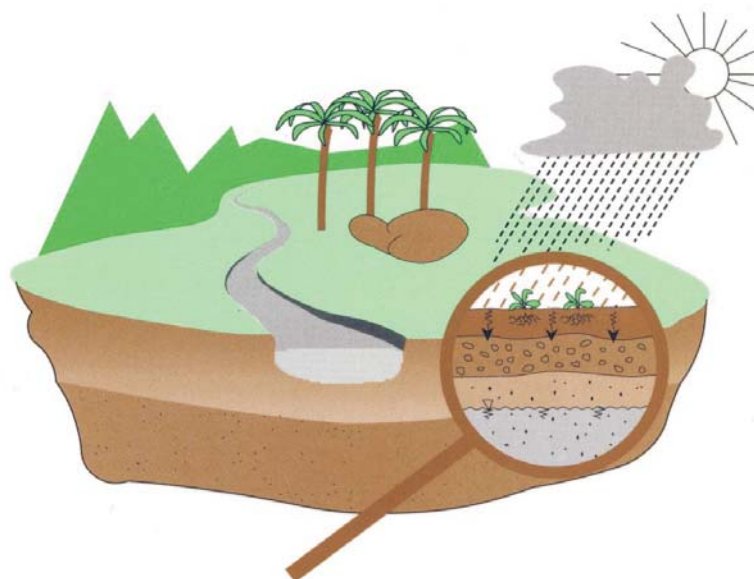


## Documentos

ISSN 1516-4691  
Novembro, 2003

35

Simulação Numérica da Dispersão  
Advecção de Pesticidas Sob o  
Efeito da Temperatura



**Embrapa**

**República Federativa do Brasil**

*Luis Inácio Lula da Silva*

Presidente

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

*Roberto Rodrigues*

Ministro

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa**

**Conselho de Administração**

*José Amauri Dimázio*

Presidente

*Clayton Campanhola*

Vice-Presidente

*Alexandre Kalil Pires*

*Dietrich Gerhard Quast*

*Sérgio Fausto*

*Urbano Campos Ribeiral*

Membros

**Diretoria Executiva da Embrapa**

*Clayton Campanhola*

Diretor-Presidente

*Gustavo Kauark Chianca*

*Herbert Cavalcante de Lima*

*Mariza Marilena T. Luiz Barbosa*

Diretores-Executivos

**Embrapa Meio Ambiente**

*Paulo Choji Kitamura*

Chefe Geral

*Geraldo Stachetti Rodrigues*

Chefe-Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento

*Maria Cristina Martins Cruz*

Chefe-Adjunto de Administração

*Ariovaldo Luchiari Junior*

Chefe-Adjunto de Comunicação e Negócios



ISSN 1516-4691

Novembro, 2003

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Centro Nacional de Pesquisa de Monitoramento e Avaliação de Impacto Ambiental  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

## **Documentos 35**

### **Simulação Numérica da Dispersão Advecção de Pesticidas no Solo sob Efeito da Temperatura**

Lourival Costa Parafba  
Petrônio Pulino

Jaguariúna, SP  
2003

Exemplares dessa publicação podem ser solicitados à:

Embrapa Meio Ambiente  
Rodovia SP 340 - km 127,5 - Tanquinho Velho  
Caixa Postal 69 13820-000, Jaguariúna, SP  
Fone: (19) 3867-8750 Fax: (19) 3867-8740  
[sac@cnpma.embrapa.br](mailto:sac@cnpma.embrapa.br)  
[www.cnpma.embrapa.br](http://www.cnpma.embrapa.br)

#### Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Geraldo Stachetti Rodrigues  
Secretária-Executiva: Maria Amélia de Toledo Leme  
Secretário: Sandro Freitas Nunes  
Membros: Marcelo A. Boechat Morandi, Maria Lúcia Saito, José Maria Guzman  
Ferraz, Manoel Dornelas de Souza, Heloisa Ferreira Filizola,  
Cláudio Cesar de A. Buschinelli  
Normalização Bibliográfica: Maria Amélia de Toledo Leme ~  
Foto(s) da capa: Lourival Costa Paraíba  
Edição eletrônica: Alexandre Rita da Conceição

#### 1º edição

1º impressão: 2003, tiragem: exemplares

#### Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

---

PARAÍBA, Lourival Costa

**Simulação numérica da dispersão-advecção de pesticidas no solo sob efeito da temperatura / Lourival Costa Paraíba, Petrônio Pulino.--**

Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2003.

45p.-- (Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 35).

ISSN 1516-4691

1. Agrotóxicos. 2. Modelagem matemática. I. Pulino, Petrônio.  
II. Título. III. Série.

CDD 632.9504

---

© Embrapa 2003

## **Autores**

### **Lourival Costa Paraíba**

Bacharel em Matemática, Mestre em Matemática Aplicada, Doutor em Matemática Aplicada  
Embrapa Meio Ambiente  
Rodovia SP 340 - Km 127,5  
Cep 13820-000, Jaguariúna, SP.  
E-mail: [lourival@cnpma.embrapa.br](mailto:lourival@cnpma.embrapa.br)

### **Petrônio Pulino**

Bacharel em Matemática, Mestre em Matemática Aplicada, Doutor em Engenharia Elétrica  
IMECC / UNICAMP  
Departamento de Matemática Aplicada  
Caixa Postal 6065 - Cep 13083-859, Campinas, SP.  
E-mail: [pulino@ime.unicamp.br](mailto:pulino@ime.unicamp.br)

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Equação Clássica da Dispersão–Advecção</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Modelo Matemático DAPESTE</b>	<b>6</b>
3.1	Condições Iniciais . . . . .	12
3.2	Condições de Contorno . . . . .	12
3.3	Cálculo da Meia Vida no Modelo DAPESTE . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Método dos Elementos Finitos</b>	<b>14</b>
4.1	Semi–discretização no Tempo . . . . .	14
4.2	Formulação Variacional . . . . .	15
4.3	Discretização da Formulação Variacional . . . . .	16
4.3.1	Método de Galerkin . . . . .	16
4.3.2	Método de Galerkin com Funções Bolha . . . . .	17
<b>5</b>	<b>Simulações Numéricas e Resultados</b>	<b>18</b>
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>29</b>
<b>7</b>	<b>Referências</b>	<b>30</b>

## Lista de Figuras

1	Curvas de concentrações do herbicida atrazina em 1.0m de profundidade com temperaturas da superfície do solo constante em 293K, variando entre 278 e 298K e variando entre 288 e 308K. . . . .	22
2	Curvas de concentrações relativas do herbicida atrazina com temperaturas da superfície do solo constante em 293K, variando entre 278 e 298K e variando entre 288 e 308K. . . . .	23
3	Curvas de concentrações do herbicida atrazina no perfil do solo com a temperatura da superfície constante em 293K. . . . .	24
4	Curvas de concentrações do herbicida atrazina no perfil do solo com temperaturas da superfície variando entre 278 e 298K. . . . .	25
5	Curvas de concentrações do herbicida atrazina no perfil do solo com temperaturas da superfície variando entre 288 e 308K. . . . .	26
6	Curvas da temperatura do solo $T = T(x, t)$ , da taxa de degradação $K = K(T)$ , do coeficiente de sorção $K_D = K_D(T)$ e do fator de retardo $R_f = R_f(T)$ em 0.0m e 2.0m de profundidade com as temperaturas da superfície variando entre 278 e 298K. . . . .	27
7	Curvas da dispersão efetiva $D_E = D_E(T)$ , da constante de Henry $H = H(T)$ , da difusividade gasosa $D_G = D_G(T)$ , da difusividade aquosa $D_L = D_L(T)$ em 0.0m e 2.0m de profundidade com as temperaturas da superfície variando entre 278 e 298K. . . . .	28

## Lista de Tabelas

1	Características físico-químicas médias do Neossolo quartzarênico usada na simulação da lixiviação do herbicida atrazina pelo modelo DAPESTE. . . . .	20
2	Características físico-químicas do herbicida atrazina necessárias para a simulação da lixiviação pelo modelo DAPESTE. . . . .	20

## Resumo

É apresentado um modelo de dispersão–advecção de evolução unidimensional que simula a lixiviação de pesticidas em lisímetros ou colunas de solo sob efeito da temperatura média diária do perfil do solo. O modelo matemático e todo o seu conjunto de hipóteses será denominado DAPESTE. Nas simulações numéricas do modelo DAPESTE serão utilizados o método dos elementos finitos para a semi–discretização da variável espacial e o método de Eüler regressivo para a discretização da variável temporal. Serão utilizados métodos de elementos finitos apropriados para problemas de dispersão–advecção nos quais o transporte advectivo predomina sobre o transporte dispersivo. O modelo DAPESTE supõe que as difusividades do pesticida nas fases gasosa e aquosa do solo dependem da temperatura média diária do solo a qual varia periodicamente com a profundidade e com o tempo. O coeficiente de dispersão hidrodinâmico do modelo DAPESTE dependerá da temperatura do solo. O coeficiente de partição água–ar, variando com a temperatura, será determinado pela equação de Clausius–Clapeyron. A equação de van't Hoff será usada para determinar o coeficiente de sorção do pesticida no solo como função da temperatura. Com a equação de Arrhenius será estimado o efeito da temperatura na taxa de degradação do pesticida. Estas relações de dependência entre os parâmetros do modelo e a temperatura do solo auxiliam sobremaneira na compreensão do destino de pesticidas no solo sob diferentes cenários de temperaturas médias diárias, especialmente a meia vida do pesticida e a concentração lixiviada no perfil do solo.

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



## Abstract

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

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

# 1 Introdução

O impacto de pesticidas ou de compostos orgânicos contaminantes na qualidade da água subterrânea tem sido objeto de pesquisa e de saúde pública, especialmente em regiões onde a água subterrânea é a principal fonte de água potável. Devido a complexidade do processo físico, químico e biológico envolvido no destino e transporte de pesticidas para a água subterrânea, os modelos matemáticos são empregados por órgãos governamentais e por empresas públicas ou privadas na análise de risco do destino ambiental destes compostos (Wagenet & Rao, 1990; Boesten, 2000). O transporte, o destino e a persistência de pesticidas no solo são controlados pela advecção da água que percola em direção a água superficial ou subterrânea, pela afinidade relativa de tais compostos aos constituintes orgânicos e inorgânicos do solo e pela meia vida do pesticida no solo. A dispersão hidrodinâmica da solução do solo e a difusão gasosa e aquosa do pesticida no solo determinam a componente dispersiva do transporte da solução do solo. A natureza da sorção de um determinado pesticida no solo e a meia vida do pesticida no solo indicam, respectivamente, o potencial de lixiviação e a persistência do pesticida. Os resultados da simulação desses processos podem diferir segundo se considera ou não o efeito da temperatura do solo sobre a degradação e a sorção do pesticida nos constituintes minerais e orgânicos do solo. Portanto, apresentaremos um modelo matemático, do tipo dispersão–advecção de evolução unidimensional, que simula a lixiviação de um pesticida em lisímetros ou colunas de solo e que considera o efeito da variação periódica da temperatura média diária do perfil do solo nas difusividades gasosa e aquosa, na taxa de degradação, no coeficiente de sorção e no coeficiente de partição água–ar da lei de Henry de um pesticida no solo.

