

UTILIZAÇÃO DE FIBRAS DE PVDF (FLUORETO DE POLIVINILIDENO) NA ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM SOLOS

Gabriella Vieira ¹; Michéle Casagrande ²; André Cavalcante ³; Matheus Lopes ⁴

Resumo – Apesar de tratar-se de um problema antigo, a contaminação de solos e águas subterrâneas passou a ser intensificada a partir do século XVIII, com a Revolução Industrial, época em que se utilizou largamente maquinários a vapor e se introduziu a fabricação de produtos químicos. Atualmente, com a disseminação de práticas sustentáveis, estudos voltados para medidas de contenção de contaminantes estão sendo cada vez mais realizados. Este estudo busca avaliar a inserção de fibras de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno) no solo como elemento de barreira de contaminantes. As fibras de PVDF são materiais duráveis e ambientalmente corretos, ligadas aos mecanismos de absorção e adsorção de contaminantes, devido à sua hidrofobicidade e à superfície de contato. Sendo assim, para tal finalidade, foi avaliado o mecanismo de adsorção das fibras no ensaio de difusão, no qual foi disposto 2% de fibra em manta. De modo geral, o emprego das fibras de PVDF levou a resultados satisfatórios, que mostraram a redução da contaminação do solo em comparação às amostras sem a inserção das fibras.

Abstract – Although this is an old problem, the contamination of soils and groundwater started to be intensified in the 18th century, with the Industrial Revolution, when steam machinery was widely used and the manufacture of chemical products was introduced. Nowadays, with the dissemination of sustainable practices, studies aimed at measures to contain contaminants are increasingly being conducted. This study aims to evaluate the insertion of PVDF (Polyvinylidene Fluoride) fibers in the soil as a contaminant barrier element. PVDF fibers are durable and environmentally friendly materials, linked to the mechanisms of absorption and adsorption of contaminants, due to their hydrophobicity and contact surface. For this purpose, the mechanism of fiber adsorption was evaluated in the diffusion test, in which 2% of the fiber was placed in a blanket. In general, the use of PVDF fibers led to satisfactory results, which showed a reduction in soil contamination compared to samples without fiber insertion.

Palavras-Chave – Fibras sintéticas; Fluoreto de Polivinilideno; plumas de contaminação; atrazina.

¹ Eng., MSc, Universidade de Brasília, (61) 3273-7313, gabriellavieiraeng@gmail.com

² Eng., DSc, Universidade de Brasília, (61) 3107-0973, mdtcasagrande@unb.br

³ Eng., DSc, Universidade de Brasília, (61) 3107-1269, abrasil@unb.br

⁴ Eng., Universidade de Brasília, (61) 3273-7313, machadomlopes@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

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

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

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

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

A utilização de fibras é um estudo bastante recente, há apenas três décadas que se começou a ter registros de pesquisas que estudavam a utilização de fibras como reforço de solos e mais recentes ainda são os estudos envolvendo o uso de fibras no controle de poluentes do solo, como os trabalhos de Faur et al. (2005), que utilizaram fibras de carvão ativado para analisar a adsorção de pesticidas; Luo et al. (2019) que pesquisaram o uso de fibras de polipropileno na adsorção de cromo e Ran et al. (2020) que estudaram a utilização de fibras de polipropileno na adsorção de parabenos.

Nesse contexto, o polímero Fluoreto de Polivinilideno (PVDF) vem sendo estudado em diversas aplicações devido as propriedades que desempenha. Thiéli et al. (2010) citam as excelentes resistências química, estabilidade térmica e propriedades mecânicas do material. Por fim, o objetivo desse trabalho consiste em avaliar experimentalmente, através do ensaio de difusão, a eficiência das fibras de PVDF na adsorção de atrazina.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fibras

A Fibrenamics, uma plataforma inteiramente ligada a pesquisas com fibras, dividiu esses materiais em: fibras naturais, não naturais, inorgânicas, funcionais, nanofibras e fibras multicomponentes, sendo o objeto de estudo deste seminário as fibras não naturais.

