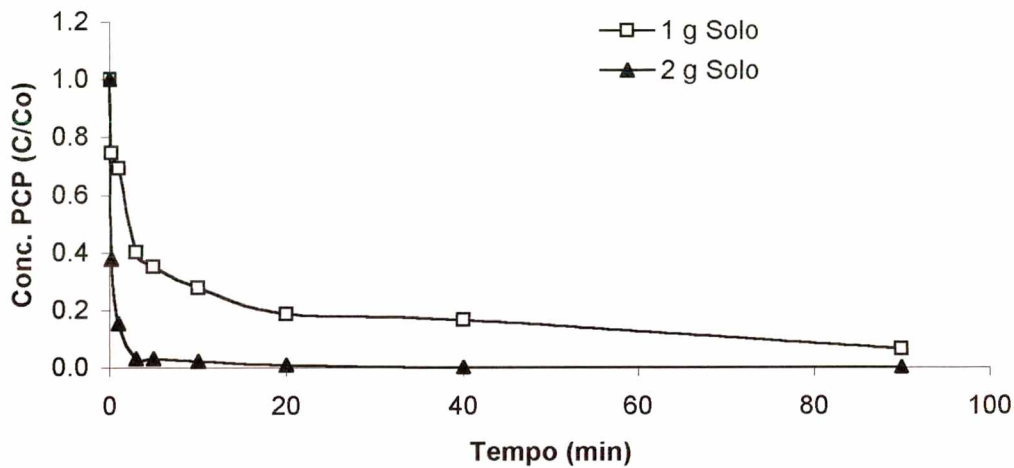


Figura 4.4 – Curvas cinéticas de adsorção do PCP no solo para razões de 0,04 e 0,08 g solo/g solução.

O fenômeno de restituição (dessorção) do PCP do solo à fase líquida também foi estudado. Em uma primeira fase, que durou 90 min, ocorreu a adsorção em *batch*, a partir de 25 ml de uma solução do pesticida com concentrações de 50 e 70 ppm. Nos dois casos, cada amostra de solo possuía 1 g. Logo após a separação da fase líquida, o solo contendo o PCP adsorvido foi misturado sob agitação com 25 ml de água destilada pura (pH = 7,0). Pode-se observar nas Figuras 4.5 e 4.6 o fenômeno de dessorção ou restituição parcial do PCP evoluindo para uma nova condição de equilíbrio. Deve-se assinalar a brusca variação do pH do meio, pois no final da fase de

adsorção, antes da separação da fase líquida e da adição de água destilada, o seu valor era de aproximadamente 5,0 (Figura 4.3).

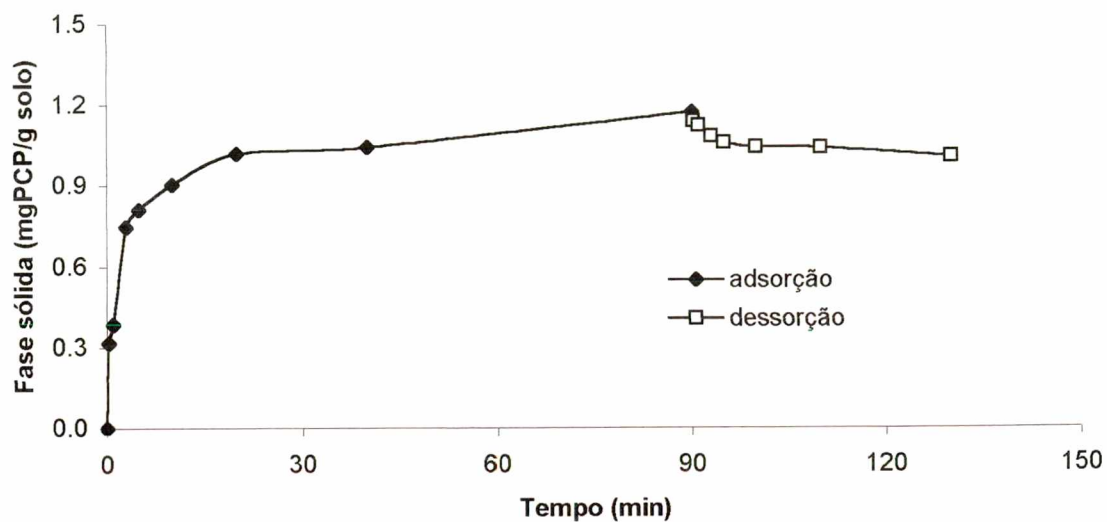


Figura 4.5 – Curva cinética experimental para um ciclo de adsorção-dessorção (PCP-50 ppm).

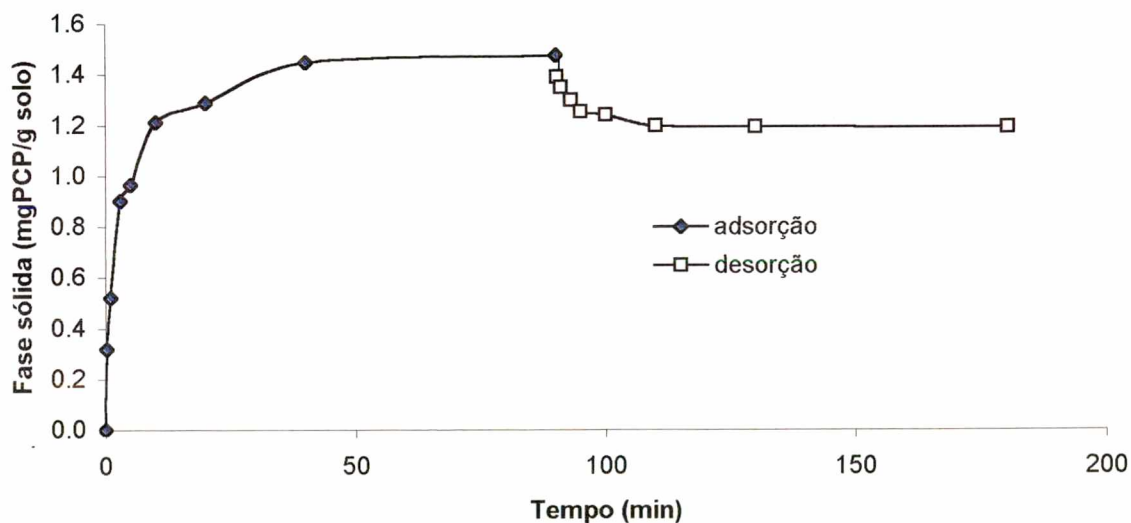


Figura 4.6 – Curva cinética experimental para um ciclo de adsorção-dessorção (PCP-70 ppm).

No ensaio a 50ppm, 1,17 mg de PCP foram adsorvidos após 90 minutos de agitação, havendo uma posterior restituição (dessorção) de 0,166 mg, 14,2 % aproximadamente da massa que foi adsorvida. Um grau um pouco maior de dessorção foi observado no ensaio a 70 ppm, ou seja, da massa de 1,474 mg que foi adsorvida, aproximadamente 0,268 mg (18,2%) foi desorvida do solo, após agitação com água destilada.

4.1.2 – ISOTERMA DE EQUILÍBRIO

A Figura 4.7 mostra os seis pontos experimentais da isoterma de equilíbrio, obtida em *batch*, que relaciona a massa em miligramas do PCP adsorvida na fase sólida/Kg de solo, S_{eq} , com sua concentração em mg/l na fase líquida, C_{eq} . Utilizaram-se 0,1 g de solo e 25 ml de solução do pesticida nas concentrações de 10, 20, 30, 40, 50 e 70 ppm, agitados em shaker tipo vaivém, modelo 304, fabricado pela ÉTICA Equipamentos Científicos, durante 24 horas com velocidade de 70 rpm afim de se obter as concentrações de equilíbrio para cada ponto. Os ensaios foram feitos em duplicata para confirmar a reprodutibilidade dos resultados. Devido à baixa correlação obtida considerando-se os seis pontos, $R^2 = 0,248$, e admitindo estar geralmente o PCP em baixas concentrações no solo, quando da contaminação, optou-se por desprezar os dois pontos obtidos a partir de soluções de maiores concentrações iniciais (70 e 50 ppm) e fazer o ajuste através de uma regressão linear, assumindo a equação de Freundlich com $n=1$ para os pontos restantes, para com isso determinar o coeficiente de partição da isoterma.

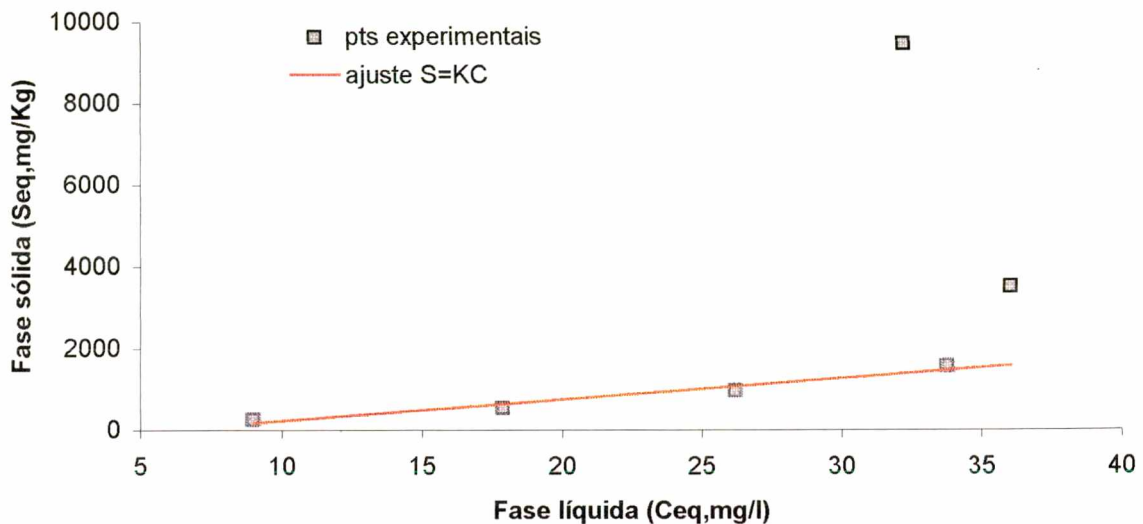


Figura 4.7 – Isoterma de equilíbrio relacionando as concentrações de PCP nas fases líquida (C_{eq}) e sólida (S_{eq}).

O valor do coeficiente de partição (K) encontrado para a isoterma foi de 40,12 l/Kg com a correlação $R^2 = 0,899$.

O uso do modelo de Freundlich se mostrou também capaz de descrever os dados cinéticos obtidos em batch por diversos pesquisadores:

BANERJI, PIONTEK e O'CONNOR (1986), verificaram que os resultados obtidos através de experimentos de adsorção em batch, utilizando baixas concentrações de PCP (0,1 a 10 mg/l), ajustavam-se a isoterma de Freundlich.

WARITH, FERNANDES e LA FORGE (1993), baseados nos dados cinéticos obtidos dos seus experimentos em batelada, citam que a reação de adsorção entre o solo e o PCP é muito rápida, atingindo o equilíbrio em 24 horas. Os dados experimentais foram ajustados usando a isoterma de Freundlich, fornecendo um fator de correlação de 0,992.

Através do estudo da adsorção do PCP em cinco solos naturais diferentes, CHRISTODOULATOS et al (1994) verificaram que as isotermas de adsorção seguem o modelo de Freundlich e que adsorção do PCP é fortemente influenciada pelo pH do sistema, crescendo quando o pH decrescia.

Os pontos a 50 e 70 ppm foram determinados em um pH de 5,8 e 5,4 respectivamente, diferente dos outros pontos que estavam em uma faixa de 6,0 – 6,3. Esta diferença no pH pode ser responsável pelo comportamento anômalo desses dois pontos, justificando-se assim sua exclusão para a determinação da isoterma experimental.

4.2 - ENSAIOS EM COLUNAS

A Tabela 4.2 apresenta um resumo das condições operacionais das colunas utilizadas para a obtenção das curvas de restituição dos solutos. Cada ensaio é representado por letras e números que identificam o soluto injetado, sua ordem, e a coluna usada no experimento. Exemplificando, PCP05col06 é o quinto ensaio utilizando uma solução de PCP, realizado na sexta coluna empregada nos ensaios. Ocorreram vários problemas de colmatção, principalmente nos ensaios de maior duração, fazendo com que fosse necessária a construção de 17 colunas para a obtenção dos dados experimentais necessários a construção das curvas de eluição mostradas neste estudo.

A velocidade média intersticial de poro v , é definida por $Q/A\theta$, onde Q é a vazão volumétrica do escoamento através da coluna [$\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$]; A sua área transversal [cm^2]; e θ o teor volumétrico de água [$\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$]. Ainda, C_0 é a concentração do soluto

no pulso; L é o comprimento da coluna [cm]; d_{col} é o seu diâmetro interno [cm]; ρ_d a massa volumétrica aparente seca do meio [g cm^{-3}]; V_T o volume total da coluna [cm^3] e V_o o volume de poro do meio [cm^3]. O tamanho do pulso é dado em volumes de poro (V_o).

Tabela 4.2 – Condições dos ensaios em colunas.

AREIA										
Ensaio	C_o	Pulso (V_o)	v (cm h^{-1})	θ ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$)	L (cm)	d_{col} (cm)	ρ_d (g cm^{-3})	V_T (cm^3)	V_o (cm^3)	
KCI02col06	1 g l ⁻¹	1	3,28	0,382	33,76	3,82	1,73	386,92	147,91	
PCP03col06	50 ppm	1	3,41	0,382	33,76	3,82	1,73	386,92	147,91	
SOLO										
KCI03col17	1 g l ⁻¹	1	3,99	0,552	4,30	1,60	1,18	8,64	4,77	
KCI04col17	10 g l ⁻¹	1	8,33	0,552	4,30	1,60	1,18	8,64	4,77	
KCI05col17	10 g l ⁻¹	1	13,31	0,552	4,30	1,60	1,18	8,64	4,77	
PCP01col09	70 ppm	59,31	4,43	0,611	3,50	1,60	1,11	7,04	4,30	
PCP01col10	50 ppm	60,15	4,97	0,591	4,00	1,60	1,03	8,04	4,76	
PCP01col11	30 ppm	59,54	4,53	0,624	4,00	1,60	1,24	8,04	5,02	
PCP01col12	70 ppm	59,30	8,60	0,580	4,00	1,60	1,18	8,04	4,67	
PCP01col13	70 ppm	65,45	11,01	0,550	4,00	1,60	1,20	8,04	4,42	

A seguir são apresentadas as curvas de eluição do traçador e do pesticida para os dois meios porosos utilizados neste trabalho.

A Figura 4.8 apresenta as curvas de restituição, também chamadas de curvas de eluição relativas aos ensaios KCI02col06 com areia e KCI03col17 com o solo. Nos dois casos, houve a injeção de um pulso de soluto na coluna, equivalente a 1 volume de poro ($1 V_o$) com concentração de 1 g/l. Pode-se observar que o solo apresenta uma curva mais aberta e de menor altura do que a da areia, indicando ser o primeiro um meio bem mais dispersivo que o segundo.

