

UMA COMPARAÇÃO DE MODELOS DE PERCOLAÇÃO DE PESTICIDAS NO SOLO

Júlio César C B R Moreira e Krishnaswamy Rajagopal

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química, LATCA – Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada, Cidade Universitária,
Centro de Tecnologia, Bloco I, Sala 122, Caixa Postal 68542, Rio de Janeiro – RJ, CEP 21949-900

Tel: +55 21 25627424 – Fax: +55 21 25627424 – e-mail: raja@eq.ufri.br

Key Words: Percolação, Modelagem, Pesticidas

Introdução

O objetivo deste trabalho é sugerir uma nova abordagem com relação à percolação de pesticidas em solos e ao emprego de modelos matemáticos na previsão deste comportamento. Em especial, fazemos referência aos estudos efetuados na União Européia [1] visando o registro de produtos químicos que minimizem os riscos de contaminação de solos e lençóis freáticos na região.

Espera-se que, como resultado da análise efetuada, possamos estabelecer condições para melhoria dos modelos empregados em desenvolvimento de trabalhos futuros, em especial no que nos diz respeito ao emprego da teoria da percolação no fluxo dos pesticidas através do solo, sua deposição em regiões próximas a lençóis freáticos, contaminação e remediação dos solos contaminados.

Metodologia

Nos estudos efetuados na União Européia foram utilizados 12 modelos diferentes e os resultados das simulações foram analisados e comparados com dados experimentais. As principais características dos modelos empregados são que

os fluxos de água, soluto, calor e pesticidas através do solo se dão através de um fluxo vertical unidimensional. Não ocorre fluxo horizontal na zona insaturada do solo. Também, o horizonte de solo considerado restringe-se a 2 metros de profundidade, ou seja, são analisados macro e microporos, representados por rachaduras e solos não compactados. Ainda, os modelos não consideram os fenômenos de fluxo numa escala tridimensional. Isto traz limitações nos resultados simulados obtidos, uma vez que mudanças importantes nos padrões de fluxo são observadas quando se aumenta a dimensionalidade do sistema.

Os principais fenômenos descritos levam em consideração a volatilização dos pesticidas, absorção pelas plantas, a lavagem do solo, percolação através do meio, a biodegradação que pode ocorrer, a adsorção e desorção dos químicos no solo e a evapotranspiração. Na tabela 1 é apresentado um resumo dos modelos com suas principais características.

Algumas considerações sobre as características dos modelos empregados e que são de nosso particular interesse podem ser citadas. Elas

dizem respeito à adsorção dos pesticidas no solo, à volatilização e aos processos de transporte de soluto.

Tabela 1 – Características dos modelos

Característica	Tipo
Equação governando o fluxo de água	Tipo capacitivo ou equação de Richards
Equação governando o fluxo de soluto	Equação de dispersão/ convecção e Fluxo convectivo (Principal mecanismo)
Fluxo preferencial	Considerado em alguns modelos
Sorção	Isotermas de Freundlich ou linear para os pesticidas
Degradação	Reação de 1ª ordem
Absorção pelas plantas	Considerado em alguns modelos
Volatilização	Alguns modelos utilizam a Lei de Henry

Nos modelos empregados, ambas isotermas utilizadas nos cálculos de sorção consideram o processo como completamente reversível, ou seja, não se observa o fenômeno da histerese durante a etapa de desorção do soluto. A falha em descrever a histerese que ocorre nas isotermas de adsorção/desorção e mesmo o aumento da sorção com o tempo, fenômeno observado em alguns casos, são limitações importantes dos modelos empregados. Conforme apresentado na tabela 1, parte dos modelos utiliza a Lei de Henry na simulação do processo de volatilização. Um aspecto a ser considerado é a evaporação do soluto para o ar e um outro aspecto a ser considerado é a sua evaporação dentro do meio poroso. Por fim, nos modelos empregados o transporte do soluto se dá principalmente por movimento convectivo. Em

alguns modelos mais elaborados os fenômenos da difusão e dispersão contribuem para o transporte dos pesticidas no solo. Na verdade [1], o processo de transporte de soluto em escala de campo ainda está muito longe de ser completamente compreendido e não existe concordância quanto ao nível de detalhamento necessário para representar adequadamente o fenômeno.