As fibras não naturais são fabricadas com a intenção de melhorar algumas propriedades das fibras naturais, como o rendimento mecânico, a estabilidade térmica e a condutividade elétrica (FIBRENAMICS, 2017). Elas podem ser divididas em fibras artificiais ou sintéticas.

As fibras artificiais advêm da transformação de polímeros naturais, através de agentes químicos, em processos de extrusão, como a celulose, a caseína do leite ou o alginato extraído das algas (FIBRENAMICS, 2017). Já as fibras sintéticas são obtidas quimicamente através de precursores provenientes do petróleo (FIBRENAMICS, 2017), são exemplos as fibras de poliéster, de poliamida, de polipropileno e de PVDF. Com a diversidade de subprodutos do petróleo, é possível obter diferentes tipos de materiais e de propriedades, como as físicas, químicas e mecânicas, além de diversas aplicações generalizadas e em grande escala.

2.2.1 Fibras de PVDF

O PVDF é um polímero da família dos fluoropolímeros, pois apresenta ligações entre moléculas de carbono e flúor, sendo constituído pela unidade de repetição (monômero) 1,1-Difluoroetileno ($C_2H_2F_2$), que pode ser observada na Figura 1.

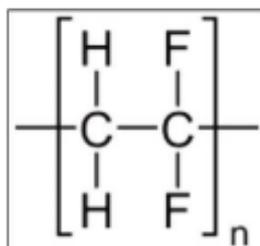


Figura 1. Unidade de repetição do PVDF.

O PVDF é classificado como um polímero termoplástico semicristalino. Essa configuração apresenta poucas e pequenas cadeias moleculares secundárias e faz com que algumas regiões de cadeias se apresentem em um arranjo ordenado e estável, se alinhando em um estado cristalino (MICHAELI et al. 1995; THOMAS & CASSIDY, 1993b). Palmeira (2018) revela que o aumento no grau de cristalinidade do polímero pode melhorar as propriedades do material, como a resistência à tração, a rigidez, a dureza, a resistência química e a resistência ao calor e reduzir a permeabilidade e a deformação na ruptura, a resistência ao impacto, o fissuramento e a flexibilidade. Salmazzo et al. (2014) revelam que o grau de cristalinidade do PVDF varia em torno de 50%.

O PVDF foi introduzido no mercado na década de 60 pela Arkema Inc., com o nome comercial Kynar® PVDF. Pode-se encontrá-lo no formato de membranas, fibras, aglutinantes, entre outros. Sua utilização é bem diversificada, podendo ser aplicada como liners resistentes à corrosão para tanques e tubos, películas protetoras para painéis fotovoltaicos, sistemas de processamento químico, membranas de hemodiálise e de filtração de água e alimentos e fibras para aplicações têxteis e não têxteis. Um uso do PVDF cada vez mais frequente é na indústria petrolífera, na qual se utiliza membranas do polímero na construção de camadas de estanqueidade em dutos, a fim de que o fluido (petróleo) não alcance outras camadas das linhas flexíveis. Outros tipos de polímeros poderiam ser utilizados para tal finalidade, mas o uso do PVDF se destaca devido a sua resistência térmica e química (SANTOS, 2008).

Por possuir baixos níveis de extração, o PVDF é considerado um polímero puro e atóxico, podendo ser também utilizado em contato com alimentos (CRUZ, 2013). Uma das mais recentes aplicações se concentra na biomedicina e na biosseparação. Um exemplo é o trabalho de Szewczyk et al. (2019) que utilizou filmes de PVDF na produção de andaimos ósseos sintéticos para restaurar funções ou obter respostas favoráveis na regeneração dos ossos. As fibras de PVDF são consideradas materiais de alta densidade quando comparadas à outras fibras sintéticas, como as de polipropileno e poliéster, possuindo, normalmente, o formato de denier/filamento (dpf), sendo denier definido como gramas por 9.000 m de fibra. Atualmente, existem escassas pesquisas voltadas para o uso do polímero PVDF, principalmente para a área de geotecnia, sendo encontrado na maioria das pesquisas o estudo do PVDF no formato de membranas, sendo esses ainda concentrados nos países orientais. Um estudo encontrado sobre o uso de fibras de PVDF na geotecnia foi o de Soriano (2015) que analisou o efeito que as fibras causavam ao serem inseridas na matriz de areia, através de imagens 3D de raio-x. Observou-se que a porosidade do compósito é afetada pelo teor de fibra e pelo processo de preparação, que define configurações diferentes ao material.