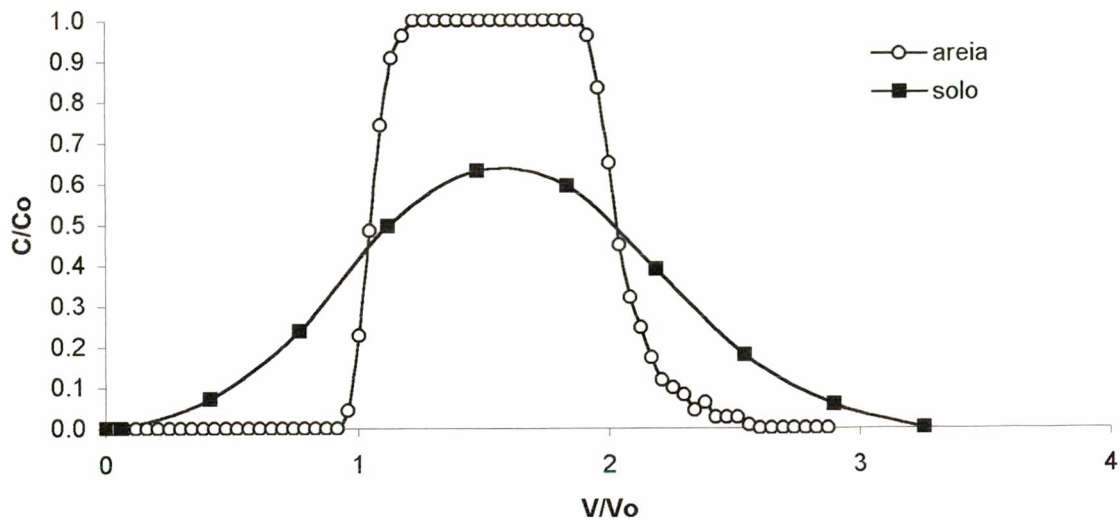


Figura 4.8 – Curvas de eluição do KCl para a areia e o solo.

De fato, tendo em vista a predominância da dispersão hidrodinâmica (PFANNKUCH, 1963), as dispersividades, tal como adotado por FRIED e COMBARNOUS (1971), são dadas por $\lambda = (D_{ap} - D_0)/v$ [cm], onde D_{ap} é aqui o coeficiente de dispersão hidrodinâmica aparente [$\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$] e D_0 = coeficiente de difusão molecular [$\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$].

Na Figura 4.9 são apresentadas as curvas de eluição do KCl no solo para diferentes velocidades de escoamento, correspondendo aos ensaios KCl03col17, KCl04col17 e KCl05col17. Promoveu-se a injeção de um volume de poro de solução de KCl em cada uma das corridas. Observa-se que as curvas apresentam um comportamento coerente, tendo maior abertura e menor altura com a diminuição da velocidade intersticial de poro, significando um aumento da importância relativa da dispersão hidrodinâmica frente à convecção.

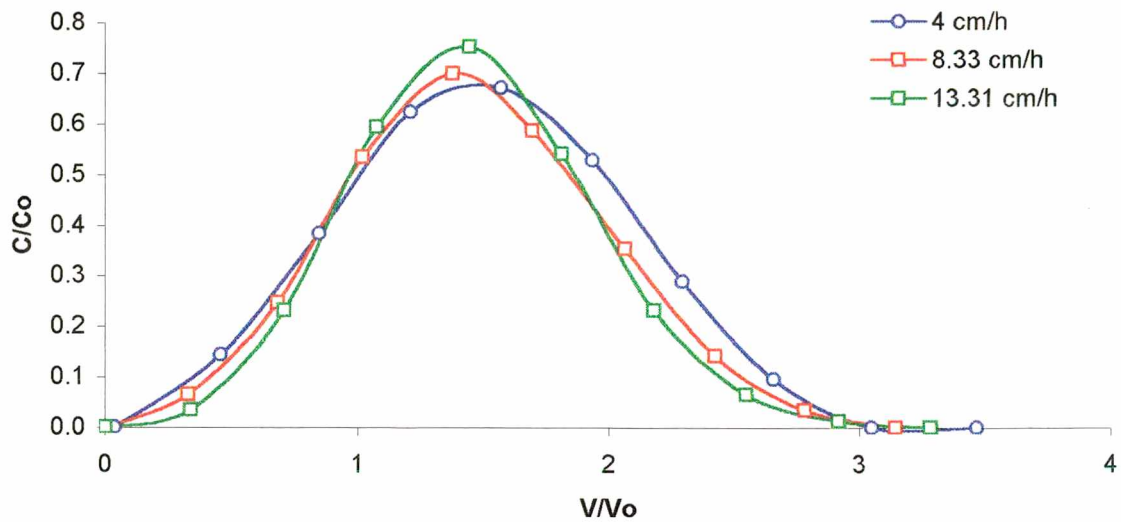


Figura 4.9 – Curvas experimentais de eluição do KCl para o solo em diferentes velocidades de poro.

Utilizando as três diferentes velocidades de água do poro das curvas de eluição do KCl dadas na Figura 4.9, calculou-se o coeficiente de dispersão hidrodinâmica para cada caso, através do uso de um programa-simulador da transferência de solutos em meios porosos, a ser descrito no Capítulo V. O valor da dispersividade para o solo de Armazém foi então estimado, através de um ajuste linear do tipo $D_{ap} = \lambda \mathbf{v} + D_0$, a partir dos pontos obtidos que relacionam o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_{ap} , [$\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$], e a velocidade média intersticial de poro, \mathbf{v} , [cm h^{-1}], conforme Figura 4.10.

O valor encontrado para a dispersividade (λ) foi de 0,41 cm e para a difusão molecular, $D_0 = 0,061 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$, com uma correlação $R^2 = 0,998$. O valor encontrado para D_0 é 11,6 % inferior ao valor de $0,069 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$, determinado por LIDE (1991), para o KCl $0,01 \text{ mol l}^{-1}$, a 20°C .

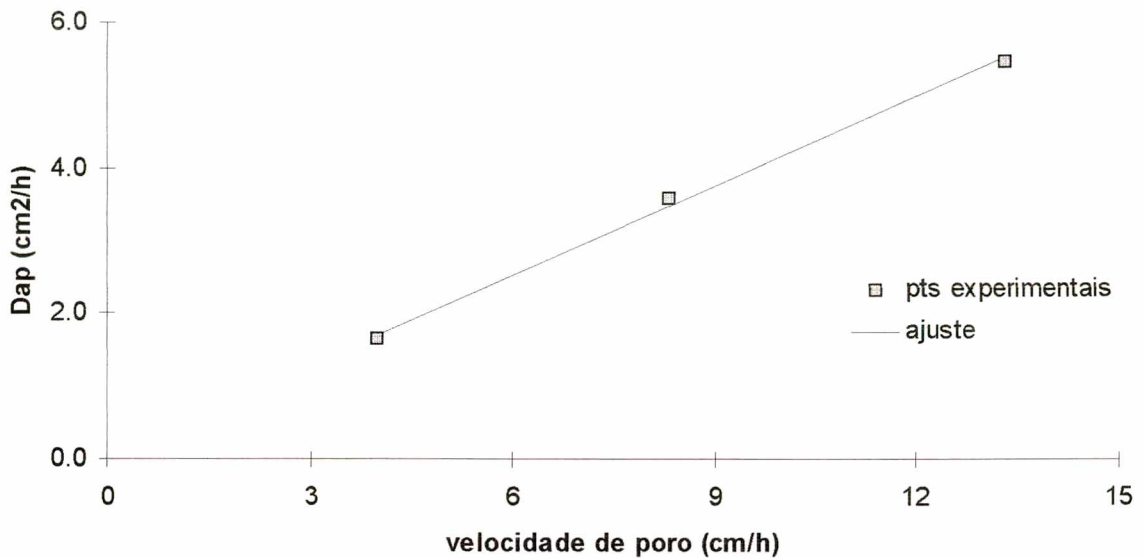


Figura 4.10 – Curva relacionando o coeficiente de dispersão hidrodinâmica para três diferentes velocidades de poro, no solo de Armazém.

Entretanto, mesmo sendo a dispersividade do meio, λ , um fator que influi no aspecto da curva de eluição, conforme Figura 4.8, para o PCP a importância da adsorção é avassaladora, conforme ilustrado na Figura 4.11. Pode-se notar que a injeção de um volume de poro de solução de KCl (10 g/l), ensaio KCl05col17, ocasiona uma rápida restituição quando comparada à do PCP (70 ppm), cujo tamanho do pulso foi de 65,45 volumes de poro, ensaio PCP01col13. A concentração da solução efluente de PCP somente atingiu o valor de $0,5 C/C_0$ após ter passado pela coluna aproximadamente 50 volumes de poro de solução, o que indica claramente a alta capacidade de adsorção do PCP pelo solo.

Observa-se também que a cinética de adsorção do PCP na coluna mostra-se mais lenta do que se poderia esperar tendo em vista os ensaios em *batch*. Com efeito, começou-se a detectar PCP no efluente após a injeção de aproximadamente 20

volumes de poro, ou seja, quando a concentração média de PCP no solo se encontrava em torno de 640 mg/Kg de solo, portanto, um valor cerca de 4,4 vezes inferior aquele calculado com base na isoterma da Figura 4.7. Levando-se em conta os resultados obtidos em *batch*, poder-se-ia esperar uma adsorção praticamente instantânea para a razão mássica 2,19 g solo/g solução. Conclui-se, em razão do exposto, que o escoamento e o empacotamento das partículas do solo, exercem um amplo efeito sobre a cinética de adsorção.

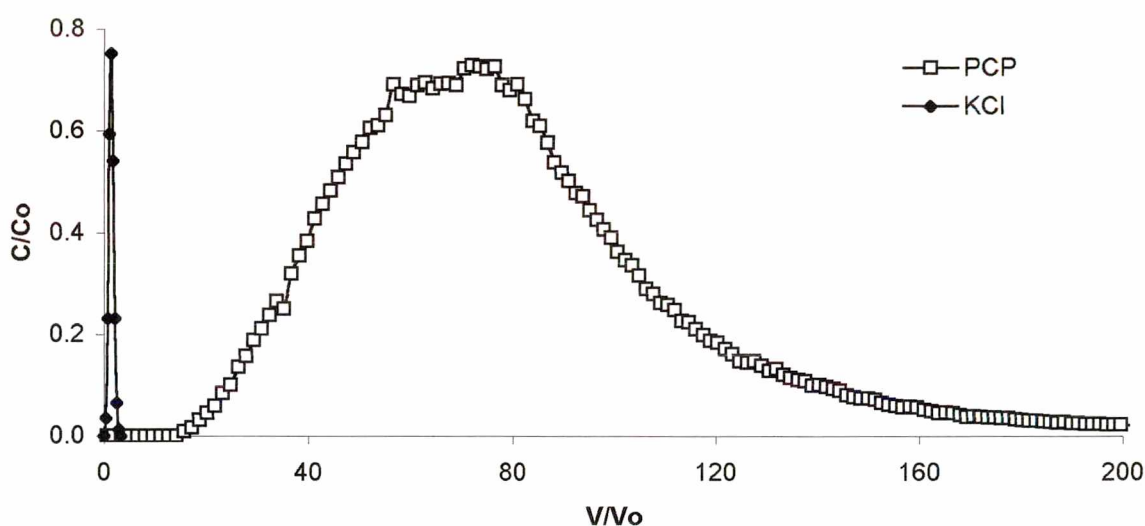


Figura 4.11 – Curvas experimentais de eluição do KCl e do PCP para o solo.

A adsorção na areia, demonstrada pelas diferenças entre as curvas do KCl e do PCP (Figura 4.12) é praticamente desprezível quando comparamos à do solo (Figura 4.11). Uma cinética de adsorção suave pode ser observada pelo abaixamento da altura do pico de PCP em relação ao KCl, e por uma cauda, referente à sua dessorção. O atraso em relação ao traçador no ponto 0,5 de concentração adimensional (C/C_0) é de apenas 0,05 volumes de poro, diferença esta dentro da

margem de erro experimental. Para a obtenção das curvas na areia, ensaios KCl02col06 e PCP03col06, foram injetados na coluna um volume de poro de cada soluto. Observa-se que as subidas das curvas apresentam-se quase verticais devido à baixa dispersividade que o meio possui.

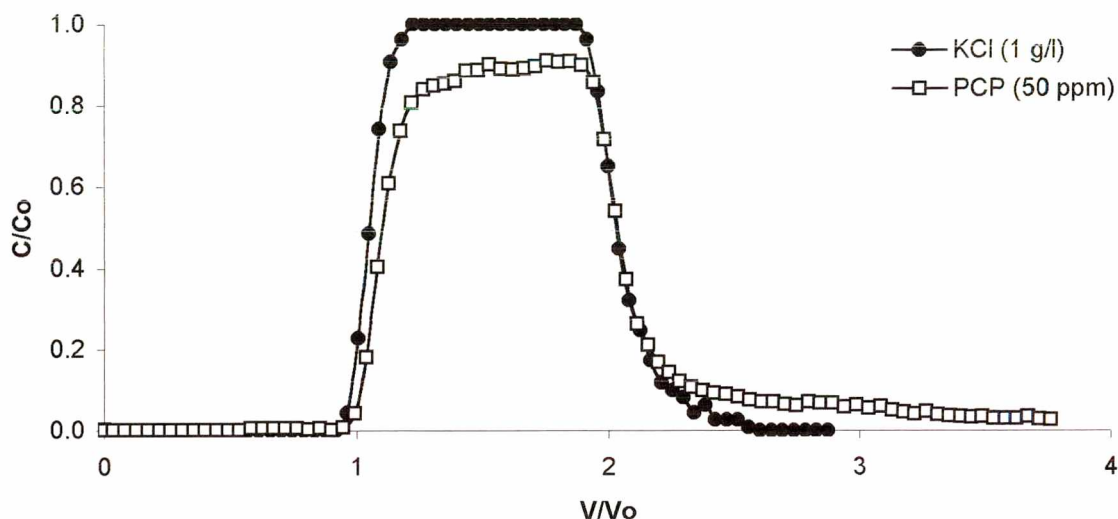


Figura 4.12 – Curvas experimentais de eluição do KCl e do PCP para a areia.

As Figuras 4.13 e 4.14, mostram as curvas adimensionais e dimensionais respectivamente, obtidas nos ensaios PCP01col09, PCP01col10, PCP01col11, PCP01col12 e PCP01col13. Utilizou-se uma solução com concentração 70 ppm, para os ensaios PCP01col09, PCP01col12 e PCP01col13. Nos ensaios PCP01col10 e PCP01col11 as concentrações foram de 50 e 30 ppm, respectivamente. Pode-se notar que todas as curvas têm uma forma assimétrica, apresentando uma cauda alongada que caracteriza a existência de uma cinética lenta de dessorção do PCP do solo.

A Figura 4.14 mostra bem o efeito desta cinética sobre a restituição do PCP à fase líquida, onde decorridas mais de 100 horas após a aplicação do pulso, ainda se

detecta PCP na saída da coluna nos ensaios realizados com as menores velocidades de escoamento.

