

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE
ATRAZINA EM SOLO PELA INSERÇÃO DE FIBRAS DE
PVDF (FLUORETO DE POLIVINILIDENO)

GABRIELLA MELO DE DEUS VIEIRA

ORIENTADORA: MICHÉLE DAL TOÉ CASAGRANDE, D.Sc.
COORIENTADOR: ANDRÉ L. BRASIL CAVALCANTE, D.Sc.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM GEOTECNIA
PUBLICAÇÃO: G.DM-354/2021

BRASÍLIA – DF, 15 JUNHO DE 2021.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM SOLO PELA
INSERÇÃO DE FIBRAS DE PVDF (FLUORETO DE POLIVINILIDENO)**

GABRIELLA MELO DE DEUS VIEIRA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE.**

APROVADA POR:

PROF^a. MICHÉLE DAL TOÉ CASAGRANDE, D.Sc. (UnB)
(ORIENTADOR)

PROF. ANDRÉ LUIS BRASIL CAVALCANTE, D.Sc. (UnB)
(COORIENTADOR)

PROF. NEWTON MOREIRA DE SOUZA, D.Sc. (UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)

PROF^a. MARIA EUGÊNIA GIMENEZ BOSCOV, D.Sc. (USP)
(EXAMINADOR EXTERNO)

DATA: BRASÍLIA/DF, 15 DE JUNHO DE 2021.

FICHA CATALOGRÁFICA

VIEIRA, GABRIELLA MELO DE DEUS

Avaliação do Potencial de Adsorção de Atrazina em Solo pela Inserção de Fibras de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno). Distrito Federal, 2021.

xxi, 89 p., 210x297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Geotecnia, 2021).

Dissertação Mestrado - Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Fibras PVDF (Fluoreto de Polivinilideno)	2. Atrazina
3. Plumas de contaminação	4. Difusão
I. ENC/FT/UnB	II. Mestre

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

VIEIRA, G. M. D. (2021). **Avaliação do potencial de adsorção de atrazina em solo pela inserção de fibras de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno).** Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM-354/2021, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 89 p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Gabriella Melo de Deus Vieira

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO: **Avaliação do potencial de adsorção de atrazina em solo pela inserção de fibras de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno).**

GRAU/ANO: Mestre/2021

É concedida à Universidade de Brasília a permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Gabriella Melo de Deus Vieira

QS 7 Rua 820 Lote 03 Apto 224, Edifício Portal do Sul, Taguatinga Sul

71971-540 - Taguatinga/DF - Brasil

gabriellamelojp@gmail.com

DEDICATÓRIA

Dedico essa e todas as conquistas da minha vida a Deus, que me abençoa e me dá forças em todos os meus caminhos. Dedico também à minha família, em especial aos meus pais e minhas madrinhas por todo apoio, compreensão e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força num período tão delicado para todos.

Aos meus pais, por todo amor e apoio. Sou muito grata por ter vocês sempre comigo.

À minha orientadora, prof. Michéle Casagrande, por todos os ensinamentos. Em todas as vezes que conversamos, você me pôs para cima, confiou em mim e lutou por mim. Muito obrigada, prof.!

Ao meu coorientador, prof. André Brasil, que dispôs tanto do seu tempo para essa pesquisa, muito obrigada pela sua dedicação e por todos os ensinamentos.

Ao meu namorado, Maykon, muito obrigada por todo o companheirismo ao longo de todo o mestrado e por toda a ajuda, principalmente nos ensaios. Não digo que seria impossível, mas teria sido um milhão de vezes mais difícil sem a sua ajuda.

Aos meus colegas/amigos de turma, considero-os muito! Agradeço em especial aos meus grandes parceiros: Alexia, Caio, Fernando, Gabriel, Juan e Raísia. A caminhada foi difícil, mas com vocês com certeza foi muito mais divertida! Quanta saudade de todos vocês!

Aos meus amigos de longa data: Edriza, Fagner, Ivonne, Lucas Gabriel, Matheus Viana e Nathália Boaventura. Muito obrigada pelo apoio e ajuda de cada um de vocês, sou muito grata por tê-los!

Ao grupo GEOFLUXO, por todo o acolhimento e disponibilidade. Agradeço em especial à Manuelle, Marina, Moisés, Dhara e Camilla por toda a ajuda ao longo da pesquisa, principalmente na parte de análises químicas e da modelagem.

Ao grupo de pesquisa da Casagrande! Gostaria de agradecer por todo o apoio e incentivo nessa caminhada. Um agradecimento em especial ao Matheus Machado e a Nathália Boaventura, que me ajudaram muito nessa dissertação. Nathália foi parte da banca do meu seminário, suas colocações engrandeceram muito o trabalho e Matheus me ajudou muito com as análises químicas, fica aqui o meu muito obrigado a vocês!

A toda a equipe dos laboratórios de Geotecnia da UnB e da UCB, muito obrigada! Deixo meu agradecimento especial ao Saimo, técnico da UnB, ao Gleydson e ao Jaidson, técnicos da UCB, por toda a ajuda durante os ensaios.

A toda a equipe do laboratório Quinosan, em especial ao Elias e a Tayza, agradeço encarecidamente por terem disponibilizado o equipamento para as análises químicas e o seu tempo para me ajudar com os resultados.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço à Universidade de Brasília e a todos do programa de Pós-Graduação em Geotecnia da universidade.

RESUMO

Avaliação do Potencial de Adsorção de Atrazina em Solo pela Inserção de Fibras de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno)

Sabe-se que apesar de se tratar de um problema antigo, a contaminação de solos e águas subterrâneas passou a ser intensificada a partir do século XVIII, com a Revolução Industrial, período em que se utilizou largamente maquinários a vapor e se introduziu a fabricação de produtos químicos, intensificando a contaminação e poluição do meio natural. Atualmente, com a disseminação de práticas sustentáveis e de noções como a finitez dos recursos naturais, além da preocupação com o meio ambiente e com a saúde humana, estudos voltados para a fiscalização de áreas potencialmente degradadas, medidas de contenção de contaminantes e de remediação das áreas contaminadas estão sendo cada vez mais realizadas. Este estudo, em particular, busca avaliar a inserção de fibras de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno) no solo como elemento de barreira, a fim de conter as plumas de contaminação. As fibras de PVDF são materiais duráveis e resistentes, que além de apresentarem possível potencial de material de reforço de solos, estão ligadas aos mecanismos de absorção e adsorção de contaminantes, devido à hidrofobicidade e à superfície de contato do material. Sendo assim, para tal finalidade, primeiramente foram realizados ensaios de caracterização do solo arenoso e das fibras utilizadas na pesquisa. Posteriormente foram realizados os ensaios de absorção em água e em contaminantes (solução com atrazina e em óleo diesel) em fibras de PVDF e também em fibras de polipropileno como comparativo. Depois foram realizados ensaios de difusão em solo arenoso com o contaminante escolhido para tal, uma solução com atrazina (555,63 ppm), com a inserção de fibras de PVDF e de polipropileno, também como comparativo, sendo as fibras dispostas no formato de manta, em diferentes teores em relação à massa de solo seca. Com os resultados das análises químicas da fase líquida e do solo das células de difusão, foi possível incluir os dados em um modelo de difusão pura no software Wolfram Mathematica a fim de se obter os coeficientes de difusão, de distribuição ou adsorção e os fatores de retardo do compósito. Por fim, foi possível atestar a eficiência das fibras de PVDF na adsorção de contaminantes, e, conseqüentemente, como elemento de barreira.

Palavras-chave: Fibras PVDF (Fluoreto de Polivinilideno); Atrazina; Plumais de Contaminação; Difusão.

ABSTRACT

Evaluation of the Potential for Atrazine Adsorption in Soil by PVDF Fibers (Polyvinylidene Fluoride) Insertion

It is known that although this is an old problem, the contamination of soils and groundwater has been intensified since the eighteenth century, with the Industrial Revolution, a period in which steam-powered machinery was widely used, and the manufacture of chemicals was introduced, intensifying the contamination and pollution of the natural environment. Currently, with the dissemination of sustainable practices and notions such as the finite nature of natural resources, in addition to the concern with the environment and human health, studies focused on the monitoring of potentially degraded areas, contaminant containment measures, and the remediation of the contaminated sites are increasingly conducted. This study, in particular, seeks to evaluate the insertion of PVDF (Polyvinylidene Fluoride) fibers into the soil as a barrier element to contain contamination plumes. PVDF fibers are durable and resistant materials, which, besides presenting possible potential as soil reinforcement material, are linked to contaminant absorption and adsorption mechanisms due to the hydrophobicity and the contact surface of the material. Thus, firstly, characterization tests of the sandy soil and the fibers used in the research were performed for this purpose. Subsequently, the absorption tests in water and contaminants (solution with atrazine and diesel oil) in PVDF fibers and polypropylene fibers were performed as a comparison. Then, diffusion tests were performed on sandy soil the contaminant chosen for such, a solution with atrazine (555,63 ppm), with the insertion of PVDF and polypropylene fibers, also as a comparison. These were placed in blanket format at different levels in relation to the dry soil mass. With the results of the chemical analyses of the liquid phase and the soil from the diffusion cells, it was possible to include the data in a diffusion model in Wolfram Mathematica software in order to obtain the diffusion, distribution or adsorption coefficients and the retardation factors of the fibers. Finally, it was possible to attest the efficiency of PVDF fibers in the adsorption of contaminants, and consequently, as a barrier element.

Keywords: PVDF Fibers (Polyvinylidene Fluoride); Atrazine; Contamination Plumes; Diffusion.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. MOTIVAÇÃO.....	1
1.2. OBJETIVOS.....	4
1.2.1. OBJETIVO GERAL	4
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
1.3. ESCOPO DA DISSERTAÇÃO.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. CONTAMINAÇÃO E POLUIÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	6
2.2. PESTICIDAS.....	8
2.3. TRANSPORTE DE CONTAMINANTES.....	13
2.3.1. PROCESSOS FÍSICOS.....	13
2.3.2. PROCESSOS QUÍMICOS.....	15
2.3.3. ISOTERMA LINEAR.....	18
2.3.4. ISOTERMA NÃO LINEAR DE FREUNDLICH	19
2.3.5. ISOTERMA NÃO LINEAR DE LANGMUIR	20
2.3.6. FATOR DE RETARDO.....	20
2.4. SOLUÇÃO DA CAMADA CONTAMINANTE EQUIVALENTE (CCE) PARA O ENSAIO DE DIFUSÃO PURA	21
2.5. MÉTODOS DE ANÁLISES QUÍMICAS	24
2.5.1. ESPECTROFOTOMETRIA	25
2.5.2. LEI DE LAMBERT-BEER.....	27
2.6. FIBRAS	28
2.6.1. FIBRAS SINTÉTICAS	28
2.6.2. FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PDVF).....	30
2.6.3. FIBRAS NA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS NA PESQUISA.....	39
3.1.1. SOLO ARENOSO.....	39

3.1.2.	FIBRAS DE PVDF	39
3.1.3.	FIBRAS DE POLIPROPILENO.....	40
3.1.4.	CONTAMINANTE: ATRAZINA	40
3.1.5.	CONTAMINANTE: ÓLEO DIESEL	41
3.2.	MÉTODOS.....	41
3.2.1.	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO SOLO ARENOSO	42
3.2.2.	ENSAIOS GEOQUÍMICOS	43
4.	RESULTADOS.....	53
4.1.	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO SOLO ARENOSO	53
4.2.	ENSAIOS GEOQUÍMICOS	54
4.2.1.	ENSAIO DE ABSORÇÃO EM FIBRAS	54
4.2.2.	ENSAIO DE ADSORÇÃO ADAPTADO.....	58
4.2.3.	ENSAIO DE DIFUSÃO.....	60
5.	CONCLUSÕES	78
5.1.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80
	REFERÊNCIAS	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Os 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil em 2019 (Fonte: IBAMA, 2021).	12
Tabela 2.2 - Classificação geral de métodos analíticos (Fonte: VASCONCELOS, 2019).....	24
Tabela 2.3 - Comparação de polímeros utilizados como fibra (Fonte: STABLER <i>et al.</i> 2014).	34
Tabela 4.1 - Índices físicos do solo arenoso utilizado na pesquisa.	53
Tabela 4.2 - Resultados dos ensaios de adsorção adaptados com água.	58
Tabela 4.3 - Resultados dos ensaios de adsorção adaptados com glicerina.	59
Tabela 4.4 - Resultados dos ensaios de adsorção adaptados com solução com atrazina.	59
Tabela 4.5 - Concentrações estimadas das amostras da fase líquida.	63
Tabela 4.6 - Concentrações estimadas nas amostras de solo.	64
Tabela 4.7 - Resultados obtidos do modelo de difusão pura.....	64
Tabela 4.8 - Coeficientes obtidos das isotermas de adsorção.	69
Tabela 4.9 – Fatores de retardo obtidos.	76
Tabela 4.10 – Coeficientes de difusão (D^*).	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fontes e tipos de contaminação da água subterrânea (Fonte: CIÊNCIA VIVA, 2020).....	8
Figura 2.2 - Países que mais utilizam pesticidas por área de terra de cultivo (Fonte: FAO, 2021).	9
Figura 2.3 - Pesticidas: Uso por área cultivada em 2018 (Fonte: FAO, 2021).	9
Figura 2.4 - Uso de pesticidas no Brasil de 1990 a 2018 em toneladas (Fonte: FAO, 2021)..	10
Figura 2.5 - Valores de importação de pesticidas por continente em 2018 (Fonte: FAO, 2021).	10
Figura 2.6 - Países que mais importaram pesticidas no mundo em 2018 (Fonte: FAO, 2021).	11
Figura 2.7 - Estrutura química da atrazina e dos seus metabólitos (Fonte: modificado de GRAYMORE <i>et al.</i> , 2001).....	11
Figura 2.8 - Velocidade de percolação de um soluto através do solo (Fonte: SOUZA PINTO, 2000).....	14
Figura 2.9 - Ilustração esquemática da difusão molecular (Fonte: ROWE <i>et al.</i> , 1995).	15
Figura 2.10 - Mecanismos físicos de mistura mecânica em escala microscópica (Fonte: modificado de FETTER, 1992).....	15
Figura 2.11 - Processos de sorção: absorção e adsorção (Fonte: ALCÂNTARA, 2020).	17
Figura 2.12 - Isotermas usuais no estudo dos solos (Fonte: modificado de BOSCOV, 2008). 18	
Figura 2.13 - Modelo representativo equivalente na solução CCE (Fonte: PAZ, 2015).	21
Figura 2.14 - Variação da concentração de contaminantes no instante inicial (Fonte: PAZ, 2015).....	22
Figura 2.15 - Etapas gerais da análise quantitativa (Fonte: VASCONCELOS, 2019).	25
Figura 2.16 - Luz incidida e transmitida na cubeta de quartzo (Fonte: HEESUNG SHIM, 2017).	26
Figura 2.17 - (a) Fonte de luz, (b) Colimador, (c) Prisma ou rede de difração, (d) Fenda seletora (e) Cubeta contendo solução, (f) Detector, (g) Leitor (Fonte: KASVI, 2018, adaptado de HEESUNG SHIM, 2017).....	26
Figura 2.18 - Faixa de frequências do espectro eletromagnético (Fonte: modificado de HEESUNG SHIM, 2017).....	27
Figura 2.19 - Curva de calibração.	28
Figura 2.20 - (a) Fibras de poliéster; (b) Fibras de PVDF; (c) Fibras de polipropileno.	29

Figura 2.21 – Unidade de repetição do PVDF, $-(C_2H_2F_2)_n-$	30
Figura 2.22 - (a) fase α , (b) fase β do PVDF (Fonte: TASCAN & NOHUT, 2014).....	31
Figura 2.23 - Diferença volumétrica de 1g de fibras de PVDF, de polipropileno e de poliéster (PET).	34
Figura 3.1 - Solo utilizado na pesquisa.	39
Figura 3.2 - Fibras de PVDF utilizadas na pesquisa.	40
Figura 3.3 – Fibras de polipropileno utilizadas na pesquisa.	40
Figuras 3.4 e 3.5 - Especificações da atrazina utilizada na pesquisa.	41
Figura 3.6 - Fluxograma dos ensaios realizados na pesquisa.....	42
Figura 3.7 - Pentapicnômetro do laboratório de Geotecnia da UnB.	43
Figura 3.8 - Ensaio de absorção em fibras.	44
Figura 3.9 - Esquema do ensaio de adsorção adaptado.....	45
Figura 3.10 - Tipo de célula utilizada nos ensaios de difusão.....	46
Figura 3.11 - Esquema da montagem das células de difusão com fibras.....	47
Figura 3.12 - (a) Célula com solo (sem fibras); (b) Célula com 2% de fibras de PVDF; (c) Célula com 1,13% de fibras de Polipropileno; e (d) Célula com 4% de fibras de PVDF.	48
Figura 3.13 - Espectrofotômetro utilizado nas análises químicas.....	49
Figura 3.14 - Dispositivo acoplado a seringa para retirar partículas de solo em suspensão. ...	50
Figura 3.15 - Amostragem das camadas de solo.....	50
Figura 3.16 - Preparação das amostras para as análises químicas.	51
Figura 3.17 - Cubeta de quartzo acoplada ao espectrofotômetro.....	51
Figura 4.1 - Curva Granulométrica do solo utilizado na pesquisa.	53
Figura 4.2 - Resultados de absorção em água durante 15 dias (360 h).	54
Figura 4.3 - Resultados de absorção em água durante 8h (480min).	55
Figura 4.4 - Resultados de absorção em solução com atrazina durante 8h (480min).....	56
Figura 4.5 - Resultados de absorção em óleo diesel durante 8h (480min).....	57
Figura 4.6 - Absorbância <i>versus</i> comprimento de onda.....	61
Figura 4.7 - Curvas de calibração da atrazina.	62
Figura 4.8 - Ajustes das curvas de calibração da atrazina.....	63
Figura 4.9 - Concentração nas amostras de solução ao longo do tempo de ensaio.....	65
Figura 4.10 - Concentração de atrazina na solução intersticial nas amostras de solo ao longo da profundidade do corpo de prova.....	66
Figura 4.11 - Concentração de atrazina ao longo da espessura dos corpos de prova.....	67
Figura 4.12 - Ajuste 3D da célula 1, sem fibras.....	67

Figura 4.13 - Ajuste 3D da célula 2, com 2% de fibras de PVDF.	68
Figura 4.14 - Ajuste 3D da célula 3, com 1,13% de fibras de polipropileno.	68
Figura 4.15 - Ajuste 3D da célula 4, com 4% de fibras de PVDF.	68
Figura 4.16 - Isoterma Linear da célula 1, sem fibras.	70
Figura 4.17 - Isoterma Linear da célula 2, com 2% de fibras de PVDF.	70
Figura 4.18 - Isoterma Linear da célula 3, com 1,13% de fibras de polipropileno.	71
Figura 4.19 - Isoterma Linear da célula 4, com 4% de fibras de PVDF.	71
Figura 4.20 - Isoterma de Freundlich da célula 1, sem fibras.	72
Figura 4.21 - Isoterma de Freundlich da célula 2, com 2% de PVDF.	72
Figura 4.22 - Isoterma de Freundlich da célula 3, com 1,13% de polipropileno.	73
Figura 4.23 - Isoterma de Freundlich da célula 4, com 4% de PVDF.	73
Figura 4.24 - Isoterma de Langmuir da célula 1, sem fibras.	74
Figura 4.25 - Isoterma de Langmuir da célula 2, com 2% de fibras de PVDF.	74
Figura 4.26 - Isoterma de Langmuir da célula 3, com 1,13% de fibras de polipropileno.	75
Figura 4.27 - Isoterma de Langmuir da célula 4, com 4% de PVDF.	75

LISTA DE ABREVIACES

Categoria	Abreviao	Significado
Organizaes	ABNT	Associao Brasileira de Normas Técnicas
	CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
	CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
	FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
	IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
	MMA	Ministério do Meio Ambiente
	MCTIC	Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovaes
	OMS	Organizao Mundial da Sade
	USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
Metais	Cd	Cádmio
	Co	Cobalto
	Cu	Cobre
	Ni	Níquel
	Pb	Chumbo
	Zn	Zinco
	Cr	Cromo
Compostos Químicos	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	Atrazina
	C ₂ H ₂ F ₂	Unidade de repetio do PVDF
	KBr	Brometo de Potássio

LISTA DE ABREVIACOES, NOMECLATURAS E SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
A	Absorção
Abs	Absorbância
<i>b</i>	Constante relacionada à energia de adsorção – Isoterma de Langmuir
CC	Coefficiente de curvatura
c_e	Concentração de equilíbrio no solo
c_f	Concentração final da solução
c_i	Concentração inicial da solução
CNU	Coefficiente de uniformidade
c_s	Concentração adsorvida no solo
$c_{s,máx}$	Concentração máxima contaminante adsorvido no solo
c_w	Concentração da solução em equilíbrio
D^*	Coefficiente de difusão no meio poroso
D_0	Coefficiente de difusão em solução aquosa
D_H	Coefficiente de dispersão hidrodinâmica
D_p^*	Coefficiente de difusão da pluma de contaminação
<i>e</i>	ndice de vazios
$e_{mín}$	ndice de vazios Mínimo
$e_{máx}$	ndice de vazios Máximo
G_s	Densidade real dos grãos
<i>g</i>	Aceleração da gravidade
<i>i</i>	Gradiente hidráulico
J_D	Componente de fluxo difusivo
<i>k</i>	Coefficiente de permeabilidade ou condutividade hidráulica
K_d	Coefficiente de distribuição
K_f	Coefficiente de partição de Freundlich
<i>m</i>	Coefficiente exponencial de Freundlich/parâmetro adimensional
<i>M</i>	Massa de solo utilizada no ensaio de difusão
<i>n</i>	Porosidade do solo
Pe	Peso seco das fibras

Símbolo	Significado
P_{ht}	Peso úmido das fibras
Q	Vazão de água através de uma seção transversal
R	Fator de retardo
T	Transmitância
t	Tempo
V	Volume de solução na célula de difusão
v_p	Velocidade da pluma de contaminação
x	Espaço/profundidade
θ_w	Teor de umidade volumétrico
ρ_d	Massa específica seca do solo
ρ_w	Massa específica do fluido/ Massa específica da solução

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO

Sabe-se que desde os tempos primordiais, o meio físico é afetado pela atividade humana, contudo, a partir da Revolução Industrial, o processo de contaminação e poluição do meio ambiente mudou drasticamente, tanto na forma quanto na intensidade.

O período de Revolução Industrial, que teve seu início na Inglaterra entre os séculos XVIII e XIX (1ª fase), foi um grande marco para diferentes setores, como o comércio, a medicina e a ciência. Esse período foi caracterizado, principalmente, pela introdução do trabalho industrial, em substituição ao manual, através de maquinários que possibilitavam ganho de produção e tempo, do desenvolvimento dos transportes, dos meios de comunicação e durante a 2ª fase da revolução, das vacinas e antibióticos. Contudo, por outro ponto de vista, pode ser visto como o período em que se intensificou a emissão de substâncias advindas das indústrias, em que desenvolveu o uso de elementos radioativos e do lançamento de bombas atômicas (3ª fase), entre outros.

Essas substâncias, vindas de indústrias e da agricultura ou elementos radioativos, podem entrar em contato com os seres vivos de diferentes maneiras, como por exemplo: pelo ar, pelo contato direto com as mãos, pela ingestão e desencadear uma série de doenças no corpo humano. Além disso, podem afetar a biota, o solo e a água.

Um dos grandes problemas de contaminação no Brasil se concentra na atividade agrícola, que é uma das principais bases da economia do país desde os primórdios de sua colonização. A utilização de pesticidas tornou-se necessária a fim de repelir e/ou mitigar insetos, animais, micróbios e ervas daninhas. Entre os pesticidas, existem a classe de herbicidas, responsáveis pelo controle das ervas daninhas. Por sua vez, dentro dessa classe, uma substância muito utilizada no Brasil é a atrazina, que possui efeitos ao sistema nervoso central, o sistema endócrino e o sistema imunológico de humanos (MENCOBONI *et al.* 1992; COOPER *et al.*, 1999; SANDERSON *et al.* 2001; RODRIGUEZ *et al.* 2005; ROWE *et al.* 2007).

Por outro lado, durante o final do século XX e início do século XXI, quando a população mundial voltou seu olhar à finitude dos recursos naturais e à poluição dos recursos hídricos,

começou-se a disseminação de políticas sustentáveis em todo o mundo, e em relação aos solos e as águas subterrâneas, medidas de controle de poluentes e remediação de áreas degradadas.

Como uma das alternativas de controle de plumas de contaminação nos solos, existe a utilização de materiais alternativos, como os geossintéticos e as fibras. Os geossintéticos, que além de proporcionar a melhoria das propriedades mecânicas de um solo, podem desempenhar funções como separação, filtração, drenagem e de barreira.

O uso de geossintéticos na geotecnia é bastante difundido atualmente e cada vez mais novos produtos e aplicações chegam ao mercado. Já a utilização de fibras é um estudo bastante recente, tendo como um dos precursores o estudo de Vidal (1969) que introduziu a ideia do solo reforçado, ou chamada “terra reforçada” com fibras. Já a utilização desses materiais no controle de poluentes do solo é ainda mais recente.

Faur *et al.* (2005) utilizaram fibras de carvão ativado para analisar a adsorção de pesticidas; Monteiro (2009) estudou o uso de fibras de coco na adsorção de íons metálicos; Oliveira *et al.* (2018) utilizaram bagaço de cana na adsorção de biodiesel; Luo *et al.* (2019) pesquisaram o uso de fibras de polipropileno na adsorção de cromo; Ran *et al.* (2020) estudaram a utilização de fibras de polipropileno na adsorção de parabenos.

Nesse contexto, o polímero Fluoreto de Polivinilideno (PVDF) tem sido estudado em diversas aplicações devido as propriedades que desempenha. Thiéli *et al.* (2010) citam as excelentes resistências química, estabilidade térmica e propriedades mecânicas do material.

O PVDF pode ser encontrado em diferentes formatos, como em membranas, fibras, aglutinantes e espumas, sendo o primeiro citado, mais comum nas pesquisas. Bentini *et al.* (2019), que durante o seu estudo combinaram o polímero com outras substâncias para formação de uma espuma, complementam que além das propriedades citadas anteriormente, os materiais fundamentados em PVDF conferem desempenho rápido e seletivo e alta capacidade de sorção. Além disso, sugerem que tais materiais devem combinar baixo custo, eficiência, fácil fabricação e possibilidade de produção em larga escala.

Field *et al.* (1994) utilizaram diferentes tipos de surfactantes (tensoativos muito encontrados em detergentes e sabonetes) em dois tipos de membrana de microfiltração (Ceramesh e PVDF) e observaram que para os dois tipos de membrana, todos os surfactantes testados obtiveram uma redução significativa no fluxo, sendo esta redução maior para as membranas de PVDF. A interação entre solutos e microfiltração pode levar à uma adsorção pelos poros e pela superfície, reduzindo o fluxo e a transmissão das macromoléculas (KRONER *et al.*, 1986).

O transporte de contaminantes e/ou poluentes no solo pode ocorrer devido aos gradientes de velocidades ou de concentração, onde a massa de soluto (contaminante) se move com e através do solvente (água) no solo. Existem vários mecanismos de transporte, como: a advecção, dispersão mecânica, difusão molecular ou iônica, as reações químicas entre o soluto e os sólidos e as reações químicas do próprio soluto. Em fluxos a altas velocidades de percolação, predomina o transporte por dispersão mecânica, já em baixas velocidades ou mesmo em condições hidrostáticas, o contaminante migra através da difusão (GILLHAN *et al.*, 1984).

Em relação às reações entre o soluto e sólidos, destaca-se a adsorção. A adsorção pode ser entendida como um processo físico-químico em que se pode ter enriquecimento ou esgotamento de um ou mais componentes em uma camada interfacial (GREGG & SING, 1982). Boscov (2008) explica, de maneira simplificada, que é a reação na qual a substância é acumulada em uma interfase entre duas fases da matéria, que faz com que haja redução de concentração do contaminante na solução.

Pode-se entender melhor o processo de adsorção por meio de isotermas de adsorção, que relacionam a concentração de contaminante no solo e no líquido intersticial. As principais isotermas usadas na geotecnia são: Isoterma Linear, de Langmuir e de Freundlich. Por meio da utilização de modelos de adsorção, de dados da literatura e condições de contorno aplicadas pode-se simular situações encontradas em campo e assim prever o comportamento de um dado contaminante no solo ou comparar situações de campo ou de experimentos (SILVEIRA, 2014; FONSECA *et al.*, 2019; GUIMARÃES, 2020; ALCÂNTARA, 2020).

A pesquisa a ser desenvolvida enquadra-se nas prioridades, no âmbito do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC), dentro da área de tecnologias

para o desenvolvimento sustentável no que diz respeito a tratamento de poluição e preservação ambiental. O foco desse estudo se enquadra principalmente na prevenção de desastres ambientais envolvendo a atrazina (herbicida) e na preservação ambiental, para que o material utilizado (fibras de PVDF) consiga conter o contaminante, impedindo que esse não seja transportado para as águas subterrâneas.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho consiste em avaliar a inserção de fibras de PVDF em solo arenoso e a sua eficiência como elemento de adsorção, para que as fibras possam atuar como barreira à atrazina.

1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a caracterização física e química do solo e das fibras utilizadas na pesquisa;
- Realizar o ensaio de absorção de água e de diferentes contaminantes (atrazina e óleo diesel) em fibras de PVDF a fim de se avaliar a eficácia das fibras quanto à absorção e ao tipo de contaminante;
- Realizar o ensaio de adsorção de contaminantes nas fibras, a fim de se verificar a influência do tipo de contaminante e do tipo e da quantidade de fibra;
- Realizar o ensaio de difusão em corpos de prova com o solo arenoso e as fibras de PVDF inseridas no formato de manta, a fim de se obter os valores de concentração do contaminante atrazina ao longo do tempo e da profundidade do corpo de prova e, por meio de modelagem no software Wolfram Mathematica, obter o coeficiente de difusão, de adsorção e de retardo de cada experimento;
- Analisar comparativamente os resultados obtidos com as fibras PVDF com as fibras de polipropileno e com o solo natural (sem a inserção de fibras) na adsorção do contaminante estudado.

