

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LORRANA MELO RAMALHO FERREIRA

**ADSORÇÃO DE AGROTÓXICO POR NANOPARTÍCULA RECUPERADA DE
ATIVIDADE INDUSTRIAL EM PRESENÇA E AUSÊNCIA DE MATÉRIA
ORGÂNICA**

FRANCISCO BELTRÃO
2019

LORRANA MELO RAMALHO FERREIRA

**ADSORÇÃO DE AGROTÓXICO POR NANOPARTÍCULA RECUPERADA DE
ATIVIDADE INDUSTRIAL EM PRESENÇA E AUSÊNCIA DE MATÉRIA
ORGÂNICA**

Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Departamento Acadêmico de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Thalita Grando Rauen

Coorientadoras: Prof^a. Dr^a. Ana Paula de Oliveira e Prof^a. Dr^a. Fernanda Batista de Souza

FRANCISCO BELTRÃO
2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

LORRANA MELO RAMALHO FERREIRA

ADSORÇÃO DE AGROTÓXICO POR NANOPARTÍCULA RECUPERADA DE ATIVIDADE INDUSTRIAL EM PRESENÇA E AUSÊNCIA DE MATÉRIA ORGÂNICA

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
Obtenção do título de Engenheira Química
da Universidade Tecnológica Federal do
Paraná - Campus Francisco Beltrão

Data de aprovação: 03 de julho de 2019.

Orientadora: Prof^(a). Dr^(a). Thalita Grando Rauen

Coorientadora Prof^(a). Dr^(a). Ana Paula de Oliveira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coorientadora Prof^a. Dr^a. Fernanda Batista de Souza
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente estendo os meus agradecimentos aos meus pais, Severino Ramalho Ferreira e M^a do Socorro M. R. Ferreira, e a minha irmã Rávyla R. M. R. Ferreira, por sempre acreditarem em mim e oferecer-me as melhores palavras para persisti. Nada teria sido possível sem a fé, perseverança e disciplina que aprendi com eles.

Agradeço a todos os meus amigos, que me ajudaram de forma muito significativa, mostrando-me que eu seria capaz de prosseguir com este trabalho e alcançar o sucesso. Amigos no meio acadêmico, são essências, são as pessoas que nos oferece o abraço e conselho que mais precisamos nos momentos de dificuldades ao longo da graduação.

Gostaria de agradecer a prof^a. Thalita Grando Rauen, pela orientação, por todo conhecimento compartilhado, pela calma proporcionada e por toda confiança depositada em minha pessoa. Agradeço também prof^a. Ana Paula de Oliveira, por me proporcionar muito conhecimento e amadurecimento ao longo deste trabalho, a sua presença foi extremamente importante, mostrando-me sempre as melhores formas de solucionar as problemáticas encontradas no desenvolvimento do trabalho, agradeço também a prof^a. Fernanda Batista de Souza, por ter aceitado ser minha coorientadora e auxiliado quando requisitado.

A participação do prof. Fernando César Manosso foi muito importante, sou grata pela contribuição proporcionada ao trabalho, propondo a ideia de realizar a coleta do solo na UTFPR – Francisco Beltrão. Estendo os meus agradecimentos a prof^a. Ivane Benedetti Tonial, por toda disponibilidade nos momentos de dúvidas e desenvolvimento da técnicas de análises, que relevantes na aplicação dos métodos. Agradeço a amiga e prof^a. Cláudia Eugênia Bravo pelos conselhos e orientações proporcionadas ao longo da graduação.

Agradeço a amiga e prof^a. Priscila Soraia da Conceição, pelas orientações, conselhos, mensagens de apoio, as quais contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional. Sou grata ao agrônomo Eduardo Portelinha e a técnica Anaclara Prasniewski, pois eles foram muito importantes para a obtenção de dados e desenvolvimento das análises essências neste trabalho.

RESUMO

Devido à ocorrência das chuvas, a lixiviação de moléculas de agrotóxicos presentes nos solos podem ser transferidas às águas subterrâneas. Os herbicidas são um tipo de agrotóxico altamente utilizado no Brasil. A região sudoeste do Paraná, está entre as que mais consomem agrotóxicos, pois apresenta uma vasta área de produção agrícola, como a plantação de milho, predominante na região, requerendo assim a aplicação do herbicida Atrazina (ATZ) em grande escala para evitar a ação das plantas daninhas. Uma técnica que pode ser desenvolvida para diminuir o arraste dos agrotóxicos até as águas subterrâneas é promover a adsorção de herbicida por meio da ação de nanopartículas. A utilização de nano-óxidos de ferro, como a goethita recuperada de resíduos de mineração pode ser um alternativa. Neste trabalho, foi quantificada a ATZ resultante na água da chuva (AC) lixiviada em colunas de leitos fixos contendo 120 g de solo esterelizado em cada. Os leitos foram submetidos às situações experimentais: percolação da AC em solo natural; da AC em solo com ATZ, da AC em solo com incremento de ácido húmico (AH); da AC em solo com nanopartícula (NP) e da AC em solo com AH e NP. As águas lixiviadas foram coletadas nos tempos de 60 e 120 minutos após terminarem de percorrer o leito fixo. Todos os experimentos foram feitos em triplicata. O teor de ATZ na AC que passou pelos solos com incremento de matéria orgânica (MO), pela adição de AH foi menor que nas situações apenas com NP. As menores concentrações de ATZ nas águas lixiviadas dos leitos, foram encontradas nas situações quando utilizado ácido húmico e nanogoethita de forma unificada, componentes que contribuíram para a retenção do herbicida no solo.

Palavras-chave: Atrazina. Nanogoethita. Lixiviação. Ácido húmico. Leito fixo.

ABSTRACT

Due to the occurrence of rains, the leaching of pesticide molecules present in soils can be transferred to groundwater. Herbicides are a type of pesticide widely used in Brazil. The southwestern region of Paraná is among the most consuming pesticides, as it has a large area of agricultural production, such as maize planting, predominant in the region, thus requiring the application of the herbicide Atrazine (ATZ) on a large scale to avoid action of weeds. One technique that can be developed to reduce the drag of agrochemicals to groundwater is to promote the adsorption of herbicide through the action of nanoparticles. The use of iron nano-oxides such as the recovered goethite from mining waste may be an alternative. In this work, the resulting ATZ was quantified in rainwater (AC) leached in columns of fixed beds containing 120 g of soil sterilized in each. The beds were submitted to the experimental situations: percolation of the AC in natural soil; AC in soil with ATZ, AC in soil with humic acid (HA) content; of the AC in soil with nanoparticle (NP) and the AC in soil with AH and NP. The leached waters were collected in the 60 and 120 minute times after finishing the fixed bed. All experiments were done in triplicate. The ATZ content in the CA that passed through soils with increased organic matter (OM), by the addition of AH was lower than in NP-only situations. The lowest concentrations of ATZ in the leachate waters of the beds were found when humic acid and nanogoethite were used in a unified form, which contributed to the herbicide retention in the soil.

Key words: Atrazine. Nanogoethite. Leaching. Humic acid. Fixed bed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação das isotermas de adsorção	16
Figura 2 - Fórmula estrutural da Atrazina	19
Figura 3 – Estrutura molecular do ácido húmico	22
Figura 4 – Estrutura cristalina da Goethita.	24
Figura 5 – Atrazina Atanor 50 SC (comercial)	26
Figura 6 – Atrazina sem diluição	26
Figura 7 - Nanogoethita	27
Figura 8 – Ácido húmico	27
Figura 9 - Solo	28
Figura 10 – Leito fixo	29
Figura 11 - Estrutura de armazenamento e escoamento de água	29
Figura 12 – Sistema de filtração I	31
Figura 13 – Sistema de filtração II	31
Figura 14 - Soluções curva padrão	32
Figura 15 - Colorações da água lixiviada	35
Figura 16 – Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AD) período 1 hora	53
Figura 17 – Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AD) período 2 horas	53
Figura 18 – Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC) período 1 hora	54
Figura 19 – Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC) período 2 horas	54
Figura 20 – Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC + AH) período 1 hora	55
Figura 21 – Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC + AH) período 2 horas	55
Figura 22 - Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC + nanogoethita) período 1 hora	56
Figura 23 - Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC + nanogoethita) período 2 horas	56
Figura 24 - Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC + AH + nanogoethita) período 1 hora	57
Figura 25 - Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC + AH + nanogoethita) período 2 horas	57

Figura 26 - Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + NP) período 96 horas 58

Figura 27 - Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AH) período 96 horas 58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Os 10 Ingredientes ativos mais vendidos em 2017	18
Tabela 2 - Propriedades químicas da Atrazina	19
Tabela 3 - Característica físicas da goethita	23
Tabela 4 - Descrição dos sistemas de leitos fixos	31
Tabela 5 – Propriedades físico-químicas do solo	33
Tabela 6 - Caracterização AC e AD	34
Tabela 7 - Características dos leitos fixos	35
Tabela 8 - Valor quantitativo de ATZ adsorvida	37

LISTA DE SIGLAS

AC	Água da Chuva
AD	Água Destilada
AH	Ácido Húmico
ATZ	Atrazina / Atrazina Atanor 50 SC
NP	Nanopartícula
SAC	Sistema com Água da Chuva
SAD	Sistema com Água Destilada
SACAH	Sistema com Água da Chuva e Ácido Húmico
SACNP	Sistema com Água da Chuva e Nanopartícula
SACNPAH	Sistema com Água da Chuva, Nanopartícula e Ácido Húmico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 AGRICULTURA ATUAL	14
3.2 ADSORÇÃO	15
3.3 LEITO FIXO E SUA APLICAÇÃO NO ESTUDO DE ADSORÇÃO	17
3.4 ATRAZINA	18
3.5 SOLOS	20
3.6 NANOGOETHITA	22
3.7 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA	24
4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	26
4.1 MATERIAIS	26
4.2 MÉTODOS	27
4.2.1 Preparo do solo	27
4.2.2 Água da Chuva (AC) e água destilada (AD)	28
4.2.3 Preparo da Solução de Atrazina	28
4.2.4 Leito Fixo	29
4.2.5 Brancos	29
4.2.6 Adsorção da ATZ no Sistema	30
4.3 Quantificação da ATZ	31
5 RESULTADOS E DISCUÇÕES	33
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DA CHUVA E DA ÁGUA DESTILADA	33
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DA CHUVA E DA ÁGUA DESTILADA	34
5.3 PARÂMETROS ATRAZINA ATANOR 50 SC	34
5.4 COMPORTAMENTO DE ESCOAMENTO NA COLUNA DE LEITO FIXO	34
5.5 QUANTIFICAÇÃO DA ATRAZINA	35
6 CONCLUSÕES	42
REFERÊNCIAS	44
ANEXO A – Leituras de Cromatografia de Alta Eficiência	53

1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos organossintéticos entraram no mercado mundial após a Segunda Guerra Mundial. O Brasil foi um dos países que incluiu essa tecnologia no mercado. Fatores que influenciaram para o consumo e produção no território nacional foram: as políticas públicas de financiamento agrícola, industrialização do setor econômico brasileiro, modernização da produção agrícola e táticas de internacionalização de empresas líderes mundiais do setor de agrotóxicos (PELAEZ e MIZUKAWA, 2017).

O II Plano Nacional de Desenvolvimento concebeu a instalação do Programa Nacional dos Defensivos Agrícolas em 1975, juntamente com a mudança da economia do setor agrícola para o setor industrial. Estes eventos influenciaram para que a agricultura fosse industrializada. Dentre as novas tecnologias a serem aplicadas, destacam-se emprego de mecanização e insumos desde os biológicos aos químicos, onde enquadram-se os agrotóxicos (TERRA e PELAEZ, 2009).

Entretanto, a inclusão dos agrotóxicos organossintéticos não se deve somente a ambição de crescimento econômico. Foi encarada como uma alternativa eficaz para evitar perdas de produção ocasionadas pela degradação do solo e pragas agrícolas e urbanas. Outro fator que influenciou o emprego excessivo de agroquímicos sintéticos foi o aumento da demanda de alimentos, devido ao crescimento populacional. (PELAEZ et al., 2015)

O excesso deste produto retrata uma economia sem fins sustentáveis, o que se torna uma preocupação para sociedade. Tal tecnologia interfere tanto no ecossistema quanto na saúde do consumidor. A molécula de agrotóxico, quando atinge o solo, não importando o seu método de aplicação, esta pode afetar distintas cadeias tróficas e interferir no desenvolvimentos de seres vivos (STEFFEN et al., 2011).

O agrotóxico pode se infiltrar no solo pela ação das chuvas. Dependendo da natureza química desta substância, terá maior ou menor interação com o solo. Podendo ser conduzidos aos lençóis freáticos, lagos e rios (STEFFEN et al., 2011)

Em busca de desenvolver uma agricultura sustentável, opta-se hoje pelo incremento de matéria orgânica (MO) ao solo, sendo alguns fertilizantes (CABRAL, et al., 2016) formulados com substâncias húmicas (SH). As SH são os principais constituintes da matéria orgânica, correspondendo em alguns casos, a 80 % desta

(STEVENSON, 1994). Essas substâncias, além de serem usadas para enriquecer o solo, podem reter poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no solo, uma vez que são macromoléculas com sítios polares e apolares. Dentre os poluentes orgânicos que interagem com essas substâncias estão os agrotóxicos, através de mecanismos como forças de London, trocas iônicas ou catiônicas e ligações covalentes nos sítios ativos dessas moléculas (VARGA et al., 2000; SANTOS e PAES, 2016; BAMBIRRA, 2016; ROSA et al., 2017).