Necessitou-se centrifugar algumas alíquotas que correspondiam aos pontos de maiores concentrações nas curvas, para os ensaios a 70 ppm. Isto se deu em razão da turbidez das amostras que não permitia a leitura em espectrofotômetro, sendo provavelmente responsável pelas anomalias na parte superior da subida das curvas, conforme pode ser visto nas Figura 4.13 e 4.14. Este fenômeno não ocorreu para os ensaios de menor concentração. Acredita-se assim ser resultado do processo de dessorção do PCP que acontece de maneira mais intensa conforme relatado ao final da seção 4.1.1 e ilustrado nas Figuras 4.5 e 4.6.

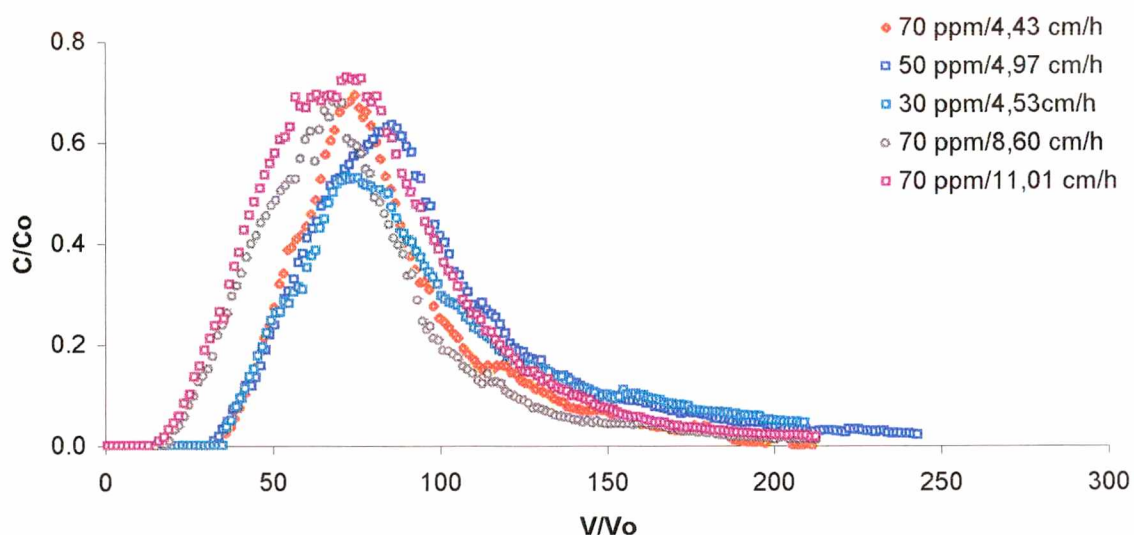


Figura 4.13 – Curvas de saída adimensionais do PCP para o solo em diferentes velocidades e concentrações.

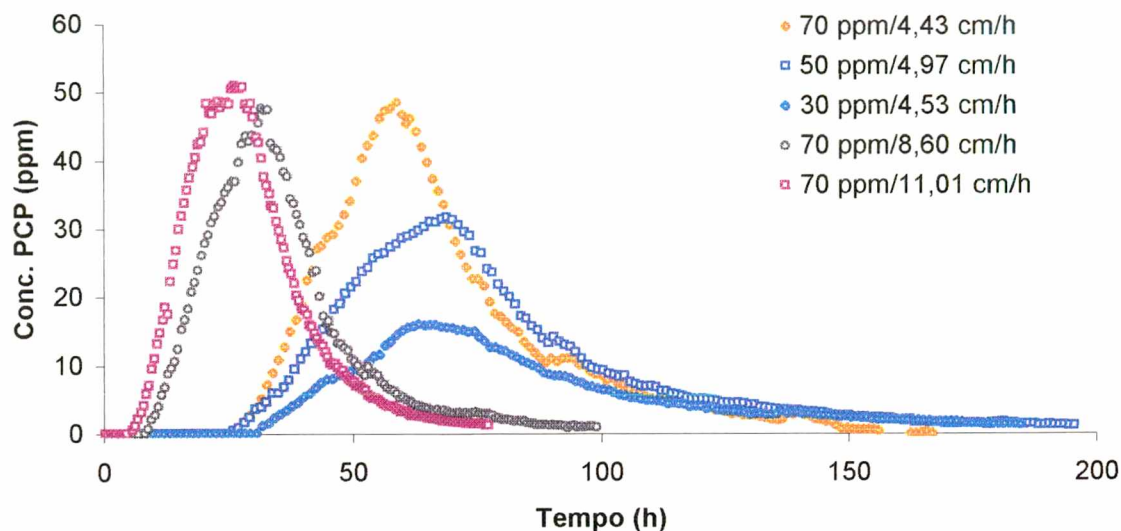


Figura 4.14 – Curvas de eluição dimensionais do PCP para o solo em diferentes velocidades e concentrações.

O pH das frações eluídas teve um comportamento semelhante em todos os ensaios, sendo de 4,5 no início, quando a concentração do PCP era nula, aumentando gradualmente até um valor de aproximadamente 6,0, no final do ensaio (Figura 4.15). O aumento do pH se deve ao fato da solução de PCP, e em seguida água destilada, que são injetadas na coluna, responsáveis pela contínua renovação da fase líquida que está em contato com o solo, possuírem ambas pH 7,0. Desta forma a acidez do solo é parcialmente neutralizada.

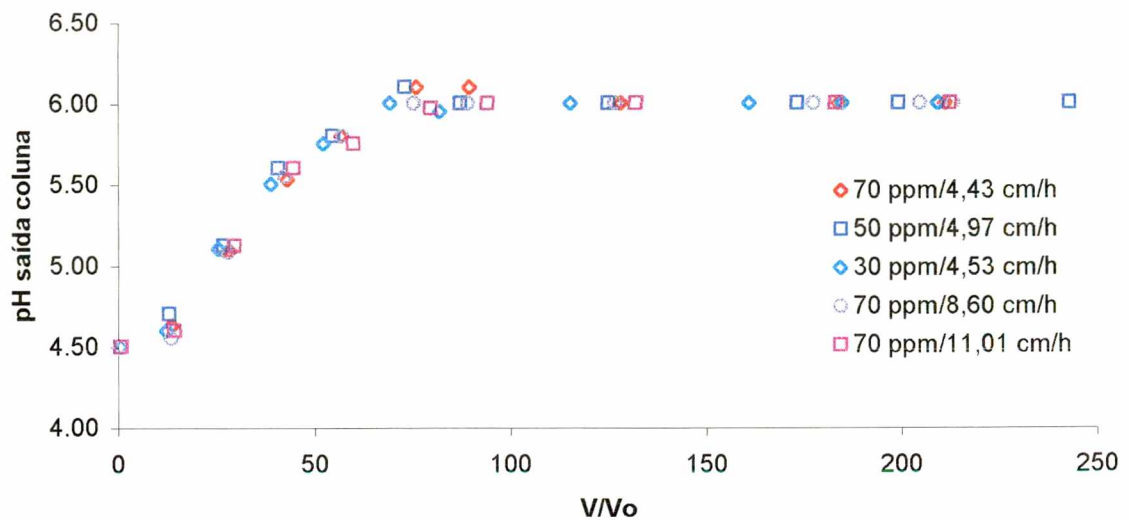


Figura 4.15 – Evolução do pH nos ensaios com colunas de solo.

A Tabela 4.3 apresenta a massa de soluto injetada no pulso, m_0 [mg] e a massa recuperada nos ensaios, m_R [mg], bem como a taxa de recuperação, TR (%), calculada através da Equação 3.3, da seção 3.3.4, para os ensaios com o PCP citados anteriormente.

Tabela 4.3 – TR (%) do PCP nos ensaios com colunas de solo.

Ensaio	m_0 (mg)	m_R (mg)	TR (%)
PCP01col09	17,84	10,26	57,51
PCP01col10	14,30	9,88	69,09
PCP01col11	8,96	5,40	60,27
PCP01col12	19,38	12,64	65,22
PCP01col13	20,29	15,79	77,82

Observa-se que entre 31 e 42 % da massa de PCP inicialmente injetada fica retida na coluna, indicando ser o processo de adsorção parcialmente reversível ou de restituição bastante lenta.

LAFRANCE et al (1994) citam que a adsorção pode ser afetada por inúmeros fatores ambientais, e entre eles deve ser dada particular atenção à capacidade potencial da matéria orgânica natural dissolvida, presente nos solos, de formar complexos ou associar-se com compostos químicos hidrofóbicos, tal como o PCP. Como o solo usado neste estudo apresenta um alto teor de matéria orgânica ($w_{org} = 12,23\%$), pode-se certamente responsabilizá-la por grande parte da retenção do PCP.

4.3 – CARACTERIZAÇÃO DA ADSORÇÃO DO PCP NO SOLO PELA TÉCNICA DE FTIR (Fourier Transformation in Infra-Red)

A informação direta sobre o caráter da ligação entre moléculas adsorvidas e a superfície, pode ser obtida por meio de estudos espectrais no infravermelho. Esta técnica tem sido aplicada no estudo da adsorção de moléculas simples para caracterizar superfícies sólidas (ZAWADSKI, 1987) e pode ser utilizada para identificar a possibilidade de ocorrência de adsorção química.

A caracterização por espectroscopia de infravermelho foi realizada com a finalidade de observar mudanças espectroscópicas no solo após a adsorção de pentaclorofenol, em comparação com o solo virgem. Os espectros de absorção foram tomados na região $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$, num espectrômetro da marca BOMEN, utilizando a técnica da pastilha de KBr, tendo ar como referência.

O espectro infravermelho do pentaclorofenol (Figura 4.16) mostra as bandas de absorção na região $3000 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, atribuídas ao estiramento OH do grupo fenol; na região $1380 - 1420 \text{ cm}^{-1}$, devido ao estiramento C=C; na região 1220 cm^{-1} , devido ao estiramento C-O e próximo a 1000 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação C-Cl.

As Figuras 4.17 e 4.18 mostram as bandas de absorção no infravermelho do solo virgem e do solo saturado com pentaclorofenol, respectivamente. Em ambos os espectros observa-se uma banda intensa a 3400 cm^{-1} , que pode ser devido à presença de grupos -OH, devido à água de constituição do solo. A comparação das Figuras 4.17 e 4.18 mostra que não há nenhuma mudança espectroscópica importante após a adsorção do pentaclorofenol. As bandas de absorção no infravermelho do pentaclorofenol ficam sobrepostas às do solo, na região de 1000 a 1600 cm^{-1} , mas a Figura 4.18 não apresenta nenhuma banda adicional que pudesse ser atribuída à adsorção química do pentaclorofenol, indicando que a adsorção sobre o solo é provavelmente física.