1.3. ESCOPO DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho constitui-se de 5 capítulos:

No Capítulo 1, expõe-se a proposta do trabalho, sua justificativa e objetivos.

No Capítulo 2, aborda-se uma breve revisão bibliográfica sobre o tema proposto e assuntos pertinentes a ele, como transporte de contaminantes e o uso de fibras na área geotécnica. O foco da revisão bibliográfica será dado ao material de estudo no trabalho, o PVDF, destacando suas principais funções, propriedades e estudos que já foram realizados utilizando esse material na adsorção de contaminantes.

No Capítulo 3, apresenta-se toda a metodologia da dissertação. Destacando o modo como foram realizados os ensaios e a simulação do comportamento das fibras no software Wolfram Mathematica.

No Capítulo 4 são retratados os resultados obtidos dos ensaios e das simulações, sempre buscando comparar com os dados obtidos na literatura.

No Capítulo 5 abordam-se as conclusões retiradas deste trabalho e sugestões de pesquisas futuras sobre o tema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado o embasamento teórico que dará suporte ao desenvolvimento do tema, conforme os objetivos.

2.1. CONTAMINAÇÃO E POLUIÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Nos últimos anos a população mundial começou a voltar o seu olhar para as questões ambientais. No Brasil não foi diferente. Em 1987, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por meio da ABNT NBR 10.004/2004 (norma revisada), normatizou a classificação dos resíduos sólidos para que esses materiais pudessem ser gerenciados de forma adequada e em 2010 foi decretada a Lei 12.305 que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) cujo objetivo é reger o desenvolvimento sustentável através do incentivo da não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento de resíduos sólidos e destinação final adequada de rejeitos (MMA - BRASIL, 2020).

De acordo com a ABNT NBR 10.004/2004 os resíduos são classificados em: a) classe I – Perigosos; b) classe II – Não perigosos; c) classe II A – Não inertes; e d) classe II B – Inertes. Os resíduos de classe I, devido às suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, podem apresentar risco à saúde pública, como provocar a mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices e ao meio ambiente. Os resíduos de classe II A não se enquadram nas classes I e II B e possuem como propriedades a biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Por fim, os resíduos da classe II B ou chamados inertes são descritos na norma como resíduos que quando submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, não terão nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, exceto a cor, turbidez, dureza e sabor.

Existem diversos tipos de resíduos sólidos, citam-se os resíduos sólidos urbanos (RSU), resíduos de construção civil, industriais, de estações de tratamento de água e de esgoto, entre outros. Esses materiais podem conter substâncias tóxicas, e quando descartados de forma inadequada, podem contaminar ou poluir os solos e posteriormente os lençóis freáticos, através da percolação das substâncias no meio poroso.

É importante ressaltar a diferença dada nesta pesquisa para as palavras contaminante e poluente, já que a recorrência frequente aos temas de impactos ambientais, tornou dúbios ou sinônimos tais termos. A definição aqui adotada, fundamenta-se em Chapman (2007), no qual a contaminação do ambiente se dá pela presença de substâncias exógenas ou em concentrações superiores às naturais, porém sem que efeitos negativos sejam necessariamente causados, já a poluição é um reflexo de uma contaminação em excesso, isto é, essas substâncias encontram-se em concentrações tão elevadas que provocam efeitos deletérios para o funcionamento do ecossistema local.

A utilização do termo contaminante/contaminação neste estudo ocorre de forma majoritária, uma vez que possui significado amplo, isto é, nem todo contaminante pode ser considerado poluente, entretanto todo poluente é um contaminante (CHAPMAN, 2007). Além disso, almeja-se que os métodos apresentados possam ser aplicados a quaisquer situações que envolvam uma variação da concentração de substâncias e que permitam subsidiar uma análise *a posteriori* dos impactos no meio ambiente e para a sociedade.

Uma área contaminada é definida como uma área onde existiu uma fonte de contaminação primária e, como resultado, possui quantidades de matéria ou concentrações de substâncias em ao menos um dos compartimentos do meio ambiente, capazes de causar danos aos bens a proteger. Nesta área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente como, por exemplo, no solo, nas rochas, nos materiais utilizados para aterros, nas águas subterrâneas ou, de uma forma geral, nas zonas não saturada e saturada, além de poderem concentrar-se nas paredes, nos pisos e nas estruturas de construções (CETESB, 2020).

Existe uma variedade de fontes de contaminação da água subterrânea (Figura 2.1) devido às ações antrópicas. Entre elas pode-se citar: contaminação por vazamento de tanques de armazenamento de combustíveis enterrados, aterros sanitários, atividade agrícola, vazamento de sistemas de esgotamento sanitário, acidentes que causam derramamento de produtos perigosos no solo, e que por infiltração atingem a água subterrânea, atividades de mineração e de energia nuclear, entre outros.



Figura 2.1 - Fontes e tipos de contaminação da água subterrânea (Fonte: CIÊNCIA VIVA, 2020).

Dentre os principais tipos de contaminantes, tem-se:

- Hidrocarbonetos totais de Petróleo: Compostos Aromáticos BTEX (hidrocarbonetos de cadeiras benzênicas, Alcanos (parafinas ou alifáticos saturados), alcenos (olefinas) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos; substâncias encontradas em combustíveis;
- Solventes Clorados: Metanos Clorados, etanos clorados e etenos clorados;
- Cetonas;
- Pesticidas: Inseticidas, fungicidas, herbicidas, raticidas e nematicidas;
- Poluentes Emergentes (Compostos químicos que não são comumente monitorados, mas que podem causar malefícios ao meio ambiente e seres vivos);
- Metais Pesados.

Como o principal contaminante utilizado na pesquisa é a atrazina, que se enquadra como herbicida entre os tipos de pesticidas, o foco será dado nessa classe de contaminantes.

2.2. PESTICIDAS

O Brasil é um dos maiores produtores agropecuários do mundo e a fim de manter a exportação e a qualidade de produção, utiliza intensivamente de sementes transgênicas e

insumos químicos, como os fertilizantes e pesticidas, sendo o maior comprador de pesticidas do mundo desde 2008 (PIGNATI *et al.*, 2017). A ação desses insumos visa provocar a morte de insetos, fungos e ervas daninhas, entretanto, o processo de disseminação desses produtos (seja por pulverização manual, por bombas ou por tratores, ou ainda por pequenos aviões) acaba por contaminar plantações, o solo da região, águas subterrâneas, além dos trabalhadores, moradores de regiões vizinhas e animais.

Nas Figuras 2.2 e 2.3 podem ser observados os dados mais recentes da Organização para Alimentação e Agricultura (FAO) sobre o uso de pesticidas por área cultivada. Percebe-se que embora o Brasil não esteja na lista de países que mais se utilizam pesticidas, está num estágio avançado do uso, de 7,25 ou mais quilos por hectare, conforme exposto na Figura 2.3.

Pesticidas – Soma do uso por área de terra de cultivo (2018)

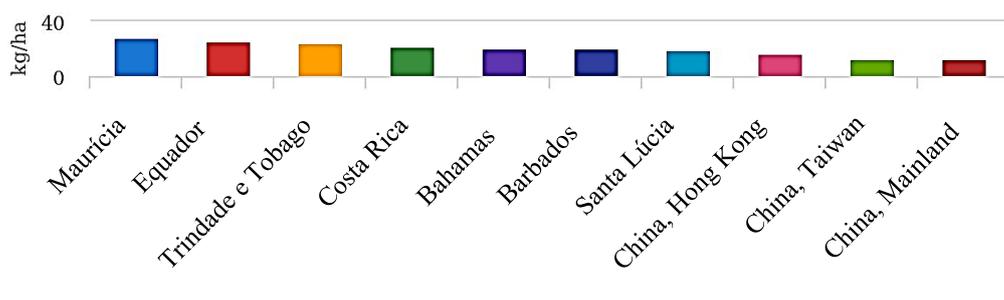


Figura 2.2 - Países que mais utilizam pesticidas por área de terra de cultivo (Fonte: FAO, 2021).

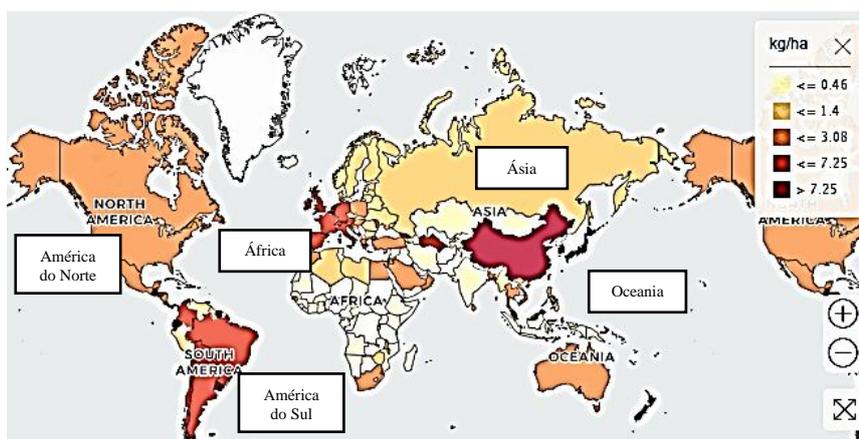


Figura 2.3 - Pesticidas: Uso por área cultivada em 2018 (Fonte: FAO, 2021).

Na Figura 2.4 observa-se os valores, em toneladas, de uso de pesticidas no Brasil de 1990 a 2018 (FAO, 2021).

Brasil: Uso de pesticidas (1990 – 2018)

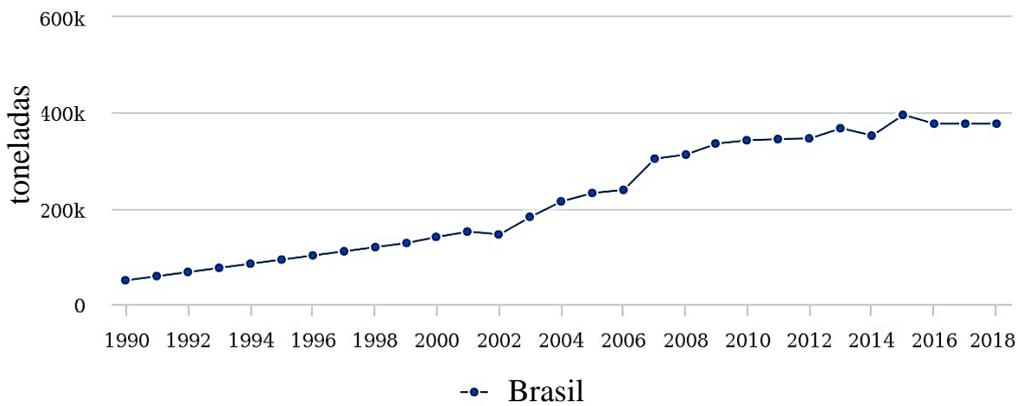


Figura 2.4 - Uso de pesticidas no Brasil de 1990 a 2018 em toneladas (Fonte: FAO, 2021).

Quanto à importação de pesticidas, vê-se na Figura 2.5 (FAO, 2021) os valores de porcentagem de importação dos continentes em 2018, tendo como continente que mais importa esses produtos a Europa, seguida pelo continente americano.

Valores de importação de pesticidas por continente (2018)

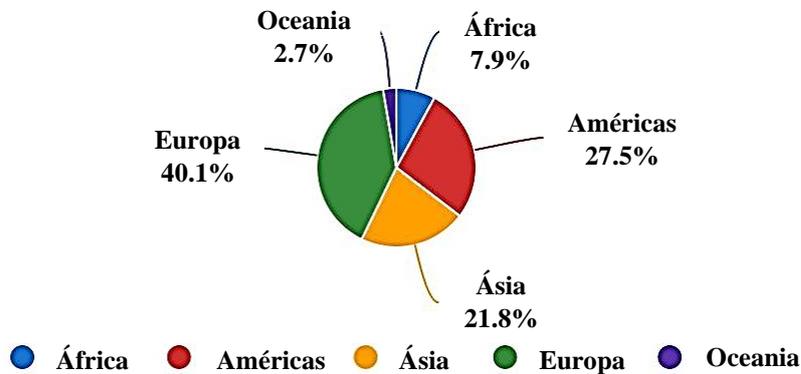


Figura 2.5 - Valores de importação de pesticidas por continente em 2018 (Fonte: FAO, 2021).

Já na Figura 2.6 é possível observar que o Brasil se encontra na primeira posição entre os países que mais importam pesticidas. Segundo a Ambscience (2020), o uso em excesso desses materiais pode poluir o solo, ao sobrecarregar nutrientes e alterar a composição natural do solo, elevar a toxicidade do mesmo por meio da disposição de metais pesados e até torná-lo infértil.

Países que mais importaram pesticidas no mundo (2018)

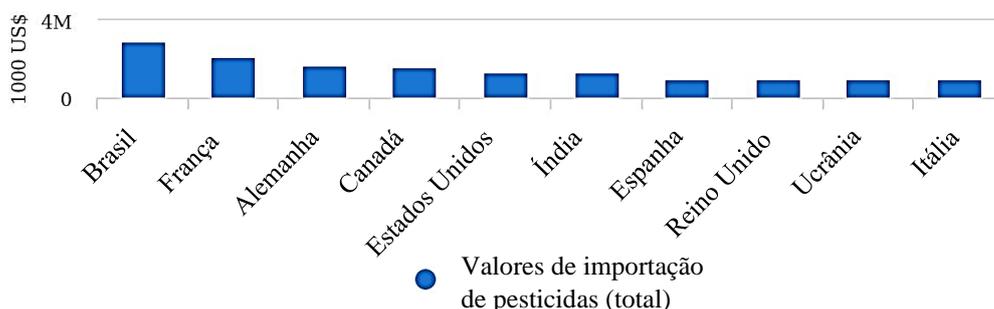
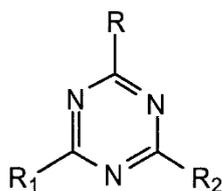


Figura 2.6 - Países que mais importaram pesticidas no mundo em 2018 (Fonte: FAO, 2021).

A atrazina se enquadra na família dos herbicidas entre os pesticidas. É muito utilizada em plantações de milho, cana de açúcar e sorgo, a fim controlar as ervas daninhas. Por meio da Figura 2.7 é possível observar a estrutura química da atrazina e dos seus metabólitos (termo utilizado em farmacologia e bioquímica, em especial na farmacocinética, para um produto do metabolismo de uma determinada molécula ou substância).



Composto	Código	R	R ₁	R ₂
Atrazina	ATZ	Cl	NHCH(CH ₃) ₂	NHCH ₂ CH ₃
Desetilatrazina	DEA	Cl	NHCH(CH ₃) ₂	NH ₂
Desisopropilatrazina	DIA	Cl	NH ₂	NHCH ₂ CH ₃
Didealquilatrazina	DDA	Cl	NH ₂	NH ₂
Hidroxiatrazina	HA	OH	NHCH(CH ₃) ₂	NHCH ₂ CH ₃
Desetilhidroxiatrazina	DEHA	OH	NHCH(CH ₃) ₂	NH ₂

Figura 2.7 - Estrutura química da atrazina e dos seus metabólitos (Fonte: modificado de GRAYMORE *et al.*, 2001).

A atrazina pode se degradar em vários metabólitos, sendo os mais comuns: hidroxiatrazina (HA), desetilatrazina (DEA), desisopropilatrazina (DIA), didealquilatrazina (DDA) e desetilhidroxiatrazina (DEHA). Segundo Graymore *et al.* (2001), existem cinco processos que determinam a taxa de degradação da atrazina nos solos: hidrólise, adsorção, volatilização, fotodegradação e degradação microbiana. Os autores explicam que DIA, DEA e DDA são formados por meio de biodegradação, já a HA e DEHA podem ser formadas por meio de reações químicas no solo ou por biodegradação. Características como pH do solo e teor de

matéria orgânica podem influenciar nesses processos. DEA e DIA são fitotóxicos, ou sejam, são prejudiciais aos vegetais, já DDA e HA não apresentam essa característica porque são absorvidos pelas plantas com menos facilidade do que a atrazina (JONES & WINCHELL, 1984).

Em relação aos efeitos à saúde humana, diversos estudos indicaram que a exposição à atrazina pode prejudicar o sistema nervoso central, o sistema endócrino e o sistema imunológico de humanos (MENCOBONI *et al.* 1992; COOPER *et al.*, 1999; SANDERSON *et al.* 2001; RODRIGUEZ *et al.* 2005; ROWE *et al.* 2007). Já entre os metabólitos, Winkelmann e Klaine (1991) evidenciaram que a DEA é o metabólito mais preocupante, sendo quase tão tóxico quanto a atrazina e indicaram, por meio de provas toxicológicas, que apenas DEA, DIA e DDA são de fato prejudiciais à saúde humana.

Segundo os dados mais recentes do IBAMA, dentre os ingredientes ativos mais vendidos no Brasil em 2019, a atrazina encontra-se em 5º lugar com o total de vendas de 23.429,38 t (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Os 10 ingredientes ativos mais vendidos no Brasil em 2019 (Fonte: IBAMA, 2021).

Os 10 ingredientes ativos mais vendidos – 2019		
Ingrediente Ativo (IA)	Vendas (t IA)	Ranking
Glifosato e seus sais	217.592,24	1º
2,4-D	52.426,92	2º
Mancozebe	49.162,59	3º
Acefato	28.432,50	4º
Atrazina	23.429,38	5º
Clorotalonil	16.653,05	6º
Dicloreto de paraquate	16.398,14	7º
Malationa	13.576,47	8º
Enxofre	11.882,33	9º
Clorpirifós	10.827,78	10º

Devido às questões ambientais, a atrazina foi banida da Itália e da Alemanha em 1991 e em 2004 de toda a União Europeia. O Limite Máximo de Resíduos (LMR) de atrazina permitido na UE é de 0,1 µg/L, já no Brasil é de 2 µg/L (CONAMA 357/05), 20 vezes maior e nos EUA, de 3 µg/L. A Organização Mundial da Saúde (OMS) estabeleceu o valor de 100 µg/L

que corresponde ao somatório da atrazina e de seus metabólitos, esse valor foi adotado por países como a Nova Zelândia, já o Canadá utiliza 5 µg/L para o conjunto de substâncias.

2.3. TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

O transporte de contaminantes em meios porosos, como o solo, se dá por meio de processos físicos, químicos e biológicos.

2.3.1. PROCESSOS FÍSICOS

Dentre os processos físico-químicos, existem a advecção e a dispersão hidrodinâmica. Na advecção, o transporte da substância se dá através do fluxo de água ou em conjunto no meio poroso (FREEZE & CHERRY, 1979), o que caracteriza um processo físico. Os solutos presentes na água se movimentam com a velocidade média da mesma e sem alterar a sua concentração na solução (THOMÉ & KNOP, 2006). A equação que representa o processo puramente advectivo é dada por:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = -v_p \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.1)$$

onde, c_w = concentração do soluto [ML^{-3}] e v_p = velocidade de percolação [LT^{-1}].

A velocidade de percolação (Figura 2.8), por sua vez, depende de outras propriedades, como da porosidade, do gradiente hidráulico e do coeficiente de permeabilidade, e pode ser descrita por:

$$v_p = \frac{k \cdot i}{n} \quad (2.2)$$

onde, k = coeficiente de permeabilidade [LT^{-1}]; n = porosidade [adimensional] e i = gradiente hidráulico [adimensional].

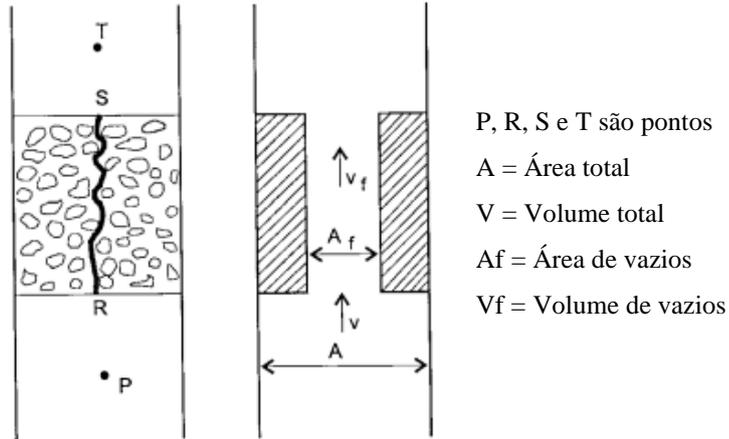


Figura 2.8 - Velocidade de percolação de um soluto através do solo (Fonte: SOUZA PINTO, 2000).

Já a dispersão hidrodinâmica ocorre por meio da combinação de dois mecanismos: a difusão e a dispersão mecânica. Na difusão (Figura 2.9), o transporte do contaminante se dá pela migração de constituintes iônicos e moleculares de regiões de maior concentração para as de menor concentração (gradientes de concentração) em um fluido, é considerado como um processo físico-químico. Segundo Freeze & Cherry (1979), o transporte difusivo ocorre mesmo na ausência de fluxo hidráulico. A equação que representa esse processo pode ser obtida pela primeira lei de Fick:

$$J_D = -D^* n \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (2.3)$$

onde, J_D = componente de fluxo difusivo [$ML^{-2}T^{-1}$]; D^* = coeficiente de difusão no meio poroso [L^2T^{-1}]; n = porosidade [adimensional] e $\partial c_w / \partial x$ = gradiente de concentração [ML^{-4}].

O sinal negativo da Equação (2.3) indica o transporte das áreas de maior concentração para áreas de menor concentração. Combinando a Equação 2.3 com a equação da continuidade, obtém-se a segunda lei de Fick, que caracteriza o transporte puramente difusivo, dado por:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = D_p^* \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

onde, D_p^* = coeficiente de difusão molecular da pluma de contaminação [LT^{-2}].

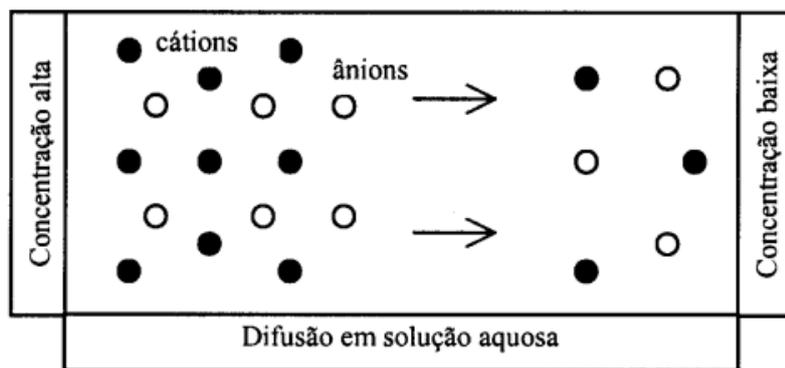


Figura 2.9 - Ilustração esquemática da difusão molecular (Fonte: ROWE *et al.*, 1995).

Já a dispersão mecânica está associada à movimentação mecânica dos solutos, que pode ocorrer, segundo Bear (1972) por meio da dispersão em canais individuais (Figura 2.10a), do desenvolvimento de velocidades médias diferentes em canais diferentes devido às variações das dimensões dos poros ao longo das linhas de fluxo (Figura 2.10b) e do desvio da trajetória das partículas em decorrência da tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais (Figura 2.10c). Este mecanismo se caracteriza por ser um processo físico. Os processos mencionados podem ser vistos na Figura 2.10.

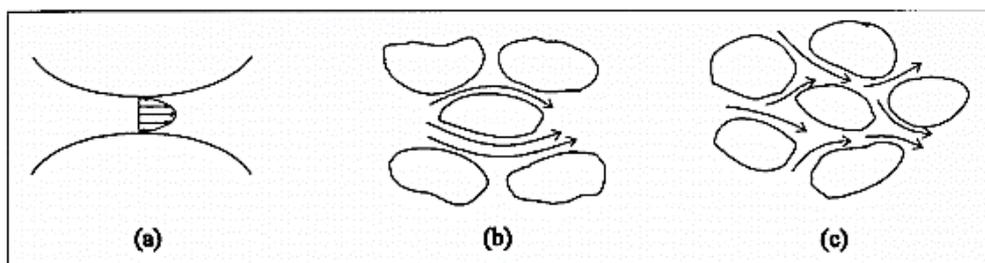


Figura 2.10 - Mecanismos físicos de mistura mecânica em escala microscópica (Fonte: modificado de FETTER, 1992).

2.3.2. PROCESSOS QUÍMICOS

Sabe-se que o contato entre o soluto e o solo pode gerar reações, tanto na fase líquida como na fase sólida do solo ou até na fase gasosa (solos não saturados).

Existem diversos tipos de reações, capazes de alterar a concentração e a mobilidade do soluto, podendo-se dividir em três grupos principais. O primeiro grupo constitui-se de reações que causam a transferência de substâncias para a parte sólida, retardando a frente de contaminação. Essas reações são: a absorção e a adsorção, que juntas formam a sorção, e a

dessorção. O segundo grupo é constituído de reações causadoras de atenuação das substâncias no solo, por perdas ou transformações em outras substâncias, como a biodegradação, a degradação abiótica, a volatilização e o decaimento radioativo (DYMINSKI, 2006). O autor ainda complementa que existem reações que podem aumentar a mobilidade dos contaminantes através do solo, trazendo um efeito maléfico, como a dissolução, a formação de complexos ou quelação, co-solvência e a ionização. Como o foco do estudo se fundamenta na utilização de materiais capazes de conter os contaminantes, a ponto de não chegarem aos recursos hídricos subterrâneos ou de conter por tempo suficiente para que seja realizada a remediação adequada e visando que as reações mais estudadas em problemas geotécnicos são as expostas no primeiro grupo, serão essas melhor explicadas adiante.

Cabe ressaltar que o próprio solo possui capacidade filtrante e de tamponamento quando em contato com os contaminantes ou com poluentes, porém essa capacidade é limitada, exigindo técnicas de remoção, adsorção ou absorção desses materiais.

A absorção é um processo físico-químico que envolve a retenção de substâncias nos poros do solo (ou do material absorvente), já a adsorção consiste em um processo no qual ocorre o acúmulo de contaminante na interface entre as fases do solo. Enquanto a adsorção física ocorre devido às forças eletrostáticas (de atração e repulsão) responsáveis pelas interações dipolo-dipolo, forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio, a adsorção química ocorre com ligações covalentes, entre uma molécula e átomos superficiais, que formam novos compostos (BOSCOV, 2008), sendo assim, como as ligações da adsorção física são mais fracas, são mais reversíveis que as da adsorção química.

Pela norma americana D5681-20 (ASTM, 2018), definem-se:

- Soluto: espécie química em solução (íon, molécula);
- Sorvato: espécie química sorvida por um sorvente;
- Sorvente: substância que sorve o soluto da solução (solo, sedimentos);
- Sorção: Depleção de uma quantidade de soluto inicialmente presente na solução por um sorvente;
- Afinidade de sorção: o grau relativo de sorção que ocorre em uma matriz sólida.

Como o modelo utilizado nesta pesquisa considera o fenômeno de adsorção, serão utilizados os termos a seguir, de forma semelhante ao apresentado na norma americana D5681-20 (ASTM, 2018):

- Adsorvato: espécie química adsorvida por um adsorvente;
- Adsorvente: substância que adsorve o soluto da solução (solo, sedimentos).

A Figura 2.11 representa os processos de absorção e adsorção e os principais termos a serem utilizados no estudo, fazendo referência a cada componente.

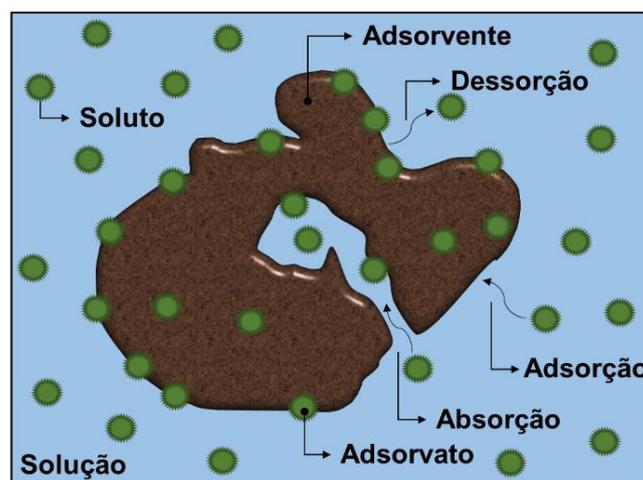


Figura 2.11 - Processos de sorção: absorção e adsorção (Fonte: ALCÂNTARA, 2020).

Existem alguns fatores que podem influenciar na adsorção, que se relacionam com as propriedades do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. Quanto às propriedades do adsorvente, citam-se: a área superficial, o tamanho do poro, a densidade, os grupos funcionais presentes da superfície e a hidrofobicidade do material. No caso da área superficial, Sekar *et al.* (2004) explicam que para partículas adsorventes maiores a resistência à difusão é menor e sendo assim, grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção.

Quanto às propriedades do adsorvato, tem-se: a polaridade, o tamanho da molécula, a solubilidade e a acidez ou basicidade, entre outros. Segundo Cooney (1999), algumas condições operacionais estão relacionadas à temperatura, ao pH e à natureza do solvente.

A reação de sorção compreende os dois fenômenos citados simultaneamente. Já a desadsorção ou dessorção trata-se de um processo inverso da sorção, em que há liberação de espécies químicas previamente adsorvidas, ou seja, quando a concentração afluyente, inicial, da substância é menor que a efluente, final ou pelo deslocamento devido a competição com outra substância mais fortemente adsorvida (BOSCOV, 2008).

A quantificação da adsorção é realizada através de isotermas de adsorção, que são expressões matemáticas que descrevem a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente sólido (c_s) em função da concentração de soluto restante da solução (c_w) em equilíbrio dinâmico, a uma dada temperatura. Os modelos de isoterma mais utilizados para o estudo de solos são a isoterma linear, isoterma não linear de Freundlich e não linear de Langmuir, retratadas na Figura 2.12.

