

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

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DA
ATRAZINA EM SOLOS ARENOSOS UTILIZANDO LODO
DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA DA ETA -
BRASÍLIA**

THAÍSSA DO COUTO PINHEIRO

**ORIENTADOR: PROF. ANDRÉ LUÍS BRASIL
CAVALCANTE**

**MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL II EM
ENGENHARIA AMBIENTAL**

BRASÍLIA/DF: DEZEMBRO/2020

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

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DA
ATRAZINA EM SOLOS ARENOSOS UTILIZANDO LODO
DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA DA ETA -
BRASÍLIA**

THAÍSSA DO COUTO PINHEIRO

MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE BACHAREL EM ENGENHARIA AMBIENTAL.

APROVADA POR:

**ANDRÉ LUÍS BRASIL CAVALCANTE, PhD (ENC/UnB)
(ORIENTADOR)**

**RICARDO TEZINI MINOTI, PhD (ENC/UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)**

**SILVIO CRESTANA, PhD (EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO)
(EXAMINADOR EXTERNO)**

BRASÍLIA/DF, 14 DE DEZEMBRO DE 2020.

FICHA CATALOGRÁFICA

PINHEIRO, THAÍSSA DO COUTO

Avaliação do potencial de adsorção da atrazina em solos arenosos utilizando lodo da estação de tratamento de água da ETA – Brasília. [Distrito Federal 2020]

ix, 89 p., 297 mm (ENC/FT/UnB, Bacharel, Engenharia Ambiental, 2020)

Monografia de Projeto Final – Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. ATRAZINA 2. ENSAIO DE DIFUSÃO

3.LODO DE TRATAMENTO DE ÁGUA4. ESPECTROFOTOMETRIA

I. ENC/FT/UnBII. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

PINHEIRO, T. do C. (2020). Avaliação do potencial de adsorção da atrazina em solos arenosos utilizando lodo da estação de tratamento de água da ETA – Brasília. Monografia de Projeto Final, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 87 p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Thaíssa do Couto Pinheiro

TÍTULO DA MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL: Avaliação do potencial de atrazina em solos arenosos utilizando lodo da estação de tratamento de água da ETA – Brasília.

GRAU / ANO: Bacharel em Engenharia Ambiental / 2020

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

Thaíssa do Couto Pinheiro
pinheirothaissa@gmail.com

AGRADECIMENTOS

Ao longo da trajetória acadêmica tive o privilégio de estudar em duas universidades federais. O início do ciclo na UFRRJ, onde aprendi todo o ciclo básico da engenharia, além de conhecer professores exigentes que sempre nos impulsionavam a pensar como engenheiros. Ter as melhores amigas que estão comigo até hoje mesmo a distância, Bel, Cintia, Júlia e Mary obrigada por todos os dias e as inúmeras situações vividas.

Aos meus pais, Ana e Cláudio que sempre depositaram amor, apoio e confiança nas minhas decisões. Ao meu irmão Vinícius, doutorando de Engenharia Biomédica pela UnB, que me inspirou a escolher engenharia, sempre me ajudando com as minhas dúvidas sendo bastante paciente com as minhas dificuldades.

Aos meus familiares que me ajudaram com alguma palavra de incentivo e coragem diante das situações vivenciadas. A tia e madrinha Ana Lúcia pela ajuda nos cálculos que foram primordiais para avançar no curso, além do carinho e incentivo. A tia Gilda que sempre me acompanha, dando conselhos, sendo compreensiva.

Às instituições Universidade de Brasília, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e Furnas Centrais Elétricas pela oportunidade de ter feito parte destas, ciente da importância que representam perante à sociedade, agradecendo também aos seus membros e funcionários que possibilitaram a troca de experiências. A Caesb por ter concedido a utilização do lodo para o desenvolvimento do devido estudo.

Ao laboratório Quinosan, e toda equipe. Principalmente ao senhor Elias e Tayza que me ajudaram nas análises químicas me proporcionando conhecimento mais aprofundado da área, os quais desempenham com tanta maestria. Além do apoio e acolhimento que vocês promoveram.

Ao professor André Brasil que acreditou na minha capacidade de trabalho e abraçou a ideia do projeto. Aos professores do ENC que compartilharam seus ensinamentos e experiências acadêmicas ao longo da trajetória. Aos meus amigos que conheci na UnB da engenharia ambiental e mecânica.

A todos que contribuíram de alguma forma para o meu desenvolvimento pessoal e acadêmico. Muito Obrigada!

RESUMO

A aplicação dos agrotóxicos em culturas de larga escala é uma das práticas muito empregadas na agricultura brasileira. Um dos herbicidas mais utilizados é a atrazina, sendo uma das responsáveis pela degradação do meio ambiente, principalmente das águas superficiais e das águas subterrâneas. Mas também a biodiversidade e os seres humanos são acometidos por diversas doenças, principalmente por distúrbios endócrinos devido a exposição contínua da atrazina. Além disso, o solo deteriora com a exposição dos defensivos e seus respectivos impactos não são levados em consideração. Nesse sentido, a atrazina apresenta alta mobilidade nos solos arenosos. Logo para retardar a movimentação do soluto é necessário empregar matéria orgânica no sistema para aumentar o poder de sorção do contaminante na barreira e, assim, diminuir a sua movimentação. Portanto, foi aplicada solução de atrazina ao lodo da estação de tratamento de água da ETA-Brasília, verificando os efeitos da adsorção do soluto, avaliando a diminuição da carga poluidora no solo e, conseqüentemente, minimizando a degradação dos corpos hídricos.

Para a realização do experimento, foram idealizados quatro diferentes tipos de barreiras de contenção de contaminante para averiguar o potencial de adsorção da atrazina em cada célula. No entanto, para verificar a capacidade de sorção de cada configuração, foram necessárias a realização de três etapas primordiais: a primeira foi a aplicação do método da mufla para quantificar o carbono orgânico existente no lodo da ETA; empregado o ensaio de difusão para verificar o decaimento da atrazina; e a formação dos metabólitos ao longo do tempo. Por fim, utilizar o espectrofotômetro que, a partir da absorvância, quantifica as concentrações existentes nas amostras.

Os resultados mostraram que o lodo coletado no final da época da chuva influencia na quantidade de matéria orgânica do lodo e conseqüentemente afeta a adsorção da atrazina pelo carbono orgânico. Observou-se a formação da di-etilatrazina (DEA) e a di-isopropilatrazina (DIA) confirmando a presença de micro-organismos degradadores de atrazina em todas as células. Além disso, a barreira na proporção de 50% de areia e 50% de lodo obteve a melhor resposta.

Portanto, o lodo da estação de tratamento de água da ETA – Brasília apresenta um razoável potencial de adsorção da atrazina ao longo do tempo estudado.

PALAVRAS CHAVES: lodo de ETA, atrazina, ensaio de difusão, espectrofotometria, ensaio da mufla.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	III
LISTA DE ABREVIACOES, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	IV
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. OBJETIVO GERAL.....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. TRATAMENTO DE ÁGUA POTÁVEL.....	4
3.2. LODOS DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA.....	6
3.2.1. Disposição do Lodo de ETA	7
3.3. ATRAZINA.....	9
3.4. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA E MUNDIAL	12
3.5. ESCOAMENTO SUPERFICIAL E LIXIVIAÇÃO.....	14
3.6. MECANISMO DE TRANSPORTE – DIFUSÃO MOLECULAR.....	15
3.7. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO.....	17
3.7.1. Isoterma linear	18
3.7.2. Isoterma não Linear de Freundlich	19
3.7.3. Isoterma não Linear de Langmuir.....	19
3.7.4. Sorção de carbono orgânico.....	19
3.8. TEMPO DE MEIA-VIDA	20
3.9 ESPECTROFOTOMETRIA.....	21

4. METODOLOGIA	24
4.1. ESTUDO DE CASO	24
4.2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	25
4.3. DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO	28
4.4. ENSAIO DE DIFUSÃO.....	29
4.5. MONTAGEM DOS CENÁRIOS DO ENSAIO DE DIFUSÃO	32
4.6. ESPECTROFOTOMETRIA	35
4.7. ENSAIO DE DIFUSÃO – DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS.....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	38
5.2. MONTAGEM DO ENSAIO DE DIFUSÃO	41
5.1. MÉTODO DA MUFLA.....	41
6.2. ENSAIO DE DIFUSÃO E ESPECTROFOTOMETRIA.....	43
6.3. RESULTADO DAS ISOTERMAS	50
6.3.1. Célula – Lodo, Areia, Lodo.....	50
6.3.2. Célula - Areia	52
6.3.3. Célula - Lodo.....	53
6.3.4. Célula – Lodo, Areia.....	55
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
APÊNDICES	66
APÊNDICE A – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS DO ENSAIO DE DIFUSÃO – LODO + AREIA + LODO (CAMADAS)	67

APÊNDICE B – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS DO ENSAIO DE DIFUSÃO – AREIA	68
APÊNDICE C – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS DO ENSAIO DE DIFUSÃO – LODO	69
APÊNDICE D – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS DO ENSAIO DE DIFUSÃO – 50% LODO + 50% AREIA	70
A PÊNDICE E – DADOS LODO, AREIA, LODO: ISOTERMAS LINEAR E FREUNDLICH	71
A PÊNDICE F – DADOS AREIA: ISOTERMAS LINEAR E FREUNDLICH	72
A PÊNDICE G – DADOS LODO: ISOTERMAS LINEAR E FREUNDLICH	73
A PÊNDICE H – DADOS 50% AREIA, 50% LODO: ISOTERMAS LINEAR E FREUNDLICH	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Tratamento de água completo. (Guimarães, 2007).....	7
Figura 3.2 - Venda de atrazina no Brasil (Fonte: IBAMA 2019, Modificada).	9
Figura 3.3 - Rendimento médio nas culturas (kg/ha) (Fonte: MAPA,2016).....	10
Figura 3.4 - Estrutura química da atrazina.	10
Figura 3.5 - Volume de representação.	16
Figura 3.6 - Adsorção de substâncias no solo. (Dagostinho e Flues, 2006).....	18
Figura 3.7 – Atenuação do Feixe de Radiação por uma Solução Absorvente	22
Figura 3.8 - Funcionamento do Espectrofotômetro (Fonte: Atkins; de Paula, 2008).....	23
Figura 4.1 - Etapas Metodológicas do Trabalho.....	25
Figura 4.2 - Análise Granulométrica - a) Peneiramento e b) Sedimentação.....	27
Figura 4.3 - Peças do Ensaio de Difusão.....	31
Figura 4.4 - Configurações das barreiras no ensaio de difusão.	32
Figura 4.5 - a) Montagem das Células. b) Células do Ensaio de Difusão.....	34
Figura 4.6 - Espectrofotômetro GEHAKA	35
Figura 5.1 - Curva Granulométrica.....	41
Figura 5.2 - Etapas do Método da Mufla	43
Figura 5.3 - Comprimento de Onda do Branco [Fonte: UVSoftware - [Spectrum Scan]]	43
Figura 5.4 - Comprimento de Onda Atrazina.....	44
Figura 5.5 - Comprimentos de Onda DEA e DIA	45
Figura 5.6 - Concentração Corrigida da Atrazina.....	45
Figura 5.7 - Concentração Corrigida DEA e DIA	46
Figura 5.8 - Concentração Real - Lodo + Areia + Lodo	47
Figura 5.9 - Concentração Real - Areia	47
Figura 5.10 - Concentração Real – Lodo	48
Figura 5.11 - Concentração Real - 50% Lodo + 50% Areia	48
Figura 5.12 - Isoterma Linear - Lodo + Areia + Lodo.....	51
Figura 5.13 - Isoterma de Freundlich - Lodo + Areia+ Lodo.....	52
Figura 5.14 - Isoterma Linear- Areia	53
Figura 5.15 - Isoterma de Freundlich – Areia	53
Figura 5.16 - Isoterma Linear – Lodo	54
Figura 5.17 - Isoterma de Freundlich – Lodo.....	55

Figura 5.18 - Isoterma Linear - 50% Lodo + 50% Areia.....	56
Figura 5.19 -Isoterma Freundlich - 50% Lodo + 50% Areia	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades físico-químicas da atrazina (Toller, 2019).....	11
Tabela 4.1 - Concentração de atrazina no escoamento superficial (Zaffani, 2019 - Modificada)	24
Tabela 5.1 - Determinação do Teor de Umidade.....	38
Tabela 5.2 - Peneiramento Grosso.....	38
Tabela 5.3 - Peneiramento Fino.....	39
Tabela 5.4 - Sedimentação com Defloculante.....	39
Tabela 5.5 - Sedimentação com Água	40
Tabela 5.6 - Resumo dos Resultados	41
Tabela 5.7 - Determinação do Carbono Orgânico	42

LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABREVIACÕES

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Caesb	Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DACT	Diadealkyatrazine
DEA	Di-etilatrazina
DIA	Di-isopropilatrazina
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
HA	Hidroxiatrazina
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
ONU	Organização das Nações Unidas
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
RQ	Quota de Risco
SINDIVEG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VI	Valor de intervenção
VP	Valor de prevenção
VRQ	Valor de referência de qualidade

SIGLAS

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato de alumínio
B	Boro
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$	2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina
Cl	Cloro
CO_2	Gás carbônico/ Dióxido de Carbono
Cu	Cobre

Fe	Ferro
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato férrico
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
Zn	Zinco

SÍMBOLOS

A	Peso do cadinho
B	Peso do resíduo
C	Peso do cadinho + amostra seca
K _{ow}	Coefficiente de partição octanol/água
pKa	Potencial da constante de acidez
<i>b</i>	Constante relacionada à energia ou à entalpia líquida da adsorção
CO	Carbono orgânico
<i>c</i>	Concentração final
<i>c</i> ₀	Concentração inicial
<i>c</i> _{<i>t</i>}	Concentração total
<i>c</i> _{<i>s</i>}	Concentração de soluto adsorvido no solo
<i>c</i> _{<i>w</i>}	Concentração da solução em equilíbrio
<i>D</i> ₀	Coefficiente de difusão do contaminante em solução
<i>D</i> *	Coefficiente de difusão do poluente
<i>D</i> _{<i>pluma</i>}	Difusão da pluma de contaminação
<i>E</i>	Energia de compactação
<i>h</i>	Altura do soquete
<i>J</i> _{<i>D</i>}	Fluxo de massa difusiva
<i>K</i> _{<i>d</i>}	Coefficiente linear
<i>K</i> _{<i>f</i>}	Coefficiente de Freundlich
<i>K</i> _{<i>OC</i>}	Coefficiente de sorção de carbono orgânico
<i>L</i>	Distância macroscópica com percurso retilíneo
<i>L</i> _{<i>e</i>}	Distância microscópica, percurso real do fluido

N	Número de golpes por camada
n	Número de camadas
P	Peso do soquete
R	Fator de retardo
S_m	Quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de peso do adsorvente do solo
V	Volume de solo compactado
y	Ordem da reação

SÍMBOLOS GREGOS

ε	Coeficiente exponencial de Freundlich
θ	Umidade
η	Porosidade
ρ_d	Peso específico
τ	Tortuosidade
ν	Taxa cinemática de biodegradação

1. INTRODUÇÃO

Desde o desenvolvimento das atividades no início do século XVIII acarretando a transição da manufatura para a industrialização mecânica, como a indústria têxtil; extração do carvão mineral e ferro para produção de aço; mecanização da produção surgimento das primeiras máquinas e revolução na agricultura pela adução (Oliveira, 2004). Assim eram produzidos subprodutos da aplicação da matéria prima. A disposição destes resíduos no meio ambiente acarretava a contaminação atmosférica, hídrica e do solo. Como consequência da falta de tratamento dos resíduos, a população era acometida por doenças, podendo vir a óbito de causas não identificadas (Pott; Estrela, 2017).

A poluição atmosférica, composta de cinzas e particulados, era lançada pelas chaminés das fábricas para a atmosfera, implicando na degradação do ar e das paisagens das cidades. Havia a necessidade de propostas que solucionassem o problema, diminuindo as cargas poluidoras emitidas.

Entretanto, as cargas que atingem os corpos hídricos contribuem para a poluição hídrica implicando na degradação da qualidade das águas e a proliferação de doenças que afetavam diretamente a saúde. Surgindo a necessidade do tratamento das águas para captação.

O procedimento de tratar as águas para torná-las potáveis gera resíduos, chamado de lodo. O lodo é um substrato composto de matéria orgânica e inorgânica o qual não é aproveitado em larga escala para outras atividades (Andrade et al., 2014). Tradicionalmente, este resíduo é disposto em aterros sanitários, diminuindo a vida útil destas localidades (Andrade et al., 2014).

A poluição do solo, por não ser visível ao longo das profundidades, costuma ser negligenciada pela sociedade. O solo não é apenas um local de armazenamento de substâncias, ancoradouro de construções, ou, até mesmo, produtora de alimentos. O solo é um recurso esgotável, com propriedades físico-químicas e biológicas distintas, composto de partículas minerais de diferentes tamanhos, matéria orgânica e água (Rodrigo e Duarte, 2003).

Muitas atividades humanas geram e agravam os impactos no solo. A agricultura brasileira aplicada de forma equivocada contribui para os processos erosivos, esgotamento de minerais, alterações das características originais do solo e contaminações a partir dos defensivos agrícolas aplicados nas culturas.

O Brasil é um dos maiores produtores agropecuários do mundo, a cada ano quebra recordes de safras produzidas. Além disso, é o segundo maior exportador desses produtos, movimentando a economia interna e externa. Para obter alta produtividade e competitividade desse setor, é preciso altos investimentos em tecnologias, qualidade das sementes, maquinário, preparo do solo, fertilizantes e defensivos agrícolas (Pignati et al., 2017). O uso de agrotóxicos no Brasil vem crescendo ao longo dos anos, a taxa de aplicação por área cultivada foi intensificada, aumentando cerca de quatro vezes no período, apresentando no ano 2015 o terceiro maior país consumidor por quantidade aplicada por área cultivada na América do Sul [kg/ha] (Brasil, 2019).

Os defensivos agrícolas apresentam várias classes como: herbicida, inseticida, moluscida, fungicida, bactericida, os quais, no Brasil, a classe mais empregada na agricultura são os herbicidas em torno de 60% (SINDIVEG, 2017). A espécie amplamente utilizada nas culturas de cana de açúcar, milho, sorgo, abacaxi é a atrazina (IBAMA, 2009).

A atrazina é um agrotóxico que apresenta características que contribuem para ser altamente móvel no solo. Estudos realizados com este herbicida indicam que, com o aumento da concentração de matéria orgânica no solo, é possível adsorver o composto, promovendo a diminuição da sua mobilidade.

O presente trabalho propôs-se a realizar o estudo para construção de barreiras com o lodo da estação de tratamento de água ETA-Brasília para verificar o nível de sorção da atrazina pelas barreiras. Ao aplicar o lodo no solo esse tem como principal objetivo diminuir a concentração do contaminante na solução (água + atrazina). A diminuição é provocada pela adição de matéria orgânica proveniente do lodo, sendo possível utilizar como barreira de remediação o lodo da ETA. Com a sorção do contaminante pela barreira, ocorre a diminuição do herbicida na água e conseqüentemente decresce a carga poluidora em direção as águas subterrâneas, superficiais e principalmente do solo.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Este projeto tem como principal objetivo verificar o potencial de adsorção do lodo da estação de tratamento de água em conjunto com o solo para remover a atrazina da solução, funcionando como barreira de remediação.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Avaliar qual o modelo de remediação será mais efetivo na retenção da atrazina;
- Avaliar se o ensaio de difusão consegue determinar essa diminuição da concentração no soluto;
- Verificar a interferência da matéria orgânica existente no lodo, assim como outros elementos e produtos químicos e presença de micro-organismos que constituem como desafios para utilização do lodo da ETA;
- Quantificar a concentração de atrazina retida em cada uma das configurações de barreiras adotadas;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. TRATAMENTO DE ÁGUA POTÁVEL

De acordo com a Agenda 2030 da ONU lançada em 2015, um dos dezessete principais objetivos de desenvolvimento sustentável a serem alcançados é: Assegurar a disponibilidade e a gestão sustentável da água e saneamento a todos. Os itens mais relevantes da agenda para o projeto são:

“Até 2030, alcançar o acesso universal e equitativo a água potável e segura para todos”;

“Até 2030, melhorar a qualidade da água, reduzindo a poluição, eliminando despejo e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas e aumentando substancialmente a reciclagem e reutilização segura globalmente”;

“Até 2030, aumentar substancialmente a eficiência do uso da água em todos os setores e assegurar retiradas sustentáveis e o abastecimento de água doce para enfrentar a escassez de água, e reduzir substancialmente o número de pessoas que sofrem com a escassez de água”.

A partir desses objetivos, precisa-se investir em tratamentos de águas com eficiência garantindo um ambiente saudável e promovendo saúde para a população. Para tornar a água adequada para consumo humano e potável, a Portaria de Consolidação nº 5/2017, no anexo XX, capítulo II, artigo 5º, incisos I e II traz as seguintes definições (Brasil, 2017):

- Água para consumo humano é a água potável destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem;
- Água potável é a água que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido neste Anexo e que não ofereça riscos à saúde;
- Água tratada é a água submetida a processos físicos, químicos ou combinação destes, visando atender ao padrão de potabilidade.

A água dos mananciais é captada e transportada por condutos até a estação de tratamento. Para que o tratamento da água seja eficiente, são necessárias as etapas

subsequentes para obter uma água de qualidade. Nesse sentido a estação de tratamento convencional funciona nessa ordem: coagulação, floculação, sedimentação, filtros rápidos, cloração e fluoretação. Contudo existem unidades que podem ser substituídas dependendo da quantidade, qualidade da água bruta e do número de habitantes a serem atendidos.

A coagulação é a primeira etapa do tratamento da água. Esse processo ocorre na unidade de mistura rápida, a qual adiciona-se o coagulante metálico como o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ou sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), por exemplo. Permitindo que o coagulante entre em contato com as partículas e impurezas, proporcionando a dispersão de forma rápida e homogênea em toda a massa de água (Di Bernardo, et al., 2012).

A etapa de floculação ocorre nos floculadores, promovem o aumento das chances de contato entre as partículas desestabilizadas, de modo que ocorra à agregação destas formando flocos grandes, implicando no aumento da densidade das partículas. Etapa fundamental para de sedimentação (Di Bernardo, et al., 2012).

A decantação ou sedimentação é a terceira operação que separa as partículas suspensas pela ação da gravidade. A partir desse processo, é possível a obtenção dos sólidos decantados e da água clarificada (Di Bernardo, et al., 2012). Os sólidos decantados são armazenados na zona de lodo, devem ser acumulados por no máximo 60 dias, de acordo com a NBR 12216/92 (ABNT, 1992). Após esse período, é necessária a limpeza da região para que não aconteça a re-suspensão dos sólidos e a perda da qualidade do tratamento da água (Di Bernardo, et al., 2012).

A etapa de flotação pode substituir a sedimentação, dependendo das características da água. Nela ocorre o processo físico de separação gravitacional das fases sólido-líquido e líquido-líquido. Adiciona-se microbolhas de gás pressurizado que entram em contato com as partículas sólidas ou líquidas em suspensão, resultando em aglomerados de flocos-bolha. É amplamente aplicado em mananciais que apresentam alto teor de algas (microalgas e cianobactérias) e baixa cor verdadeira. A remoção dos flocos-bolha formados na superfície, utiliza-se um conjunto de rodos rotativos que ajudam na retirada do lodo que ficam armazenados em um fosso (Di Bernardo, et al., 2012).

A penúltima etapa é a filtração, nela ocorre a remoção de partículas suspensas e coloidais e de micro-organismos. A água escoar através de meios porosos removendo impurezas, sendo responsável pela produção de água de qualidade de acordo com o padrão de potabilidade (Di Bernardo, et al., 2012). Para o correto funcionamento dos filtros, é necessário lavá-los, o que é feito introduzindo água de lavagem no sentido

ascensional com velocidade relativamente alta, promovendo a fluidificação parcial do meio filtrante e liberando as impurezas que colmatam os espaços vazios do filtro.