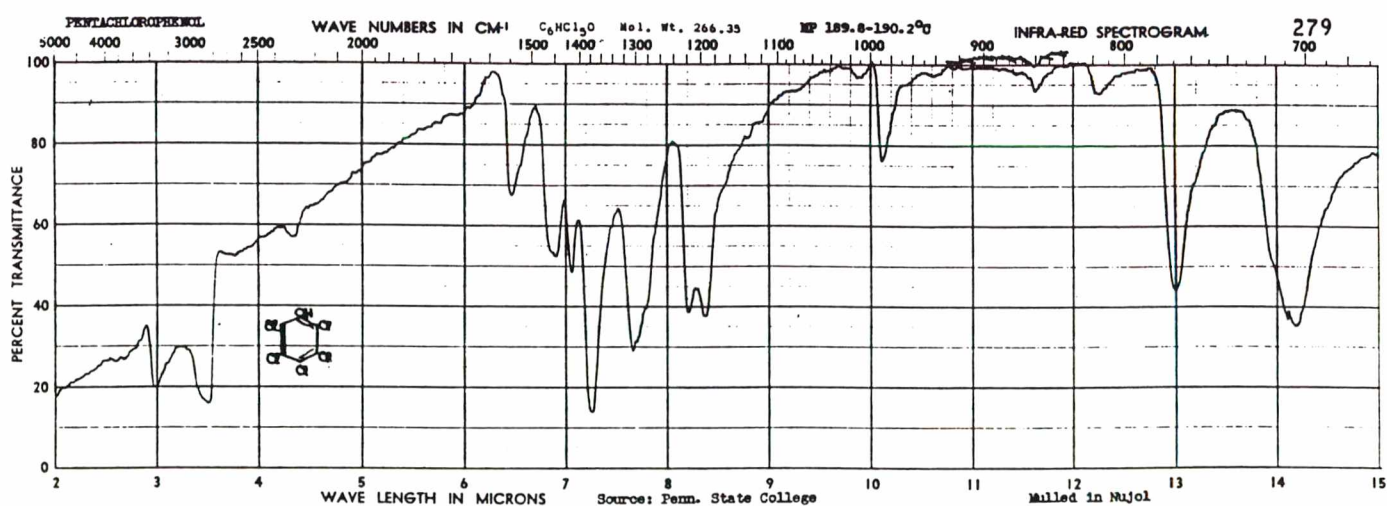


Figura 4.16 – Espectro de absorção do pentaclorofenol no infravermelho

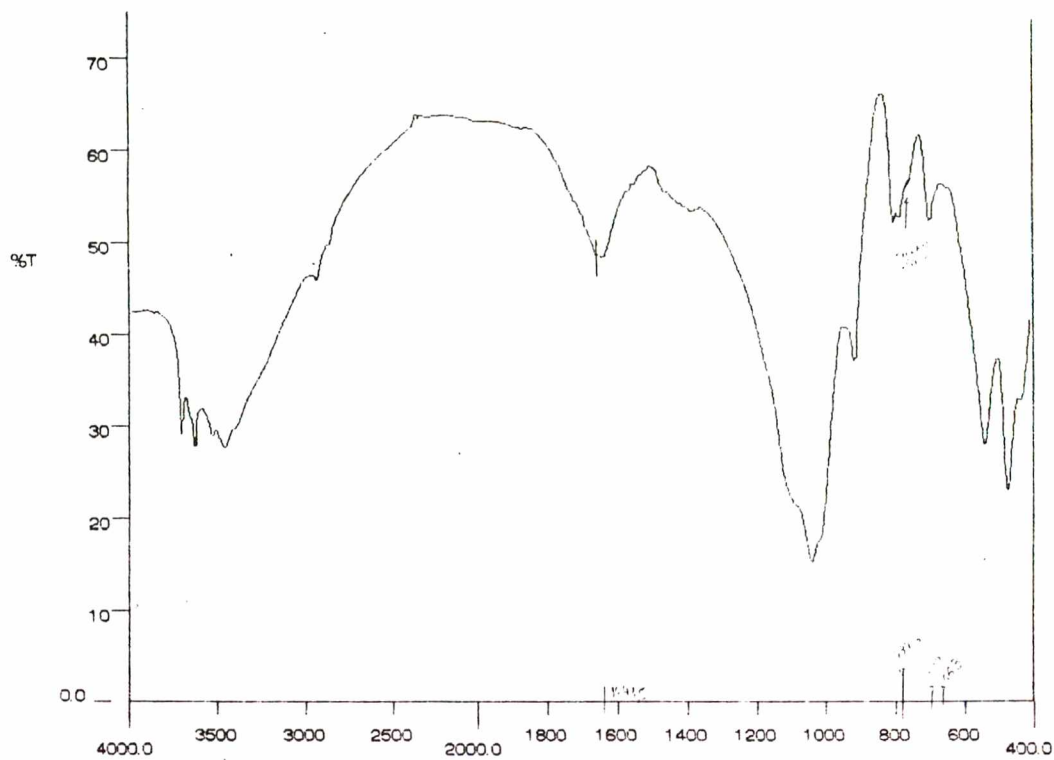


Figura 4.17 - Espectro de absorção no infravermelho para o solo virgem

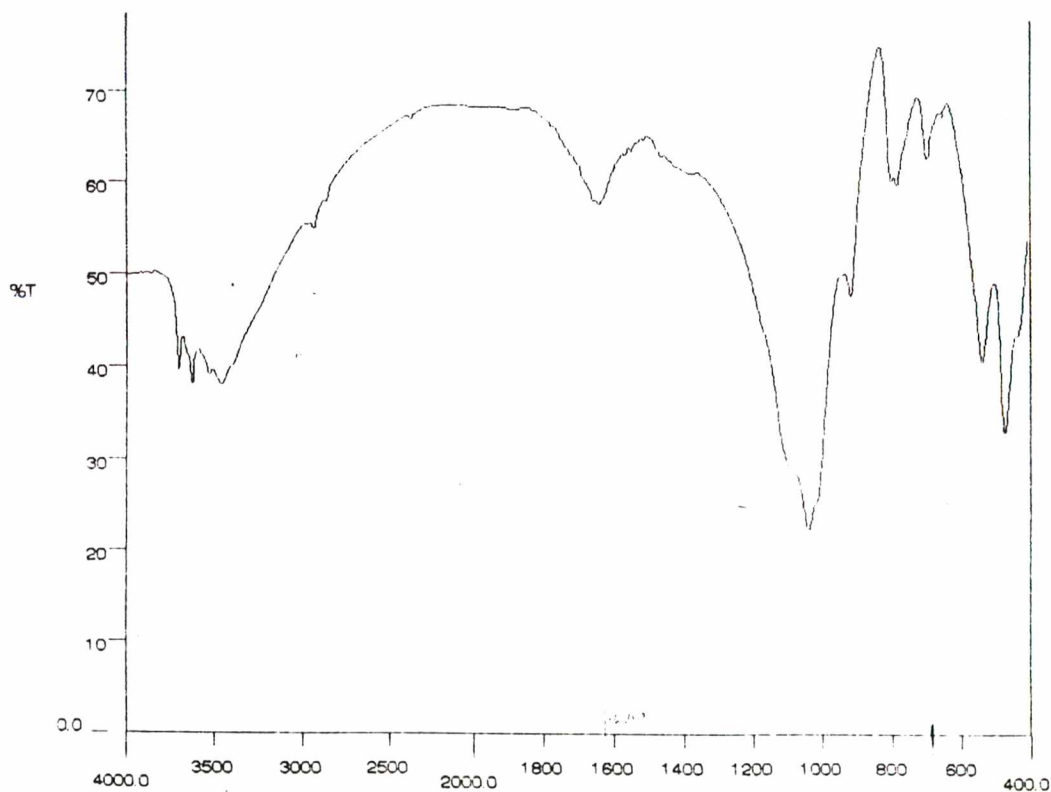


Figura 4.18 - Espectro de absorção no infravermelho para o solo saturado com PCP.

CAPÍTULO V

5 – ESTUDO DE SIMULAÇÃO DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS EM COLUNAS

Este capítulo apresenta um estudo de simulação de curvas de eluição obtidas experimentalmente com o uso de colunas, empregando um modelo-simulador para a transferência de solutos em meios porosos submetidos a escoamentos em condições de saturação de umidade. O referido modelo é apresentado detalhadamente em NOVY QUADRI e QUADRI (1996). A título de introdução e esclarecimento, inicia-se este capítulo retomando os principais aspectos teóricos e de funcionamento do modelo-simulador.

5.1 - MODELO MATEMÁTICO

O modelo aplica o princípio da conservação da massa, na forma diferencial, procurando descrever macroscopicamente a transferência unidirecional de um soluto submetido a um escoamento em regime permanente em um meio poroso. Parte-se do modelo de COATS e SMITH (1964), que consideraram o efeito da presença de volumes de líquidos estagnados dentro de um meio poroso, dividindo a fase líquida em duas frações: uma móvel que efetivamente escoar, e outra imóvel, englobando todo o líquido estagnado que não participa do escoamento. A representação matemática

deste modelo, levando-se em conta a dispersão hidrodinâmica e a convecção, pode ser escrita segundo:

$$\phi \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1-\phi) \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} + D_{im} \frac{\partial^2 C_{im}}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (5.1)$$

onde: C_m e C_{im} são as concentrações de soluto [Kg m^{-3}] nas frações móvel e imóvel, respectivamente;

θ_m e θ_{im} correspondem aos teores volumétricos totais de líquido [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$] das frações móvel e imóvel, respectivamente;

θ é o teor volumétrico de líquido total do meio [$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$];

v é a velocidade média intersticial de poro da fração móvel [m s^{-1}],

sendo $v = \mathbf{v}\theta/\theta_m$;

D_m e D_{im} são os coeficientes de dispersão hidrodinâmica [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] das frações móvel e imóvel, respectivamente, sendo $D_m = D_{ap}\theta/\theta_m$;

ϕ é a fração do espaço poral ocupado pelo fluido na região móvel ($\phi = \theta_m/\theta$ e consequentemente $1-\phi = \theta_{im}/\theta$);

z a coordenada espacial [m];

t o tempo [s].

Admitindo-se a possibilidade de trocas de soluto entre as duas frações de líquido, segundo uma cinética de primeira ordem, adota-se uma relação entre C_m e C_{im} , dada por:

$$(1 - \phi) \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (5.2)$$

onde: α é a constante cinética de primeira ordem [s^{-1}] do processo de transferência de massa.

Adicionalmente, inclui-se também no modelo a adsorção, que é representada através do uso de isoterma de Freundlich:

$$S_m = KC_m^n \quad ; \quad S_{im} = KC_{im}^n \quad (5.3)$$

onde: K e n são as constantes da isoterma (considerada as mesmas para as duas frações de líquido);

S_m e S_{im} são as concentrações mássicas de soluto adsorvido [Kg soluto/Kg de sólido], em contato com líquido móvel e imóvel, respectivamente.

Negligenciando a parcela difusiva, referente à fração de líquido imóvel no balanço diferencial de massa de soluto, e incluindo as parcelas do transiente de adsorção, pode-se escrever:

$$\rho_d f \frac{\partial S_m}{\partial t} + \rho_d (1 - f) \frac{\partial S_{im}}{\partial t} + \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D_m \theta_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (5.4)$$

onde: ρ_d é a densidade aparente do meio seco [Kg m^{-3}];

f a fração de sítios de adsorção sobre a fase sólida em contato com a fração de líquido móvel;

q a velocidade de Darcy [m s^{-1}].

com a cinética de transferência de massa:

$$\left[\theta_m + \rho_d(1-f)KnC_{im}^{n-1}\right]\frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha(C_m - C_{im}) \quad (5.5)$$

Introduzindo a Equação 5.5 e as derivadas em relação ao tempo das expressões dadas pela Eq. 5.3 na Eq. 5.4, tendo ainda em vista que $q = \theta_m v$, pode-se escrever:

$$\left(\theta_m + \rho_d f Kn C_m^{n-1}\right)\frac{\partial C_m}{\partial t} + \alpha(C_m - C_{im}) = \theta_m D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - \theta_m v \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (5.6)$$

A Eq. 5.6 pode ser colocada na seguinte forma adimensional:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial T} + \omega(C_1 - C_2) = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} \quad (5.7)$$

As definições das variáveis e parâmetros adimensionais são fornecidos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Variáveis e parâmetros adimensionais para o modelo.

Variável/ Parâmetro	Definição	Variável/ Parâmetro	Definição
T (volumes de poro)	$\frac{v t \theta_m}{L \theta}$	ω	$\frac{\alpha L}{v \theta_m}$
Z	$\frac{z}{L}$	ϕ	$\frac{\theta_m}{\theta}$
Pe (Peclet)	$\frac{v L}{D_m}$	C_1	$\frac{C_m - C_i}{C_0 - C_i}$
R (atraso)	$1 + \frac{\rho_d K n C_m^{n-1}}{\theta}$	C_2	$\frac{C_{im} - C_i}{C_0 - C_i}$
β	$\frac{\theta_m + f \rho_d K n C_m^{n-1}}{\theta + \rho_d K n C_m^{n-1}}$	—————	—————

Observa-se que para uma isoterma linear ($n=1$), os parâmetros adimensionais assumem as definições estabelecidas por PARKER e VAN GENUCHTEN (1984).

Com o intuito de modelar o caso de um pulso de solução injetado em uma coluna finita de comprimento L , submetida inicialmente a um escoamento permanente, aplicam-se à Eq. 5.7 as seguintes condições adimensionalizadas:

✓ *Condição inicial:* concentração inicial na coluna, uniforme e constante, igual a C_0 :

$$C_1 = C_2 = 0; \quad T = 0; \quad \forall Z \quad (5.8)$$

✓ *Condições de contorno:*

- na entrada, injeta-se uma solução de concentração C_1 com velocidade v de $t=0$ até $t=t_1$. A partir de $t=t_1$, passa-se a injetar água pura:

$$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial C_1}{\partial Z} + C_1 = \begin{cases} 1 & ; Z = 0 & ; 0 \leq T \leq T_1 \\ 0 & ; Z = 0 & ; T > T_1 \end{cases} \quad (5.9)$$

- na saída, atende-se à condição de continuidade da variável concentração, C_1 , admitindo-se que, do lado de fora da coluna, o soluto é exclusivamente transportado por convecção. Tem-se deste modo:

$$\frac{\partial C_1}{\partial Z} = 0 \quad ; \quad Z = 1 \quad ; \quad \forall T \quad (5.10)$$

5.2 - RESOLUÇÃO NUMÉRICA

A Eq. 5.7 submetida às condições inicial e de contorno, dadas pelas Eqs. 5.8, 5.9 e 5.10, pode ser resolvida numericamente pelo método dos volumes finitos (PATANKAR, 1980). As equações são discretizadas de maneira a transformá-las em equações algébricas lineares, uma para cada ponto fixado no domínio e estando cada um destes no interior de um elemento de volume de fronteiras ortogonais. Assim o sistema de equações gerado pode ser resolvido por um método clássico de solução de matrizes, obtendo-se os resultados a instantes sucessivos e para cada posição fixada no domínio.

Os erros devido à difusão numérica, que para esse tipo de problema tornam-se mais importantes à medida que o termo convectivo se impõe sobre o difusivo, são devidamente avaliados e o seu efeito descontado no coeficiente de dispersão.

A qualidade das soluções obtidas é julgada segundo critérios de fechamento de balanço de massa, estabilidade e sintonia com os dados experimentais.

5.3 - O PROGRAMA SIMULADOR

O programa de simulação utilizando o modelo descrito no item 5.1, foi desenvolvido para ambiente Windows com auxílio do Visual Basic 3.0 da Microsoft (NOVY QUADRI e QUADRI, 1996).

A Figura 5.1 apresenta a janela para a entrada de dados. O campo relativo a **“Dados Dimensionais”** permite ao usuário estabelecer valores dimensionais para os diferentes itens relacionados à simulação pretendida. A possibilidade de entrada com **“Parâmetros Adimensionais”** é oferecida pelo campo superior direito ao se assinalar o controle correspondente.

A abordagem adimensional é exclusiva ao caso de isoterma de adsorção linear, e em ausência de reação química, e uma vez selecionada elimina o acesso aos campos de dados dimensionais. Isto pelo fato de que, para isotermas não lineares, os valores dos parâmetros R (atraso) e β (cf. Tabela 5.1) passam a variar em função da concentração durante a simulação.

Os dados adicionais se referem, entre outras coisas, às constantes de velocidade de reação de primeira ordem e de ordem zero (m_1 e γ , respectivamente), opções estas não incluídas na discussão anterior. Também se estabelece o número de pontos e distribuição da malha para a implementação da solução numérica. Pode-se ainda incluir dados experimentais.

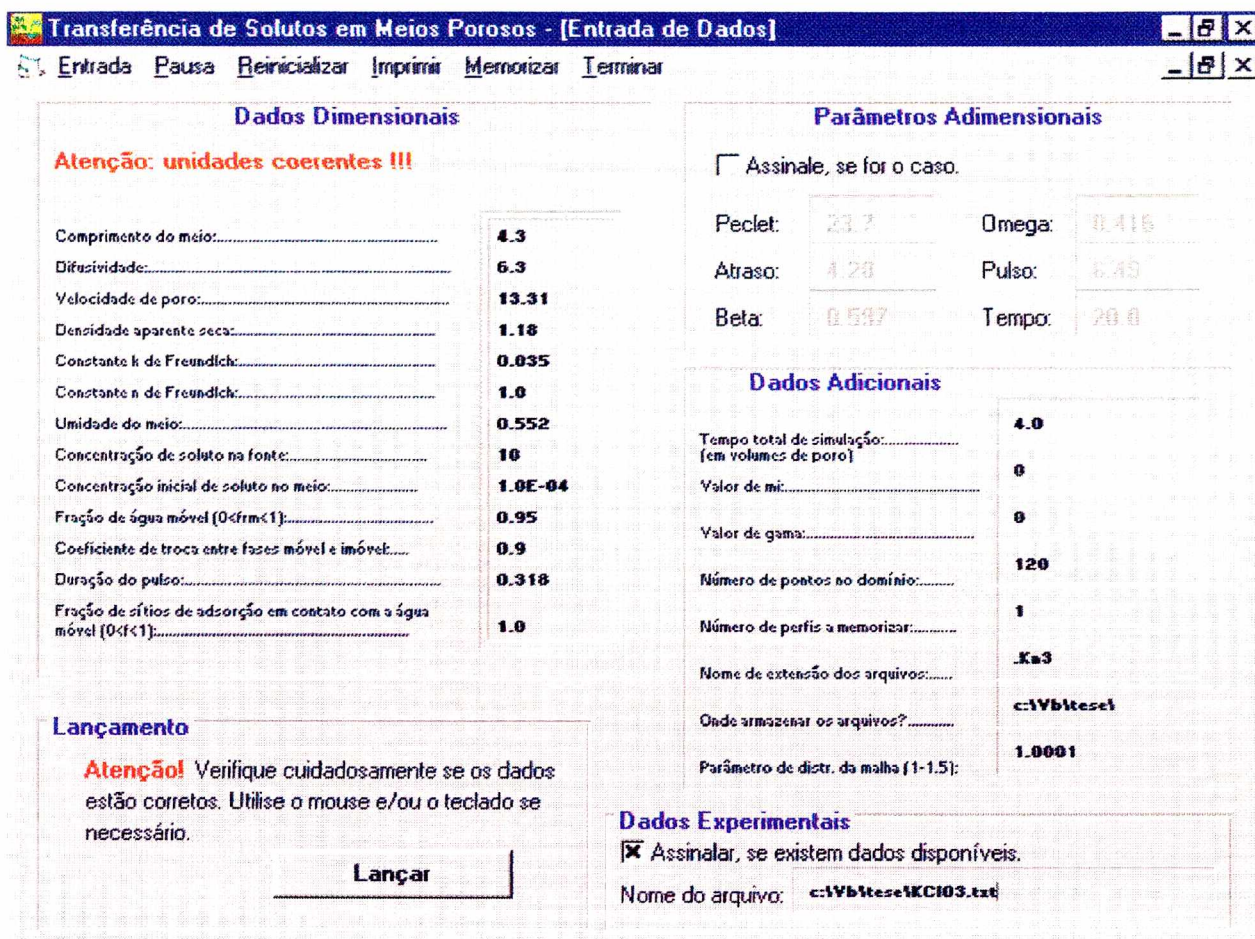


Figura 5.1 – Janela apresentada pelo programa-simulador para a entrada de dados.