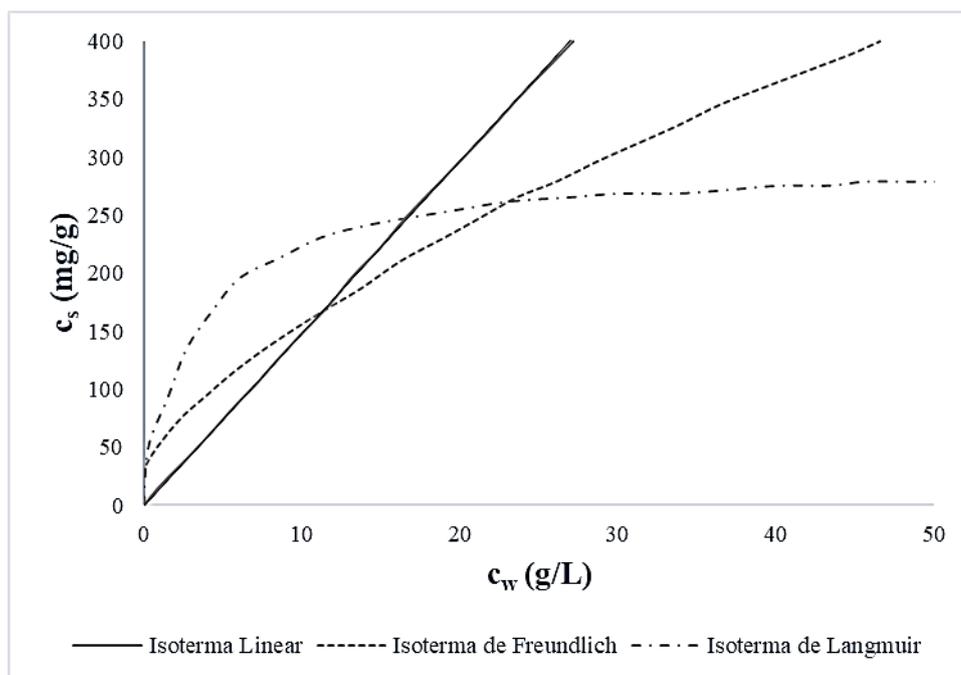


Figura 2.12 - Isotermas usuais no estudo dos solos (Fonte: modificado de BOSCOV, 2008).

2.3.3. ISOTERMA LINEAR

A isoterma linear consiste em um modelo matemático de ajuste cuja relação entre a concentração de soluto na solução e a quantidade de soluto adsorvido no solo é considerada linear. Segundo Rowe (1995) o modelo pode ser considerado como uma aproximação razoável para baixas concentrações de contaminantes. A isoterma linear é descrita por:

$$c_s = K_d c_w \quad (2.5)$$

onde, c_s = grau de adsorção ou concentração de soluto na parte sólida (massa de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente) [MM^{-1}]; K_d = coeficiente de distribuição ou adsorção [L^3M^{-1}] e c_w = concentração de equilíbrio (massa de soluto por volume de solução) [ML^{-3}].

Segundo Anderson & Christensen (1988), valores baixos de K_d indicam que a maior parte do contaminante está contido na fase líquida, já valores altos apontam uma afinidade entre a fase sólida e o contaminante presente na solução.

2.3.4. ISOTERMA NÃO LINEAR DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich pode ser expressa por:

$$c_s = K_f c_w^m \quad (2.6)$$

ou ainda, por:

$$\log c_s = \log K_f + m \log c_w \quad (2.7)$$

onde, K_f = coeficiente de partição de Freundlich [L^3M^{-1}] e m = coeficiente de ajuste da isoterma não linear de Freundlich [adimensional].

O formato em logaritmo da Equação 2.7 representa uma reta com inclinação m e intercepto $\log K_f$, quando $c_w = 1$ (uma vez que $\log c_w = 0$), sendo o valor do intercepto um indicador da capacidade de adsorção e a declividade, da intensidade de adsorção (BOSCOV, 2008).

A isoterma de Freundlich é considerada ideal para os casos com concentrações intermediárias de contaminantes e baixo potencial de adsorção no solo.

2.3.5. ISOTERMA NÃO LINEAR DE LANGMUIR

A isoterma de Langmuir foi deduzida a partir da físico-química e possui limite para a capacidade de adsorção. É expressa por:

$$c_s = \frac{b \cdot c_{s,max} \cdot c_w}{1 + b \cdot c_w} \quad (2.8)$$

onde, $c_{s,max}$ = concentração máxima contaminante adsorvido no solo [$M \cdot M^{-1}$]; b = parâmetro de ajuste [adimensional].

A isoterma não linear de Langmuir é muito utilizada para os casos com concentrações altas de contaminantes.

2.3.6. FATOR DE RETARDO

Utilizando os valores dos coeficientes de partição obtidos das isotermas, é possível obter o fator de retardo, que pode ser definido como a capacidade de retenção do solo para o deslocamento de determinado elemento ou composto existente no solo (CAMPOS & ELBACHÁ, 1991; MATOS, 1995). Segundo Valocchi (1984), o fator de retardo representa a defasagem existente a velocidade de avanço do soluto e a velocidade de avanço da solução. O fator de retardo para a isoterma linear, de Freundlich e de Langmuir para o caso saturado podem ser expressas, respectivamente, por:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{n} \quad (2.9)$$

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} (K_f m c_w^{m-1}) \quad (2.10)$$

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} \frac{b c_{s,max}}{(1 + b c_w)^2} \quad (2.11)$$

onde, R = fator de retardo [adimensional].

2.4. SOLUÇÃO DA CAMADA CONTAMINANTE EQUIVALENTE (CCE) PARA O ENSAIO DE DIFUSÃO PURA

A solução da CCE desenvolvida por Paz (2015) visou calibrar o ensaio de difusão pura. A solução considera um sistema equivalente em que b é a espessura de um solo equivalente à solução e L é a espessura do solo saturado sem contaminante (Figura 2.13). A solução foi denominada Camada Contaminada Equivalente (CCE) justamente devido a essa estratégia de representar a solução com contaminante como um solo equivalente à solução, uma vez que o volume desse deve apresentar a mesma resistência à difusão que a solução de altura H_f no reservatório (PAZ, 2015).

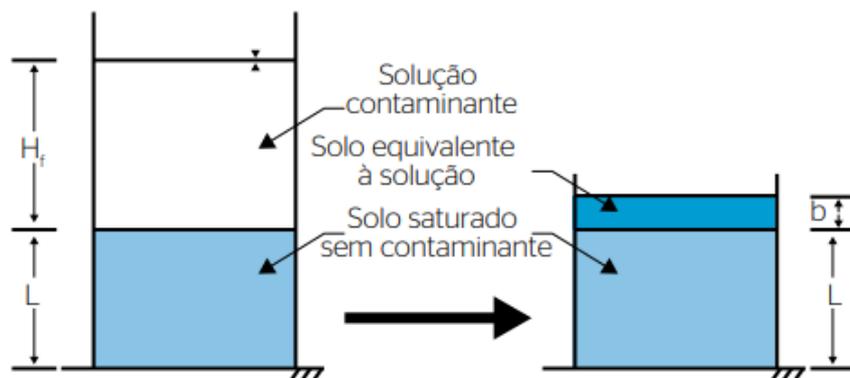


Figura 2.13 - Modelo representativo equivalente na solução CCE (Fonte: PAZ, 2015).

A concentração de contaminantes com a profundidade pode ser observada na Figura 2.14. Cabe ressaltar que a concentração de contaminação no solo contaminado equivalente é igual a concentração inicial na solução com contaminantes (c_0) e é nula na amostra de solo ensaiada (PAZ, 2015).

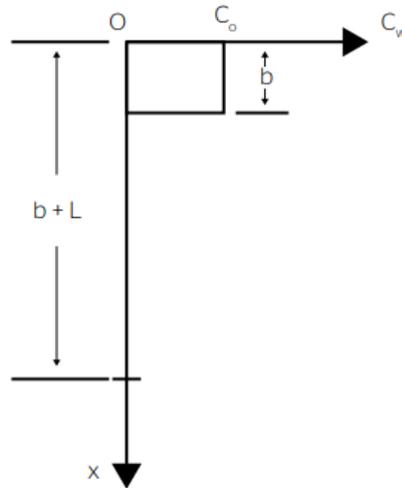


Figura 2.14 - Variação da concentração de contaminantes no instante inicial (Fonte: PAZ, 2015).

Dessa forma, as condições iniciais do ensaio são:

$$c_w(0 \leq x \leq b, t = 0) = c_0 \quad (2.12)$$

e

$$c_w(x > b, t = 0) = 0 \quad (2.13)$$

onde, c_w = concentração de contaminantes [ML^{-3}]; c_0 = concentração inicial na solução contaminante [ML^{-3}]; b = espessura de solo contaminado [L]; x = profundidade [L] e t = tempo [T].

Segundo Paz (2015), no domínio da posição x no espaço que varia de 0 a $b+L$ e o tempo t que varia de 0 a infinito (Figura 2.14), a variação da concentração deve considerar que não há fluxo através da base da célula e que o fluxo difusivo acontece do solo contaminado equivalente apenas para a amostra de solo não contaminada, sem adição de algum contaminante ou difusão em outra direção. Assim, tem-se as condições de contorno:

$$J_D(x = L+b, t > 0) = 0 \Rightarrow \frac{\partial c_w(x = L+b, t > 0)}{\partial x} = 0 \quad (2.14)$$

e

$$J_D(x=0, t > 0) = 0 \Rightarrow \frac{\partial c_w(x=0, t > 0)}{\partial x} = 0 \quad (2.15)$$

onde, c_w = concentração de contaminantes [ML^{-3}]; b = espessura de solo contaminado [L]; L = espessura de solo [L]; x = profundidade (L) e t = tempo [T].

A condição inicial pode ser escrita, ainda, da seguinte forma:

$$c_w(x, t = 0) = c_o \cdot u(b - x) \cdot u(x) \quad (2.16)$$

onde,

$$u(a) = \begin{cases} 0, & \text{se } a < 0 \\ 1, & \text{se } a \geq 0 \end{cases} \quad (2.17)$$

Desenvolvendo-se, a solução final resulta em:

$$\frac{c_w(x, t)}{c_o} = \frac{b}{L+b} + \frac{2}{\pi} \sum_{m'=1}^{\infty} \frac{1}{m'} \sin\left(\frac{b \cdot m' \cdot \pi}{L+b}\right) \cos\left(\frac{m' \cdot \pi \cdot x}{L+b}\right) \exp\left(-D_p^* \left(\frac{m' \cdot \pi}{L+b}\right)^2 \cdot t\right) \quad (2.18)$$

onde, c_w = concentração de contaminantes [ML^{-3}]; c_o = concentração inicial na solução contaminante [ML^{-3}]; D_p^* = coeficiente de difusão molecular da pluma de contaminação [LT^{-2}]; b = espessura de solo contaminado [L]; L = espessura de solo [L]; m' = número inteiro maior do que 1; x = profundidade (L) e t = tempo [T].

O coeficiente de difusão molecular da pluma de contaminação por sua vez é dado por:

$$D_p^* = \frac{D^*}{R} \quad (2.19)$$

onde, D^* = coeficiente de difusão no meio poroso [LT^{-2}] e R = fator de retardo [adimensional].

2.5. MÉTODOS DE ANÁLISES QUÍMICAS

Os métodos de análise de substâncias químicas podem ser divididos em métodos de análise qualitativa ou quantitativa. Segundo Vasconcelos (2019), a análise qualitativa consiste na observação de propriedades físicas ou físico-químicas por meio de reações químicas monitoradas por órgãos de sentidos ou métodos instrumentais, permitindo obter-se propriedades como: cor, solubilidade, acidez, formação de precipitados, oxidação-redução. Já com a análise quantitativa, busca-se obter a concentração das substâncias.

As análises quantitativas podem ser classificadas de acordo com diversos aspectos como o tipo de material analisado, o método empregado, a informação requerida e a quantidade de amostra (VASCONCELOS, 2019). Existe uma série de métodos quantitativos que podem ser computados a partir de medidas de massa ou volume e de medidas de propriedades proporcionais à quantidade de analito na amostra (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Classificação geral de métodos analíticos (Fonte: VASCONCELOS, 2019).

Classificação Geral de Métodos Analíticos		
Classificação Geral	Subclassificação	Propriedade Medida
Gravimétrico	Precipitação, Volatilização, Eletrodeposição	Massa
Volumétrico	Volumetrias: Ácido-Base, de Precipitação, de Oxidação-Redução, de Complexação, Análise de Gases	Volume
Espectrofotômetro	Absorção Atômica, Absorção Molecular, Absorção IV	Interação entre a radiação eletromagnética e átomos e moléculas do analito
Eletroanalítico	Potenciometria, Condutometria, Voltametria	Propriedades elétricas: potencial elétrico, condutividade, corrente, resistência etc.
Outros	Espectrometria de Massa, Radioquímica, Condutividade Térmica, Entalpiometria, Cromatografia	Relação carga/massa, decaimento radioquímico, condutividade térmica, calor de reação, tempo de retenção

Na Figura 2.15, apresentam-se as etapas de uma análise quantitativa. Primeiramente se faz necessário retirar uma amostra, que deve ser representativa e possuir todas as características e propriedades do sistema completo. Depois se escolhe o método mais apropriado para as

análises, que vai depender do tipo da amostra, da quantidade e de outros fatores, como o tempo e a finalidade da análise. Após essa etapa, deve-se fazer a preparação da amostra, ou tratamento, caso seja necessário. Por exemplo, no caso de amostras sólidas, talvez seja necessário fazer britagem, moagem ou peneiramento (VASCONCELOS, 2019). Em alguns casos, também é necessário fazer separação ou mascaramento de interferentes. Ambas as técnicas funcionam para retirar substâncias na amostra que podem interferir nas determinações analíticas. A separação consiste nas técnicas de precipitação, destilação, extração e técnicas cromatográficas para a retirada de substâncias interferentes, já o mascaramento consiste na adição de um reagente químico que reaja com a substância a ser analisada, impedindo que esta afete na determinação analítica. Depois dessas etapas, tem-se a execução propriamente dita da análise e posteriormente a avaliação e tratamento dos resultados, em que é possível determinar possíveis erros e rejeições de resultados (VASCONCELOS, 2019).

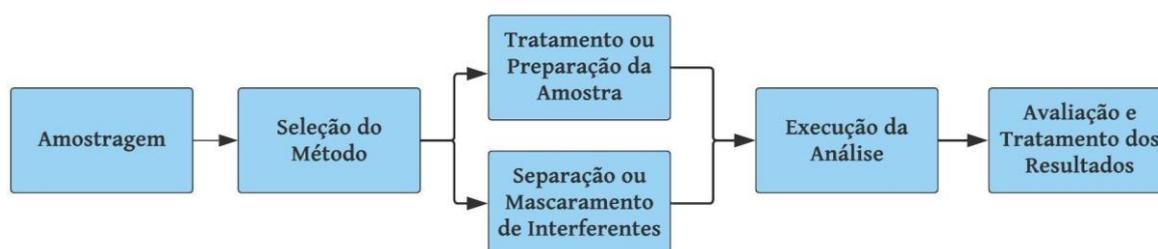


Figura 2.15 - Etapas gerais da análise quantitativa (Fonte: VASCONCELOS, 2019).

2.5.1. ESPECTROFOTOMETRIA

De modo geral, a espectrofotometria é um método que permite quantificar a luz (por meio de radiação eletromagnética) que uma substância química absorve ou reflete num certo comprimento de onda. O método consiste em emitir luz em um frasco com a solução com a substância a ser analisada. Dessa luz emitida, I_0 , parte será absorvida pelas moléculas da substância e parte será transmitida (I_t), conforme retratado na Figura 2.16, podendo ser obtida assim a absorbância e a transmitância, respectivamente. A absorbância e a transmitância são grandezas inversamente proporcionais, ou seja, quando a absorbância possui um valor baixo, a transmitância tende a ser alta e vice-versa. A transmitância e a absorbância são dadas, respectivamente, por:

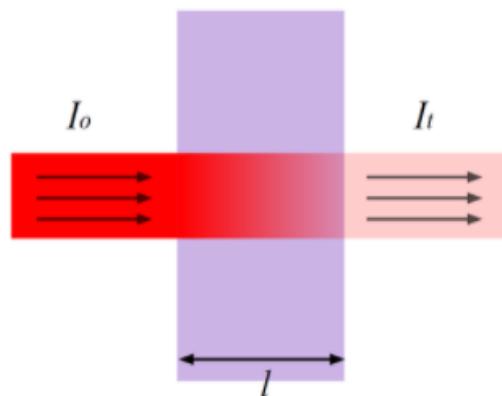


Figura 2.16 - Luz incidida e transmitida na cubeta de quartzo (Fonte: HEESUNG SHIM, 2017).

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (2.20)$$

$$A = -\log T \quad (2.21)$$

Mas não são apenas esses os componentes de um espectrofotômetro. O funcionamento do equipamento (Figura 2.17) se inicia com uma fonte de luz (lâmpada - a), em que a luz passa por um colimador (dispositivo para direcionar e/ou suavizar feixes de radiação - b) e que é fracionada por um monocromador nos comprimentos de onda das luzes monocromáticas (c e d). O comprimento de onda selecionado incide sobre a cubeta (e), onde vai ser absorvido e emitido (e). A redução da intensidade luminosa é medida por uma célula fotoelétrica (f), pois o sinal elétrico de saída do detector depende da intensidade da luz que incidiu sobre ele. Por fim, o sinal elétrico é lido (g) como uma absorbância e é proporcional à concentração da substância na cubeta (KASVI, 2018).

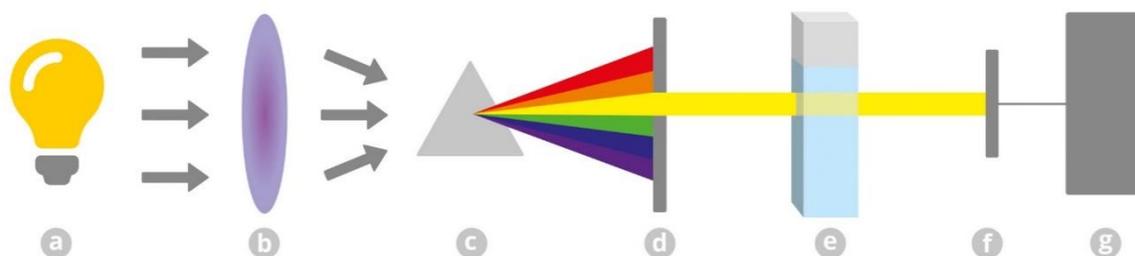


Figura 2.17 - (a) Fonte de luz, (b) Colimador, (c) Prisma ou rede de difração, (d) Fenda seletora (e) Cubeta contendo solução, (f) Detector, (g) Leitor (Fonte: KASVI, 2018, adaptado de HEESUNG SHIM, 2017).

Dependendo do modelo do espectrofotômetro, é possível obter os valores de absorvância ou transmitância em três intervalos de comprimentos de onda. No caso dos espectrofotômetros UV, é possível quantificar a luz na faixa ultravioleta, compreendida entre 185 a 400 nm. Existem os espectrofotômetros UV-VIS que compreendem não só a radiação ultravioleta, mas também a faixa visível, de 400 a 700 nm. Por fim, existem os espectrofotômetros de IV, que são equipamentos capazes de identificar a luz em comprimentos de onda na faixa do infravermelho, de 700 a 15.000 nm. Na Figura 2.18, retratam-se as faixas de espectros eletromagnéticos e suas respectivas cores.



Figura 2.18 - Faixa de frequências do espectro eletromagnético (Fonte: modificado de HEESUNG SHIM, 2017).

No caso dos espectrofotômetros UV se utilizam cubetas de quartzo, mas poderiam ser utilizadas cubetas de vidro no caso de comprimentos de onda da faixa visível e de acrílico, para ensaios rápidos e menos exigentes (KASVI, 2018).

2.5.2. LEI DE LAMBERT-BEER

Segundo a lei de Lambert-Beer, a absorvância é diretamente proporcional ao caminho ótico através do meio, melhor explicado como o caminho percorrido pela luz na amostra e a concentração das espécies absorventes, dado por:

$$A = \varepsilon l c \quad (2.22)$$

onde: ε = absorvidade molar [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]; l = caminho ótico [cm] e c = concentração [mol L^{-1}].

A Equação 2.22 expressa uma relação linear entre concentração e absorvância. Dessa forma se faz a chamada curva de calibração da substância, em que se utilizam concentrações conhecidas para obter uma equação que permita, a partir das absorvâncias obtidas do equipamento, saber as concentrações estimadas das amostras (Figura 2.19).

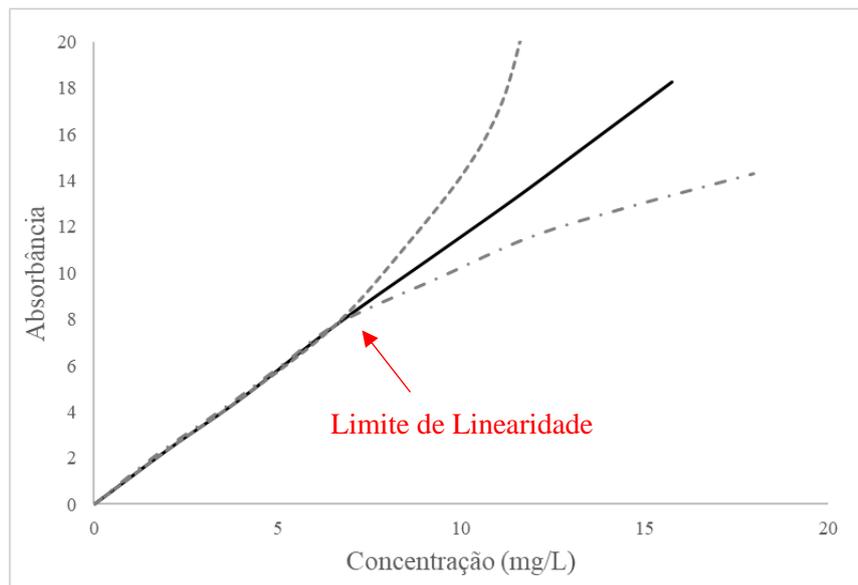


Figura 2.19 - Curva de calibração.

Quando a relação apresenta uma não linearidade, que pode ser por diferentes causas (concentração elevada, resposta não linear da fotocélula, interação das moléculas absorventes entre si ou com o solvente) geralmente se refazem as análises ou se descarta o trecho não linear, pois os resultados podem ser imprecisos.

2.6. FIBRAS

A Fibrenamics, uma plataforma internacional pertencente à Universidade do Minho, Portugal, inteiramente ligada às pesquisas com fibras, dividiu esses materiais em seis tipos: Fibras Naturais, Fibras Não Naturais, Fibras Inorgânicas, Fibras Funcionais, Nanofibras e Fibras Multicomponentes. Como as fibras utilizadas na pesquisa foram as de PVDF e de polipropileno, que são fibras não-naturais, o foco será dado a esse tipo de fibra.

2.6.1. FIBRAS SINTÉTICAS

Segundo a Fibrenamics (2017), as fibras não naturais são fabricadas pelo homem, com a intenção de melhorar algumas propriedades das fibras, como o rendimento mecânico, a

estabilidade térmica e a condutividade elétrica. Elas podem ser divididas em fibras artificiais ou sintéticas.

As fibras artificiais advêm da transformação de polímeros naturais, por meio de agentes químicos, em processos de extrusão. Na maioria das vezes se utiliza a celulose como polímero precursor dessas fibras, polímero esse presente em *linters* de algodão ou folhas de árvores, como o eucalipto, bambu, soja, milho. Mas também podem ser utilizados polímeros como a caseína do leite ou alginato extraído das algas (FIBRENAMICS, 2017).

Já as fibras sintéticas, são obtidas quimicamente por meio de precursores provenientes do petróleo, como as fibras de poliéster, poliamida e polipropileno (FIBRENAMICS, 2017). Devido à diversidade de subprodutos advindos do petróleo, que servem como matéria-prima para a obtenção dessas fibras, é possível conseguir uma enorme quantidade de tipos de materiais e de diferentes propriedades, como é o caso das propriedades físicas, químicas e mecânicas. Dessa forma, conforme comentado pela Fibrenamics (2017), as fibras possibilitam aplicações generalizadas e em grande escala em áreas ditas não-convencionais, como vestuário e têxteis, na medicina, transportes, aeronáutica, construção civil. Há pesquisas como a de Casagrande (2001) que estudou as fibras de polipropileno como elemento de reforço em solos, ou como a monografia de Santos & Silva (2015) que avaliou a adição de fibras PET (poliéster) em sistemas de cobertura de aterros sanitários. Na Figura 2.20, retratam-se alguns tipos de fibras sintéticas.

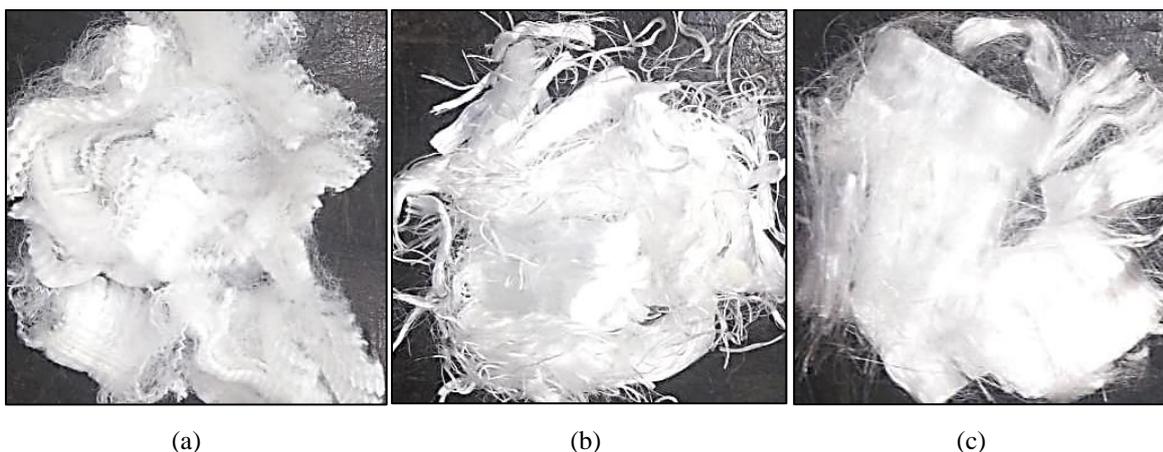


Figura 2.20 - (a) Fibras de poliéster; (b) Fibras de PVDF; (c) Fibras de polipropileno.

2.6.2. FLUORETO DE POLIVINILIDENO (PVDF)

2.6.2.1. COMPOSIÇÃO

O PVDF é um polímero da família dos fluoropolímeros, porque apresenta ligações entre moléculas de carbono e flúor. O monômero, ou seja, a unidade de repetição desse polímero é composta também por ligações entre carbono e hidrogênio, formando assim o 1,1-Difluoroetileno ($C_2H_2F_2$), que pode ser observado na Figura 2.21.

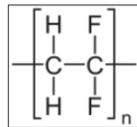


Figura 2.21 – Unidade de repetição do PVDF, $-(C_2H_2F_2)_n-$.

Sabe-se que os polímeros podem ser classificados em dois grandes grupos: os termoplásticos e os termofixados ou termorrígidos. O PVDF é um polímero que se enquadra como termoplástico, isso quer dizer que o material pode ser sujeito a repetidos estágios de aquecimento e resfriamento sem sofrer a perda de suas propriedades básicas. Quando é aquecido, se deforma, podendo ser moldado e solidificado novamente (reciclado), mantendo a estrutura original. São exemplos de polímeros termoplásticos, o polietileno, polipropileno e poliéster. A diferença primordial entre os polímeros termoplásticos e termorrígidos está no fato de que esse último grupo não apresenta essa característica de conservação das propriedades, quando é aquecido, há alteração nas suas características. Isso é explicado por Palmeira (2018) devido à formação de ligações cruzadas intermoleculares quando da fusão do polímero, o que o faz infusível e insolúvel. São exemplos de polímeros termorrígidos o nitrilo, o butil e o elastômero de dieno-propileno-etileno (EPDM).

Ainda dentro da classificação de termoplástico, o PVDF é classificado como semicristalino. Os polímeros termoplásticos semicristalinos apresentam poucas e pequenas cadeias moleculares secundárias, isso faz com que algumas regiões de cadeias se apresentem em um arranjo ordenado e estável, se alinhando em um estado cristalino (MICHAELI *et al.* 1995; THOMAS & CASSIDY, 1993b). Como esse arranjo ocorre apenas em algumas regiões, se considera um estado semicristalino, cujo grau de cristalinidade varia de acordo com cada polímero. Palmeira (2018) ainda revela que o aumento no grau de cristalinidade do polímero pode melhorar as propriedades do material, como a resistência à tração, a rigidez, a dureza,

a resistência química e a resistência ao calor e reduzir a permeabilidade e a deformação na ruptura, a resistência ao impacto, o fissuramento e a flexibilidade. A alta eletronegatividade das moléculas de flúor gera polaridade no PVDF, faz com que haja aumento das forças intermoleculares devido às interações dipolo-dipolo que garantem alta cristalinidade ao polímero (CRUZ, 2013). Salmazzo *et al.* (2014) revelam que o grau de cristalinidade do PVDF varia em torno de 50%.

Segundo Gregório & Ueno (1999), o PVDF pode se cristalizar em no mínimo quatro fases distintas: α , β , γ e δ , sendo as duas primeiras fases cristalinas as mais conhecidas. Segundo Costa *et al.* (2009), a fase β apresenta as melhores propriedades piro e piezoelétricas, dessa forma é mais cobiçada em aplicações tecnológicas, como a produção de sensores e atuadores. Contudo, a fase α é mais facilmente obtida do processo de cristalização do PVDF, por ser normalmente obtida por fusão a temperaturas abaixo de 160°C (GREGÓRIO & UENO, 1999). A Figura 2.22 mostra a diferença entre as fases α e β , que se concentra no arranjo entre os átomos constituintes do material.