2.2. Transporte de Contaminantes

O transporte de contaminantes em meios porosos, como o solo, se dá através de processos físicos e de processos químicos e biológicos. Dentre os processos físicos, existe a advecção e a dispersão hidrodinâmica. Na advecção, o transporte da substância se dá através do fluxo do fluido

no qual está dissolvida, caso a substância seja inerte, se dá à velocidade média do solvente (no caso a água) e na direção das linhas de fluxo (FREEZE & CHERRY, 1979). A equação que representa esse processo está descrita na Equação 1:

$$\frac{\partial c_w}{\partial t} = -v_p \frac{\partial c_w}{\partial x} \quad (1)$$

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

Já a dispersão hidrodinâmica ocorre através da combinação de dois mecanismos: A difusão molecular e a dispersão mecânica. Na difusão molecular, o transporte do contaminante se dá através da migração da substância de regiões de maior concentração para as de menor concentração (gradientes de concentração) em um fluido, é muitas das vezes considerado como um processo físico-químico. Segundo Dyminski (2006) o processo de difusão independe da velocidade do fluido, mas é influenciado pela turbulência. A equação que caracteriza o transporte puramente difusivo é dada por (Equação 2):

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

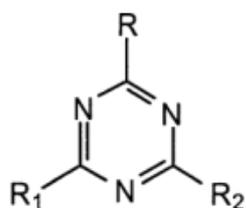
onde, D_p^* = coeficiente de difusão molecular da pluma de contaminação [LT^{-2}].

Existem diversos tipos de reações capazes de alterar a concentração e a mobilidade do soluto, sendo um dos grupos de reações, as que causam a transferência de substâncias para a parte sólida, retardando a frente de contaminação. Essas reações são: a absorção e a adsorção, que juntas formam a sorção, e a dessorção.

A absorção é um processo que envolve a retenção de substâncias nos poros do solo (ou do material absorvente). Já a adsorção, entende-se como um processo físico-químico, no qual a substância é acumulada em uma interfase entre duas fases da matéria (BOSCOV, 2008). Enquanto a adsorção física ocorre devido às forças eletrostáticas (de atração e repulsão) responsáveis pelas interações dipolo-dipolo, forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio entre o sorvato e o sorvente, a adsorção química ocorre com ligações covalentes, entre uma molécula e átomos superficiais (BOSCOV, 2008). A dessorção trata-se de um processo inverso da sorção, em que há liberação de espécies químicas previamente adsorvidas.

2.2.1 Atrazina

A atrazina, se enquadra na família dos herbicidas entre os agrotóxicos. É muito utilizada em plantações de milho, cana de açúcar e sorgo, a fim de controlar as ervas daninhas. Através da Figura 2 é possível observar a estrutura química da atrazina e dos seus metabólitos.



Compound	R	R ₁	R ₂
atrazine	Cl	NHCH(CH ₃) ₂	NHCH ₂ CH ₃
deethylatrazine	Cl	NHCH(CH ₃) ₂	NH ₂
deisopropylatrazine	Cl	NH ₂	NHCH ₂ CH ₃
didealkylatrazine	Cl	NH ₂	NH ₂
hydroxyatrazine	OH	NHCH(CH ₃) ₂	NHCH ₂ CH ₃
deethylhydroxyatrazine	OH	NHCH(CH ₃) ₂	NH ₂
deisopropylhydroxyatrazine	OH	NH ₂	NHCH ₂ CH ₃

Figura 2. Estrutura química da atrazina e dos seus metabólitos. Fonte: Graymore et al. (2001).

Diversos autores estudaram o mecanismo de transporte da atrazina em solos, cujos resultados demonstraram que fatores como a quantidade de matéria orgânica no solo, teor de umidade, pH, capacidade de troca catiônica e temperatura influenciam na capacidade de adsorção, retenção e degradação do herbicida (SENESI, 1992).