Após o início da simulação, uma janela de visualização é apresentada (Figura 5.2) mostrando o gráfico “**Curva de Saída**” que exhibe a evolução das concentrações do efluente em função do tempo adimensional, dado em número de volumes de poro (curva contínua). Pode-se conjuntamente afixar os dados experimentais (pontos) a fim de melhor julgar a qualidade da simulação.

Os perfis de concentração de soluto nas fases móvel e imóvel são mostrados em seqüência durante a simulação, de maneira a produzir um efeito de animação e facilitar a detecção de oscilações e/ou a não convergência da solução.

Adicionalmente, testa-se, a cada passo de tempo, o balanço de massa de soluto de maneira a se verificar a extensão do erro (diferença) entre a massa injetada menos a efluente e a massa existente no domínio de cálculo. Normalmente o método permite trabalhar com erros menores que 1%.

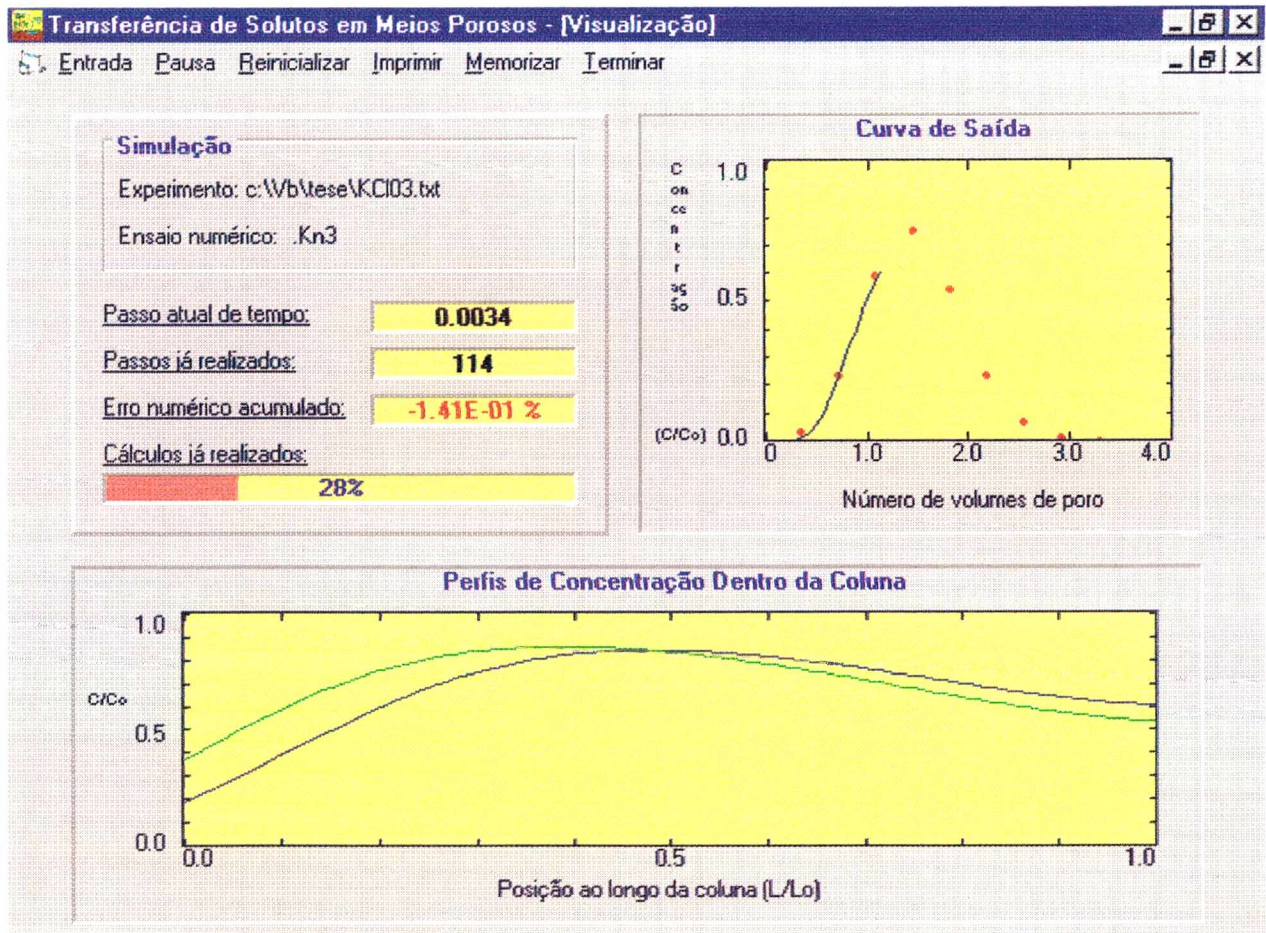


Figura 5.2 – Janela de visualização dos diferentes aspectos da simulação.

5.4 – ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS HIDRODINÂMICAS DO MEIO

Na primeira etapa do estudo, foram aplicados pulsos de KCl (1 e 10 g/l) a uma coluna ($d_{col} = 1,6$ cm; comprimento = 4,3 cm) de solo saturada com água sob regime de

escoamento permanente. Os íons cloretos são considerados bons traçadores por não formarem complexos com o solo. Além disso, a carga negativa do solo tende a repelir os íons Cl^- , habilitando os mesmos a serem empregados para o estudo das características hidrodinâmicas do meio.

O emprego do modelo-simulador produziu os resultados apresentados nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5; onde as condições experimentais e os parâmetros do modelo ajustados são exibidos na Tabela 5.2. O referido ajuste foi obtido por sucessivas tentativas, orientadas pelo conhecimento prévio do tipo e grau de influência de cada parâmetro, de maneira a se reproduzir o comportamento experimental o melhor possível.

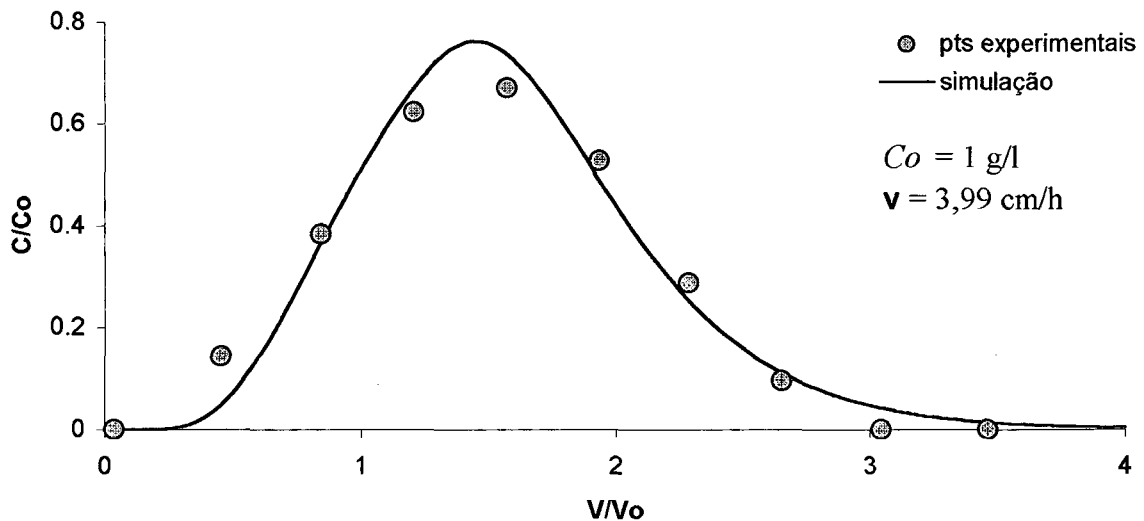


Figura 5.3 – Simulação da curva de saída do KCl para o ensaio

KCI03col17 com os parâmetros ajustados

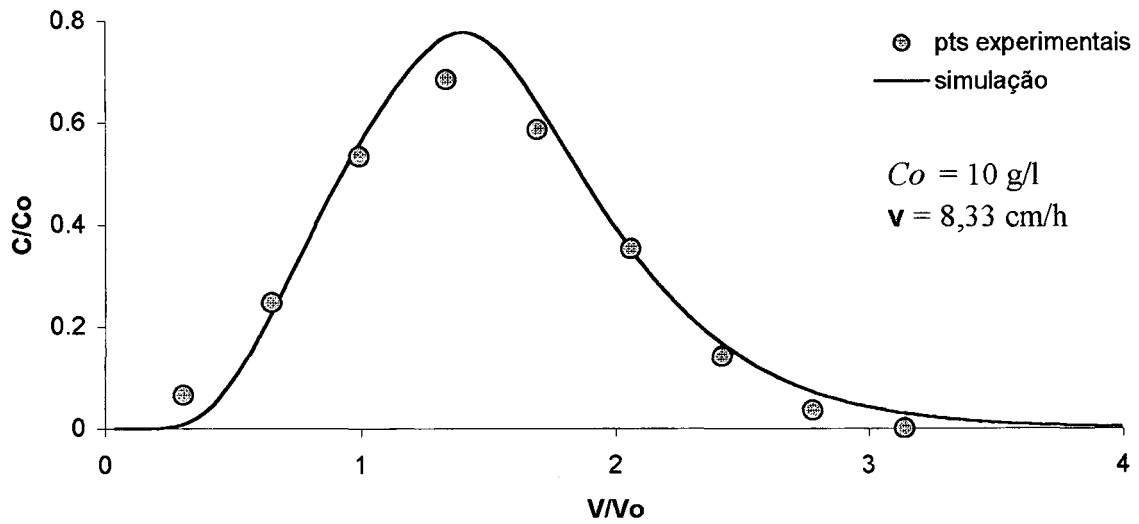


Figura 5.4 – Simulação da curva de saída do KCl para o ensaio KCl04col17 com os parâmetros ajustados

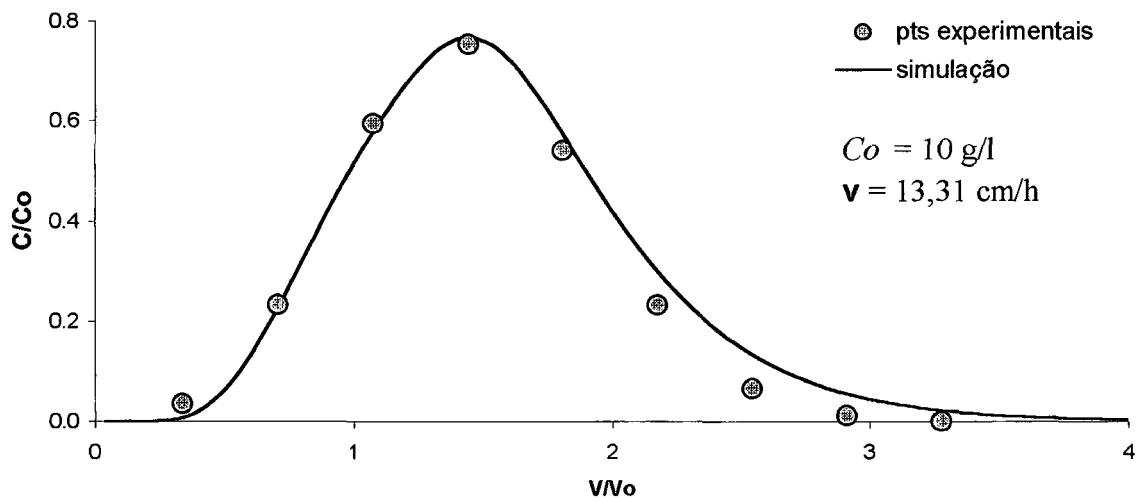


Figura 5.5 – Simulação da curva de saída do KCl para o ensaio KCl05col17 com os parâmetros ajustados

Tabela 5.2 – Condições experimentais e parâmetros do modelo para a simulação das curvas de eluição do KCl a diferentes velocidades

Ensaio	KCl03col17	KCl04col17	KCl05col17
Condições Experimentais			
L (cm)	4,30	4,30	4,30
v (cm h ⁻¹)	3,99	8,33	13,31
v (cm h ⁻¹)	4,99	9,80	14,79
ρ_a (g cm ⁻³)	1,18	1,18	1,18
θ (cm ³ cm ⁻³)	0,552	0,552	0,552
C_1 (g l ⁻¹)	1	10	10
C_0 (g l ⁻¹)	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴
<i>Pulso</i> (h)	1,079	0,518	0,318
Parâmetros Ajustados			
D_m (cm ² h ⁻¹)	2,05	4,20	6,07
D_{ap} (cm ² h ⁻¹)	1,64	3,57	5,46
K (cm ³ g ⁻¹)	0,035	0,010	0,035
n	1	1	1
ϕ (= θ_m/θ)	0,80	0,85	0,90
α (h ⁻¹)	0,90	0,90	0,90
f	1,00	1,00	1,00
Parâmetros Adimensionais			
<i>Pulso</i> (T)	1,00	1,00	0,98
Pe (Peclet)	10,47	10,03	10,48
R (atraso)	1,075	1,021	1,075
β	0,51	0,49	0,57
ω	1,756	0,842	0,527
ϕ	0,80	0,85	0,90

O número de Peclet correspondente é considerado relativamente baixo para os três ensaios e atesta a importância do caráter dispersivo no transporte dos íons Cl⁻.

Os valores de K encontrados (vide Tabela 5.2), indicam a fraca adsorção dos íons Cl^- pelo solo, justificando assim o uso dos mesmos como traçador.

Os parâmetros α e f se mostraram pouco sensíveis durante as simulações dos ensaios com o KCl. Pode-se explicar este comportamento em função do fato de que os íons Cl^- praticamente não são adsorvidos pelo meio.