Estudos envolvendo o uso da nanopartículas (NP) têm se apresentado como uma opção para remediação de ambientes impactados (GONÇALVES et al., 2009; VIEIRA et al., 2018). Devido à sua elevada capacidade de adsorção, por possuírem maior área superficial, podem contribuir para redução de poluentes, como agrotóxicos, evitando que os mesmos cheguem aos lençóis freáticos (FALONE e VIEIRA, 2004). Porém, como também possuem propriedades catalíticas, a quantificação de sua eficiência na imobilização deve considerar tanto sua interação com os agroquímicos como com a MO presente nos ambientes. As NPs possuem um custo elevado, porém, a extração destas de resíduos industriais pode aumentar a vantagem em sua aplicação. A nanogoethita usada neste trabalho foi recuperada de resíduos de drenagem ácida de minas (dam), com custo bastante reduzido pode ser uma alternativa para remediação de solos. Por ser um óxido de ferro (α -FeOOH) termodinamicamente estável em temperatura ambientes pode ser aplicada sem comprometer a qualidade do meio (MAGALHÃES e CAMPOS, 2012; ARAÚJO et al., 2016).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Determinar a eficiência da presença de nanogoethita em solos, com e sem incremento de ácido húmico (AH), na adsorção do herbicida Atrazina.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Coletar e preparar o solo para compor os leitos fixos.
- b) Coletar e caracterizar água da chuva pelas análises de pH e temperatura.
- c) Caracterizar o solo antes e depois de submetidos à lixiviação através das análises físico-químicas de pH, granulometria, micronutrientes, macronutrientes, teor de argila e matéria orgânica.
- d) Preparar os leitos fixos, com 120 g de solo esterelizados em cada, com vazão de 1 gota a cada 2 segundos, nas condições experimentais: com e sem ATZ; com e sem NP; com e sem acréscimo de AH; com NP e AH simultaneamente.
- e) Quantificar o teor de ATZ resultante na água da chuva (AC) lixiviada nas colunas de leitos fixos em coletas nos tempos de 60 e 120 minutos.
- f) Comparar a eficiência de adsorção entre as situações reproduzidas

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 AGRICULTURA ATUAL

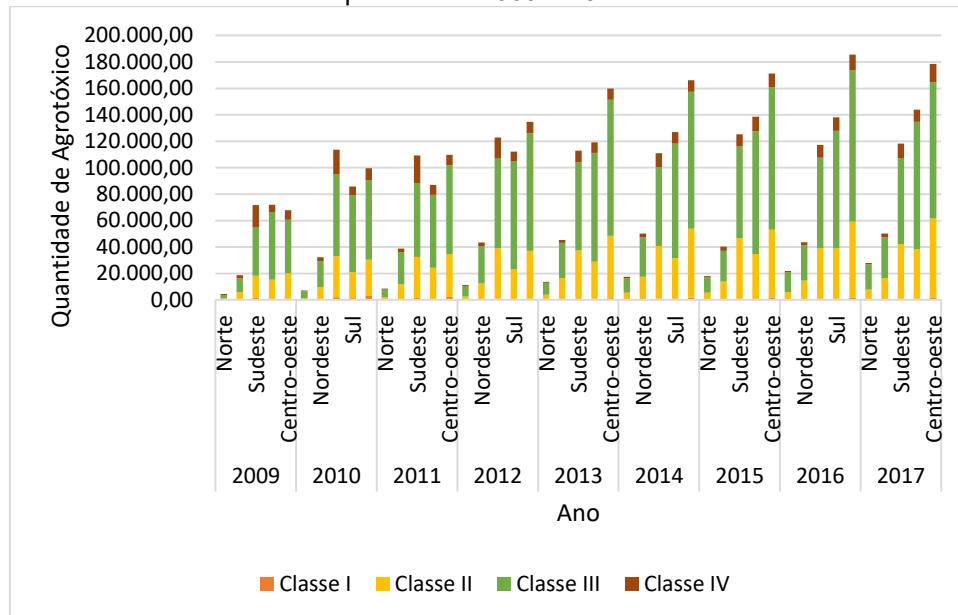
Nos últimos 28 anos, a área de plantação agrícola e a produtividade obtiveram um grande crescimento, boa parte desses avanços são consequências dos novos modelos de exploração do solo e produção integrada. As diversificadas plantações existentes no cenário brasileiro, não importando o seu tamanho, enfrentam diariamente desafios na atualidade, como conciliar uma lucratividade que garanta cobrir todo o custo gerado, possibilitar a qualidade dos produtos, da vida dos colaboradores que lidam diretamente com as plantações, certeza de novos investimentos, além do controle de pragas, doenças e nematoides (LAMAS, 2018; VIANA, 2018).

As plantas daninhas são consideradas disseminadoras de doenças e pragas, essas são definidas como plantas que se desenvolvem de forma espontânea em locais de atividade humana, causando prejuízo à atividade exercida na área. A redução da produtividade de culturas e valor da terra, déficit na qualidade do produto agrícola, dispersão de pragas e doenças, geração de custos e problemáticas no manejo agrícola, perda de água e danos à vida do ser humano, são alguns dos aspectos negativos que as plantas daninhas ocasionam para uma propriedade (CARVALHO, 2013).

Segundo os dados os dados obtidos pelo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2019), no último ano o Paraná foi o segundo estado brasileiro com maior área de plantação e produção de milho, perdendo somente para o estado do Mato Grosso, a região sudoeste do estado tem importante participação nesses números, em 2017 Capanema, Pato Branco, Verê, Francisco Beltrão, Dois Vizinhos, Itapejara d'Oeste, Coronel Vivida, Clevelândia, Mangueirinha e São João foram os dez municípios que apresentaram maior área em hectare colhida de milho, dentre um número de 42 municípios. Devido a este destaque no setor agrícola, imagina-se que a região seja vulnerável a exposição de agrotóxicos. Conforme as bulas disponibilizadas pela ADAPAR – Agência de Defesa Agropecuária do Paraná, a Atrazina é um herbicida indicado para culturas de milho, e o alto consumo deste no estado é confirmado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente, no ano de 2017 o Paraná teve o índice de venda de 2.689,52 toneladas de Atrazina.

Não somente no Paraná, mas também no cenário nacional, o aumento da comercialização de ingredientes ativos desde 2009 até o ano de 2017, último período de atualização pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, tem aumentado, este comportamento pode ser visualizado no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Quantidade de agrotóxico comercializado por classe de periculosidade ambiental no período de 2009 a 2017.



Fonte: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (2019).

3.2 ADSORÇÃO

De acordo com Moreira (2008) a adsorção é um métodos que vem sendo empregado com frequencia para tratamento de ambientes aquáticos. Este método tem se mostrado eficiente e as indústrias estão utilizando para reduzirem a toxicidade de seus efluentes.

É um processo de transferência de massa, onde uma espécie, adsorvato, acumula-se na interface de outro material, o adsorvente. Esse mecanismo pode ser através da adsorção química ou da adsorção física. A quimiossorção é altamente específica, onde o adsorvato se liga a sítios ativos específicos do adsorvente. A fisiossorção a interação se dá entre forças de Van de Waals, relativamente fracas.

Vários fatores influenciam o processo de adsorção, dentre eles: área superficial; propriedades físico-químicas do adsorvente e do adsorvato; temperatura; potencial de carga zero e pH. Como a adsorção é um fenômeno de superfície, a intensidade que ocorre a adsorção é conforme a proporção de área disponível, sendo

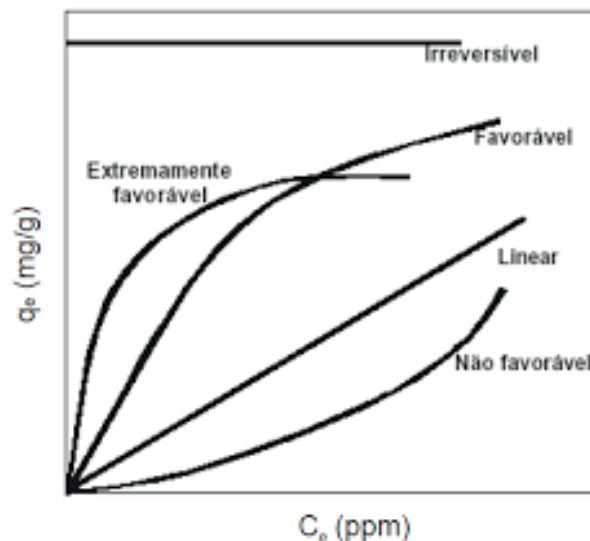
importante considerar o número e a distribuição de tamanho dos poros, a natureza do adsorvente e os grupos funcionais presentes na sua superfície (VIDAL et al., 2014).

Propriedades do adsorvato como tamanho, é relevante ser analisado quando há dependência do transporte intraparticular. A polaridade do componente também influencia nos resultados de adsorção, pois quando se trabalha com um adsorvato polar, este tende a possuir afinidade por solvente ou para um adsorvente dependendo da polaridade proporcionada. Temperatura, é outra variável considerada influente para o processo, esta quando elevada, proporciona o aumento da energia cinética, mobilidade do adsorvato e provoca uma taxa de difusão intraparticular no adsorvente. Portanto o aumento da temperatura tende a favorecer, para o mecanismo de adsorção (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004 apud VIDAL, 2014).

O pH é um parâmetro muito determinante na adsorção, pois conforme este, são ocasionadas as cargas na superfície do adsorvente e rege as interações entre o adsorvente e adsorvato, pelas interações eletrostática. A oposição das cargas entre o adsorvente e o adsorvato é necessária, pois quando iguais, ocorre a repulsão do adsorvato com a superfície do adsorvente, impossibilitando a adsorção (TOLEDO et al., 2005 apud VIDAL et al., 2014).

A relação entre a concentração do composto na fase líquida e a concentração no adsorvente é representada através de isotermas de adsorção. Cada tipo de isoterma representa o comportamento de adsorção. Na figura 1, são apresentadas as isotermas mais comuns (DO, 1998).

Figura 1 – Classificação das isotermas de adsorção



Fonte: (DO, 1998)

Sendo:

- a) Linear: indica capacidade máxima de adsorção, a concentração adsorvida é proporcional a quantidade no fluido;
- b) Favorável: representa uma carga sólida alta, mesmo estando em um meio fluido com baixa concentração;
- c) Extremamente favorável: mostra uma situação em que o nível de concentração de adsorvato é baixo no fluido, mas consegue-se extrair uma quantidade relativamente grande do mesmo;
- d) Não favorável: expressa baixa capacidade de remoção em níveis baixos de concentração.

Os modelos mais utilizados para descrever as isotermas são: Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer, Emmett e Teller). O Modelo de Langmuir considera que conforme as moléculas são adsorvidas na superfície do adsorvente elas tendem a se distribuir uniformemente, formando uma única camada que recobre toda a superfície. O modelo de Freundlich condiz com a ideia de que os sítios ativos estão distribuído de forma logarítmica. Este modelo é válido quando não há interação entre as molécula de adsorvato. Por fim, o modelo de BET, segue o conceito de Langmuir porém, admite que as camadas são capazes de produzir sítios de adsorção, resultando em uma disposição de uma camada sobre a outra (McCABE et al., 1993; BARBOSA, 2013).

O mecanismo de adsorção ocorre até o ponto de equilíbrio, quando ocorre o contato do adsorvente com o adsorvato, os íons ou moléculas têm uma tendência de serem transferidos para a superfície do adsorvente até o momento em que a concentração na fase líquida se torna constante, o que indica que o adsorvente atingiu o equilíbrio, onde não é mais possível a ocorrência de transferência de massa, do meio para a superfície do adsorvente (COONEY, 1999 apud MELO et al., 2014).

3.3 LEITO FIXO E SUA APLICAÇÃO NO ESTUDO DE ADSORÇÃO

Uma forma de reproduzir a lixiviação do agrotóxico no solo, é a técnica estudada em operações unitárias, leito fixo. Este sistema representa uma situação sólido-fluido vertical, onde é permitido a compactação do solo junto ao contaminante e o escoamento de água no sistema, que pode ser considerado como uma reprodução

do escoamento da água da chuva através do solo. Esse método possibilita ter como base a utilização de equações de conservação da espécie química e da massa para ambos estados físicos, obtém-se também a velocidade ao longo do leito e os perfis longitudinais de concentração (VIEIRA, 2014).

Para o desenvolvimento da aplicação de colunas de recheio, é necessário o conhecimento de fenômeno de transferência de massa, que é o fenômeno de principal interesse na adsorção do agrotóxico na matéria orgânica e na superfície da nanogoethita. Para a obtenção pontual da transferência de massa, utiliza-se a equação de continuidade, por esta descrever a variação de concentração mássica da solução (CREMASCO, 2002).

Segundo Cremasco, 2002, a equação de continuidade pode ser regida pela lei ordinária de difusão e convecção. Quando adota-se o fluxo do soluto em relação a velocidade de difusão, expressa mais uma velocidade relativa do que um fenômeno molecular entre soluto-meio, essa relação é caracterizada pelo coeficiente de difusão, grandeza que apresenta a interação soluto-meio, ela pode ser dividida em três situações distintas, regime permanente sem reação química, regime transiente e sistema com reação química. Já a relação de transferência de massa por convecção, é quando a contribuição convectiva é a principal influência do transporte do soluto, onde a convecção mássica pode ser forçada ou natural.

3.4 ATRAZINA

A Atrazina está entre os 10 ingredientes ativos mais comercializados no ano de 2017, sendo o sexto agrotóxico mais vendido no país, como destacado na Tabela 1.

Tabela 1 - Os 10 Ingredientes ativos mais vendidos em 2017

Ingrediente Ativo	Vendas (ton. IA)	Ranking
Glifosato e seus sais	173150,74736658	1º
2,4-D	57389,34875415	2º
Mancozebe	30815,094324	3º
Acefato	27057,65937	4º
Óleo mineral	26777,623207027	5º
Atrazina	24730,899205	6º
Óleo vegetal	13479,1735823	7º
Dicloreto de paraquate	11756,3936572	8º
Imidacloprido	9364,566748	9º
Oxicloreto de cobre	7443,622276	10º

Fonte: Adaptado de Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (2018).

Conforme a Biblioteca Nacional de Medicina dos Estados Unidos 2019, a Atrazina é um composto utilizado amplamente. Apresenta em sua estrutura um anel de s-triazina, pertencente ao grupo químico da triazina. Usado no controle de plantas daninhas em plantações de milho, pois é capaz de inibir o fluxo de elétrons no fotossistema II das mesmas. Isso significa que ao absorver luz, os elétrons na clorofila do centro de reação não serão excitados para um nível de energia mais elevado e, conseqüentemente, não serão captados pelo aceitador primário de elétrons. (TROPALDI et al., 2017)

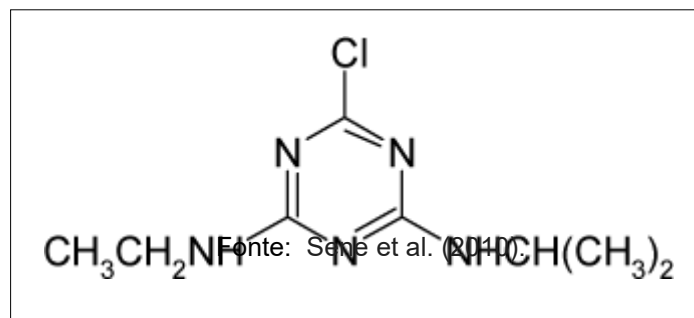
Em relação ao meio ambiente é considerado medianamente tóxico, classe II de periculosidade. Segundo Agência de Defesa Agropecuária do Paraná 2019, a composição química deste agrotóxico é 50% m/v de Atrazina e 58,4% m/v de outros ingredientes inertes. Na Tabela 2, são apresentadas as suas propriedades químicas e na Figura 2 sua fórmula estrutural.

Tabela 2 – Propriedades químicas da Atrazina

Propriedade	Valor da propriedade
Peso molecular	215,685 g/mol
Doadores de Hidrogênio	2
Aceitantes de Ligação de Hidrogênio	5
Massa exata	215,094 g/mol
Peso atômico	14
Unidade ligada a covalência	1
Composto carbonizado	sim

Fonte: Adaptado de PubChem.

Figura 2 – Fórmula estrutural da Atrazina



Apesar da Atrazina ser vista com uma alternativa de controle de pragas no meio agrícola, também é considerada um composto maléfico para o meio ambiente e conseqüentemente para a saúde dos seres vivos. Quando aplicado ao solo pode sofrer biodegradação através da fotólise ou hidrólise, remoção do radical alquila da molécula, clivagem do anel e ainda descloração. Conseqüentemente, os subprodutos da ATZ são encontrados com mais frequência no meio ambiente. Dentro eles, as

espécies: didealquilatrazina (DDA), desisopropilatrazina (DIA), desetilhidroxiatrazina (DEHA), hidroxiatrazina (HA), desetilatrazina (DEA). (COELHO; BERNARDO, 2017).

Tanto a ATZ como seus derivados, têm a capacidade de se disseminar no meio ambiente. Apresentam persistência no solo, baixa capacidade de hidrólise, uma razoável potencialidade de adsorção à matéria orgânica e alta capacidade de escoamento superficial. Conseqüentemente, a probabilidade de contaminação de solos, águas superficiais e subterrâneas é extremamente alta. A ATZ é considerado como um composto pouco tóxico e com risco ambiental moderado, porém, a possibilidade de toxicidade crônica nos seres vivos é o que preocupa, devido à sua acumulação e biopersistência no ambiente em conjunto com sua capacidade de disseminação (GARCINUÑO et al., 2003; DIAS et al., 2018).