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais Utilizados

3.1.1 Solo

O solo arenoso a ser utilizado nesta pesquisa foi adquirido comercialmente e, por meio do Sistema Unificado de Classificação de Solos (SUCS), é classificado como uma areia bem graduada (SW), sem características plásticas. A escolha de um solo arenoso se deu pelo fato de ser considerado mais inerte do que uma argila, por exemplo, onde é baixa a probabilidade de se obter reações significantes entre solo, contaminantes e fibras estudadas.

3.1.2 Fibras de PVDF

As fibras de PVDF (Figura 3) utilizadas nesse trabalho foram adquiridas da empresa Arkema em Johnson City, Tennessee, EUA. As fibras possuem diâmetro de 3 denier por filamento com 25 mm de comprimento e 1,78 g/cm³ de densidade. Nos ensaios com os compósitos, as fibras serão dispostas em manta a um teor de 2% em relação ao peso seco do solo.



Figura 3. Fibras de PVDF utilizadas no trabalho.

3.1.3 Atrazina

Para essa pesquisa foram adquiridos 5 l de solução com atrazina (6-chloro-N²-ethyl-N4-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine) na concentração de 500 g/L (50% m/v), que posteriormente foi diluída em água para se obter a concentração desejada para os ensaios, embasada na pesquisa de Zaffani et al. (2019), que obtiveram 555,63 ppm de atrazina em solo exposto à substância depois de eventos de chuva.

3.2 Ensaio de Difusão

O ensaio de difusão consistiu em dispor o solo arenoso saturado (ou solo-fibras de PVDF), em células (Figura 4) confeccionadas com acrílico e dimensões de 11,7 cm de altura e 9,7 cm de diâmetro, propostas por Gurjão (2003) a 1/3 da altura da célula, contando de baixo para cima, e completando os outros 2/3 com a solução com o contaminante a ser adsorvido. As fibras foram dispostas a um teor de 2% da massa de solo seca em manta. Sabendo a concentração de contaminante inicial, se inicia o processo de difusão molecular, em que há tendência de parte da concentração ir para o solo arenoso. Dessa forma, a cada 3 dias foram retiradas 20 ml de amostras da fase líquida de cada cápsula durante 18 dias e após o ensaio coletadas amostras do da solução intersticial no solo em diferentes profundidades do corpo de prova, sendo todas essas amostras levadas para análise química. Por fim, com os resultados obtidos das análises, foi possível obter os gráficos de concentração de atrazina nas amostras de água pelo tempo e pela profundidade do corpo de prova, bem como os coeficientes de difusão molecular da pluma de contaminação.



Figura 4. Célula do ensaio de difusão.

4. RESULTADOS

Os resultados de concentração de atrazina nas amostras de água das células de difusão podem ser observados segundo a Figura 5. Percebe-se que as concentrações nas amostras da célula que contém as fibras de PVDF (Célula 2) são superiores que as concentrações na célula sem a adição de fibras (Célula 1), o que indica que a camada do material esteja contendo o contaminante ainda na parte superior da célula. Também foi possível obter os coeficientes de difusão molecular da pluma de contaminação de cada célula (D_{p1}^* e D_{p2}^*), que reforçam essa ideia, mostrando que o transporte por difusão se deu de maneira mais intensa no caso da Célula 1, sem a inserção das fibras, já que o coeficiente da Célula 1 foi maior que o da Célula 2, com 2% de fibras de PVDF no formato de manta.