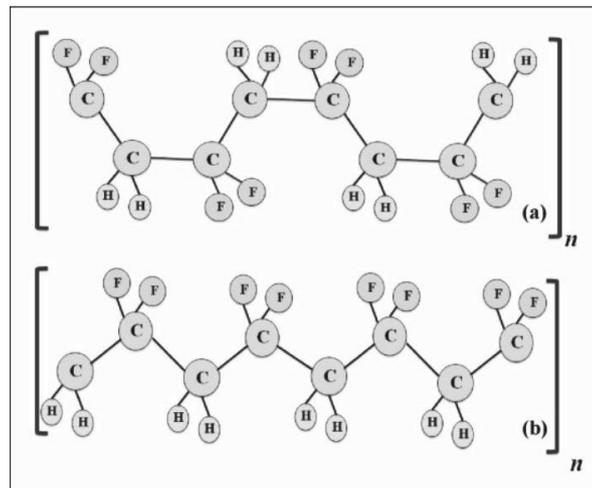


Figura 2.22 - (a) fase α , (b) fase β do PVDF (Fonte: TASCAN & NOHUT, 2014).

A fase α é a fase de formação mais estável do PVDF, sendo a maior taxa de cristalização do material comum em temperaturas entre 110 e 150 °C, enquanto a fase β do PVDF cristaliza em temperaturas abaixo de 80 °C. As propriedades piezoelétricas existentes na fase β -, são obtidas devido aos átomos de flúor (polo negativo) e de hidrogênio (polo positivo) que criam um momento dipolo por estarem em lados opostos. Quando a carga é aplicada na direção da

cadeia, os átomos de hidrogênio respondem com um potencial positivo e os átomos de flúor com um potencial negativo, ocorrendo uma diferença de potencial.

2.6.2.2. HISTÓRICO E APLICAÇÕES

O PVDF é um polímero de alta performance que foi introduzido no mercado na década de 60 pela Arkema Inc., com o nome comercial *Kynar® PVDF*. Pode-se encontrar esse polímero no formato de membranas, que é o mais utilizado, em fibras, em aglutinantes, espumas. Hoje sua utilização é bem diversificada, podendo ser aplicada em diferentes áreas como *liners* resistentes à corrosão para tanques e tubos, películas protetoras para painéis fotovoltaicos, sistemas de processamento químico, membranas de hemodiálise e de filtração de água e alimentos e fibras para aplicações têxteis e não têxteis. Um uso do PVDF cada vez mais frequente é na indústria petrolífera, em que se utilizam membranas do polímero na construção de camadas de estanqueidade em dutos, a fim de que o fluido (petróleo) não alcance outras camadas das linhas flexíveis. Outros tipos de polímeros poderiam ser utilizados para tal finalidade, mas o uso do PVDF se destaca devido à sua resistência térmica e química.

Por possuir baixos níveis de extração, o PVDF é considerado um polímero puro, é atóxico, podendo ser também utilizado em contato com alimentos. Além disso, uma das mais recentes aplicações se concentra na biomedicina e na bio-separação. Um exemplo é o trabalho de Szewczyk *et al.* (2019), que utilizaram filmes de PVDF na produção de andaimes ósseos sintéticos para restaurar funções ou obter respostas favoráveis de acordo com as necessidades de regeneração dos ossos.

De acordo com a literatura, a maioria das pesquisas científicas que estudaram o polímero PVDF utilizou-o em forma de membrana, com focos distintos. A tecnologia de membranas é utilizada em diversos setores da indústria como separação e enriquecimento de gases, dessalinização da água, produção de água ultrapura através do processo de ultrafiltração, produção de bebidas, reciclagem, recuperação de produtos, controle de emissões e redução da poluição (KONG & LI, 1999).

Diante dessa revisão bibliográfica, observou-se que o uso do polímero PVDF em pesquisas científicas está muito concentrado na Ásia, principalmente na China, o que pode ser

explicado pelo crescimento emergente do país e seu investimento feito em educação e tecnologia. No Brasil há poucos trabalhos desenvolvidos no país com esse material, que em sua maioria concentram-se no estudo de métodos para melhorar as propriedades do polímero, e na produção de nanotecnologias. Também se observou que o crescimento dos estudos sobre PVDF se deu a partir do ano 2000, provavelmente pelo crescimento mais rápido das indústrias de tecnologia de ponta, principalmente por ser um material muito utilizado em indústria de biotecnologia, eletrônicas (ex. robóticas) e aeroespacial.

Há poucas pesquisas que relacionam o uso de PVDF na geotecnia (KONG & LI, 1999; ABREU, 2012, SORIANO, 2015; MORADI *et al.*, 2016; ZADOROSNY, 2017; CARDOSO, 2019; SACHETT, 2019). Das pesquisas citadas, apenas a de Soriano (2015) retratou o PVDF como um compósito (materiais obtidos a partir da união de dois ou mais materiais diferentes) formado por fibras e solo arenoso, com o objetivo de fazer análises de imagens em 3D por meio do uso de raio-x.

Durante a revisão bibliográfica, foi observado que a maior parte dos estudos utilizaram algum tipo de surfactante/tensoativos na membrana de PVDF com o objetivo de influenciar a superfície de contato entre dois líquidos e obter um aumento na eficiência da membrana. Para processos de filtração, onde se quer eliminar completamente as impurezas da água ou processos de hemodiálise e de tratamento para separar o óleo da água em ambientes contaminados, foi comprovada a eficiência do uso de membranas de PVDF, sendo esta eficiência ainda maior quando a membrana era misturada com algum agente surfactante (Field *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2015; Xiong *et al.*, 2015; Zha *et al.*, 2016). Uma das vantagens de se utilizar uma membrana hidrofóbica como as de PVDF em tratamento de água contaminada com óleo é que seria necessária uma menor superfície de área da membrana e uma menor energia, reduzindo os custos operacionais do processo (KONG & LI, 1999). Devido à sua hidrofobicidade, as membranas de PVDF são susceptíveis à contaminação devida à absorção de poluentes orgânicos, que pode levar a condições severas de entupimento da membrana, causando problemas de fluxo. Para que isto seja evitado, é necessário aumentar a hidrofiliabilidade da membrana de PVDF, podendo ser feito através de diferentes métodos como por exemplo, modificar a membrana polimérica com nanopartículas (XIONG *et al.*, 2015).

Para a produção de fibras de PVDF, encontram-se na literatura três principais métodos: (i) *melt spinning* das fibras de PVDF, (ii) *wet spinning* das fibras ocas de PVDF e (iii) *electrospinning*. Como a produção de polímeros PVDF na fase β - é difícil e necessita-se de um processo adicional para a produção através do método *melt spinning*, pode-se dizer que utilizar o método *wet spinning* é uma alternativa recomendada para a produção de PVDF, pois a temperatura não é um problema neste processo (TASCAN & NOHUT, 2014).

As fibras de PVDF são consideradas materiais de alta densidade quando comparadas às fibras sintéticas mais usualmente conhecidas, como as de polipropileno e poliéster. A diferença de densidade entre as fibras citadas pode ser observada na Tabela 2.4. Logo em seguida, na Figura 2.23, também é revelada a diferença volumétrica observada em 1g de fibra de PVDF, de polipropileno e de poliéster.

Tabela 2.3 - Comparação de polímeros utilizados como fibra (Fonte: STABLER *et al.* 2014).

Polímero	Densidade (g/cm ³)	Denier ¹ /Filamento (dpf)	Diâmetro da fibra (micron)
PVDF	1,78	3	15,4
Poliéster	1,38	3	17,6
Polipropileno	0,905	3	21,7

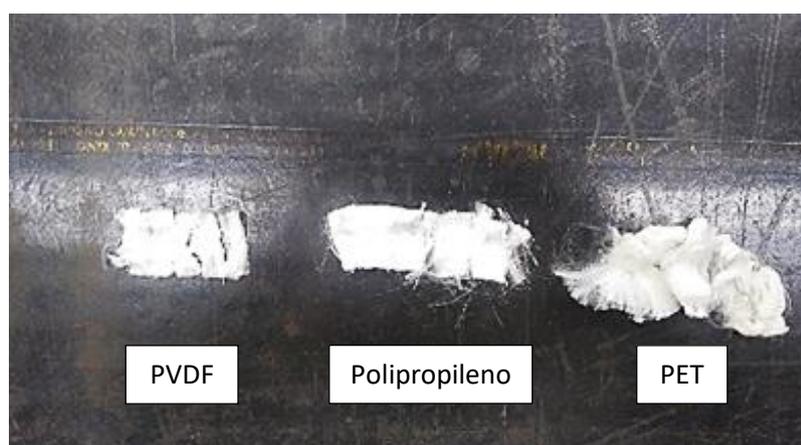


Figura 2.23 - Diferença volumétrica de 1g de fibras de PVDF, de polipropileno e de poliéster (PET).

¹ A terminologia associada para a indústria polimérica é diferente da utilizada para a indústria têxtil. *Denier* é o termo utilizado para descrever a massa por unidade de comprimento de um material linear. Para fibras, *denier* é definido como gramas por 9.000m de fibra.

2.6.2.3. EXEMPLIFICAÇÕES DO PVDF

Sabe-se que os trabalhos envolvendo PVDF são constituídos em quase sua totalidade pelo material no formato de filmes, ou chamadas membranas, pela facilidade de produção e demanda desse formato nas aplicações. Kong & Li (1999) estudaram a separação de uma mistura de óleo diluído em água (1% de querosene em água destilada) utilizando uma membrana hidrofóbica de PVDF. O estudo tem o objetivo principal de mostrar que a eficiência da membrana depende do efeito de vários parâmetros do sistema, como a taxa de fluxo, a pressão de operação e o tamanho do poro e porosidade da membrana, concluindo que a porcentagem de óleo removida foi próxima de 77% em condições normais de ensaio.

Um estudo realizado na área de Estruturas por Meng & Yi (2011) utilizou uma membrana de PVDF como medidor de tensão, devido à sua propriedade piezoelétrica, visando medir diretamente as tensões em um concreto sobre carregamento de impacto. Observou-se que os sinais obtidos das tensões pelo medidor de tensão a base de PVDF foram claros e fortes e quando comparados com as medidas indiretas de tensão, o medidor de PVDF ainda tem a vantagem de conseguir capturar a tensão real no local onde o medidor foi inserido.

O uso das fibras de PVDF em máquinas de hemodiálise vem sendo muito estudado pois a biocompatibilidade das membranas convencionais utilizadas ainda não é considerada ideal e necessita de melhorias (Gorbet *et al.*, 2004 e Ishihara *et al.*, 2002 apud Zhang *et al.*, 2014). Zhang *et al.* (2014) e Zhang *et al.* (2015) utilizaram em seu estudo membranas de PVDF embebidas com PEG (polietilenoglicol) para tentar aumentar a hidrofiliabilidade da membrana, que é essencial para membranas de hemodíalises. O objetivo principal foi melhorar as propriedades mecânicas e a permeabilidade da membrana, avaliando a biocompatibilidade dos dois materiais, o efeito do PEG na morfologia da membrana e a influência da espessura da membrana e do teor de PEG nas propriedades mecânicas. Observou-se que ao serem comparadas com as membranas comerciais, as membranas de PVDF apresentaram algumas vantagens nas suas propriedades mecânicas e no processo de ultrafiltração de fluxo de água. Também apresentam melhor hidrofiliabilidade. Variando a espessura e o teor de PEG, a permeabilidade e as propriedades mecânicas foram afetadas. Obteve-se um melhor comportamento mecânico enquanto o processo de ultrafiltração foi reduzido com o aumento da espessura.

Baji *et al.* (2014) realizaram um estudo com fibras de PVDF obtidos por meio do processo de *electrospinning* obtendo diferentes diâmetros de fibras, com melhorias na microestrutura da fase β -. Quanto maior a concentração de polímero no processo, maior o diâmetro da fibra obtido, o que permite um alongamento mais fácil da fibra, resultando em uma maior deformação de ruptura, mas com módulo e resistência à tração menor.

Soriano (2015) estudou compósitos areia-fibras PVDF. O foco principal do estudo foi analisar o efeito que as fibras causavam ao serem inseridas na matriz de areia, através de imagens 3D de raio-x. Foi observado que a porosidade do compósito é afetada pelo teor de fibra e pelo processo de preparação, que define configurações diferentes ao material.

O trabalho de Moradi *et al.* (2016) visou o estudo de propriedades como porosidade, remoção de contaminantes e produção de água ultra-pura em membranas de PVDF fabricadas por *electrospinning*, em que foi adicionado tetraisopropóxido de titânio em diferentes concentrações para melhorar as propriedades hidrofílicas do material. Os autores chegaram a conclusão de que esses materiais deveriam passar por tratamentos diferentes nos lados opostos, o lado da membrana que estiver em contato com as soluções de diversos metais (Co(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II)), deve ter sua hidrofobicidade aumentada, a fim de evitar que os poros da membrana sejam umedecidos pela solução aquosa, já a superfície oposta da membrana deve apresentar melhores propriedades hidrofílicas para permitir um fluxo melhor. De forma geral, os resultados do trabalho revelaram que por meio do método Vacuum Membrane Distillation (VMD) houve redução de fluxo e remoção total de contaminantes de metais pesados pelas membranas de PVDF.

No estudo de Li *et al.* (2019), produziram-se membranas à base de PVDF chamadas de omnifóbicas, que são capazes de resistir à água e a líquidos de baixa tensão superficial, usadas para dessalinização de águas residuais que contém baixa tensão superficial.

Pan *et al.* (2019) utilizaram fibras de PVDF para fabricar um sensor de mecanomiografia (MMG), um sensor de movimento capaz de reabilitar membros inferiores do exoesqueleto. A intenção do estudo foi fazer uso das propriedades piezoelétricas do polímero a fim de detectar sinal de intenção de movimento humano, através da fixação das fibras em um eletrodo interdigitado acoplado ao sensor.

2.6.3. FIBRAS NA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES

O estudo de Faur *et al.* (2005) teve como objetivo o estudo de multicomponentes de adsorção da atrazina e seus metabólitos (DEA e DIA) e a simazina com o uso de fibras de carvão ativado. As fibras foram ensaiadas por meio do método “bottle point” (ponto de garrafa), em que 10 mg de fibras de carvão ativado foram agitadas junto com 5 L de solução com contaminante por 48 h. Os resultados foram positivos em relação ao uso das fibras na adsorção dos pesticidas e foi observado que a distribuição do tamanho de poros das fibras influenciava nesse processo, enquanto a quantidade de matéria orgânica natural nos pesticidas não teve muito impacto.

Monteiro (2009) avaliou o potencial de adsorção de diferentes metais (U, Th, Pb, Zn e Ni) por fibras de coco. Foram realizados ensaios em batelada e por meio das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich foi possível identificar os melhores modelos para cada contaminante. Os resultados dos ensaios se mostraram promissores quanto à aplicação das fibras e a remoção dos íons metálicos pelo biossorvente de coco foi melhor para os íons de chumbo, urânio e tório e em menor escala para zinco e níquel.

No artigo de Oliveira *et al.* (2018) foram testadas massas de 0,05 g e 1 g de fibras de bagaço de cana que ficaram em contato com 10 ml de biodiesel (bruto e lavado) durante 24 h. Por meio de análises térmicas foi possível quantificar a remoção de água e glicerol (contaminantes do biodiesel) em cerca de 98% de massa.

No estudo de Luo *et al.* (2019) foi analisada a capacidade de adsorção de cromo por fibras de polipropileno (tanto normais, quanto modificadas por uma técnica de enxerto mediado por plasma). As fibras foram imersas em 100 mL de solução de Cr em uma concentração de 400 mg/L num agitador por 60 min (300 rpm). Os resultados se mostraram satisfatórios para todos os tipos de fibra avaliados, sendo que a maior capacidade de adsorção foi obtida com as fibras modificadas, de 167 mg/g com pH = 3.

Ran *et al.* (2020) também estudaram a adsorção em fibras de polipropileno modificadas. Foram realizados ensaios em batelada em que 25 g das fibras foram colocadas em contato com 35 mL de solução de parabenos (variaram-se as concentrações de 10 a 500 mg/L)

durante 24 h. As fibras apresentaram excelente capacidade de adsorção (>90%), tendo como valor máximo 138,4 mg/g.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão expostos os materiais utilizados na dissertação e os ensaios realizados, com suas respectivas normas e instrumentação.

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS NA PESQUISA

3.1.1. SOLO ARENOSO

O solo arenoso utilizado na pesquisa foi obtido em estabelecimento comercial. O propósito do uso de areia no compósito se deu ao fato de que o material é inerte e assim, torna-se menos provável que ele reaja em contato com as fibras e principalmente com os contaminantes utilizados neste estudo. Na Figura 3.1, apresenta-se o solo utilizado na pesquisa.



Figura 3.1 - Solo utilizado na pesquisa.

3.1.2. FIBRAS DE PVDF

As fibras de PVDF utilizadas nesse trabalho foram adquiridas da empresa Arkema em Johnson City, Tennessee, EUA. As fibras possuem diâmetro de 3 denier por filamento (0,0154 mm) com 25 mm de comprimento e 1,78 g/cm³ de densidade. A Figura 3.2 revela as fibras de PVDF utilizadas nesta pesquisa.



Figura 3.2 - Fibras de PVDF utilizadas na pesquisa.

3.1.3. FIBRAS DE POLIPROPILENO

As fibras de Polipropileno foram utilizadas na pesquisa apenas como comparativo em relação às de PVDF. Estas fibras foram obtidas pela empresa Maccaferri e são chamadas de FibroMac® (ver Figura 3.3). A fim de compatibilizar os diâmetros dessas fibras com as fibras de PVDF, foram utilizadas as fibras com diâmetros de 3,3 dtex (0,023 mm), comprimento de 25 mm e densidade de 1,002 g/cm³.



Figura 3.3 – Fibras de polipropileno utilizadas na pesquisa.

3.1.4. CONTAMINANTE: ATRAZINA

A atrazina utilizada no estudo foi obtida da marca Siptran, cujas especificações podem ser observadas nas Figuras 3.4 e 3.5. A concentração de atrazina utilizada nos ensaios foi advinda da pesquisa de Zaffani *et al.* (2019), que obteve 555,63 ppm (mg/L) de atrazina em solo exposto à substância depois de eventos de chuva.



BULA
SIPTRAN® 500 SC

VERIFICAR RESTRIÇÕES DE USO CONSTANTES NA LISTA DE AGROTÓXICOS NO PARANÁ

Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA sob o nº 02398504

COMPOSIÇÃO:

6-chloro-N²-ethyl-N⁴-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (ATRAZINA) 500 g/L (50% m/v)
Outros Ingredientes 600 g/L (60% m/v)

GRUPO	C1	HERBICIDA
-------	----	-----------

CONTEÚDO: Vide Rótulo.

CLASSE: Herbicida seletivo de ação sistêmica do grupo químico triazina

TIPO DE FORMULAÇÃO: Suspensão Concentrada (SC)

TITULAR DO REGISTRO:

OXON BRASIL DEFENSIVOS AGRÍCOLAS LTDA.

Rua Tabapuã, 474 – 6º andar – cj. 64/65 – Itaim Bibi

CEP: 04.533-001 – São Paulo/SP – Fone: (11) 2337-2007

CNPJ: 07.224.503/0001-90 – Registro no Estado nº 727 - CDA-SP

(*) **IMPORTADOR DO PRODUTO FORMULADO**

Figuras 3.4 e 3.5 - Especificações da atrazina utilizada na pesquisa.

3.1.5. CONTAMINANTE: ÓLEO DIESEL

O óleo diesel foi utilizado por apresentar menor volatilidade, quando comparado à gasolina e ao álcool, o que facilitou na logística laboratorial. Optou-se pelo uso de óleo diesel S-10. Inicialmente, o óleo diesel seria utilizado nos ensaios de difusão, contudo, devido à pandemia e as atividades presenciais suspensas em 2020, optou-se por escolher somente a atrazina nesses ensaios. O óleo diesel foi utilizado apenas nos ensaios de absorção para comparar o seu desempenho com as fibras de PVDF em relação a outros contaminantes.

3.2. MÉTODOS

O fluxograma dos ensaios realizados na pesquisa pode ser observado na Figura 3.6. Inicialmente foram realizados os ensaios de caracterização do solo arenoso em estudo, compreendendo os ensaios de granulometria do solo, massa específica dos sólidos e índice de vazios, depois disso foram realizadas uma série de testes com as fibras poliméricas para avaliar a sua capacidade de absorção e de adsorção e por fim, foram realizados os ensaios do composto solo-contaminante com a inclusão das fibras em manta nos ensaios de difusão, cujas amostras foram levadas a um laboratório de análises químicas.

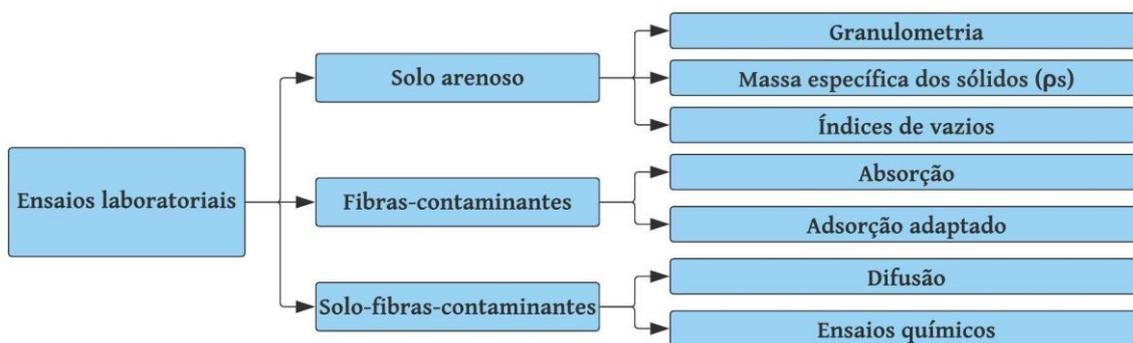


Figura 3.6 - Fluxograma dos ensaios realizados na pesquisa.

3.2.1. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO SOLO ARENOSO

Para a caracterização física da areia foram realizados os ensaios de granulometria, massa específica dos sólidos (ρ_s) e índice de vazios, no Laboratório de Geotecnia da Universidade de Brasília (UnB). Esses ensaios obedeceram às seguintes normas e procedimentos:

- Análise Granulométrica: NBR 7181 (ABNT, 2016);
- Massa Específica dos Sólidos: Foi aferida com o equipamento Pentapicnômetro Pentapyc modelo 5200e da marca Quantachrome Instruments. O equipamento exige que a amostra passe por uma secagem prévia em estufa a 105 °C por 24 h e faz a aferição da ρ_s 5 vezes, de forma que o resultado seja a média de 3 valores mais próximos;
- Índice de Vazios Mínimo: NBR 12051 (ABNT, 1991);
- Índice de Vazios Máximo: NBR 12004 (ABNT, 1990).

Na Figura 3.7, apresenta-se o equipamento pentapicnômetro usado para obtenção da massa específica dos sólidos.



Figura 3.7 - Pentapicnômetro do laboratório de Geotecnia da UnB.

3.2.2. ENSAIOS GEOQUÍMICOS

3.2.2.1. ENSAIO DE ABSORÇÃO EM FIBRAS

O ensaio de absorção em fibras não possui norma específica existente, então o ensaio realizado nesta pesquisa seguiu o procedimento de dois ensaios de absorção existentes na literatura, embasados na norma NBR 9778 (ABNT, 2009) que retrata a determinação de absorção de água por imersão em concreto. O primeiro deles foi o de Picanço (2005), que determinou a absorção de fibras de curauá e de juta colocando amostras das fibras para secar em estufa até a constância de massa e imergiu as amostras em água, pesando-as em intervalos de 5 min, 30 min, 1 h e 2 h, posteriormente a cada 24 h até o sexto dia e em seguida, em intervalos de 48h, até atingir o ponto de saturação. O segundo ensaio foi realizado por Silveira (2018) que utilizou 1 g de fibras vegetais de comprimento de 25 mm e determinou a absorção em água em intervalos de 1, 2, 4, 8, 15, 30, 60, 120, 240 e 480 min nas fibras sem secagem prévia.

Para determinar a absorção nas fibras de PVDF e de polipropileno neste presente estudo, foi utilizado 1 g das fibras de comprimento de 25 mm em cada ensaio. Para cada um dos tipos de fibras foram realizados ensaios em quadruplicada em três substâncias diferentes: água, solução com atrazina e óleo diesel. Além disso, para fins de comparação, foram realizados os ensaios com e sem secagem prévia das fibras antes da imersão, durante a determinação do peso seco das fibras (P_e). As amostras sujeitas à secagem prévia foram colocadas em

estufa à 105 °C durante aproximadamente 4 h. Então, as amostras foram imersas nas substâncias em intervalos de 1, 2, 4, 8, 15, 30, 60, 120, 240 e 480 min e pesadas para obtenção do peso úmido da fibra (P_{ht}), a fim de determinar a absorção conforme a Equação 3.1, existente na NBR 9778 (ABNT, 2009) atualizada e utilizada por Picanço (2005). Durante a pesagem, foi utilizado papel absorvente para retirar o excesso das substâncias nas amostras.

$$A = \frac{P_{ht} - P_e}{P_e} \cdot 100(\%) \quad (3.1)$$

Depois de calculadas as absorções, foi possível plotar curvas de ganho de massa (%) *versus* tempo.

Na Figura 3.8, mostram-se fibras de polipropileno imersas em solução com atrazina durante o ensaio de absorção.

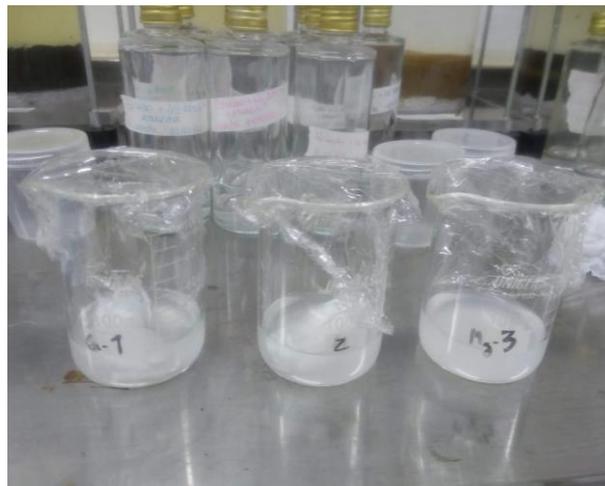


Figura 3.8 - Ensaio de absorção em fibras.

3.2.2.2. ENSAIO DE ADSORÇÃO ADAPTADO

Neste ensaio, propõe-se a verificação da adsorção nas fibras de PVDF por meio de um equipamento adaptado, em que as fibras foram dispostas em manta em um recipiente que possui aberturas e que permite o fluxo de substâncias. Dessa forma foi aferida a vazão com que a água e os contaminantes (glicerina e atrazina) passaram pelas fibras e a quantidade de contaminante que foi adsorvido e que passou pelo material. Na Figura 3.9, retrata-se o esquema do ensaio.

Foram realizados vários testes, mas para os ensaios com atrazina (contaminante escolhido a partir dos ensaios de absorção e testes de adsorção) foram utilizadas 50 mL da solução com 555,63 ppm, 1,5 g e 4 g de fibras de PVDF e 0,75 g de fibras de polipropileno em diferentes ensaios.

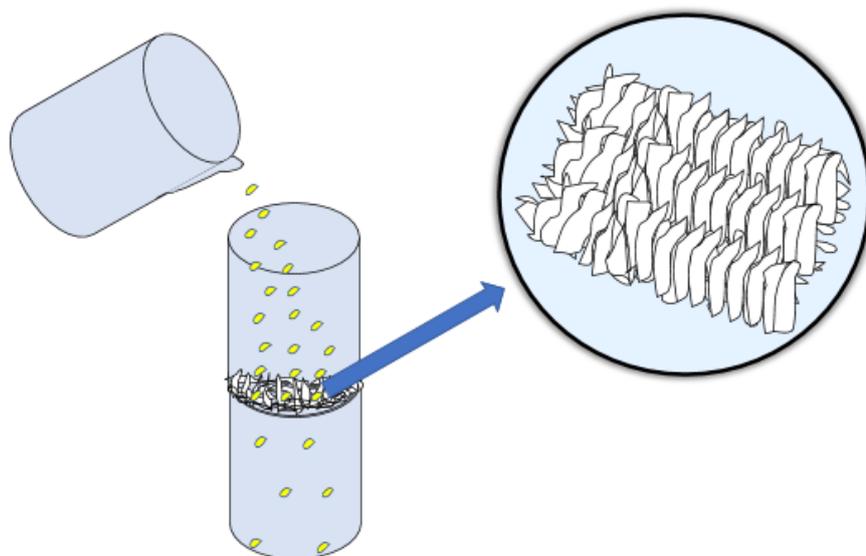


Figura 3.9 - Esquema do ensaio de adsorção adaptado.

3.2.2.3. ENSAIO DE DIFUSÃO

O ensaio de difusão realizado neste estudo foi desenvolvido por Barone *et al.* (1989) e posteriormente adaptado por Boscov (1997), o qual sofreu algumas modificações que fizessem com que o ensaio se enquadrasse melhor à proposta do estudo. O ensaio consiste em dispor o solo (ou no caso, compósito solo-fibra) em 1/3 da altura de uma célula, contando de baixo para cima, e completando os outros 2/3 com a substância a ser adsorvida. Sabendo a concentração de contaminante inicial, se inicia o processo de difusão propriamente dito, em que há tendência de parte da concentração ir para o solo arenoso.

Nos ensaios de difusão foram utilizadas células desenvolvidas para esta pesquisa, as quais foram confeccionadas com acrílico e com dimensões de 11,64 cm de altura e 10,16 cm de diâmetro. Essas células são conectadas a uma base e possuem uma tampa removível presa por parafusos. Na tampa também há uma abertura com uma tampa menor, para poder retirar as amostras da fase líquida. Na Figura 3.10, apresenta-se uma das células utilizadas nos ensaios.



Figura 3.10 - Tipo de célula utilizada nos ensaios de difusão.