Um pesticida no solo pode ser encontrado como vapor diluído na fase gasosa do solo, como soluto diluído na solução aquosa do solo ou sorvido na matéria orgânica ou mineral da matriz do solo. Está demonstrado que o grau dessa partição depende da constituição física e química do solo, da temperatura do solo ao longo do perfil e das características físicas e químicas do pesticida (Wagenet & Rao, 1990; Jury et al., 1991). Assim, para que possamos, por modelos matemáticos, estimar a mobilidade e a persistência potencial de pesticidas no solo, bem como o risco de contaminação do solo, de águas subsuperficiais e de águas subterrâneas por pesticidas, é essencial que conheçamos como uma dada quantidade destes compostos particiona entre as três fases do solo sob o efeito da temperatura média diária do perfil do

solo.

Um pesticida, ademais de particionar entre as fases do solo, pode ser degradado como fonte de energia para microorganismos ou ser transformado no solo por reações de hidrólise, fotólise ou oxidação. O efeito da temperatura do solo sob a degradação, sorção ou volatilização de pesticidas foi modelado e observado experimentalmente por Padilla et al. (1988), Reichman et al. (2000) e Reichman et al. (2000). Padilla et al. (1988) propuseram um modelo do tipo dispersão–advecção para o transporte de pesticidas em zonas não saturadas do solo o qual considera o efeito da temperatura sobre a degradação e sobre a sorção do pesticida no solo. O modelo proposto por Padilla et al. (1988) é constituído por um sistema de três equações diferenciais parciais onde cada uma das equações correspondem, respectivamente, a dispersão e a advecção de calor no solo, ao fluxo não saturado de água no solo e a dispersão e a advecção do soluto em um solo não saturado. O modelo de Padilla et al. (1988) foi resolvido numericamente por um método apropriado de elementos finitos para problemas nos quais o transporte advectivo predomina sobre o transporte dispersivo. O modelo DAPESTE considera uma expressão periódica que descreve a temperatura média diária do perfil do solo em um perfil isotrópico de solo não saturado com conteúdo volumétrico de água constante e apresenta uma solução numérica por elementos finitos programada em FORTRAN 90.

## 2 Equação Clássica da Dispersão–Advecção

De acordo com Jury et al. (1983), a equação de continuidade que descreve a conservação de massa de um pesticida, submetido a degradação em um cinética de primeira ordem em um perfil isotrópico de solo, é dada por

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

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

Como um pesticida no solo está particionado entre as fases gasosa e aquosa ou sorvido na superfície da matéria orgânica ou mineral do solo, a

concentração total pode ser descrita, em função das concentrações particionadas, pela relação dada por

$$C_T = \rho C_A + \theta C_L + \delta C_G \quad (2)$$

onde  $C_A$  ( $g m^{-3}$ ) é a concentração sorvida na matéria sólida do solo,  $C_L$  ( $g m^{-3}$ ) é a concentração dissolvida na solução aquosa do solo e  $C_G$  ( $g m^{-3}$ ) é a concentração na fração gasosa do solo. Os coeficientes  $\rho$  ( $kg m^{-3}$ ),  $\theta$  e  $\delta$  na expressão (2) são a densidade total, os conteúdos volumétricos de água e ar do solo, respectivamente. Assim, segundo Jury et al. (1983), o fluxo total de massa do pesticida pode ser escrito como

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

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

Anderson (1979), Bear (1972) e Bigger & Nielsen (1976) observaram que o coeficiente de dispersão hidrodinâmica depende da distância percorrida pela solução do solo e da velocidade do fluxo de água nos poros do solo. Klotz et al. (1980) a partir de experimentos de campo e de laboratório, utilizando solos de diferentes estruturas físicas, propuseram que a relação empírica dada por

$$D_{LH} = \lambda V^x \quad (4)$$

fosse usada para estimar o coeficiente de dispersão hidrodinâmica em função de  $V$  ( $m^3 d^{-1}$ ), a velocidade média de água nos poros do solo. Nesta relação  $x$  é um parâmetro de correção tal que  $1.0 \leq x \leq 1.2$  e  $\lambda$  ( $m$ ) é a dispersividade longitudinal. Jury et al. (1991) propuseram que a relação entre a velocidade média de água nos poros e o coeficiente de dispersão hidrodinâmica fosse expressa por  $D_{LH} = \lambda V$ , onde a velocidade é determinada pela relação  $V = \frac{J_W}{\theta}$ . O modelo DAPESTE adota a relação  $D_{LH} = \lambda V$ , sugerida por Jury et al. (1991).

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

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

onde  $\xi_g(\delta) = \delta^{10/3}/\phi^2$  é um coeficiente empírico que descreve o efeito da tortuosidade do solo sob a difusividade gasosa do pesticida no solo e  $\phi$  representa a porosidade do solo (Currie, 1965; Millington, 1959; Millington & Quirk, 1961). O coeficiente  $D_{cg}$  é denominado de difusividade do composto no ar livre.

Existem várias expressões possíveis para estimar o valor de  $D_{cg}$ . Uma expressão usada frequentemente em problemas ambientais é dada pela expressão empírica (Lyman et al., 1982)

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

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

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

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

onde  $\xi_l = \theta^{10/3}/\phi^2$  é um coeficiente empírico para corrigir o efeito da tortuosidade do solo na difusão na fase aquosa. O coeficiente  $D_{cl}$  ( $cm^2 s^{-1}$ ) é denominado de difusividade do pesticida na água. Da mesma forma que para o cálculo da difusividade do pesticida na fase gasosa, existem várias expressões empíricas para se estimar o valor da difusividade do pesticida na fase líquida do solo  $D_{cl}$ . Em problemas ambientais a equação de Wilke–Chang (Weber & DiGiano, 1995; Bird et al., 1960) é a expressão mais usada para se estimar a difusividade de um pesticida na água. Esta expressão empírica

é dada por

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

onde  $T$  ( $K$ ) é a temperatura absoluta,  $\varphi_v^\circ$  é um termo de associação para o solvente (2.6 para a água),  $m_W = 18g\ mol^{-1}$  é o peso molecular da água,  $\mu_v = 8.9 \times 10^{-1}cp$  é a viscosidade da água e  $V_c$  ( $cm^3\ mol^{-1}$ ) é o volume molar do pesticida. A expressão (8) está em  $cm^2\ s^{-1}$ , então foi multiplicada por 8.64 para ser transformada em  $m^2\ d^{-1}$ .

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

$$\frac{\partial C_G}{\partial t} = H \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad (9)$$

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

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = K_D \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad (10)$$

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

$$K_D = f_{oc} K_{oc} \quad (11)$$

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

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

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

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

$$D_E \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - J_W \frac{\partial C_L}{\partial z} - R_f \frac{\partial C_L}{\partial t} - \mu R_f C_L = 0 \quad (13)$$

onde  $C_L = C_L(z, t)$ ,  $D_E = D_{LH} + HD_G + D_L$ ,  $J_W = V\theta$  ( $m d^{-1}$ ) é o fluxo de água por advecção,  $R_f = \rho K_D + \theta + \delta H$  é o coeficiente de partição da fase líquida (Jury et al., 1991). Quando a equação (13) é reescrita de tal forma que  $R_f$  venha dado por

$$R_f = 1 + \frac{\rho K_D}{\theta} + \frac{\delta H}{\theta} \quad (14)$$

este termo é denominado de fator de retardo. O vocábulo retardo faz referência ao atraso na lixiviação do pesticida quando comparado com a percolação da água livre ou com a lixiviação de um composto não reativo, ou seja, com um composto que tenha valores de  $K_D$ ,  $H$  e  $\mu$  identicamente nulos. Desta forma, o fator de retardo, um número real, positivo e adimensional é um índice indicador do potencial de lixiviação de um pesticida. Para maiores detalhes sobre o uso e a determinação experimental do fator de retardo consultar van Genuchten & Wierenga (1986). Estudos demonstrando a importância da incorporação da temperatura do solo no cálculo do fator de retardo e na estimativa do potencial lixiviante de pesticidas são apresentados por Paraíba & Spadotto (2002) e Paraíba et al. (2003), respectivamente.

### 3 Modelo Matemático DAPESTE

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

para estimar esta temperatura é dada por

$$T(z, t) = T_a + (A_0 e^{-z/d}) \text{sen}(\varpi t - z/d - \varphi_0) \quad (15)$$

onde  $T = T(z, t)$  é a temperatura absoluta média diária do solo no tempo  $t$  e na profundidade  $z$ ,  $T_a = (T_{\max} + T_{\min})/2$  é a temperatura anual média da superfície do solo em  $K$ , com  $T_{\max}$  e  $T_{\min}$  sendo, respectivamente, as temperaturas máxima e mínima da superfície do solo e  $A_0 = (T_{\max} - T_{\min})$  é a amplitude anual da temperatura na superfície do solo. O parâmetro  $d$  na equação (15) caracteriza a atenuação da temperatura com a profundidade do solo. Este valor pode ser calculado pela fórmula  $d = \sqrt{2\kappa/C_h\varpi}$ , onde  $\kappa$  ( $kJ K^{-1} m^{-1} d^{-1}$ ) é a condutividade térmica do solo,  $C_h$  ( $kJ m^{-3} K^{-1}$ ) é a capacidade volumétrica de calor do solo (Hillel, 1982 e Marshall & Holmes, 1988),  $\varpi = 2\pi/365$  é a frequência radial,  $\varphi_0 = \pi/2 + \varpi t_0$  é a constante de fase e  $t_0$  é o número dia que representa o retardo a partir do qual ocorreu a temperatura mínima anual (Campbell, 1985; Jury et al., 1991; Wu & Nofzinger, 1999).