Como a toxicidade provocada pelo ATZ é tratada hoje como um problema ambiental e social, estudos vem desenvolvendo técnicas para a minimização do impacto ambiental causado pelo composto químico. Observa-se que a matéria orgânica contribui de forma significativa para a preservação tanto do solo, quanto das águas superficiais. Quando se tem uma grande quantidade de MO no solo, a tendência de ocorrer uma lixiviação é bem menor, além de atuar de forma significativa na degradação do herbicida (REHAGRO, 2018).

3.5 SOLOS

As características dos solos dizem muito sobre a capacidade de disseminação, sorção e contaminação que os herbicidas podem causar. Quando os solos empregados para atividades agrícolas são mais argilosos, uma maior quantidade de pesticidas é indicada no momento da aplicação. Contudo, seu perfil indica um armazenamento de água maior quando comparado com os outros tipos de solo. Apresentam também o lençol freático mais profundo, o que pode minimizar os impactos gerados pelos pesticidas. Solos mais arenosos, por sua vez, apresentam maior arraste de materiais, que pode ser intensificado com as chuvas, ocasionando a percolação de substâncias presentes no solo, como os agrotóxicos. (RESENDE et al., 1995)

Para entender como ocorre o contanto entre pesticidas e solo, Prata (2002) descreve que as moléculas dos pesticidas podem ser retidas aos colóides minerais e orgânicos e depois passarem para formas indisponíveis, ou ser novamente liberadas

para a solução do solo, processo conhecido como dessorção.

Quando ocorre o excesso de lixiviação, o agrotóxico, que antes estava somente na região superficial, passa a compor as camadas mais intrínsecas do solo, podendo atingir o lençol freático (ROSSI et al., 2005). A penetração da água pode ainda alterar propriedades físicas do solo, como a porosidade de aeração e a resistência do solo à penetração, influenciando processos fisiológicos das plantas (Letey, 1985).

Nitossolos vermelhos, característicos do Sudoeste do PR, são classificados, de acordo com Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (EMBRAPA, 2018):

“Conceito – compreendem solos constituídos por material mineral, com horizonte B nítrico, textura argilosa ou muito argilosa (teores de argila iguais ou maiores que 350 g kg⁻¹ de TFSA) desde a superfície do solo, estrutura em blocos subangulares ou angulares ou prismática, de grau moderado ou forte, com cerosidade expressiva e/ou caráter retrátil.”

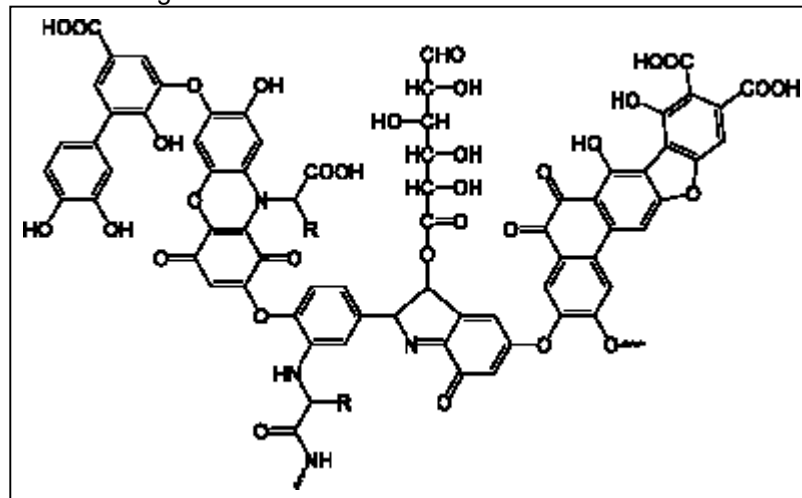
Nesta classe se enquadram solos que eram classificados, na maioria, como Terra Roxa Estruturada, Terra Roxa Estruturada Similar, Terra Bruna Estruturada, Terra Bruna Estruturada Similar e alguns Podzólicos Vermelho-Escuros e Podzólicos Vermelho-Amarelos.

Estes solos apresentam também, de acordo com a nova classificação da Embrapa: pH moderadamente ácido a ácido, teor de óxidos de ferro (Fe₂O₃) entre 150 mg e 360 mg por kg de solo e teor de Carbono orgânico é menor que 80 g . kg⁻¹ de solo.

De todo Carbono orgânico, as SH constituem até 80% e são classificadas em humina - insolúveis, ácidos húmicos (AH) – solúveis em meio ácido e ácidos fúlvicos (AF) – solúveis em qualquer pH. Os AH podem apresentar vários grupos funcionais oxigenados, como mostra a Figura 3. No entanto, a composição molecular depende das características do ambiente onde serão gerados e da biomassa orgânica. Entre as ações desta substância estão: adsorção de agrotóxicos, complexação de metais, formação de pseudomicelas, redução de toxicidade do meio por diminuir a disponibilidade de poluentes, sorção de gases orgânicos e inorgânicos, além de propriedades oxirredutoras. (STEVENSON, 1994; ROSA, 2001; RAUEN et al., 2002; BALDOTTO e BALDOTTO, 2014; MARTINEZ-BALMORI et al., 2014).

A estrutura molecular do ácido húmico na Figura 3, indica o seu tamanho e complexidade. Segundo Montgomery (1997) o herbicida é adsorvido de forma escassa nos colóides de solos, conseqüentemente o composto fica vulnerável a lixiviação.

Figura 3 - Estrutura molecular do ácido húmico



Fonte: Stevenson (1994).

3.6 NANOGOETHITA

Segundo as atribuições determinadas na Resolução nº 218, de 29 de junho de 1973, dentro das diversas áreas de atuação da engenharia química, tem-se as seguintes vertentes: reparo de produtos químicos, tratamento de água e instalação de tratamento de rejeitos industriais. Esta linha de atuação tende a crescer, devido a requisição de serviços e tecnologias sustentáveis. Diante disto a profissão vem tentando desenvolver várias técnicas para a degradação de agrotóxicos no solo e na água.

A nanotecnologia é um dos estudos que tem ganhado destaque na remediação de ambientes impactados.

A escala das NPs é definida em relação ao diâmetro e está compreendida entre 1 e 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), mesma escala de átomos e moléculas. É nesta mesma dimensão que se trabalha e se desenvolvem materiais nanotecnológicos. (AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL e FUNDAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2010).

Quando se cogita a aplicação dessa nova tecnologia na remediação de compostos indesejados no solo, tem-se o interesse que a nanopartícula atue como um adsorvente e/ou catalisador, aumentando o grau de sorção no meio e acelerando a velocidade da reação, que neste caso, seria a velocidade de degradação da Atrazina. Entretanto, é necessário avaliar sucintamente a estrutura molecular e o

comportamento da Atrazina no meio, para assim obter um adsorvente e catalisador que favoreça a reação, pois da mesma forma que este pode acelerar a reação, pode também retardá-la, o que não é de interesse (FOGLER, 2015).

Alguns minérios à base de ferro, possuem a capacidade de realizar adsorção. O desenvolvimento destes é relevante, pois o ferro é um elemento abundante na Terra, estando presente em 35% da massa total do planeta, o que indica uma viabilidade econômica devido ao seu custo baixo para a obtenção da matéria-prima. Sua maior disponibilidade é em forma de Fe^{2+} , quando exposto a superfície, rapidamente sofre oxidação e se torna Fe^{+3} . A goethita é um minério com 63% em massa de ferro, apresenta características físico-químicas, magnéticas, elétricas e estruturas que favorecem para realização de adsorção, na Tabela 3 são apresentadas as suas propriedades físicas (FABRIS; PEREIRA, 2012).

Tabela 3 – Característica físicas da goethita

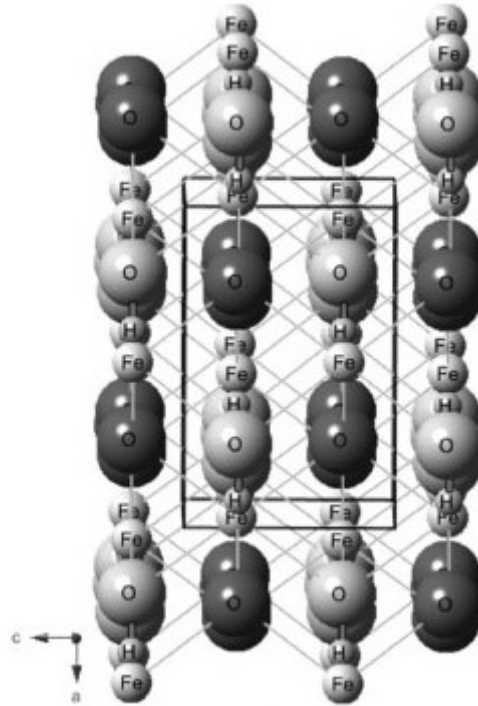
Características	Goethita
Estrutura	Cristalina
Forma da partícula	Agulha
Cor da partícula	Marrom-amarelado
Massa específica (g/cm ³)	4,26
pH ponto de carga zero	7,5
Área específica(m ² /g)	39,52

Fonte: Adaptado de Cornell e Schwertmann (2003).

Por ser um minério adsorvente, aparentemente eficaz e de baixo custo, o interesse da sua aplicação industrial tem aumentado ao longo dos anos. Quando a goethita é disponibilizada na forma de nanogoethita, a qualidade de adsorção tende a ser maior, por apresentar uma razão de área/volume elevada (MAGALHÃES e CAMPOS, 2012; NOGUEIRA, 2014; FOGLER, 2015).

A aplicação de nanogoethitas altamente purificadas e de baixo custo, provenientes de drenagem ácida de minas como um adsorvente tem se demonstrado vantajosa nas remediações ambientais. (ANDERSEN et al., 2012; FLORES et al., 2012).

Conforme Figura 4, pode-se perceber sua estrutura ortorrômbica (cada íon Fe^{3+} coordenado com três íons O^{2-} e 3 hidroxilas OH^-), formando octaedros (OLIVEIRA et al., 2013).



Fonte: OLIVEIRA et al., 2013

As nanogoetitas possuem amplo espectro operacional de pH, lixiviação controlável de ferro em solução, grande área superficial e com alto teor de hidroxila. (LIU et al., 2014)

Os óxidos de ferro possibilitam a adsorção específica e não específica, ambos são mecanismos fundamentais para retenção do adsorbato (líquido indesejado) no adsorvente (estrutura sólida). (OLIVEIRA et al., 2013)

Esta NP, em temperatura ambiente é considerada, termodinamicamente, o óxido de ferro mais estável. Quando obtida, é possível realizar a conversão da mesma para nanohematita em temperaturas superiores a 200 °C, pela perda de hidroxilas (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; ARAÚJO; BAPTISTELLA; MADEIRA, 2015).

3.7 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), é uma das técnicas de separação mais utilizadas, para a obtenção de dados quantitativos e qualitativos. Esta técnica é utilizada na indústria química, análises clínicas, purificação, identificação e quantificação de componentes. A CLAE em fase reversa, representa um sistema que utiliza duas fases, uma móvel, a qual apresenta uma maior polaridade e a estacionária,

de menor polaridade, a qual pode ser aplicada para determinação de componentes químicos, como agrotóxicos (TONHI et al., 2002; ARGENTON, 2010).

Para compostos orgânicos que indicam alta polaridade e baixa volatilidade e uma baixa estabilidade térmica, são adequados a serem determinados pelo método CLAE. Para uma determinação com um alta índice de qualidade, é importante ter o conhecimento físico-químico do analito, quando conhecida sucintamente suas propriedades, pode-se evitar a ocorrência de problemas relacionados a reações secundárias ou degradações da estrutura, no desenvolvimento do método (SILVA; COLLINS, 2011).

A CLAE, pode detectar e quantificar agrotóxicos presentes na água, permitindo avaliar, se o quantificado, estão dentro do permitido pela legislação. Conforme a Portaria de Consolidação (PCR) MS nº 5 de 03 de outubro de 2017, Anexo XX apresenta que o valor máximo de Atrazina, em água potável, é de 2µg/L (LOPES, M. N. T. et al., 2011)

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 MATERIAIS

O solo utilizado para o desenvolvimento do presente trabalho, foi coletado no terreno da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão.

A água da chuva foi coletada de uma cisterna caseira da cidade de Francisco Beltrão, Paraná e a água destilada utilizada, foi a oferecida pelos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão.

O herbicida aplicado, foi a Atrazina comercial (Atrazina Atanor 50 SC), presente na Figura 5 e 6, nesta a cada 1L corresponde a 500g de Atrazina.

Figura 5 – Atrazina Atanor 50 SC (comercial)



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 6 – Atrazina sem diluição



Fonte: Autoria própria (2019).

A nanopartícula (NP) de goethita apresentada na Figura 7, foi disponibilizada pela Universidade Federal de Santa Catarina – Laboratório LEMA, é proveniente do resíduo de mina da Carbonífera Criciúma – SC. Foram caracterizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Física – Porto Alegre. O AH utilizado, Figura 8, foi o sal de sódio de ácido húmico da Sigma Aldrich, sem tratamento.

O AH utilizado, Figura 8, foi o sal de sódio de ácido húmico da Sigma Aldrich, sem tratamento.

Figura 7 – Nanogoethita



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 8 – Ácido húmico



Fonte: Autoria própria (2019).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparo do solo

Após a coleta do solo, realizou-se a primeira operação unitária, secagem do solo, o solo ficou durante 72 horas em uma estufa à 105°C, temperatura utilizada para eliminar a umidade presente no meio. Segundo Nadruz (1959, p. 8), o tamanho efetivo do solo, é o referente à 10% do peso total do mesmo, sendo necessário usar uma peneira que retenha 90% do peso do solo, portanto com base no aplicado por Junior e Silva, foi determinado que a granulometria de 0,250mm era a mais adequada para aplicação do sistema.

Para alcançar a granulometria desejada, conforme a aparência apresentada na Figura 9, o solo foi peneirado em uma peneira eletrônica de 60 mesh, como uma abertura de 0,250 mm. O tempo de operação de peneira foi de 15 min, sendo que pouco menos que 90% do solo ficou retido.

Figura 9 – Solo



Fonte: Autoria própria (2019).

Posterior ao peneiramento o solo foi submetido ao autoclave durante 20 minutos, após 24 horas o mesmo foi auto clavado por mais 20 minutos, conforme os procedimentos de MAZARO et al., 2007. O emprego do procedimento na autoclave foi necessário para eliminar a presença de microorganismos no meio. Por fim, o solo foi armazenado na geladeira, para não ocorrer a poliferação de microorganismos no meio.

4.2.2 Água da Chuva (AC) e água destilada (AD)

Tanto a AC e a AD foram submetidas a análises de temperatura e pH, sendo todas realizadas em triplicata.

4.2.3 Preparo da Solução de Atrazina

A quantidade de Atrazina aplicada ao solo, foi determinada com base na faixa de detecção do cromatógrafo ($5-300 \text{ mg L}^{-1}$). Escolheu-se utilizar uma concentração de 150 mg L^{-1} na aplicação, sabendo que o principal interesse da análise é quantificar e avaliar a adsorção em distintas situações.

Foi coletada com uma micropipeta, uma quantia de $1000 \mu\text{L}$ de Atrazina Atanor 50 SC, esta foi depositada em uma balão volumétrico de 500mL, o qual teve o seu volume completado com água Milli-Q, assim obteve-se uma solução de Atrazina

de 150 mg L⁻¹.

Para os cálculo de concentração desejada, foi levado em consideração que no produto comercial, a cada 1 L, tem-se 500 g de Atrazina.