Como principais conclusões do trabalho desenvolvido podem ser listadas:

- A capacidade de ajuste dos modelos;
- A capacidade limitada de extrapolação dos modelos;
- O fluxo em macroporos causa incertezas nos cálculos do fluxo ocorrendo no meio poroso (fluxo em não equilíbrio);
- Não é claro qual o principal mecanismo que age no transporte de soluto;
- Cinética de 1ª ordem para transformação não é adequada uma vez que deixa resíduos;
- Falha em descrever a histerese na adsorção/desorção e descrição do aumento da sorção com o tempo;
- Modelar absorção pelas plantas e volatilização quando necessário;
- Mesmo com o conjunto de dados experimentais, a subjetividade na estimativa dos parâmetros e dados de entrada do modelo são fundamentais.

Discussão

Tradicionalmente o fluxo de fluidos em meios porosos tem sido tratado sob o enfoque do meio poroso como um contínuo [2]. Neste aspecto, é feita uma abordagem fenomenológica do meio poroso, aplicando-se as equações de transporte a um meio poroso contínuo fictício. As equações descrevendo o transporte de calor e massa são formuladas considerando-se um volume elementar médio representativo do meio poroso em questão. As relações dos fluxos com seus gradientes são feitas através de coeficientes empíricos. Por exemplo, os coeficientes de transporte efetivos têm que ser determinados através de experimentos, uma vez que não existe um método geral para prever seus valores. Também, na abordagem do meio poroso como um contínuo, essencialmente não se levam em consideração os efeitos da sua micro-estrutura, perdendo-se com isso informação valiosa sobre aspectos quantitativos do processo.

Para a simulação de um dado fenômeno em um meio poroso é preciso primeiro definir o tipo de abordagem a ser utilizada. Sahimi [3] classifica os modelos existentes para descrever os fenômenos de transporte e fluxo em meios porosos como modelos contínuos e modelos discretos.

De nosso interesse, os modelos discretos são utilizados para a abordagem em nível microscópico, descrevendo os processos de

transporte ao nível de cada poro. Também, eles têm sido estendidos para descrever fenômenos em nível macroscópicos e mesmo megascópicos.

O principal empecilho no uso destes modelos é o grande esforço computacional necessário nos cálculos. Eles são particularmente úteis quando a interconectividade ou correlações de longo alcance são importantes no sistema [3,4].

A motivação para o uso de modelos discretos no presente trabalho pode ser encontrada na limitação que os modelos contínuos apresentam quando parâmetros topológicos e morfológicos são importantes no sistema. Nos modelos contínuos, as simulações efetuadas levam em consideração que as propriedades da rocha ao longo do reservatório não variam com o tempo e que as interações rocha-fluido são invariantes no tempo e no espaço.

Numa abordagem experimental, mas utilizando um modelo matemático tratando o meio poroso como um contínuo, os estudos efetuados por Ho e Udell [5-7] são fundamentais para a compreensão dos mecanismos envolvidos na remediação de solos contaminados. Os resultados obtidos trazem informações importantes tais como o desenvolvimento do perfil da pluma de contaminação, a evaporação durante a remediação do solo em um processo limitado pela transferência de massa e as condições que

levam à seletividade ou não em termos da volatilidade de um componente.

Definido o tipo de modelo a ser utilizado, é necessário também se definir como o meio poroso deverá ser representado. Uma representação adequada de um dado meio poroso deveria levar em conta uma descrição detalhada da sua estrutura. Esta tarefa não é fácil, sendo mesmo inviável se levarmos em consideração os recursos computacionais disponíveis atualmente. Esta limitação leva invariavelmente a simplificações que, se por um aspecto causam perda de informação sobre a morfologia do meio poroso, simplificam substancialmente o problema a ser tratado. Essas simplificações, se bem escolhidas, preservam os aspectos essenciais do meio poroso, enquanto permitem a modelagem dos fenômenos de interesse com um razoável esforço computacional.