As contribuições da matéria orgânica e da fração volumétrica de ar na capacidade de calor específica de um solo podem ser negligenciadas quando a composição do solo é dominada pela fração mineral. Assim, a capacidade de calor específica pode ser calculada aproximadamente por (Hillel, 1982)

$$C_h = 2000(1 - \phi) + 42000\theta \quad (16)$$

onde  $\phi$  é a porosidade e  $\theta$  é o conteúdo volumétrico de água do solo. A condutividade térmica de um solo não saturado pode ser calculada por (Farouki, 1986)

$$\kappa = \frac{F_s(1 - \phi)\kappa_s + F_a(\phi - \theta)\kappa_a + \theta\kappa_w}{F_s(1 - \phi) + F_a(\phi - \theta) + \theta} \quad (17)$$

onde  $\kappa_s$ ,  $\kappa_w$  e  $\kappa_a$  são a condutividade térmica dos sólidos, da água e do ar do solo, respectivamente.  $F_s$  e  $F_a$  são fatores representando o quociente entre o gradiente médio de temperatura nas partículas sólidas e no ar do solo e o gradiente de temperatura na água do solo, são dados respectivamente por

$$F_s = \frac{1}{3} \left[ \frac{2}{1 + 0.125(\kappa_s/\kappa_w - 1)} + \frac{1}{1 + 0.75(\kappa_s/\kappa_w - 1)} \right] \quad (18)$$

$$F_a = \frac{1}{3} \left[ \frac{2}{1 + g_a(\kappa_a/\kappa_w - 1)} + \frac{1}{1 + (1 - 2g_a)(\kappa_a/\kappa_w - 1)} \right] \quad (19)$$



com

$$g_a = 0.333 - 0.298 \left( 1 - \frac{\theta}{\phi} \right) \quad (20)$$

A condutividade térmica da matéria sólida do solo pode ser estimada do conteúdo volumétrico de argila do solo pela equação dada por (Gemant, 1950)

$$\kappa_s = 504.58 - 2.85f_{cl} \quad (21)$$

onde  $\kappa_s$  ( $kJ m^{-1} d^{-1} K^{-1}$ ) é a condutividade térmica dos sólidos do solo e  $f_{cl}$  é o conteúdo volumétrico de argila do solo. Os valores 2.25 e  $51.41kJm^{-1}d^{-1}K^{-1}$  podem ser usados para estimar as condutividades térmicas do ar ( $\kappa_a$ ) e da água ( $\kappa_w$ ) do solo, respectivamente (van Wijk, 1963).

A função senoidal descrita pela equação (15) é obtida resolvendo-se a equação em derivadas parciais dada por (Hillel, 1982)

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = D_h \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2} \quad (22)$$

com as condições iniciais e de contornos dadas respectivamente por

$$T(z, 0) = T_a + (A_0 e^{-z/d}) \text{sen}(-z/d - \varphi_0) \quad z \geq 0$$

$$T(0, t) = T_a + A_0 \text{sen}(\varpi t - \varphi_0) \quad t \geq 0$$

$$T(+\infty, t) = T_a \quad t \geq 0$$

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

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

aparente do pesticida no solo, em uma temperatura de referência e uma cinética de degradação de primeira ordem, pela relação dada por

$$\mu_r = \frac{\text{Ln}(2.0)}{t_{1/2}^r} \quad (23)$$

Portanto, a dependência entre a taxa de degradação aparente de um pesticida com a temperatura do perfil do solo ao longo do tempo, em uma isoterma  $T_c = T(z, t)$ , pode ser descrita pela equação de Arrhenius dada por (Schwarzenbach et al., 1993)

$$\mu(T_c) = \mu_r \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_c - T_r}{T_r T_c} \right) \right] \quad (24)$$

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

Baseado em princípios termodinâmicos fundamentais, a equação de Clausius–Clapeyron (Staudinger & Roberts, 1996; Sagebiel et al., 1992; Bamford et al., 1999 e Mackay et al., 1986) pode ser usada para determinar a dependência entre a constante de equilíbrio adimensional da lei de Henry e a temperatura do solo. Esta equação, quando integrada entre as temperaturas  $T_c$  e  $T_r$ , produzem a relação dada por

$$H(T_c) = H_r \exp \left[ \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{T_c - T_r}{T_c T_r} \right) \right] \quad (25)$$

onde  $\Delta H_v$  ( $\text{kJ mol K}^{-1}$ ) é a entalpia de volatilização do composto. O valor da constante adimensional da lei de Henry em uma temperatura de referência  $H_r$  na equação (25) pode ser estimado pela fórmula

$$H_r = \frac{P_v P_w}{S R T_r} \quad (26)$$

onde  $P_v$ ,  $P_w$  e  $S$ , são a pressão de vapor ( $\text{Pa}$ ), o peso molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ ) e a solubilidade aquosa ( $\text{g m}^{-3}$ ) do pesticida, respectivamente. Assim, usando-se a equação (25) podemos determinar a constante de equilíbrio da lei de Henry para qualquer isoterma  $T_c = T(z, t)$ . Sendo  $H_r$  uma constante de equilíbrio é esperado que esta constante tenha uma significativa dependência da temperatura do perfil do solo (temperaturas variando entre 268 a 310K).

Kavanaugh & Trussel (1980), afirmam que a constante de Henry cresce por um fator de 1.6 para cada aumento de  $10K$  na temperatura ambiental média. No caso de hidrocarbonetos voláteis, quando se produz uma subida de  $10K$ , a constante de Henry aumenta aproximadamente o triplo.

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

$$K_D(T_c) = K_D^r \exp \left[ \frac{\Delta H_a}{R} \left( \frac{T_r - T_c}{T_c T_r} \right) \right] \quad (27)$$

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

O efeito da temperatura sobre a sorção depende da transferência de energia durante o processo de sorção. Para um grande número de pesticidas e compostos orgânicos uma relação inversa de dependência entre o coeficiente de sorção e a temperatura tem sido observada (Chiou et al., 1979; Chiou, 1989; Szecsody & Bales, 1991). Porém, para alguns compostos orgânicos, como foi observado experimentalmente por He et al. (1995) para o coeficiente que descreve a sorção do fluoranthene a matéria sólida do solo, aumenta quando aumenta a temperatura do solo. O equilíbrio na sorção pode ser afetado de duas formas diferentes, dependendo do sinal de  $\Delta H_a$ . Para uma reação exotérmica de sorção ( $\Delta H_a < 0$ ) a constante de equilíbrio  $K_D$  decresce com o crescimento da temperatura. Reciprocamente, para uma reação endotérmica de sorção ( $\Delta H_a > 0$ ) o coeficiente de equilíbrio de sorção  $K_D$  cresce com o aumento da temperatura.

O uso da equação de van't Hoff para prever o efeito da temperatura na sorção de um pesticida no solo somente é aplicada para processos de sorção em equilíbrio instantâneo e linear. Desta forma, assumindo-se estas condições, esta equação pode ser aplicada para determinar valores de  $K_D$  em diferentes temperaturas do solo para estimar a concentração do pesticida no solo como função da temperatura média diária do solo por uma equação de dispersão e de advecção com parâmetros dependentes da temperatura. Contudo, a variabilidade dos valores de  $\Delta H_a$ , os quais são consequência das condições particulares de cada sistema de sorção, tal como a composição mineral e orgânica do solo, pode determinar incertezas significativas nos resultados de previsões dos valores de  $K_D$  (Padilla et al., 1988).

Nem sempre para um determinado pesticida os valores de  $\Delta H_v$  e  $\Delta H_a$  estão disponíveis na literatura ou são determinados por experimentos. Assim, Mackay et al. (1986) aplicaram um fator de  $0.084 kJ mol^{-1} K^{-1}$  a regra de Trouton (1884) para estimar o valor de  $\Delta H_v$  a partir do ponto de ebulição de um composto orgânico (Bacci, 1994). Esta regra é dada por  $\Delta H_v = 0.084bp$ , onde  $bp$  é a temperatura absoluta do ponto normal de ebulição do composto. Para estimar os valores de  $\Delta H_v$  e  $\Delta H_a$  Goss & Schwarzenbach (1999), a partir de valores conhecidos de  $\Delta H_v$  e  $\Delta H_a$  de quase duas centenas de compostos orgânicos, propuseram as seguintes relações empíricas dadas por

$$\Delta H_v = -3.82Ln(P_v^{293}) + 70.0 \quad (28)$$

$$\Delta H_a = -4.17Ln\left(\frac{K_D}{1.0 \times 10^3 SSA}\right) - 88.1 \quad (29)$$

onde  $P_v^{293}$  (Pa) é a pressão de vapor na temperatura de referência de  $293K$ ,  $K_D$  ( $kg m^{-3}$ ) é a constante de sorção na mesma temperatura de referência e  $SSA$  em  $m^2 g^{-1}$  é a área superficial específica do solo. A área superficial específica do solo pode ser estimada usando a relação proposta por Pionke & De Angelis (1972) dada por

$$SSA = 100.0 (100.0 f_{oc} + 2.0 f_{cl} + 0.4 f_{st} + 0.005 f_{sd}) \quad (30)$$

onde  $f_{oc}$ ,  $f_{cl}$ ,  $f_{st}$  e  $f_{sd}$  são a fração volumétrica de carbono orgânico, argila, silte e areia do solo, respectivamente. Adotaremos as relações de Goss & Schwarzenbach (1999) para estimar os valores de  $\Delta H_v$  e  $\Delta H_a$ .

Supondo-se que o conteúdo volumétrico de ar, água, argila e matéria orgânica do solo, não variam com a profundidade do solo, e tendo-se adotado a expressão que estima a temperatura média diária do solo ao longo do perfil, equação (15), as expressões que determinam os coeficientes de difusão do pesticida na fase gasosa e aquosa do solo, equações (5) e (7), as equações que descrevem a taxa de degradação e as constantes de equilíbrio entre o ar e a água e entre o solo e a água, equações (24), (25) e (27), é possível modificarmos a equação (13) de tal forma que seja considerado o efeito da temperatura do solo na dinâmica de dispersão e convecção da concentração do composto na fase líquida do solo. Desta forma pode-se escrever a equação (13) como

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( D_E(T) \frac{\partial C_L}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (J_E(T) C_L) - R_f(T) \frac{\partial C_L}{\partial t} - \mu(T) R_f(T) C_L = 0 \quad (31)$$

onde

$$D_E(T) = D_{LH} + D_G(T) + D_L(T)H(T)$$

$$J_E(T) = J_W - D_L(T)\frac{\partial H(T)}{\partial z}$$

$$R_f(T) = \rho K_D(T) + \theta + \delta H(T)$$

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

Neste caso, é importante observar que o fator de retardo  $R_f(T) = R_f(T(z, t))$  varia no solo com a profundidade e com o tempo quando incluímos o efeito da temperatura do solo na taxa de degradação, no coeficiente de sorção e na constante de equilíbrio água-ar da lei de Henry. A equação (31) descreve a evolução da concentração do pesticida na fase aquosa do solo ao longo da profundidade e do tempo sob o efeito da temperatura média diária do perfil do solo.

### 3.1 Condições Iniciais

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

$$C_L(z, 0) = \frac{da}{\varepsilon(\rho K_D(z, 0) + \theta + \delta H(z, 0))} \quad 0 < z \leq \varepsilon \quad (32)$$

$$C_L(z, 0) = 0 \quad z > \varepsilon \quad (33)$$

onde  $da$  ( $g\ m^{-2}$ ) é a dose de aplicação do pesticida e  $\varepsilon$  ( $m$ ) é uma fatia da camada superficial do solo que descreve a incorporação do pesticida aplicado no solo. O modelo dado pela equação (31) necessita de duas condições de contorno, que vamos descrever a seguir.