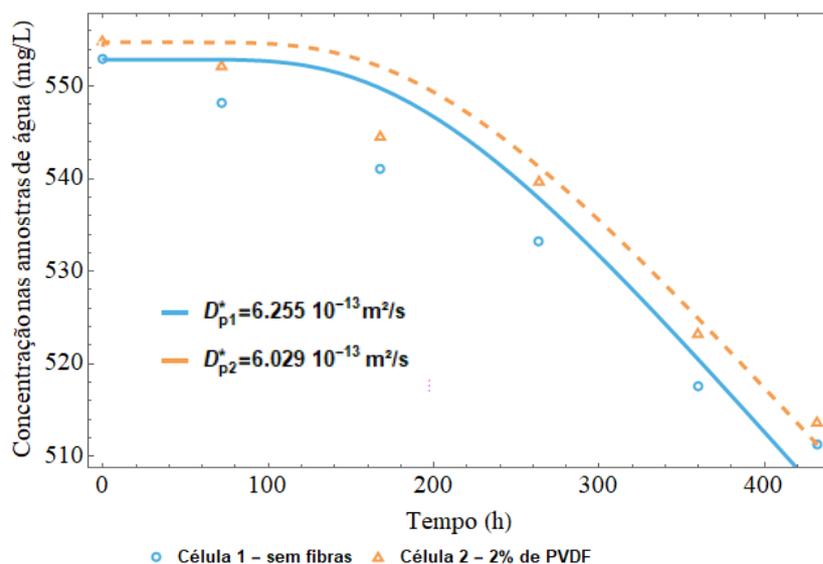


Figura 5. Resultados de concentração de atrazina nas amostras de água.

Já a Figura 6 mostra os resultados de concentração intersticial de atrazina nas profundidades de 0,5, 1,5, 2,5 e 3,5 cm da camada de solo. Observou-se que a maior parte do contaminante se manteve acima da primeira camada de solo (a 0,5 cm de profundidade) durante os 18 dias de ensaio, e como as concentrações intersticiais apresentaram valores muito mais baixos quando comparados à concentração inicial, é difícil avaliar a efetividade das fibras nesse caso. Mas é possível perceber uma mudança na inclinação da curva nas profundidades de 1,5 e 2,5 cm, local na Célula 2 em que foram dispostas as fibras em manta.

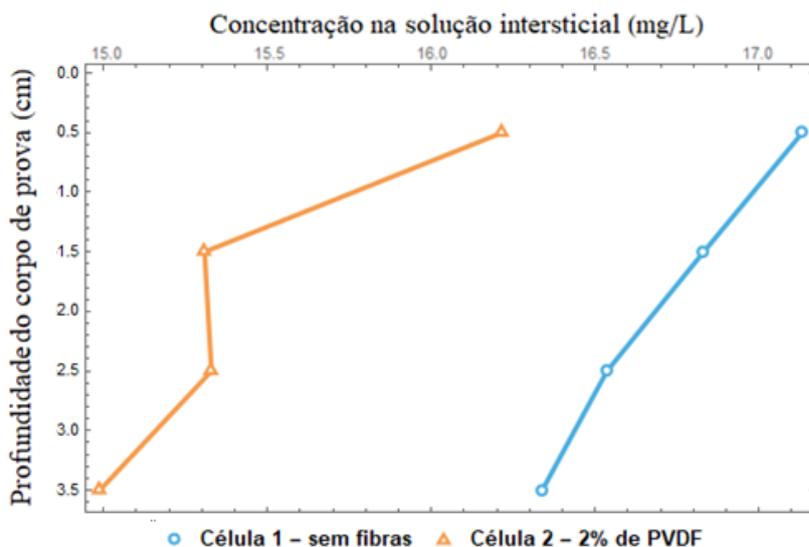


Figura 6. Resultados de concentração de atrazina nas amostras de solo.

5. CONCLUSÃO

Por meio dos resultados dos ensaios de difusão foi possível observar que as fibras de PVDF conseguiram adsorver parte da atrazina no solo, contudo, seriam necessárias análises com maior tempo de contato, maior quantidade de fibras e análises quanto à viabilidade econômica e ambiental com o uso desses materiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo fomento à pesquisa por meio das bolsas disponibilizadas, ao Programa de Pós-Graduação em Geotecnia da UnB e ao Geofluxe pelo suporte oferecido.