4.2.4 Leito Fixo

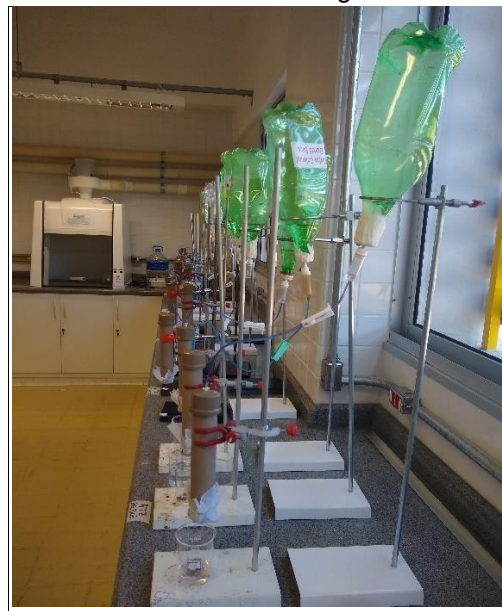
As estruturas dos leitos de recheios foram de poli cloreto de vinila (PVC), com um tamanho de 20cm de comprimento e um diâmetro de interno de aproximadamente 3,8cm. Todos tinham acoplado em seu topo, uma mangueira com um controlador de vazão de água, a água foi armazenada em garrafas de politereftalato de etileno (PET), que serviram como reservatórios e na parte inferior foi revestido com um tecido para reter o solo presente no preenchimento e todos outros compostos sólidos que foram adicionados no sistema. Na figura 10 e 11, pode- se observar o sistema aplicado.

Figura 10 – Leito fixo



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 11 – Estrutura de armazenamento escoamento de água



Fonte: Autor própria (2019).

4.2.5 Brancos

Foram aplicados quatro modelos referente ao branco, todos em triplicatas. No primeiro sistema, os leitos foram preenchidos com solo e submetido ao escoamento de AC. No segundo, os leitos continham solo e escoamento da AC, o terceiro caso os leitos recheados de solo com o acréscimo de 2% de AH, esta porcentagem foi

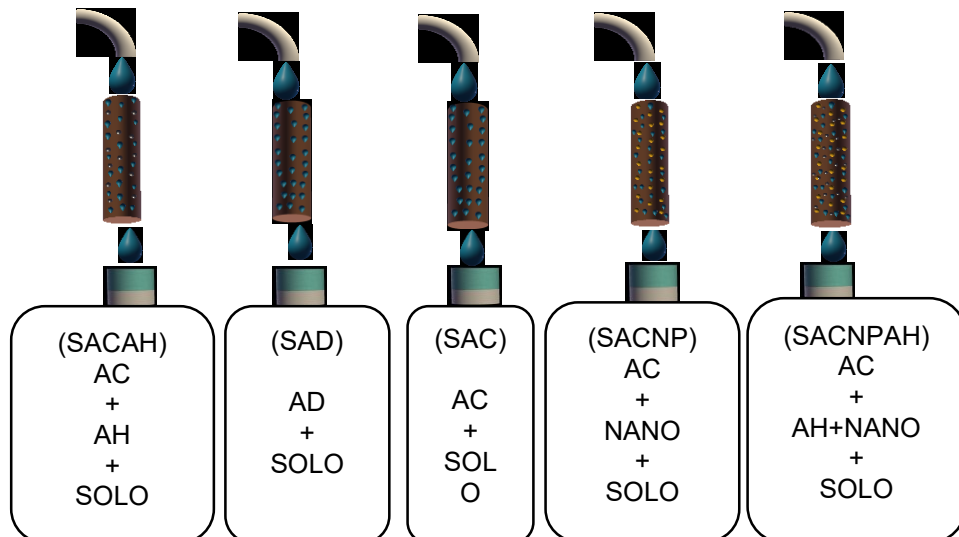
realizada com base na quantidade de solo presente no leito, e escoamento da AC. Por fim os leitos foram preenchidos com solo e 0,9% de acréscimo da nanogoethita, com o escoamento da AC.

4.2.6 Adsorção da ATZ no Sistema

Em todos os sistemas aplicados para a avaliação da adsorção da ATZ, foram dispersos 20mL da solução de ATZ com uma concentração de 150ppm na superfície do solo, após a aplicação do herbicida, o leito ficou em ausência de luz durante 5 horas, para o agrotóxico ser adsorvido no solo.

Após 5 horas, iniciou-se o escoamento de água. As vazões de todos os reservatórios de água foram reguladas para 1 gota a cada 2 segundos, quando iniciou-se o gotejamento dos leitos, foram coletadas alíquotas no período de uma e duas horas. O Esquema 1 e a Tabela 5, apresentam os sistemas de aplicação da metodologia para a avaliação da adsorção da ATZ em distintos meios.

Esquema 1 – Sistema de adsorção da Atrazina



Fonte: Autoria própria (2019)

Tabela 4 – Descrição dos sistemas de leitos fixos

Leito	Massa de solo (g)	Massa de NP	Massa de AH (g)	Massa de ATZ (ppm)	Volume de água (mL)
SAD	210	0	0	150	250
SAC	210	0	0	150	250
SACNP	210	1.9	0	150	250
SACAH	210	0	4.2	150	250
SACNPAH	210	1.9	4.2	150	250

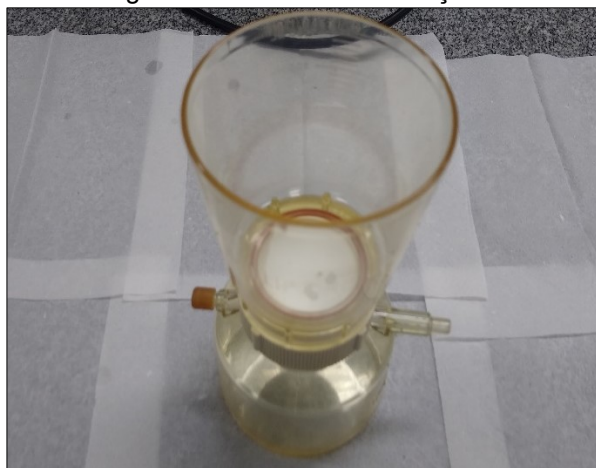
*Todas as amostras foram feitas em triplicata e a água percolada foi recolhida nos tempos de 1h e 2h após a primeira gota atravessar o leito.

Fonte: Autoria própria (2019)

4.3 Quantificação da ATZ

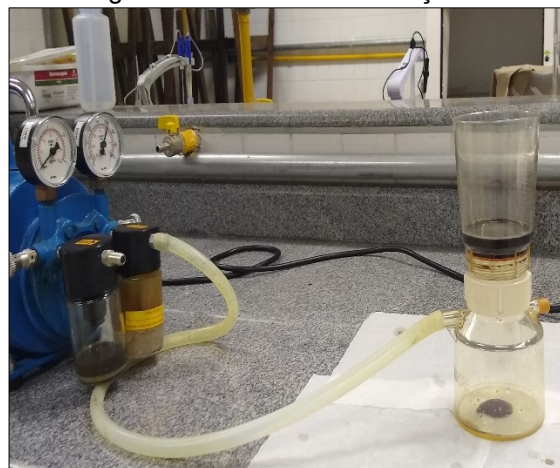
Todas as análises cromatográficas foram realizadas no equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) da marca Varian, modelo 920-LC, na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná no Campus de Pato Branco. Antes de encaminhar as amostras para as análises das amostras líquidas HPLC, foi necessária a filtração das amostras através de uma membrana de politetrafluoretileno, sob pressão, como apresentado nas Figuras 12 e 13.

Figura 12 – Sistema de filtração I



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 13 – Sistema de filtração II



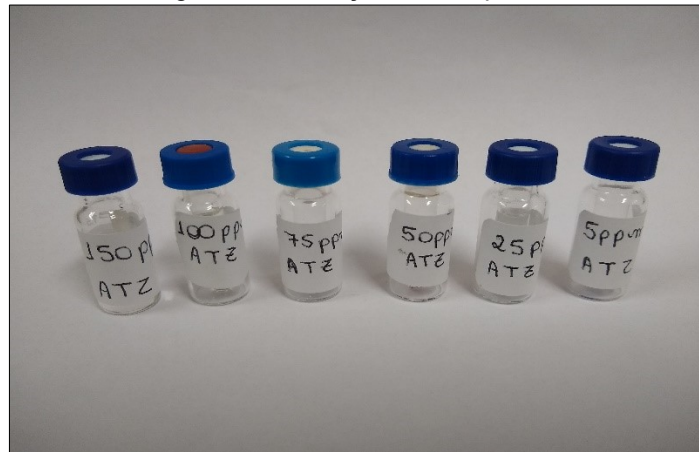
Fonte: Autoria própria (2019).

A filtração foi realizada para retirar todas as impurezas que poderiam ser prejudiciais para a determinação do agrotóxico e que pudessem danificar o equipamento.

Junto com as amostras, foram preparadas soluções a partir da solução de Atrazina Atanor 50 SC 150ppm, apresentada no tópico 4.2.2, para a construção da

uma curva padrão com as concentrações de 5, 25, 50, 75, 100 e 150ppm, como apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Soluções curva padrão



Fonte: Autoria própria (2019).

As configurações para realizar a determinação da Atrazina, foram baseadas no estudo realizado por Amadori et al. (2013). Foi utilizada uma coluna em fase reversa C-18 Microsorb MV 100 (250 x 4,6mm, 5 μ m tamanho de partícula), em fluxo de 1mL min⁻¹, fase móvel (A): água, solvente B: Acetonitrila, inicialmente foi utilizado 5% do solvente, posterior passou para 15% em 15 min, 25% em 25 min, 40% em 35 min, 95% em 38 min e 42 min e por fim 5% de B em 46 min, sendo estabilizado até 54 min, Temperatura fixa da coluna foi igual à 30 °C, o volume de injeção das amostras foi de 10 μ L.

5 RESULTADOS E DISCUÇÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DA CHUVA E DA ÁGUA DESTILADA

Os dados referentes a caracterização do solo, estão apresentados na Tabela 7. Todas as análises de caracterização do solo, foram realizadas pelo laboratório Solanálise, Francisco Beltrão – Paraná.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas do solo

Elementos	mg/dm ³	Cmol/dm ³
Cálcio		1,54
Magnésio		0,57
Potássio	35,10	0,09
Alumínio		1,28
H + alumínio		10,45
Soma de bases		2,20
Capacidade de troca de cátions pH 7.0		12,65
Capacidade de troca de cátions efetiva		3,48
Ferro	70,40	
Manganês	95,90	
Cobre	4,20	
Zinco	0,80	
pH CaCl ₂		4,10
Fósforo	2,25	
Fósforo rem	6,80	
Nível crítico de fósforo	6,90	
	g/dm ³	
Carbono	2,88	
Matéria orgânica	4,95	
Granulometria %		
Areia	17,50	
Silte	13,75	
Argila	68,75	
		%
Sat. alumínio	36,78	
Sat. bases	17,39	

Fonte: Adaptado de Solanálise (2019)

Dados que foram considerados relevantes para a compreensão do comportamento de adsorção da ATZ no leite, foi inicialmente o pH do solo, o qual apresentou um valor de 4,95, indicando um solo ácido, o que pode ter possibilitado atividades de hidrogênio no meio. Capacidade de troca catiônica do solo foi consideravelmente média e uma capacidade de troca catiônica em pH 7 foi relevantemente alta, conforme a avaliação proposta pelo laboratório Solanálise, além das análises citadas, a de saturação por base resultou em um valor baixo, o que

indicou um solo com tendências à infertilidade. Por fim, a quantidade de potássio no solo, apresentou um valor baixo, fato que pode ter contribuído para a adsorção, pois o potássio em excesso, pode tornar o meio propício a lixiviação (BRAGA, 2013; BRAGA, 2011).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DA CHUVA E DA ÁGUA DESTILADA

Temperatura e pH, foram as análises aplicadas para caracterização da AC e AD. Seus valores são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Caracterização AC e AD

Água	Temperatura	pH
AC	22,5°C	6,60
AD	22,5°C	7,35

Fonte: Aatoria própria (2019)

Esses parâmetros foram mantidos, pois o sistema tinha como finalidade ocorrer em condições ambiente.

5.3 PARÂMETROS ATRAZINA ATANOR 50 SC

Foram determinados dois parâmetros da ATZ na concentração de 150mg L⁻¹, temperatura e pH, os quais resultaram os respectivos valore, 23°C e 9,08.

5.4 COMPORTAMENTO DE ESCOAMENTO NA COLUNA DE LEITO FIXO

Nos quatro tipos de recheios empregados para os leitos, foram observadas duas características no comportamento do escoamento de água, cor e tempo inicial do lixiviado, as cores distintas podem ser visualizadas na Figura 15 e na Tabela 8, são apresentas as características referentes a cada tipo de recheio.

Figura 15 – Colorações da água lixiviada



Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 7 – Características dos leitos fixos

Recheio	Cor	Tempo(h)
Solo	Incolor	01:30
Solo + AH	Preto	02:57
Solo + nanogoethita	Amarelo-claro	01:59
Solo + AH + nanogoethita	Castanho-escuro	03:57

Fonte: Autoria própria (2019).

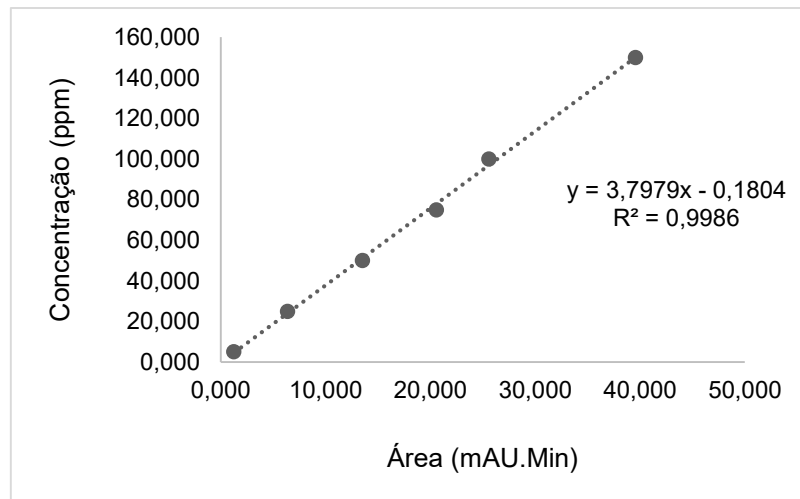
Quando foi aplicado o leito somente com a presença do solo, foi notado que houve nenhuma alteração da cor da água. Entretanto, quando o solo foi enriquecido com AH, na presença ou ausência da nanogoethita, a cor ficou predominantemente castanho-escuro. O recheio de solo acrescentado da nanogoethita, indicou uma coloração amarelo claro. O AH possui essa característica predominantemente escura, devido a sua diversificada composição, qual é dificilmente identificada, formam reações de síntese secundária, além de possivelmente ter presente em sua mistura carvão e terra preta (STEVENSON, 1994 apud BRAGA, 2000, 1994; FONTANA, 2009).

Em relação ao tempo de escoamento da água, após passar pelo recheio do leito fixo, notou-se que quando o solo teve a presença da nanogoethita com o AH, o tempo para iniciar o escoamento foi superior quando comparado com os outros três recheios. A NP pode ter contribuído para a retenção da água devido sua característica de superfície porosa e segundo Rocha & Rosa (2003 apud BALDOTTO; BALDOTTO, 2014), já o AH por apresentar compostos que são provenientes de combinações com argilas, possuindo conseqüentemente capacidade de retenção da água.