### 3.2 Condições de Contorno

Na definição das condições de contorno da fronteira superior é assumido que a água adicionada no topo do solo está livre do composto químico e que

não existe um gradiente de concentração na camada do solo de profundidade infinita. Portanto, as condições de contorno são dadas por

$$J_E(T(0, t)C_L(0, t) + D_E(T(0, t))\frac{\partial C_L(0, t)}{\partial z} = 0 \quad t \geq 0 \quad (34)$$

$$\frac{\partial C_L(+\infty, t)}{\partial z} = 0 \quad t \geq 0 \quad (35)$$

Condições iniciais e de contorno similares a estas foram propostas também nos trabalhos de Freijer et al. (1998), Lindstrom & Boersma (1971), Jury et al. (1990) e Toride et al. (1993). Estas condições de contorno definem o fluxo de transporte do soluto na superfície e é conhecida como condições de Cauchy (Sun, 1995). Resolver numericamente a equação (31) com as condições iniciais dadas pela equações (32) e (33) e as condições de fronteira dadas pelas equações (34) e (35) significa estimar a concentração do pesticida sob fluxo estacionário na solução aquosa do solo. Em muitas situações podemos considerar que a condição de contorno (35) é equivalente a condição de Dirichlet homogênea

$$C_L(z_\infty, t) = 0 \quad t \geq 0 \quad (36)$$

onde  $z_\infty$  é um ponto na profundidade, escolhido de modo a representar um domínio físico ilimitado, isto é, quando não se tem mais a presença detectável por métodos químicos-analíticos do pesticida.

### 3.3 Cálculo da Meia Vida no Modelo DAPESTE

Os valores das concentrações do pesticida na fase aquosa do solo como resultado da solução numérica obtida pelo método dos elementos finitos aplicado a equação (31), podem ser integrados numericamente ao longo de todo o perfil do solo para produzir uma função de uma variável real dependente do tempo, dado em dias, que seja útil para estimar a meia vida do pesticida em cada cenário possível de temperatura média diária variável segundo a equação (15). Assim, com estes procedimentos numéricos pode-se estimar qual é a meia vida de um pesticida sob a influência da temperatura do solo, tomando como ponto de partida a meia vida do pesticida obtida em laboratório na temperatura de referência de  $293K$ .

A expressão numérica que estima a quantidade relativa do pesticida ao longo do tempo na camada superficial de incorporação de espessura  $\varepsilon$  é dada pela função

$$Q_\varepsilon(t) = \frac{\varepsilon}{da} \int_0^\varepsilon C_L(z', t) (\rho K_D(z', t) + \theta + \delta H(z', t)) dz' \quad (37)$$

enquanto que a quantidade relativa do pesticida em toda a coluna do lisímetro, ou do perfil do solo, pode ser estimada por

$$Q(t) = Q_\varepsilon(t) + \frac{\varepsilon}{da} \int_\varepsilon^l C_L(z', t) (\rho K_D(z', t) + \theta + \delta H(z', t)) dz' \quad (38)$$

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

$$\hat{t}_{1/2} = Q^{-1}(0.5) \quad (39)$$

## 4 Método dos Elementos Finitos

### 4.1 Semi-discretização no Tempo

Inicialmente faremos a semi-discretização no tempo, através do método de Eüler regressivo, da equação (31) o qual é um problema de difusão-advectação com dissipação. Considerando uma discretização da variável tempo tomando  $t_k = k\delta t$  para  $k = 0, 1, 2, \dots$ , onde  $\delta t$  é o passo associado ao tempo. Denotando por  $C_L^{(k)}(z) \approx C_L(z, t_k)$  uma aproximação da solução no nível de tempo  $t_k$  e por  $T^{(k)}(z) = T(z, t_k)$  a temperatura do solo no tempo  $t_k$ . Vamos utilizar a mesma notação para as funções  $D_E(T(z, t))$ ,  $J_E(T(z, t))$ ,  $R_f(T(z, t))$  e  $\mu(T(z, t))$ . Desse modo, a semi-discretização da equação (31) pelo método de Eüler regressivo é apresentada da seguinte forma

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

$$+ \frac{\partial}{\partial z} \left( J_E^{(k+1)}(z) C_L^{(k+1)}(z) \right) + \mu^{(k+1)}(z) R_f^{(k+1)}(z) C_L^{(k+1)}(z) = 0 \quad (40)$$

para  $k = 0, 1, 2, \dots$  com  $C_L^{(0)}(z) = C_L(z, 0)$  a condição inicial. Por simplicidade vamos escrever a equação (40) da seguinte forma

$$\begin{aligned} \delta t \left( - \frac{\partial}{\partial z} \left( D_E^{(k+1)}(z) \frac{\partial C_L^{(k+1)}(z)}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( J_E^{(k+1)}(z) C_L^{(k+1)}(z) \right) \right) \\ + R_f^{(k+1)}(z) \left( \delta t \mu^{(k+1)}(z) + 1 \right) C_L^{(k+1)}(z) = R_f^{(k+1)}(z) C_L^{(k)}(z) \end{aligned} \quad (41)$$

O método de Eüler regressivo é um método implícito com um erro de truncamento local da ordem de  $\delta t$ . Os métodos implícitos requerem um esforço computacional maior, pois tem-se que resolver um novo problema de valores de contorno a cada nível do tempo, entretanto são incondicionalmente estáveis (Johnson, 1987). Para que se tenha unicidade da solução da equação (41), que é uma equação elíptica, deve-se impor as condições de contorno (34) e (36) a cada nível de tempo.

## 4.2 Formulação Variacional

Com o objetivo de obtermos a formulação variacional, procederemos formalmente e multiplicar a equação (41) por uma função teste  $v$  pertencente ao espaço  $V = \{ v \in H^1([0, z_\infty]) / v(z_\infty) = 0 \}$ , denominado espaço das funções testes, e integrar o resultado sobre o intervalo  $[0, z_\infty]$  fazendo uma integração por partes. Desse modo, obtém-se o problema variacional

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

$$\begin{aligned} \delta t \left( \int_0^{z_\infty} D_E^{(k+1)}(z) \frac{\partial C_L^{(k+1)}(z)}{\partial z} \frac{\partial v(z)}{\partial z} dz - \int_0^{z_\infty} J_E^{(k+1)}(z) C_L^{(k+1)}(z) \frac{\partial v(z)}{\partial z} dz \right) \\ + \int_0^{z_\infty} R_f^{(k+1)}(z) \left( \delta t \mu^{(k+1)}(z) + 1 \right) C_L^{(k+1)}(z) v(z) dz \\ = \int_0^{z_\infty} C_L^{(k)}(z) R_f^{(k+1)}(z) v(z) dz \quad ; \quad \forall v \in V \end{aligned} \quad (42)$$



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

Note que neste caso o espaço das funções testes é igual ao espaço de aproximação. A condição de contorno (34) é denominada *condição natural* pois é imposta naturalmente na *formulação variacional* e a condição de contorno (36), denominada *condição essencial*, foi imposta no espaço das funções admissíveis  $V$ .

### 4.3 Discretização da Formulação Variacional

Na discretização da *formulação variacional* (42), utilizamos vários espaços de elementos finitos, os métodos de Galerkin e os métodos da família de Petrov–Galerkin para obtermos uma solução aproximada para a concentração  $C_L(z, t_{k+1})$  no nível de tempo  $t_{k+1}$ , os quais vamos descrever a seguir. Note que (31) é uma equação de difusão–advecção a qual pode trazer dificuldades para os métodos numéricos nos casos em que os processos de advecção têm predominância sobre os processos de transporte difusivo. Desse modo, o método de Galerkin clássico não apresenta uma boa solução numérica nas regiões de transição muito rápida. Os métodos de Petrov–Galerkin procuram solucionar tais dificuldades. Para um estudo mais detalhado sobre esse tema, podem ser consultados Axelsson & Barker (1984), Johnson (1987) e Rappaz & Picasso (1998).

#### 4.3.1 Método de Galerkin

Apresenta-se os espaços de elementos finitos que utilizamos para a discretização do problema variacional (42), obtendo assim a discretização espaço–tempo para o problema de valores de contorno descrito acima. Seja  $\Pi : 0 = z_1 < \dots < z_{N+1} = z_\infty$  uma partição qualquer do intervalo  $[0, z_\infty]$ . Vamos denotar por  $L_1(\Pi)$  o *espaço das funções de Lagrange lineares por partes* associado à partição  $\Pi$  e por  $L_2(\Pi)$  o *espaço das funções de Lagrange quadráticas por partes* associado à partição  $\Pi$ .

Considera-se um subespaço de dimensão finita  $V_h$  do espaço de aproximação  $V$  da seguinte forma

$$V_h = \{ v_h \in L_r(\Pi) / v_h(z_\infty) = 0 \} \quad (43)$$

para  $r = 1, 2$ . Temos que a dimensão de  $L_r(\Pi)$  é igual a  $rN + 1 = n + 1$ . Desse modo, o espaço  $V_h$  tem dimensão  $rN = n$ . Seja  $\{ \varphi_1, \dots, \varphi_n \}$

uma base nodal para o subespaço de aproximação  $V_h$ . Assim, toda função  $v_h \in V_h$  é escrita de modo único da seguinte forma

$$v_h(x) = \sum_{j=1}^n \alpha_j \varphi_j(x) \quad (44)$$

A discretização do *problema variacional* (42), usualmente denominada de método de Galerkin, consiste em sua definição sobre o subespaço  $V_h$ . Desse modo, vamos buscar uma aproximação para  $C_L^{(k+1)}(x)$  em  $V_h$  para todo  $k = 0, 1, 2, \dots$ .

### 4.3.2 Método de Galerkin com Funções Bolha

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

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

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

Denota-se por  $\mathcal{B}(\Pi)$  o espaço das funções bolha, claramente sua base é dada por  $\{\psi_1, \dots, \psi_N\}$ . Consideramos agora um novo espaço de elementos finitos  $L_1^b(\Pi)$  associado à partição  $\Pi$ , um subespaço de  $H^1([0, z_\infty])$ , definido por

$$L_1^b(\Pi) = L_1(\Pi) \oplus \mathcal{B}(\Pi) \quad (45)$$

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

$$v(x) = \sum_{j=1}^{N+1} \alpha_j \lambda_j(x) + \sum_{j=1}^N \beta_j \psi_j(x) \quad (46)$$

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

Considera-se um subespaço de dimensão finita  $V_h^b$  do espaço de aproximação  $V$  dado por

$$V_h^b = \{ v_h \in L_1^b(\Pi) / v_h(z_\infty) = 0 \} \quad (47)$$

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

$$v_h(x) = \sum_{j=1}^N \alpha_j \lambda_j(x) + \sum_{j=1}^N \beta_j \psi_j(x) \quad (48)$$

A discretização do *problema variacional* (42) utilizando o subespaço  $V_h^b$ , como espaço das funções testes e também como espaço de aproximação, é usualmente denominado de método de Galerkin com funções bolha, que é mais estável que o método de Galerkin clássico. A inclusão de funções bolha funciona como um método de Petrov-Galerkin, que são estáveis para os problemas de advecção dominante (Franca & Farhat, 1995; Fernandes & Pulino, 1998). Para um estudo mais didático sobre soluções numéricas para problemas de valores de contorno através dos métodos dos elementos finitos, bem como a construção dos espaços de elementos finitos utilizados nesse trabalho, pode ser consultado Pulino & Fernandes (2002) que é um texto produzido para um minicurso que está disponível na página [www.ime.unicamp.br/~pulino/ermac2002/](http://www.ime.unicamp.br/~pulino/ermac2002/). A referência Fernandes & Pulino (1998) é um relatório de pesquisa que está disponível na página [www.ime.unicamp.br/~pulino/relatorios/](http://www.ime.unicamp.br/~pulino/relatorios/).