Existem dois tipos de filtros chamados de lentos ou rápidos. Os filtros lentos não utilizam coagulantes. A importância dessa é a remoção de micro-organismos patogênicos. Apresenta uma taxa de filtração mais lenta de $10 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ a $25 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ (Di Bernardo, et al., 2012). Apresenta manutenção e operação simples, não utiliza água para a sua lavagem, exige água bruta de maior qualidade já que não há utilização de substâncias químicas para a remoção de impurezas e patogenicidade. Necessita de uma área grande para obter grande eficiência e abastecem pequenas comunidades.

Já a filtração rápida descendente com ação de profundidade utiliza coagulante, retém as impurezas ao longo das subcamadas do meio filtrante. Apresenta uma taxa de filtração mais rápida de $120 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ a $600 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$. A filtração pode ser direta e ascendente, direta descendente com ou sem pré-floculação e dupla filtração (Di Bernardo, et al., 2012).

Por último a desinfecção é o processo de destruição ou inativação de micro-organismos patogênicos e outros indesejados. Os agentes desinfetantes podem ser classificados como: físicos (luz solar, calor, ultra-violeta), químicos (cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio, iodo, álcoois), biológicos (organismos capazes de eliminar organismos patogênicos) e radiação (raios gama). Além disso, ocorre a fluoretação sendo necessária adição de flúor na água de abastecimento para atender às exigências de saúde pública, visando evitar a formação de cáries pela falta de flúor e a fluorose pelo excesso. Adiciona-se no final do processo de tratamento de água, quantidade suficiente para suprir esta deficiência.

3.2. LODOS DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

Os resíduos gerados na estação de tratamento de água (ETA) são provenientes da limpeza dos decantadores ou flotas e da lavagem dos filtros. Os fatores que influenciam as características do lodo são: qualidade da água bruta, dosagem e o tipo de coagulante aplicado (metálico ou orgânico), forma de limpeza dos filtros rápidos e as características da unidade de separação sólida – líquida (decantador ou flotador). Para auxiliar no tratamento são utilizados produtos químicos como: cal, sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e cloro em sua maioria. Portanto, o lodo é constituído não somente por matéria orgânica e inorgânica, micro-organismos, mas também por elementos e produtos químicos.

De acordo com Guimarães (2007), a ETA - Brasília trata em média 1500 L/s, abastecendo 400.000 habitantes. A estação abastece os bairros: Asa Sul, Asa Norte, Sudoeste e Lago Norte. Além de complementar o abastecimento do Paranoá e Lago Sul. Utiliza os mananciais do Torto e Santa Maria que se localizam em área protegida e apresenta água com baixa turbidez. O lago Santa Maria apresenta florescimento sazonal de algas com concentrações médias de clorofila-a em torno de 2 µg/L a 15 µg/L. A estação – ETA – Brasília, pertencente à Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (Caesb), utiliza o sistema de flotação por ar dissolvido no tratamento de água, garantindo a remoção das algas, conforme mostra a Figura 3.1.

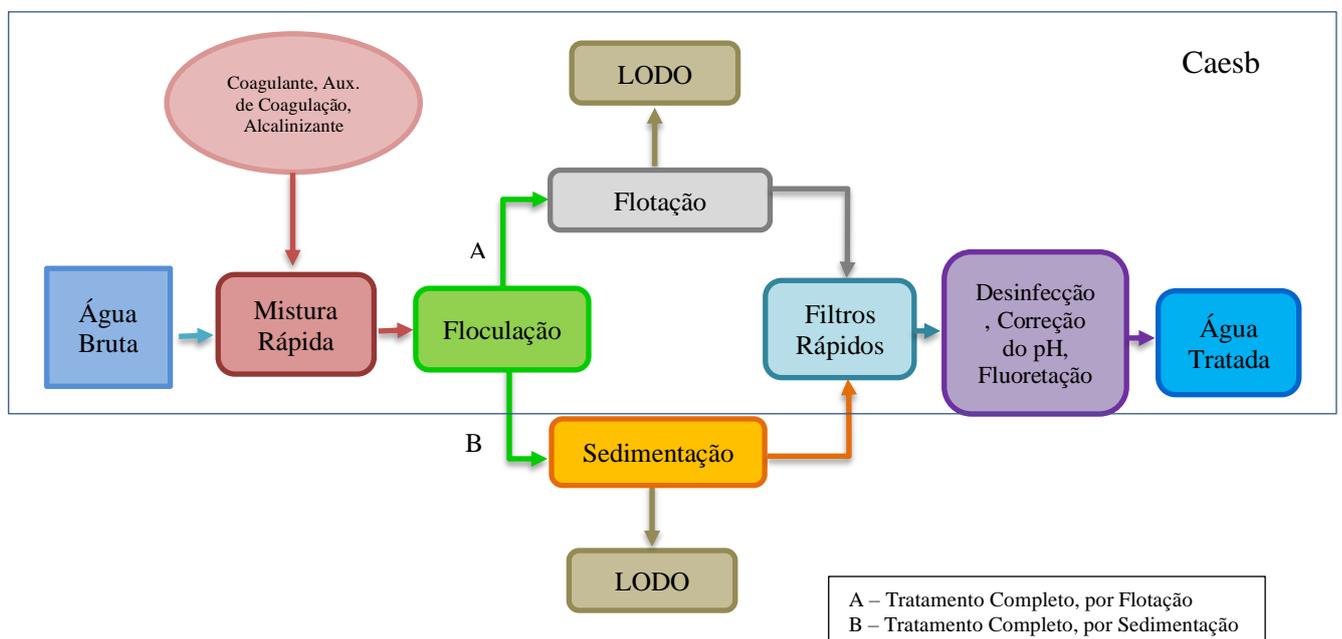


Figura 3.1 - Tratamento de água completo. (Guimarães, 2007)

3.2.1. Disposição do Lodo de ETA

De acordo com o artigo 13º da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) 12.305/2010 os resíduos são classificados quanto à origem e periculosidade. Os lodos gerados na ETA são ditos como resíduos industriais, ou seja, gerados nos processos produtivos e instalação de indústrias (Brasil, 2010). Contudo a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA nº 313/2002, estabelece que resíduo sólido industrial é todo resíduo que resulte de atividades industriais e que se encontre nos estados sólido, semi sólido, gasoso quando contido, e líquido cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos d'água, ou

exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (CONAMA, 2002). Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição.

Existem várias maneiras de se dispor adequadamente o lodo, dependendo da análise de viabilidade técnica, econômica e ambiental. Dentre as alternativas encontram-se:

- Agricultura

Aplicado para melhoria estrutural do solo, ajustando o pH do solo, proporcionando a adição de micronutrientes como: (Fe, Mn, Zn, B, Cu, Cl, Ni, Mo). Além disso, aumenta a retenção de água e melhora as condições de aeração do solo (Gandara; Berton, 2010).

- Recuperação de áreas degradadas

Apresenta um grande potencial para a recuperação de áreas degradadas, como no caso das cascalheiras desativadas no Distrito Federal, aplica-se o lodo da ETA Descoberto (Andrade, 2014). Além disso, aplicação do lodo promoveu a imobilização do alumínio trocável (Al) e do chumbo (Pb) anteriormente disponíveis no solo, bem como promoveu a transferência de nutrientes para os horizontes mais profundos do solo, permitindo a fixação da vegetação (Bittencourt, 2012). Contudo, o acúmulo de metais no solo, adsorção de nutrientes, e teor de umidade, assim como também sua possível contaminação do lençol freático (Tsutiya *et al.*, 2001).

- Disposição em Aterros Sanitários

É a forma mais usual de disposição no Brasil, de acordo com a PNRS, o lodo gerado da coagulação química por sulfato de alumínio é recomendado que o lodo desidratado (torta final) possua 25% de concentração de sólidos. Além de diminuir a vida útil do aterro, ainda existe a necessidade da existência de grandes áreas vicinais para a deposição dos resíduos e a carência de localizações adequadas que não gerem impactos ao meio ambiente e as comunidades adjacentes (Brasil, 2010).

- Incineração

A incineração pode ser vista como um processo de obtenção de energia elétrica de alto custo, porém gera cinzas que também devem ser dispostas adequadamente. Entretanto de acordo com Januário (2007), o lodo apresenta baixo poder calorífico implicando numa pequena obtenção de energia.

- Lançamento de lodo das estações de tratamento de água em sistemas de coleta e tratamento de esgotos

Não é considerado uma forma de re-utilização do lodo da estação de tratamento de água (ETA) e sim, uma transferência, uma vez que nas proximidades da ETA não existe um local para dispor e há um grande adensamento populacional no entorno. É necessária a verificação de disponibilidade da estação de tratamento de esgoto (ETE) em absorver o lodo gerado pela ETA (Januário, 2007).

- Aplicação na indústria

Pode ser utilizada na fabricação de materiais cerâmicos, como tijolos e outros materiais da construção civil. Para tal aplicação dependerá do mercado, da aceitação dos custos por parte dos fabricantes e dos consumidores. Os custos dependem da obtenção da matéria prima (distância da jazida e impactos ambientais) e do lodo (transporte da ETA até a indústria) (Januário, 2007).

3.3. ATRAZINA

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é da classe dos herbicidas. Faz parte do grupo das triazinas, é utilizada nas plantações de milho, cana de açúcar, abacaxi, sorgo e milheto. A substância inibe a captação do CO₂ e conseqüentemente a transformação do carbono inorgânico em carboidratos, impedindo realização da fotossíntese no fotossistema II (FS II) pelas ervas daninhas (EMBRAPA, 2005). A comercialização do herbicida no país vem apresentando variações ao longo dos anos, conforme a Figura a seguir.

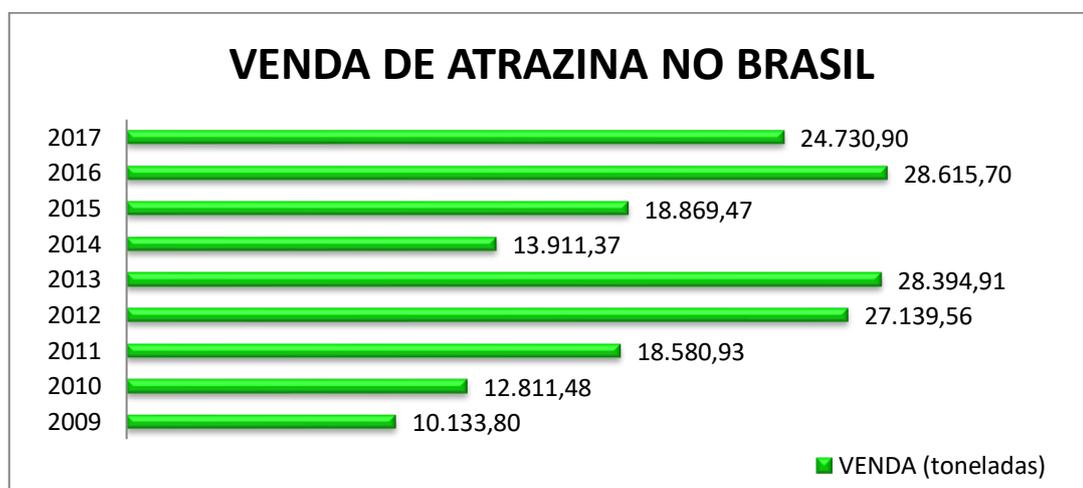


Figura 3.2 - Venda de atrazina no Brasil (Fonte: IBAMA 2019, Modificada).

Nos anos de 2016 e 2017 pode-se observar um aumento significativo do consumo da atrazina devido ao aumento do preço do milho no primeiro semestre, cerca de 60% no mercado brasileiro (MAPA, 2016). Houve em 2016 a produção de cana de açúcar e abacaxi, implicando no maior consumo de herbicidas para o controle de pragas, conforme Figura 3.3.

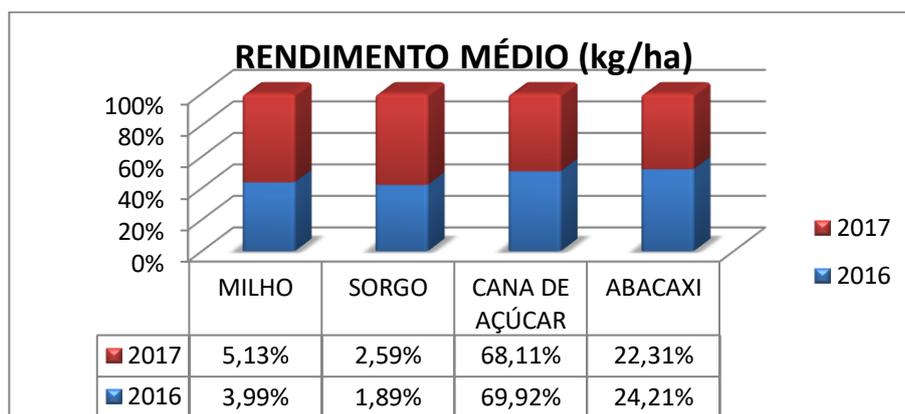


Figura 3.3 - Rendimento médio nas culturas (kg/ha) (Fonte: MAPA,2016).

A aplicação da atrazina pode ser de pré e pós emergência. No pré-emergência, o composto é absorvido pelas raízes das ervas daninhas espalhando-se via xilema, afetando a fotossíntese propiciando a diminuição da conversão de CO₂ para carboidrato. Quando utilizado no pós emergência, o herbicida atua diretamente nas folhas causando a clorose internervural e escurecimento das bordas das folhas, que progridem da borda para o centro causando necrose generalizada da folha (EMBRAPA, 2005).

Em nível toxicológico é classificado como medianamente tóxico de Classe III pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (ANVISA, 2019). Contudo, enquadra-se na Classe II muito perigoso para o meio ambiente (IBAMA, 2010; Agrogit, 2019). Na Figura 3.4 é possível verificar a sua estrutura química e a sua composição.

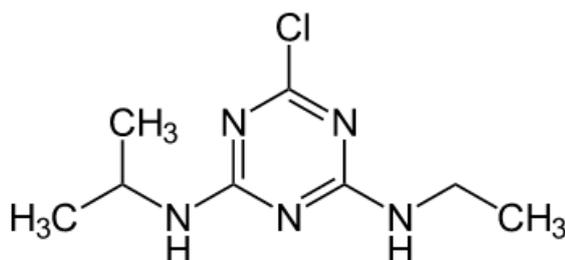


Figura 3.4 - Estrutura química da atrazina.

De acordo com Carvalho (2013), a atrazina é solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, cetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila. É um composto polar, fracamente básico. Para Borges (2016) utiliza o metanol como solvente para extração da atrazina em meios sólidos. As principais características da atrazina são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades físico-químicas da atrazina (Toller, 2019).

Propriedades	Valores para atrazina
Fórmula química	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Solubilidade em água a 25°C	33 mg L ⁻¹
Densidade	1,187 gcm ⁻³
Peso molecular	215,69 g mol ⁻¹
Pressão de vapor	3x10 ⁷ mmHg
Ponto de fusão	176°C
Log K _{ow} a 25° C	2,68
pKa a 21°C	1,7
Constante da Lei de Henry	2,48x10 ⁻⁹ atm m ³ mol ⁻¹

Na agricultura aplica-se nas culturas de 2,2 kg/ha a 4,5 kg/ha antes das ervas daninhas surgirem. A atrazina apresenta alta afinidade molecular com solos argilosos e compostos por matéria orgânica, tendo uma boa sorção com a matéria orgânica (Mudhoo; Garg, 2011). A atrazina ao se misturar com a água comporta-se como um fluido de baixíssima sorção e por isso tem alta mobilidade nos interstícios. É um pesticida persistente, contribuindo para contaminar as camadas superficiais e profundas do solo, atingindo as águas superficiais e subterrâneas respectivamente (Oliveira, 2015). Para a degradação da atrazina em CO₂ é necessário a existência de bactérias como *Pseudomonas*, *Agrobacterium radiobacter J14a* e *Nocardioides sp*, sendo possível detectar nas propriedades físico-químicas e conseqüentemente a atuação dos micro-organismos na degradação de moléculas orgânicas (Mudhoo; Garg 2011). Seus metabólitos são: a desetilatraxina, composto com maior toxicidade e apresenta maior mobilidade que o composto original; a hidroxiatraxina (HA) é o que apresenta maior sorção no solo e outros compostos como di-etilatrazina (DEA), di-isopropilatrazina (DIA), diadealkyatrazine (DACT) (Mudhoo; Garg 2011).

A atrazina é tóxica para maioria dos organismos autótrofos, como algas unicelulares e plantas em épocas de floração. Estudos levantados pela Agência de Proteção do Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) perceberam os vários efeitos provocados pela atrazina no ecossistema como: na espécie pato real, os filhotes nascem com baixo peso corporal, afeta a produção de ovos, o consumo médio de alimentos dos embriões e filhotes por ovos e o ganho de peso em machos da espécie; em organismos invertebrados terrestres, o herbicida é mais tóxico aos colêmbolos (filo: *Arthropoda*), que apresentaram uma taxa de mortalidade de 18%. Contudo besouros e minhocas não tiveram nenhuma reação ao composto na concentração aplicada (USEPA, 2016).

Em peixes de água doce da espécie *Oryzias latipes* verificou-se a diminuição da produção de ovos em torno de 36% a 42%. Ocorreu um aumento da exposição crônica dos ambientes aquáticos doces e estuarinas por escoamento superficial e a pulverização do herbicida de acordo com o parâmetro quota de risco (RQ = 0,94 para 61) (USEPA, 2016).

Em anfíbios a situação é mais grave, pois os estudos científicos reportam alto índice de mortalidade, alteração no crescimento e desenvolvimento, alteração da reprodução e sexual, afeta o sistema endócrino e imunológico. Organismos aquáticos invertebrados são bioindicadores, ou seja, eles indicam o nível de qualidade do corpo hídrico são espécies estuarinas e camarões. Os efeitos crônicos do herbicida nesses animais são a redução do crescimento e da sobrevivência diante dos níveis de concentração de contaminação (USEPA, 2016).

Em camundongo houve um aumento no peso corporal, aumento de espermatozoides defeituosos e diminuição da mobilidade no epidídimo. Além da alteração dos testículos, a atrazina causa alteração hormonal e metabólica (Cook, 2019). Nos seres humanos foi constatado um aumento de câncer de próstata em trabalhadores, ao entrar em contato com gestantes, ocorre a redução de dopamina fetal e após o nascimento pode causar atraso da puberdade (ZAFFANI, 2019).

3.4. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA E MUNDIAL

A Política Nacional de Meio Ambiente através da Lei 6.938/81 considera poluição como ato de degradação da qualidade do ambiente com atividades que, de forma direta ou indireta poderá perturbar a saúde, segurança, bem-estar da população e ainda, afetar a biota, os recursos ambientais, a atmosfera, as águas interiores, superficiais e

subterrâneas, os estuários, o mar territorial, o solo, o subsolo e os elementos que constituem a biosfera.

O decreto nº 28.687/82 no artigo 72º elucida a poluição do solo e do subsolo a deposição, a descarga, a infiltração, a acumulação, a injeção ou o enterramento no solo ou no subsolo por substâncias ou produtos poluentes, em estado sólido, líquido ou gasoso.

Portanto, a classe dos agrotóxicos está inserida no quesito de compostos que contribuem para a poluição do solo. No Brasil a concentração limite de atrazina na água é de 2 µg/L pela CONAMA 357/05 e pela Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011. Enquanto para o solo a concentração máxima permitida é de 0,003 mg/kg (Martins *et al.*, 2014). Na legislação brasileira os valores de referência de qualidade (VRQ), prevenção (VP) e intervenção (VI) para o solo não estão discriminados com precisão.

Na União Europeia, a atrazina foi banida inicialmente pela Alemanha e pela Itália em 1991, ambos aplicavam o herbicida em suas respectivas culturas de milho. A Itália começou o processo de proibição da utilização do defensivo em 1985, os produtores da região norte estavam preocupados com os teores elevados de atrazina nas águas subterrâneas. Em 1987 o governo italiano proibiu a extração e comercialização das águas ao norte do país pela contaminação elevada. Logo somente seria permitido beber água de localizações onde as concentrações estivessem no valor de referência (Ackerman, 2007).

Além disso, a Alemanha decidiu o banir o defensivo agrícola após dois acidentes. O primeiro foi a poluição do rio Reno que matou várias espécies de peixes e o segundo foi o lançamento de 400 litros de atrazina no Reno pela empresa Syngenta em 1986. Na década de 80, os defensivos poderiam estar presentes nas águas europeias na concentração de até 5 µg/L. A partir de 1998 a concentração passou a ser de até 0,1 µg/L para o herbicida (atrazina) e para o somatório de até 0,5 µg/L (atrazina e metabólitos). A atrazina foi banida da União Europeia em 2004 pelo conselho e entrou em vigor a decisão a partir de 2005 (Ackerman, 2007).

Em países como a Nova Zelândia adotam 100 µg/L, correspondente ao somatório da atrazina e seus metabólitos cloro-s-triazinas conforme determina a Organização Mundial da Saúde, o Canadá estabelece 5 µg/L (atrazina e seus metabólitos), Austrália até 20 µg/L e Estado Unidos até 3µg/L de valor máximo permitido (VMP) de atrazina (Dias, et al., 2018).

Foi observado que os países pesquisados não apresentam valores de referência (VR) para a atrazina em solos. Sendo que uma das principais formas de contaminação dos corpos hídricos é a proveniente do solo via lixiviação. Portanto, deveria existir uma legislação vigente que determinasse a máxima concentração permitida.

3.5. ESCOAMENTO SUPERFICIAL E LIXIVIAÇÃO

O escoamento superficial é provocado pelo fluxo intenso de água na superfície dos solos. Sendo que superfícies sem cobertura vegetal apresentam maiores chances de serem erodidas ao longo do tempo em relação a solos que estão cobertos com vegetação nativa.

Conforme Bramorski et al. (2012), verificaram que o uso e cobertura do solo influencia na rugosidade e na tortuosidade com a perda de solo e o escoamento superficial. Ratificou-se que os diferentes preparos de solo resultaram em diferentes rugosidades, tortuosidades e na infiltração de água no solo.

A partir do momento que a água escoar arrasta partículas sólidas, matéria orgânica, solutos e contaminantes que estavam no solo e alteram a constituição física do solo influenciando a infiltração de água no solo. Por fim as águas do escoamento vão em direção aos corpos hídricos contribuindo para a eutrofização (matéria orgânica), assoreamento (partículas sólidas) e contaminação (pesticidas e metais pesados) (Zaffani, 2017).

A lixiviação é o mecanismo de transporte de soluto para as profundidades do solo. Isso implica tanto no transporte de elementos essenciais do solo, como também o de contaminantes que podem ir em direção ao nível freático e contaminam as águas subterrâneas. O processo de lixiviar o solo segundo Carvalho (2013), ocorre devido à falta de matéria orgânica e argila no solo. A velocidade de lixiviação de um defensivo agrícola diminuiu com o aumento de matéria orgânica e as atividades dos micro-organismos atuantes em profundidade retardam a lixiviação. Entretanto a atuação dos anelídeos e das raízes aumentam os macroporos do solo ampliando o fluxo de contaminação atingindo as águas subterrâneas (Carvalho, 2013).

Após a análise macroscópica do fenômeno, é preciso investigar o mecanismo de contaminação a nível microscópico no solo.

3.6. MECANISMO DE TRANSPORTE – DIFUSÃO MOLECULAR

A difusão molecular acontece em escala microscópica, as partículas movimentam-se aleatoriamente no soluto. Até as moléculas atingirem o equilíbrio, o deslocamento ocorre do meio mais concentrado para o de menor concentração. Modificando o gradiente existente no solo.

Esse fenômeno é regido pela Primeira Lei de Fick, ou seja, a massa de um contaminante passa por uma seção transversal por um determinado tempo é proporcional ao gradiente de concentração que ainda não se encontra em equilíbrio, (Boscoy, 2008). O fluxo difusivo é a variação do gradiente por uma determinada área.

$$J_D = -D_0 \frac{\Delta c_w}{\Delta x} \quad \text{Equação 3.1}$$

Sendo: J_D - fluxo de massa difusivo [$M.T^{-1}.L^{-2}$];

D_0 – coeficiente de proporcionalidade definida como coeficiente de difusão do contaminante em solução [$L^2.T^{-1}$];

$\frac{\Delta c_w}{\Delta x}$ - gradiente de concentrações em solução aquosa na direção “x” [$M.L^{-4}$].