No caso dessa pesquisa, foram realizados quatro ensaios de difusão:

- Célula 1: Solo arenoso saturado (sem fibras);
- Célula 2: Compósito solo-fibras de PVDF em manta (2% em relação à massa seca de solo);
- Célula 3: Compósito solo-fibras de polipropileno em manta (1,13% em relação à massa seca de solo);
- Célula 4: Compósito solo-fibras de PVDF em manta (4% em relação à massa seca de solo);

Como as fibras de PVDF utilizadas na pesquisa são mais densas e possuem um diâmetro menor dos filamentos quando comparadas às fibras de polipropileno, produzindo um volume menor de fibras, foi necessário encontrar uma relação de equivalência entre as densidades e as massas das fibras a serem utilizadas nos ensaios de difusão entre esses materiais. Para isso, foi aplicada a relação:

$$M_{polipropileno} = \frac{M_{PVDF} \cdot d_{polipropileno}}{d_{PVDF}} \quad (3.2)$$

onde, $M_{polipropileno}$ = massa de fibras de polipropileno utilizada nos ensaios de difusão [M]; M_{PVDF} = massa de fibras de PVDF utilizada nos ensaios de difusão [M]; $d_{polipropileno}$ = densidade das fibras de polipropileno [ML^{-3}] e d_{PVDF} = densidade das fibras de PVDF [ML^{-3}].

Por meio da Equação 3.2, se obtiveram os valores de 9,66 g e 19,32 g (massas de fibras de PVDF que equivalem respectivamente a 2% e 4% da massa seca do solo utilizado no ensaio de difusão) e 5,44 g (massa de fibras de polipropileno que equivale a 1,13% da massa seca de solo).

O solo foi disposto em cinco camadas compactadas, sendo que no caso das células com as fibras, as fibras foram dispostas na segunda camada, tendo apenas uma camada de solo acima para impedir que as fibras subissem para a solução com contaminante. Na Figura 3.11, retrata-se a montagem da célula de difusão.

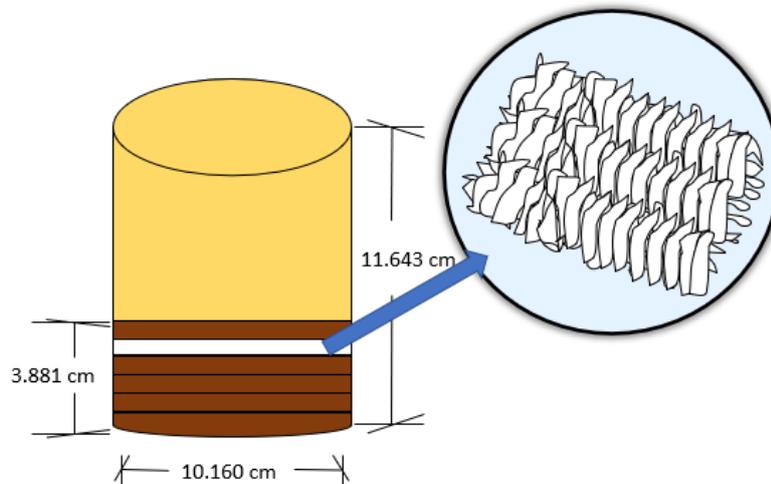


Figura 3.11 - Esquema da montagem das células de difusão com fibras.

Quanto à concentração da solução de atrazina, foi necessário realizar um cálculo de diluição pois a atrazina utilizada nos ensaios já veio fabricada em solução. A Equação 3.3 foi utilizada para diluição da substância em água:

$$c_1.V_1 = c_2.V_2 \quad (3.3)$$

onde, c_1 = concentração de fabricação da solução de atrazina [500.000 mg/L]; V_1 = volume de produto (solução com atrazina) que se busca com a equação [L]; c_2 = concentração inicial de atrazina desejada no ensaio [555,63 mg/L] e V_2 = volume equivalente a 2/3 da altura da célula [0,62929 L].

Com os resultados da Equação 3.3, foi possível chegar ao valor de 0,69898 mL de atrazina em cada célula.

Os ensaios de difusão tiveram a duração de 18 dias. Nesse tempo foram retiradas, a cada 3 dias, 20 ml de amostras da fase líquida de cada célula numa sala com temperatura controlada entre 21 e 23 °C, e, posteriormente, após o final dos ensaios, foram retiradas amostras de solo a cada 1 cm de profundidade no centro das células. As amostras foram levadas para o laboratório Quinosan para serem analisadas quimicamente. Na Figura 3.12, retratam-se as células ensaiadas.

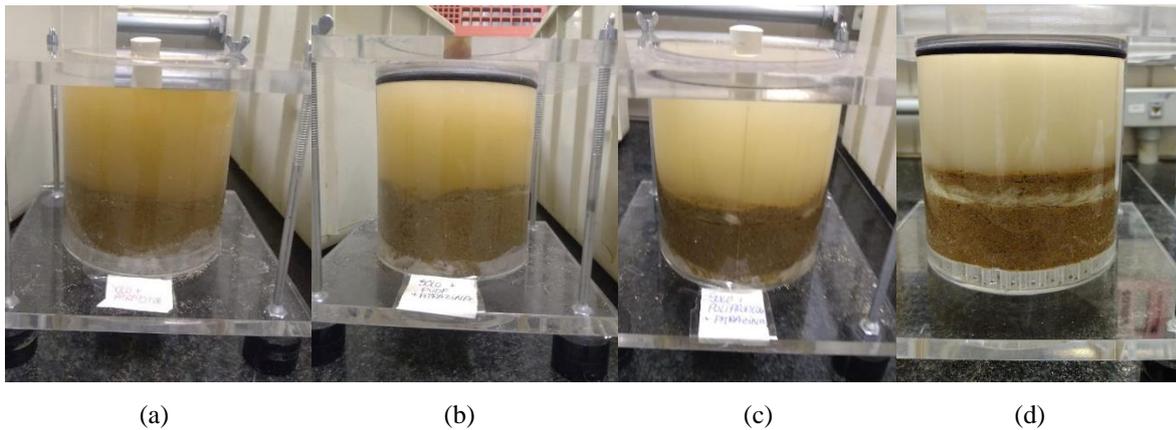


Figura 3.12 - (a) Célula com solo (sem fibras); (b) Célula com 2% de fibras de PVDF; (c) Célula com 1,13% de fibras de Polipropileno; e (d) Célula com 4% de fibras de PVDF.

Optou-se por utilizar o solo saturado devido às interferências que podem acontecer quando se utiliza o solo na condição não saturada, como o contaminante infiltrar primeiramente na zona não saturada do solo e ficar parcialmente retido e a formação de bolhas de ar.

A partir dos ensaios obtidos foi utilizada a metodologia proposta por Fonseca *et al.* (2019) e Baran & Cavalcante (2021), implementada no Software Mathematica para obtenção dos parâmetros de transporte de contaminantes: coeficientes de difusão, de distribuição ou adsorção e os fatores de retardo do compósito. O procedimento consiste no ajuste simultâneo

das concentrações obtidas ao longo do tempo pelo ensaio de difusão pura, e das concentrações obtidas na solução intersticial com o processo de fatiamento, utilizando a Eq. 2.18.

3.2.2.4. ANÁLISES QUÍMICAS

Para a obtenção da concentração de contaminantes nas amostras, foi utilizado o espectrofotômetro modelo UV-340G da marca Gehaka, pertencente ao laboratório Quinosan, onde todas as análises foram realizadas (Figura 3.13).



Figura 3.13 - Espectrofotômetro utilizado nas análises químicas.

Conforme descrito no Item 3.2.2.3, foram coletadas amostras de 20 ml da fase líquida das células a cada 3 dias de ensaio, que por sua vez durou 18 dias. Dessas 20 ml, foram retiradas 0,67 ml da solução e passadas num filtro colocado na seringa para retirar as partículas de solo ainda existentes na amostra, conforme a Figura 3.14. Depois disso, essas 0,67 ml de solução com atrazina foram colocadas num frasco de vidro de 25 ml, juntamente com 24,33 ml de metanol. O metanol foi a substância escolhida para a diluição porque foi a que melhor reagiu com a atrazina, deixando a substância mais visível na cubeta. Essa foi a única diluição feita nas amostras de solução, que resultou em 37,31 vezes. Depois disso, do frasco de 25 ml, foram coletadas 4 ml para ir para a cubeta de quartzo e para o equipamento.



Figura 3.14 - Dispositivo acoplado a seringa para retirar partículas de solo em suspensão.

Depois dos ensaios, os corpos de prova foram seccionados em 5 fatias, onde foram retiradas amostras de solo no centro de cada fatia para retirada do líquido intersticial, por meio de um equipamento de extração. Na Figura 3.15, apresenta-se a amostragem de solo das células.



Figura 3.15 - Amostragem das camadas de solo.

Na Figura 3.16, mostra-se a preparação das amostras e na Figura 3.17, mostra-se uma das cubetas de quartzo introduzidas no espectrofotômetro.



Figura 3.16 - Preparação das amostras para as análises químicas.



Figura 3.17 - Cubeta de quartzo acoplada ao espectrofotômetro.

Os resultados obtidos das análises pelo espectrofotômetro têm saída como formato *.txt* e dessa forma é possível exportá-los para outros softwares de forma simples. Todos os resultados, de cada uma das amostras, vieram nos comprimentos de onda de 190 nm a 300 nm, correspondentes à faixa de frequência do espectro eletromagnético do equipamento e com as absorvâncias equivalentes. Dessa forma, conforme dito anteriormente (Item 2.5.2), foi necessário fazer uma curva de calibração do herbicida para descobrir as concentrações estimadas das amostras através das absorvâncias obtidas. No caso deste estudo, as

concentrações conhecidas usadas na curva de calibração foram de 1 ppm, 3 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm e 25 ppm.

Obtendo-se os valores estimadas das concentrações da fase líquida em equilíbrio (c_w), é possível calcular os valores das concentrações de equilíbrio no solo (c_e):

$$c_e = c_i - c_f \quad (3.4)$$

onde, c_e = concentração de equilíbrio no solo [ML^{-1}]; c_i = concentração inicial da solução [ML^{-1}] e c_f = concentração final da solução [ML^{-1}].

Por sua vez, com os valores das concentrações de equilíbrio no solo, é possível obter as concentrações adsorvidas no solo por meio da Equação 3.5.

$$c_s = (c_i - c_e) \frac{V}{M} \quad (3.5)$$

onde, V = volume da solução [L] e M = massa de solo [M].

4. RESULTADOS

4.1. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO SOLO ARENOSO

A partir do desenvolvimento dos ensaios explicitados no Item 3.2.1, foi possível obter alguns dos índices físicos do solo arenoso, conforme a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Índices Físicos do solo arenoso utilizado na pesquisa.

Índices Físicos - Solo Arenoso	Resultados
Massa específica dos sólidos (ρ_s)	2,674 g/cm ³
Massa específica seca (ρ_d)	1,537 g/cm ³
Porosidade (n)	0,425
Índice de vazios máximo ($e_{m\acute{a}x}$)	0,894
Índice de vazios mínimo ($e_{m\acute{i}n}$)	0,586
Índice de vazios (e)	0,740
Coefficiente de uniformidade (CNU)	4,086
Coefficiente de Curvatura (CC)	1,497
Diâmetro Efetivo (D_{10})	0,093 mm
Diâmetro Médio (D_{50})	0,330 mm

De acordo com a NBR 6502 (ABNT, 1995), o solo em questão pode ser classificado quanto ao coeficiente de uniformidade em uniforme. Quanto ao coeficiente de curvatura, é considerado bem graduado. Na Figura 4.1, apresentam-se as curvas granulométricas do solo arenoso, com o uso de defloculante.

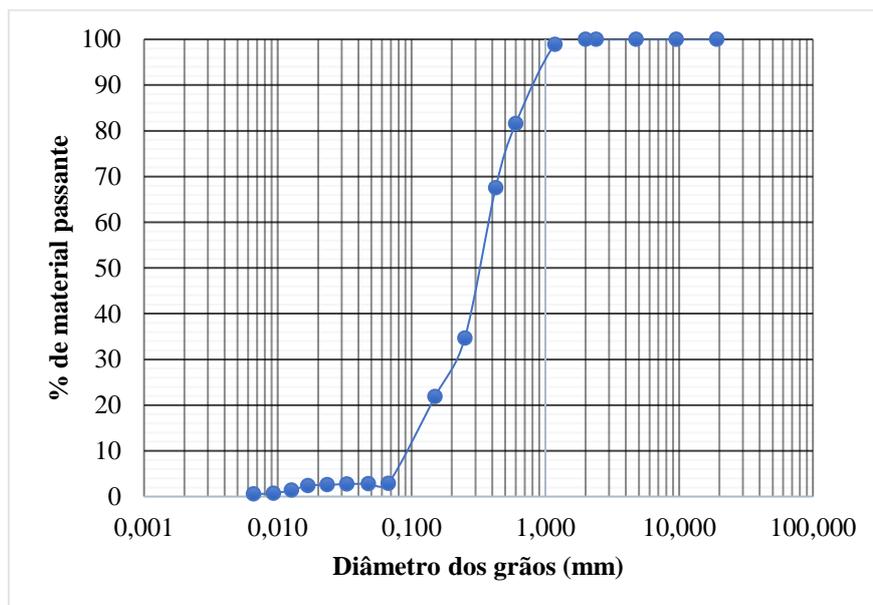


Figura 4.1 - Curva Granulométrica do solo utilizado na pesquisa.

Conforme os dados obtidos do ensaio de granulometria, o solo possui 0,58% de argila (< 0,002 mm), 2,33% de silte (0,002 a 0,06 mm), 31,78% de areia fina (0,06 a 0,2 mm), 46,89% de areia média (0,2 a 0,6 mm) e 18,43% de areia grossa (0,6 a 2,0 mm). Portanto, por se tratar de um solo constituído por 97,1% de areia, em sua maioria de areia média, é considerada, por meio do Sistema Unificado de Classificação de Solos (SUCS), como uma areia bem graduada (SW), sem características plásticas.

4.2. ENSAIOS GEOQUÍMICOS

4.2.1. ENSAIO DE ABSORÇÃO EM FIBRAS

Primeiramente, foram realizados os ensaios de absorção nas fibras de PVDF e de polipropileno em água destilada, com e sem a secagem prévia das fibras e posteriormente com os contaminantes. Nos ensaios de absorção em água, os valores de ganhos de massa foram avaliados durante quinze dias (360 h) (Figura 4.2), contudo, devido a dificuldade de continuar com os ensaios por um tempo maior no laboratório devido à pandemia, optou-se por fixar a duração dos ensaios de absorção com os contaminantes em 8 h.

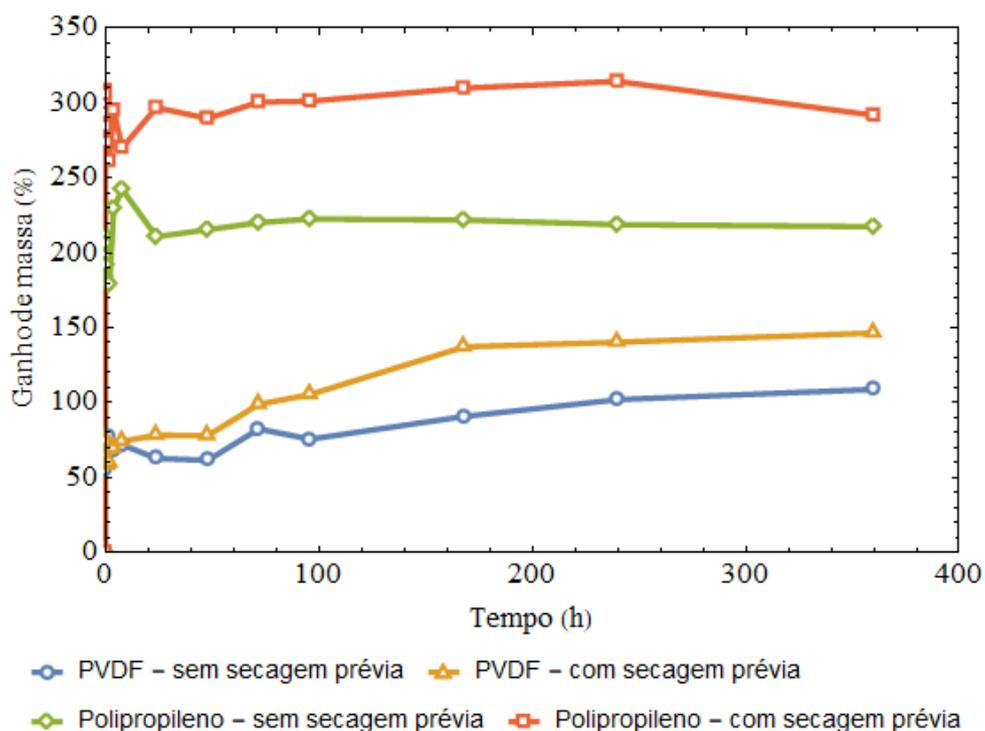


Figura 4.2 - Resultados de absorção em água durante 15 dias (360 h).

Os resultados de absorção em água durante 8 h (480 min) foram expressos na Figura 4.3. Durante esse tempo, foi possível observar que embora ambas as curvas relativas às fibras de PVDF apresentassem pouca discrepância nos valores de ganhos de massa, o maior ganho foi registrado na condição das fibras sem a secagem prévia, de 77,70%. Observa-se, contudo, na Figura 4.2, que, ao longo do tempo, há uma tendência ao aumento do ganho de massa, principalmente na curva cujo ensaio foi realizado com a secagem prévia, fazendo as curvas se distanciarem quase que paralelamente. Já em relação as fibras de polipropileno, nas mesmas condições, apresentaram o maior valor de ganho de massa de 308,50% na curva em vermelho, onde o ensaio foi realizado com a secagem prévia, conforme era previsto. Era esperado que a secagem prévia das fibras tirasse parte da umidade inicial das mesmas, aumentando assim a quantidade de vazios nos poros das fibras a serem preenchidos pelo material absorvente, contudo, foi observada pouca variação na massa das fibras após a secagem prévia (entre 0,003 a 0,005 g), o que indica que o processo de aquecimento das fibras possa tê-las alterado estruturalmente. Também, todas as curvas apresentaram um pico no início dos ensaios, o que foi interpretado como a situação em que as fibras absorveram uma quantidade maior de água no instante em que foram imersas, mas nos minutos posteriores, com intervalos de tempo menores, não conseguiram absorver tanto quanto antes, pois os poros já estavam preenchidos.

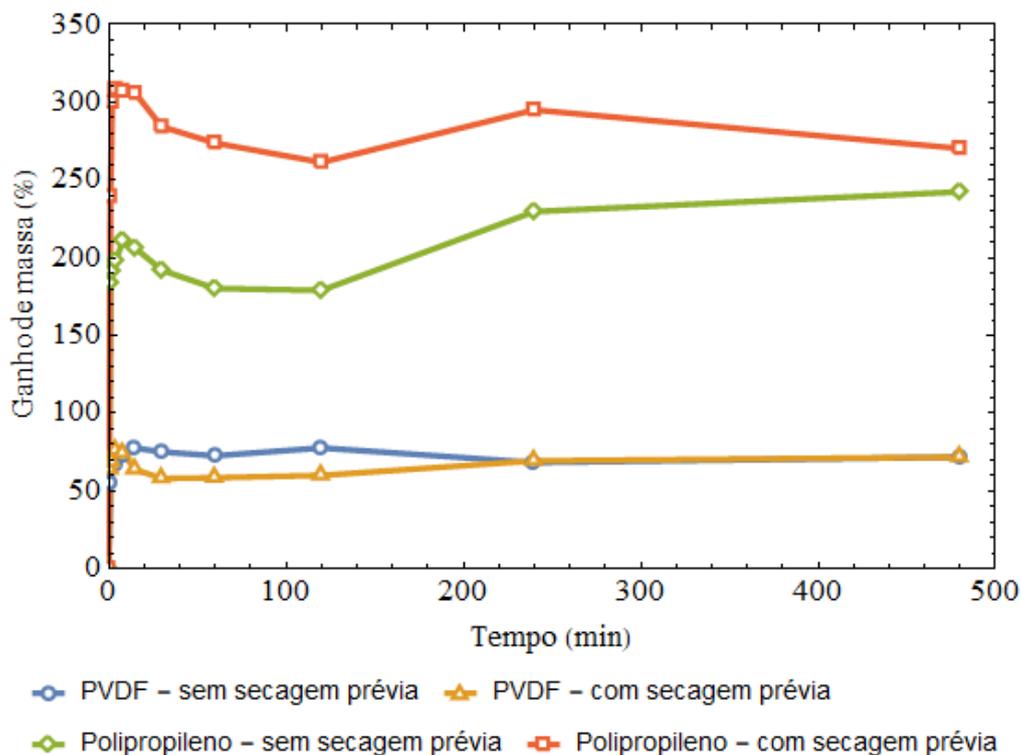


Figura 4.3 - Resultados de absorção em água durante 8h (480min).

As curvas de Ganho de Massa *versus* tempo em solução com atrazina são apresentadas na Figura 4.4. Observou-se, embora a solução com atrazina esteja também na forma líquida, uma redução da absorção para ambas as fibras. Nas fibras de PVDF, o maior valor de ganho de massa foi de 74%, enquanto nas fibras de polipropileno foi de 238,34%, sendo esses valores encontrados nas curvas referentes aos ensaios com a secagem prévia. Percebeu-se também que ambas as curvas correspondentes às fibras de PVDF continuaram apresentando valores similares de absorção. Já as curvas das fibras de polipropileno apresentaram maior diferença entre os ensaios sem e com secagem prévia. Novamente foram observados os picos nos intervalos iniciais de tempo dos ensaios.

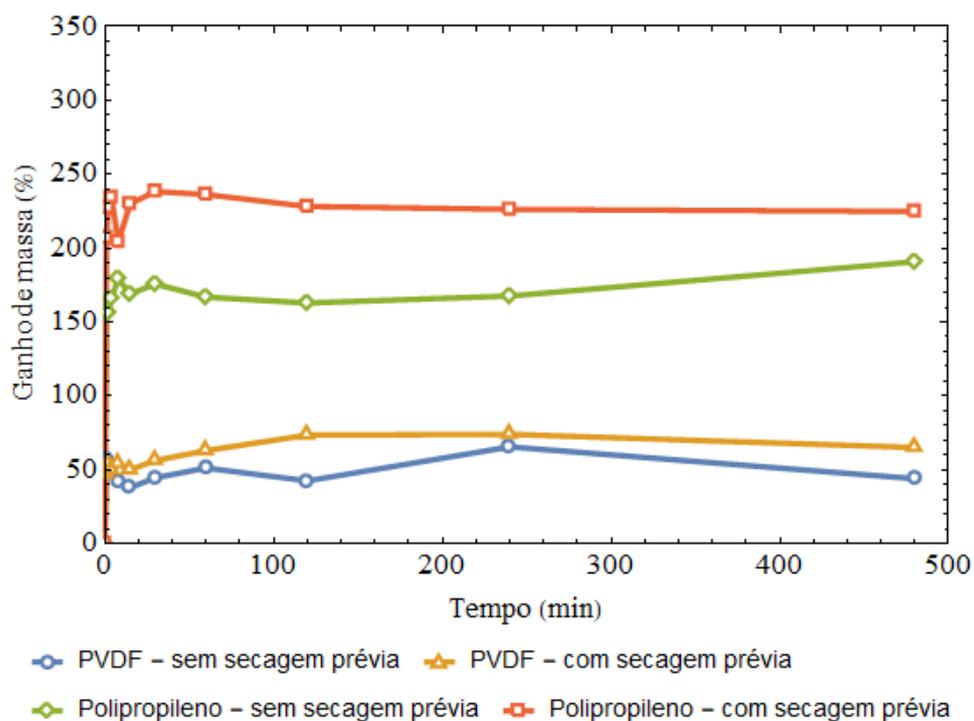


Figura 4.4 - Resultados de absorção em solução com atrazina durante 8h (480min).

Na Figura 4.5, mostram-se os resultados de absorção nas fibras de PVDF e de polipropileno em óleo diesel durante 8 h (480 min). Os maiores valores de ganho de massa encontrados foram de 138,32% e 306,44% correspondentes respectivamente às fibras de PVDF e de polipropileno nas curvas dos ensaios realizados com a secagem prévia das fibras. As fibras de polipropileno apresentaram picos maiores e se aproximaram mais entre si, enquanto as fibras de PVDF apresentaram maiores discrepâncias entre os ensaios feitos sem e com secagem prévia das fibras para os tempos avaliados.

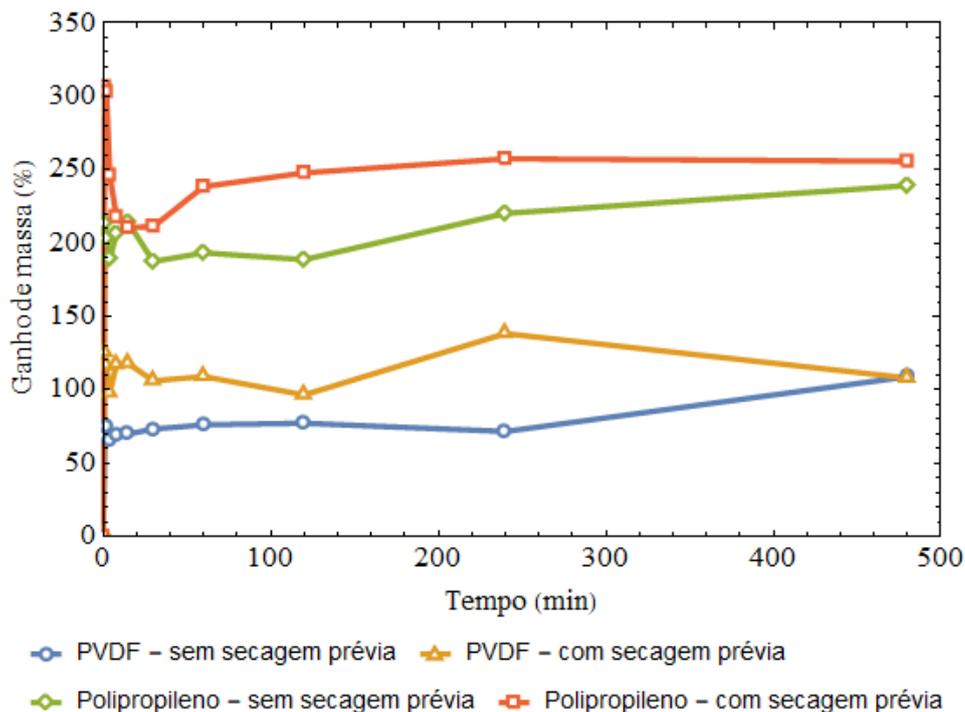


Figura 4.5 - Resultados de absorção em óleo diesel durante 8h (480min).

Notou-se por meio dos ensaios de absorção que em todos os casos anteriormente apresentados, as fibras de polipropileno apresentaram maior absorção quando comparadas às fibras de PVDF. Isso pode estar relacionado ao fato de que essas fibras são menos densas que as fibras de PVDF, o que reflete visivelmente num volume maior de fibras de polipropileno. Há escassez de dados de referência de fibras sintéticas em absorção, sendo esse tipo de ensaio normalmente realizado em misturas de concreto com fibras ou em compósitos com fibras sintéticas. Mas em fibras naturais, esse ensaio é muito utilizado, a fim de avaliar a influência da degradação desse material, que influencia na sua resistência. Um dos estudos mais recentes é o de Silveira (2018), que desenvolveu o ensaio da mesma forma e sem a secagem prévia, obteve os valores de 110% e de 70% de absorção para as fibras de curauá e de sisal, respectivamente, sem tratamento.

Inicialmente, seriam realizadas novas comparações entre os contaminantes óleo diesel e atrazina nos ensaios de difusão, porém com a logística devido à pandemia, foi necessário reduzir o número de ensaios. De acordo com os resultados dos ensaios de absorção, optou-se por realizar os ensaios posteriores utilizando apenas a atrazina, levando em consideração diversos fatores, como a facilidade de manuseio nos ensaios e a relevância.

4.2.2. ENSAIO DE ADSORÇÃO ADAPTADO

Primeiramente foram realizados alguns testes com água e glicerina, variando também a quantidade de fibras para verificar a adsorção das substâncias. O primeiro teste do ensaio de adsorção adaptado foi realizado com aproximadamente 40 ml de água e 1 g de fibras nos casos em que foram dispostas como manta. Os resultados desses ensaios podem ser observados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resultados dos ensaios de adsorção adaptados com água.

Ensaio de Adsorção Adaptado	Quant. de água (g)	Tempo de transporte (s)	Vazão (m³/s)	Quant. Retida (g)	Quant. Passante (g)
Ensaio 1 - sem fibras	40,0	5,0	$7,9 \cdot 10^{-6}$	0,0	40,0
Ensaio 2 - 1 g de PVDF	40,0	7,0	$5,7 \cdot 10^{-6}$	2,0	37,4
Ensaio 3 - 1 g de polipropileno	40,0	5,0	$7,9 \cdot 10^{-6}$	8,1	31,5

Percebeu-se, por meio dos resultados da Tabela 4.2, que no terceiro ensaio – em que foram utilizadas as fibras de polipropileno – uma quantidade maior de água ficou retida no recipiente superior. Contudo, visualmente, foi possível observar durante o ensaio que as fibras de polipropileno ocupavam um volume maior no mesmo espaço que as fibras de PVDF, dessa forma no ensaio com a solução com atrazina, buscou-se uma relação entre as densidades desses materiais que tornasse as suas quantidades equivalentes.

Também foi possível observar que, embora a quantidade passante de água fosse maior no ensaio com as fibras de PVDF, o tempo que água gastou para passar para o recipiente inferior (vazão) foi levemente maior que nos ensaios 1 e 3.

Na Tabela 4.3 é possível observar os resultados dos ensaios de adsorção adaptados com glicerina.

Tabela 4.3 - Resultados dos ensaios de adsorção adaptados com glicerina.