## 5 Simulações Numéricas e Resultados

Selecionamos o herbicida atrazina para simular o efeito da temperatura do solo na dispersão-advecção desse herbicida na fase líquida do solo. Escolhemos uma amostra de solo sul americano do tipo Neossolo quartzarênico, cujas características médias necessárias para a simulação numérica pelo modelo DAPESTE estão descritas na Tabela 1. Este tipo de solo é freqüentemente encontrado em áreas de recarga do Aquífero Guarani, localizado no sudeste da América do Sul.

A Tabela 2 apresenta as características físico-químicas do herbicida atrazina necessárias para estimar a constante de Henry, a difusão na fase gasosa

e na fase líquida do solo, a sorção desse pesticida aos constituintes sólidos do solo e a taxa de degradação aparente no solo. Esses dados, compilados por Hornsby et al. (1996), são obtidos em laboratório a temperatura de 293 ou 298K. Nas simulações assumiremos o valor de 293K para a temperatura de referência  $T_r$ . Com os dados da Tabela 1 e da Tabela 2 o coeficiente de sorção  $K_D^{293}$ , a taxa de degradação aparente  $\mu_r^{293}$  e a constante de Henry  $H_{293}$  são estimados pelas expressões (11), (23) e (26), respectivamente.

A energia de ativação de Arrhenius de  $96kJ mol^{-1}$  usada nas simulações foi calculada em laboratório por Andréa et al. (1997), variando a temperatura das suas amostras de solo entre 283 e 313K. Com esse valor para a energia de ativação a taxa de degradação cresce por um fator médio de 4.0 para cada 10K no acréscimo da temperatura do solo. Isto significa que uma meia vida de 60 dias na temperatura constante de 293K passaria para uma meia vida de 15 dias na temperatura constante de 303K (Schwarzenbach et al., 1993). Com os dados da Tabela 1 e da Tabela 2, o calor de sorção  $\Delta H_a = -35.9kJ mol^{-1}$  para atrazina foi estimado pela equação (29). O valor negativo para  $\Delta H_a$  indica reação de sorção de natureza endotérmica e está de acordo com os valores determinados experimentalmente por Fruhstorfer et al. (1993) para o herbicida atrazina em argilas montmorillonitic e kaolinitic. A sorção do herbicida atrazina decresce por um fator médio de 1.67 para cada decréscimo de 10K na temperatura do solo. A entalpia de volatilização  $\Delta H_v$  da atrazina estimada pela equação (28) a partir de sua pressão de vapor na temperatura de referência ( $T_r = 293K$ ) é de  $106kJ mol^{-1}$ .

A equação (15), os procedimentos de cálculos descritos pelas equações (16)–(21) e por Wu & Nofzinger (1999) foram utilizados para determinar a flutuação da temperatura média diária do solo descrito na Tabela 1. Nas simulações foram supostas três situações distintas de temperatura mínima e máxima da superfície do solo. Na primeira situação a temperatura da superfície, e de todo o perfil do solo, foi mantida constante em 293K; na segunda a temperatura da superfície do solo variou entre o valor mínimo de 278 e máximo de 298K, média de 283K; na terceira a variação considerada foi entre o valor mínimo de 288 e máximo de 308K, com média de 288K. As temperaturas médias diárias do perfil do solo da Tabela 2 foram estimadas pela equação (15) para um período de 720 dias. Em todas as simulações supomos que a atrazina foi aplicada ao solo no número dia zero e que neste dia ocorreu a temperatura mínima anual. A dose aplicada em todas as três simulações foi de  $0.4g m^{-2}$ . Para a camada superficial de incorporação foi assumido o valor de  $\varepsilon = 0.05m$ . A profundidade máxima da condição de

contorno (35) foi de  $l = 2.5m$ . Todos estes valores foram usados pelo modelo DAPESTE para simular as concentrações do herbicida atrazina na fase líquida do solo. Estas concentrações determinaram a meia vida desse herbicida nas três situações de temperaturas escolhidas nas simulações, usando-se as equações (37), (38) e (39).

Fixando-se a profundidade de  $1.70m$  e considerando-se os valores médios das características do perfil dado pela Tabela 1 e físico-químicas da atrazina expressas na Tabela 2, o modelo DAPESTE estimou a concentração de  $9.0 \times 10^{-5} g m^{-3}$  após 550 dias da aplicação e meia vida de 140 dias na temperatura de superfície variando entre  $278$  e  $298K$ , a concentração de  $2.0 \times 10^{-7} g m^{-3}$  após 340 dias da aplicação e meia vida de 78 dias na temperatura de superfície variando entre  $288$  e  $308K$  e a concentração de  $9.0 \times 10^{-5} g m^{-3}$  após 400 dias da aplicação e meia vida de 60 dias na temperatura constante de  $293K$ . Estes resultados ilustram a importância da temperatura do solo na coleta de amostra da solução do solo em uma mesma profundidade em distintas temperaturas do perfil do solo.

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

$\rho$ $kg m^{-3}$	$\theta$	$\delta$	$f_{oc}$	$SSA$ $m^2 g^{-1}$	$f_{cl}$	$V$ $m d^{-1}$	$\lambda$ $m$
1460	0.17	0.50	0.002	100	0.08	6.9	$1.0 \times 10^{-5}$

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

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

As curvas da Figura 1 ilustram o efeito da temperatura média diária na lixiviação do herbicida atrazina no perfil do solo da Tabela 1. Pode-se observar que o efeito preponderante da temperatura foi sobre a degradação, dado pela altura dos valores pico das curvas de concentrações, e mais levemente na

advecção, dada pelo deslocamento da curva no eixo das profundidades. Esse deslocamento, ou esse efeito da temperatura na advecção, é consequência do decréscimo da sorção com o decréscimo da temperatura média do perfil do solo. O efeito da temperatura sobre a dispersão não é observado nessas simulações, pois as aberturas de todas as curvas são similares. Assim, amostras da solução do solo coletadas na profundidade de  $1.0m$  em solos com diferentes possibilidades de temperaturas médias diárias apresentariam concentrações de várias ordens de grandezas inferiores ou superiores às aquelas coletadas, por exemplo, na temperatura constante de  $293K$ .

As curvas da Figura 2 demonstram o efeito da temperatura superficial, e de todo o perfil do solo, sobre a meia vida do herbicida atrazina no perfil do solo. Curvas similares de degradação foram observadas experimentalmente por Vischetti et al. (1997) para o herbicida rimsulfuron em diferentes regimes de umidade e temperatura do solo. Pode-se observar pelas curvas da Figura 2 os valores da meia vida para atrazina em cada situação da temperatura de superfície escolhida para as simulações. Com efeito, para  $T = 293K$  tem-se  $\hat{t}_{1/2} = 60$  dias, com  $T$  variando entre  $278$  e  $298K$  então  $\hat{t}_{1/2} = 140$  dias e para  $T$  variando entre  $288$  e  $308K$  acarreta  $\hat{t}_{1/2} = 78$  dias. Tais simulações demonstram que a hipótese de uma cinética de degradação de primeira ordem, freqüentemente assumida no estudo do destino ambiental de pesticidas, pode ser uma decisão equivocada.

As Figuras 3, 4 e 5 apresentam os resultados numéricos da evolução da concentração do herbicida atrazina ao longo do tempo e do perfil para temperaturas iniciais de superfície de  $293K$ , variando entre  $278$  e  $298K$  e variando entre  $288$  e  $308K$ . Nessas mesmas figuras pode-se observar o efeito da temperatura sobre a concentração inicial da superfície do solo dada pela condição inicial, equação (32). Essas mesmas figuras ilustram que é mais provável o herbicida atrazina lixiviar para a água subterrânea com concentrações observáveis por métodos químicos-analíticos em regiões nas quais a temperatura do perfil do solo são relativamente mais baixas do que em regiões tropicais, como em regiões de clima temperado.

Os gráficos da Figura 6 ilustram a evolução da temperatura ao longo dos 720 dias na superfície ( $z = 0.0m$ ) e em  $2.0m$  de profundidade. Os efeitos dessas temperaturas na taxa de degradação, no coeficiente de sorção e no fator de retardo podem ser observados nos gráficos da Figura 6. A taxa de degradação decresce com o crescimento da temperatura e, inversamente, a sorção e o fator de retardo crescem com o decréscimo da temperatura. Com estes mesmos valores de temperaturas e profundidades pode-se observar, nos

gráficos da Figura 7, a relações direta entre o crescimento da temperatura e a difusão efetiva, a constante de Henry, a difusão da na fase gasosa e a difusão na fase aquosa do perfil do solo, respectivamente.

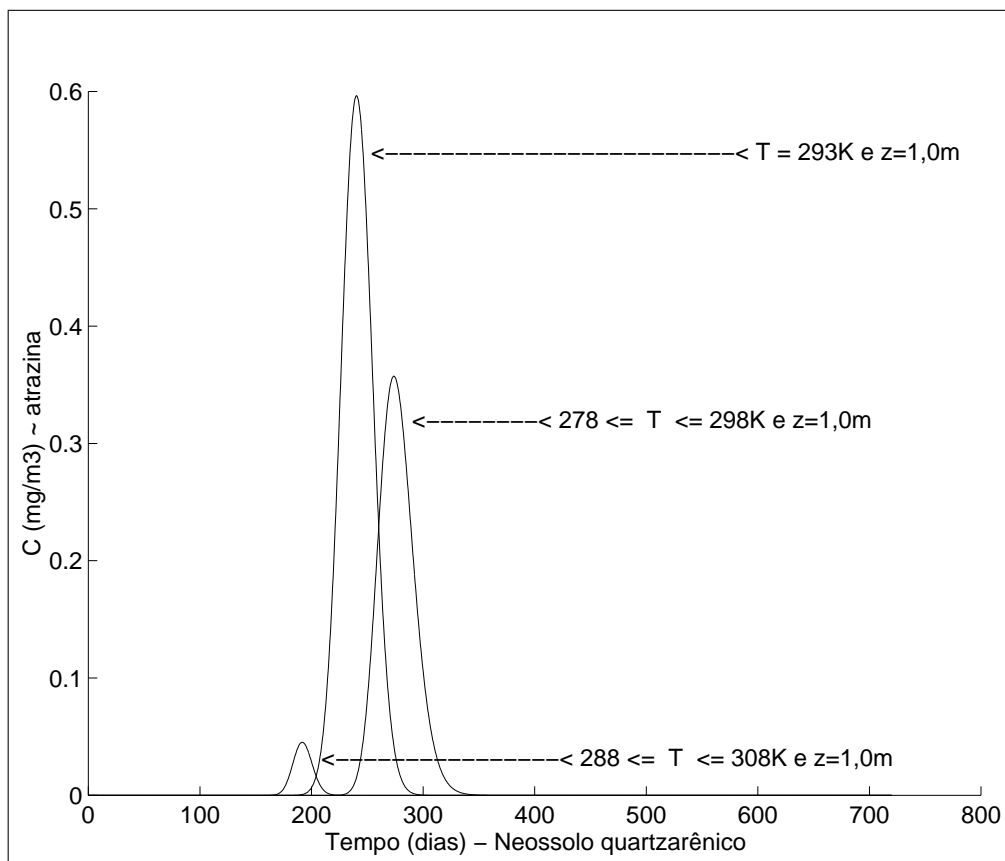


Figura 1: Curvas de concentrações do herbicida atrazina em 1.0m de profundidade com temperaturas da superfície do solo constante em 293K, variando entre 278 e 298K e variando entre 288 e 308K.