O sinal negativo indica que o movimento do fluxo está indo em direção ao meio menos concentrado. Além disso, a difusão não depende da velocidade de escoamento do fluido, portanto com velocidades baixas o mecanismo predominante é o de difusão molecular.

Ao analisar os intervalos infinitesimais $\frac{\Delta c_w}{\Delta x}$ passa a ser $\frac{\partial c_w}{\partial x}$. Logo a Equação 3.1 passa a ser:

$$J_D = -D_0 \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad \text{Equação 3.2}$$

Considerando que o solo é constituído de poros e nele ocorre a passagem do fluido, deve-se incluir na fórmula de fluxo difusivo em meio saturado as variáveis porosidade (η) e o coeficiente de difusão no solo (D^*).

$$J_D = -\eta \cdot D^* \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad \text{Equação 3.3}$$

Sendo: η –porosidade [adimensional];

D^* – coeficiente de difusão do poluente no solo [$L^2.T^{-1}$].

De acordo com Boscoy (2008), os coeficientes de difusão de meios porosos são bem menores do que na água, aumentando as colisões das moléculas do soluto com as partículas da matriz sólida, aumentando o caminho a ser percorrido devido a tortuosidade dos vazios e à adsorção nos sólidos. A relação entre o coeficiente de

difusão de um soluto no solo e na água é dado pelo fator tortuosidade sempre menor que 1.

$$D^* = D_0 \cdot \tau \quad \text{Equação 3.4}$$

Sendo: τ – fator de tortuosidade.

Para calcular o fator de tortuosidade, utiliza-se o caminho que o soluto passa nos espaços vazios, desviando dos grãos (L_e) e o caminho retilíneo caso fosse uma solução livre.

$$\tau = \left(\frac{L}{L_e}\right)^2 \quad \text{Equação 3.5}$$

Sendo: L - distância macroscópica com percurso retilíneo entre os dois pontos em solução livre [L];

L_e - distância microscópica, percurso real do fluido no interstício do solo [L].

Portanto para a determinação do fluxo de difusão combinam-se as relações anteriores:

$$J_D = -\eta \cdot D_0 \cdot \tau \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad \text{Equação 3.6}$$

Para a caracterização do comportamento do fluxo difuso será necessário à utilização de um volume de controle para ser analisado a concentração do contaminante ao longo do tempo e do espaço. Portanto será necessário realizar o balanço de massa, como demonstrado na Figura 3.5.

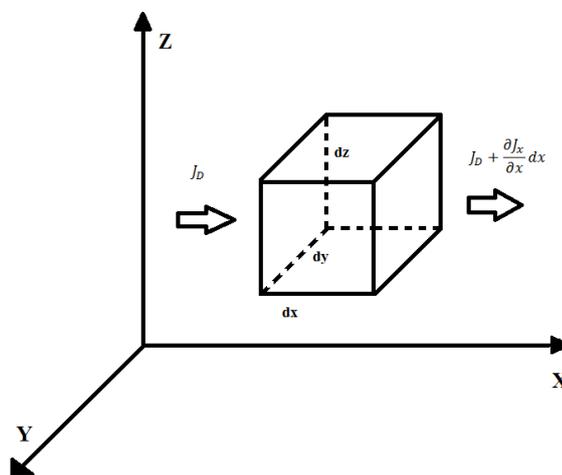


Figura 3.5 - Volume de representação.

Com base na Figura 3.5, o fluido considerado é não reativo, logo pelo princípio da conservação de massa, a quantidade de soluto que entra no volume de controle subtraindo do que saiu, igualando-se a variação da concentração ao longo do tempo e espaço.

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} dx. dy. dz = J_D dy. dz - \left(J_D + \frac{\partial J_x}{\partial x} dx \right). dy. dz \quad \text{Equação 3.7}$$

Simplificando tem-se, obtém-se:

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = - \frac{\partial J_D}{\partial x} \quad \text{Equação 3.8}$$

Sabendo que $c_t = c_s \rho_d + c_w \eta$ e substituindo c_t e o J_D na equação (de cima), em seguida relacionando o coeficiente $K_d = \frac{c_s}{c_w}$ em função da concentração do soluto no solo e na água. Assim re-arranjando a equação:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = \frac{\tau D_0}{\left(\frac{\rho_d K_d}{\eta} + 1 \right)} * \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} \quad \text{Equação 3.9}$$

Sendo: $\frac{\rho_d K_d}{\eta} + 1$, equivalente ao Fator de retardo (R) e substituindo na equação anterior, têm-se:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = \frac{D^*}{R} * \frac{\partial^2 c_w}{\partial x^2} \quad \text{Equação 3.10}$$

Sabe-se que $\frac{D^*}{R}$ corresponde a Difusão da pluma de contaminação (D_{pluma}).

Portanto, a partir da equação final têm-se a representação da 2ª Lei de Fick apresentando, o equilíbrio do soluto que está adsorvido no solo em relação à concentração presente no fluido. Assim chegando à constância da solução representada pela 2ª Lei da termodinâmica (PAZ, 2015).

3.7. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

Adsorção é o processo de retirada de uma substância contida no fluido que percola o meio poroso do solo e o composto retêm-se na interface sólida do solo. É um processo físico-químico, portanto existem forças atuantes no soluto da solução para a superfície dos grânulos do solo implicando no atraso da pluma de contaminação, as forças podem ser físicas ou químicas. A adsorção física acontece pela atuação de forças eletrostáticas como, forças de London, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, nesses mecanismos acontecem às interações entre as moléculas, não tendo troca de íons são interações fracas. Porém na adsorção química verificam-se as reações químicas entre as substâncias e átomos superficiais, gerando novos compostos formando interações fortes e irreversíveis (Bosco, 2008).

Quando ocorre a liberação do composto que estava adsorvido na parte sólida do solo, diz-se que acontece a dessorção, essa circunstância é recorrente na adsorção física. A consequência desse processo é a liberação do soluto novamente no solvente, implicando no aumento da concentração da pluma de contaminação. Isso acontece quando a concentração de entrada diminui (osmose - de maior concentração para o menor), ou por competição entre substâncias que apresentem maior adsorção com a fração sólida (Bosco, 2008).

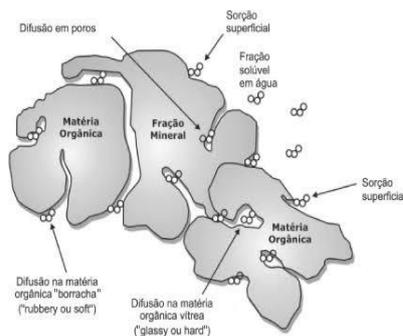


Figura 3.6 - Adsorção de substâncias no solo. (Dagostinho e Flues, 2006).

Para a determinação da remoção dos solutos da solução, utilizam-se as isotermas que são expressões matemáticas que quantifica a concentração de soluto remanescente na solução em equilíbrio para determinada temperatura. Existem três tipos de isotermas mais utilizadas, a Linear, Não Linear de Freundlich e a Não Linear de Langmuir.

3.7.1. Isoterma linear

Isoterma Linear é utilizada em casos que o aumento do potencial de sorção na mesma proporção que a concentração, conforme a Equação 3.11.

$$c_s = k_d * c_w \quad \text{Equação 3.11}$$

Sendo: c_s – concentração de soluto adsorvido no solo [M/M];

k_d – coeficiente de distribuição [adimensional];

c_w – concentração da solução em equilíbrio [M/L³].

Amplamente utilizada para linearização de curvas não lineares, implicando na especificação das faixas que os valores apresentam validade. Além disso, isoterma é aplicada para contaminantes com baixas concentrações.

3.7.2. Isoterma não Linear de Freundlich

A isoterma de Freundlich é aplicada em casos que o solo apresenta baixo potencial de adsorção e o contaminante exprime baixa concentração.

$$c_s = K_f c_w^\varepsilon \quad \text{Equação 3.12}$$

$$\log c_s = \log K_f + \varepsilon \log c_w \quad \text{Equação 3.13}$$

Sendo: K_f – coeficiente de Freundlich [$L^3.M^{-1}$];

ε – coeficiente de partição de Freundlich [adimensional].

3.7.3. Isoterma não Linear de Langmuir

O modelo de Langmuir foi deduzido a partir da termodinâmica da adsorção. É amplamente utilizado em contaminantes com altas concentrações.

$$c_s = \frac{S_m b c_w}{1 + b c_w} \quad \text{Equação 3.14}$$

$$\frac{1}{c_s} = \frac{1}{S_m} + \frac{1}{b S_m} \frac{1}{c_w} \quad \text{Equação 3.15}$$

Sendo: S_m – é a quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de peso do adsorvente do solo [mols];

b – constante material do sistema solo-soluto [L^3/M].

De acordo com Boscov (2008), a equação de Freundlich é ajustada para Langmuir para variações de concentrações moderadas, contudo não é possível obter uma expressão linear como a de Langmuir para concentrações muito baixas e não se ajusta aos dados com elevadas concentrações.

3.7.4. Sorção de carbono orgânico

Carvalho (2013) define o coeficiente de sorção do carbono orgânico, como a representação da proporção que um contaminante é sorvido por unidade de peso de carbono orgânico. Esse parâmetro indica a partição água/carbono orgânico de um composto em equilíbrio com a solução.

O cálculo de K_{OC} utiliza o coeficiente de sorção do pesticida que pode ser o coeficiente linear e o de Freundlich. Como fora mencionado no tópico anterior, os coeficientes ajudam a corrigir os dados de concentração no ensaio de sorção a uma isoterma. Para a obtenção do coeficiente de sorção do carbono orgânico utiliza-se a Equação 3.16:

$$K_{OC} = \frac{K_v}{CO} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.16}$$

Sendo: K_{OC} – coeficiente de sorção de carbono orgânico [$\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$];

K_v – coeficiente da isoterma que pode ser linear (K_d) ou não linear de Freundlich (K_f);

CO – carbono orgânico [g/kg].

De acordo com Carvalho (2013), pesticidas com valores de K_{OC} menores que 50 são considerados altamente móveis, entre 150 e 500 são moderadamente móveis e acima de 2000 são contaminantes pouco móveis no solo. Substâncias que apresentam maior facilidade em serem sorvidas pelo carbono iônico, geralmente são pouco solúveis em água. Contudo moléculas com alta solubilidade em meio aquoso, tende a ser menos adsorvidas pela fração orgânica do solo.

A relevância do estudo da fração orgânica para adsorção de contaminantes é que quanto maior o valor de K_{OC} , menos móvel o pesticida ficará no solo ficando mais aderido a fração sólida impedindo o deslocamento do composto por lixiviação (Carvalho, 2013).

3.8. TEMPO DE MEIA-VIDA

O tempo de meia-vida é o tempo de degradação de metade da concentração inicial de um composto. Além disso, a decomposição do contaminante pode vir a apresentar novos metabólitos mais tóxicos que o original. Portanto, é necessário o conhecimento do tempo de meia vida da atrazina para a realização do estudo. O herbicida estudado é persistente no solo, apresentando variação da concentração devido aos fatores como a adsorção, lixiviação, degradação pelos fatores bióticos. De acordo com Carvalho (2013, apud Mueller et al., 2010), que menciona o estudo em que solos com pH menor que 5,5 a degradação da atrazina é mais lenta. Portanto no trabalho o pH do solo encontra-se a 5,2 e 6,1 implicando no tempo de meia vida de 11,2 e 3,4 dias respectivamente.

O tempo de meia vida pode ser calculado a partir do momento em que se sabe a concentração inicial (c_0), a taxa cinemática de biodegradação (v) e a ordem da reação (n) que é maior ou igual a 2 conforme a Equação 3.17.

$$\frac{dc}{dt} = -vc^y \quad \text{Equação 3.17}$$

Sendo: c – concentração [M/L^3];

t – tempo [T];

v – taxa cinemática de biodegradação [1/T];

y – ordem da reação [adimensional].

Integrando a equação dos dois lados têm-se a Equação 3.18 e a solução após a integração:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^y} = -v \int_0^t dt \quad \text{Equação 3.18}$$

$$\frac{(c)^{-y+1}}{-y+1} - \frac{c_0^{-y+1}}{-y+1} = -vt \quad \text{Equação 3.19}$$

Para o tempo de meia-vida $c = c_0/2$, sendo substituído na equação anterior e obtendo-se.

$$\frac{\left(\frac{c_0}{2}\right)^{-y+1}}{-y+1} - \frac{c_0^{-y+1}}{-y+1} = -vt_{1/2} \quad \text{Equação 3.20}$$

Assim, têm-se o tempo de meia vida $t_{1/2}$, após as modificações necessárias:

$$t_{1/2} = \frac{c_0^{1-y}}{v(1-y)} \left(1 - \frac{1}{2^{1-y}}\right) \quad \text{Equação 3.21}$$

3.9 ESPECTROFOTOMETRIA

A espectrofotometria é a interação da matéria com a energia radiante. A luz branca é constituída por várias radiações e diferentes comprimentos de ondas e apresenta comportamento dual tanto de onda como de partícula (fóton). Nesse sentido a absorção da radiação eletromagnética pela matéria implica na alteração da energia interna do composto. A substância absorve o fóton num determinado comprimento de onda que excita o elétron e conseqüentemente agita as moléculas (Willard et al., 1974).

As regiões espectrais são representadas pelo comprimento de onda visível na faixa de 780 nm a 380 nm, enquanto a luz ultravioleta compreende a faixa de 380 nm a 180 nm. Tanto a luz visível quanto a ultravioleta são capazes de excitar elétrons na camada de valência de moléculas e substâncias (Willard et al., 1974).

Contudo para a detecção de compostos pela radiação eletromagnética utiliza-se lâmpadas de H₂ e D₂ (160 nm – 380 nm), tungstênio (320 nm – 2400 nm) e xenônio (200 nm – 1000 nm). Quando pretende-se analisar um analito, esse encontra-se no estado fundamental. A partir do momento que é aplicado a radiação eletromagnética na amostra os elétrons que se encontravam no estado fundamental são excitados com a absorção da energia emitida pela radiação eletromagnética. Logo é possível relacionar os conceitos de absorvância e transmitância (Atkins; de Paula, 2008).

A absorvância é a quantidade de luz que é absorvida pelo composto existente dentro da amostra. Quanto maior a concentração do composto maior será a absorção do feixe de luz. Já a transmitância é a quantidade de luz que passa, ou seja, que não é absorvida pela substância que deseja ser detectada. A Figura 3.7 ilustra como ocorre o fenômeno de absorvância e transmitância. A luz branca chega no analito que atravessa um comprimento “b” o analito absorve os comprimentos de onda de acordo com cada substância existente (absorvância) e a luz que passa é a transmitância (Atkins; de Paula, 2008).

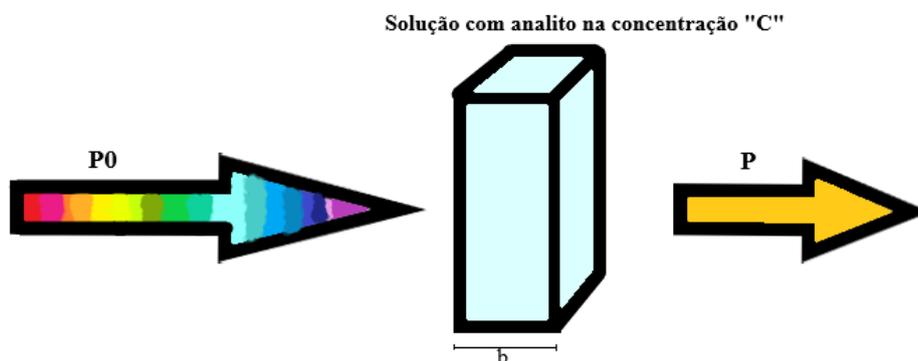


Figura 3.7 – Atenuação do Feixe de Radiação por uma Solução Absorvente.

A transmitância é descrita na equação 3.22 e a absorvância pela 3.23.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad \text{Equação 3.22}$$

Sendo: T – transmitância;

P – quantidade de luz que sai;

P_0 – quantidade de luz que entra.

$$A = \log \frac{P_0}{P} \quad \text{Equação 3.23}$$

Sendo: A – absorvância.

Essa detecção é regida pela Lei de Beer – Lambert explica que quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção (Willard et al., 1974). A equação 3.24 explica o que a lei trata.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad \text{Equação 3.23}$$

Sendo: A – absorvância;

ε – absorvidade molar [$L/mol.cm$];

b – caminho óptico [cm];

C – concentração [mol/L].

Os espectrofotômetros podem ser de luz ultravioleta (UV), visível (Vis) e infravermelho (IV), sendo estes reconhecidos como instrumentos ópticos.

Em geral os instrumentos ópticos que operam com UV-VIS e IV, apresentam 5 componentes básicos: 1) uma fonte estável de energia radiante; 2) um seletor de comprimento de onda que isola uma região limitada do espectro para a medida; 3) um ou mais recipientes para a amostra; 4) um detector de radiação; e 5) uma unidade de processamento e de leitura do sinal. A Figura 3.8 mostra o esquema de funcionamento do espectrofotômetro.

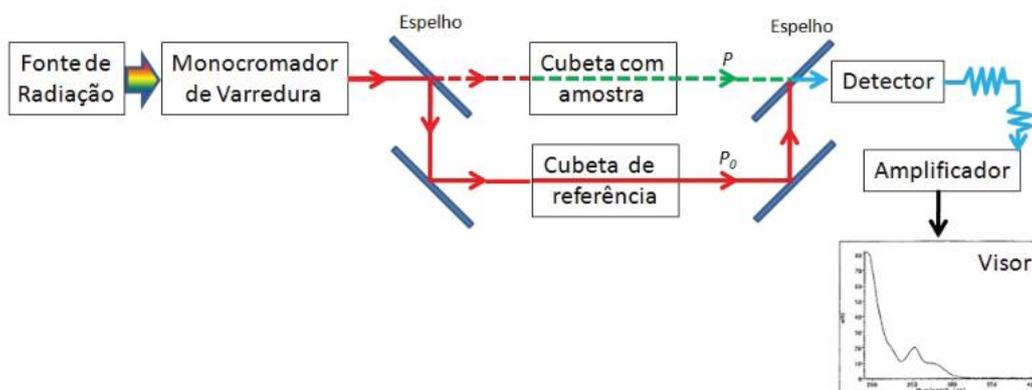


Figura 3.8 - Funcionamento do Espectrofotômetro (Fonte: Atkins; de Paula, 2008)

4. METODOLOGIA

4.1. ESTUDO DE CASO

O estudo analisa a quantificação de atrazina sorvida por uma barreira composta de lodo de ETA e solo, ao longo do período de nove meses. No estudo de Zaffani (2019) foi realizado no Instituto Arruda Botelho (IAB) em Itirapina/ SP e no Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). No IAC apresenta um solo argiloso que já recebeu uma dose de 6 L/ha atrazina nos anos 1993 e 1994, aplicado em solo exposto e cultura de milho. Enquanto no IAB, a área apresenta um neossolo quartzarênico (84% de areia), com solo exposto e com cana de açúcar. As duas localidades receberam uma dose de 5 L/ha em fevereiro de 2018. Obteve-se concentrações de atrazina a partir da enxurrada ocasionada pela precipitação. Escolheu-se trabalhar com uma única concentração, a de solo exposto do IAB do estudo de Zaffani (2019).

Foi avaliado a melhor proposta que conseguisse reter o contaminante. Nesse sentido, foi proposto a aplicação do lodo da ETA-Brasília que é constituído em parte por algas, para que se tenha o aumento da fração matéria orgânica favorecendo a retenção da atrazina na barreira. Logo foram produzidos quatro tipos de configurações de células compostas de lodo e areia, em conjunto com a solução de atrazina.

Tabela 4.1 - Concentração de atrazina no escoamento superficial (Zaffani, 2019 - Modificada)

Tipo de uso	Solo exposto
Atrazina (ppm)	555,63

Para elaboração do projeto, foi utilizado como solo areia comum de construção adquirido no comércio local, na loja de material de construção.

Foi realizado a caracterização do solo antes de iniciar o ensaio de difusão. Para tal estudo foi necessário o estudo dos parâmetros como: teor de umidade (θ), massa específica aparente seca (ρ_d), porosidade (η) e composição gravimétrica. Após essas análises, realizou-se o ensaio de difusão.

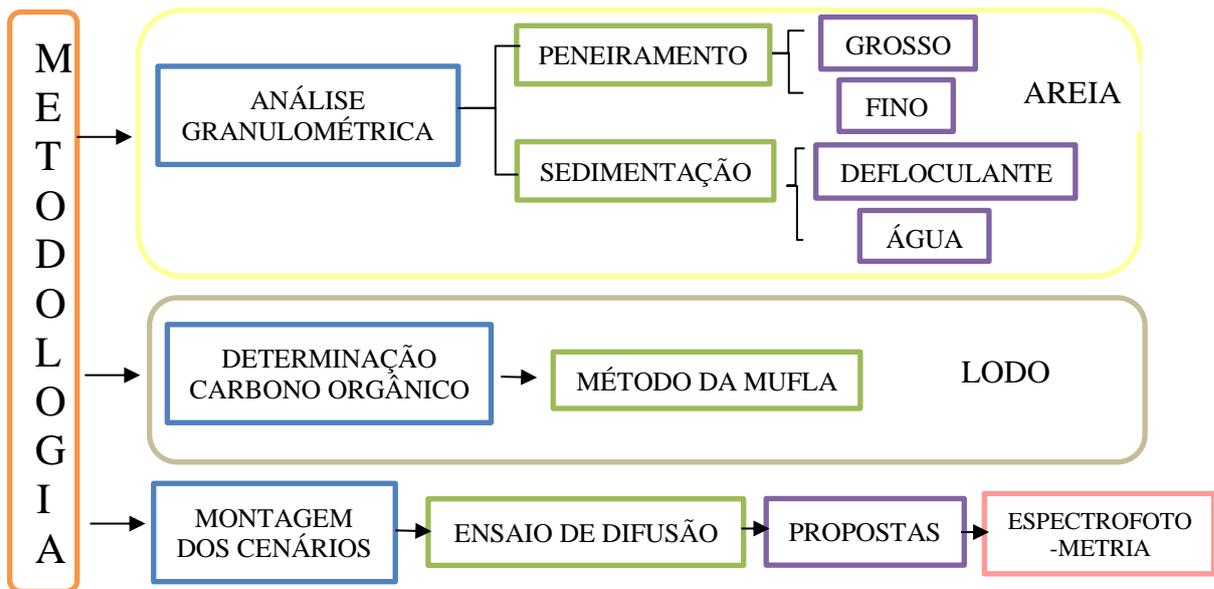


Figura 4.1 - Etapas Metodológicas do Trabalho

4.2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Para realizar a análise granulométrica é necessário quantificar a água existente na areia. O primeiro passo é a determinação de umidade, realizam-se os ensaios em triplicatas para quantificar o teor de água nas amostras.

Inicialmente pesam-se os cadinhos para obter a massa de cada cápsula. Em seguida adiciona-se o solo a ser analisado e novamente pesam-se as amostras. Após esse processo, dispõem-se as amostras na estufa numa temperatura entre 105°C e 110°C durante 24 horas, de acordo com a NBR 6457 (ABNT, 2016). Para determinar o teor de umidade utiliza-se a Equação 4.1.

$$w = \frac{(M_{u.c} - M_c) - (M_{s.c} - M_c)}{(M_{s.c}) - (M_c)} * 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

Sendo: w – umidade do solo [%];

$M_{u.c}$ – massa de solo úmida + cápsula [g];

M_c – massa da cápsula [g];

$M_{s.c}$ – massa de solo seca após estufa de 24h [g];

Após a determinação da umidade, inicia-se o ensaio granulométrico pela etapa de peneiramento, aplica-se como guia a NBR 7181 (ABNT, 2017). Utiliza-se o conjunto de

peneiras grossas com numeração de 0,75 a 10, ou seja, da mais grossa para a mais fina respectivamente, o processo executa-se com a ajuda de um agitador mecânico.