Os modelos para representação de meios porosos devem possibilitar a avaliação adequada dos coeficientes de transporte e das propriedades morfológicas, topológicas e dinâmicas desses meios. Em adição, devem fornecer informações úteis sobre o fenômeno a ser estudado. Assim, qualquer modelo proposto deve ter como premissa inicial a avaliação correta das propriedades do meio poroso tais como

porosidade, tortuosidade, permeabilidade e condutividade elétrica.

Uma boa descrição dos modelos utilizados na literatura para representar meios porosos pode ser encontrada em Sahimi [8]. De nosso interesse, os modelos de rede são apresentados como tendo um forte apelo intuitivo, uma vez que os caminhos percorridos pelo fluido dentro do meio poroso podem se ramificar em um dado momento ou convergir para um mesmo ponto em outro. De imediato, pode-se pensar nas ligações apresentadas nos modelos de redes como sendo as gargantas dos poros e os sítios como sendo os próprios poros do meio poroso.

Dentre os modelos de redes estruturadas apresentados na literatura, o modelo de rede cúbica simples será utilizado na modelagem. Neste modelo cada sítio ou poro está localizado no centro de cada cubo elementar que compõe a rede. Cada poro individualmente possui um volume associado, e para cada um deles poderão estar ligadas no máximo até seis ligações ou gargantas que se conectarão a outros sítios ou poros vizinhos. A figura 1 apresenta o modelo de rede utilizado, onde cada cubo representa um poro específico e de cada poro saem gargantas que estão representadas por cilindros. O número de gargantas que sai de cada poro está relacionado com a conectividade do meio poroso, podendo ser determinada experimentalmente.

Figura 1 – Modelo de rede utilizado



Os resultados preliminares obtidos mostram que as suposições utilizadas na construção do meio poroso levam a resultados satisfatórios.

Foi implementado um algoritmo de construção de redes de percolação correlacionadas em 3-D, com diferentes comprimentos L , representando um meio poroso, utilizando uma distribuição pré-definida para tamanhos de poros e gargantas. Dentre as distribuições disponíveis no programa estão a distribuição uniforme, distribuição linear crescente, distribuição exponencial crescente e decrescente. Convém observar que, a princípio, qualquer distribuição pode ser implementada.

As figuras 2 e 3 apresentam um resultado de uma simulação para construção de uma rede $10 \times 10 \times 10$, com uma superposição de tamanhos de 20%, tendo uma porosidade de 25%, uma conectividade média de 3,0 e um espaçamento de $225,5 \mu\text{m}$.

Figura 2 – Número de gargantas e poros em função da distribuição do diâmetro

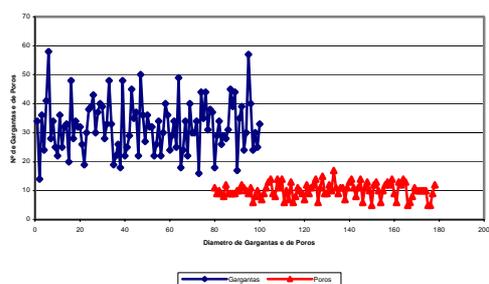
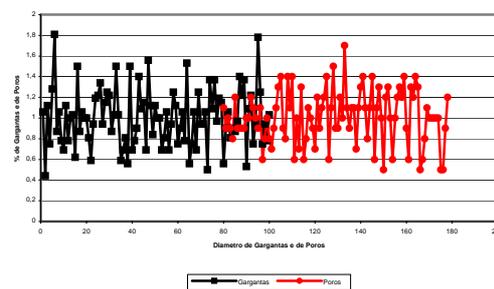
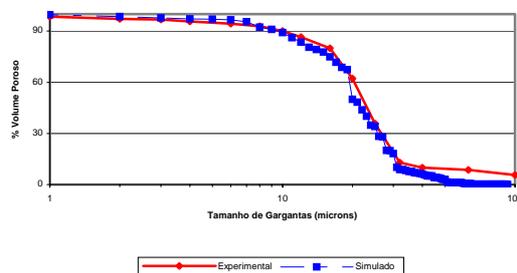