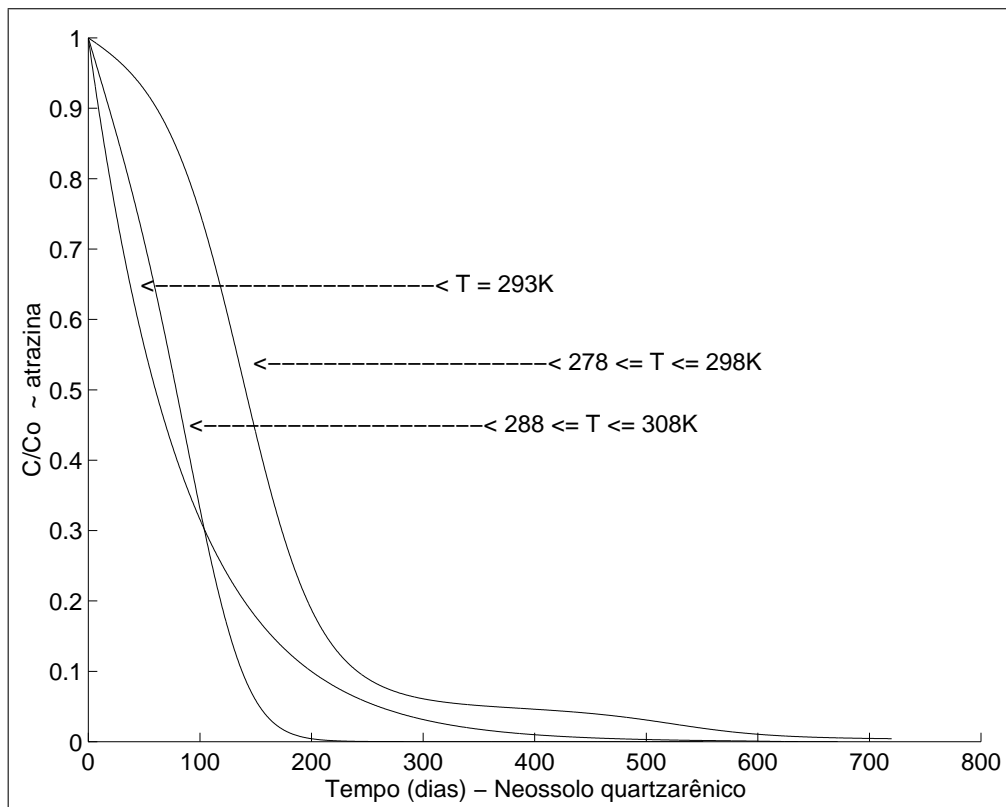


Figura 2: Curvas de concentrações relativas do herbicida atrazina com temperaturas da superfície do solo constante em  $293K$ , variando entre  $278$  e  $298K$  e variando entre  $288$  e  $308K$ .



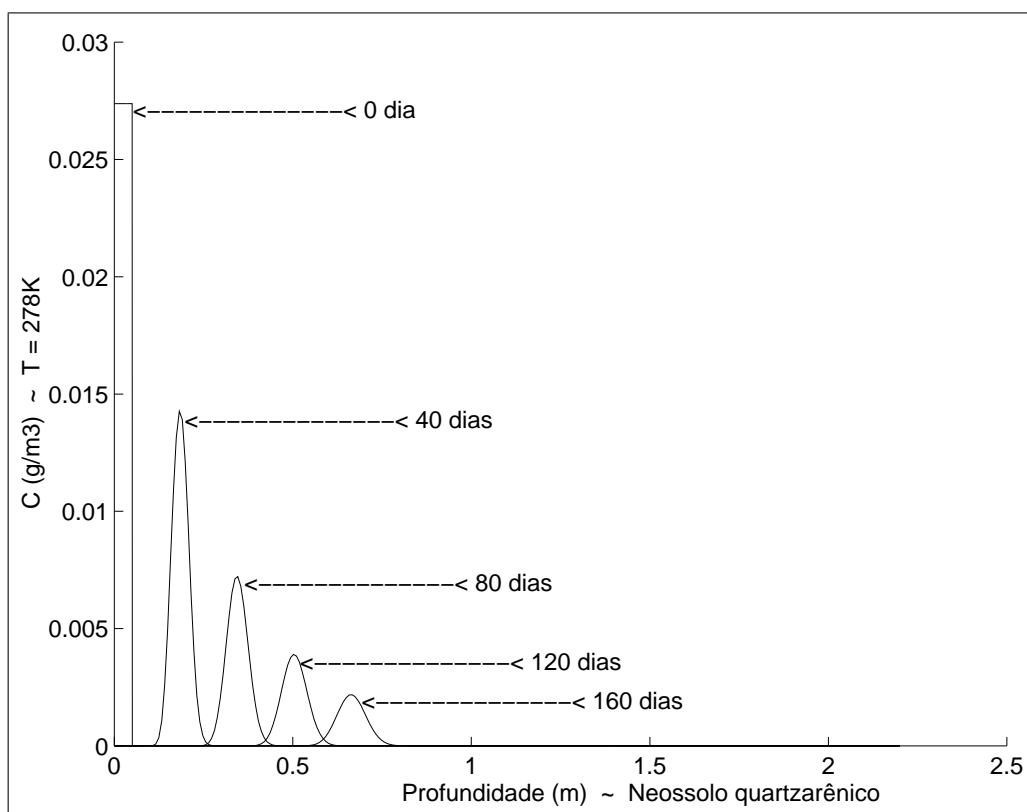


Figura 3: Curvas de concentrações do herbicida atrazina no perfil do solo com a temperatura da superfície constante em  $293K$ .

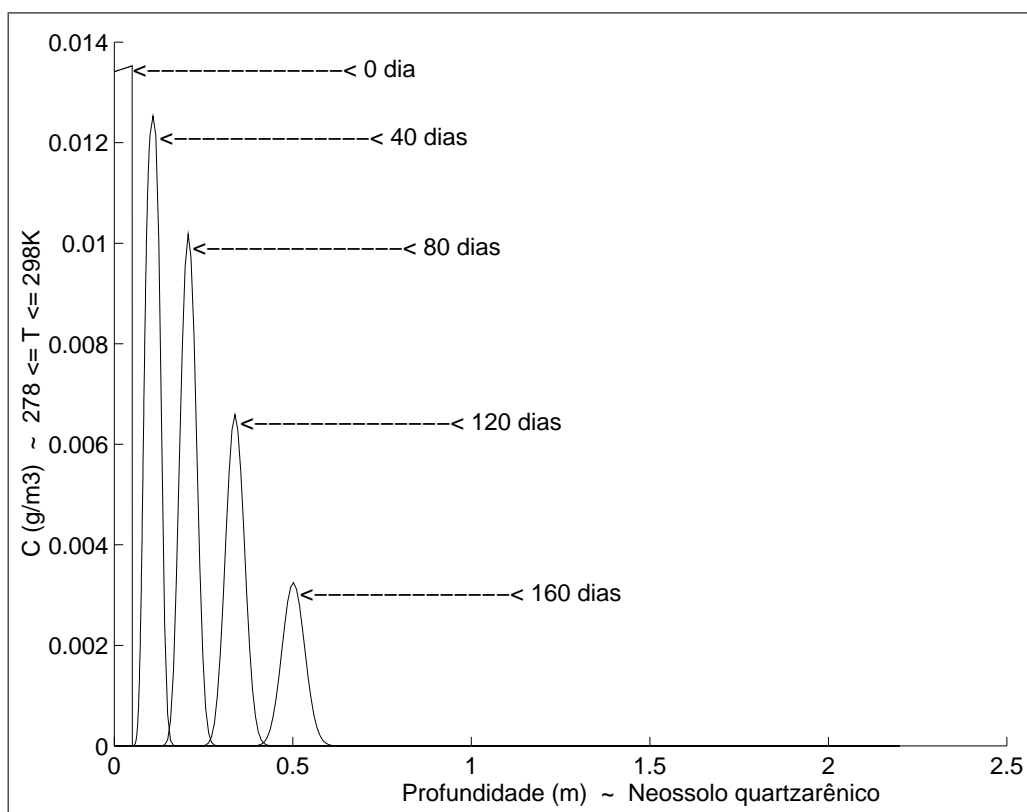


Figura 4: Curvas de concentrações do herbicida atrazina no perfil do solo com temperaturas da superfície variando entre 278 e 298K.