No conjunto de peneiras finas realiza-se o mesmo procedimento do peneiramento grosso acrescentando a etapa de sedimentação para material fino. De acordo com a NBR 7181/2017, utiliza-se 120g de solo arenoso do material passante da peneira de 2mm, denominado como massa do material úmido submetido ao peneiramento fino (M_h). Para determinação da porcentagem do material passado em cada peneira (Q_f), utiliza-se a Equação 4.2.

$$Q_f = \left\{ \frac{([M_h * 100] - [M_i * (100 + w)])}{(M_h + 100)} * N \right\} \quad \text{Equação 4.2}$$

Sendo: Q_f – porcentagem do material passado em cada peneira [%];

M_h – massa do material úmido submetido ao peneiramento fino [g];

M_i – massa do material retido em cada peneira [g];

w – umidade final [%];

N – porcentagem do material passante na peneira de 2mm [%];

A porcentagem de material retida foi calculada a partir da Equação 4.3.

$$Q_r = 100 - Q_f \quad \text{Equação 4.3}$$

Sendo: Q_r – porcentagem de material retido [%].

No processo de sedimentação, realiza-se duas etapas que ocorrerem simultaneamente. A primeira etapa é a sedimentação com defloculante e a segunda com água. Na primeira etapa utiliza-se o solo passado na peneira de 2 mm, transfere-se o material para o béquer e adicionou-se 125 mL do defloculante hexametáfosfato de sódio. Depois a mistura é vertida num copo de dispersão, limpa-se com água destilada o material aderido no béquer para retirar todo o material. Deixando a mescla no aparelho dispersor por 15 minutos.

Após esse procedimento, transfere-se a mistura para a proveta de 1000 cm³ e adiciona-se água destilada até atingir o menisco chegando na capacidade máxima da proveta. Em seguida agita-se a proveta tampando a boca com a mão durante 1 minuto, promovendo a mistura completa e deixa-se a mistura em suspensão. Coloca-se a proveta na mesa e em seguida inicia-se as leituras nos tempos determinados com a utilização do densímetro calibrado e das temperaturas. O mesmo procedimento é realizado com a água só não é

adicionado o defloculante. A partir disso, é possível calcular a porcentagem do solo suspenso (Q_s) aplica-se a Equação 4.4.

$$Q_s = \left\{ N * \left[\frac{N * \delta}{\delta - \delta_d} \right] * \left[\frac{V * \delta_c * (L - L_d)}{M_h * f_c} \right] \right\} \quad \text{Equação 4.4}$$

Sendo: Q_s – porcentagem de solo suspenso no instante da leitura do densímetro [%];

δ – massa específica dos grãos do solo [g/cm^3] $\rightarrow 2,67 g/cm^3$;

δ_d – massa específica do meio dispersor, à temperatura de ensaio [g/cm^3];

V – volume da suspensão [cm^3] $\rightarrow 1000cm^3$;

δ_c – massa específica da água, à temperatura de ensaio [g/cm^3];

L – leitura do densímetro na suspensão;

L_d – leitura do densímetro no meio dispersor, na mesma temperatura da suspensão, durante o ensaio.

O diâmetro das partículas do solo é calculado pela Equação 4.5.

$$d = \frac{1800 * n * a}{(\delta - \delta_d) * t} \quad \text{Equação 4.5}$$

Sendo: n – coeficiente de viscosidade do meio dispersor, à temperatura de ensaio [$10^{-6} g.s/cm^2$];

a – altura de queda das partículas, com redução de 0,1cm, correspondente à leitura do densímetro [cm];

t – tempo de sedimentação [s].

Na Figura 4.2 visualiza-se a realização do experimento de análise granulométrica.



a)



b)

Figura 4.2 - Análise Granulométrica - a) Peneiramento e b) Sedimentação

A partir do gráfico obtido têm-se o diâmetro efetivo (D10) que corresponde a 10% em peso total de as partículas menores que ele, D30 equivale a 30% do peso total das partículas menores que ela e D60 corresponde a 60% sendo estes parâmetros responsáveis pela determinação do grau de uniformidade (U) e do coeficiente de curvatura que determina a graduação dos solos (CC). As Equações 4.6 e 4.7, mostram a os respectivos parâmetros a serem calculados para contribuir na classificação do solo arenoso.

$$U = \frac{D60}{D10} \quad \text{Equação 4.6}$$

Sendo: U – grau de uniformidade [adimensional];

$D60$ – diâmetro efetivo que corresponde a 60% em peso total das partículas [g];

$D10$ – diâmetro efetivo que corresponde a 10% em peso total das partículas [g].

$$CC = \frac{[(D30)^2]}{(D10 * D60)} \quad \text{Equação 4.7}$$

Sendo: CC – graduação do solo [g];

$D30$ –diâmetro efetivo corresponde a 30% do peso total das partículas [g].

4.3. DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO

Para a determinação da matéria orgânica, emprega-se o Método da Mufla, que consiste na determinação por gravimetria de CO_2 . Essa etapa é realizada no Laboratório Quinosan. Para a realizar o experimento coloca-se o lodo para ser secado na estufa a $105^\circ C$ durante 24 horas para que toda água higroscópica e capilar saia dos interstícios. Após 24 horas, as amostras são colocadas em forno tipo mufla numa temperatura entre $550^\circ C$ a $600^\circ C$ durante 3 horas (Carmo; Silva, 2012).

Portanto para a execução do experimento é necessário a realização em duplicata das amostras conforme é mostrada nas seguintes etapas:

- 1º) Pesar os cadinhos de porcelana;
- 2º) Tara a balança adiciona o lodo da ETA e pesa-se novamente;
- 3º) Colocar na estufa por 24 horas a $105^\circ C$;
- 4º) Após esse tempo retirar as amostras deixar por 30 minutos esfriando dentro do secador;
- 5º) Posteriormente pesam-se as amostras novamente;
- 6º) Por diferença de peso calcula-se os sólidos totais.

$$S_t = A - B \quad \text{Equação 4.8}$$

Sendo: S_t – sólidos totais [mg];

A – peso do cadinho [g];

B – peso do cadinho + amostra seca [g].

A partir da obtenção dos sólidos totais continua-se o experimento aplicando o método da mufla para obtenção da matéria orgânica.

7º) As amostras são colocadas no forno tipo mufla a temperatura de 550° a 600°C durante 3 horas;

8º) Após esse tempo retirar as amostras deixar por 30 minutos esfriando dentro do secador;

9º) Posteriormente pesam-se as amostras novamente.

Após a realização das etapas, é possível calcular a quantidade de matéria orgânica existente no lodo, empregando a fórmula a seguir:

$$MO = \frac{(S_t - (T - A)) * 100}{S_t} \quad \text{Equação 4.9}$$

Sendo: MO – matéria orgânica [%]

T – peso das cinzas + cadinho [g]

4.4. ENSAIO DE DIFUSÃO

O ensaio de difusão foi adaptado por Boscov (1997). Constituído de uma célula de acrílico, com diâmetro interno de 6,47 cm e altura de 11 cm, uma placa quadrada impermeável e tampa superior com orifício de 0,5 cm de diâmetro para a coleta das alíquotas fechada por uma rolha de silicone.

Entretanto é utilizada a metodologia realizada por Silveira (2014) que teve como base o trabalho desenvolvido por Gurjão (2005). As células foram construídas em acrílico medindo 11,7 cm de altura e 9,7 cm de diâmetro, com base e topo parafusáveis e anéis de vedação (*o-rings*), a fim de se obter uma estanqueidade total da célula. O corpo de prova é produzido nos mesmos moldes desenvolvidos por Gurjão (2005).

Todas as etapas relacionadas com o solo são realizadas no Laboratório de Geotecnia localizado no SG 12. Para a realização do ensaio de difusão, é necessária a preparação das amostras nas células. O principal objetivo desse experimento é a redução dos espaços vazios tornando o solo mais resistente melhorando a compressibilidade e permeabilidade. Para à realização do processo é necessário aumentar o teor de umidade do solo para diminuir o atrito entre as partículas. Portanto é preciso saturar as amostras para facilitar a expulsão do ar, reduzindo a densidade do solo.

Assim aplica-se o ensaio de Proctor, as dimensões do cilindro de metal são as seguintes: diâmetro de 10,16 cm e altura de 11,643 cm. Os cilindros apresentam dimensões próximas a de Proctor, aplica-se o soquete cilíndrico idealizado para compactação das amostras.

1º) É preciso realizar a secagem prévia ao ar e depois destorroar o solo na peneira nº 4 as partículas devem ter menos que 4,8 mm;

2º) Pesa-se o cilindro. Adiciona-se água até a umidade de 5% abaixo da umidade ótima estimada pelo solo (em torno do limite de plasticidade), homogeneizando a amostra;

3º) O material é disposto nas células que deve ocupar um terço do cilindro, assim serão dados 25 golpes distribuídos uniformemente com o soquete que tem massa de 2,5 kg e cai de uma altura de 30,5 cm;

4º) Assim o solo compactado deve ocupar um terço da célula, se necessário adicione mais uma camada e repita o procedimento anterior.

5º) Remove-se o colarinho e a base, aplaina-se a superfície do material à altura do molde e pesa-se o conjunto cilindro + solo úmido compactado;

6º) Retira-se a amostra do molde com auxílio do extrator, e partindo-a ao meio, coleta-se uma pequena quantidade para a determinação da umidade;

7º) Repete-se os mesmos procedimentos para obtenção da amostra.

Assim é possível a obtenção do peso específico úmido, peso específico seco, peso específico seco em função da saturação e a energia de compactação pelas seguintes equações:

$$\gamma = \frac{[(\text{Peso do cilindro} + \text{solo úmido}) - (\text{Peso do Cilindro})]}{\text{Volume do cilindro}} \quad \text{Equação 4.10}$$

Sendo: γ – peso específico [M/L³];

$$\gamma_d = \frac{(\gamma \cdot 100)}{(100 + w)} \quad \text{Equação 4.11}$$

Sendo: γ_d – peso específico seco [M/L³];

w – teor de umidade [%].

$$\gamma_d = \frac{(S_r \gamma_d \gamma_w)}{(\gamma_s \cdot w + S_r \gamma_w)} \quad \text{Equação 4.12}$$

Sendo: S_r – grau de saturação;

γ_w – peso específico da água [g/cm³].

$$E = \frac{P \cdot h \cdot N \cdot n}{V}$$

Equação 4.13

Sendo: P – peso do soquete [kg];

h – altura do soquete [cm];

N – número de golpes por camada [adimensional];

n – número de camadas [adimensional];

V – volume de solo compactado [cm³];

E – energia de compactação [kg cm/cm³] → ensaio normal de compactação
= 5,95 kg cm/cm³

Coloca-se embaixo do corpo de prova compactada uma peça circular com furos para que o solo consiga absorver homogeneamente a água. Após os corpos de prova serem compactados na ordem de 100% e a umidade estabiliza no ponto ótimo da curva de saturação estando pronto para prosseguir com o ensaio de difusão.

Assim as células são preenchidas totalmente com a solução de atrazina na concentração de 555,63 mg/L até o solo ficar submerso. A parte de cima das células será fechada com borracha de vedação e tampada com o acrílico sendo reforçada com hastes aparafusadas com borboletas tornando o meio hermético conforme a Figura 4.3.



Figura 4.3 - Peças do Ensaio de Difusão

As amostras são retiradas pela parte de cima sendo tampadas com uma rolha de silicone. A cada dois dias são coletadas 10 mL das alíquotas com uma pipeta, que serão armazenadas em frascos, a duração do experimento é em torno de 8 meses. As amostras são levadas para a empresa Quinosan para determinar as concentrações das atrazina e de

seus respectivos metabólitos, para assim obter as curvas de equilíbrio para os diferentes compostos.

4.5. MONTAGEM DOS CENÁRIOS DO ENSAIO DE DIFUSÃO

Os cenários prováveis que serão desenvolvidos no projeto são:

- Proposta I – Atrazina com lodo de ETA;
- Proposta II – Atrazina com solo;
- Proposta III – Camadas intercaladas entre solo e lodo com atrazina na mesma proporção;
- Proposta IV – Diferentes proporções do solo com o lodo da ETA mistura homogênea com a atrazina;
- Proposta V – Água destilada com solo (branco)

As configurações descritas se encontram na Figura a seguir.

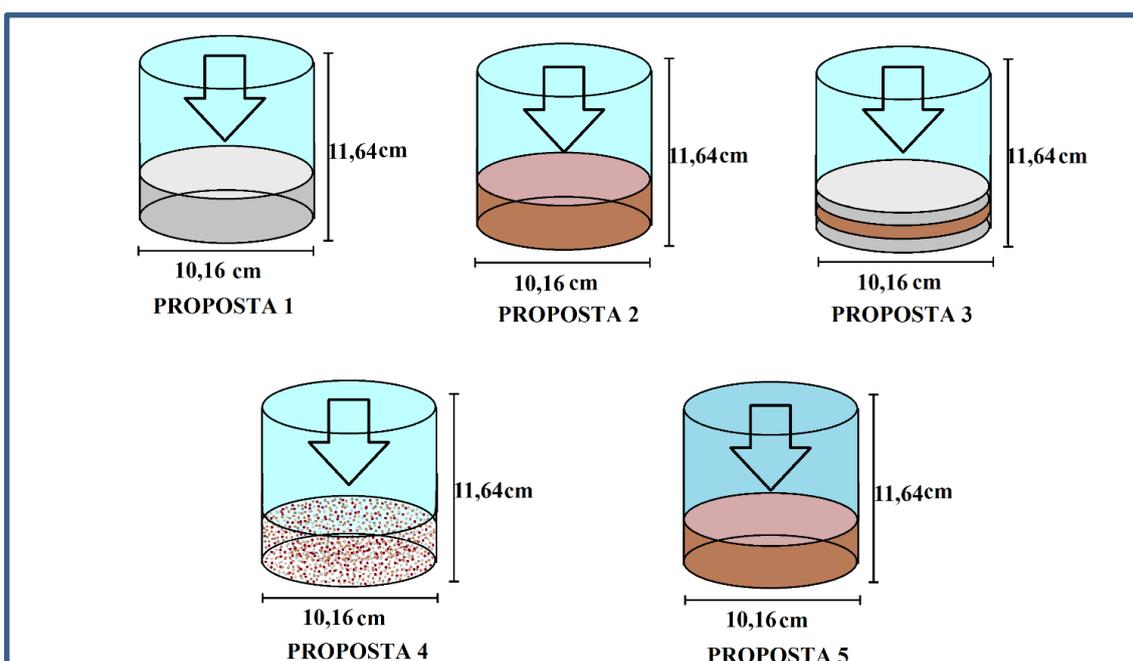


Figura 4.4 - Configurações das barreiras no ensaio de difusão.

De acordo com a Figura 4.4 é possível verificar o fluxo de contaminante que são indicados pelas setas. O fluxo ocorre do meio mais concentrado existente no fluido indo em direção as profundidades do solo por apresentarem baixas concentrações, até que o equilíbrio seja estabelecido.

Para montagem das células calcula-se a quantidade de areia média e lodo utilizados. Determina-se o volume da solução de atrazina no experimento para o preenchimento das células. Calcula-se o volume do cilindro, obtém-se o volume de areia a ser utilizado e conseqüentemente o volume de solução empregado no experimento pela Equação 4.14 e Equação 4.15 utiliza-se como referência a seção 4.3.

$$V_g = r^2 \pi * \frac{h}{3} \quad \text{Equação 4.14}$$

Sendo: V_g – volume da areia [cm^3];

r – raio do cilindro [cm];

h – altura do cilindro [cm].

$$V_{célula} = r^2 \pi * \frac{2h}{3} \quad \text{Equação 4.15}$$

Sendo: $V_{célula}$ – volume da célula [cm^3].

Determina-se o volume de atrazina a ser disposto nas células na concentração de 555,63 mg/L de acordo com a Equação 4.16. O peso da areia é calculado para as células na umidade ótima de 50%, como mostram as Equações 4.17, 4.18 e 4.19.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad \text{Equação 4.16}$$

Sendo: C_1 – concentração do herbicida [g/L];

V_1 – volume de atrazina a ser utilizado [mL];

C_2 – concentração desejada [mg/L];

V_2 – volume da célula [mL].

$$\rho_s = \frac{\rho_g}{1 + e} \quad \text{Equação 4.17}$$

Sendo: ρ_s – peso do sólido [g/cm^3];

ρ_g – peso dos grãos [g/cm^3];

e – índice de vazios da areia [adimensional] $\rightarrow e = 0,74$.

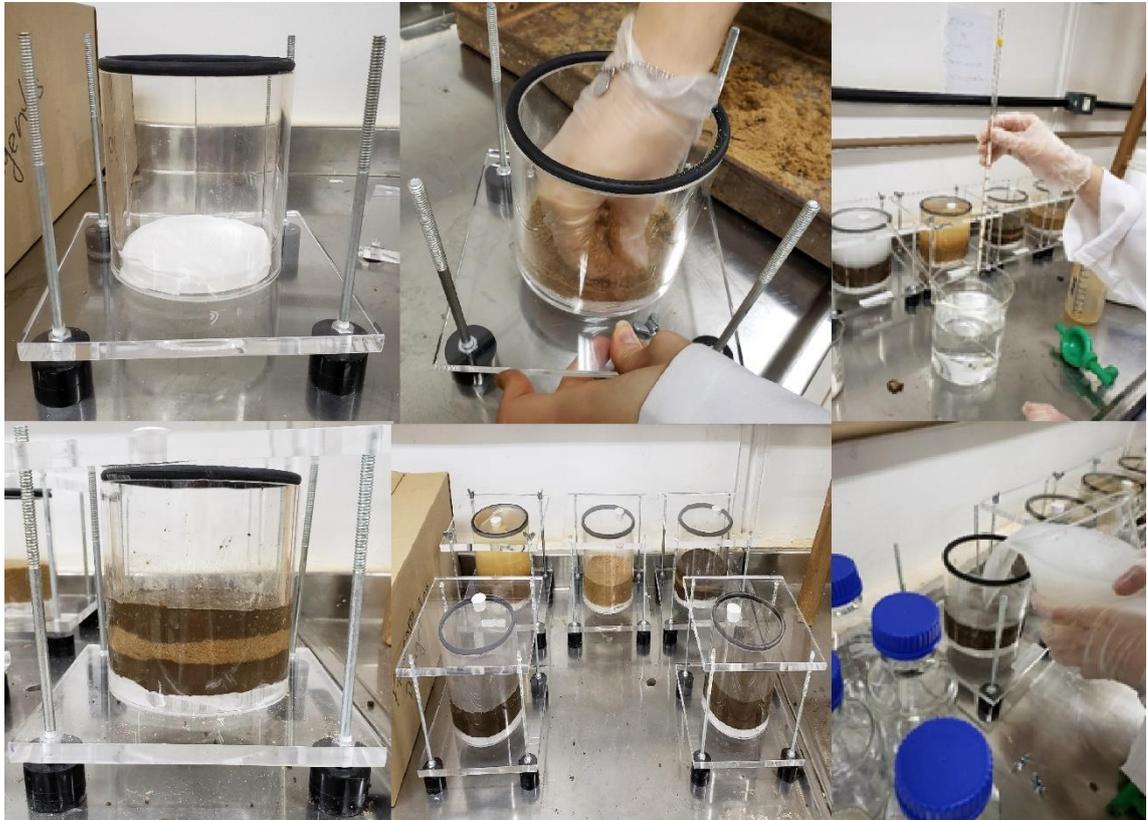
$$\rho_s = \frac{m_s}{V_g} \quad \text{Equação 4.18}$$

Sendo: m_s – massa dos sólidos [g].

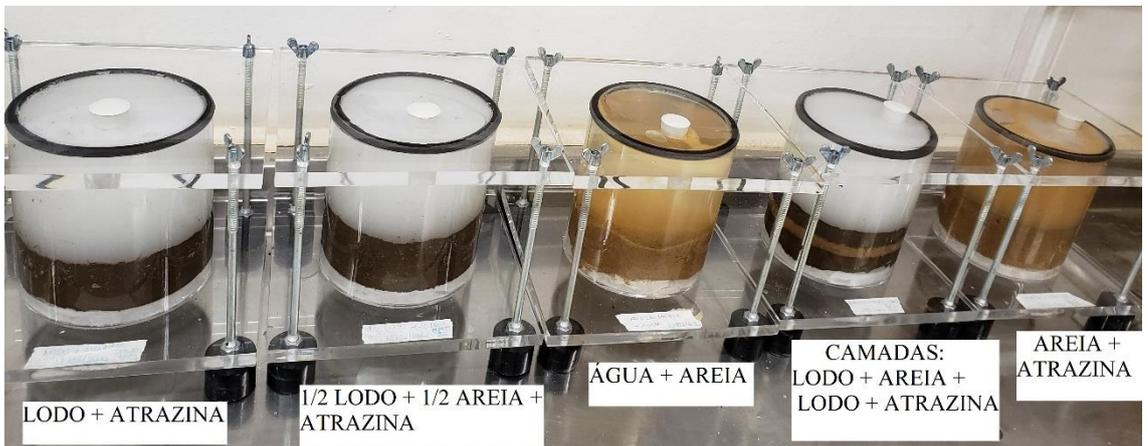
$$w = \frac{P_w}{\rho_g} \quad \text{Equação 4.19}$$

Sendo: P_w – massa de água a ser utilizado para umedecer o solo [g].

Logo as Figuras a seguir mostram a execução da montagem do experimento de acordo com o modelo proposto da Figura 4.4.



(a)



(b)

Figura 4.5 - a) Montagem das Células. b) Células do Ensaio de Difusão

Utilizando o software Excel será possível obter as curvas das propostas para calcular as isotermas lineares e não lineares verificando qual será a melhor curva que se ajustará a sorção físico-química e a sorção por carbono orgânico será determinada pelo ensaio

descrito na seção 4.3. A partir das modelagens desenvolvidas será possível validar a eficiência dos arranjos.

4.6. ESPECTROFOTOMETRIA

A espectrofotometria é realizada com o espectrofotômetro digital UV/Visível – com varredura 340G da marca GEHAKA, composto por lâmpadas de tungstênio e deutério. As leituras são realizadas pelo aparelho nos comprimentos de onda de 190 nm a 1100 nm (Figura 4.6).



Figura 4.6 - Espectrofotômetro GEHAKA

Antes de realizar a leitura das amostras, é necessário montar a curva do branco. Para a curva do branco prepara-se as soluções nas concentrações teóricas de atrazina 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 ppm para balões volumétricos de 25 mL. A partir da concentração inicial de 555,63 ppm determina-se o volume a ser utilizado da solução de atrazina. Empregam-se os materiais como: pipetas de precisão de 10 mL, álcool metílico (P.A), solução de atrazina (555,63 ppm), tubos de ensaio, balão volumétrico, pera volumétrica, béquers e conta gotas. Aplica-se o metanol para promover a solubilização da atrazina na solução, pois esta apresenta grande turvação e é pouco solúvel em água (Borges, 2016). Logo, utiliza-se o metanol como solvente, tornando-se a solução transparente contribuindo na não interferência da incidência da luz.

Após a etapa de preparo das soluções, inicia-se a etapa de leitura do espectrofotômetro. Utiliza-se duas cubetas fabricadas de quartzo, pois o material não afeta a leitura e atinge menores comprimentos de onda na faixa de 190 nm a 340 nm. Configura-se o

espectrofotômetro no comprimento de 190 nm a 300 nm e opta-se pela leitura de absorvância.

Coloca-se as duas cubetas no espectrofotômetro, sendo a primeira composta por água destilada para verificar que 100% da luz irá passar sem nenhuma interferência pois não existe nenhum composto, faz-se a leitura. A segunda cubeta é preenchida com a primeira solução de atrazina com metanol. No funcionamento acontecem as seguintes etapas:

- 1) incidência do feixe de luz na cubeta;
- 2) absorvância da luz pelos compostos existentes;
- 3) a luz passante vai para o detector;
- 4) amplificação da leitura que aparece na tela do computador.