Figura 3 – % de gargantas e poros em função do diâmetro



A figura 4 apresenta um resultado de simulação da porosimetria de mercúrio feita para o arenito de Clashac [9]. O resultado mostra uma boa concordância entre o resultado experimental e o simulado, evidenciado as potencialidades do modelo.

Figura 4 – Simulação da curva porosimétrica para o arenito de Clashac [9]



Em adição, o modelo calcula a porosidade do meio e ajusta o espaçamento das camadas da rede em função da porosidade experimental. Permite ainda a determinação da conectividade da rede e tortuosidade da rede utilizando a simulação de Monte Carlo.

Acreditamos que uma correta interpretação dos mecanismos envolvidos nas diferentes etapas dos modelos passa pela análise detalhada de cada um dos diferentes aspectos envolvidos na modelagem. Sob este aspecto, pode-se utilizar o

conceito de redes de percolação para representar o fenômeno de interesse, neste caso o comportamento dos pesticidas no solo, permitindo uma avaliação precisa dos coeficientes de transporte do processo estudado e determinação adequada das propriedades morfológicas, topológicas e dinâmicas do meio poroso considerado.

A teoria da percolação possibilita o estudo da interconectividade de várias regiões de um sistema ou meio poroso. A percolação nos diz como a interconectividade de várias regiões de um sistema afeta suas propriedades globais. Nos diz também que se a fração volumétrica de regiões permeáveis de um sistema está abaixo de um certo valor crítico, chamado de limiar de percolação, o espaço poroso não é permeável e a permeabilidade global do sistema é zero.

Cada sítio no sistema é ocupado randomicamente com uma probabilidade de ocupação (p), independente da ocupação dos sítios vizinhos. A teoria da percolação trata dos grupos de sítios vizinhos que estão ocupados.

De maneira ampla, a teoria da percolação está relacionada com a probabilidade de determinado evento ocorrer em um sistema e das propriedades obtidas do sistema a partir deste estudo. Para maiores informações sobre a teoria da percolação o leitor pode se reportar a livros que tratam do assunto [10,11].

O entendimento de um dado fenômeno em um meio poroso depende das diversas escalas de comprimento nas quais o sistema pode ser ou não homogêneo. Por homogêneo entende-se um sistema cujas propriedades são independentes do seu comprimento linear. Quando ocorrem heterogeneidades que persistem em diferentes escalas de comprimento, o comportamento global do sistema é dependente das propriedades de transporte, tais como difusão, convecção e condução, a forma como os fluidos se distribuem no meio poroso e a morfologia do sistema.

A teoria da percolação é uma importante ferramenta na caracterização do fluxo e do transporte em sistemas porosos. Dependendo do estado de percolação do sistema e de quão longe ele está do seu ponto crítico, um processo de percolação pode levar a objetos fractais.

Os conceitos de fractais têm uma importância fundamental na caracterização da morfologia de meios porosos bem como fluxo e transporte dentro deles.

Muitos objetos que possuem uma estrutura desordenada possuem uma simetria de escala, de tal forma que eles parecem similares em diferentes escalas de comprimento. Tais objetos são estudados sob a ótica dos fractais [12,13] e são conhecidos como auto-similares ou fractais geométricos. Em fractais geométricos uma parte do sistema é remanescente do todo. Um outro

tipo de fractal geométrico é conhecido como auto-similar estatisticamente. Esses sistemas são auto-similares e fractais apenas em um senso de média. Sistemas auto-similares estatisticamente significam que uma fotografia tirada do sistema não mostra auto-similaridade em várias escalas de comprimento. Todavia, levando em consideração muitas realizações e através da superposição, através da média das realizações, o sistema então parecerá auto-similar. Também, muitas propriedades dinâmicas de sistemas desordenados e a suas médias são relacionadas aos processos por leis de potência com expoentes fracionários. Tais sistemas são conhecidos como fractais dinâmicos.