Ensaio de Adsorção Adaptado	Quant. de glicerina (g)	Tempo de transporte (s)	Vazão (m³/s)	Quant. Retida (g)	Quant. Passante (g)
Ensaio 1 - sem fibras	30,0	182,0	$1,6 \cdot 10^{-7}$	0,0	30,0
Ensaio 2 - 1 g de PVDF	30,0	2103,0	$1,4 \cdot 10^{-8}$	4,8	24,5
Ensaio 3 - 1 g de polipropileno	30,0	1500,0	$2,0 \cdot 10^{-8}$	10,2	19,6

Por meio dos resultados dos ensaios de adsorção com glicerina foi possível perceber que os tempos de transporte da substância foram muito maiores do que nos ensaios anteriores, pelo fato de que a glicerina possui uma viscosidade muito maior que a da água. Novamente, as fibras de polipropileno foram as que conseguiram conter uma quantidade maior de substância, contudo, as fibras de PVDF conseguiram conter por um tempo muito maior.

Por fim, na Tabela 4.4 tem-se os resultados dos ensaios de adsorção adaptados com solução com atrazina. Conforme dito anteriormente, nesse ensaio foram utilizadas uma quantidade diferente de fibras, para que se equivalesse de acordo com as densidades. Também foi realizado o ensaio 4, com uma quantidade maior de fibras de PVDF.

Tabela 4.4 - Resultados dos ensaios de adsorção adaptados com solução com atrazina.

Ensaio de Adsorção Adaptado	Quant. de solução (g)	Tempo de transporte (s)	Vazão (m³/s)	Quant. Retida (g)	Quant. Passante (g)
Ensaio 1 - sem fibras	50,0	7,0	$7,1 \cdot 10^{-6}$	0,0	50,0
Ensaio 2 - 1,5 g de PVDF	50,0	25,0	$2,0 \cdot 10^{-6}$	5,7	43,5
Ensaio 3 - 0,84 g de polipropileno	50,0	12,0	$4,2 \cdot 10^{-6}$	9,2	38,5
Ensaio 4 - 4 g de PVDF	50,0	28,0	$1,8 \cdot 10^{-6}$	10,9	37,8

Foi possível observar, por meio dos resultados da Tabela 4.4, que o comportamento das fibras com a solução com atrazina se manteve próximo aos dos ensaios de adsorção com água e com glicerina. O ensaio 3, com as fibras de polipropileno, ainda que em menor quantidade, retiveram uma quantidade maior da solução, já os ensaios 2 e 4, em que foram

utilizadas as fibras de PVDF, mostraram vazões menores com que a solução percolou, quando comparadas ao ensaio 1 sem fibras e o 3 com fibras de polipropileno. Esse comportamento pode ser explicado pela característica de hidrofobicidade e pela superfície de contato do PVDF. Sugere-se que as fibras consigam adsorver as substâncias por um tempo, mas começam a abrir vazios entre elas que possibilitam a passagem dos contaminantes.

Comparando os ensaios 2 e 4, percebe-se que com o aumento na quantidade de fibras, tem-se uma leve redução da vazão e aumento na quantidade retida da solução com contaminante.

Cabe ressaltar a sensibilidade dos ensaios de adsorção. Foi possível observar que em alguns casos a soma da quantidade retida e passante não resultava na quantidade inicial das substâncias, isso pode estar aliado a perda de material nas paredes dos recipientes e também na pesagem das fibras, já que essas passam por um processo de secagem com papel absorvente para retirar o excesso das substâncias.

4.2.3. ENSAIO DE DIFUSÃO

Conforme explicado no Item 3.2.3, antes do início das análises químicas propriamente ditas, foi necessário realizar a curva de calibração da atrazina, para posteriormente determinar-se as concentrações estimadas das amostras. Na Figura 4.6 é possível observar os valores de absorbâncias equivalentes às concentrações de 1, 3, 5, 10, 15, 20 e 25 ppm (mg/L) para diferentes comprimentos de onda.

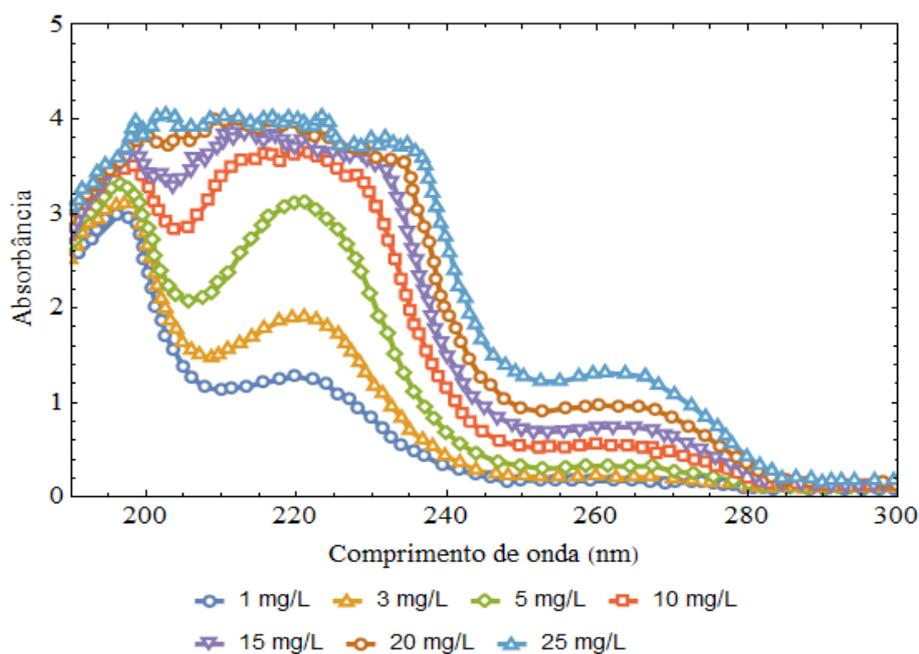


Figura 4.6 - Absorbância *versus* comprimento de onda.

Os picos de absorbância obtidos da espectrofotometria (como os observados na Figura 4.6) refletem os intervalos de onda em que a substância absorveu maior quantidade de luz. Os comprimentos de onda característicos da atrazina, segundo a literatura, estão aproximadamente entre 219 nm a 225 nm (CONSOLIN FILHO *et al.*, 2000; CAMPOS *et al.*, 2017). Contudo, como a atrazina utilizada na pesquisa não estava em seu estado puro (havia outros compostos no herbicida), os picos de absorbância encontrados nas amostras deste estudo formaram-se antes dos comprimentos de onda esperados para a substância, entre 195 nm a 210 nm. No caso dos metabólitos, os picos de absorbância se manifestaram nos comprimentos de onda de 261 e 268 nm apenas em algumas amostras.

Com os comprimentos de onda de pico de cada amostra, foi possível consultar os valores de absorbância da Figura 4.6 (das concentrações conhecidas de 1, 3, 5, 10, 15, 20 e 25 mg/L) e construir as curvas de calibração da Figura 4.7.

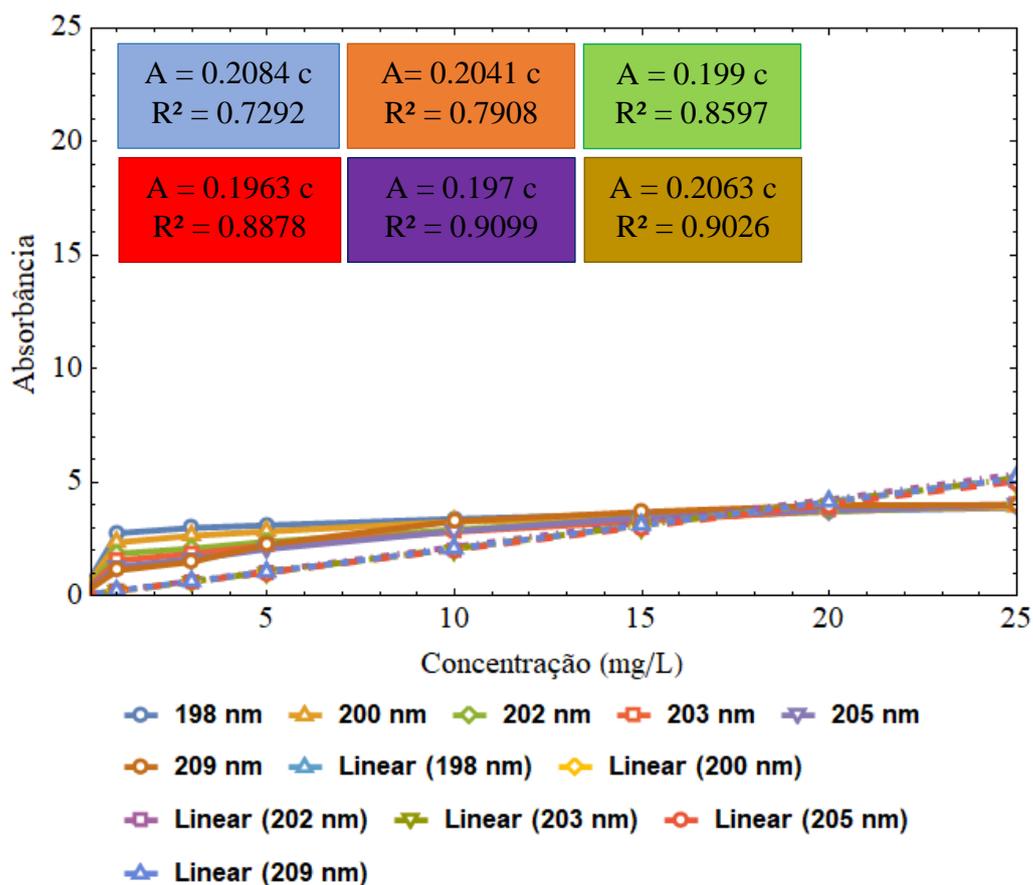


Figura 4.7 - Curvas de calibração da atrazina.

Com os pontos obtidos da Figura 4.7 foi possível plotar linhas de tendências lineares de cada comprimento de onda, obedecendo-se assim a Lei de Lambert-Beer (Eq. 2.22) e obter as relações entre absorbâncias e as concentrações de atrazina. Para determinar as concentrações corrigidas (concentrações das amostras das células de difusão), substitui-se os valores das absorbâncias obtidas das análises no espectrofotômetro nas equações da Figura 4.8.

Cabe ressaltar que foi cogitado realizar os ajustes das curvas por meio de outros tipos de linhas de tendências que resultassem em coeficientes de determinação mais próximos de 1, como as logaritmas por exemplo, contudo, foi indicado por profissionais da área da química, utilizar os ajustes lineares, que são usuais nesse tipo de análise.

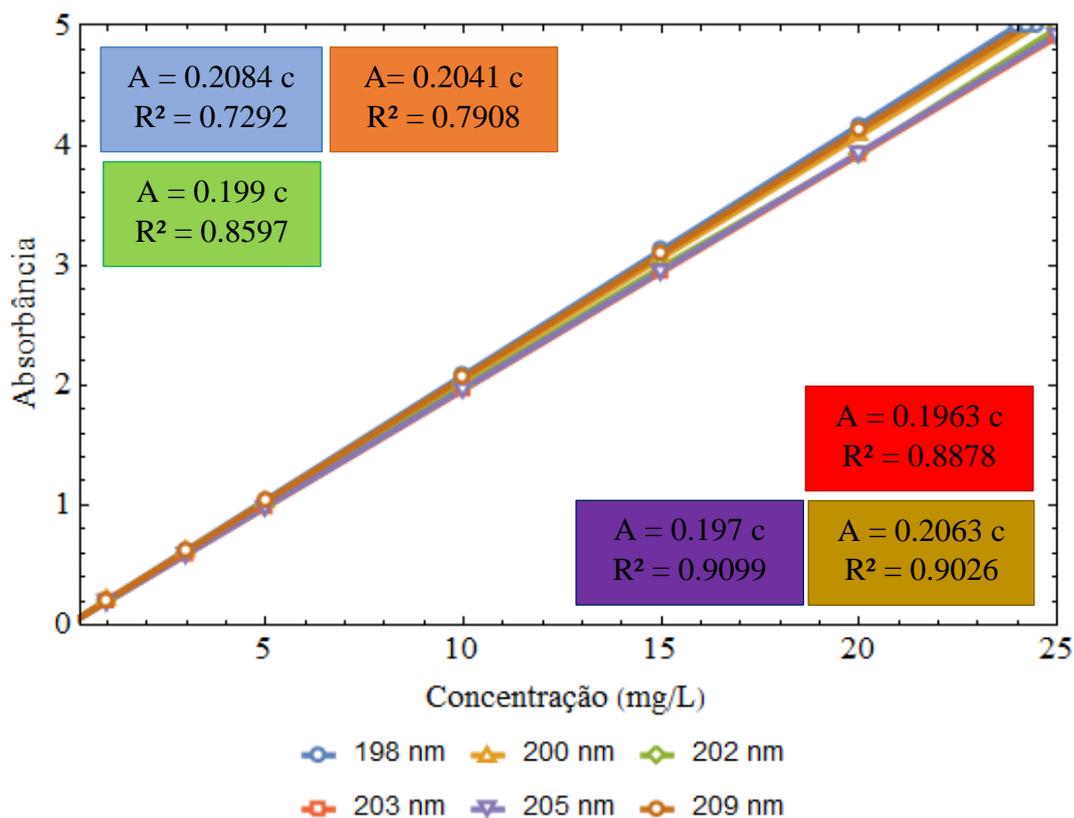


Figura 4.8 - Ajustes das curvas de calibração da atrazina.

Por meio das equações obtidas dos ajustes das curvas de calibração e das diluições, foi possível obter os valores das concentrações estimadas das amostras. Na Tabela 4.5, retratam-se os valores de concentrações estimadas das amostras de solução contidas na camada superior de cada célula de difusão e na Tabela 4.6, mostram-se os resultados das amostras de solo. Cabe ressaltar que na última célula ensaiada foi inserida uma camada a mais de fibras, totalizando 4% de fibras de PVDF em relação à massa seca de solo. Por esta razão se obteve resultados até a profundidade de 4,5 cm.

Tabela 4.5 - Concentrações estimadas das amostras da fase líquida.

Ensaio de Difusão	Comprimento de Onda [nm]	Concentração Estimada [ppm] - Horas de ensaio					
		0	72	168	264	360	432
Célula 1 - sem fibras	205	552,9	548,1	541,1	533,2	517,5	511,2
Célula 2 - 2% PVDF	203	554,7	552,1	544,5	539,6	523,1	513,5
Célula 3 - 1,13% polipropileno	202	555,4	554,4	545,6	532,5	526,3	514,5
Célula 4 - 4% PVDF	198	554,4	554,1	548,7	548,5	548,0	547,1

Tabela 4.6 - Concentrações estimadas nas amostras de solo.

Ensaio de Difusão	Comprimento de Onda [nm]	Concentração Estimada [ppm] - Profundidade [cm]				
		0,5	1,5	2,5	3,5	4,5
Célula 1 - sem fibras	198	17,1	16,8	16,5	16,3	-
Célula 2 - 2% PVDF	198	16,2	15,3	15,3	14,9	-
Célula 3 - 1,13% polipropileno	209	16,5	15,4	14,9	14,2	-
Célula 4 - 4% PVDF	200	5,1	4,4	3,7	3,6	3,5

Com os valores das concentrações estimadas das amostras, foi possível utilizar a solução de Paz (2015), para calibração de ensaios de difusão pura por meio do software Wolfram Mathematica. Com o modelo foi possível obter os coeficientes de difusão, coeficientes das isotermas de adsorção e realizar o ajuste 3D (Espaço x Tempo x c_w/c_0). Na Tabela 4.7, mostram-se os resultados obtidos do modelo.

Tabela 4.7 - Resultados obtidos do modelo de difusão pura.

Ensaio de Difusão	D_p^* [10^{-13} m ² /s]	b [m]	R ²
Célula 1 - sem fibras	6,25	0,0024	0,99
Célula 2 - 2% PVDF	6,03	0,0024	0,99
Célula 3 - 1,13% polipropileno	6,08	0,0024	0,99
Célula 4 - 4% PVDF	3,64	0,0026	0,99

Na Figura 4.9 apresentam-se os valores das concentrações das amostras de solução ao longo do tempo.

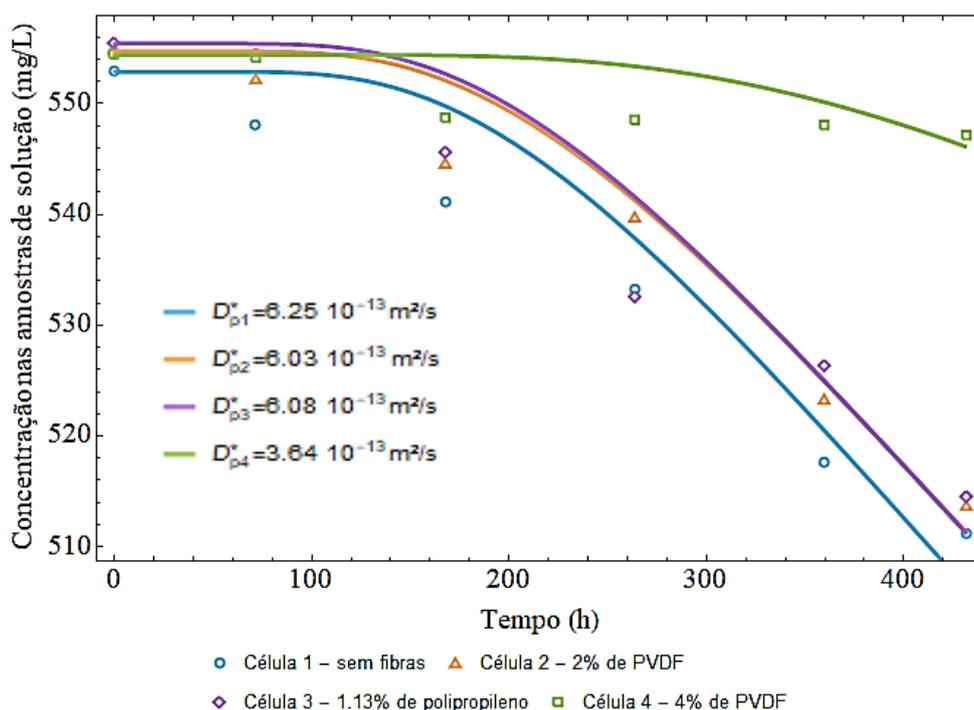


Figura 4.9 - Concentração nas amostras de solução ao longo do tempo de ensaio.

Percebe-se na Figura 4.9 que houve pouca variação na concentração de atrazina durante os dezoito dias de ensaio em todas as células ensaiadas, contudo, a curva em verde, que representa a célula em que se utilizou 4% de fibras de PVDF no formato de manta foi a que apresentou melhor comportamento, visto que a variação de concentração da parte superior foi muito menor quando comparada à das outras células. Essa pequena variação na concentração indica que a maior parte do contaminante permaneceu na parte superior da célula e não passou para as camadas de solo.

Alguns estudos (MA & SELIM, 1997; MAO & REN, 2004; CELESTINO LADU & ZHANG, 2011) assumem em modelos de transporte de solutos que a fase líquida pode ser dividida em regiões móveis e imóveis. As regiões imóveis seriam aquelas em que o processo de sorção ocorre de imediato e as regiões móveis são dependentes do tempo. No modelo proposto por Celestino Ladu & Zhang (2011) foram avaliadas zonas móveis das substâncias Brometo de Potássio (KBr) e atrazina e os resultados revelaram que em diferentes situações, as concentrações dessas substâncias se alteravam ao longo do tempo e suas curvas evidenciavam picos de concentração variando de 400 h até 2000 h. Cabe ressaltar que a sorção/ adsorção de uma substância irá depender, muitas das vezes, das propriedades do solo ao qual está em contato e das condições experimentais.

Na Figura 4.10 tem-se as concentrações de atrazina obtidas nas soluções intersticiais nas amostras de solo de acordo com a profundidade do corpo de prova. Como a quantidade de substância que percolou para o solo foi baixa em relação à concentração inicial em todas as células, não ficou perceptível no gráfico do modelo. Para melhor visualização das curvas, foi gerado o gráfico da Figura 4.11.

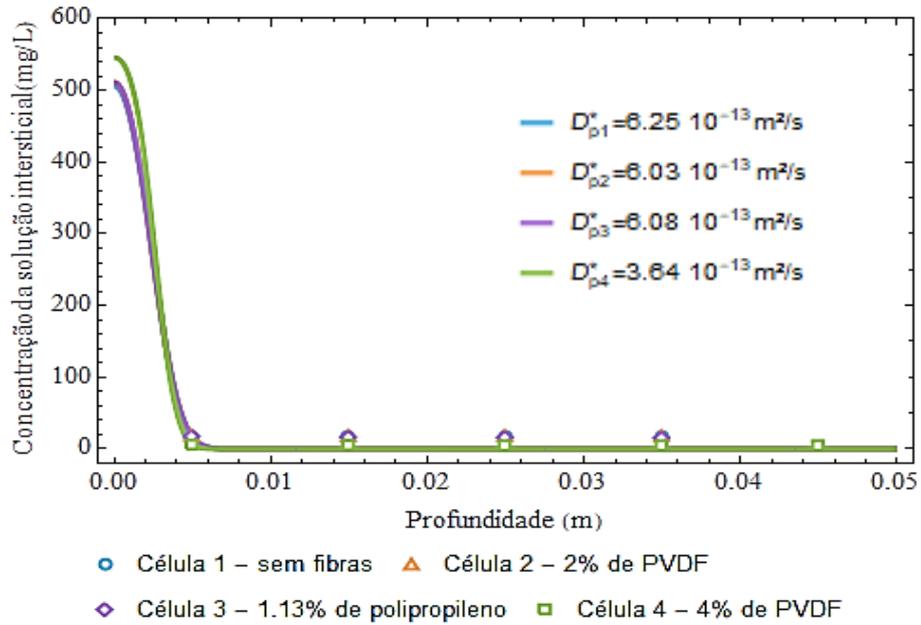


Figura 4.10 - Concentração de atrazina na solução intersticial nas amostras de solo ao longo da profundidade do corpo de prova.

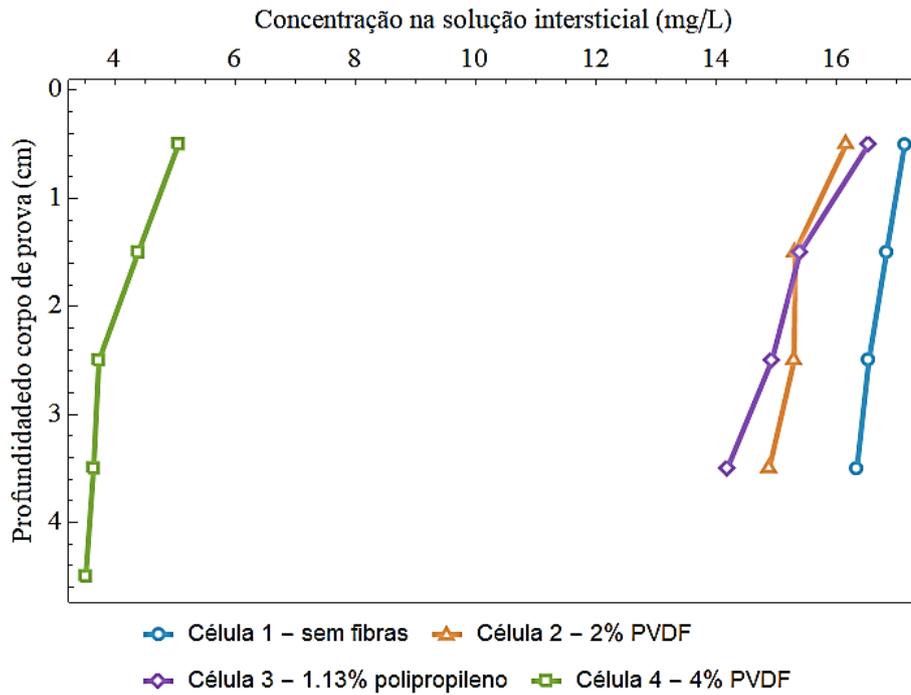


Figura 4.11 - Concentração de atrazina ao longo da espessura dos corpos de prova.

Por fim, nas Figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 mostram-se os ajustes 3D (Espaço x Tempo x c_w/c_0).

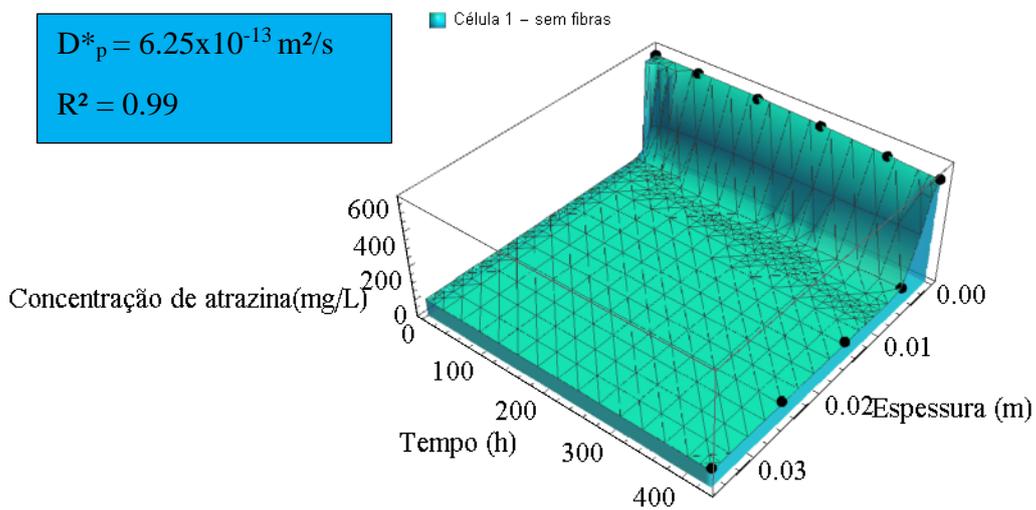


Figura 4.12 - Ajuste 3D da célula 1, sem fibras.

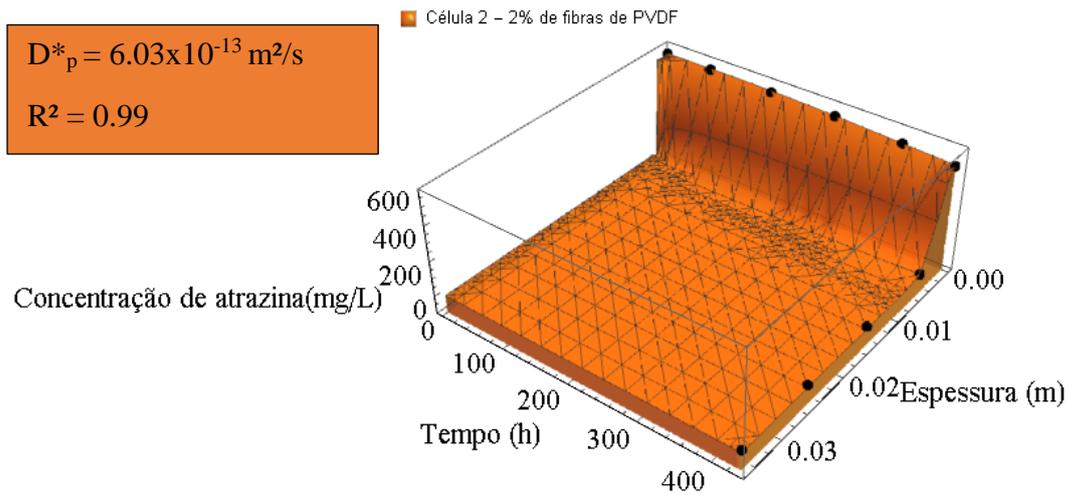


Figura 4.13 - Ajuste 3D da célula 2, com 2% de fibras de PVDF.

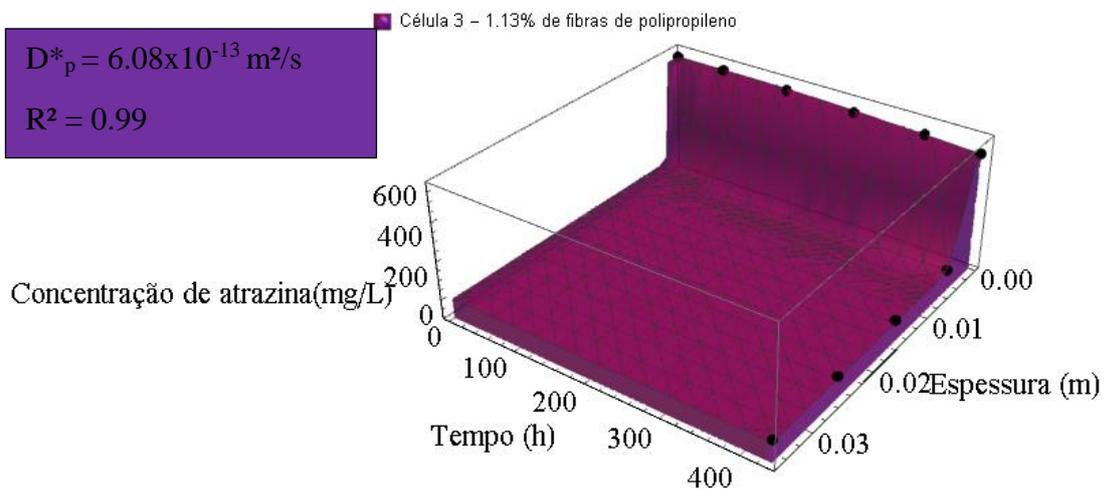


Figura 4.14 - Ajuste 3D da célula 3, com 1,13% de fibras de polipropileno.