Nesse caso faz-se a leitura da absorvância do composto. Obtém-se as leituras das absorvâncias, constrói-se a curva do branco experimental a partir do espectro absorvido pela atrazina. Determina-se o comprimento de onda mais adequado a partir dos coeficientes de correlação. Quanto mais próximo de 1, o R^2 será o comprimento mais indicado para o composto estudado. O mesmo procedimento é realizado para determinação dos metabólitos da atrazina. Ajusta-se a curva da concentração experimental para a concentração real. Logo adquire-se a equação que se ajusta ao comportamento da atrazina. Substitui-se a absorvância na equação encontrada e conseqüentemente obtém-se a concentração real. Como o espectrofotômetro faz a leitura de até quatro de absorvância é preciso verificar quanto de luz seria absorvida na concentração de 555,63 mg/L de atrazina. Portanto, substitui-se a concentração na fórmula encontrada para determinar a absorvância dessa solução.

Ao determinar a absorvância de 555,63 mg/L, a próxima etapa é estabelecer a concentração real das alíquotas coletas ao longo do experimento, a partir da leitura do espectrofotômetro. Todas as amostras são preparadas com o metanol para terem a mesma configuração do branco. Ou seja, se a absorvância inicial foi “X” para a concentração inicial de 555,63 mg/L para uma leitura de absorvância “Y” é possível precisar as concentrações reais das amostras coletas.

4.7. ENSAIO DE DIFUSÃO – DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS

A partir das concentrações reais calculadas no item 4.5, essas equivalem as concentrações de finais das amostras ao longo do período do experimento. Para determinar a concentração a solução no equilíbrio no solo em mg/L aplicou a Equação 4.20.

$$C_e = C_i - C_f \quad \text{Equação 4.20}$$

Sendo: C_e – concentração em equilíbrio no solo [mg/L];

C_i – concentração inicial da solução [mg/L];

C_f – concentração final da solução [mg/L].

Após essa etapa, calcula-se a concentração sorvida no solo pela Equação 4.21.

$$C_s = (C_i - C_e) \cdot \frac{v}{m} \quad \text{Equação 4.21}$$

Sendo: C_s – concentração adsorvida no solo [mg/kg];

v – volume da solução [L];

m – massa de solo [kg].

O cálculo do coeficiente linear (K_d) é realizado pela Equação 3.1. Além disso, calcula-se o coeficiente de Freundlich (K_f) pela Equação 3.13. Aplicando-se a linearização da curva obtém-se o K_f que é o coeficiente linear “b” da reta. Utiliza-se a linha de tendência adquire-se a equação que representa cada gráfico. Para a determinação do coeficiente de sorção do carbono orgânico, é necessário a aplicação da Equação 3.16.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Com base na análise granulométrica obteve a Tabela 5.1 analisando a umidade da amostra.

Tabela 5.1 - Determinação do Teor de Umidade

Cápsula	Nº 127	Nº 9	Nº 6014
Tara [g]	4,227	4,08	11,91
Tara + solo [g]	14,24	14,14	61,91
Tara + sólidos [g]	13,52	13,66	58,76
W [%]	7,6592	4,9896	6,7236
W final [%]			6,4574
Fator de Correção (f_c)			0,9393
Peso total da amostra seca ao ar [g]			1000
Peso total da amostra seca [g]			1000
Peso do material seco na suspensão [g]			939,342
Massa Específica dos Grãos [g/cm³]			2,67

Após o peneiramento grosso obteve-se o resultado:

Tabela 5.2 - Peneiramento Grosso

Peneira (nº)	Abertura [mm]	M_i [g]	M_i acumulado [g]	Q_f [%]	Q_r [%]
0,75	19,1	0	0	100	0
0,375	9,52	0	0	100	0
4	4,76	0	0	100	0
8	2,4	0	0	100	0
10	2	0	0	100	0
FUNDO	0	0	0	100	0

O mesmo procedimento de agitação de peneiras foi realizado com numerações maiores que implicam na menor abertura das peneiras com é mostrado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Peneiramento Fino

Peneira (n°)	Abertura [mm]	M_i [g]	M_i acumulado [g]	Q_f [%]	Q_r [%]
16	1,18	1,248	1,248	98,89	1,11
30	0,6	19,382	20,63	81,70	18,30
40	0,425	15,702	36,332	67,77	32,23
60	0,25	36,786	73,118	35,13	64,87
100	0,15	14,307	87,425	22,44	77,56
200	0,075	7,152	94,577	16,10	83,90
FUNDO	0	1,595	96,172	14,68	85,32

Na Tabelas 5.4 é possível visualizar os resultados obtidos a partir do processo de sedimentação aplicando o defloculante

Tabela 5.4 - Sedimentação com Defloculante

t [s]	L [g/cm³]	T [°C]	Ld [g/cm³]	a [cm]	QS [%]	d [mm]
30	1,014	25,5	1,002971778	13,8802	14,5239	0,0671
60	1,0135	25,5	1,002971778	13,96305	14,5167	0,0476
120	1,013	25,5	1,002971778	13,3459	14,5096	0,0329
240	1,012	25,5	1,002971778	13,5116	14,4953	0,0234
480	1,011	25	1,00307208	13,6773	14,4825	0,0167
900	1,005	25	1,00307208	14,6715	14,3968	0,0127
1800	1,001	24	1,003272715	15,3343	14,3425	0,0093
3600	1	24	1,003272715	15,5	14,3282	0,0066
7200	1	23,5	1,003373047	15,5	14,3297	0,0047
14400	1	23,5	1,003373047	15,5	14,3297	0,0033
28800	1	23,5	1,003373047	15,5	14,3297	0,0023
86400	1	23,5	1,003373047	15,5	14,3297	0,0014

Na Tabela 5.5 obtém-se a resposta, contudo foi utilizado água como dispersor das partículas ao invés do defloculante. Sendo assim é possível obter as características do solo em análise.

Tabela 5.5 - Sedimentação com Água

t [s]	L [g/cm³]	T [°C]	Ld [g/cm³]	a [cm]	QS [%]	d [mm]
30	1,0150	26,00	0,9967	13,47	14,4486	0,0661
60	1,0145	26,00	0,9967	13,56	14,4415	0,0469
120	1,0140	26,00	0,9967	12,94	14,4344	0,0324
240	1,0135	26,00	0,9967	13,02	14,4272	0,0230
480	1,0130	25,80	0,9967	13,11	14,4206	0,0164
900	1,0120	25,80	0,9967	13,28	14,4064	0,0120
1800	1,0120	25,00	0,9969	13,28	14,4086	0,0086
3600	1,0110	24,00	0,9971	13,45	14,3972	0,0061
7200	1,0110	23,50	0,9972	13,45	14,3986	0,0044
14400	1,0110	23,50	0,9972	13,45	14,3986	0,0031
28800	1,0110	23,50	0,9972	13,45	14,3986	0,0022
86400	1,0110	23,50	0,9972	13,45	14,3986	0,0013

A partir das Tabelas 5.4 e 5.5 é possível obter as curvas granulométricas do solo defloculado e na água, conforme o Figura 5.1.

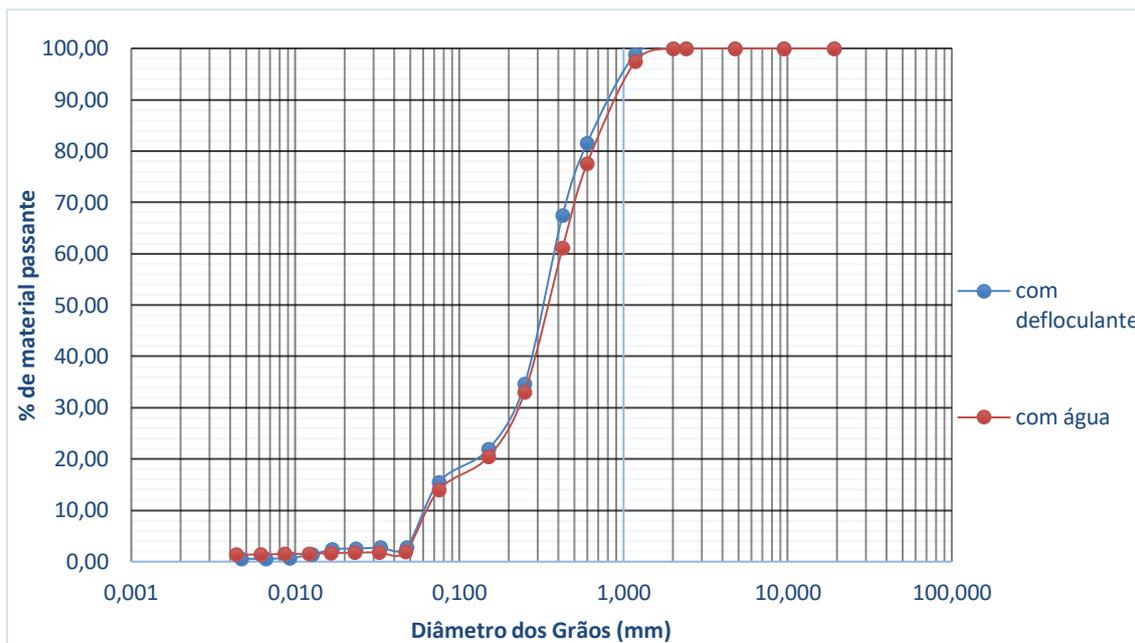


Figura 5.1 - Curva Granulométrica

De acordo com os valores encontrados, o grau de uniformidade do solo arenoso encontra-se na categoria de medianamente uniforme e o coeficiente de curvatura indica que o solo arenoso é bem graduado.

5.2. MONTAGEM DO ENSAIO DE DIFUSÃO

De acordo com a metodologia proposta, foram encontrados os seguintes resultados após a realização dos cálculos, como é mostrado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Resumo dos Resultados

Volume da Célula ($V_{célula}$) [L]	0,629
Volume da Areia (V_{areia}) [cm^3]	314,651
Volume de Atrazina [mL]	0,7
Massa dos sólidos [g]	483,34
Volume de água a ser utilizada para umedecer o solo [mL]	48,33

5.1. MÉTODO DA MUFLA

A partir dos cálculos utilizados da seção 4.3, determinou-se o carbono orgânico a partir do Método da Mufla, como mostra a Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Determinação do Carbono Orgânico

Determinação Sólidos Totais				
Nº do Cadinho	1	2	3	4
Peso dos Cadinhos (g)	36,9328	41,9568	44,725	41,5963
Amostra - Úmida (g)	47,1973	53,7168	59,2235	55,8909
Após 24 horas (g)	38,7462	43,9976	47,2682	44,087
Sólidos Totais (g)	1,8134	2,0408	2,5432	2,4907
Umidade (g)	8,4511	9,7192	11,9553	11,8039
Umidade (%)	85,7273	86,00605	85,81968	85,73692
Método da Mufla				
Peso das Cinzas (g)	38,139	43,3169	46,4203	43,2799
Matéria Orgânica (MO) (g)	0,6072	0,666454	0,666601	0,675955
Matéria Orgânica (MO) (%)	33,48406	32,65652	26,21112	27,13914

Verificou-se que a porcentagem média de matéria orgânica do lodo da estação de tratamento de água é de 29,87%. De acordo com a explicação do item 4.3 quanto maior a concentração de matéria orgânica menor será a mobilização do poluente no solo. Logo o resultado implica um potencial de baixo a médio de sorção da atrazina pelo lodo.

A coleta do lodo foi realizada em 13/02/2020, nessa época prevalecia o período da chuva em Brasília. Nesse sentido a explicação para baixa proporção de algas no lodo é pela renovação constante do volume de água. Normalmente estas se desenvolvem mais em ambientes com baixa renovação de água (lagos), no período da seca onde a chuva é mais escassa.

Nesse sentido pode ser levado em consideração a aplicação do lodo da estação de tratamento de esgoto. Pois esse lodo apresenta maior quantidade de matéria orgânica. Contudo o lodo da ETE apresenta carga patogênica mais elevada, sendo necessário aplicar uma técnica de esterilização do lodo impedindo a proliferação de micro-organismos nocivos a saúde humana.

Na Figura 5.2 é possível identificar as etapas do experimento. A primeira imagem ilustra a situação inicial do lodo ao ser retirado da centrífuga da Caesb. Na segunda imagem é possível identificar a desidratação pela perda higroscópica da água no lodo. Na terceira é possível ver o forno tipo mufla que atingiu a temperatura de 571°C e por último são as amostras retiradas após às 3 horas de forno.



Figura 5.2 - Etapas do Método da Mufla

6.2. ENSAIO DE DIFUSÃO E ESPECTROFOTOMETRIA

Para obtenção dos resultados do ensaio de difusão foi necessário aplicar a técnica de detecção da espectrofotometria aplicando o programa UVSoftware – [Spectrum Scan]. Inicialmente, foi feita a curva do branco para diferentes concentrações. Observou-se os melhores comprimentos de onda, que correspondem as maiores absorvâncias da atrazina e de seus metabólitos. De acordo com a Figura 5.3, é possível verificar as curvas de absorvância a partir das diferentes concentrações.

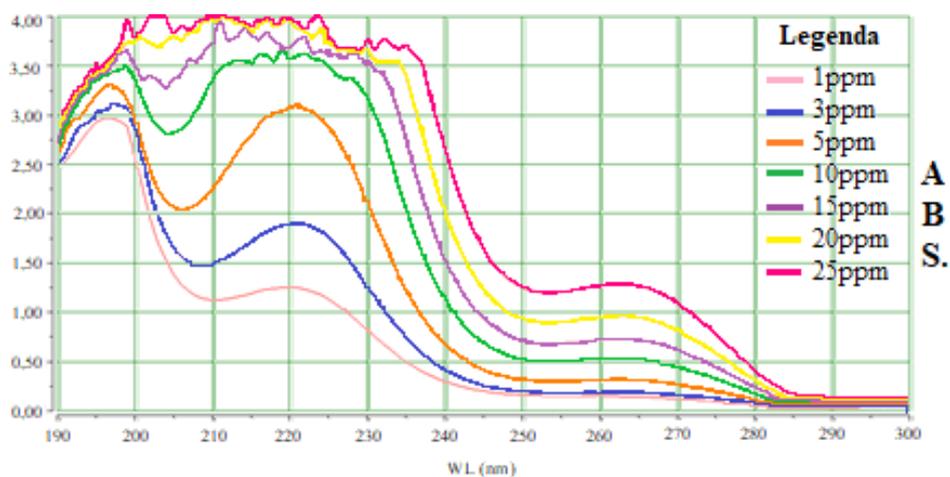


Figura 5.3 - Comprimento de Onda do Branco [Fonte: UVSoftware - [Spectrum Scan]]

De acordo com Leme (2010), o comprimento de onda que melhor é absorvido pela atrazina foi de 220 nm. Para Amaral (2014), o comprimento de onda ideal para atrazina foi de 222 nm, já para a di-etilatrazina (DEA) foi de 212 nm e a di-isopropilatrazina (DIA) de 213 nm. Lima (2010) averiguou em 222,96 nm para atrazina, di-etilatrazina (DEA) de 214,94 nm e para di-isopropilatrazina (DIA) foi de 214,91 nm. As variações nos comprimentos de onda pelos diferentes autores ocorrem devido às variantes de herbicidas comercializados. Pois existem outras substâncias que compõem o defensivo, que não estão detalhadas no rótulo do produto, que variam de um fabricante para o outro, afetando a detecção dos compostos.

Apesar das variedades dos comprimentos de onda detectados, verificou-se os melhores comprimentos a partir dos coeficientes de correlação (R^2) para a atrazina, DEA e a DIA. Com o lançamento dos dados no Excel, obteve o melhor ajuste do comportamento da atrazina pela curva logarítmica, determinando-se um R^2 de 0,964. Implicando na escolha do comprimento de onda 220 nm como mostra a Figura 5.4.

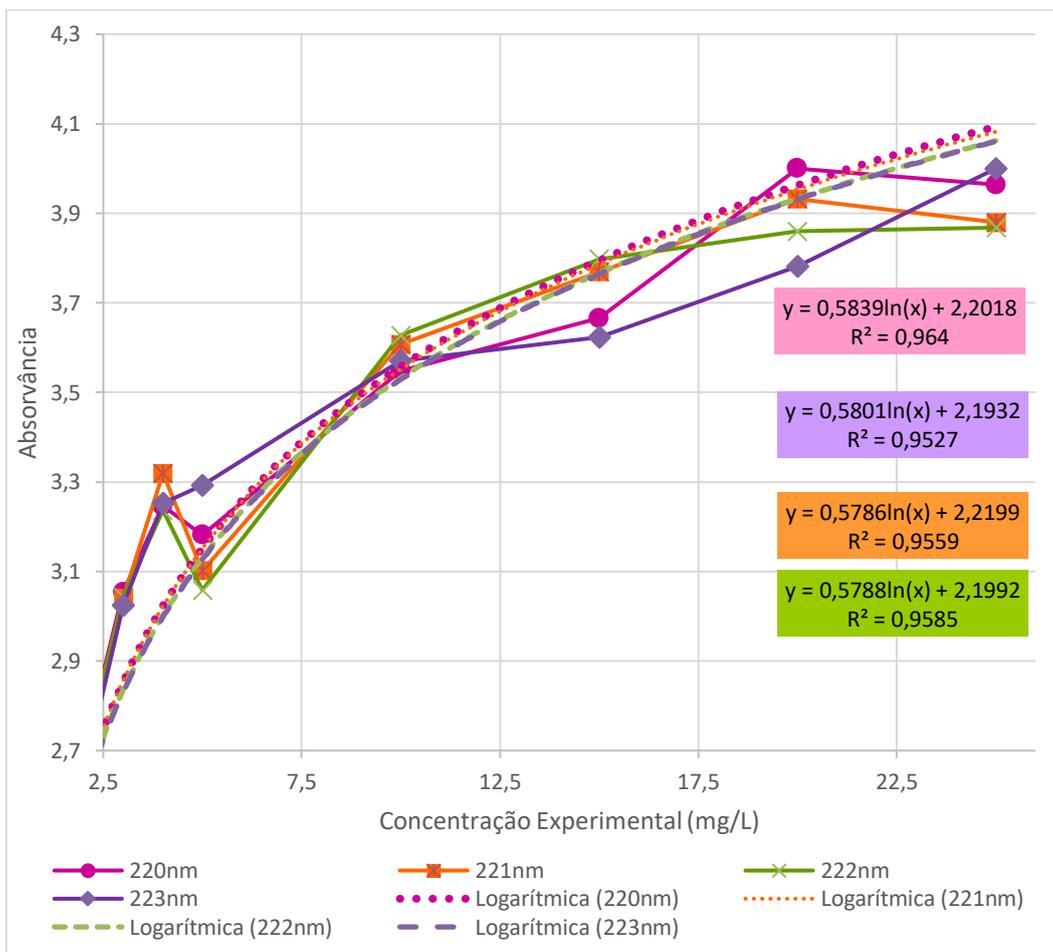


Figura 5.4 - Comprimento de Onda Atrazina

O mesmo procedimento foi aplicado para os metabólitos. Logo, o DEA apresentou um coeficiente de correlação de 0,974 correspondendo a um comprimento de 212 nm e para o DIA um R² de 0,9672 para uma onda de 213 nm conforme mostra a Figura 5.5.

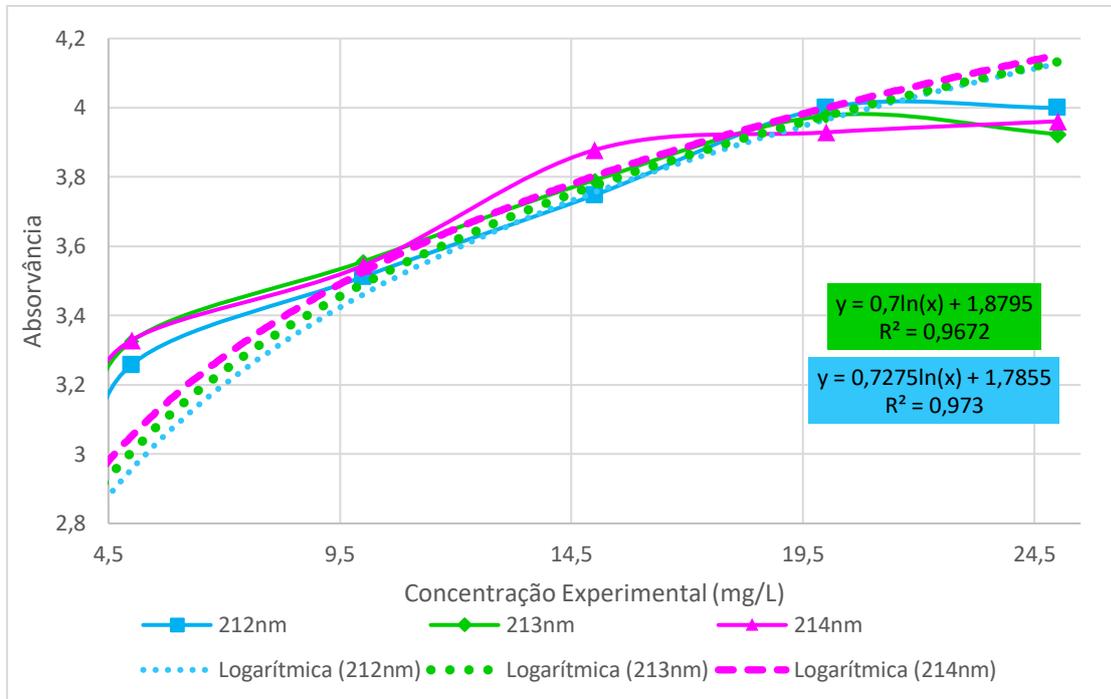


Figura 5.5 - Comprimentos de Onda DEA e DIA

De acordo com as equações obtidas calculou-se a concentração corrigida existente da curva do branco da atrazina. A curva do branco foi montada a partir do comprimento de onda 220 nm da equação obtida na Figura 5.4. Para determinar a concentração corrigida substituiu-se os valores das absorvâncias detectadas no espectrofotômetro na equação e construiu-se a curva, como mostra a Figura 5.6.

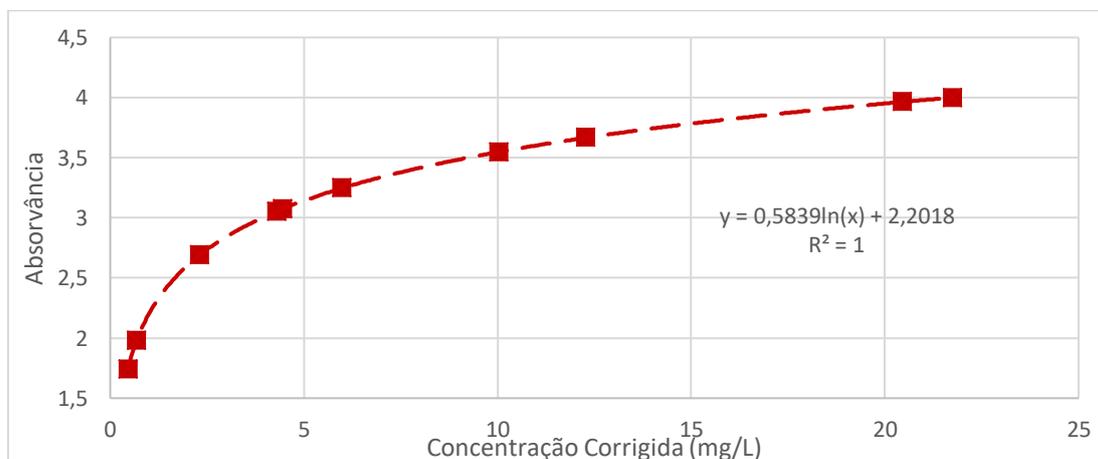


Figura 5.6 - Concentração Corrigida da Atrazina

Sendo assim o mesmo procedimento foi executado para o DIA e o DEA como é mostrado na Figura 5.7.