Uma vez estabelecido que um sistema é fractal, muito das leis da física clássica tem que ser modificado para representar corretamente o sistema. Por exemplo, a lei de Fick da difusão, com uma difusividade constante, não descreve apropriadamente os processos de difusão em sistemas fractais. O coeficiente de difusão é chamado de anômalo ou fractal uma vez que é dependente do tempo e do comprimento do sistema.

Conclusões

Utilizando os conceitos anteriormente descritos está sendo feita a simulação da percolação de pesticidas no solo, empregando métodos microscópicos para representar meios porosos

visando melhorar o projeto, operação e controle dos processos industriais onde ocorre a contaminação de solos e objetiva-se sua remediação. Para isto, são utilizados os conceitos de modelos de redes para uma representação idealizada do meio poroso, bem como os conceitos advindos da teoria da percolação possibilitando assim avaliar de forma adequada os coeficientes de transporte e as propriedades morfológicas, topológicas e dinâmicas desses meios. Dados experimentais reportados na literatura sobre a contaminação de solos por pesticidas serão utilizados no presente estudo para verificação do modelo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro dado pelo CNPq ao Krishnaswamy Rajagopal (Bolsa de Produtividade), pelo convenio CNPq/CTPETRO "Caracterização Físico – Química de Frações Pesadas de Petróleo e Óleos Pesados", Processo 502156/2003-1.

Bibliografia

- 1- VANCLOOSTER M.; BOESTEN, J.J.T.I.; TREVISAN, M. et al **A European test of pesticide-leaching models: methodology and major recommendations**, Agricultural Water Management, 44 (2000), 1-19.
- 2- WHITAKER, S. **Simultaneous Heat, Mass, and Momentum Transfer in Porous Media: A Theory**

- of Drying**, Advances in Heat Transfer, v. 13, p. 119-203, 1977.
- 3- SAHIMI, M. **Long-Range Correlated Percolation and Flow and Transport in Heterogeneous Porous Media**, Journal de Physique I, France, v. 4, p. 1263-1268, 1994.
- 4- SAHIMI, M. **Effect of Long-Range Correlations on Transport Phenomena in Disordered Media**, AIChE Journal, v. 41, n. 2, p. 229-240, 1995.
- 5- HO, C.K.; LIU, S-W.; UDELL, K.S. **Propagation of Evaporation and Condensation Fronts During Multicomponent Soil Vapor Extraction**, Journal of Contaminant Hydrology, v. 16, p. 381-401, 1994.
- 6- HO, C.K.; UDELL, K.S. **An Experimental Investigation of Air Venting of Volatile Liquid Hydrocarbon Mixtures from Homogeneous and Heterogeneous Porous Media**, Journal of Contaminant Hydrology, v. 11, p. 291-316, 1992.
- 7- HO, C.K.; UDELL, K.S. **Mass Transfer Limited Drying of Porous Media Containing an Immobile Binary Liquid Mixture**, International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 38, n. 2, p. 339-350, 1995.
- 8- SAHIMI, M. **Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock, From Classical Methods to Modern Approaches**, Weinheim; New York; Basel; Tokyo: VCH, 1995.
- 9- MATTHEWS, G.P.; MOSS, A.K.; SPEARING, M.C. et al **Network Calculation of Mercury Intrusion and Absolute Permeability in Sandstone and Other Porous Media**, Powder Technology, 76 (1993), 95-107.
- 10- STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to Percolation Theory**, London, Washington, DC: Taylor & Francis, 2^a ed., 1992.
- 11- MANDELBROT, B.B. **The Fractal Geometry of Nature**, W.H. Freeman and Company, New York, 1977.
- 12- BARNSLEY, M.F. **Fractals Everywhere**, Academic Press Professional, Boston, USA, 2nd ed.