Uma questão delicada ao se trabalhar com números de Peclet relativamente baixos, associados a colunas curtas, é a observância da condição de “percurso mínimo de mistura” (SCHLINDWEIN, 1992) capaz de garantir a validade do modelo de dispersão-convecção representado pela Equação 5.1. A necessidade de minimizar os efeitos da colmatção, em especial nos casos de corridas longas com o pentaclorofenol, foi o fator determinante para a escolha do comprimento das colunas. Não obstante, o pequeno grau de assimetria observado nas curvas de saída do traçador (KCl) permite comprovar a fraca influência dos “efeitos de tamanho finito”, mesmo para colunas tão curtas como aquelas aqui utilizadas.

Outro aspecto relacionado ao comprimento das colunas é o que se refere aos efeitos de entrada, cobrindo uma distância desde a entrada da coluna até uma certa posição onde o perfil de velocidades permanece inalterado. Com o fim de estimar essa distância, tendo em vista as condições experimentais, utiliza-se a expressão de LANGHAAR (1942) para o escoamento laminar em dutos.

$$\frac{Z_e}{D} = 0,0575 Re_D \quad (5.11)$$

onde: $Re_D = (D\rho v/\mu)$ é o número de Reynolds;

D o diâmetro do duto;

v a velocidade de escoamento

μ a viscosidade do fluido

ρ a massa específica do fluido

Na presente estimativa, D será tomado como o diâmetro médio ponderal das partículas de solo, igual a 0,62 mm, desprezando a fração mais grosseira, não utilizada na coluna, conforme a seção 3.1.1.2. Ainda μ e ρ são considerados iguais ao da água a 25 °C, tendo os valores de 0,001 Kg/ms e 1000 Kg/m³ respectivamente.

Os valores dos comprimentos de entrada para as colunas nos ensaios KCI03col17, KCI04col17 e KCI05col17 são então 2,13 E-05, 4,44 E-05 e 7,10 E-05 cm. Estes valores são muito pequenos quando comparados ao comprimento das colunas, podendo-se assim considerar o escoamento completamente desenvolvido ao longo de todo o meio poroso.

5.5 – SIMULAÇÕES COM O PENTACLOROFENOL (PCP) NO SOLO

Na segunda parte do estudo, pulsos de PCP com diferentes concentrações e velocidades foram injetados em colunas contendo amostras do mesmo tipo de solo, sob condição de saturação em água. Procurou-se tanto quanto possível manter as mesmas condições vigentes nos ensaios com o KCl, ensejando assim o emprego ao menos preliminar, dos mesmos parâmetros hidrodinâmicos (λ e ϕ) determinados anteriormente com o KCl. Admite-se que a dispersividade do solo ($\lambda = 0,41$ cm),

conforme a seção 4.2, seja a mesma, e corrige-se o valor de D_{ap} em função das diferentes velocidades de escoamento de cada ensaio, utilizando a relação $D_{ap} = \lambda v + D_0$. Assim, corrigido o valor de D_{ap} , e empregando-se a isoterma de adsorção linear determinada em batch, ajustam-se os parâmetros do modelo (f , α e ϕ) para cada coluna. O coeficiente de difusão molecular (D_0) do PCP foi assumido como tendo o mesmo valor que o do íon cloreto em água livre ($= 0,061 \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$), como já considerado por LIDE (1991) e NOVY QUADRI (1993).

O emprego do modelo-simulador produziu os resultados exibidos nas Figuras 5.6, 5.8, 5.10, 5.12 e 5.14. São apresentados ainda, nas Figuras 5.7, 5.9, 5.11, 5.13 e 5.15, os respectivos perfis de concentração do soluto dentro da coluna ao longo da simulação. A ausência de instabilidade e a grandeza dos erros observados no balanço de massa do soluto, sempre inferiores a 1%, são fatores a indicar a boa qualidade das soluções numéricas obtidas.

A Tabela 5.3 apresenta as condições e parâmetros utilizados para a simulação dos ensaios com o pentaclorofenol.

Tabela 5.3 – Condições experimentais e parâmetros do modelo para a simulação do PCP em diferentes velocidades e concentrações

Ensaio	PCP01col09	PCP01col10	PCP01col11	PCP01col12	PCP01col13
Condições Experimentais					
L (cm)	3,5	4,0	4,0	4,0	4,0
v (cm h ⁻¹)	4,43	4,97	4,53	8,60	11,01
v (cm h ⁻¹)	4,66	5,52	6,04	9,05	11,59
ρ_d (g cm ⁻³)	1,11	* 1,03	1,24	1,18	1,20
θ (cm ³ cm ⁻³)	0,611	0,591	0,624	0,580	0,550
C_1 (g l ⁻¹)	0,07	0,05	0,03	0,07	0,07
C_0 (g l ⁻¹)	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴
$Pulso$ (h)	46,86	48,41	52,57	27,58	23,78
Parâmetros Experimentais					
D_{ap} (cm ² h ⁻¹)	1,88	2,10	1,92	3,59	4,57
D_m (cm ² h ⁻¹)	1,98	2,33	2,56	3,78	4,81
K (cm ³ g ⁻¹)	40	40	40	40	40
n	1	1	1	1	1
Parâmetros Ajustados					
ϕ (= θ_m/θ)	0,95	0,90	0,75	0,95	0,95
α (h ⁻¹)	0,45	0,45	0,40	0,90	0,70
f	0,70	0,65	0,70	0,43	0,42
Parâmetros Adimensionais					
$Pulso$ (T)	59,31	60,15	59,54	59,30	65,45
Pe (Peclet)	8,24	9,48	9,44	9,58	9,64
R (atraso)	73,67	82,22	80,49	82,38	88,27
β	1,27	1,17	1,16	0,97	0,94
ω	0,58	0,61	0,57	0,76	0,46
ϕ	0,95	0,90	0,75	0,95	0,95

* No ensaio PCP01col10, teve-se que adotar um valor de $\rho_d = 1,2$ g cm⁻³, para que o modelo pudesse descrever bem a evolução da curva de eluição.

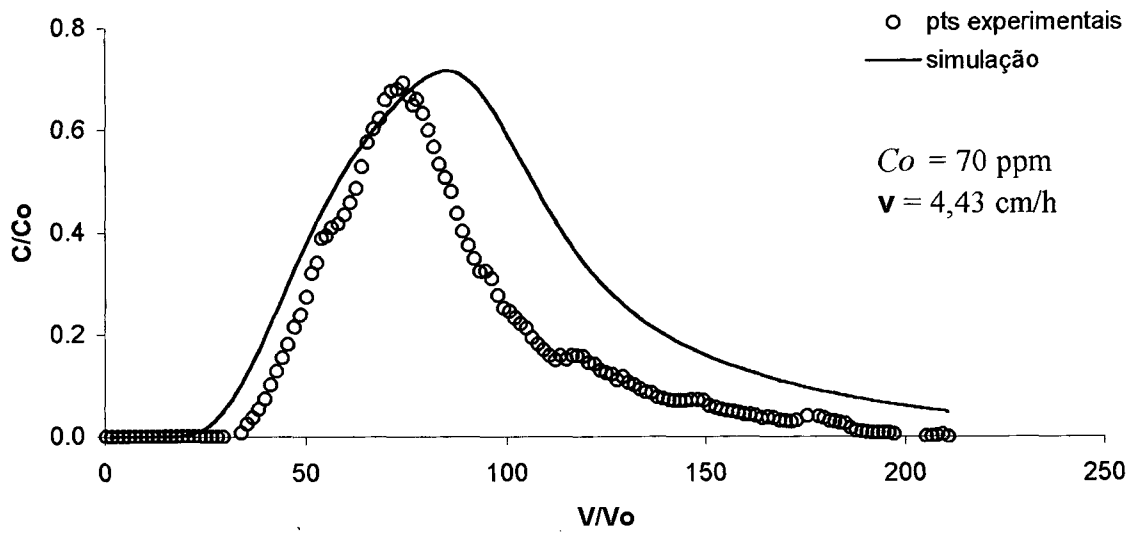


Figura 5.6 – Simulação da curva de saída do PCP para o ensaio PCP01col09 com os parâmetros ajustados.

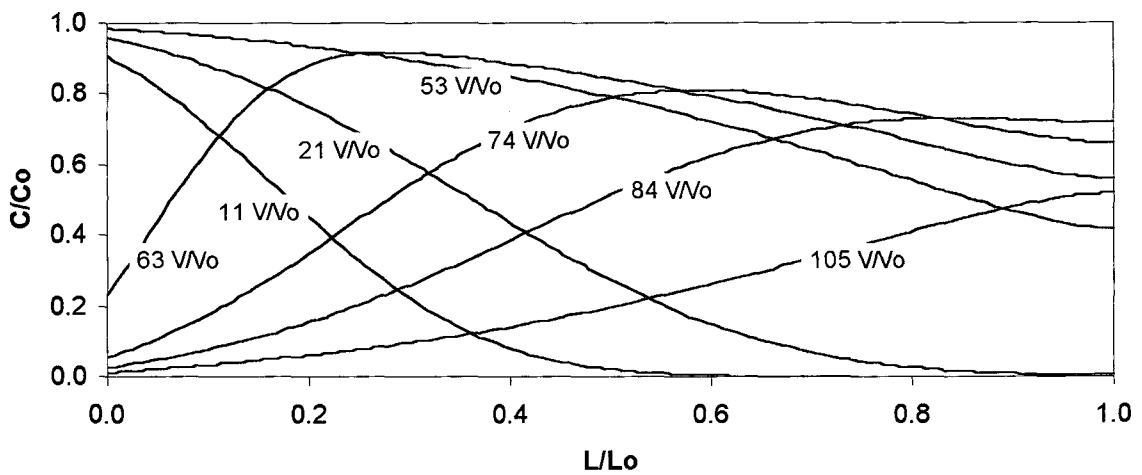


Figura 5.7 – Perfis de concentração na coluna ao longo da simulação para o ensaio PCP01col09.

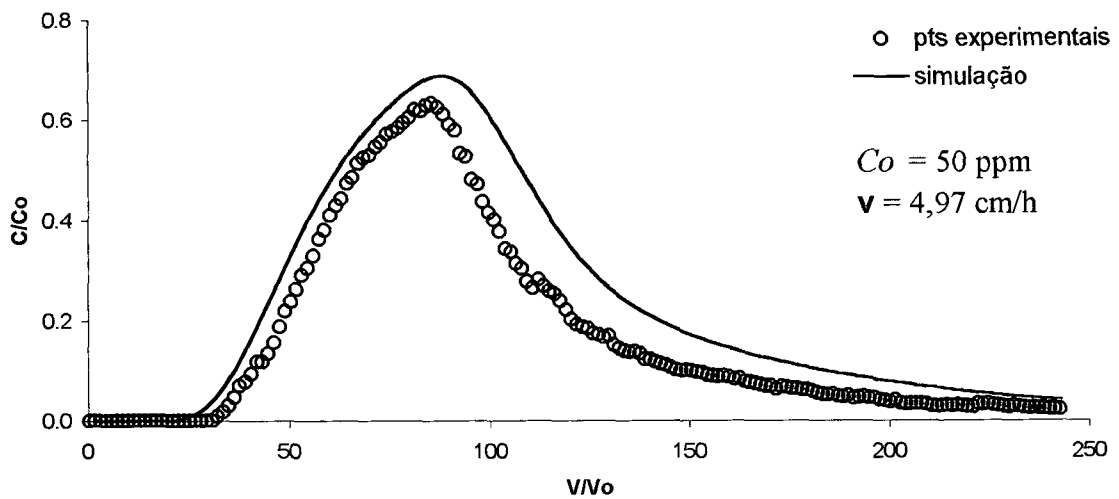


Figura 5.8 – Simulação da curva de saída do PCP para o ensaio PCP01col10 com os parâmetros ajustados

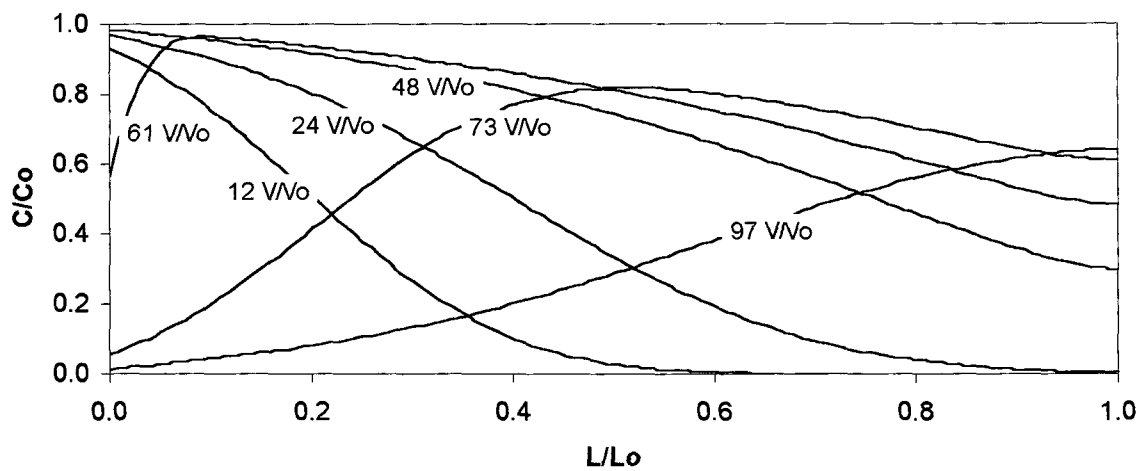


Figura 5.9 - Perfis de concentração na coluna ao longo da simulação para o ensaio PCP01col10

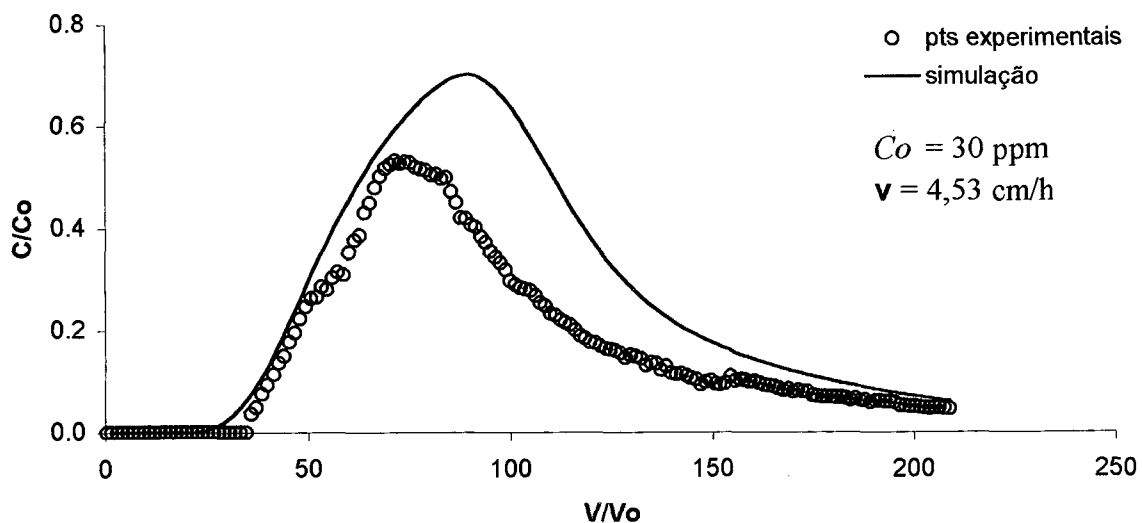


Figura 5.10 – Simulação da curva de saída do PCP para o ensaio PCP01col11 com os parâmetros ajustados