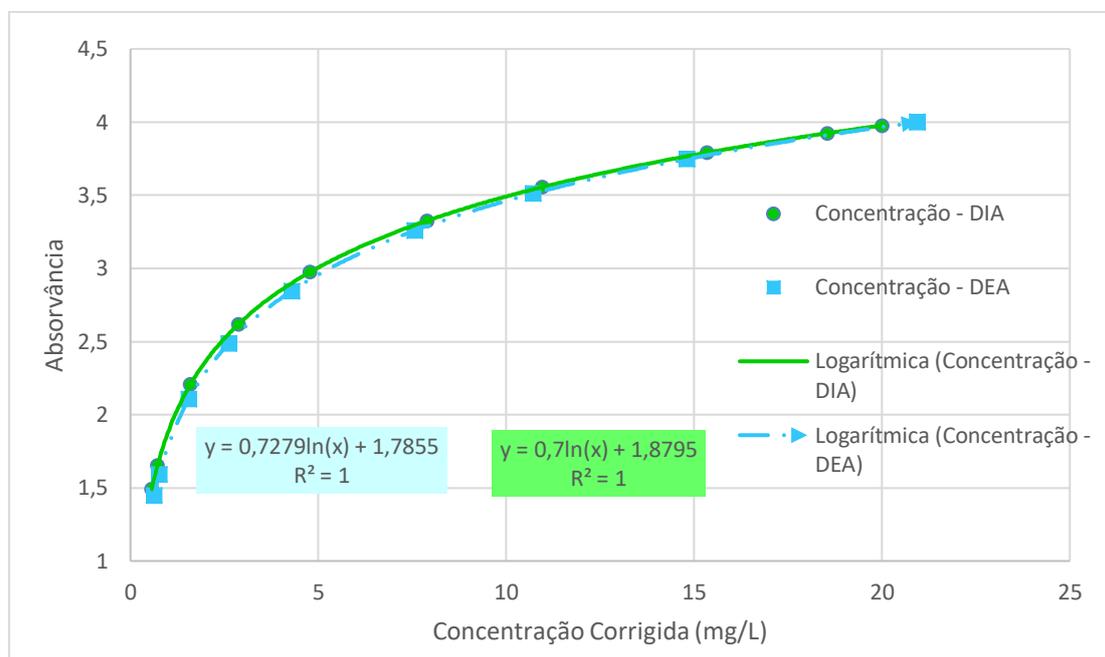


Figura 5.7 - Concentração Corrigida DEA e DIA

Em seguida foram realizadas as leituras das amostras do ensaio de difusão medidas pelo espectrofotômetro obtendo-se as leituras de absorvância. A próxima etapa foi calcular as concentrações teóricas e as concentrações reais existente nas amostras. O cálculo da concentração experimental foi aplicando as equações obtidas das Figuras 5.6 e 5.7. A determinação da concentração real dos compostos foi executada da seguinte maneira, calculou-se a absorvância da concentração inicial da atrazina pela fórmula na Figura 5.6. A partir da absorvância calculada foi realizada uma regra de três para determinar as concentrações reais do sistema. Nos apêndices A, B, C e D constam os resultados obtidos para cada configuração do ensaio de difusão. Os gráficos obtidos de acordo com os apêndices estão dispostos nas Figuras 5.8, 5.9, 5.10, 5.11.

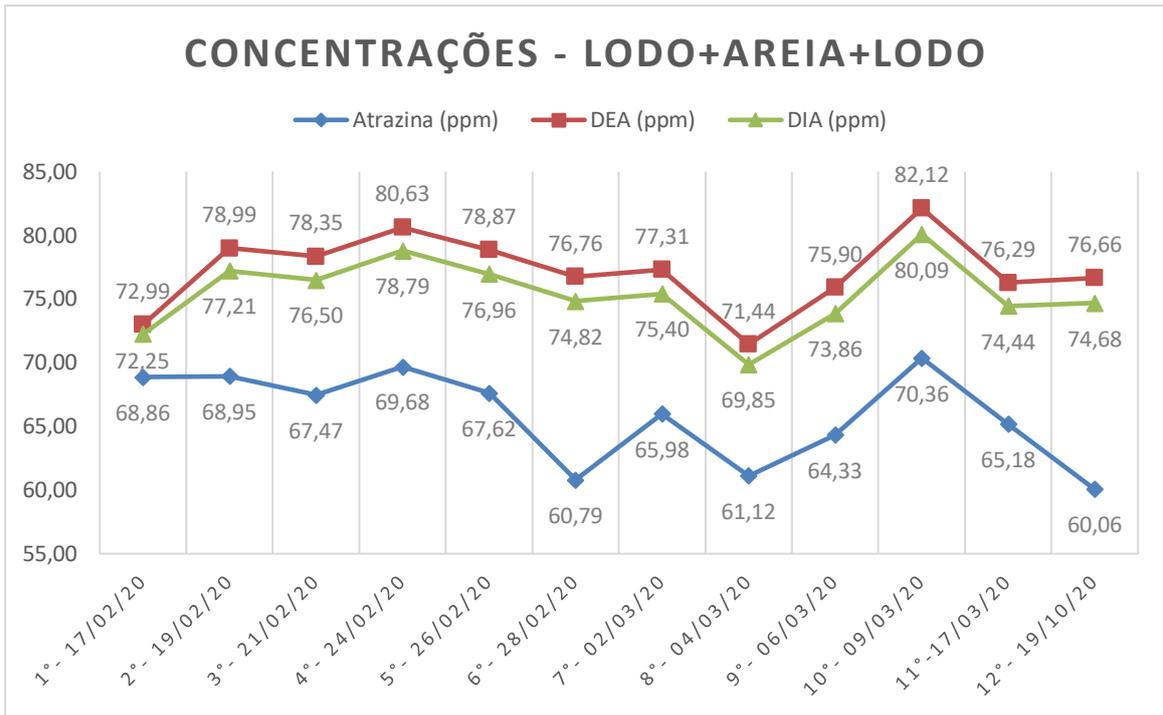


Figura 5.8 - Concentração Real - Lodo + Areia + Lodo

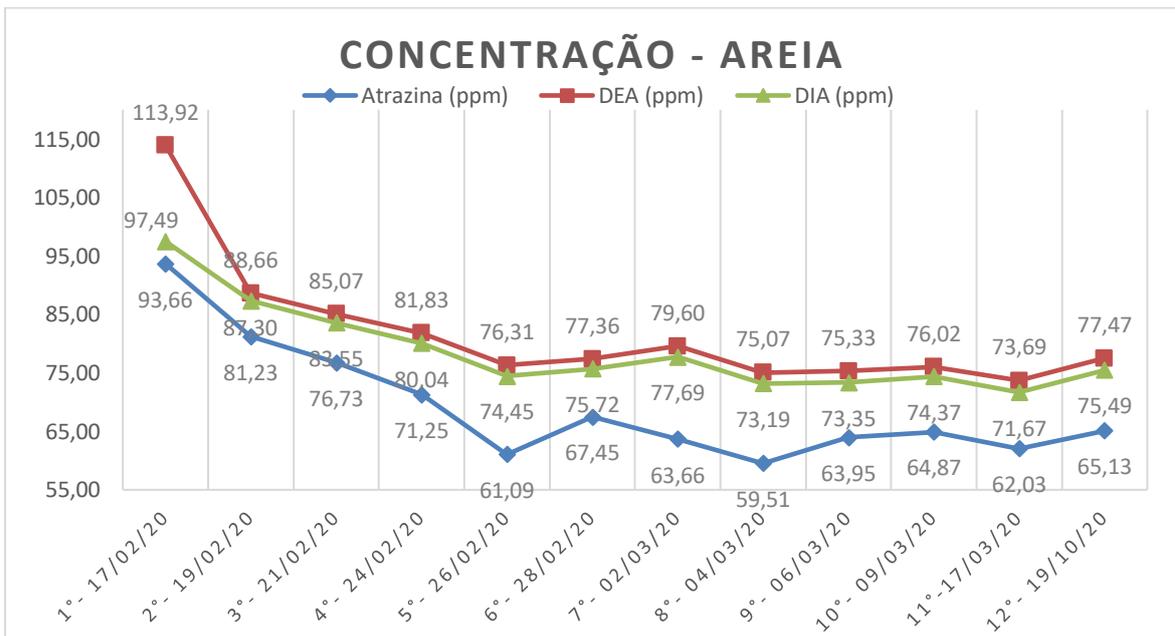


Figura 5.9 - Concentração Real - Areia

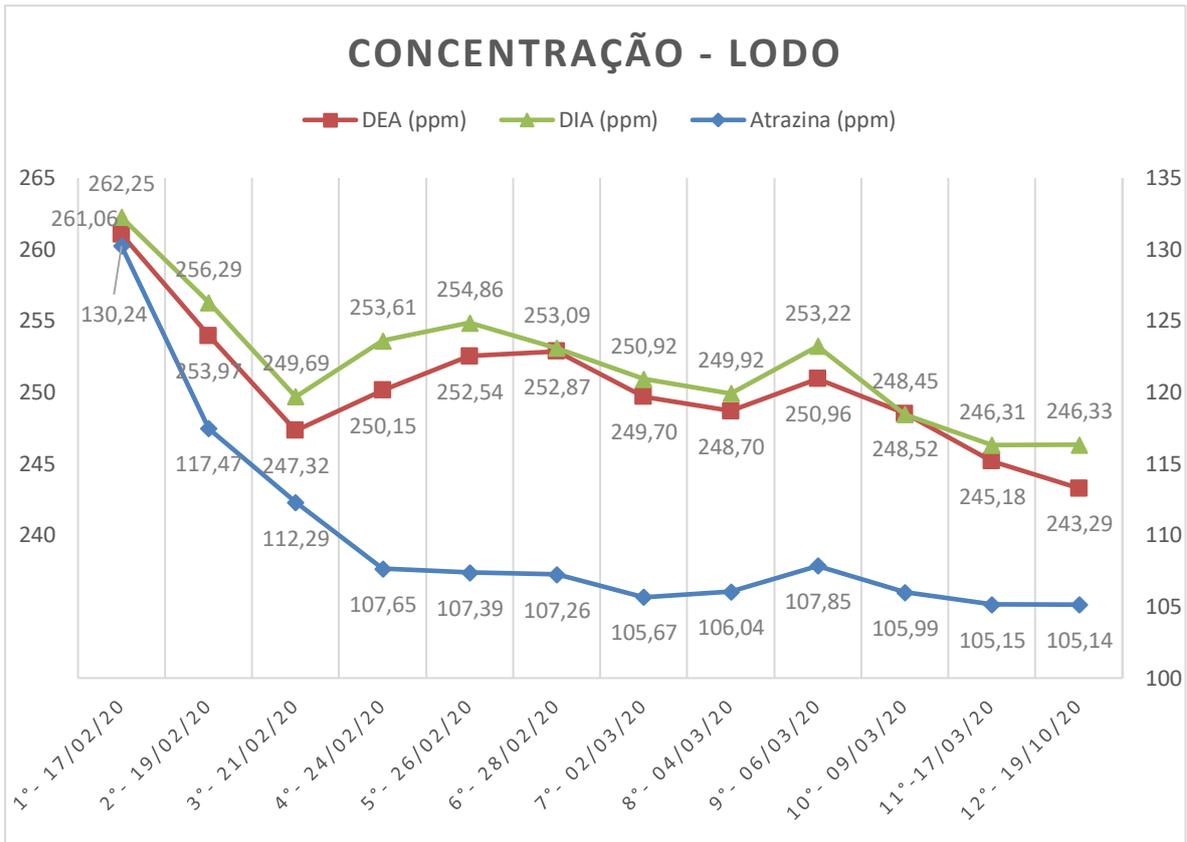


Figura 5.10 - Concentração Real – Lodo

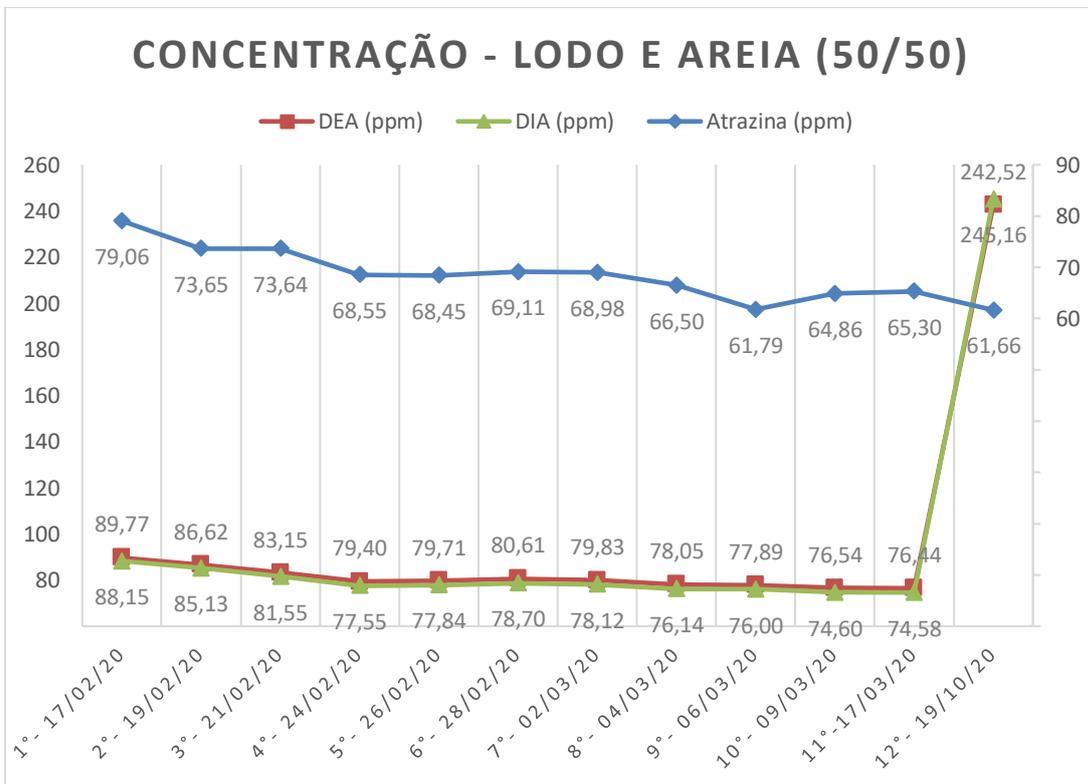


Figura 5.11 - Concentração Real - 50% Lodo + 50% Areia

De acordo com os gráficos obtidos, a Figura 5.8 mostra o decaimento da concentração da atrazina ao longo do tempo num total de 8,8 mg/L. Como era previsto a partir da degradação da atrazina surgem os metabólitos di-etilatrazina (DEA) e a di-isopropilatrazina (DIA). A concentração do DEA aumentou em 3,67 mg/L enquanto o DIA foi de 2,43 mg/L ao final do experimento. A degradação da atrazina ocorreu via micro-organismos presentes no sistema oriundo do lodo da estação.

Contudo, na Figura 5.9 mostra o decaimento significativo da atrazina em torno de 28,53 mg/L, o DEA apresentou uma variação da concentração de menos 36,45 mg/L, já o DIA apresentou uma diferença de 22 mg/L. A degradação da atrazina e a formação dos outros compostos não eram esperadas, pois no sistema não tinha lodo. Contudo ao retirar sempre uma alíquota da célula, entrava oxigênio e micro-organismos do ambiente externo no sistema. Logo a atividade microbiana explica a formação do DEA e DIA (Mudhoo; Garg, 2011). Além disso, existe o tempo de meia vida da própria substância que se deteriora ao longo do tempo transcorrido. O experimento foi iniciado em 17 de fevereiro de 2020 e as leituras das amostras foram realizadas em 20 de novembro de 2020, o tempo de meia vida nesse sistema teve grande contribuição para a degradação da atrazina.

Na Figura 5.10 a célula do ensaio foi formada apenas com lodo e a solução. A concentração no início da leitura de atrazina era de 130,24 mg/L e o final foi de 105,14 mg/L apresentando uma redução de 25,1 mg/L. O DEA apresentou um decaimento de 17,77mg/L, enquanto o DIA teve uma diferença de 15,92mg/L. Em comparação com os outros sistemas, o DIA obteve maior concentração em relação ao DEA mesmo as diferenças entre os metabólitos variarem de 3,04 a 1,98 mg/L em todas as configurações, essa foi a única que o DIA sobressaiu. Além do mais, a utilização pura do lodo no sistema mostrou uma grande quantidade de atrazina no final do experimento. Nesse sentido pode-se levantar algumas hipóteses: o lodo não apresenta grandes porcentagens de matéria orgânica como fora constatado no Método da Mufla. Este é constituído de frações mineralógicas e produtos químicos aplicados no tratamento da água como coagulante e floculante. A Caesb aplica o polímero poliácridamida na etapa de floculação para obter flocos bem agregados e densos implicando na diminuição da dosagem do coagulante aplicado na etapa de coagulação (Brandão, 2001). Devido aos efeitos de adsorção e formação de pontes intermoleculares das partículas em suspensão, a poliácridamida além de agregar os flocos, ficam em volta das partículas formando uma rede ramificada não sobrando sítios ativos (Schons, 2008). Dificultando a interação de

outros compostos externos se aglutinarem na rede. Isso implica na dificuldade da atrazina de entrar em contato com a fração orgânica do lodo. Além do mais a poliacrilamida iônica é um polímero de base orgânica que tem sítios ativos e sua cadeia é capaz de remover cátions metálicos numa solução aquosa (Nascimento, 2017).

Na Figura 5.11 a configuração da mistura de 50% de lodo e 50% de areia a atrazina teve decréscimo de 17,4 mg/L do início ao final do experimento. As concentrações de DIA e DEA até a penúltima leitura estavam com concentrações finais de 74,58 mg/L e 76,44 mg/L respectivamente. No entanto na última amostra coletada em outubro ocorreu um crescimento nas concentrações finais destas de 242,52 mg/L e 246,16 mg/L. Esse aumento abrupto nas últimas alíquotas não era previsto pois a degradação da atrazina manteve-se constante no tempo. Uma hipótese é de que as concentrações que estavam sorvidas na mistura de areia e lodo sofreram um desarranjo promovendo o desequilíbrio no sistema entre a concentração adsorvida no solo com a concentração da solução.

6.3. RESULTADO DAS ISOTERMAS

As isotermas foram determinadas conforme foram descritas na metodologia na seção 4.6. Obteve-se os resultados que constam nos Apêndices E, F, G e H e a partir destas resoluções foram construídos os gráficos como mostram as Figuras 5.12 a 5.19.

6.3.1. Célula – Lodo, Areia, Lodo

De acordo com a análise dos gráficos das Figuras 5.12 e 5.13 a célula do tipo Lodo + Areia + Lodo apresenta concentração da solução de atrazina em equilíbrio no tempo T-0 e com o decorrer do experimento a concentração no equilíbrio aumentou na solução e na fração sólida do solo, aumentando a concentração sorvida no solo no tempo T-11 no final do experimento. Esse comportamento ocorreu tanto para a isoterma linear e para a não linear de Freundlich.

Nesse sentido, a sorção da atrazina aumenta linearmente com a elevação de sua concentração na solução. Os coeficientes de correlação foram iguais nas isotermas aplicadas na comparação. Além disso, K_d e K_f foram iguais 1,3014, pois o índice de intensidade da adsorção na isoterma de Freundlich (ϵ) é igual a 1. A equação de Freundlich ao desfazer a linearização corresponde a seguinte equação: $C_s = 1,30136 * C_e$. Conforme fora explicado a sorção tende a aumentar em solos com teores elevados de matéria orgânica, argila, óxidos de ferro e argilominerais 2:1 (2 lâminas tetraédricas de

sílica para 1 lâmina octaédrica de magnésio ou alumínio). As substituições isomórficas nas argilominerais geram cargas negativas promovendo a adsorção de cátions na superfície originando a capacidade de troca catiônica (CTC), sendo essa reversível (Brandy, 1989). Contudo a massa de solo existente no sistema não é composta de argila o que praticamente anula a existência da CTC na célula, sendo a sorção promovida pelo lodo. Logo na configuração Lodo + Areia + Lodo foi comprovado que com 2/3 da massa de solo que era composta de lodo apresentou um coeficiente de sorção pelo carbono orgânico de 78,4513 L/kg. De acordo com a seção 3.7.4 o K_{OC} está entre 50 L/kg e 150 L/kg indicando que a atrazina está mais para um composto altamente móvel na configuração de camadas do experimento.

Apesar dos resultados obtidos nessa célula era de se esperar que o lodo não obtivesse grande sucesso em adsorver a atrazina, já que pela determinação do carbono orgânico na amostra de lodo foi constatado que esse apresentava uma porcentagem em torno de 29,87%.

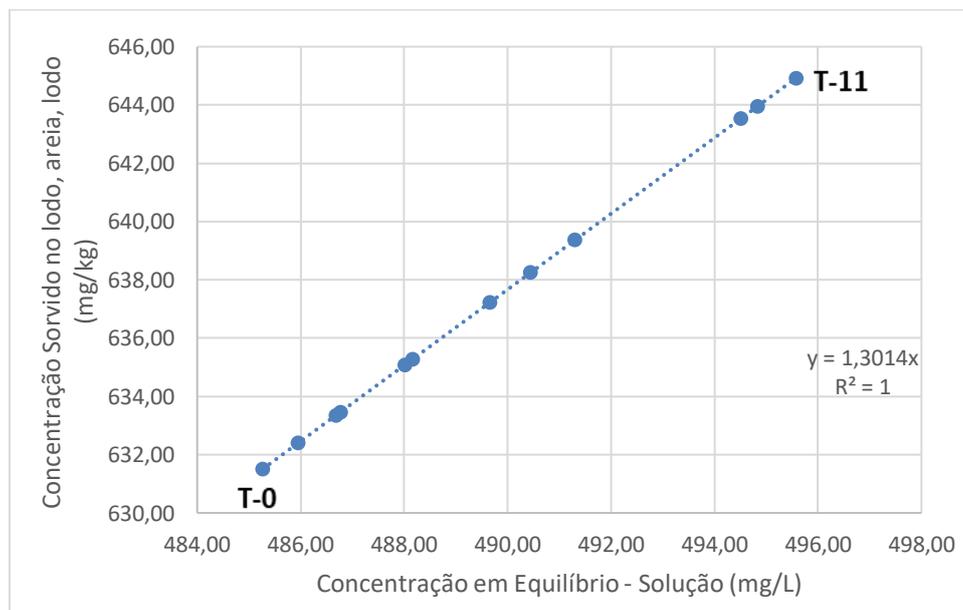


Figura 5.12 - Isoterma Linear - Lodo + Areia + Lodo

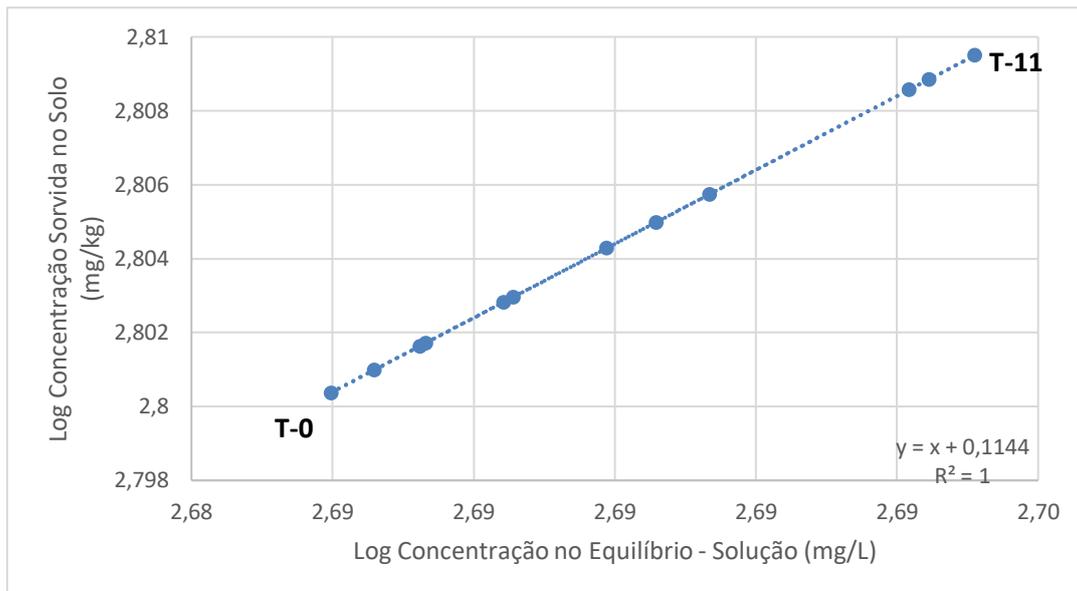


Figura 5.13 - Isoterma de Freundlich - Lodo + Areia+ Lodo

6.3.2. Célula - Areia

Já na célula que continha areia como mostram as Figuras 5.14 e 5.15 apresentaram R^2 igual a 1 e as isotermas linear e de Freundlich foram de 1,3014. Na isoterma de Freundlich (ϵ) é igual a 1. A equação de Freundlich ao desfazer a linearização corresponde a seguinte equação: $C_s = 1,30136 \cdot C_e$. As isotermas comprovam que com o aumento da concentração ocorre a sorção na areia. Contudo a atuação da areia no sistema não tem o poder de adsorver, conforme Martins (2016) a dessorção aumenta em solos com menor teor matéria orgânica e textura arenosa (Martins, 2016). Porém o decaimento da atrazina não decorreu via carbono orgânico, é bem provável que o decaimento tenha ocorrido principalmente pelo tempo de meia-vida da atrazina. Além disso, os metabólitos gerados como foram mostrados na Figura 5.8 comprovam que existem micro-organismos degradadores da atrazina.