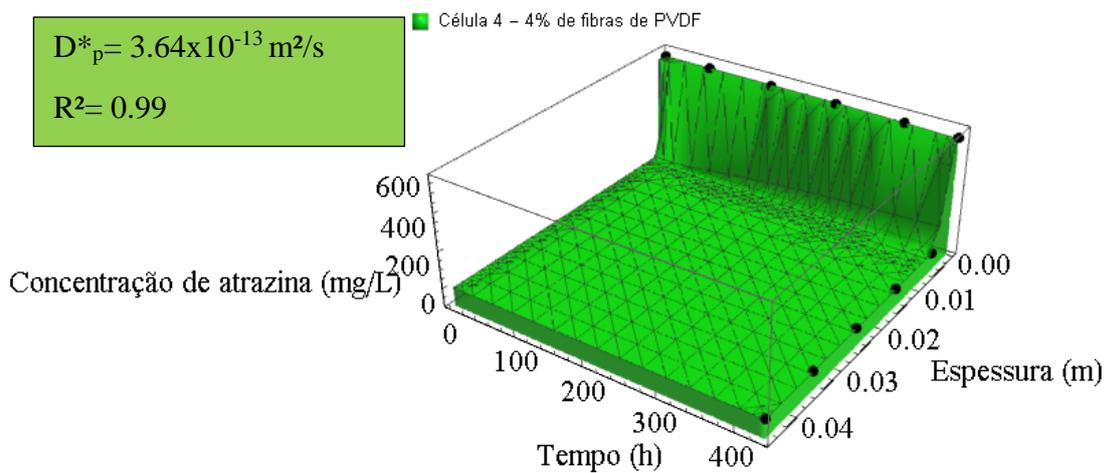


Figura 4.15 - Ajuste 3D da célula 4, com 4% de fibras de PVDF.

Com os resultados obtidos, foi possível plotar as isotermas de adsorção da atrazina para as quatro células ensaiadas. Na Tabela 4.8, são apresentados os coeficientes obtidos das isotermas lineares, de Freundlich e de Langmuir.

Tabela 4.8 - Coeficientes obtidos das isotermas de adsorção.

Isotermas de Adsorção								
Ensaio de Difusão	Linear		Freundlich			Langmuir		
	K_d [L/g]	R^2	K_f [L/g]	m	R^2	b [.10 ⁻⁴]	$c_{s,max}$ [mg/g]	R^2
C1 - sem fibras	0,0013	0,99	0,00006	1,48	0,99	5,66	2,99	0,99
C2 - 2% PVDF	0,0013	0,99	0,0008	1,45	0,99	5,67	2,99	0,99
C3 - 1,13% polip.	0,0013	0,99	0,0022	1,28	0,99	5,67	2,99	0,99
C4 - 4% PVDF	0,0013	0,99	0,0112	1,02	0,99	5,83	2,94	0,99

A título de referência da ordem de grandeza dos valores obtidos na Tabela 4.8, pode-se citar o trabalho de Brouwer *et al.* (1990), no qual foram obtidos, de ensaios de sorção, os valores de K_d e K_f , respectivamente, de 2 a 8 dm³/kg (0,002 a 0,008 L/g) e 1 a 19 dm³/kg (0,001 a 0,019 L/g) em solos arenosos, de 1 a 5 dm³/kg (0,001 a 0,005 L/g) e 0 a 86 dm³/kg (0 a 0,086 L/g) em solos arenosos-argilosos e de 0 a 44 dm³/kg (0 a 0,044 L/g) e 0 a 23 dm³/kg (0 a 0,023 L/g) em solos argilosos. Seybold *et al.* (1998) obtiveram-se valores de K_d de cinco tipos de solos arenosos de Winsconsin variando de 1,03 a 2,58 L/kg (0,000103 a 0,000258 L/g) e na pesquisa de Beltran *et al.* (1998) os resultados de K_d em ensaios de coluna para quatro tipos de solos arenosos variaram de 0,5 a 16 L/kg (0,00005 a 0,0016 L/g) e de 0,5 a 25 L/kg (0,00005 a 0,0025 L/g) em ensaios de equilíbrio em lote (BET).

Percebe-se então que os valores obtidos nesta pesquisa se encontram próximos aos da literatura e que ao mesmo tempo os coeficientes podem variar muito, dependendo das características do solo e dos ensaios realizados.

Quanto maior o coeficiente de distribuição ou repartição, maior é a adsorção de uma substância. No caso dos resultados dessa pesquisa, os valores desses coeficientes das isotermas tiveram pouca variação, mas de forma geral é possível identificar que os coeficientes foram maiores nas células que continham as fibras em manta.

A partir dos valores de concentração da fase líquida em equilíbrio obtidas dos ensaios e das concentrações adsorvidas no solo (Equação 3.5), foi possível plotar os gráficos das isotermas de adsorção. As isotermas lineares podem ser observadas nas Figuras 4.16, 4.17, 4.18 e 4.19.

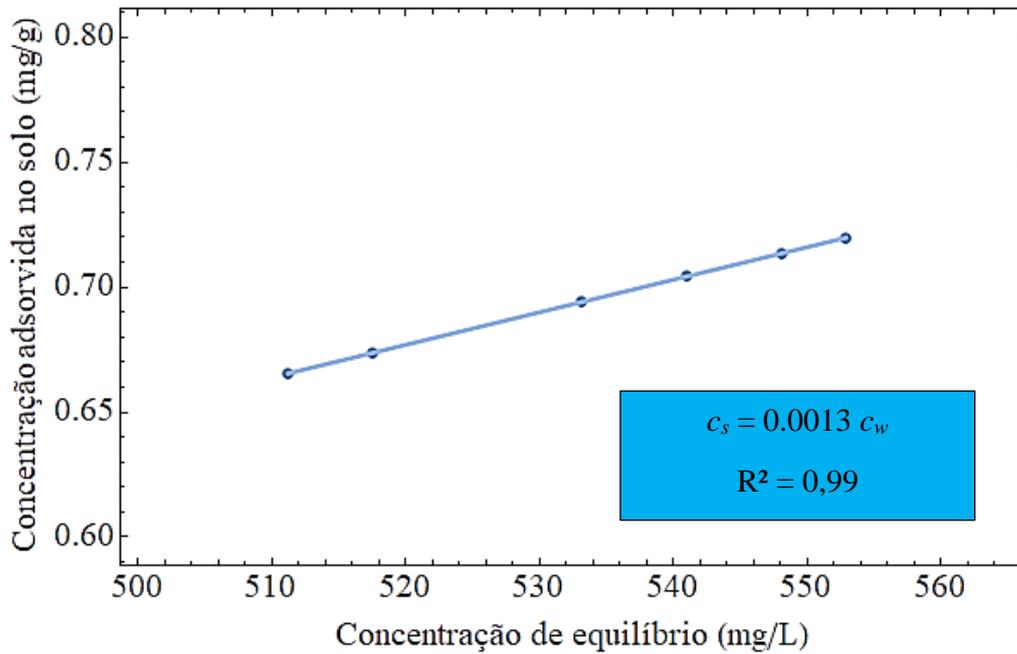


Figura 4.16 - Isoterma Linear da célula 1, sem fibras.

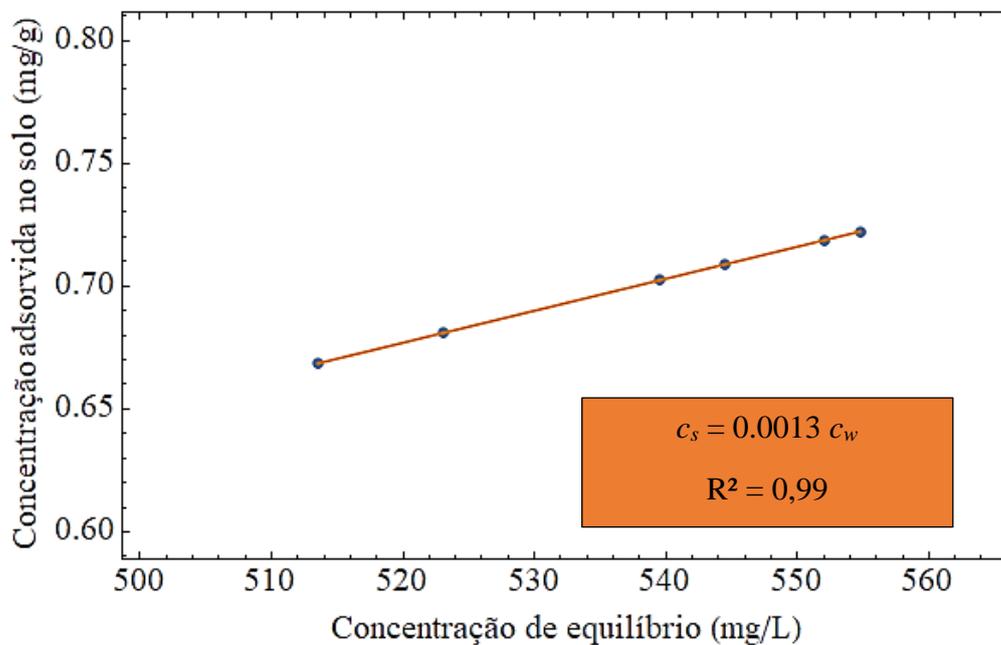


Figura 4.17 - Isoterma Linear da célula 2, com 2% de fibras de PVDF.

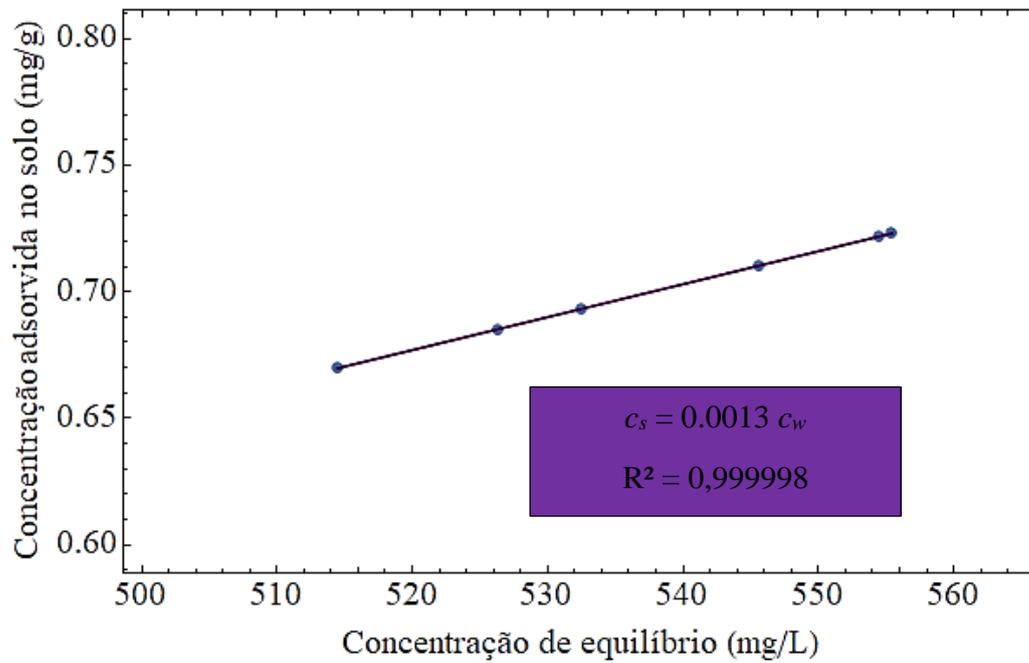


Figura 4.18 - Isoterma Linear da célula 3, com 1,13% de fibras de polipropileno.

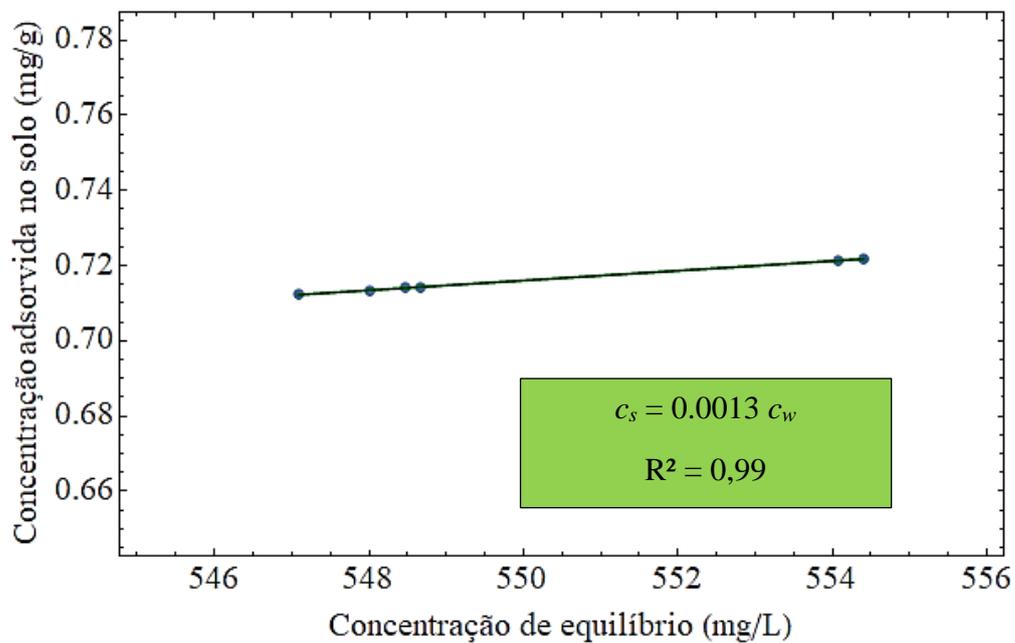


Figura 4.19 - Isoterma Linear da célula 4, com 4% de fibras de PVDF.

Nas Figuras 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23, são apresentadas as isotermas de Freundlich.

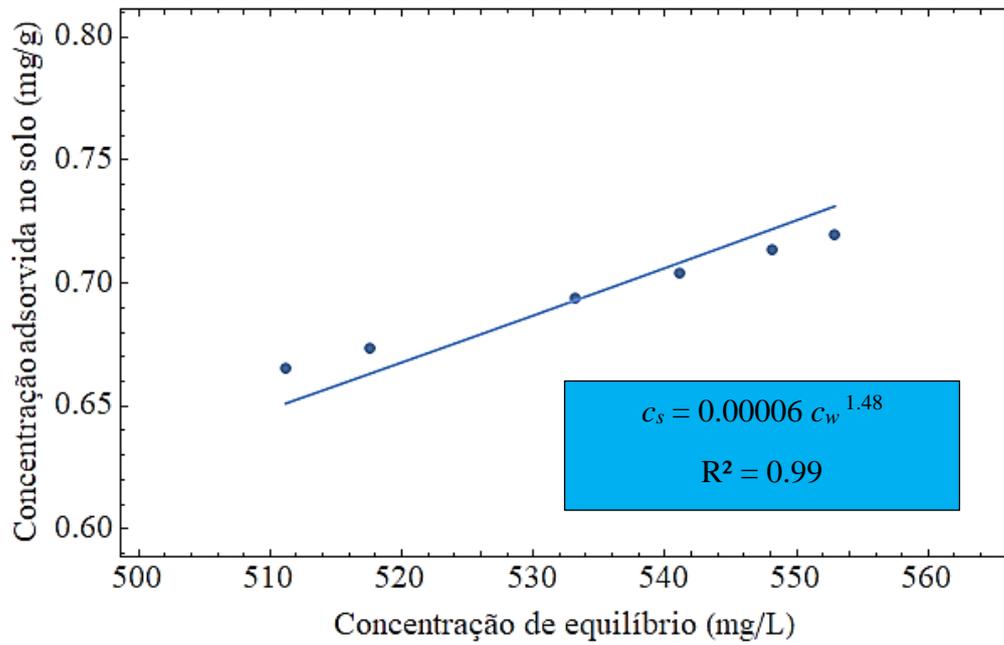


Figura 4.20 - Isotherma de Freundlich da célula 1, sem fibras.

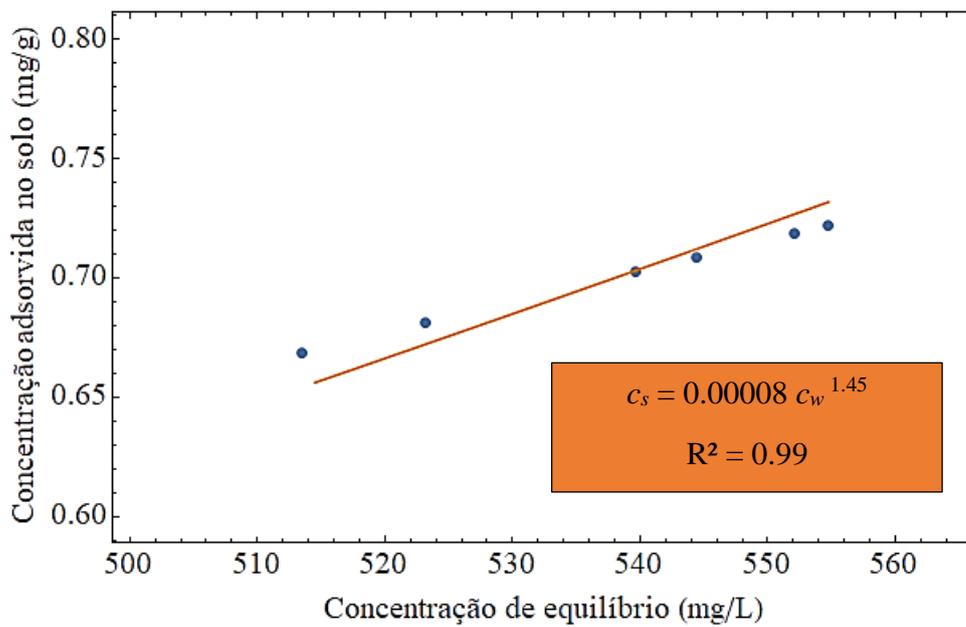


Figura 4.21 - Isotherma de Freundlich da célula 2, com 2% de PVDF.

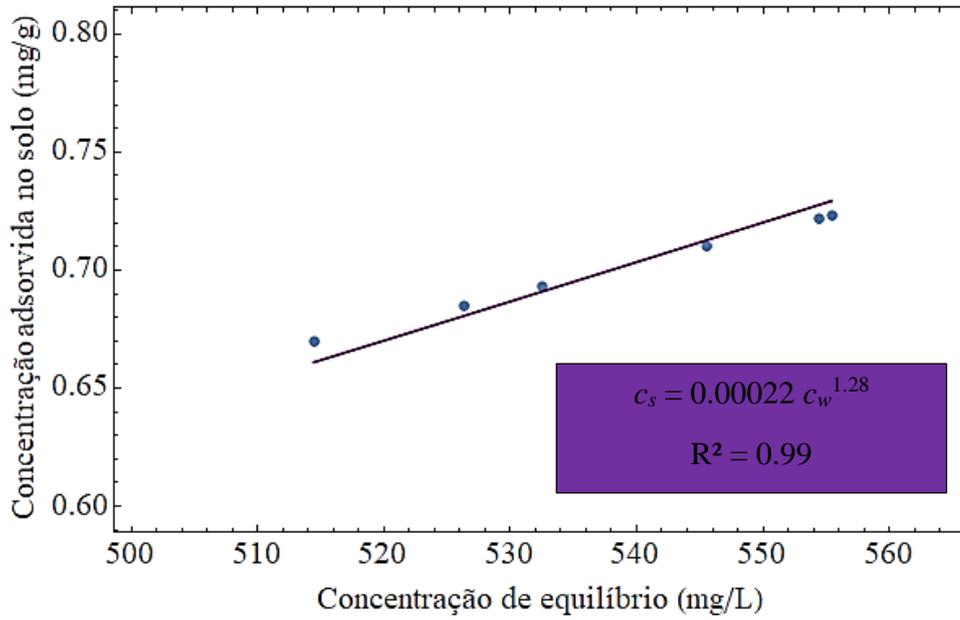


Figura 4.22 - Isoterma de Freundlich da célula 3, com 1,13% de polipropileno.

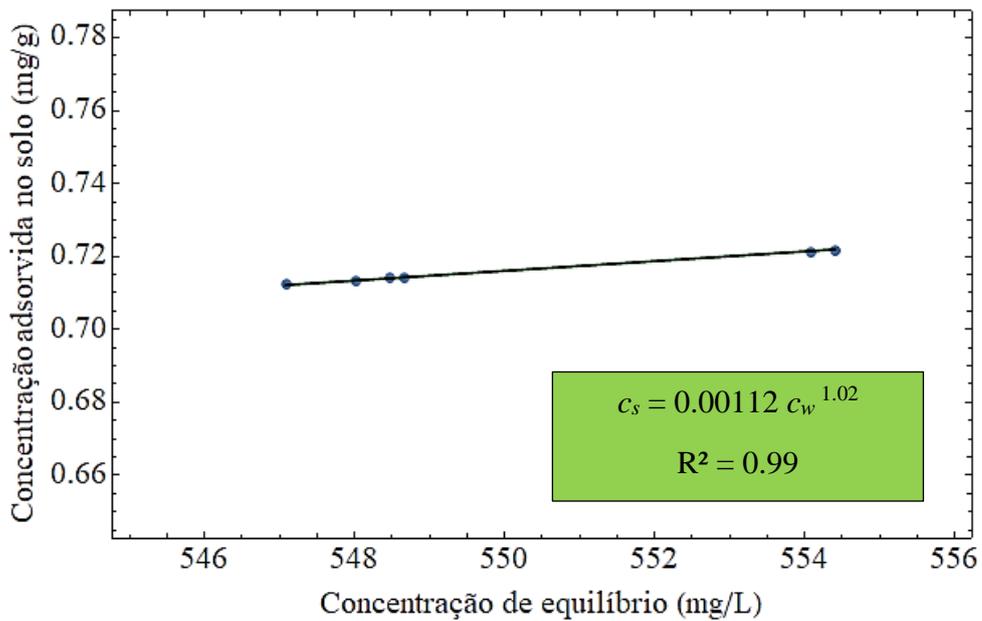


Figura 4.23 - Isoterma de Freundlich da célula 4, com 4% de PVDF.

Por fim, nas Figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27 tem-se as isotermas de Langmuir.

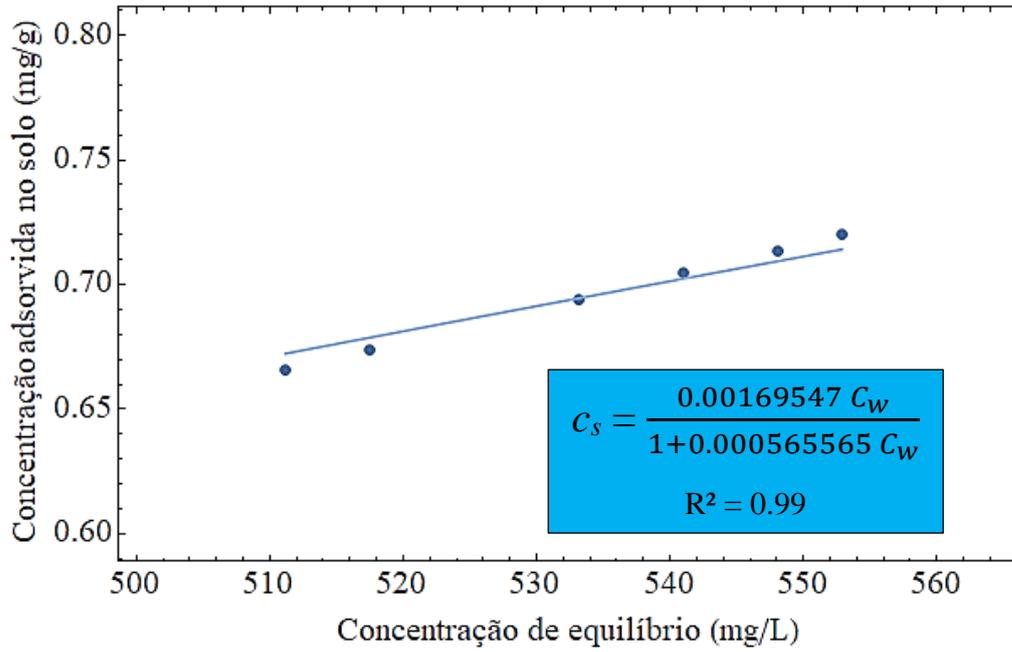


Figura 4.24 - Isotherma de Langmuir da célula 1, sem fibras.

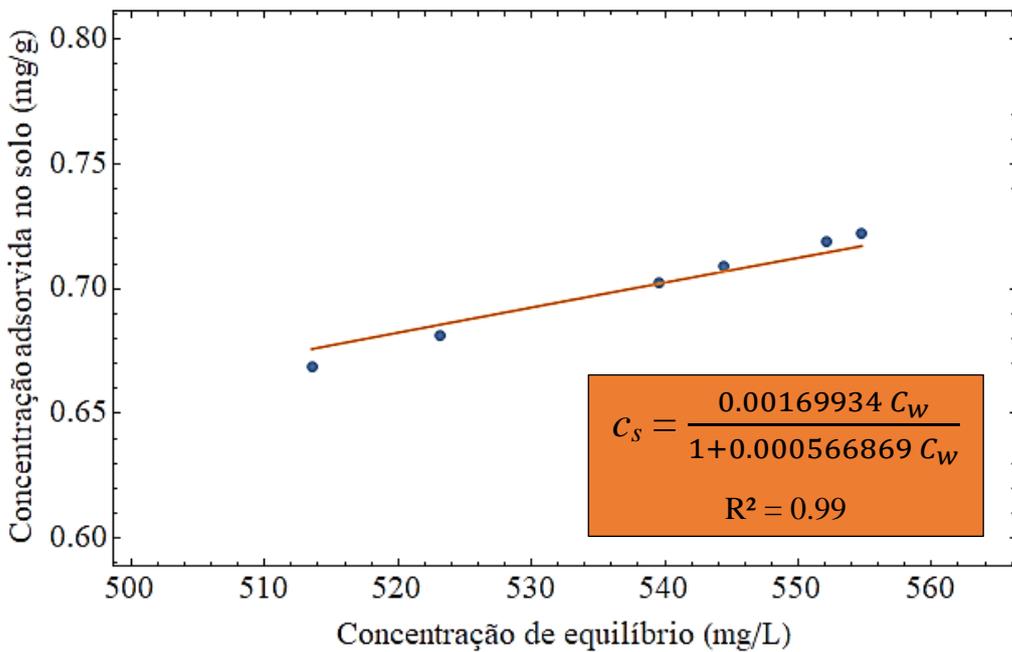


Figura 4.25 - Isotherma de Langmuir da célula 2, com 2% de fibras de PVDF.

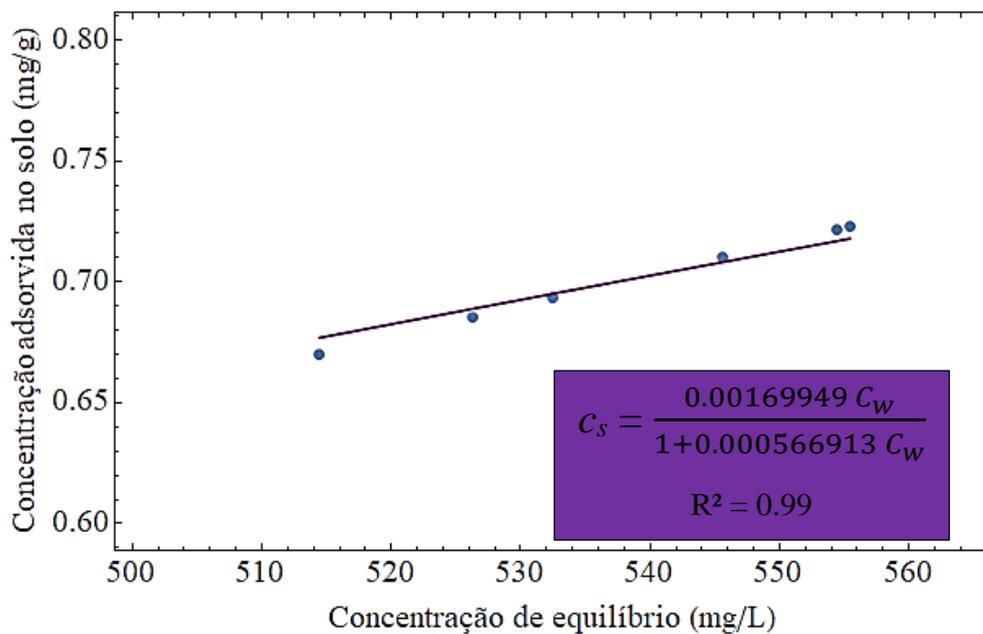


Figura 4.26 - Isotherma de Langmuir da célula 3, com 1,13% de fibras de polipropileno.

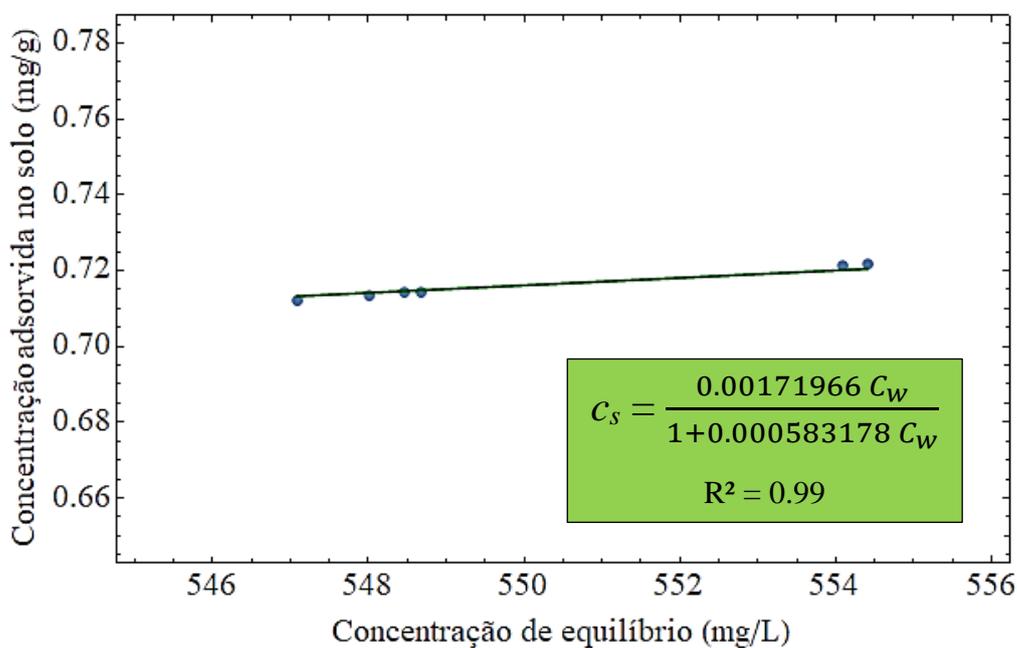


Figura 4.27 - Isotherma de Langmuir da célula 4, com 4% de PVDF.