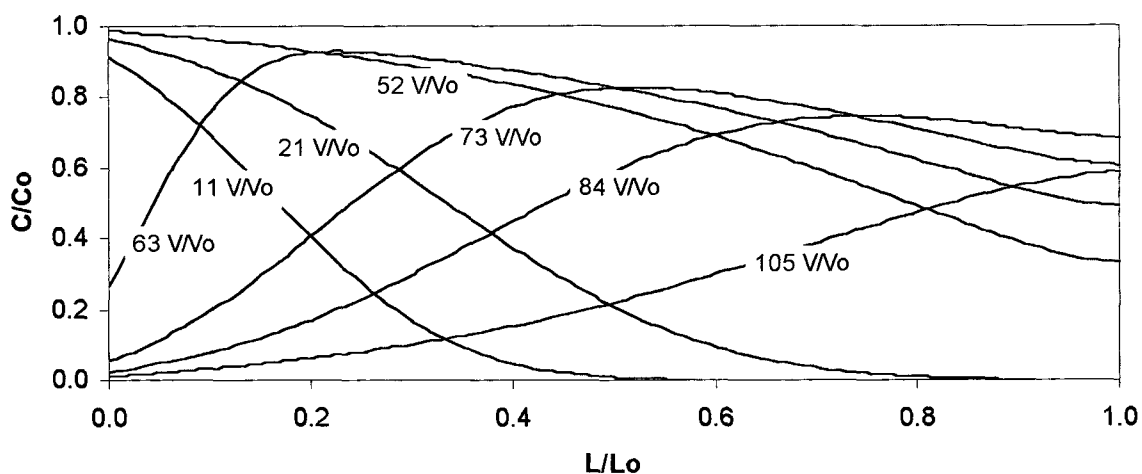


Figura 5.11 - Perfis de concentração na coluna ao longo da simulação para o ensaio PCP01col11

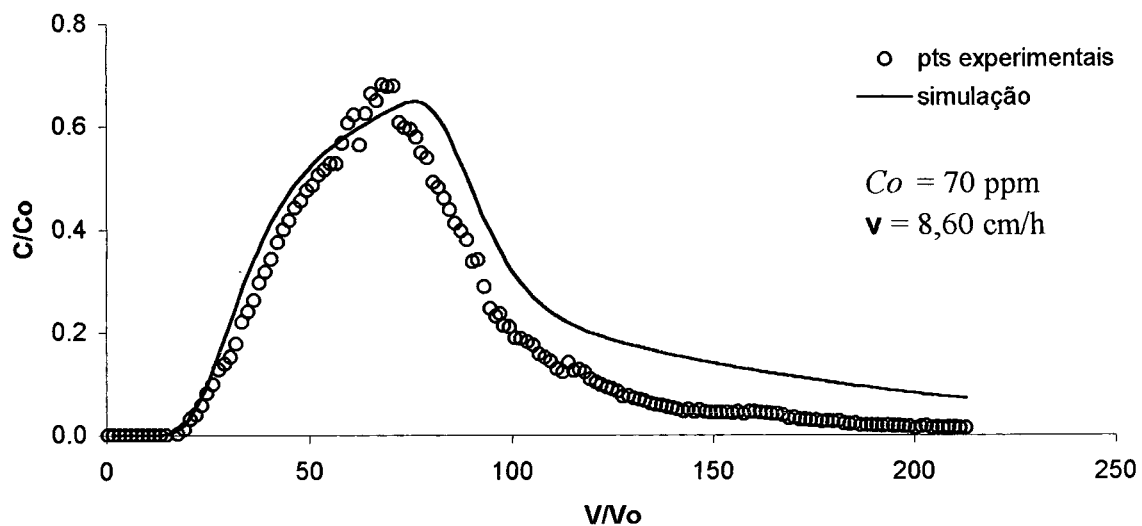


Figura 5.12 – Simulação da curva de saída do PCP para o ensaio PCP01col12 com os parâmetros ajustados.

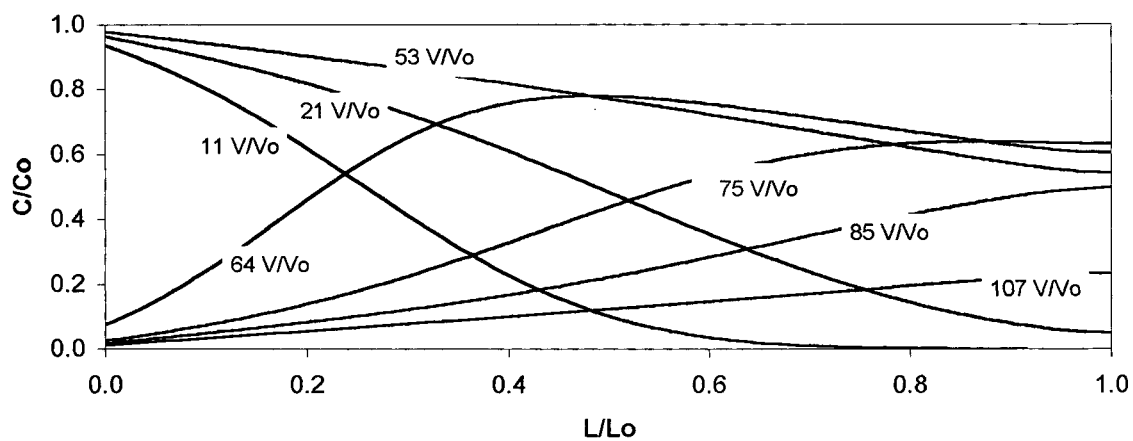


Figura 5.13 - Perfis de concentração na coluna ao longo da simulação para o ensaio PCP01col12

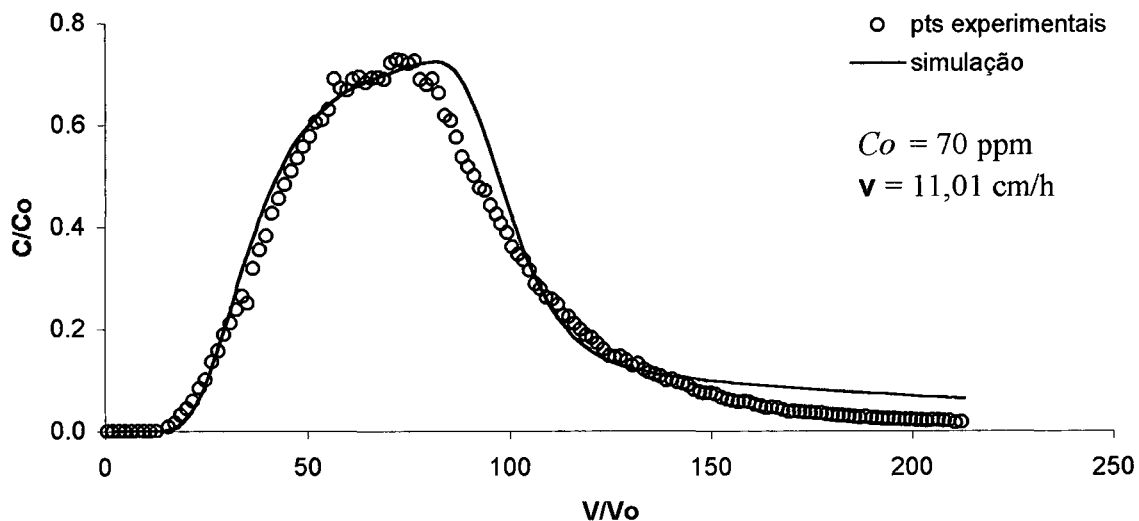


Figura 5.14 – Simulação da curva de saída do PCP para o ensaio PCP01col13 com os parâmetros ajustados.

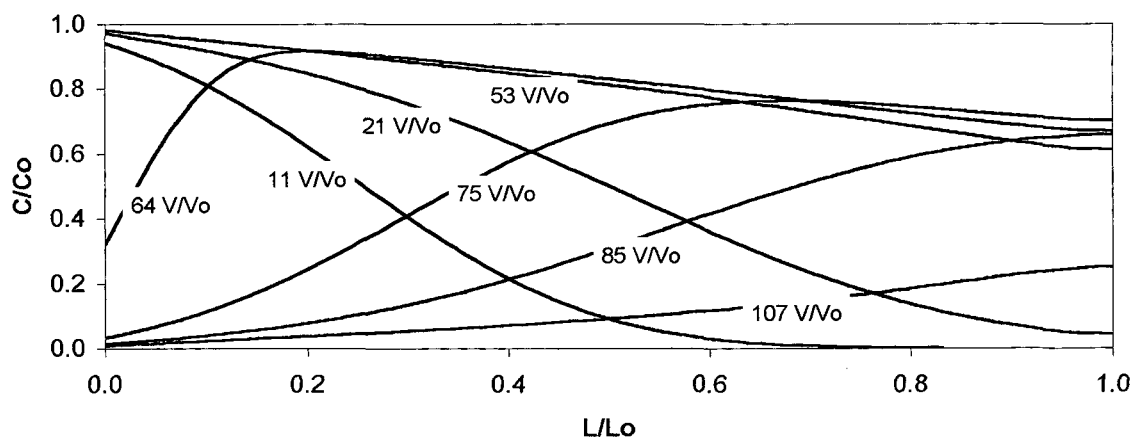


Figura 5.15 - Perfis de concentração na coluna ao longo da simulação para o ensaio PCP01col13

Ao se observar os resultados obtidos nas simulações, verifica-se que o modelo obtém algum êxito na descrição da parte ascendente das curvas que

representam a evolução das concentrações na saída das colunas. Já para a parte descendente, o modelo em geral produz curvas mais altas, indicando níveis maiores de restituição do soluto comparados aos resultados experimentais. As taxas de restituição do PCP (experimental e simulada) são apresentadas na Tabela 5.4, evidenciando a discrepância entre o modelo e os experimentos.

Tabela 5.4 – TR (%) do PCP obtida através da integração da área sob a curva de eluição (experimental e simulação)

Ensaio	C_0 (ppm)	Pulso (V_0)	v (cm h^{-1})	TR (%) exp.	TR (%) simul.
PCP01col09	70	59,31	4,43	57,51	95,82
PCP01col10	50	60,15	4,48	69,09	95,80
PCP01col11	30	59,54	4,53	60,27	94,21
PCP01col12	70	59,30	8,60	65,22	89,41
PCP01col13	70	65,45	11,01	77,82	86,72

Dentre as cinco simulações com PCP, aquela realizada com a concentração do pulso a 30 ppm é sem dúvida a mais problemática. O valor da fração de água móvel ajustado, ϕ , é anormalmente baixo em relação às demais simulações. Por outro lado, o valor experimental do teor de umidade, $\theta = 0,624 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$, parece elevado tendo em vista a densidade aparente do solo carregado na coluna. Isto sugere modificações no empacotamento das partículas durante o processo de saturação da coluna e possivelmente ao longo do experimento. Em particular para este experimento, as condições experimentais provavelmente não atendem às hipóteses assumidas pelo modelo (seção 5.1).

As limitações do modelo podem ainda estar relacionadas aos seguintes fatores:

1. Admiti-se que todo o PCP adsorvido é posteriormente dessorvido pelo mesmo mecanismo do primeiro processo (o modelo envolvendo a isoterma de Freundlich), quando da passagem de água destilada através da coluna. Não se considera a possibilidade de que o soluto, sob as condições de empacotamento e de escoamento reinantes na coluna, venha a formar complexos com a matriz sólida ou ainda a formação de precipitado induzida pela queda inicial do pH das soluções injetadas (Figura 4.15). Tais ocorrências poderiam acarretar uma restituição incompleta do soluto à fase líquida não previsível pelo modelo. Nesse sentido a Tabela 5.4 mostra que a taxa de restituição do soluto TR (%) obtida através da curva de eluição simulada é sempre superior àquela calculada com base nos pontos experimentais;
2. A colmatagem da coluna ao longo do ensaio é outro fenômeno não previsto pelo modelo. Verificou-se uma diminuição progressiva da vazão em cerca de 7 a 10% durante os ensaios realizados com PCP. Esta queda é em grande parte consequência da colmatagem do meio, resultado do transporte de partículas menores do solo pelo escoamento da fase líquida e que aos poucos obstrui os espaços porais existentes. Isto, além de aumentar a perda de carga na coluna, pode alterar a cinética de transferência de soluto e o número de sítios de adsorção em contato com a fase líquida. Quanto mais longo for o ensaio, maior será a obstrução dos poros e maior a importância da colmatagem sobre o desenvolvimento das curvas de saída de soluto;
3. Considerando que a densidade média das partículas (ρ_p) do solo é de $2,65 \text{ g cm}^{-3}$ e sendo a porosidade (ε) dada por: $1 - (\rho_d/\rho_p)$, os valores encontrados para o teor de água das colunas (θ) estão em geral acima do esperado, pois poderiam ser no

máximo iguais aos da porosidade se todos os espaços lacunares estivessem preenchidos com a fase líquida. Estas incongruências podem ser ocasionadas pela abertura de novos poros pela fase líquida durante a saturação natural das colunas, fazendo com que os valores dos volume de poro (V_0), e portando também os de θ , fiquem acima do esperado;

Apesar das limitações citadas, e com a adequada reserva na interpretação dos resultados, o modelo permite discernir alguns aspectos interessantes do problema:

- 1) Os parâmetros da isoterma de Freundlich, determinada em *batch* foram mantidos nos testes em colunas, sendo o modelo capaz de simular, em parte, o retardamento na restituição do PCP ocasionado por sua adsorção pelo solo. Pode-se mesmo dizer que as simulações dos ensaios PCP01col12 e PCP01col13, em especial este último, são bastante satisfatórias. Este é um resultado até certo ponto surpreendente, pois em geral as isotermas obtidas em *batch* não se prestam para a descrição do que se passa nos ensaios dinâmicos em colunas;
- 2) O decréscimo de f com o aumento da velocidade de poro verificado nos simulações está de acordo com o observado por VAN GENUCHTEN et al (1974). Os valores ajustados para f indicam que em altas velocidades uma menor fração dos sítios de adsorção estaria em contato com a fase móvel, o que parece ocultar algum aspecto ainda não considerado do processo;
- 3) Os maiores valores de α encontrados durante as simulações dos ensaios de maior velocidade indicam provavelmente uma diminuição da espessura do filme líquido estagnado em torno das partículas, corroborado pelo aumento da fração de água móvel, ϕ , nos ensaios PCP01col12 e PCP01col13. A tendência no incremento de ϕ com a velocidade foi previamente comprovada no estudo com o KCl (Tabela 5.2).

Reduz-se, assim a resistência à transferência das moléculas do soluto até os sítios de adsorção localizados no interior dos agregados porosos.