5.5 QUANTIFICAÇÃO DA ATRAZINA

5.5.1 Curva padrão

Para determinar a capacidade de adsorção da Atrazina no recheio, foram utilizadas concentrações conhecidas, para a construção da curva padrão, esta é apresentada pelo Gráfico 2. Os comportamentos das leituras cromatográficas, estão presentes no ANEXO I.



Fonte: Autoria própria (2019).

O comportamento da curva padrão apresentou uma linearidade, com um coeficiente de determinação próximo de 1, o que indicou uma boa expressão dos valores requisitados. A partir da Equação 1, gerada pelo gráfico da curva padrão, foi possível calcular as concentrações de ATZ presente em cada amostra submetida a cromatografia líquida de alta eficiência.

$$y = 3,7979 * x - 0,1804 \quad (1)$$

Onde:

$y = \text{concentração de ATZ};$

$x = \text{área ((mAU.Min));}$

5.2.2 Quantificação da Atrazina nas águas percoladas pelos leitos

Para as amostras SAD0 e SAC0 não foi identificada a presença de ATZ no meio. Tal resultado suspende a possibilidade do solo ou da água possuírem

contaminação do herbicida e interferir nos resultados dos balanços de massa, úteis para quantificar a adsorção.

5.5.2 Leito Fixo com a Presença da ATZ

As leituras de cromatografia líquida de alta eficiência, indicou que todos os modelos de leitos fixos expressaram a detecção da ATZ entre 5 e 7 minutos, após iniciar a leitura.

Para quantificar qual modelo de leito fixo sorveu mais ATZ e quais foram as possíveis interferências causadas pelo AH e pela nanogoethita, foi necessário aplicar a Equação 2, segundo Felder e Reousseau (2011, p. 75) referente ao balanço de massa global.

$$acúmulo = entrada + geração - saída - consumo \quad (2)$$

Onde:

acúmulo = concentração de ATZ retida no leito fixo

entrada = concentração inicial de ATZ (150ppm)

geração = nula (não há nenhuma reação no meio para geração de ATZ)

saída = concentração de ATZ nas amostras líquidas após a lixiviação

consumo = processo de degradação da ATZ

Com a resolução do equacionamento para cada leito fixo, contaminado de ATZ, obteve-se a Tabela 9, a qual proporciona a quantidade acumulada nos leitos e o quanto ficou adsorvido no solo, no AH e na nanogoethita, no primeiro e segundo do lixiviado.

Tabela 8 – Valor quantitativo de ATZ adsorvida

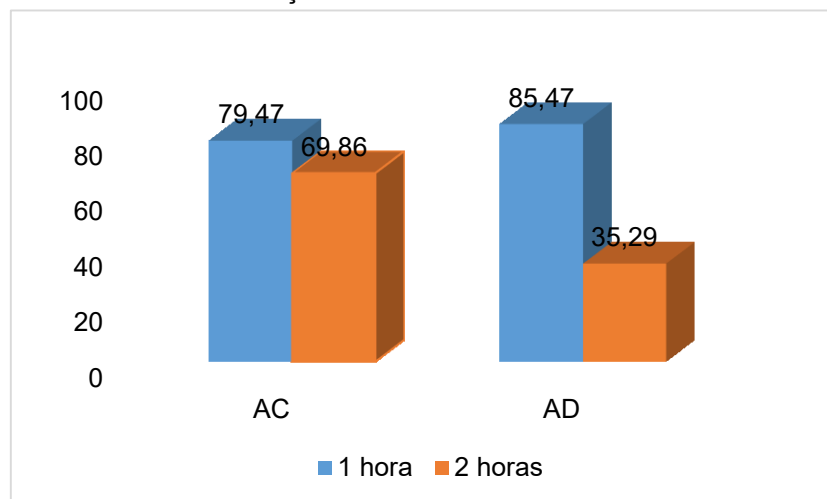
Coleta(h)	Leito fixo	Recheio(ppm)	Solo(ppm)	AH(ppm)	Nanogoetita(ppm)
1	SAD	85,476	85,476	-	-
	SAC	79,475	79,475	-	-
	SACAH	139,561	79,475	60,086	-
	SACNP	99,346	79,475	-	19,871
	SACNPAH	127,051	47,01	54,631	25,41
	SAD	35,29	35,29	-	-
	SAC	67,861	67,861	-	-

2	SACAH	108,381	67,861	40,52	-
	SACNP	69,707	67,861	-	1,846
	SACNPAH				
		138,635	83,321	51,71	3,604

Fonte: Aatoria própria (2019)

Para determinar a influência da água da chuva, no mecanismo de adsorção da ATZ, optou-se aplicar a lixiviação com a presença da água destilada e outra com a água da chuva, como explanado na anteriormente na metodologia. No Gráfico 3, observou-se que ambas situações apresentaram comportamentos quantitativos distintos.

Gráfico 3 – Quantificação de ATZ adsorvida no leito com AC e AD



Fonte: Aatoria própria (2019)

Notou-se que a adsorção da ATZ no recheio com a presença da AD foi superior, quando comparado ao uso da AC na primeira coleta, porém com duas horas de lixiviação a AC favoreceu mais para a adsorção. Como citado nos tópicos anteriores, a AC da chuva tem um pH um pouco menor do que o pH da AD, por ser uma pequena diferença, inicialmente o comportamento de ambos sistemas apresentaram poucas diferenças na adsorção, contudo ao longo do tempo o pH da AC pode ter contribuído para o aumento da adsorção, conforme Javaroni, Landgraf e Rezende (1998, p. 58 – 64) a ATZ é fracamente básica, consequentemente possui uma dependência do pH do sistema, quando este é menor a ATZ tende a ter mais afinidade com o meio, o que justifica o melhor desempenho do sistema com a AC após duas horas de lixiviação.

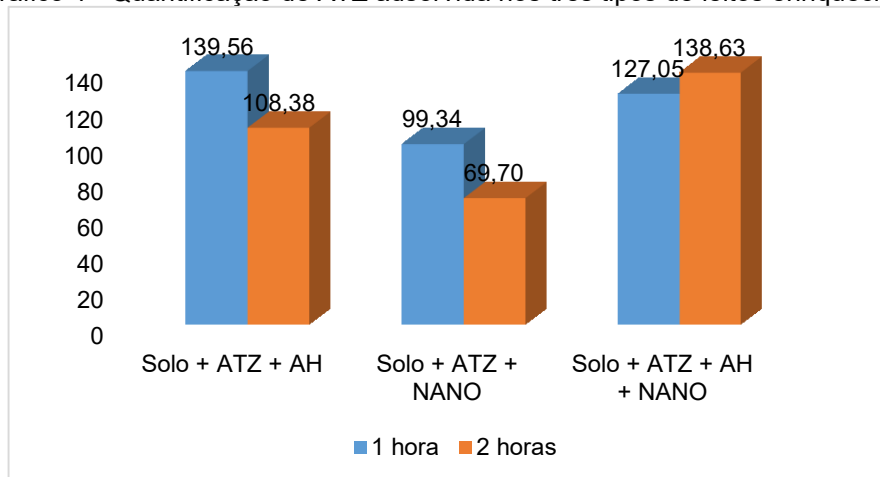
A concentração de ATZ lixiviada com a média dos dois tempos na presença

da AC foi de 50,88% e de 59,73% com a AD em relação a concentração pulverizada no solo. Este comportamento sem a presença de nenhum componente que pudesse agir como adsorvente além do solo, era o esperado, segundo Prosen (2012, p.1 – 18) a ATZ apresenta uma solubilidade de 33mgL^{-1} em temperatura ambiente, dado vinculado a sua polaridade, com um $\log K_{ow}$ de 2,2 – 2,7, esses são fatores que possivelmente contribuíram para a sua mobilidade ao longo do solo, junto a água. No segundo tempo, a quantidade de ATZ lixiviada foi superior para ambos sistemas, sendo supostamente devido a maior humidade no meio.

Como a AC indica um sistema mais próximo da realidade, pois meio ambiente é percorrido através do solo AC e não AD, a mesma favoreceu para a adsorção da ATZ, determinou-se utilizar somente AC para a aplicação dos outros sistemas.

Para os sistema que receberam o acréscimo de componentes para a proporção de melhoria na adsorção da ATZ, também foi observada a variação da concentração do herbicida no lixiviado ao longo do tempo, conforme exposto no Gráfico 4.

Gráfico 4 - Quantificação de ATZ adsorvida nos três tipos de leitos enriquecidos



Fonte: Autoria própria (2019)

Quando foi adicionado AH no solo, ocorreram melhorias nos valores de adsorção, resultando na redução de ATZ lixiviada, no primeiro momento a concentração no lixiviado foi de 47% para 6,95% e no segundo tempo de 54% para 27,74%. Segundo TRAGHETTA (1996, p. 13) a sorção de herbicida pode ser ocasionada pela ação do AH, pois este pode oferecer ligações por meio de pontes de hidrogênio e sorção hidrofóbica, auxiliando na degradação do herbicida na presença de radiação solar, porém no presente trabalho todas as análises foram realizadas com

a ausência da luz UV, mas conforme NAVARRO (2004 apud BARCELLOS, 2016, p.

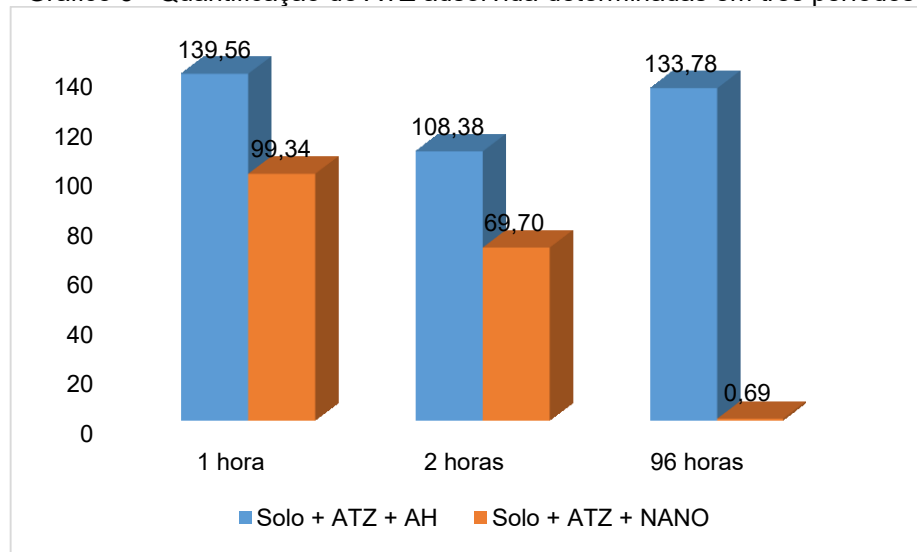
92) a radiação pode ser considerado um fator pouco influente para a degradação da ATZ quando se tem a presença de água com características semelhantes a água de rio, como a água da chuva.

A presença de nanogoethita no solo no primeiro tempo, também favoreceu para o processo de adsorção, esta ocasionou a redução de 47% para 33,76% de ATZ lixiviada e no segundo período reduziu de 54% para 53,52%, porém foi avaliado que a nanogoethita promoveu baixa sorção da ATZ, ainda mais quando comparada com a adsorção realizada na presença do AH. Conforme PROCÓPIO et al.(2001) indicam que este comportamento pode ter sido ocasionado pela baixa capacidade de troca de cátions com a ATZ e a especificidade da superfície desta nanopartícula, não sendo compatível com a requisitada pela composição da ATZ, o pH pode ter sido outro fator que não favoreceu para a adsorção, pois óxidos de ferro tendem apresentar um pH que resulte em uma superfície com cargas positivas, como a ATZ é uma base fraca, conseqüentemente também possui cargas positivas, o que pode ter resultado na repulsão de cargas, e ocasionado a baixa sorção do agrotóxico. As Triazinas podem apresentar disponibilidade de adsorção em superfícies de cargas variáveis, como os óxidos de ferro, entretanto em meio aquoso, as interações podem ser mais fracas, de acordo com LAIRD e KOSKINEN (2011 apud MARTINS 2016, p. 100).

O AH e nanogoethita juntos, causaram uma redução de 31,70% da lixiviação da ATZ no primeiro período de coleta, e no segundo tempo uma redução igual à 46,42%. Dentre os sistemas aplicados, somente o leito com a presença do AH e nanogoethita apresentaram maior capacidade de adsorção com o passar do tempo, embasado nos argumentos de Nascimento (2014) acredita-se que este aumento da adsorção foi devido a uma maior quantidade de área superficial efetiva disponível, uma vez que ambos possuem características de adsorventes ou de contribuintes para a ocorrência da adsorção no meio, porém deve ser enfatizado que este aumento ocorre até o ponto de equilíbrio. Portanto a redução da capacidade de adsorção dos outros sistemas ao longo do tempo, pode ser justificada pelo o ponto de equilíbrio ter sido obtido mais rapidamente, pois havia uma menor quantidade de área adsorvente disponível.

Após 96 horas, foram realizadas coletas do lixiviado, resultantes da água que havia ficado acumulada no meio. No Gráfico 5, são apresentados os leitões que obtiveram lixiviado neste longo período, com o sistema de vazão desligado.

Gráfico 5 - Quantificação de ATZ adsorvida determinadas em três períodos



Fonte: Autoria própria (2019).

Posterior ao período de 96 horas, foi observado inicialmente, que o leito que tinha como recheio o AH juntamente com a NP, não resultou lixiviado, o que indica que o empacotamento foi o suficiente para reter a água no meio em um longo período, o dado fica uniforme, quando comparado com o tempo que este mesmo leito levou para iniciar a sua lixiviação, enquanto a vazão estava ligada. É relevante enfatizar que o mesmo sistema, chegou a transbordar água, mesmo estando submetido a mesma vazão de água imposta para os outros sistemas.

Tanto o sistema que tinha como recheio a AH e o NP, em sistemas separados, apresentaram lixiviado, o sistema que teve somente a presença do AH, resultou em uma ótima adsorção, adsorvendo 89,19% da ATZ, em relação ao sistema com a NP, o resultado foi inferior, pois este adsorveu somente menos de 1%, segundo COONEY (1999 apud MELO et al., 2014) este efeito pode significar que NP já teria alcançado o ponto de equilíbrio, não podendo realizar mais o mecanismo de adsorção, supostamente sendo necessária uma maior quantidade da mesma para melhoria da sorção no sistema.

6 CONCLUSÕES

Os testes realizados com as colunas de leito fixo, sem a presença de AH e nanogoethita, indicaram que quando ocorre a lixiviação do solo, a ATZ presente tende a ser carregada junto com a água, quanto maior o tempo de lixiviação maior a proporção de herbicida presente na água lixiviada, o que pode ocasionar a contaminação dos lençóis freáticos e conseqüentemente da água subterrânea.

Nos sistemas que foram atribuída a presença do AH, concluiu-se que, este além de contribuir para o enriquecimento de matéria orgânica no solo, tornando o meio mais nutriente, contribuindo para a fertilização de culturas, o mesmo tem a capacidade de adsorver a ATZ, este mecanismo possivelmente é ocasionado por pontes de hidrogênio e sorção hidrofóbica, esta adsorção evita a alta concentração de herbicida no lixiviado.

A nanogoethita apresentou uma contribuição inferior para o sistema, quando comparada com a ação realizada pelo AH, em virtude das características específicas da nanopartícula, não sendo condizentes com a afinidade química requerida pela molécula de ATZ. Porém esta não foi considerada prejudicial para o sistema, pois a nanogoethita, contribuiu para a adsorção da ATZ, reduzindo sua concentração no lixiviado, embora tenha sido menos impactante, enfatiza-se que a aplicação da nanopartícula é viável, uma vez que sua origem é a partir de um subproduto industrial. Portanto a sua atribuição pode causar grande impacto ambiental, reduzindo a geração e proliferação de poluentes.