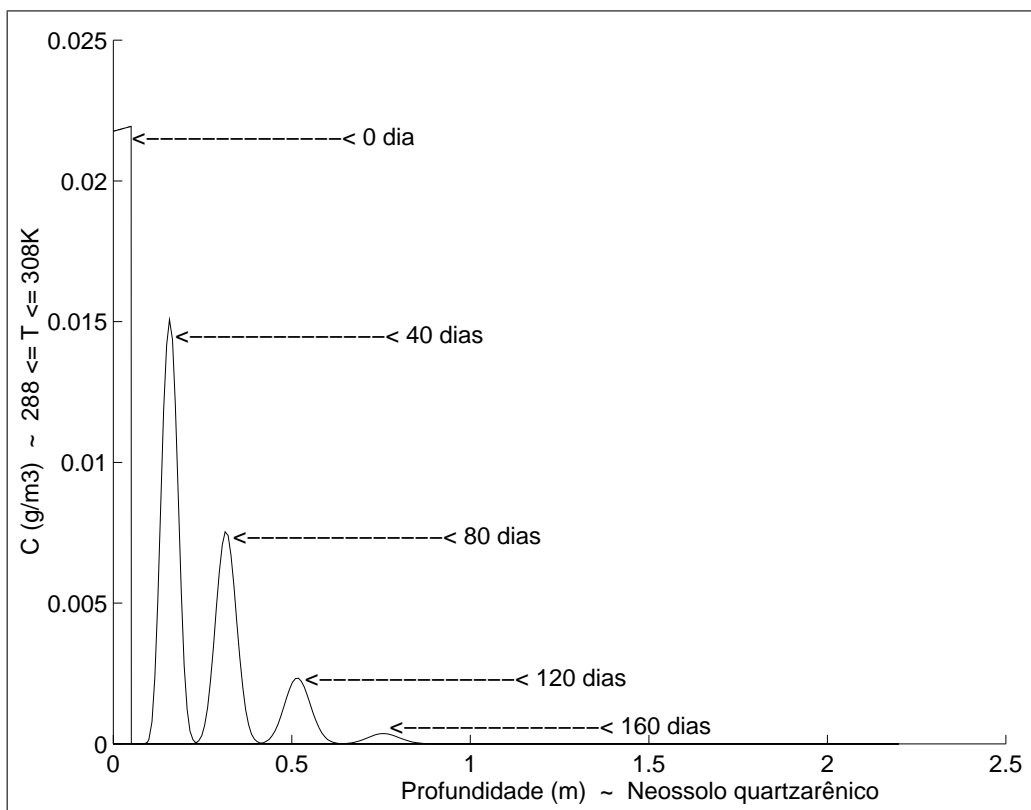


Figura 5: Curvas de concentrações do herbicida atrazina no perfil do solo com temperaturas da superfície variando entre 288 e 308K.

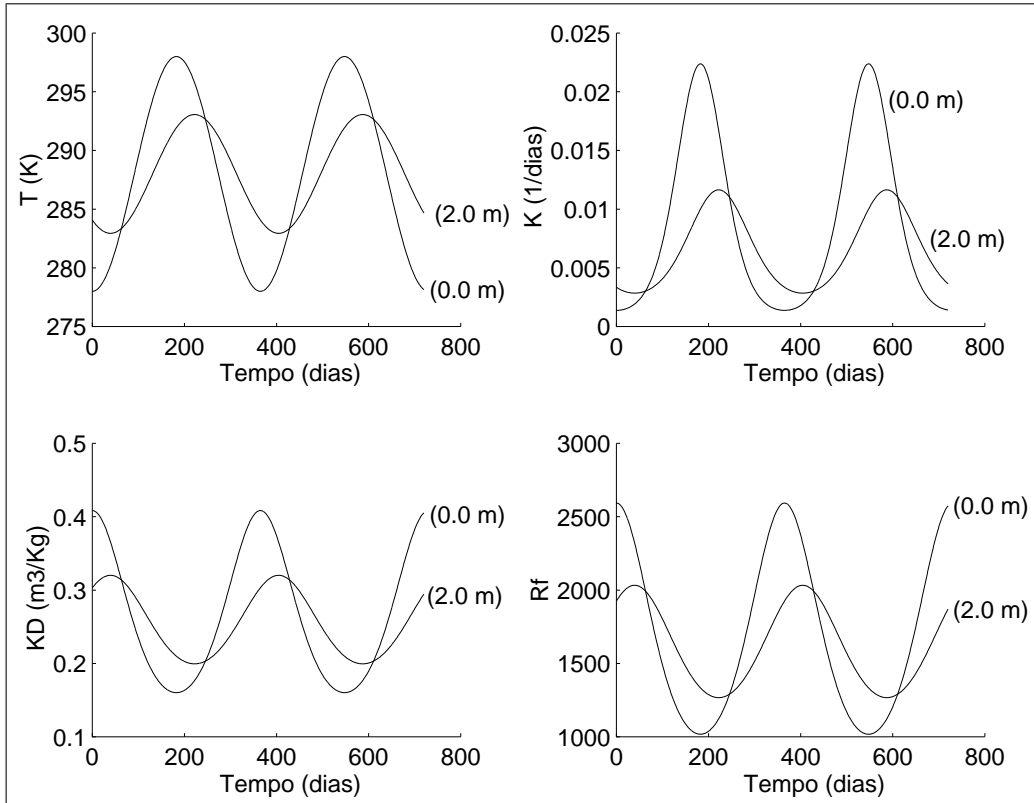


Figura 6: Curvas da temperatura do solo  $T = T(x, t)$ , da taxa de degradação  $K = K(T)$ , do coeficiente de sorção  $K_D = K_D(T)$  e do fator de retardo  $R_f = R_f(T)$  em 0.0m e 2.0m de profundidade com as temperaturas da superfície variando entre 278 e 298K.

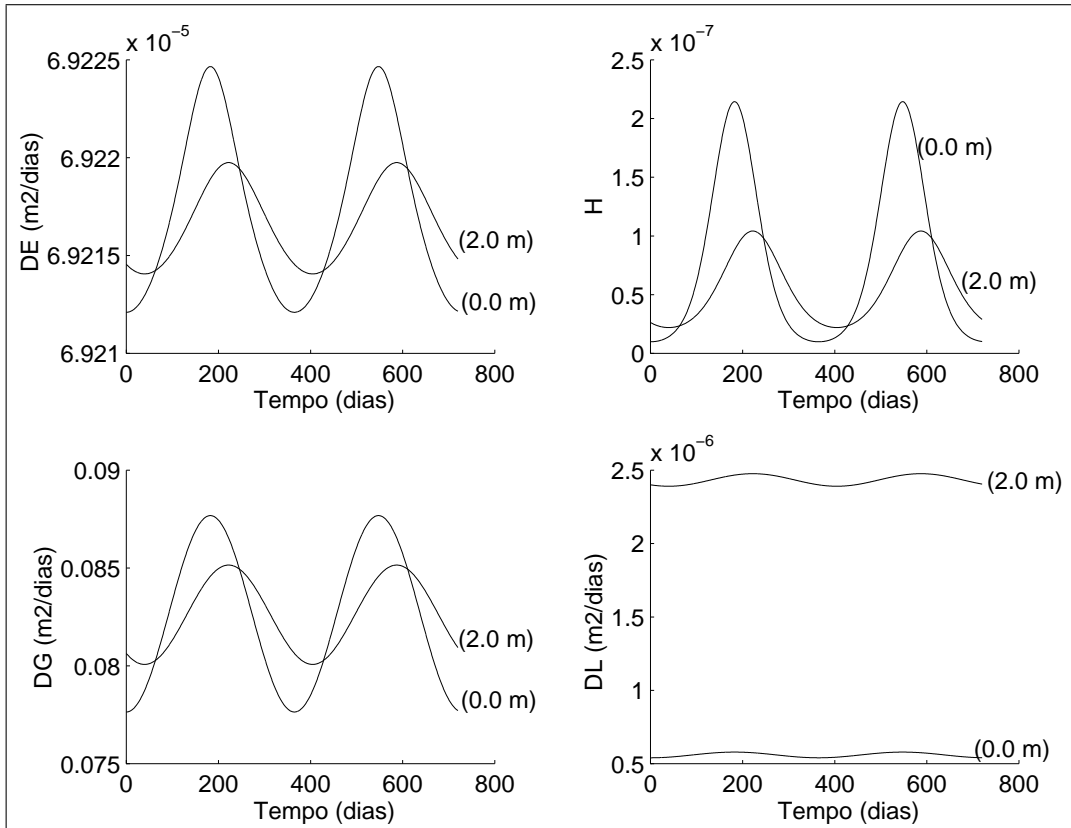


Figura 7: Curvas da dispersão efetiva  $D_E = D_E(T)$ , da constante de Henry  $H = H(T)$ , da difusividade gasosa  $D_G = D_G(T)$ , da difusividade aquosa  $D_L = D_L(T)$  em 0.0m e 2.0m de profundidade com as temperaturas da superfície variando entre 278 e 298K.

## 6 Conclusões

Foi apresentado o modelo DAPESTE (dispersão–advecção de pesticidas no solo sob o efeito da temperatura). Este modelo considera o efeito da temperatura do perfil do solo na taxa de degradação, na constante de Henry, no coeficiente de sorção e na difusividade gasosa e aquosa do pesticida na matriz do solo. A equação adotada para a temperatura do perfil do solo estima a temperatura média diária para cada profundidade e está descrita por uma função periódica com o tempo e com a profundidade do solo, a qual é atenuada exponencialmente com a profundidade do solo. Os parâmetros termodinâmicos do modelo como a entalpia de volatilização, o calor de sorção e a energia de ativação de Arrhenius, não são encontrados frequentemente na literatura ou em bancos de dados sobre pesticidas. Esta dificuldade pode inviabilizar o uso de modelos do tipo do apresentado nesse trabalho. Porém, quando estes valores são determinados experimentalmente pode-se fazer estimativas valiosas sobre o destino de pesticidas no solo.

A equação de governo do modelo DAPESTE, equação (31), supõe que a velocidade média de água nos poros e as constantes hídras do solo são constantes em todo o lisímetro. A adaptação do modelo DAPESTE para solos saturados ou parcialmente saturados com velocidade de água nos poros variável é direta. A utilização de métodos numéricos do tipo elementos finitos se fez necessário pela característica periódica dos parâmetros envolvidos na concepção da equação de governo do modelo DAPESTE e pela predominância da componente dispersiva do modelo sobre a advectiva. As simulações numéricas apresentadas indicam a importância da temperatura do solo no processo de lixiviação de pesticidas, principalmente por esta afetar significativamente a degradação do pesticida no solo e a sorção destes compostos na matéria sólida da matriz do solo.

Para alguns compostos voláteis, como os herbicidas trifluralina, eptc ou molinato, também é significativo o efeito da temperatura do solo sobre o coeficiente de partição água–ar da lei de Henry e, conseqüentemente, sobre a volatilização do pesticida da superfície do solo. Uma melhoria possível do modelo DAPESTE seria considerar o efeito da temperatura da superfície do solo na volatilização do pesticida. Segundo Taylor & Spencer (1990) os dois principais fatores ambientais que definem o destino de pesticidas no solo são a umidade e a temperatura do solo, sendo que a umidade tem um peso relativo mais significativo do que a temperatura. Porém, Bromilow et al. (1999) observaram que a umidade do solo não influiu na taxa de

degradação de cinco fungicidas triazoles e identificaram uma relação inversa de dependência entre a temperatura do solo e a taxa de degradação destes fungicidas. Considerando-se apenas o efeito da temperatura do solo nos parâmetros do fator de retardo e na taxa de degradação, pode-se observar quão importante é a temperatura do solo no estudo do destino ambiental de pesticidas, tanto no que diz respeito a sua eficiência agrônômica quanto na proteção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas.

É importante observar que o conhecimento do destino de um pesticida, aplicado no solo de um cultivo agrícola, tem também interesses econômicos, visto que um pesticida que lixivia rapidamente demanda maiores ou mais doses na sua aplicação. Apesar do modelo DAPESTE estar validado por suas simulações numéricas, não foi, todavia, verificado experimentalmente. Uma versão compacta desse trabalho foi publicada por Paraíba & Pulino (2003).