As virtudes de um modelo parecem muitas vezes estarem mais associadas às suas limitações que propriamente a sua aptidão para a descrição de resultados experimentais. Assim, a partir dos resultados aqui apresentados fica evidente a necessidade de incorporar outros fenômenos na análise do problema físico. Fenômenos como a colmatação, possíveis reações de complexação e precipitação, não consideradas no modelo empregado, parecem exercer influência sensível no processo de deslocamento e adsorção do pentaclorofenol através do solo. Em particular para as menores velocidades testadas, o fenômeno de dessorção se afigura mais lento e menos intenso do que a adsorção verificada na primeira etapa do processo.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Procurou-se neste trabalho estudar a cinética de adsorção do pentaclorofenol em um solo virgem da região de Armazém (SC), através de ensaios em batch e em colunas de recheio, visando contribuir para o desenvolvimento e domínio de uma metodologia capaz de auxiliar na pesquisa e remediação de problemas ambientais gerados pela contaminação dos solos, de reservas de água potável e dos próprios alimentos em função da extensa utilização de pesticidas na atividade agrícola.

Na primeira etapa do estudo, utilizou-se areia de duna como um “solo ideal” a fim de simplificar os ensaios experimentais e as análises quantitativas. Fenômenos como a colmatação e a turbidez da fase líquida praticamente não se manifestaram neste caso; o que propicia excelentes condições para o iniciante se familiarizar e afinar os procedimentos laboratoriais.

Durante os ensaios de adsorção em batch, à temperatura ambiente, observou-se que a areia de duna, oriunda da praia da Joaquina (SC), apresenta uma fraca tendência de adsorção do PCP que depende fortemente da agitação do meio. Isto se deve ao fato da areia possuir apenas traços de matéria orgânica e nenhum outro constituinte com propriedades adsorptivas importantes.

O solo de Armazém (SC) apresentou um comportamento totalmente diferente da areia apresentando elevados níveis de adsorção. Foram usadas soluções de PCP com concentrações de 10, 20, 30, 40, 50 e 70 ppm. Verificou-se, nos ensaios em *batch*, que a velocidade desaparecimento do PCP da fase líquida aumenta com o decréscimo da concentração inicial e com o incremento da razão massa solo/massa solução. Explica-se o aumento da velocidade de adsorção em função do incremento na razão número de “sítios ativos de adsorção”/ número de moléculas de PCP em solução.

Experimentos de dessorção em *batch* com soluções de pentaclorofenol a 50 e 70 ppm, demonstraram que o processo de adsorção é reversível. A restituição parcial do PCP após sua adsorção no solo foi, no entanto, observada por WARITH, FERNANDES e LA FORGE (1993) trabalhando com um solo orgânico ($w_{org} = 20-30\%$). Estes pesquisadores verificaram uma dessorção entre 20 e 90 % do PCP inicialmente adsorvido nos testes em *batch*.

O modelo linear da isoterma de Freundlich se mostrou capaz de descrever os dados de equilíbrio obtidos em *batch* com soluções de 10 a 40 ppm, apresentando um fator de correlação $R^2 = 0,899$ e um coeficiente de partição $K = 40,12$ l/Kg.

Para os ensaios em colunas, o estudo das curvas de eluição do traçador (KCl) para o solo e a areia revelou ser o primeiro, um meio bem mais dispersivo que o segundo. Como em *batch*, o PCP foi fortemente adsorvido nas colunas de solo. Entretanto, sua cinética de adsorção mostrou-se mais lenta do que o esperado, baseado nos testes em *batch*, o que revela a ampla influência do empacotamento das partículas e do escoamento sobre este processo. A retenção do PCP pela areia se mostrou praticamente inexistente quando comparada à do solo.

O teor apreciável de matéria orgânica presente no solo estudado ($w_{org} = 12,23\%$) é certamente um dos principais fatores responsáveis pela retenção de 22 a 42% da massa de PCP inicialmente injetada nos ensaios em colunas.

Os espectros de absorção no infravermelho de uma amostra de solo que continha PCP adsorvido, indicam que a adsorção do pentaclorofenol sobre o solo é provavelmente de natureza física.

Na tentativa de descrever os resultados experimentais das colunas de solo, utilizou-se um modelo-simulador o qual obteve algum êxito principalmente com a parte ascendente das curvas de restituição. Fenômenos não considerados pelo modelo, como a colmatação, possíveis reações de complexação e precipitação, poderiam explicar em parte as discrepâncias encontradas. Em especial para as menores velocidades de escoamento, o fenômeno de dessorção se mostra mais lento e menos intenso do que a adsorção observada na primeira etapa do processo.

É interessante assinalar que a isoterma de adsorção determinada em *batch* foi mantida para as simulações dos ensaios em colunas, sendo capaz, em alguns casos, de descrever o comportamento experimental de maneira bastante satisfatória. Este resultado é incomum, pois normalmente as isotermas obtidas em *batch* falham na descrição do que se passa nos ensaios dinâmicos em colunas. Isto é certamente um indicativo de que a hipótese de equilíbrio local estaria sendo atendida.

O modelo se revelou particularmente útil na quantificação de parâmetros de difícil obtenção experimental tais como: fração de água móvel, fração de sítios de adsorção em contato com a água móvel e coeficiente de transferência do soluto entre as frações de água móvel e imóvel. Além disso, o modelo possibilita o estudo da

influência das condições operacionais e dos diversos parâmetros fenomenológicos envolvidos no processo.

A metodologia aqui empregada é amplamente conhecida pelos pesquisadores da área de solos e, dentro de suas limitações, parece promissora. Entre os inúmeros trabalhos encontrados na literatura, pode-se citar PATTERSON e LIEBSCHER (1987) que obtiveram sucesso na tentativa de reproduzir em laboratório, utilizando colunas de solo, uma contaminação ocorrida devido ao derramamento acidental de uma solução de PCP. Os fatores de retardamento determinados em laboratório estiveram na mesma faixa dos estudados no campo.

Além da necessidade de aperfeiçoar os modelos existentes, o grande desafio na utilização dessa metodologia em problemas ambientais parece se encontrar na adaptação e desenvolvimento de técnicas próprias aos estudos de campo. Nesse sentido, o trabalho de QUADRI et al (1994) apresenta um interessante estudo sobre a utilização de infiltrômetros de disco de superfície para o estudo do transporte de solutos no solo segundo uma geometria axissimétrica.

Para futuros trabalhos, indica-se a necessidade de estender a pesquisa a outros pesticidas atualmente utilizados na agricultura, procurando ao máximo contemplar as condições existentes no terreno: forma e intensidade das aplicações, tipo de cultura, tipo de solo, variabilidade espacial, regime das chuvas, irrigação, etc...

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BANERJI, S. K.; PIONTEK, K.; O'CONNOR, J. T. Pentachlorophenol adsorption on soils and its potencial for migration into ground water. **ASTM Special Technical Publication 933**, p. 120-139, 1986.
- BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. American Elsevier, New York, p. 579-662, 1972.
- BIGGAR, J. W.; NIELSEN, D. R. Miscible displacement and leaching phenomena. **Irrigation and Agric. Lands Am. Soc. Agr.**, n. 11, p. 254-274, 1967.
- BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos.**, 6ª ed., Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1983. 647p.
- BRIGGS, G. G. Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanal-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. **Journal of Agriculture and Food Chemistry.**, v. 29, p. 1050-1059, 1981.
- BRUGGEMAN, W. A. Hydrophobic interactions in the aquatic environment. **The Handbook of Environment Biochemistry.**, O. Hutzinger, v. 2, part B, p. 83-101, 1982.
- CARTER, C. W.; SUFFFET, I. H. Binding of DDT to dissolved humic materials. **Environmental Science and Technology.**, v. 16, n. 11, p. 735-740, 1982.

- CHIOU, C. T.; MALCOLM, R. L.; BRINTON, T. I.; KILE, D. E. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. **Environmental Science and Technology.**, v.20, p. 502-508, 1986.
- CHIOU, C. T.; PETERS, L. J.; FREED, V. H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. **Science.**, v. 206, n.16, p. 831-832, 1979.
- CHOI, J.; AOMINE, S. Mechanisms of pentachlorophenol adsorption by soils. **Soil Sci. Plant Nutr.**, v. 20, n. 4, p. 371-379, 1974.
- CHRISTODOULATOS, C.; KORFIATIS, G. P.; TALIMCIOGLU, N. M.; MOHIUDDIN, M. Adsorption of pentachlorophenol by natural soils. **Journal Environment Science Health.**, v. A29(5), p. 883-898, 1994.
- CHRISTODOULATOS, C.; MOHIUDDIN, M. Generalized models for prediction of pentachlorophenol adsorption by natural soils. **Water Environment Research.**, v. 68, n. 3, p. 370-378, 1996.
- COATS, K. H.; SMITH, B. D. Dead-end pore volume and dispersion in porous media. **Petrol. Eng. J.**, v. 4, n. 1, p. 73-84, 1964.
- CROSBY, D. G. Environmental chemistry of pentachlorophenol. **Pure and Appl. Chem.**, v. 53, p. 1051-1080, 1981.
- FRIED, J. J.; COMBARNOUS, M. A. Dispersion in porous media. **Advances in Hydroscience**, v. 7, p. 169-282, 1971.
- GAUDET, J. P. **Transferts d'eau et de soluté dans les sols non saturés. Mesures et simulation.** Thèse Docteur d'Etat Es-Sciences Physiques, Université Scientifique et Médicale et Institut National Polytechnique de Grenoble, 1978.

- GERRITSE, R. G.; SINGH, R. The relationship between pore water velocity and longitudinal dispersion of Cl^- , Br^- and D_2O in soils. **Journal of Hydrol.**, v. 104, p. 173-180, 1988.
- HASSETT, J. P.; ANDERSON, A. A. Effects of dissolved organic matter on adsorption of hydrophobic organic compounds by river and sewage borne particles. **Water Research.**, v. 16, p. 681-686, 1982.
- KARICKHOFF, S. W.; BROWN, D. S.; SCOTT, T. A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. **Water Research.**, v.13, p. 241-248, 1979.
- LANGHAAR, H. L. Steady flow in the transitional length of a straight tube. **J. Appl. Mech.**, v. 64, n. A-55, 1942.
- LAFRANCE, P.; MARINEAU, L.; PERREAULT, L.; VILLENEUVE, J. Effect of natural dissolved organic matter found in groundwater on soil adsorption and transsport of pentachlorophenol. **Environmental Science and Technology.**, v. 28, n.13, p. 2314-2320, 1994.
- LEE, S. L.; SURESH, P.; RAO, C.; NKEDI-KIZZA, P.; DELFINO, J. J. Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soil-water systems. **Environmental Science and Technology.**, v. 24, n. 5, p. 654-661, 1990.
- LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. 71^a ed., CRC Press, 1991.
- MEANS, J. C.; WOOD, S. G.; HASSETT, J. J.; BANWART, W. L. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. **Environmental Science and Technology.**, v. 14, p. 1524-1534, 1980.

- MILLS, A. C.; BIGGAR, J. W. Solubility temperature effects on the adsorption of α and β -HHC from aqueous and hexane solutions by soil materials. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 33, n. 2, p. 210-216, 1969.
- MUSY, A.; SOUTTER, M. **Physique du sol.**, 1^a ed., Polytechniques et universitaires romandes, Lausanne-Suisse, 1991. 335p.
- NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W., Miscible displacement. 3. Theoretical considerations. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 26, n. 3, p. 216-221, 1962.
- NOVY QUADRI, M. G.; QUADRI, M. B. Um modelo para o transporte de solutos através de meios porosos tendo em vista diferentes tipos de interação com a matriz sólida. I^o Encontro Brasileiro sobre Adsorção. **Anais**. Fortaleza, CE, 1996.
- NOVY QUADRI, M. G. **Transferts de solutés dans les sols saturés et non saturés: application au pentachlorophénol.**, Grenoble-France: Université Joseph Fourier – Grenoble I, 1993. 204p. These de Doctorat - LTHE, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 1993.
- PARKER, J. C.; van GENUCHTEN, M. Th. Flux-averaged and volume averaged concentrations in continuum approaches to solute transport. **Water Resour. Res.**, vol 20, n. 7, p. 866-872, 1984.
- PASCHOAL, A. D. **Pragas, praguicidas e a crise ambiental: problemas e soluções.**, 1^a ed., Fundação Getúlio Vargas, Rio de Janeiro, 1979. 106p.
- PATANKAR, S. V. **Numerical heat transfer and fluid flow.** Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1980.
- PATTERSON, R. J.; LIEBSCHER, H. M. Laboratory simulation of pentachlorophenol/phenate behaviour in an alluvial aquifer. **Water Pollution Journal of Canada**, v. 22, p. 147-155, 1987.

- PFANNKUCH, H. O. Contribution à l'étude des déplacements des fluides miscibles dans um milieu poreux. **Revue de l'institut Français du Pétrole**, v. 18, n. 2, p. 1-54, 1963.
- QUADRI, M. B.; CLOTHIER, B. E.; ANGULO-JARAMILLO, R.; VAUCLIN, M.; GREEN, S. R. Axisymetric transport of water and solute underneath a disk permeameter: Experiments and numerical model. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 58, p. 696-703, 1994.
- SHELLENBERG, K.; LEUENBERGER, C.; SCHWARZENBACH, R. P. Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials. **Environmental Science and Technology.**, v. 18, n. 9, 1984.
- SCHLINDWEIN, S. L.; **Dispersiver Tracer- und Austauschionen-Transport bei geringem ungesättigten Flux durch Aggregat-Packungen des Bassalt-Latossolo-Roxo Südbrasilien**. 152p. Göttinger Bodenkundliche Berichte 101, Universität Göttingen, Göttingen, 1992.
- SCHWARZENBACH, R. P.; WESTALL, J.; Transport of non-polar organic compounds from surface water to groundwater. **Environmental Science and Technology.**, v. 15, n.11, p. 1360-1367, 1981.
- SCHWEICH, D. Cinétique des processus d'interactions solide-liquide. **Les mécanismes d'interaction solide-liquide et leur modélisation: application aux études de migration en milieu aqueux.**, cap. 2, IEAE-Tecdoc-367, 1986.
- SCHWEICH, D.; SARDIN, M. Interactions physico-chimiques en présence d'un écoulement. **Les mécanismes d'interaction solide-liquide et leur modélisation: application aux études de migration en milieu aqueux.**, cap. 4, IEAE-Tecdoc-367, 1986.
- U.S. EPA Contaminants and remedial options at wood preserving sites. **U.S. EPA EPA/600/R-92/182.**, 1992.

van GENUCHTEN, M. Th.; DAVIDSON, J. M.; WIERENGA, P. J. An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v. 38, p. 29-34, 1974.

WARITH, M. A.; FERNANDES, L.; LA FORGE, F. Adsorption of pentachlorophenol on organic soil. **Hazardous Waste & Hazardous Materials.**, v. 10, n. 1, p. 13-25, 1993.

ZAWADSKI, J. Infrared studies of SO₂ on carbons. I. Interaction of SO₂ with carbon films. **Carbon**, v. 25, p. 431-436, 1987.