Nos leitos em que o AH e nanogoethita estavam unificados, notou-se que nenhum foi interferente da ação do outro. Ao longo do tempo, a quantidade de ATZ lixiviada, foi sendo reduzida, o que indicou que a ação dos dois componentes juntos, proporcionou melhor sorção de ATZ no sistema, o que indica que a aplicação dos dois componentes em conjunto, é vista como uma boa alternativa para minimizar o índice de toxicidade nos lençóis freáticos.

Para melhorias dos sistemas, sugere-se a aplicação dos mesmos em variadas temperaturas, concentrações de AH e NP, e exposição à radiação solar, assim determinar em qual temperatura o mecanismo de adsorção é mais efetivo, qual a concentração ideal para obter uma melhor adsorção da ATZ e o quanto a radiação

pode influenciar no sistema. Propõe-se também análises que possibilitem a determinação de ATZ no solo, para avaliar se as variações expressas nos lixiviados são resultantes da adsorção ou da degradação do herbicida. Realizar coletas do lixiviado em mais diversificados períodos, também é o indicado, pois pode possibilitar a visualização do comportamento cinético, podendo determinar a capacidade máxima de adsorção e reconhecer qual modelo de isoterma é mais adequado para o comportamento da nanogoethita.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL; FUNDAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. **Cartilha Sobre Nanotecnologia**. Brasília/Campinas. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/publicacoes_teses_livros_resumo_cartilha_abdi.pdf>. Acesso em: 09 out. 2018.
- AGÊNCIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO PARANÁ. **Atrazina Atanor 50 SC**. Disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/atrazinaatanor_50_SC.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Consulta pública nº 50 de junho de 2003, 2003. Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B4882-2-0%5D.PDF>>. Acesso em: 20 out. 2018.
- AMADORI, M. F. et al. Extraction Method for the Determination of Atrazine, Deethylatrazine, and Deisopropylatrazine in Agricultural Soil Using Factorial Design. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 3, e. 2013. Pato Branco. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/jbchs/v24n3/16.pdf>>. Acesso em: 15 jul. 2019.
- ARAÚJO, A.A.D., BAPTISTELLA, A.M.S., MADEIRA, V.S., Obtenção de Nanopartículas de Óxidos de Ferro (Goetita e Hematita) e Avaliação de Suas Propriedades Adsorptivas. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis, SC, 2014.
- ARGENTON, A. Conceitos fundamentais de cromatografia a líquido de alta desempenho (HPLC). Conselho Regional de Química – IV Região SP, São José do Rio Preto, 2019. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/sms/files/file/conceitos_hplc_2010.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2019.
- BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos húmicos. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 61, n. 7; e. nov./dez. 2014. Disponível em: <<http://www.ceres.ufv.br/ojs/index.php/ceres/article/view/4073/1906>>. Acesso em: 10 out. 2018.
- BAMBIRRA, R. V. **Estudo acerca da interação e dinâmica da matéria orgânica do solo com agrotóxico**, São João Del-Rei, 2016
- BARANOWSKA, I. et al. ELISA and HPLC methods for atrazine and simazine determination in trophic chains samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 70, n. 02, p. 341-348, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.06.012>

BARBOSA, P. R. M. **Aplicação de óxidos de ferro peletizados como adsorvente para a remoção de arsênio dissolvido em água**. 2013. 89 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

BARCELLOS, P. S. **Degradação e transformação da atrazina em solução aquosa e com ácido húmico sob ação da radiação solar**. 2016. 119 f. Tese (Mestrado em Ciências Naturais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goyatacazes, 2016.

BICLIOTECA NACIONAL DE MEDICINA DOS ESTADOS UNIDOS, PUBCHEM. **Atrazine**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2256>>. Acesso em: 18 jun. 2019.

BRASIL, Conselho Federal de Engenharia, Arquitetura e Agronomia. Resolução nº 218, de 29 de junho de 1973. **Conselho Federal de Engenharia, Arquitetura e Agronomia**, Rio de Janeiro, RJ, 29 jun. 1973. Disponível em: <<http://normativos2.confex.org.br/ementas/visualiza.asp?idEmenta=266&idTiposEmentas=5&Numero=218&AnoIni=&AnoFim=&PalavraChave=&buscarem=conteudo>>. Acesso em: 27 ago. 2018.

BRAGA, G. N. M. **Cálculo e interpretação das saturações por bases e alumínio na fertilidade do solo**. Porto Alegre, 2012. Website: Na Sala com Gismonti Assuntos Sobre Agronomia. Disponível em: <<https://agronomiacomgismonti.blogspot.com/2013/06/calculo-e-interpretacao-das-saturacoes.html>>. Acesso em: 25 jun. 2019.

BRAGA, G. N. M. **Significado de S, CTC, V em % na análise do solo**. Porto Alegre, 2011. Website: Na Sala com Gismonti Assuntos Sobre Agronomia. Disponível em: <<https://agronomiacomgismonti.blogspot.com/2011/08/significados-de-s-ctc-v-e-m-na-analise.html>>. Acesso em: 25 jun. 2019.

BRASIL; Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Cartilha sobre nanotecnologia**. Brasília: ABDI, 2010. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/publicacoes_teses_livros_resumo_cartilha_abdi.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2018.

CAMAZANO, M. S.; POZUELO, J. M. G.; MARTIN, M. J. S.; CRISANTO, T. Adsorption and Mobility of Acephate in Soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. Salamanca, V. 29, n. 1, p. 61-69, 1994.

CARVALHO, L. B. de. **Plantas daninhas**. Lavras: Ed. Autor, 2013. Disponível em: <http://javali.fcav.unesp.br/Home/departamentos/fitossanidade/leonardobiancodecarvalho/livro_plantadaninhas.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2019.

CHEN, X.; CARABINEIRO, S.; BASTOS, S.; TAVARES, P.B.; Orfão, J.M.; PEREIRA, M.; FIGUEIREDO, J.L. **Catalytic oxidation of ethyl acetate on cerium-containing mixed oxides**. *Applied Catalysis A: General*. 472, p.101-112 (2014).

CHRISTOFFOLETI, P. J. Reflexão sobre o histórico da evolução da ciência das plantas daninhas. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2019. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4182069/mod_resource/content/13/1%20-%20Artigo%201%20-%20Reflexoes%20sobre%20plantas%20daninhas.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2019.

CIRCUNVIS, B. C. ORGANOCLORADOS E ORGANOFOSFORADOS: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E SEUS EFEITOS POTENCIAIS À SAÚDE HUMANA. **REVISTA UNINGÁ REVIEW**, [S.l.], v. 3, n. 1, p. 4, out. 2017. ISSN 2178-2571. Disponível em: <<http://revista.uninga.br/index.php/uningareviews/article/view/497>>. Acesso em: 20 out. 2018.

COELHO, E. R. C.; BERNARDO, L. di. Presença e remoção de atrazina, desetilatrazina, desisopropilatrazina e desetilhidroxiatrazina em instalação piloto de ozonização e filtração lenta. *Revista Engenharia Sanitaria e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 22, n. 4, jul./ago. 2017. Acesso em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-41522017005005109&script=sci_arttext>. Acesso em: 19 jun. 2019.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The iron oxides – structure, properties, reactions, occurrences and uses. **Blackwell Scientific Publications**. Ed. 2, 416 p. 2003. Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez48.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1002/maco.200490083>>. Acesso em: 19 out. 2018

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. Campinas: 2 ed. Ed. Unicamp, 2002.

DHANUSHKA, M. A. T.; PEIRIS, L. D. C. Cytotoxic and genotoxic effects of acephate on human sperm. **Journal of Toxicology**. Hindawi, 2017, p.6.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Revista Química Nova**, v. 27, n. 6, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v27n6/22268.pdf>>. Acesso em: 15 jul. 2019.

FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. **Princípios elementares dos processos químicos**. Carolina d Norte: Ed. Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda – Grupo Editorial Nacional (GEN), ed. 3. 2011.

FOGLER, H. G. **Elementos de engenharia das reações químicas**. Michigan: Ed. Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda – Grupo Editorial Nacional (GEN), ed. 4. 2015.

GOLDBERG, S. Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models. In: **Chemical equilibrium and reaction models**, v. 42, p. 75-95, 1995.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE investiga o meio ambiente de 5.560 municípios brasileiros, 2005. Disponível em: <<https://censo2010.ibge.gov.br/noticias->

censo.html?busca=1&id=1&idnoticia=363&t=ibge-investiga-meio-ambiente-5-560-municipios-brasileiros&view=noticia>. Acesso em: 24 out. 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Tabela 6588 - Série histórica da estimativa anual da área plantada, área colhida, produção e rendimento médio dos produtos das lavouras, Variável - Área plantada (Hectares), 2019. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6588>>. Acesso em: 16 jun. 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Tabela 6588 - Série histórica da estimativa anual da área plantada, área colhida, produção e rendimento médio dos produtos das lavouras, Variável - Produção (Toneladas), 2019. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6588>>. Acesso em: 16 jun. 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Tabela 6615 - Número de estabelecimentos agropecuários, Quantidade produzida e Área colhida, por produtos da lavoura temporária - resultados preliminares 2017. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6615>>. Acesso em: 17 jun. 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Relatórios de comercialização de agrotóxicos – Vendas de ingredientes ativos por unidade da federação 2017. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 09 set. 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Relatórios de comercialização de agrotóxicos 2018. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos>>. Acesso em: 21 out. 2018.

IWAKI, G. P. Contaminação ambiental por agrotóxicos: efeitos “invisíveis” para o solo, água e ar. Disponível em: https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/contaminacao-ambiental-por-agrotoxicos/?fb_comment_id=2012780558794057_2015648721840574. Acesso em: 20 out. 2018.

JAVARONI, R. C. de; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Revista Química Nova**, v. 22, n. 1, 1999. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v22n1/1139.pdf>>. Acesso em: 25 jun. 2019.

LABORATÓRIO SOLOANÁLISE, Caracterização do solo da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. Francisco Beltrão, 2019.

LAMAS, F. M. Os desafios da agricultura moderna. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**, 19 mar. 2018. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/32676228/artigo-os-desafios-da-agricultura-moderna>>. Acesso em: 17 jun. 2019.

Lopes, m. N. T. Et al. Validação e aplicação de método para análise de pesticidas em água para consumo humano de dourados (ms) por clae/uv e cg/dte. **Revista de**

Ecotoxicologia e Meio Ambiente. v. 21, e. jan/dez. 2011. Disponível em: <<https://revistas.ufpr.br/pesticidas/article/view/25914/17298>>. Acesso em: 15 jul. 2019

PELAEZ, M. V. et al. A (des)coordenação de políticas para a indústria de agrotóxicos no Brasil. *Revista Brasileira de Inovação*, Campinas, v. 14, 2015. Disponível em: <<https://periodicos.sbu.unicamp.br/ojs/index.php/rbi/article/view/8649104/15653>>. Acesso em: 14 jul. 2019

PELAEZ, V.; MIZUKAWA, G. Diversification strategies in the pesticide industry: from seeds to biopesticides. *Ciencia Rural*, Santa Maria, v. 47, n. 02; e. 20160007, 2017. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cr/v47n2/1678-4596-cr-47-02-20160007.pdf>>. Acesso em: 14 jul. 2019.

MAGALHÃES, L. M. S.; CAMPOS, A. F. C. **Aplicação da nanotecnologia como técnica e controle, monitoramento e remediação da poluição química da água**. 2014. 20 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Biociências Forenses) – Pontifícia Universidade Católica de Goiás. 2014.

MARTINS, E. C. **Interação de atrazina e diuron com amostras de solos e suas frações – implicações ambientais**. 2016. 151 f. Tese (Doutorado Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

MARTINEZ-BALMORI, D.; SPACCINI, R.; AGUIAR, N. O.; NOVOTNY, E. H.; OLIVARES, F. L.; CANELLAS, L. P. Molecular characteristics of humic acids isolated from vermicomposts and their relationship to bioactivity. *Journal of agricultural and food chemistry*. v. 62, n. 47, p.11412-9, nov. 2014. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf504629c>>. Acesso em: 10 out. 2018.

MAZARO, S. M. et al. Avaliação do tempo de autoclavagem sobre o potencial de contaminação de substrato na técnica de produção em serragem de cogumelos *lucidum*. *Revista Synergismus Scientifica UTFPR*, v. 2, 2007. Disponível em <http://revistas.utfpr.edu.br/pb/index.php/SysScy/article/view/143> >. Acesso em: 20 mar. 2019.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5 ed. Ed. Mcgraw Hill Book., 1993.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. AGROFIT – Sistema de Agrotóxicos Fitossintéticos - Consulta de Ingredientes Ativos, 2003. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 10 out. 2018.

BRASIL. ANEXO XX DA PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5 DO MINISTÉRIO DA SAÚDE DE 03 DE OUTUBRO DE 2017. Disponível em: <<https://cevs-admin.rs.gov.br/upload/arquivos/201804/26143402-anexo-xx.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2019.

MONTGOMERY, J.H. **Agrochemicals desk reference**. Lewis Publishers, 2000, Ed. 2. Disponível em: <

https://books.google.com.br/books?id=eu5PEM4_Z3cC&printsec=frontcover&hl=pt-PT&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 24 out. 2018.

NASCIMENTO, R. F. **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Ed. Universidade Federal do Ceará, 2014.

NOGUEIRA, M. R. C. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas de óxidos de ferro para a ozonização de sulfametoxazol**. 2014. 120 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Revista Química Nova**, v. 36, n. 1, 2012. Disponível em: <<http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2013/vol36n1/21-RV12151.pdf>>. Acesso em: 22 jun. 2019.

PROCÓPIO, S. O. et al. Sorção do herbicida atrazine em complexos organominerais. **Planta Daninha**, v. 19, n. 3, e. set./dez., 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-83582001000300012>. Acesso em: 22 jun. 2019.

PROSEN, H Fate and Determination of Triazine Herbicides in Soil, *Herbicides - Properties, Synthesis and Control of Weeds*, Dr. Mohammed Nagib Hasaneen (Ed.), ISBN: 978-953-307-803-8, InTech, 2012. p. 43-52. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/herbicides-properties-synthesis-and-control-of-weeds/fate-and-determination-of-triazine-herbicides-in-soil>> Acesso em: 25 jun. 2019.

RAJU, M.; VENKATESWARLU, K. Effect of Repeated Applications of Buprofezin and Acephate on Soil Aellulases, Amylase and Invertase. **Environmental Monitoring and Assessment**. Switzerland, V. 186, n. 10, p. 6319-6325, 2014. mai. 2014.

RAUEN, G. T. et al. Tensoatividade de ácidos húmicos de procedências distintas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, e. 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n6a/12764.pdf>>. Acesso: 15 jul. 2019.

RESENDE, M.; CURTI, N.; REZENDE, S.B. de., CORRÊA, G.F. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. Viçosa: NEPUT, 1995. 304 p.

RODRIGUEZ-GONZALO, E.; SANCHEZ-MARTIN, M. J.; SANCHEZ-CAMAZANO, M. Determination of Acephate by Liquid Chromatography in the Presence of Aqueous Soil Extracts. **Journal of Chromotography**. Amsterdam, 1991. V. 585, n. 2, p. 324-328.

ROSA, A. H. **Substâncias húmicas: extração, caracterização, novas perspectivas e aplicações**. 2001. 112 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara, 2001.