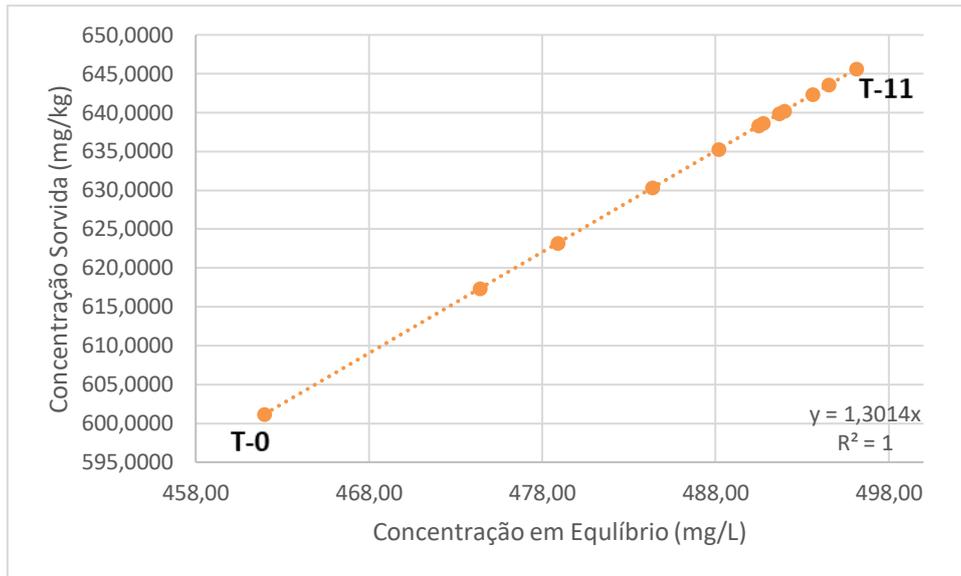


Figura 5.14 - Isoterma Linear- Areia

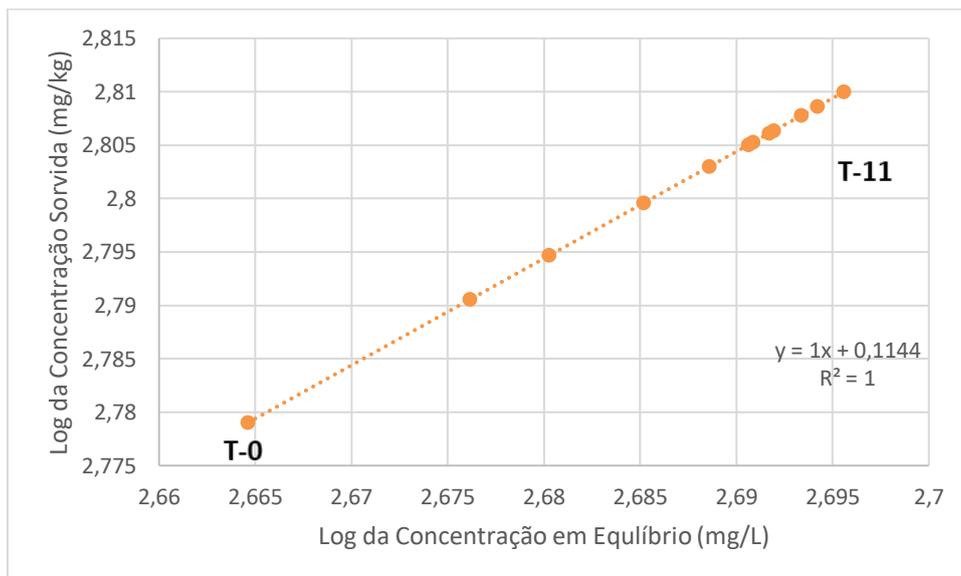


Figura 5.15 - Isoterma de Freundlich – Areia

6.3.3. Célula - Lodo

A célula que era constituída exclusivamente por lodo, obteve-se os coeficientes de regressão pelas duas isotermas iguais a 1. Os coeficientes linear e de Freundlich apresentaram o mesmo valor de 1,3014. A isoterma de Freundlich (ϵ) é igual a 1. A equação de Freundlich ao desfazer a linearização corresponde a seguinte equação: $C_s = 1,30136 \cdot C_e$. O coeficiente de sorção pelo carbono orgânico foi de 52,29 L/kg, o que apresentou uma certa inconsistência, pois a célula era composta de lodo, então essa

apresenta a maior quantidade de carbono orgânico, logo era para ter mais atrazina adsorvida no lodo. Foi investigado a porcentagem de lodo e, conseqüentemente, foi constatado que no ensaio da mufla existia 29% de matéria orgânica. Além disso, as características quantitativas e qualitativas do lodo são afetadas diretamente de acordo com a tecnologia aplicada no tratamento como as unidades, as características e dosagens dos produtos químicos empregados e as condições de operação (Di Bernardo et al., 2012). Portanto, uma hipótese a ser levantada é de que a poliacrilamida deve ter influenciado na adsorção da atrazina com o lodo, pois o polímero, ao ser adicionado no floculador para aglutinar as partículas em suspensão, não deixou muitos sítios ativos para que a atrazina conseguisse ser adsorvida pela fração orgânica. De acordo com Baltar et al. (2010), a poliacrilamida com o peso molecular de 10^6 consegue formar 15000 ligações com uma superfície mineral, contudo, por mais que as ligações individuais aparentem ser frágeis, o conjunto das interações torna a adsorção praticamente irreversível.

Outra hipótese é que como o lodo da ETA – Brasília apresenta baixa desidratabilidade, ou seja, armazena grandes quantidades de água higroscópica nos seus interstícios mesmo após passar pela centrífuga (Beltrão, 2019). Portanto, o excesso de água dificulta a adsorção da atrazina ao lodo devido, à baixa solubilidade que o herbicida tem com a água. Logo o defensivo fica em suspensão na solução aquosa.

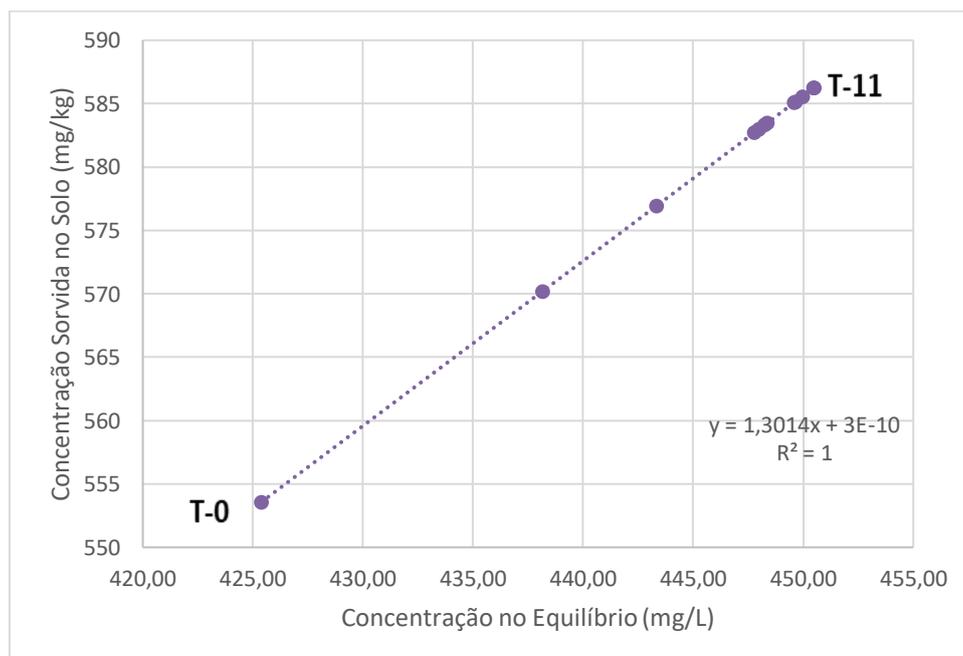


Figura 5.16 - Isoterma Linear – Lodo

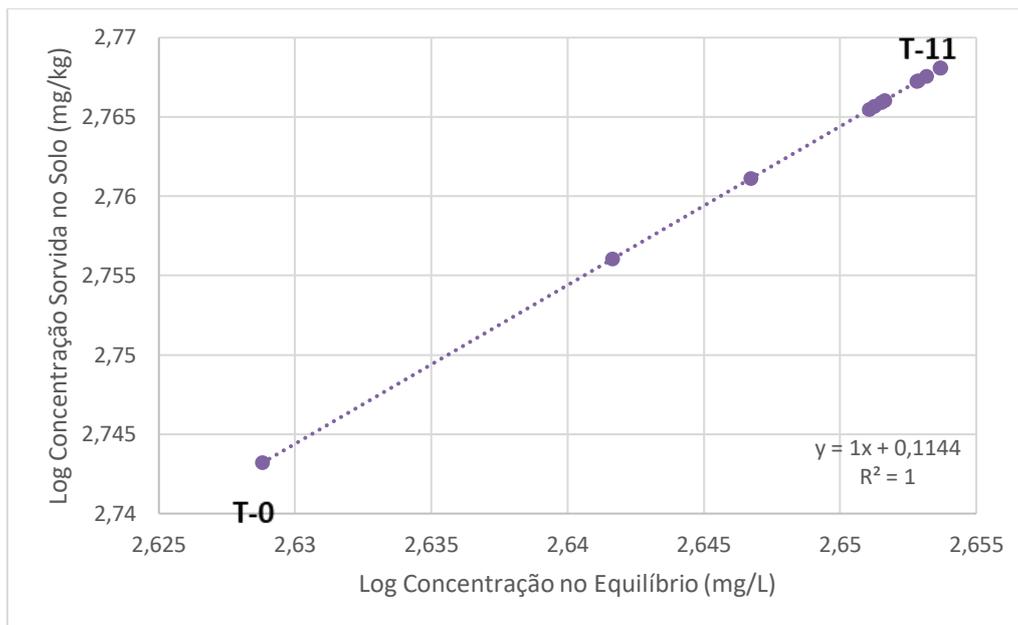


Figura 5.17 - Isoterma de Freundlich – Lodo

6.3.4. Célula – Lodo, Areia

Por fim as Figuras 5.18 e 5.19 mostram o perfil formado pelas isotermas linear e de Freundlich respectivamente. Nelas pode-se constatar que ambas tiveram um R^2 iguais a 1. A equação de Freundlich ao desfazer a linearização corresponde a seguinte equação: $C_s = 1,30136 \cdot C_e$. Nessa configuração de célula com 50% em massa de areia e 50% de massa de argila foi a que obteve o melhor resultado do coeficiente de carbono orgânico em relação as demais configurações apresentadas. O K_{OC} foi de 104,59 L/kg para uma massa de lodo de 0,2417 kg, nesse caso o coeficiente de sorção do carbono orgânico ainda é inferior a faixa de 150 L/kg a 500 L/kg que determina que o composto é moderadamente móvel, mas ocorreu uma maior adsorção em relação a célula construída em camadas que obteve um K_{OC} igual a 78,45 L/kg.

Nesse sentido a explicação para ter tido um coeficiente com um desempenho superior as demais células é a hipótese a ser averiguada é de que a aplicação da poliacrilamida para aglomerar sedimentos pode apresentar a função semelhante como a dos hidrogéis de poliacrilamida aplicado na agricultura. Em que os hidrogéis são aplicados para armazenar água e essas conseguem disponibilizar a água gradativamente quando o solo precisa (Oliveira, 2017). Além de promover o armazenamento e liberação prolongada de água, estudos verificam a possibilidade de aplicar os hidrogéis também para

controlar os insumos agrícolas e manter a concentração indicada do defensivo agrícola durante um determinado tempo no solo (Aouada, 2009).

Apesar de ter o maior coeficiente de sorção do carbono para atrazina, a leitura da última amostra coletada apresentou altas concentrações do DIA e DEA. Mostrando que a barreira tem um tempo para acondicionar as substâncias. Por isso, é necessário a remoção dessa cobertura para evitar que as substâncias sorvidas sejam lançadas novamente para a água do solo e assim sejam lixiviadas e alcancem as águas subterrâneas.

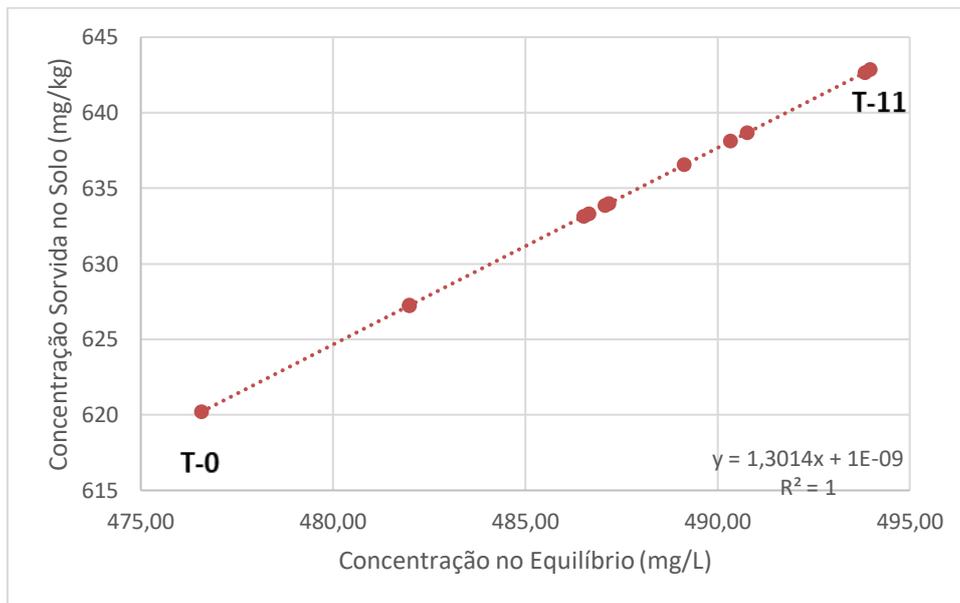


Figura 5.18 - Isoterma Linear - 50% Lodo + 50% Areia

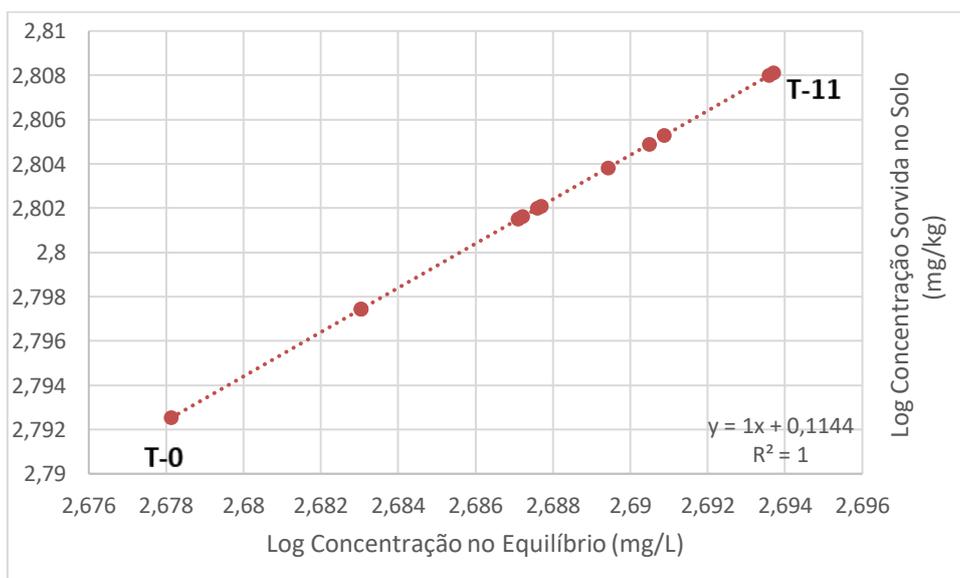


Figura 5.19 -Isoterma Freundlich - 50% Lodo + 50% Areia

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Para o estudo da avaliação da adsorção da atrazina em solos arenosos utilizando lodo da estação de tratamento de água da ETA - Brasília os principais métodos aplicados foram o método da mufla, espectrofotometria e o ensaio de difusão. Verificando a viabilidade de aplicação do lodo da ETA em culturas que utilizam a atrazina, buscando minimizar os impactos gerados como a lixiviação que contamina o solo e águas subterrâneas e escoamento superficial que polui as águas superficiais. Nesse sentido, foram propostas quatro células com diferentes quantidades de massa de lodo e areia e arranjos distintos para verificar qual delas apresentaria o melhor resultado.

A primeira conclusão ao analisar os resultados obtidos é de que o lodo coletado em meados de fevereiro da estação de tratamento de água não apresentou a quantidade de carbono orgânico esperado ao aplicar o método da mufla. Pois a estação utiliza o sistema de flotação por conta das algas presentes no manancial. Nesse sentido era esperado que o lodo obtivesse uma porcentagem maior de carbono orgânico, no entanto a resposta obtida foi de 29%. Logo a recomenda-se realizar novamente o estudo do lodo para quantificar o teor de carbono orgânico no período da seca em meados de junho a setembro, pois as águas dos mananciais não estão sendo recarregadas constantemente nesse período, diminuindo a movimentação das massas de água tornado os sistemas mais estáticos impulsionando a proliferação das algas.

A segunda conclusão foi adquirir os resultados dos metabólitos gerados pela degradação da atrazina medidos pelo comprimento de onda utilizando o espectrofotômetro. Foi importante determinar os metabólitos para verificar a dinâmica de funcionamento entre as substâncias. Foi comprovado que em todas as células foi degradado parte da atrazina em DIA e DEA. A que continha somente areia também foi degradada mesmo com ausência de matéria orgânica, indicando que a cada alíquota retirada ao longo do experimento permitiu a entrada de oxigênio no sistema, favorecendo a proliferação de micro-organismos degradadores de atrazina.

A terceira conclusão é de que a célula que foi construída puramente com lodo para adsorver a atrazina não apresentou um coeficiente de sorção do carbono orgânico elevado, e sim revelou que teve o pior coeficiente dentre as células ($K_{OC} = 52,29$ L/kg) que foram formadas com lodo. Dessa forma além de verificar a obtenção do lodo em outra época do ano, é necessário realizar um estudo de apuração dos produtos químicos aplicados no tratamento de água, principalmente no floculante poliacrilamida utilizado

pela Caesb para aglutinar os sólidos em suspensão que formam o lodo. Além disso, a baixa desidratabilidade do lodo deve afetar a proporção de atrazina a ser sorvido pelo lodo devido a baixa solubilidade do herbicida com a água.

A célula que estava em camadas Lodo + Areia + Lodo apresentou a segunda melhor resposta em relação ao coeficiente de sorção do carbono orgânico, $K_{OC} = 78,45$ L/kg. Essa continha uma massa menor de lodo em relação a célula composta exclusivamente de lodo. A célula foi construída em camadas, essa configuração deve ter contribuído tanto para a atuação do carbono orgânico contido no lodo para adsorver a atrazina, quanto para o desempenho da areia como meio filtrante, diminuindo a concentração da atrazina na solução.

A célula composta exclusivamente de areia apresentou um comportamento de degradação da atrazina que não era esperado. Nesse sentido precisa ser levado em consideração além da atuação dos micro-organismos, o estudo da ação do tempo de meia vida da atrazina em cada célula. Pois o tempo de meia vida da atrazina é afetado por diferentes configurações. Portanto há a necessidade de averiguar este parâmetro como forma de determinar o decaimento da concentração ao longo do tempo.

Por último a célula composta por metade da massa de areia e a outra metade de lodo apresentou o maior coeficiente de sorção pelo carbono orgânico ($K_{OC} = 104,59$ L/kg). Apesar desse parâmetro estar na faixa intermediária que indica se a substância está altamente móvel ($K_{OC} < 50$ L/kg) no solo ou moderadamente móvel ($150 < K_{OC} < 500$ L/kg) implica dizer que a mistura homogênea de lodo com areia apresentou a resposta melhor diante de todas as configurações. Além disso, salienta-se a importância de analisar o comportamento da poliacrilamida, pois além de poder interferir no processo de adsorção, esta pode obter o comportamento de um hidrogel possibilitando a sorção da atrazina nos interstícios e conseqüentemente diminui a concentração da atrazina na solução.

Por fim, conclui-se que o lodo da estação de tratamento da ETA-Brasília com estas características, apresenta um razoável potencial para adsorver a atrazina nas culturas nas quais ela poderia ser aplicada. A partir das descrições do lodo, a atrazina não está adsorvida pela matéria orgânica existente no lodo sendo facilmente lixiviada por apresentar alta mobilidade no solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12.216 (1992): *Projeto de estações de tratamento de água para abastecimento público*. Rio de Janeiro, Brasil.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6457 (2016): *Amostras de solo - preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização: método de ensaio*. Rio de Janeiro, Brasil.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7181 (2017): *Análise granulométrica*. Rio de Janeiro, Brasil.
- Ackerman, F. (2007). *The Economics of Atrazine*. *International Journal Of Occupational And Environmental Health*, [s.l.], v. 13, n. 4, p.437-445.
- Agrofit (2019). *Relatório Consolidado de Produtos Técnicos - Atrazina*. Brasília: 02 p. Disponível em: http://bi.agricultura.gov.br/reports/rwservlet?agrofit_cons&produtos_tecnicos consolidado.rdf&p_nm_marca_comercial=Atrazina&p_id_registrante_empresa=&p_nr_registro=&p_id_ingrediente_ativo=&p_id_classe=8&p_tipo_relatorio=CONSOLIDADO&p_id_pessoa_juridica=&p_usuario=AGROFIT CONS¶mform=no
- Amaral, B. d. (2014). *Avaliação de métodos de pré-concretização em fase sólida para determinação de atrazina e seus metabólitos empregando-se métodos espectroscópicos multivariados*. Dissertação Mestrado, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.
- Andrade, C. F. et al. (2014). “Gestão ambiental em saneamento: uma revisão das alternativas para tratamento e disposição do lodo de ETA e seus impactos na qualidade das águas”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 5., 2014, Belo Horizonte. Congresso. Belo Horizonte: Ibeas – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais. p. 1-11
- ANVISA (2019). A14 – Atrazina. Brasília: 02 p. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/a14.pdf/76773817-be41-4334-9846-77bd559f9e80>
- Aouada, F. A. (2009). *Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas*. Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.
- Atkins, P.; DE PAULA, J. (2008). *Atkins, Física-Química*. LTC, Rio de Janeiro, Brasil, v. 1, 612p.