Observou-se que, como as concentrações tiveram pouca variação, houve também pouca divergência entre os coeficientes obtidos das células.

Por fim, foi possível obter os valores dos fatores de retardo em cada célula (Tabela 4.9) e os valores dos coeficientes de difusão (D^* - Tabela 4.10).

Tabela 4.9 – Fatores de retardo obtidos.

Ensaio de Difusão	R Linear	R Freundlich	R Langmuir
Célula 1 - sem fibras	5,71	3,04	6,85
Célula 2 - 2% PVDF	5,71	3,15	6,87
Célula 3 - 1,13% polipropileno	5,71	3,91	6,87
Célula 4 - 4% PVDF	5,71	5,35	7,167

Tabela 4.10 – Coeficientes de difusão (D*).

Ensaio de Difusão	D* Linear [m²/s]	D* Freundlich [m²/s]	D* Langmuir [m²/s]
Célula 1 - sem fibras	1,10.10 ⁻¹³	2,06.10 ⁻¹³	9,13.10 ⁻¹⁴
Célula 2 - 2% PVDF	1,06.10 ⁻¹³	1,91.10 ⁻¹³	8,78.10 ⁻¹⁴
Célula 3 - 1.13% polipropileno	1,07.10 ⁻¹³	1,56.10 ⁻¹³	8,85.10 ⁻¹⁴
Célula 4 - 4% PVDF	6,38.10 ⁻¹⁴	6,81.10 ⁻¹⁴	5,08.10 ⁻¹⁴

Os valores altos dos fatores de retardo refletem a alta adsorção de atrazina que se teve em todas as células, mesmo no caso dos fatores da isoterma linear, que tiveram pouca variação, mostraram valores maiores nas células com fibras em relação à primeira célula de difusão, sem a inserção desses materiais. Da literatura, tem-se os resultados de Park *et al.* (2003) que obtiveram o coeficiente de difusão de atrazina em solo arenoso de $6,5 \cdot 10^{-10}$ m²/s, Abu-Zreig & Abu-Ashour (2007) que realizaram ensaios de coluna em amostras de solos perturbadas obtiveram valores de coeficientes de dispersão de $4,89 \cdot 10^{-6}$ m²/s a $1,22 \cdot 10^{-5}$ m²/s e fatores de retardo de 4,11 a 5,06 para os solos areno-argilosos e de $5,22 \cdot 10^{-6}$ m²/s a $1,23 \cdot 10^{-5}$ m²/s e de 2,97 a 3,32 para solos argilosos. Percebe-se que há grande variação nos resultados. Segundo Karickhoff (1984) vários fatores podem influenciar na adsorção da atrazina, sendo os principais: teor de carbono orgânico, pH da água, mineralogia do solo, distribuição granulométrica e Beltran *et al.* (1998) e Clausen *et al.* (2001) ainda citam que o tipo de pesticida e a superfície específica do mineral podem influenciar no processo.

Sadeghi *et al.* (2000) estudaram a influência da textura dos solos no transporte de herbicidas e descobriram que as taxas iniciais de lixiviação de atrazina eram mais elevadas nos solos silto-argilosos testados do que nos solos areno-argilosos. Os autores explicaram que esse comportamento pode estar ligado ao fluxo de macroporos nos solos silto-argilosos.

Cosoli *et al.* (2009) simularam os processos de adesão e difusão da atrazina em solos arenosos e uma das conclusões tiradas do trabalho foi a de que a atrazina tem uma tendência mais pronunciada a permanecer ligada às moléculas de água ao invés da sílica encontrada no solo.

Portanto, os processos de difusão e adsorção avaliados nessa pesquisa podem ter influência de diversos fatores, que por sua vez poderiam ter sido melhor explorados por meio de análises como a de mineralogia do solo, contudo, mantendo-se à proposta da pesquisa, buscou-se avaliar a influência da inserção das fibras no solo, conservando as mesmas condições em todas as células ensaiadas.

Quanto à quantificação dos metabólitos da atrazina, só foi possível identificá-los em quatro amostras ensaiadas e em valores de absorbância baixos. Também como não é possível identificar se a formação se deu antes ou durante o período das análises químicas e devido ao fato de que o herbicida utilizado continha outros compostos além da atrazina, tornou-se difícil avaliar a diluição dessas substâncias e assim não foram objeto de estudo desta pesquisa.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados expostos e analisados, chegou-se as seguintes conclusões:

- Quanto aos resultados dos ensaios de absorção em fibras, foi possível observar que nas 8 h de ensaio estipuladas os valores de ganhos de massa ainda não estabilizaram. Em todas as amostras, percebeu-se um pico de ganho de massa nos primeiros minutos de ensaio, que foi interpretado como o intervalo em que as fibras absorveram as substâncias e depois já não conseguiram absorver tanto quanto antes;
- Sobre as curvas de ganho de massa *versus* tempo, de modo geral, no caso das fibras de PVDF, houve pouca variação no ganho de massa entre as curvas com e sem a secagem prévia das fibras, contudo, nas curvas das fibras de polipropileno, essa diferença foi significativa;
- De modo geral, nos ensaios de absorção, ambas as fibras apresentaram grande potencial de absorção (acima de 50%), contudo, para uma mesma quantidade de massa, as fibras de polipropileno resultaram em maiores ganhos de massa, sendo a maior diferença nos ensaios com água, cujo maior valor de ganho de massa com PVDF foi de 77,7%, enquanto com as de polipropileno foi de 308,5%. Por fim, quanto às diferenças entre as substâncias utilizadas, percebeu-se que os maiores ganhos de massa foram nos ensaios com água, com exceção dos ensaios com as fibras de PVDF em óleo diesel, que resultaram 138,32% de ganho de massa, fazendo com que as curvas de PVDF e de polipropileno se aproximassem;
- Quanto aos ensaios de adsorção adaptados, em todos os ensaios com as fibras dispostas no formato de manta, observou-se redução na vazão e na quantidade passante da substância analisada. Notou-se também que os ensaios com as fibras de polipropileno foram os que tiveram maior redução na quantidade passante, contudo, nos ensaios com as fibras de PVDF as vazões foram menores, significando que as fibras conseguiram conter as substâncias ensaiadas por mais tempo;
- No caso dos ensaios de adsorção adaptados com a solução com atrazina, foi possível constatar que aumentando a quantidade de fibras inseridas, aumenta-se também a adsorção, reduzindo ainda mais a vazão e a quantidade passante da substância ensaiada;
- Em relação às análises químicas realizadas com as amostras dos ensaios de difusão, primeiramente, foi possível observar picos de absorbância de atrazina entre os comprimentos de onda de 195 nm a 210 nm, diferentes dos comprimentos de onda normalmente

encontrados na literatura, devido ao fato de que o herbicida utilizado na pesquisa continha outros compostos além da atrazina pura;

- Nos resultados de concentração das amostras de solução ao longo do tempo percebeu-se que em todos os ensaios houve redução de forma branda da concentração de atrazina no topo da célula de difusão com o tempo, sendo que a célula 1, sem a inserção de fibras, foi a que apresentou maior diferença entre a concentração final e inicial, evidenciando, juntamente com os coeficientes de difusão efetiva, que o processo de difusão ocorreu com maior intensidade nesse caso, já na célula 4, em que foram utilizados 4% de fibras de PVDF em relação à massa seca de solo no formato de manta, foi a que teve menor variação de concentração;
- No caso das células com 2% de fibras de PVDF e 1,13% de fibras de polipropileno, foi possível perceber que as curvas das concentrações das amostras de solução ao longo do tempo e ao longo da profundidade foram próximas; juntamente com os coeficientes obtidos das isotermas para essas células, percebe-se que o processo de difusão e as reações de adsorção aconteceram de forma semelhante;
- Novamente, com os resultados dos ensaios de difusão, foi possível constatar que o aumento na inserção de fibras de PVDF, ocasionou uma redução na difusão da atrazina ao longo do tempo;
- Em relação à concentração intersticial nos corpos de provas das células, observou-se que a maior parte do contaminante se manteve acima da primeira camada de solo (0,5 cm de profundidade) durante os 18 dias de ensaio, dessa forma foi difícil avaliar a efetividade das fibras nesse caso, porém foi possível perceber uma breve mudança na inclinação das curvas a partir dos pontos de 1,5 cm e 2,5 cm (no caso da célula 4), exatamente onde as fibras foram dispostas;
- Em relação às modelagens 3D utilizando a solução semianalítica, os coeficientes de determinação se aproximaram de 1, o que evidencia a eficiência do ajuste para os resultados;
- Todos os coeficientes de retardo das isotermas apresentaram valores superiores a 3, o que indica que houve uma alta taxa de adsorção da atrazina por parte da matriz do solo e também pelos compósitos.

A proposta inicial desta dissertação era avaliar tanto a parte mecânica dos compósitos de solos contaminados reforçados com fibras de PVDF, quanto a parte ambiental, no objetivo de vislumbrar ambas aplicações para esta fibra na área geotécnica, com o aumento dos

parâmetros de resistência pela atuação do reforço em camadas de aterros ou taludes, devido à alta resistência à tração deste tipo de fibra e com a função de barreira, pela atuação das fibras na adsorção e absorção dos contaminantes, visto que esta fibra é largamente utilizada como elemento de filtração em outras áreas. Entretanto, devido ao período de pandemia e atividades não presenciais nos laboratórios durante o desenvolvimento desta pesquisa experimental, a avaliação mecânica não foi realizada e fica baseada na literatura conhecida, sabendo-se do efeito positivo no reforço de solos com fibras sintéticas e a avaliação ambiental ficou incompleta, sendo possível avaliar somente um tipo de contaminante nos ensaios geoquímicos realizados. Seria necessária a realização de uma avaliação mais profunda do compósito solo-fibra PVDF e variantes para as indicações de aplicação, pois o desempenho das fibras PVDF nas funções de reforço, absorção e adsorção vai variar conforme o tipo de solo, o teor e a disposição das fibras e principalmente com relação ao tipo de contaminante estudado. Mesmo com a limitação imposta pelas condições atuais, foram obtidos resultados positivos com relação à utilização das fibras de PVDF, onde nos ensaios de absorção as fibras obtiveram ganho de massa, nos ensaios de adsorção adaptado as fibras conseguiram conter parte do contaminante estudado e por um intervalo de tempo maior, quando comparadas às fibras de polipropileno e nos ensaios de difusão as fibras de PVDF promoveram uma adsorção maior de contaminante, quando comparadas ao solo contaminado sem a disposição das fibras.

5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nessa pesquisa, são apresentadas algumas sugestões para pesquisas futuras:

- Realizar os ensaios de difusão com as fibras utilizando diferentes tipos de solos e em diferentes condições de saturação, de contaminantes e concentrações;
- Realizar ensaios com as membranas de PVDF em um comparativo com as geomembranas;
- Realizar análises microestruturais das fibras e dos solos a serem ensaiados;
- Avaliar o processo de difusão por mais tempo;
- Realizar outros ensaios que possam complementar o estudo, como o ensaio de equilíbrio em lote (BET) e de coluna;

- Realizar um estudo aprofundado sobre a viabilidade econômica das fibras de PVDF nas obras geotécnicas.

REFERÊNCIAS

ABREU, F. G. (2012). Análise de polifluoreto de vinilideno (PVDF) sob carregamento cíclico. Dissertação (mestrado) – UFRJ, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 122 p.

ABU-ZREIG, M. & ABU-ASHOUR, J. (2004). Chloride and atrazine transport through saturated soil columns. *Toxicol. and Environ. Chem.*, 86(3):181-190.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. Solo - Determinação do índice de vazios máximo de solos não coesivos - Método de ensaio. NBR ISO 12004. ABNT, Rio de Janeiro, 6p, 1990.

____. ABNT. Solo - Determinação do índice de vazios mínimo de solos não-coesivos - Método de ensaio. NBR ISO 12051. Rio de Janeiro, 15p, 1991.

____. ABNT. Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. NBR 9778. Rio de Janeiro, 4p, Versão corrigida, 2009.

____. ABNT. Solo - Análise granulométrica de solos. NBR ISSO 7181. Rio de Janeiro, 7p, 2016.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2004). ABNT NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro-RJ.

ALCÂNTARA, D.V. (2020) Proposta de Modelo Cinético de Adsorção e Dessorção Aplicado aos Processos de Contaminação de Solos por Metais. Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM-348/2020, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 117 p.

AMBSCIENCE ENGENHARIA. (2020). Disponível em: <<https://ambscience.com/contaminantes-do-solo/#:~:text=Entre%20as%20maiores%20consequ%C3%AAscias%20da,de%20doen%C3%A7as%20entre%20a%20popula%C3%A7%C3%A3o.>>>. Acesso em: 22 de fevereiro de 2021.

ANDERSON, P.R. & CHRISTENSEN, T.H. (1988). Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. *Journal of soil science*, 39(1): 15-22.

ASTM, American Society for Testing and Materials. (2018). D5681-18, Standard terminology for waste and waste management, ASTM International, West Conshohocken, PA.

BAJI, A., MAI, Y.-W., & WONG, S.-C. (2014). Effect of fiber size on structural and tensile properties of electrospun polyvinylidene fluoride fibers. *Polymer Engineering & Science*, 55(8), 1812–1817.

BARAN, C. T. & CAVALCANTE, A. L. B. (2021). Application of a Physical-Mathematical Model of Leachate Ion Diffusion Through Compacted Soils from Diffusion Tests. In:

- Barla M., Di Donna A., Sterpi D. (eds) Challenges and Innovations in Geomechanics. IACMAG 2021. Lecture Notes in Civil Engineering, vol 126.
- BARONE, F. S., YANFUL, E. K., QUIGLEY, R. M., & ROWE, R. K. Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil. *Canadian Geotechnical Journal*,26(2): 189-198, 1989.
- BEAR, J. (1972). *Dynamics of Fluids in Porous Media*. American Elsevier Publishing Company, New York, 764 p.
- BELTRAN, J.; GERRITSE, R. G. & HERNANDEZ, F. (1998). Effect of flow rate on the adsorption and desorption of glyphosate, simazine and atrazine in columns of sandy soils. *European Journal of Soil Science*, 49: 149-156.
- BENTINI, R.; POLA, A.; RIZZI, L. G.; ATHANASSIOU, A. & FRAGOULI, D. (2019). A highly porous solvent free PVDF/expanded graphite foam for oil/water separation. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, 372: 1174-1182.
- BOSCOV, M. E. G. (2008). *Geotecnia Ambiental*. Oficina de textos, São Paulo, SP, 248 p.
- BRASIL (1996). Lei N° 12.305 de 02 de agosto de 2010 - Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). European Commission.
- BRASIL, Resolução CONAMA n°357. 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U. n° 053, de 18/03/2005, 58-63 p.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES – MCTIC. (2020). Portaria n° 1.122, de 19 de março de 2020. Brasília, 2020.
- BROWER, W. W. M.; BOESTEN, J. J. T. I. & SIEGERS, W. G. (1990). Adsorption of transformation products of atrazine by soil. *Weed Research*, 30: 123-128.
- CAMPOS, T.M.; Elbachá, A.T. (1991). Avaliação do fator retardo por adsorção no transporte de zinco em solos argilosos. In: *Simpósio sobre Barragens de Rejeitos e Disposição de Resíduos*, Rio de Janeiro. p.271-282.
- CAMPOS, F. A.; AGUIAR, A. C. R.; MEDEIROS, V. S.; BRANQUINHO, A. C.; BELCHIOR DA SILVA, F. C.; ANDRADE, R. D. & CHAVES, A. R. (2017). Degradação Fotocatalítica de Atrazina na Presença de Catalisadores Nanoparticulados. *Quím. Nova*, 40(1): 36-41.
- CARDOSO, M. F. (2019). Obtenção e caracterização de esferas de PVDF/argila para a remoção de íons metálicos. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 72 p.
- CASAGRANDE. M. D. T. (2001). Estudo do Comportamento de um Solo Reforçado com Fibras de Polipropileno Visando o Uso Como Base de Fundações Superficiais.

Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul/ UFRGS. Porto Alegre, 109 p.

CELESTINO LADU, J. L. & ZHANG, D. (2011). Modeling atrazine transport in soil columns with HYDRUS-1D, *Water Science and Engineering*, 4(3): 258-269.

CIÊNCIA VIVA. (2020). Água Subterrânea: conhecer para proteger e preservar. Disponível em: <<https://core.ac.uk/download/pdf/70656852.pdf>>. Acesso em: 02/05/2021.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). (2020). O que são áreas contaminadas. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/documentacao/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/informacoes-gerais/glossario/>>. Acesso em: 22 de fevereiro de 2021.

COONEY, D. O. (1999). *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Florida: CRC Press.

COOPER, R. L.; GOLDMAN, J.M.; STOKER, T.E. (1999). Neuroendocrine and reproductive effects of contemporary-use pesticides. *Toxicol Ind Health*, 15(1–2):26–36.

CONSOLIN FILHO, N.; VAZ, C. M. P; MARTIN-NETO, L. & MATTOSO, L. H. C. (2000). Estudo de Adsorção dos Herbicidas Imazaquin e Atrazina em Polímeros. 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Paulo, SP, 9 p.

COSOLI, P.; FERMEGLIA M. & FERRONE, M. (2009). Molecular Simulation of Atrazine Adhesion and Diffusion in a Saturated Sand Model, *Soil and Sediment Contamination*, 19:1, 72-87.

CHAPMAN, P. (2007). Determining When Contamination is Pollution - Weight of Evidence Determinations for Sediments and Effluents. *Environment international*, 33: 492-501.

CLAUSEN, L.; FABRICIUS, I. & MADSEN, L. (2001). Adsorption of Pesticides onto Quartz, Calcite, Kaolinite and α -Alumina. *J. Environ. Qual.* 30:846–857.

CRUZ, L. C. A. (2013). Estudo da cinética de cristalização do Polifluoreto de vinilideno (PVDF). Monografia (Graduação) em Engenharia de Materiais. Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro/ UFRJ. Rio de Janeiro, 56 p.

DYMINSKI, A. S. (2006). Notas de Aulas de Contaminação de Solos e Águas. Universidade Federal do Paraná, UFPR, Paraná, PR, 19 p.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA (FAO). Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/>>. Acesso em 15 de fev. de 2021.

FAUR, C; MÉTIVIER-PIGNON, H. & CLOIREC, P. L. (2005). Multicomponent Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon Fibers. Springer Science + Business Media, Inc. Manufactured in The Netherlands. *Adsorption* 11: 479-490.

- FIBRENAMICS. (2017). As fibras. Disponível em: <<https://www.web.fibrenamics.com/pt/conhecimento/as-fibras/>>. Acesso em 25/02/2020.
- FIELD, R.; HANG, S. & ARNOT, T. (1994). The influence of surfactant on water flux through microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 86(3): 291–304.
- FONSECA, M. C.; RITTER, E. & CAVALCANTE, A. L. B. (2019). Aplicação de solução semianalítica para modelagem de ensaios de sorção e difusão pura com lixiviado. *Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 24, 5:965-973.
- FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A. (1979). *Groundwater*. Prentice Hall, Inc. U.S. 604 p.
- GILLHAM, R. W.; SUDICKY, E. A.; CHERRY, J. A. & FRIND, E. O. (1984). An Advection-Diffusion Concept for Solute Transport in Heterogeneous Unconsolidated Geological Deposits. *Water Resources Research*, 20(3), 369–378.
- GREGG, S. J. & SING, K. S. W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, 313 p.
- GREGORIO, JR., R., & UENO, E. M. (1999). *Journal of Materials Science*, 34(18), 4489–4500.
- GUIMARÃES, T. A. (2020). Estudo da cinética de sorção de metais em solo laterítico. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 82 p.
- GURJÃO, C.M.C. (2005). Estimativa de Propriedades Geoambientais de Camadas Impermeabilizantes de Solos Tropicais. Tese (Doutorado em Geotecnia), Universidade de Brasília (UnB), 257 p.
- JONES, TW, & WINCHELL, L. (1984). Captação e inibição fotossintética pela atrazina e seus produtos de degradação em quatro espécies de plantas vasculares submersas. *Journal of Environment Quality*, 13 (2), 243.
- KASVI. (2018). Espectrofotometria: Análise da concentração de soluções. Disponível em: <<https://kasvi.com.br/espectrofotometria-analise-concentracao-solucoes/>> . Acesso em: 06/02/2021.
- KARICKHOFF, S. W. (1984). Organic Pollutant Sorption in Aquatic Systems. *Journal of Hydraulic Engineering*, 110(6): 707-735.
- KONG, J.; LI, K. (1999). Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 16, n. 1, p. 83–93.
- KRONER, K. H.; HUMMEL, W.; VIJLKEL, J. & KULA, M. R. (1986). Effects of antifoams on crossflow filtration of micro-biel suspensions. Em E. Drioli and M. Nakagaki (Eds.), *Membranes and Membrane Processes*, Plenum Press, New York.

- LI, X.; SHAN, H.; CAO, M., & LI, B. (2019). Facile fabrication of omniphobic PVDF composite membrane via a waterborne coating for anti-wetting and anti-fouling membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 117262.
- LUO, Z.; XU, J.; ZHU, D.; WANG, D.; XU, J.; JIANG, H.; GENG, W.; WEI, W. & LIAN, Z. (2019). Ion-Imprinted Polypropylene Fibers Fabricated by the Plasma-Mediated Grafting Strategy for Efficient and Seletive Adsorption of Cr(VI). *Polymers*, 11, 1508.
- MA, L., & SELIM, HM (1997). Avaliação de modelos de desequilíbrio para predição do transporte de atrazina em solos. *Soil Science Society of America Journal*, 61 (5), 1299.
- MACKINNON, G. & DUNCAN, H. (1999). Effect of Diesel Fuel on Growth of Selected Plant Species. *Environmental Geochemistry and Health*. 21. 353-357.
- MAO, M. & REN, L. (2004). Simulating Nonequilibrium Transport of Atrazine Through Saturated Soil. *Groudwater*, v. 42: 500-508.
- MATOS, A.T.(1995). Fatores de retardo e coeficiente de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo, em solos do Município de Viçosa, MG. Tese de doutorado, Universidade Federal de Viçosa -UFV, Viçosa, Minas Gerais, 110p.
- MENCOBONI, M.; LERZA, R.; BOGLIOLO, G.; FLEGO, G.; PANNACCIULLI, I. (1992). Effect of atrazine on hemopoietic system. *In Vivo*, 6(1):41–44.
- MENG, Y.; YI, W. (2011). Application of a PVDF-based stress gauge in determining dynamic stress-strain curves of concrete under impact testing. *Smart Materials and Structures*, v.20.
- MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F. J. (1995). *Tecnologia dos Plásticos*. São Paulo: Blücher, 205p.
- MONTEIRO, R. A. (2009). Avaliação do Potencial de Adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas Fibras de Coco. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, SP, 79 p.
- OLIVEIRA, R. S.; BORGES, M. F.; VIEIRA, A. T.; HENRIQUE, M. A.; RIBEIRO, E. A. M.; BEZERRA, F. A.; PORTELA, F. M.; PEREIRA, N. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N & RUGGIERO, R. (2018). Adsorção de Contaminantes do Biodiesel por Fibras de Bagaço Modificadas na Superfície. *Quim. Nova*, Vol. 41, 2, 121-128.
- PALMEIRA, E. M. (2018). *Geossintéticos em Geotecnia e Meio Ambiente*. Oficina de textos: São Paulo/SP, 368 p.
- PAN, C. T.; CHANG, C. C.; YANG, Y. S.; YEN, C. K.; KAO, Y. H. & SHIUE, Y. L. (2019). Development of MMG sensors using PVDF piezoelectric electrospinning for lower limb rehabilitation exoskeleton. *Sensors and Actuators A: Physical*, 111708.

- PARK, J.-H., FENG, Y., PINGSHENG, J., VOICE, T.C., AND BOYD, S.A. (2003). Assessment of bioavailability of soil-sorbed atrazine. *Appl. and Environ. Microb.* 69, 3288–3298.
- PICANÇO, M. S. (2005). Compósitos cimentícios reforçados com fibras de curauá. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, Estruturas). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC Rio), Rio de Janeiro, 101 p.
- PIGNATI, W. A., LIMA, F. A. N. DE S. E, LARA, S. S. DE, CORREA, M. L. M., BARBOSA, J. R., LEÃO, L. H. DA C., & PIGNATTI, M. G. (2017). Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. *Ciência & Saúde Coletiva*, 22(10), 3281–3293.
- RAN, J.; LI, M.; ZHANG, C.; XUE, F.; TAO, M. & ZHANG, W. (2020). Synergistic Adsorption for Parabens by an Amphiphilic Functionalized Polypropylene Fiber with Tunable Surface Microenvironment. *American Chemical Society Omega*, 5, 2920-2930.
- RODRIGUEZ, V. M.; THIRUCHELVAM, M.; CORY-SLECHTA, D.A. (2005). Sustained exposure to the widely used herbicide atrazine: altered function and loss of neurons in brain monoamine systems. *Environ Health Perspect*, 113(6):708–715.
- ROWE, R.K. (1995). Leachate characteristics for MSW landfills. *Proceedings of the fifth International Landfill Symposium, Sardinia, Itália*, 327–344.
- ROWE, A. M.; BRUNDAGE, K. M.; BARNETT, J. B. (2007). In vitro atrazine exposure inhibits human natural killer cell lytic granule release. *Toxicol. Appl. Pharmacol*, 221: 179 – 188.
- SACHETT, F. H. (2019). Desenvolvimento de membranas de destilação de polifluoreto de vinilideno (PVDF) para tratamento de efluente têxtil. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 86 p.
- SADEGHI, A. M.; ISENSEE, A. R. & SHIRMONHAMMADI, A. (2000). Influence of soil texture and tillage on herbicide transport. *Chemosphere* 41: 1327-1332.
- SALMAZZO, G. R., FALCÃO, E. A., CAIRES, A. R. L., GARCIA, D., EIRAS, J. A., & BOTERO, E. R. (2014). Síntese e caracterização estrutural de compósitos a base de poli(fluoreto de vinilideno)/ (Pb_{0,91}La_{0,09})(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O₃. *Cerâmica*, 60(353), 83–87.
- SANDERSON, J. T.; LETCHER, R. J.; HENEWEER, M.; GIESY, J. P., VANDENBERG, M. (2001). Effects of chloro-s-triazine herbicides and metabolites on aromatase activity in various human cell lines and on vitellogenin production in male carp hepatocytes. *Environ Health Perspect*, 109(10):1027–1031.
- SANTOS, J. R; SILVA, T. J. L. (2015). Análise da Viabilidade de Utilização de Solo Tropical Com a Adição de Fibras PET Em Sistemas de Cobertura de Aterros Sanitários. Monografia (Projeto Final em Engenharia Civil). Universidade de Brasília – UnB. Brasília, 86 p.

- SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. (2004). Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313.
- SEYBOLD, C. A.; MCSWEENEY, K. & LOWERY, B. (1994). Atrazine Adsorption in Sandy Soils of Wisconsin. *J. Environ, Qual*, 23:1291-1297.
- SILVEIRA, L. R. (2014). Aspectos geotécnicos e ambientais para a disposição adequada de lodo de esgoto. Tese de Doutorado em Geotecnia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 193p.
- SORIANO, I. (2015). 3D Characterization of a fiber-reinforced sand using X- ray Tomography and Image Analysis. Master Thesis. Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 54 p.
- SZEWCZYK, P. K., METWALLY, S., KRYSIAK, Z., KANIUK, Ł., KARBOWNICZEK, J. E., & STACHEWICZ, U. (2019). Enhanced osteoblasts adhesion and collagen formation on biomimetic polyvinylidene fluoride (PVDF) films for bone regeneration. *Biomed. Mater.* 14: 065006.
- TASCAN, M.; NOHUT, S. (2014). Effects of process parameters on the properties of wet-spun solid PVDF fibers. *Textile Research Journal*, v.84, p. 2214-2225.
- THIÉLI, C. M.; DA SILVA, M. K.; MARCZAK, L. D. F. & TESSARO, I. C. (2010). Modificação das Características Hidrofóbicas da Superfície de Membrana de PVDF com Enxerto de PEG Via Polimerização. IX Oktoberfórim PPGEQ, Porto Alegre, RS, 7 p.
- THOMAS, R. W.; CASSIDY, P. E. (1993). An introduction to polymer science for geosynthetics applications: Part two. *Geotechnical Fabrics Report*, p. 10-13.
- THOMÉ, A. & KNOP, A. (2006). Movimento de contaminantes no solo. In: II Simpósio Nacional de Uso da Água na Agricultura, Passo Fundo, RS, 14 p.
- VALOCCHI, A.J. (1984). Describing the transport of ion-exchanging contaminants using an effective Kd approach. *Water Resources Research*, 20(4): 499-503.
- VASCONCELOS, N.M.S. (2019). Fundamentos de Química Analítica Quantitativa. 2ª edição. UECE, Fortaleza – CE, 196 p.
- VIDAL, H. (1969). The principle of reinforced earth. *Highway Res. Record*, 282: 1– 16.
- XIONG, X.; JIANGUO, B.; OMER, S. H.; HUI, G.; YU, Z.; HONG, W. (2015). Study for adsorption behaviors of emulsion oil on a novel ZrO₂/PVDF modified membrane. *Desalination and Water Treatment*, p. 1-10.
- ZADOROSNY, L. (2017). Produção e caracterização de nanocompósitos PVDF/argila e PVDF/zeólita obtidos pela técnica de fiação por sopro em solução para remoção de metais. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 150 p.

ZAFFANI, A. G.; FIGUEIREDO, C. M.; ANACHE, J. A. A.; WENDLAND, E. C. & CRESTANA, S. (2019). Transporte do herbicida atrazina em diferentes solos brasileiros. IX Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental (REGEO 2019). São Paulo, São Carlos, 6p.

ZHANG, Q.; LU, X.; ZHAO, L.(2014). Preparation of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Hollow Fiber Hemodialysis Membranes. *Membranes*, v. 4, n. 1, p. 81–95.

ZHANG, Q.; LU, X.; LIU, J.; ZHAO, L. (2015). Preparation and preliminary dialysis performance research of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes. *Membranes*, v.5, p. 120-135.