ROSA, D. M.; NÓBREGA, L. H. P., MAULI, M. M., LIMA G. P., PACHECO, F. P. Substâncias húmicas do solo cultivados com planta de cobertura em rotação com milho e soja. **Revista Ciência Agronômica**. Fortaleza, v. 48, n. 12, abr/jun. 2017. Disponível em: <http://ccarevista.ufc.br/seer/index.php/ccarevista>. Acesso em: 15 out. 2018.

ROSSI, C. V. S.; ALVES, P. L. C. A.; MARQUES JR., J. Mobilidade do Sulfentrazone em Latassolo Vermelho e em Chernossolo. **Planta Daninha**, Viçosa, V. 23, n. 4, p. 701-710, 2005.

SANTOS, T. L.; PAES, L. W. C. Substância húmicas: um breve relato sobre a sua importância e suas interações. **Educação Pública**, v. 16, e13, jun. 2016. Disponível em: <http://educacaopublica.cederj.edu.br/revista/artigos/substancias-humicas-um-breve-relato-sobre-sua-importancia-e-suas-interacoes>. Acesso em: 13 out. 2018.

SCARATTI, G. et al. Residue-based Iron Oxide Catalyst for the Degradation of Simulated Petrochemical wastewater via Heterogeneous photo-Fenton Process. **ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY**, v. 07, 2017.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, n. 1, p. 29-30, 1993.

SENE, L. et al. New aspects on atrazine biodegradation. *Revista Brazilian Archives of Biology and Technology*, Curitiba, v. 53, n. 2, mar./abr. 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-89132010000200030#f1>. Acesso em: 19 jun. 2019.

SILVA FILHO, A. V.; SILVA, M. I. V. Importância das substâncias húmicas para a agricultura. **ResearchGate**. Viçosa, mar. 2017. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/268049508_Importancia_das_Substancias_Humicas_para_a_Agricultura>. Acesso em: 22 out. 2018

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**. v. 34 n. 4, e. fev.2011. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v34n4/20.pdf>>. Acesso em: 15 jul. 2019.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**. V. 38 n. 3, p. 393-398, dez. 2014. Disponível em: <http://quimicanova.s bq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=6156>. Acesso em: 15 out. 2018.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: Ed. John Wiley & Sons, inc. 1994. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=7kCQch_YKoMC&printsec=frontcover&hl=pt-PT&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q=FLUXE&f=false>. Acesso em: 23 out. 2018.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo o uso de agrotóxico. **Tecno-lógia**, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 1, p. 15-21, jan/jun 2011.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Caderno temático – **Processos oxidativos avançados conceitos teóricos**. Campinas, Unicamp, v. 3. 2004.

TERRA, F. H. B.; PELAEZ, V. A história da indústria de agrotóxicos no Brasil: das primeiras fábricas na década de 1940 aos anos 2000. In: 47º Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 2009, Porto Alegre. Sober 47º Congresso - Desenvolvimento Rural e Sistemas Agroalimentares: os agronegócios no contexto de integração das nações, 2009.

TONHI, E. et al. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (clae-fr) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. **Revista Química Nova**, v. 25, n. 4, e. 2002. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol25No4_616_16.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2019.

TRAGHETTA, D. G. **Estudos de mecanismos de reação de atrazina e hidroxiatrazina com substâncias húmicas por técnicas espectroscópicas e polarografia**. 1996. 218 f. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 1996.

TROPALDI, L. et al. Herbicidas inibidores do fotossistema II em pré-emergência no controle de espécies de capim-colchão. **Revista Brasileira de Herbicidas**. v. 16, n.1. e. jan/mar. 2017. Disponível em:<<http://www.rbherbicidas.com.br/index.php/rbh/article/view/528/528>>. Acesso em: 14 jul. 2019

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Água no solo: característica e comportamento. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/1389787/mod_resource/content/2/Apostila%20parte%20II%20-%20C3%81gua%20no%20Solo.pdf>. Acesso em: 15 out. 2018

VARGA, B.; KISS, G.; GALAMBOS, I.; GELENCSEK, A.; HLAVAY, J.; KRIVÁCSY, Z. Secondary structure of humic acids. Can micelle-like conformation be proved by aqueous size exclusion chromatography. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 15, 10.1021/es991286e, ago. 2000. Disponível em: <<https://pubs-acs-org.ez48.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/es991286e>>. Acesso em: 15 out. 2018.

VIEIRA, G. B. **Uso de partículas de ferro zero-valente na remediação de solos contaminados: degradação redutiva do azul de metileno**. 2014. 111 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2014.

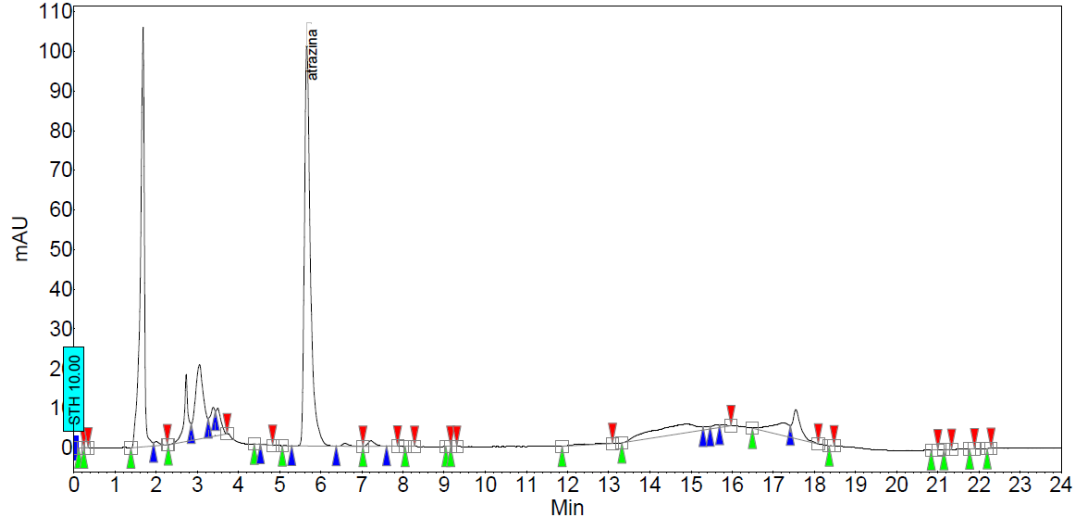
VIEIRA, G. B. et al. CeO₂/TiO₂ nanostructures enhance adsorption and photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous suspension. **JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY**. v. 353, 2018.

ZHANG, T.; MA, J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite. **Journal of Molecular Catalysis**, Harbin, v. 279, n. 1, p. 82-89, out. 2007.

Vivian Oliveira Cabral; David Campos Vilas Boas; Bianca Braz Mattos; Paulo Cesar Teixeira. Produção de fertilizantes organominerais a partir de substâncias húmicas. SEMINÁRIO PIBIC EMBRAPA SOLOS 2015/2016. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/155004/1/2016-148.pdf>. Acessado em: 22/06/2019.

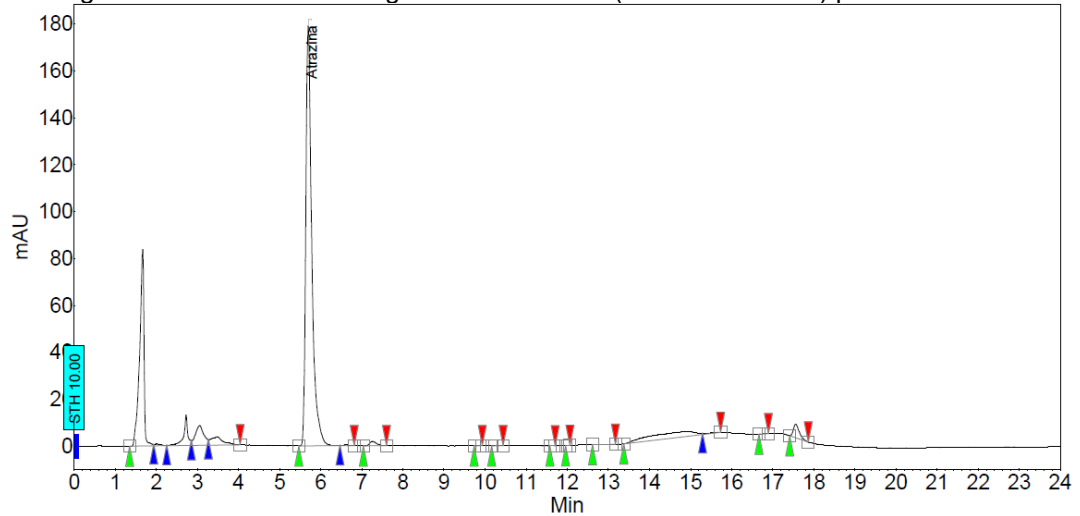
ANEXO A – Leituras de Cromatografia de Alta Eficiência

Figura 16 – Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AD) período 1 hora



Fonte: Central de Análises UTFPR – Pato Branco (2019)

Figura 17 – Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AD) período 2 horas



Fonte: Central de Análises UTFPR – Pato Branco (2019)

Figura 18 – Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC) período 1 hora

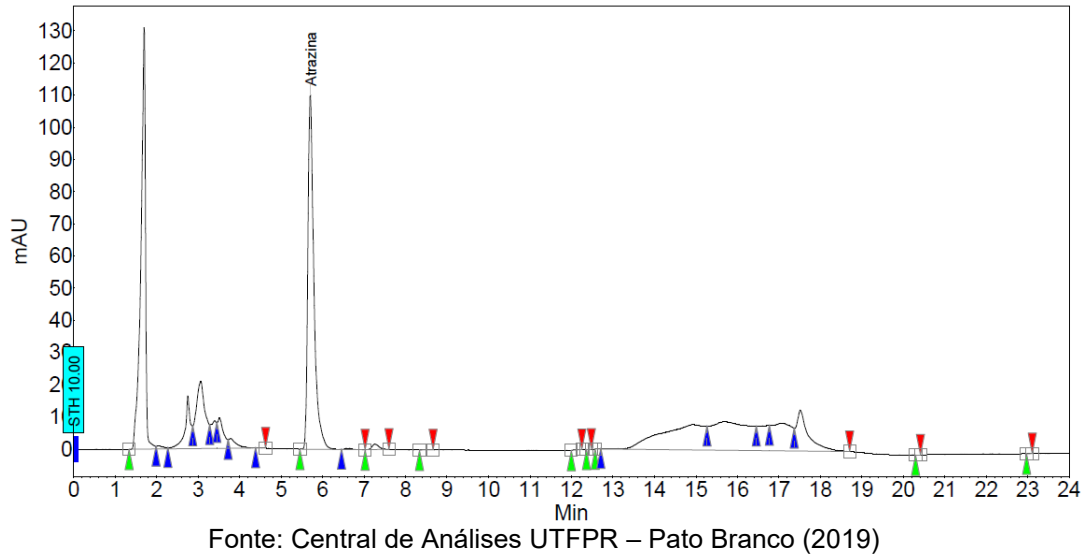


Figura 19 – Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC) período 2 horas

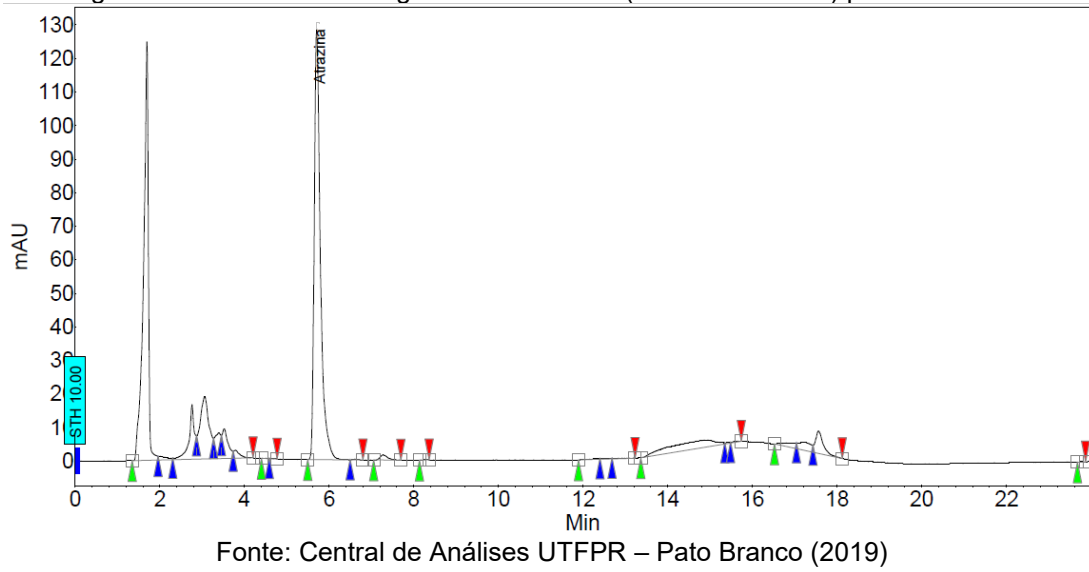
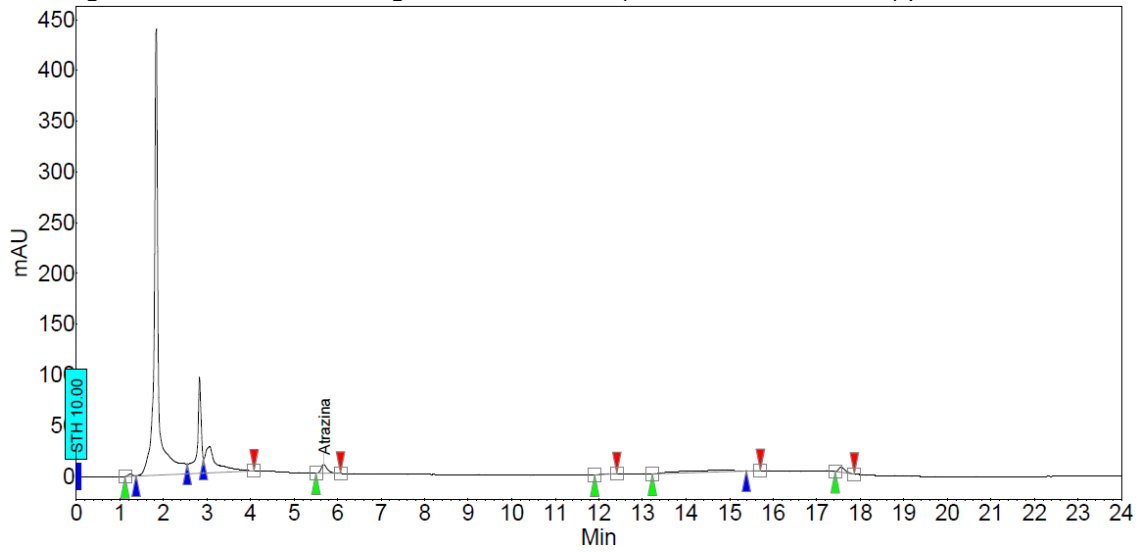
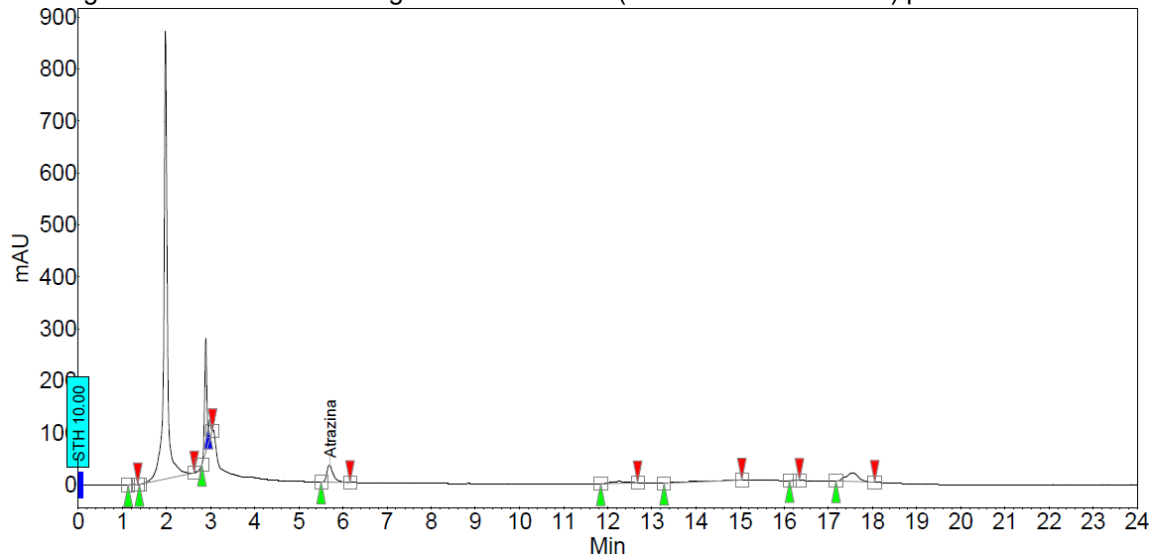