## 7 Referências

- ANDERSON, M. P. Using models to simulate the movement of contaminants through groundwater flow systems. *Crit. Rev. Environ. Control*, v. 9, p. 97–156, 1979.
- ANDRÉA, M. M.; MATTALO, M. B.; TOMITA, R. Y.; LUCHINI, L. C. Effect of temperature on dissipation of [14C]-atrazine in a brazilian soil. *Pesq. Agropec. Bras.*, v. 32, n. 1, p. 95–100, 1997.
- AXELSSON, O.; BARKER, V. A. *Finite Element Solution of Boundary Value Problems*, Academic Press, 1984.
- BACCI, E. *Ecotoxicology of Organic Contaminants*. Lewis Publishers, Boca Raton, Fl, 1994.
- BAMFORD, H. A.; POSTER, D. L.; BAKER, J. E. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 18, n. 9, p. 1901–1912, 1999.
- BEAR, J. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Elsevier, New York, 1972.
- BIGGER, J. W.; NIELSON, D. R. *Probability, Statistics, and Decision for Civil Engineers*. McGraw Hill Book Company, 1976.

- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Transport Phenomena. Wiley, New York, 1960.
- BOESTEN, J. J. T. I. From laboratory to field: uses and limitations of pesticide behaviour models for the soil/plant system. *Weed Research* v. 40, p. 123–138, 2000.
- BROMILOW, R. H.; EVANS, A. A.; NICHOLLS, P. H. Factors affecting degradation rates of five triazole fungicides in two soil types: 1. Laboratory incubations. *Pesticides Science*, v. 55, p. 1129–1134, 1999.
- CAMPBELL, G. S. Soil Physics with Basic: Transport Models for Soil–Plant Systems. Elsevier, Amsterdam, 1985.
- CHIOU, C. T. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter, In *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, SAWHNEY, B. L.; BROWN, K. (Eds.) American Society for Agronomy, Madison, WI, 1989.
- CHIOU, C. T.; PETERS, L. J.; FREED, V. H. A physical concept of soil–water equilibria for nonionic organic compounds, *Science*, v. 206, p. 831–832, 1979.
- CURRIE, J. A. Diffusion within the soil microstructure: A structural parameter for soil. *J. Soil Sci.*, v. 16, p. 279–289, 1965.
- FAROUKI, O. T. Thermal properties of soils. Series on rock and soil mechanics. *Trans. Tech. Publ.*, Clausthal–Zellerfeld, Germany, v. 11, 1986.
- FERNANDES, M. R.; PULINO, P. Métodos estabilizados de elementos finitos, *Relatório de Pesquisa*, IMECC–UNICAMP, v. 39, 1998.
- FRANCA, L. P.; FARHAT, C. Bubble functions prompt unusual stabilized finite element methods, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, n. 123, p. 299–380, 1995.
- FREIJER, J. I.; VELING, E. J. M.; HASSANIZADEH, S. M. Analytical solutions of the convection–dispersion equation applied to transport of pesticides in soil columns. *Environmental Modelling & Software*, v. 13, p. 139–149, 1998.



- FRUHSTORFER, P.; SCHNEIDER, R. J.; WEIL, L.; NIESSNER, R. Factors influencing the adsorption of atrazine on montmorillonitic and kaolinitic clays. *The Science of the Total Environment*, v. 138, p. 317–328, 1993.
- GEMANT, A. The thermal conductivity of soils. *J. Appl. Phys.*, v. 21, p. 750–752, 1950.
- GOSS, K. U.; SCHWARZENBACH, R. P. Empirical prediction of heats of vaporization and heats of adsorption of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, p. 3390–3393, 1999.
- HE, Y.; YEDILER, A.; SUN, T.; KETTRUP, A. Adsorption of fluoranthene on soil and lava: affects of the organic carbon contents of adsorbents and temperature. *Chemosphere*, v. 30, n. 1, p. 141–150, 1995.
- HILLEL, D. G. M. *Introduction to Soil Physics*. Academic Press, San Diego, CA., 1982.
- HORNSBY, A. G.; DON WAUCHOPE, R.; HERNER, A. E. *Pesticide Properties in the Environment*. Springer–Verlag, New York, Inc., New York, NY, 1996.
- JOHNSON, C. *Numerical Solution of Partial Differential Equations by the Finite Element Method*, Cambridge University Press., 1987.
- JURY, W. A.; GARDNER, W. R.; GARDNER, W. H. *Soil Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
- JURY, W. A.; SPENCER, W. F.; FARMER, W. J. Behavior assessment model for trace organic in soil: I. Model description. *J. Environ. Qual.*, v. 12, n. 4, p. 558–564, 1983.
- JURY, W. A.; RUSSO, D.; STREILE, G.; EL ABD, H. Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface. *Water Resource. Res.*, v. 26, p. 13–20, 1990.
- KAVANAUGH, M. C.; TRUSSEL, R. R. Design of aeration towers to strip volatile contaminants from drink water. *J. Am. Water Works Assoc.*, v. 72, n. 12, p. 684–692, 1980.

- KLOTZ, D.; SEILER, K. P.; MOSER, H.; NEUMAIER, F. Dispersivity and velocity relationship from laboratory and field experiments. *J. of Hydrology*, v. 45, p. 169–184, 1980.
- LINDSTROM, F. T.; BOERSMA, L. A theory on the mass transport of previously distributed chemicals in a water saturated porous medium. *Soil Science*, v. 111, p. 192–199, 1971.
- LYMAN, W. J.; REEHL, W. F.; ROSENBLATT, D. H. *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*. American Chemical Society, Washington, DC, 1982.
- MACKAY, D.; PATERSON, S.; SCHROEDER, W. H. Model describing the rates of transfer processes of organic chemicals between atmosphere and water. *Environ. Sci. Technol.*, v. 20, p. 810–816, 1986.
- MARSHALL, T. J.; HOLMES, J. W. *Soil Physics*. Cambridge Univ. Press, New York, 1988.
- MILLINGTON, R. J. Gas diffusion in porous media. *Science*, v. 130, p. 100–102, 1959.
- MILLINGTON, R. J.; QUIRK, J. P. Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.*, v. 57, p. 1200–1207, 1961.
- PADILLA, F.; LAFRANCE, P.; ROBETT, C.; VILLENEUVE, JEAN-PIERRE. Modeling the transport and the fate of pesticides in the unsaturated zone considering temperature effects. *Ecological Modelling*, v. 44, p. 73–88, 1988.
- PARAÍBA, L. C.; CERDEIRA, A. L.; da SILVA, E. F.; MARTINS, J. S.; COUTINHO, H. L. C. Evaluation of soil temperature effect on the herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado. *Chemosphere*, v. 53, n. 9, 2003
- PARAÍBA, L. C.; PULINO, P. Pesticide dispersion–advection equation with soil temperature effect. *Environmetrics*, v. 14, n. 5, p. 323–337, 2003.
- PARAÍBA, L. C.; SPADOTTO, C. A. Soil temperature effect in calculating attenuation and retardation factors. *Chemosphere*, v. 48, n. 9, p. 905–912, 2002.

- PIONKE, H. B.; DE ANGELIS, R. J. Method for distributing pesticide loss in field runoff between the solution and adsorbed phase. In: CREAMS, a Field Scale Model for Chemicals, Runoff, and Erosion from Agricultural Management Systems, USDA Conservation Res. Rep. 26 (Washington, DC: USDA, SEA), p. 607–645, 1972.
- PULINO, P.; FERNANDES, M. R. Resolução de Equações Diferenciais via Métodos dos Elementos Finitos, minicurso, ERMAC 2002, UNESP, Presidente Prudente, SP, 12 a 14 de Junho de 2002.
- RAPPAZ, J.; PICASSO, M. Introduction à l'analyse numérique, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1998.
- REICHMAN, R.; MAHRER, Y.; WALLACH, R. A combined soil–atmosphere model for evaluating the fate of surface–applied pesticide. 1. Model development and verification. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 1313–1320, 2000.
- REICHMAN, R.; MAHRER, Y.; WALLACH, R. A combined soil–atmosphere model for evaluating the fate of surface–applied pesticide. 2. The effect of varying environmental conditions. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 1321–1330, 2000.
- SAGEBIEL, J. C.; SEIBER, J. N.; WOODROW, J. E. Comparison of headspace and gas–stripping methods for determining the Henry's Law Constant (H) for organic compounds of low to intermediate H. *Chemosphere*, v. 25 n. 12, p. 1763–1768, 1992.
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., Ney York, 1993.
- STAUDINGER, J.; ROBERTS, P. V. A critical review of Henry's law constants for environmental applications. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. LOGAN, T. J. (Ed.), v. 26, n. 3, 205–297, 1996.
- SUN, N. Z. *Mathematical Modeling of Groundwater Pollution*. Springer, New York, 1995.

- SZECSODY, J. E.; BALES, R. C. Temperature effects on chlorinated-benzene sorption to hydrophobic surfaces. *Chemosphere* v. 22, n. 12, p. 1141–1151, 1991
- TAYLOR, A. W.; SPENCER, W. F. Volatilization and vapor transport processes. In: Cheng, H. H. (Ed.), *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. Soil Science Society of America Book Series: Wisconsin, 1990.
- TORIDE, N.; LEIJ, F. J.; VAN GENUCHTEN, M. Th. Flux-averaged concentrations for transport in soils having nonuniform initial solute distributions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 57, p. 1406–1409, 1993.
- TROUTON, F. IV On molecular latent heat, *Phil. Mag.*, v. 18, p. 54–57, 1884.
- VAN GENUCHTEN, M. Th.; WIERENGA, P. J. Solute Dispersion Coefficients and Retardation Factors. In: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. American Society of Agronomy. *Soil. Sci. Soc. Am.*, Wisconsin, Second Edition, p. 1025–1088, 1986.
- VAN WIJK, W. R. *Physics of plant environment*. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1963.
- VISCHETTI, C.; PERUCCI, P.; SCARPONI, L. Rimsulfuron in soil: Effect of persistence on growth and activity of microbial biomass at varying environmental conditions. *Biogeochemistry*, v. 39, p. 165–176, 1997.
- WAGENET, R. J.; RAO, P. S. C. Modeling Pesticide Fate in Soils. In: CHENG, H. H. (Ed.), *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. Soil Science Society of America Book Series: Wisconsin, 1990.
- WEBER, Jr, W. J.; DiGIANO, A. F. 1995. *Process Dynamics in Environmental Systems*. Environmental Science and Technology: A Wiley-Interscience Series of Texts and Monographs. New York, 1995.
- WU, J.; NOFZINGER, D. L. Incorporating temperature effects on pesticide degradation into a management model. *J. Environ. Qual.* v. 28, p. 92–100, 1999.

**Embrapa**

---

*Meio Ambiente*

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