- Baltar et. al., (2010). *Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios: processos de agregação*. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM - Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, 2010. 35 p.
- Beltrão, D.A.S.P. (2019). *Influência dos mananciais que abastecem a ETA Brasília na desidratação do lodo e otimização do teor de sólidos*. Monografia de Projeto Final, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 79 p.
- Bittencourt, S. et al. (2012). “Aplicação de lodos de estações de tratamento de água e de tratamento de esgoto em solo degradado”. *Artigo Técnico*, Curitiba, v. 17, n. 3, p.315-324.
- Borges, R. B, (2016). *Otimização das condições de extração e análise de herbicidas triazinas com empregos de cartuchos de extração em fase sólida (SPE) `a base de monólitos poliméricos*. Trabalho de Conclusão de Curso, Coordenação do Curso de Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Inhumas, GO.
- Boscov, M. E. G. (1997). *Contribuição ao Projeto de Sistemas de Contenção de Resíduos Perigosos Utilizando Solos Lateríticos*. Tese de Doutorado. EPUSP, São Paulo, SP.
- Boscov, M. E. G. (2008). *Geotecnia Ambiental*. São Paulo: Oficina de Textos.
- Bramorski, J. T., P.C.O., Crestana, S. (2015). “*Nitrogen Loss by Erosion from Mechanically Tilled and Untilled Soil under Successive Simulated Rainfalls*”. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 39:1204-1211.
- Brandão, L.A.M.P. (2001). *Melhoria da qualidade da água em bacia de decantação de uma mina de ferro S.A. Mineração da Trindade - SAMITRI*. Dissertação de Mestrado. DEGEO/EM/UFOP. Ouro Preto/MG. 112p
- Brandy, N. C. (1989). *Natureza e Propriedade dos Solos*. 7ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 878p.
- Brasil (2010). Ministério do Meio Ambiente. Lei nº 12.305, de 02/08/2010. “*Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.*” *Diário Oficial da União*, Poder Executivo, Brasília, DF, 02/08/2010.
- Brasil (2017). Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5, de 28/09/2017. “*Consolidação das Normas Sobre As Ações e Os Serviços de Saúde*

- do Sistema Único de Saúde*”. *Diário Oficial da União*, Poder Executivo, Brasília, DF.
- Brasil (2019). Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - Ipea. Ministério da Economia. Agrotóxicos no Brasil: Padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória: texto para discussão. Rio de Janeiro: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - Ipea. 84 p.
- Carmo, D. L. d.; Silva, C. A. (2012). *Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos*. *Revista Brasileira Ciência do Solo*, Lavras, 1211-1220.
- Carvalho, D. P. de. (2013). *Sorção e lixiviação da atrazina e de nutrientes em um Latossolo adubado com dejetos de suíno*. Dissertação Mestrado - Curso de Engenharia Recursos Hídricos, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente (2002). Resolução nº 313, de 29 de dezembro de 2002. “Dispõe sobre o inventário nacional de resíduos sólidos industriais revoga a Resolução CONAMA nº 06/88”. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 22/11/2002.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente (2005). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 18/03/2005.
- Cook, L. E. et al. (2019). *Exposure to atrazine during puberty reduces sperm viability, increases weight gain and alters the expression of key metabolic genes in the liver of male mice*. *Reproduction, Fertility And Development*, [s.l.], v. 31, n. 5, p.920-932.
- Correia, F. V.; Langenbach, T.; Campos, T. M. (2010). *Avaliação do transporte de atrazina em solos sob diferentes condições de manejo agrícola*. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, [s.l.], v. 34, n. 2, p.525-534. FapUNIFESP.
- D'Agostinho, A.; Flues, M. (2006). *Determinação do coeficiente de distribuição (Kd) de benzo(a)pireno em solo por isoterms de sorção*. *Química Nova*, [s.l.], v. 29, n. 4, p.657-661. FapUNIFESP.

- Dias, A. C. L. et al. (2018). *Ocorrência de atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento de água*. Revista Internacional de Ciências, Rio de Janeiro, v. 8, n. 2, p.149-168.
- Di Bernardo, L., Dantas, A.D.B. e Voltan, P.E.N. (2012). *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água e Disposição dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água*. LDIBE, São Carlos, Brasil, 540p.
- Dick, D. P. et al. (2009). “Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina”. Química Nova, Porto Alegre, v. 33, n. 1, p.14-19.
- EMBRAPA (2005). *Como funcionam os herbicidas: da biologia à aplicação*. 21. ed. Passo Fundo: Berthier. 152 p.
- Gandara, G.; Berton, R. (2010). “Aproveitamento de lodo de estação de tratamento de água no cultivo de milho”. In: Congresso Institucional de Iniciação Científica (CIIC), Campinas. PIBIC. Campinas, SP. p. 1 - 7.
- Guimarães, G. C. (2007). *Estudo do Adensamento e Desidratação dos Resíduos Gerados na ETA-Brasília*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF.
- Gurjão, C.M.C. (2005). *Estimativa de Propriedades Geoambientais de Camadas Impermeabilizantes de Solos Tropicais*. Tese de Doutorado em Geotecnia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Brasília, DF.
- IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis (2019) -. Ministério do Meio Ambiente. *Relatório de Comercialização de Agrotóxicos*. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>.
- IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (2009). *Produtos agrotóxicos e afins 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental*. Brasília: Centro Nacional de Informação Ambiental, 85 p.
- Januário, G. F.; Ferreira F. S. S. (2007). “Planejamento e aspectos ambientais envolvidos na disposição final de lodos das estações de tratamento de água na região metropolitana de São Paulo”. Scielo, Nota Técnica, Belo Horizonte, v. 12, n. 2, p.117-126.
- Leme, P. C. (2010). *Filmes de nanopartículas de dióxido de titânio com undecatungstosfosfatomanganês (melamina) e sua reatividade frente à atrazina*.

- Dissertação Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- Lima, V. F. d. (2010). *Cinética do Processo de Degradação do Herbicida Atrazina pelo Processo Avançado de Oxidação H₂O₂-UVC*. Dissertação Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.
- MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2016). *Plano Agrícola e Pecuário 2016-2017/Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*. Secretaria de Política Agrícola. – Brasília: Mapa/SPA, 2016. 46 p.
- Martins, E. C. (2016). *Interação de atrazine e diuron com amostras de solos e suas frações – implicações ambientais*. Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná – UFP.
- Mudhoo, A.; Garg, V. K. (2011). “Sorption, Transport and Transformation of Atrazine in Soils, Minerals and Composts: A Review”. Elsevier, Mauritius, v. 21, n. 1, p.11-25.
- Nascimento, L.A (2017). *Aplicação da poliacrilamida na floculação de cátions metálico*. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio do Grande do Norte – UFRN.
- Oliveira, E. M (2004). “Transformações no mundo do trabalho, da revolução industrial aos nossos dias.” Caminhos de Geografia, Uberlândia, v. 11, n. 6, p. 84-96, fev. 2004.
- Oliveira, G. W. (2015). *Aspectos do Comportamento da Atrazina no Solo e Potenciais Efeitos Ambientais*. Graduação – Departamento de Agronomia, Campus Cerro Largo, Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS, Cerro Largo, RS.
- Oliveira, M.A.L. (2017). *Síntese de hidrogéis superabsorventes como carreador de herbicidas*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE.
- ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (2015). *Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável*. 2019. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/>>.
- Paz, Y.P.L. (2015). *Solução Semi-analítica para Modelagem das Condições Inicial e de Contorno Aplicáveis ao Ensaio de Difusão Pura*. Dissertação de Mestrado,

- Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF.
- Pignati, W. A. et al. (2017). *Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde*. *Ciência & Saúde Coletiva*, [s.l.], Scielo v. 22, n. 10, p.3281-3293. FapUNIFESP.
- Pott, C. M.; Estrela, C.C. (2017) *Histórico ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento*. *Estud. Avançado*, Scielo vol.31, n., pp.271-283.
- PROSAB (1999). *Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estação de tratamento de água*. São Carlos - Sp: Abes, 1999. 233 p.
- Rodrigues, S., Duarte, A. C. (2003). “Poluição do solo: revisão generalista dos principais problemas”. In: Castro, A., Duarte, A. Santos, T. [Ed.]. *O Ambiente e a Saúde*. Lisboa, Instituto Paget, pp 136-176.
- Schons, E. M. (2008). *Desestabilização de emulsões visando a redução do teor de óleo em água*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG.
- SINDVEG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (2017). *O que você precisa saber sobre defensivos agrícolas*.p.27
- 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.
- Toller, N. M. (2019). *Biodegradação de atrazina estimulada por Saccharomyces cerevisiae e palha de milho*. Dissertação Mestrado - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, PR.
- Tsutiya, M.; Hirata, A. (2001). “Aproveitamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água do estado de São Paulo”. 21 Congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental, ABES – Trabalho técnico, João Pessoa, Paraíba, Brasil.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency (2012). *Environmental fate and effects division office of pesticide programs. Refined ecological risk assessment for atrazine*. Washington D.c: U.s. Environmental Protection Agency, 520 p.
- Willard, H.H.; Merrit, L.L.; Dean, J (1974). *Análise Instrumental*. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkia, 986p

Zaffani, A. G. et al. (2019). “Transporte do herbicida atrazina em diferentes solos brasileiros”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOTECNIA AMBIENTAL, 9., 2019, São Carlos. Congresso. São Carlos: Igs-brasil/abms, 2019. p. 497 - 502.

Zaffani, A. G. (2017). *Escorrimento e lixiviação de água e soluto em solos de interesse agrícola na região do cerrado*. Tese Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

APÊNDICES

**APÊNDICE A – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS DO ENSAIO DE DIFUSÃO – LODO + AREIA + LODO
(CAMADAS)**

Lodo + Areia + Lodo - Camadas									
Coleta	Atrazina			DEA			DIA		
	Absorvância 220 nm	Concentração Teórica (mg/L)	Concentração Real (mg/L)	Absorvância 212 nm	Concentração Teórica (mg/L)	Concentração Real (mg/L)	Absorvância 213 nm	Concentração Teórica (mg/L)	Concentração Real (mg/L)
1°- 17/02/20	0,7302	0,0804	68,86	0,8389	0,2722	72,99	0,8197	0,22	72,25
2°- 19/02/20	0,7312	0,0806	68,95	0,9078	0,2993	78,99	0,876	0,2384	77,21
3°- 21/02/20	0,7155	0,0784	67,47	0,9005	0,2963	78,35	0,8678	0,2357	76,5
4°- 24/02/20	0,7389	0,0816	69,68	0,9266	0,3071	80,63	0,8939	0,2446	78,79
5°- 26/02/20	0,7171	0,0786	67,62	0,9064	0,2987	78,87	0,8731	0,2375	76,96
6°- 28/02/20	0,6447	0,0695	60,79	0,8822	0,2889	76,76	0,8488	0,2294	74,82
7°- 02/03/20	0,6997	0,0763	65,98	0,8886	0,2914	77,31	0,8555	0,2316	75,4
8°- 04/03/20	0,6481	0,0699	61,12	0,8211	0,2656	71,44	0,7924	0,2116	69,85
9°- 06/03/20	0,6821	0,0741	64,33	0,8724	0,285	75,9	0,8379	0,2258	73,86
10°- 09/03/20	0,7462	0,0827	70,36	0,9438	0,3145	82,12	0,9086	0,2498	80,09
11°-17/03/20	0,6912	0,0752	65,18	0,8768	0,2868	76,29	0,8446	0,228	74,44
12°- 19/10/20	0,6369	0,0686	60,06	0,8811	0,2885	76,66	0,8473	0,2289	74,68

APÊNDICE B – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS DO ENSAIO DE DIFUSÃO – AREIA

Coleta	Areia								
	Atrazina			DEA			DIA		
	Absorvância 220 nm	Concentração Teórica (mg/L)	Concentração Real (mg/L)	Absorvância 212 nm	Concentração Teórica (mg/L)	Concentração Real (mg/L)	Absorvância 213 nm	Concentração Teórica (mg/L)	Concentração Real (mg/L)
1°- 17/02/20	0,9932	0,1262	93,66	1,3093	0,5197	113,92	1,1060	0,3312	97,49
2°- 19/02/20	0,8614	0,1007	81,23	1,0190	0,3487	88,66	0,9905	0,2808	87,30
3°- 21/02/20	0,8137	0,0928	76,73	0,9777	0,3294	85,07	0,9479	0,2643	83,55
4°- 24/02/20	0,7556	0,0840	71,25	0,9405	0,3130	81,83	0,9080	0,2496	80,04
5°- 26/02/20	0,6478	0,0698	61,09	0,8770	0,2868	76,31	0,8446	0,2280	74,45
6°- 28/02/20	0,7153	0,0784	67,45	0,8891	0,2917	77,36	0,8590	0,2327	75,72
7°- 02/03/20	0,6751	0,0732	63,66	0,9148	0,3021	79,60	0,8814	0,2403	77,69
8°- 04/03/20	0,6311	0,0679	59,51	0,8628	0,2813	75,07	0,8304	0,2234	73,19
9°- 06/03/20	0,6781	0,0736	63,95	0,8657	0,2824	75,33	0,8322	0,2240	73,35
10°- 09/03/20	0,6879	0,0748	64,87	0,8738	0,2856	76,02	0,8438	0,2277	74,37
11°-17/03/20	0,6578	0,0711	62,03	0,8470	0,2752	73,69	0,8131	0,2180	71,67
12°- 19/10/20	0,6906	0,0752	65,13	0,8904	0,2922	77,47	0,8565	0,2319	75,49

APÊNDICE C – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS DO ENSAIO DE DIFUSÃO – LODO

Lodo									
Coleta	Absorvância 220 nm	Concentração Teórica (mg/L)	Concentração Real (mg/L)	Absorvância 212 nm	Concentração Teórica (mg/L)	Concentração Real (mg/L)	Absorvância 213 nm	Concentração Teórica (mg/L)	Concentração Real (mg/L)
1°- 17/02/20	1,3811	0,2452	130,24	3,0004	5,3118	261,06	2,9752	4,7839	262,25
2°- 19/02/20	1,2457	0,1945	117,47	2,9189	4,7489	253,97	2,9076	4,3434	256,29
3°- 21/02/20	1,1908	0,1770	112,29	2,8425	4,2757	247,32	2,8327	3,9029	249,69
4°- 24/02/20	1,1416	0,1627	107,65	2,8751	4,4712	250,15	2,8771	4,1587	253,61
5°- 26/02/20	1,1388	0,1620	107,39	2,9024	4,6426	252,54	2,8914	4,2440	254,86
6°- 28/02/20	1,1374	0,1616	107,26	2,9062	4,6670	252,87	2,8713	4,1238	253,09
7°- 02/03/20	1,1206	0,1570	105,67	2,8699	4,4394	249,70	2,8467	3,9817	250,92
8°- 04/03/20	1,1245	0,1580	106,04	2,8583	4,3695	248,70	2,8353	3,9176	249,92
9°- 06/03/20	1,1436	0,1633	107,85	2,8843	4,5286	250,96	2,8728	4,1327	253,22
10°- 09/03/20	1,1240	0,1579	105,99	2,8562	4,3570	248,52	2,8186	3,8250	248,45
11°-17/03/20	1,1151	0,1555	105,15	2,8179	4,1335	245,18	2,7944	3,6950	246,31
12°- 19/10/20	1,1150	0,1555	105,14	2,7961	4,0116	243,29	2,7946	3,6961	246,33

APÊNDICE D – CONCENTRAÇÕES OBTIDAS DO ENSAIO DE DIFUSÃO – 50% LODO + 50% AREIA

50% Lodo+ 50% Areia									
Coleta	Absorvância 220 nm	Concentração Teórica (mg/L)	Concentração Real (mg/L)	Absorvância 212 nm	Concentração Teórica (mg/L)	Concentração Real (mg/L)	Absorvância 213 nm	Concentração Teórica (mg/L)	Concentração Real (mg/L)
1°- 17/02/20	0,83838	0,0968	79,06	1,0317	0,3548	89,77	1,0001	0,2847	88,15
2°- 19/02/20	0,78101	0,0877	73,65	0,9955	0,3376	86,62	0,9658	0,2711	85,13
3°- 21/02/20	0,78095	0,0877	73,64	0,9557	0,3196	83,15	0,9252	0,2558	81,55
4°- 24/02/20	0,72698	0,0800	68,55	0,9125	0,3012	79,40	0,8798	0,2398	77,55
5°- 26/02/20	0,72589	0,0798	68,45	0,9161	0,3027	79,71	0,8830	0,2409	77,84
6°- 28/02/20	0,73289	0,0808	69,11	0,9265	0,3071	80,61	0,8928	0,2443	78,70
7°- 02/03/20	0,73153	0,0806	68,98	0,9175	0,3033	79,83	0,8863	0,2420	78,12
8°- 04/03/20	0,70519	0,0771	66,50	0,8970	0,2949	78,05	0,8638	0,2343	76,14
9°- 06/03/20	0,65529	0,0708	61,79	0,8952	0,2941	77,89	0,8622	0,2338	76,00
10°- 09/03/20	0,68781	0,0748	64,86	0,8797	0,2879	76,54	0,8464	0,2286	74,60
11°-17/03/20	0,69245	0,0754	65,30	0,8785	0,2874	76,44	0,8461	0,2285	74,58
12°- 19/10/20	0,65388	0,0706	61,66	2,7873	3,9631	242,52	2,7813	3,6266	245,16

APÊNDICE E – DADOS LODO, AREIA, LODO: ISOTERMAS LINEAR E FREUNDLICH

Lodo +Areia + Lodo						
Coleta	Concentração Final C_f (mg/L)	Concentração no Equilíbrio C_e (mg/L)	Concentração Sorvida no Solo C_s (mg/kg)	K_d - Linear	Log C_s	Log C_e
1° - 17/02/20	68,86	486,77	633,4633	1,3014	2,8017	2,68732
2° - 19/02/20	68,95	486,68	633,3467	1,3014	2,8016	2,68724
3° - 21/02/20	67,47	488,16	635,2734	1,3014	2,803	2,68856
4° - 24/02/20	69,68	485,95	632,3993	1,3014	2,801	2,68659
5° - 26/02/20	67,62	488,01	635,0771	1,3014	2,8028	2,68843
6° - 28/02/20	60,79	494,84	643,9607	1,3014	2,8089	2,69446
7° - 02/03/20	65,98	489,65	637,2148	1,3014	2,8043	2,68989
8° - 04/03/20	61,12	494,51	643,541	1,3014	2,8086	2,69418
9° - 06/03/20	64,33	491,3	639,3637	1,3014	2,8057	2,69135
10° - 09/03/20	70,36	485,27	631,5084	1,3014	2,8004	2,68598
11° - 17/03/20	65,18	490,45	638,2469	1,3014	2,805	2,69059
12° - 19/10/20	60,06	495,57	644,9204	1,3014	2,8095	2,69511
				K _d - Média		
Concentração Inicial (mg/L)	Volume da Solução – V (L)	Massa de solo -m (kg)		V/m (L/kg)	1,3014	K _f
555,63		0,48334				1,30136
				K _{OC} - Linear	K _{OC} - Freundlich	
Teor de Carbono Orgânico (g/kg)	0,629	Lodo (kg)	Areia (kg)	1,301361	78,4512	78,4493
51,4824		0,32222	0,16112			

APÊNDICE F – DADOS AREIA: ISOTERMAS LINEAR E FREUNDLICH

Areia						
Coleta	Concentração Final C_f (mg/L)	Concentração no Equilíbrio C_e (mg/L)	Concentração Sorvida no Solo C_s (mg/kg)	K_d - Linear	Log C_s	Log C_e
1° - 17/02/20	93,66	461,97	601,1869	1,3014	2,779	2,6646
2° - 19/02/20	81,23	474,4	617,3699	1,3014	2,7905	2,6761
3° - 21/02/20	76,73	478,9	623,2224	1,3014	2,7946	2,6802
4° - 24/02/20	71,25	484,38	630,3487	1,3014	2,7996	2,6852
5° - 26/02/20	61,09	494,54	643,5791	1,3014	2,8086	2,6942
6° - 28/02/20	67,45	488,18	635,3004	1,3014	2,803	2,6886
7° - 02/03/20	63,66	491,97	640,2325	1,3014	2,8063	2,6919
8° - 04/03/20	59,51	496,12	645,6297	1,3014	2,81	2,6956
9° - 06/03/20	63,95	491,68	639,8582	1,3014	2,8061	2,6917
10° - 09/03/20	64,87	490,76	638,6556	1,3014	2,8053	2,6909
11° - 17/03/20	62,03	493,6	642,3543	1,3014	2,8078	2,6934
12° - 19/10/20	65,13	490,5	638,3205	1,3014	2,805	2,6906
				K _d - Média		
				1,3014	K _f	
				1,3013		
Concentração Inicial (mg/L)	Volume da Solução V (L)	Massa de solo m (kg)	V/m (L/kg)			
555,63	0,629	0,48334	1,301361			

APÊNDICE G – DADOS LODO: ISOTERMAS LINEAR E FREUNDLICH

Lodo						
Coleta	Concentração Final C_f (mg/L)	Concentração no Equilíbrio C_e (mg/L)	Concentração Sorvida no Solo C_s (mg/kg)	K_d - Linear	Log C_s	Log C_e
1° - 17/02/20	130,24	425,39	553,5877	1,301361	2,743186	2,628789
2° - 19/02/20	117,47	438,16	570,2076	1,301361	2,756033	2,641635
3° - 21/02/20	112,29	443,34	576,94	1,301361	2,761131	2,646733
4° - 24/02/20	107,65	447,98	582,9802	1,301361	2,765654	2,651256
5° - 26/02/20	107,39	448,24	583,3189	1,301361	2,765906	2,651508
6° - 28/02/20	107,26	448,37	583,492	1,301361	2,766035	2,651637
7° - 02/03/20	105,67	449,96	585,561	1,301361	2,767572	2,653174
8° - 04/03/20	106,04	449,59	585,08	1,301361	2,767215	2,652817
9° - 06/03/20	107,85	447,78	582,7287	1,301361	2,765466	2,651069
10° - 09/03/20	105,99	449,64	585,1401	1,301361	2,76726	2,652862
11° - 17/03/20	105,15	450,48	586,2323	1,301361	2,76807	2,653672
12° - 19/10/20	105,14	450,49	586,2446	1,301361	2,768079	2,653681
				K_d - Média		
Concentração Inicial (mg/L)	Volume da Solução V (L)	Massa de solo m (kg)	V/m (L/kg)	1,3014	K_f	
555,63	0,629	0,48334	1,301361	K_{OC} - Isoterma Linear	Koc - Isoterma de Freundlich	
Teor de Carbono Orgânico (g/kg)	Lodo (kg)			52,2982	52,29845	

APÊNDICE H – DADOS 50% AREIA, 50% LODO: ISOTERMAS LINEAR E FREUNDLICH

50% Areia + 50% Lodo						
Coleta	Concentração Final C_f (mg/L)	Concentração no Equilíbrio C_e (mg/L)	Concentração Sorvida Solo C_s (mg/kg)	K_d - Linear	Log C_s	Log C_e
1° - 17/02/20	79,06	476,57	620,1899	1,301361	2,792	2,6781
2° - 19/02/20	73,65	481,98	627,2304	1,301361	2,797	2,6830
3° - 21/02/20	73,64	481,99	627,2377	1,301361	2,797	2,6830
4° - 24/02/20	68,55	487,08	633,8609	1,301361	2,801	2,6875
5° - 26/02/20	68,45	487,18	633,9946	1,301361	2,802	2,6877
6° - 28/02/20	69,11	486,52	633,1356	1,301361	2,801	2,6871
7° - 02/03/20	68,98	486,65	633,3025	1,301361	2,801	2,6872
8° - 04/03/20	66,50	489,13	636,5349	1,301361	2,803	2,6894
9° - 06/03/20	61,79	493,84	642,6586	1,301361	2,807	2,6936
10° - 09/03/20	64,86	490,77	638,6678447	1,301361	2,805	2,6909
11° - 17/03/20	65,30	490,33	638,0984271	1,301361	2,804	2,6905
12° - 19/10/20	61,66	493,97	642,8317108	1,301361	2,808	2,6937
				K_d Médio		K_f
Concentração Inicial (mg/L)	Volume da Solução - V (L)	Massa de solo - m (kg)		V/m (L/kg)	1,3013	1,30136
555,63		0,48334			K_{OC} - Isoterma Linear	K_{OC} - Isoterma de Freundlich
Teor de Carbono Orgânico (g/kg)	0,629	Lodo (kg)	Areia (kg)	1,301361	104,5964	104,568
51,4824		0,2416	0,2416			