Figura 20 – Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC + AH) período 1 hora



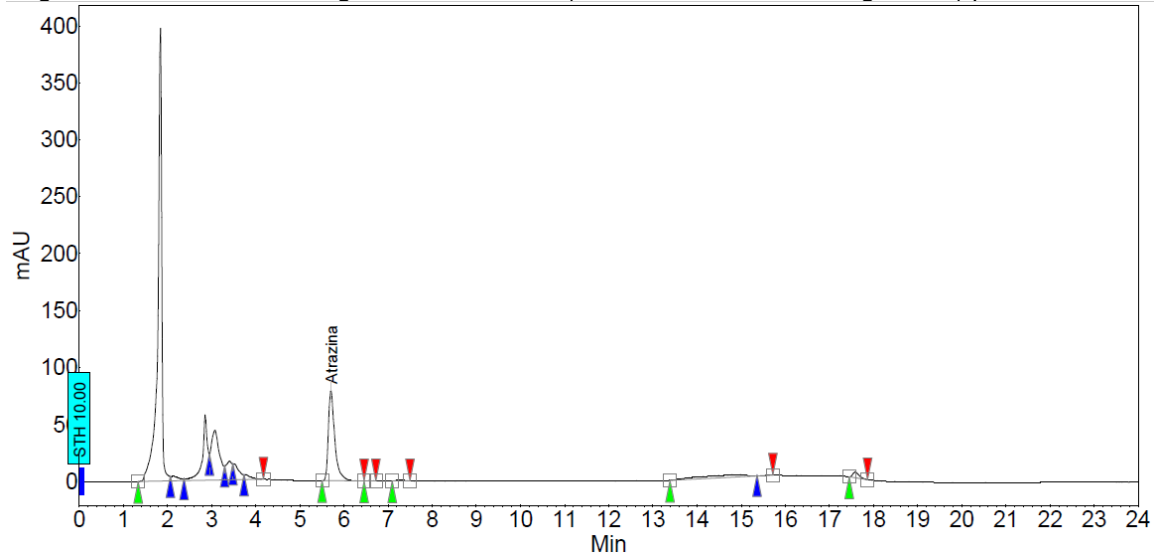
Fonte: Central de Análises UTFPR – Pato Branco (2019)

Figura 21 – Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC + AH) período 2 horas



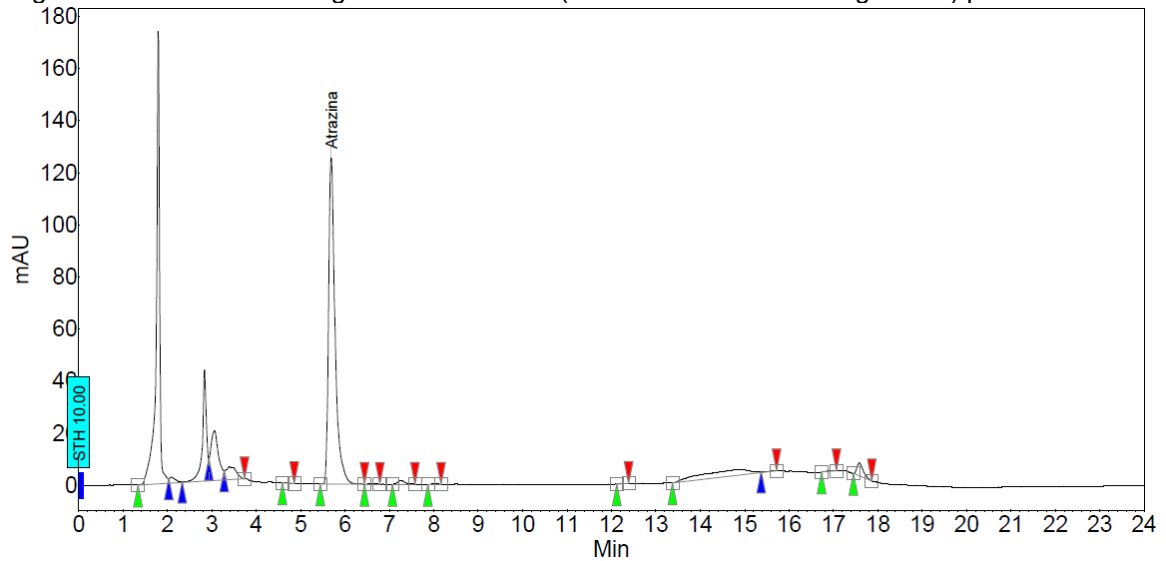
Fonte: Central de Análises UTFPR – Pato Branco (2019)

Figura 22 - Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC + nanogoethita) período 1 hora



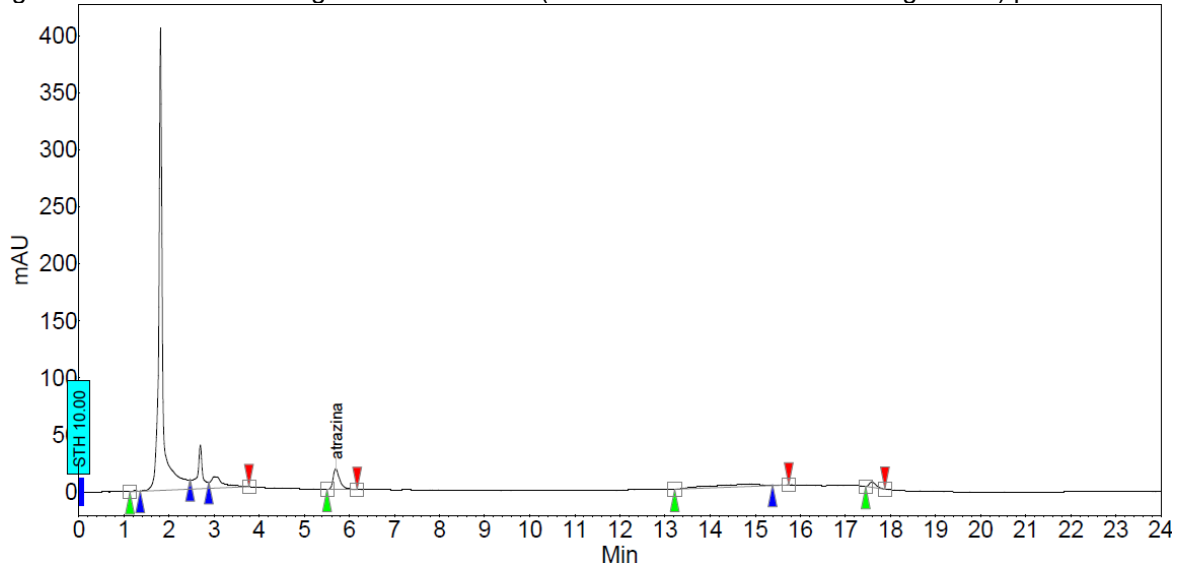
Fonte: Central de Análises UTFPR – Pato Branco (2019)

Figura 23 - Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC + nanogoethita) período 2 horas



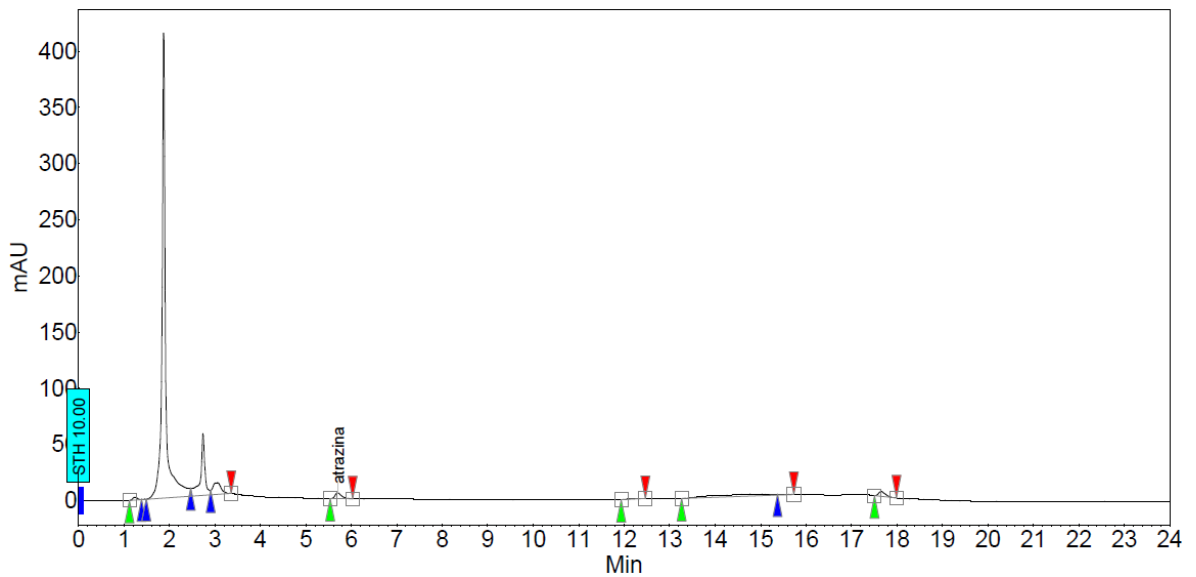
Fonte: Central de Análises UTFPR – Pato Branco (2019)

Figura 24 - Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC + AH + nanogoethita) período 1 hora



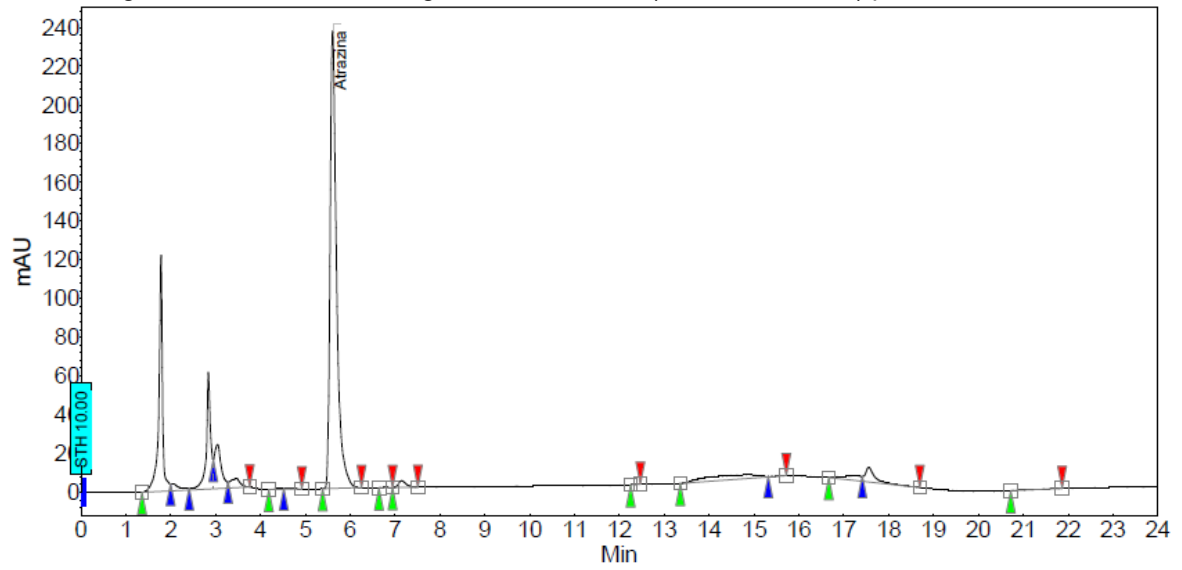
Fonte: Central de Análises UTFPR – Pato Branco (2019)

Figura 25 - Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AC + AH + nanogoethita) período 2 horas



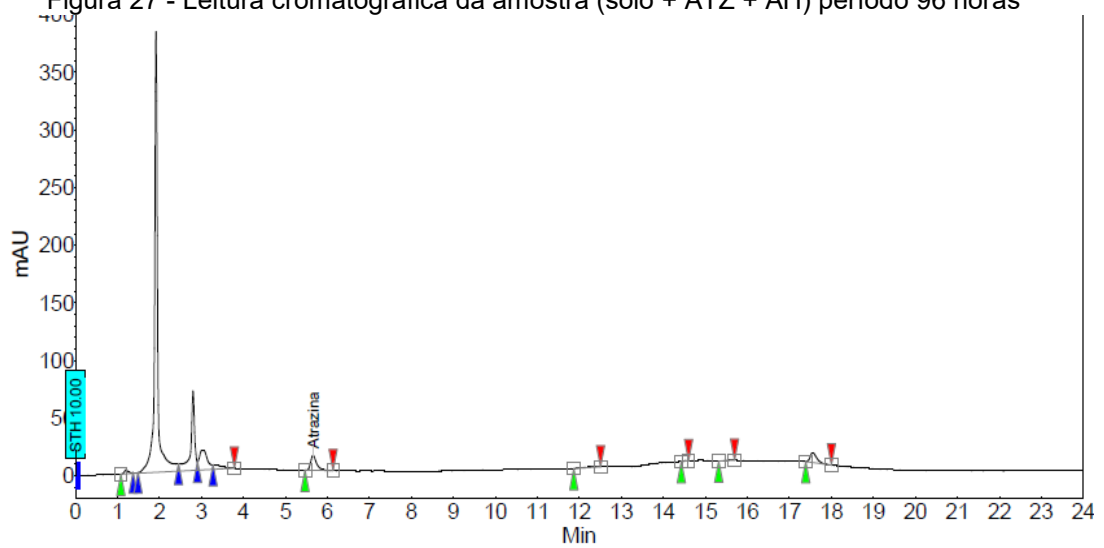
Fonte: Central de Análises UTFPR – Pato Branco (2019)

Figura 26 - Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + NP) período 96 horas



Fonte: Central de Análises UTFPR – Pato Branco (2019)

Figura 27 - Leitura cromatográfica da amostra (solo + ATZ + AH) período 96 horas



Fonte: Central de Análises UTFPR – Pato Branco (2019)

Referência:

CENTRAL DE ANÁLISES UTFPR, Análise cromatográfica de alta eficiência para o herbicida atrazina. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2019.