REFERÊNCIAS

- BOSCOV, M. E. G. (2008). *Geotecnia Ambiental*. Oficina de textos, São Paulo, SP, 248 p.
- FAUR, C; MÉTIVIER-PIGNON, H. & CLOIREC, P. L. (2005). *Multicomponent Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon Fibers*. Springer Science + Business Media, Inc. Manufactured in The Netherlands. *Adsorption* 11: 479-490.
- CRUZ, L. C. A. (2013). *Estudo da cinética de cristalização do Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)*. Trabalho de Conclusão de Curso, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 17 p.
- DYMINSKI, A. S. (2006). *Notas de Aulas de Contaminação de Solos e Águas*. Universidade Federal do Paraná, UFPR, Paraná, PR, 19 p.
- FIBRENAMICS. As fibras. Disponível em: <<https://www.web.fibrenamics.com/pt/conhecimento/asfibras/>>. Acesso em 20/02/2021.
- FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. (1979). *Groundwater*. Prentice-Hal, New Jersey, 07632.
- GURJÃO, C. M. C. (2005). *Estimativa de Propriedades Geoambientais de Camadas Impermeabilizantes de Solos Tropicais*. Tese (Doutorado em Geotecnia), Universidade de Brasília (UnB), Brasília, DF, 257 p.
- LUO, Z.; XU, J.; ZHU, D.; WANG, D.; XU, J.; JIANG, H.; GENG, W.; WEI, W. & LIAN, Z. (2019). *Ion-Imprinted Polypropylene Fibers Fabricated by the Plasma-Mediated Grafting Strategy for Efficient and Seletive Adsorption of Cr(VI)*. *Polymers*, 11, 1508.
- MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H. & VOSSEBÜRGER, F. J. (1995). *Tecnologia dos Plásticos*. Blücher, São Paulo, SP, 205 p.
- PALMEIRA, E. M. (2018). *Geossintéticos em Geotecnia e Meio Ambiente*. Oficina de textos, São Paulo, SP, Cap. 2, pp. 17-25.
- RAN, J.; LI, M.; ZHANG, C.; XUE, F.; TAO, M. & ZHANG, W. (2020). *Synergistic Adsorption for Parabens by an Amphiphilic Functionalized Polypropylene Fiber with Tunable Surface Microenvironment*. *American Chemical Society Omega*, 5, 2920-2930.
- SALMAZZO, G. R., FALCÃO, E. A., CAIRES, A. R. L., GARCIA, D., EIRAS, J. A. & BOTERO, E. R. (2014). *Síntese e caracterização estrutural de compósitos a base de poli(fluoreto de vinilideno)/(Pb0,91La0,09)(Zr0,65Ti0,35)0,98O3*. *Cerâmica*, 60(353): 83–87.
- SANTOS, M. S. (2008). *Avaliação do PVDF Como Material Para Aplicação Na Indústria do Petróleo*. Dissertação de Mestrado. Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 122p.
- SENESI, N. *Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances*. *Science of The Total Environment*, 123-124, 63–76, 1992.
- SORIANO, I. (2015). *3D Characterization of a fiber-reinforced sand using X- ray Tomography and Image Analysis*. Master Thesis. Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 54 p.
- SZEWCZYK, P. K., METWALLY, S., KRYSIAK, Z., KANIUK, L., KARBOWNICZEK, J. E., & STACHEWICZ, U. (2019). *Enhanced osteoblasts adhesion and collagen formation on biomimetic polyvinylidene fluoride (PVDF) films for bone regeneration*. *Biomedical Materials*, 14: 65006.
- THIÉLI, C. M.; DA SILVA, M. K.; MARCZAK, L. D. F. & TESSARO, I. C. (2010). *Modificação das Características Hidrofóbicas da Superfície de Membrana de PVDF com Enxerto de PEG Via Polimerização*. IX Oktoberfórim PPGEQ, Porto Alegre, RS, 7 p.
- THOMAS, R. W. & CASSIDY, P. E. (1989). *An introduction to polymer science for geosynthetic applications: Part two*. *Geotechnical Fabrics Report*, pp. 10-13.
- ZAFFANI, A. G.; FIGUEIREDO, C. M.; ANACHE, J. A. A.; WENDLAND, E. C. & CRESTANA, S. (2019). *Transporte do herbicida atrazina em diferentes solos brasileiros*. IX Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental (REGEO 2019). São Paulo, São Carlos, 6 p.