

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

Área de concentração: Infraestrutura e Meio Ambiente

Tese de Doutorado

NANORREMEDIAÇÃO EM DIFERENTES SOLOS
CONTAMINADOS COM PENTACLOROFENOL (PCP)

Sidiane Manfron

Passo Fundo

2020



Sidiane Manfron

Nanorremediação em diferentes solos contaminados com
Pentaclorofenol (PCP)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Passo Fundo
2020

CIP – Catalogação na Publicação

M276n Manfron, Sidiane
Nanorremediação em diferentes solos contaminados com
Pentaclorofenol (PCP) / Sidiane Manfron. – 2020.
135 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Antonio Thomé.
Coorientador: Prof. Cleomar Reginatto.
Tese (Doutor em Engenharia) – Universidade de Passo
Fundo, 2020.

1. Pentaclorofenol. 2. Solos - Análise. 3. Solos -
Descontaminação. I. Thomé, Antonio, orientador.
II. Reginatto, Cleomar, coorientador. III. Título.

CDU: 631.45

Catalogação: Bibliotecário Luís Diego Dias de S. da Silva – CRB 10/2241

Sidiane Manfron

Nanorremediação em diferentes solos contaminados com
Pentaclorofenol (PCP)

Passo Fundo, 09 de outubro de 2020.

Prof. Antonio Thomé
Dr. pelo PPGEC/UFRGS
Orientador

Prof. Cleomar Reginatto
Dr. pelo PPGEC/UFRGS
Coorientador

BANCA EXAMINADORA

Profa. Karla Salvagni Heineck
Dra. pelo PPGEC/UFRGS

Prof. Luis Fernando Martins Ribeiro
Dr. pela Universidade de Brasília

Prof. Márcio Felipe Floss
Dr. pelo PPGEC/UFRGS

Profa. Mara Regina Link
Dra. pela Universidade de Passo Fundo

À minha filha Isadora, por quem tenho um amor incondicional. Você é a razão para fazer tudo valer a pena!

AGRADECIMENTOS

Especialmente a Deus, por ser presença constante em minha vida, pela força e pela perseverança durante esta jornada.

À minha filha Isadora, pelos momentos em que tive que me ausentar para estudos e para o trabalho de pesquisa. Minha imensa gratidão por você existir e por me fazer lutar a cada dia. Obrigada por seu amor, carinho e compreensão.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Thomé, pelo apoio nos momentos difíceis, pelo incentivo e pela compreensão durante este ciclo de formação e estudo. Suas considerações e ensinamentos foram fundamentais para a pesquisa.

Ao coorientador, Prof. Dr. Cleomar Reginatto, que muito me ajudou na condução da pesquisa, pelo compartilhamento de informações e pela orientação. Sou muito grata por todas as suas contribuições ao longo deste processo.

À Universidade de Passo Fundo, pela concessão da bolsa de estudos.

À estagiária Jordana Flores, pelo companheirismo e pelo auxílio nos ensaios de laboratório. Sua ajuda foi muito importante.

A todo o grupo de pesquisa da Geotecnia Ambiental, pelo compartilhamento de conhecimentos e pelas relações construídas durante o período do doutorado. Tudo o que vivenciamos foi muito relevante para o desenvolvimento deste estudo.

Aos meus familiares, amigos e colegas de trabalho, que sempre escutaram meus desabafos, minhas angústias, tristezas e alegrias. Agradeço, de coração, o enorme incentivo e apoio que recebi de cada um.

A todos que contribuíram, direta e indiretamente, para que mais esta etapa da minha vida fosse concluída, deixo o meu muito obrigada.

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade”.

Marie Curie

RESUMO

O Pentaclorofenol (PCP) é um composto organoclorado capaz de contaminar o solo e também a água, sendo altamente tóxico e carcinogênico. Estudos utilizando nanopartículas de ferro de valência zero (nFeZ) têm mostrado sua capacidade de atuar sobre o PCP, uma vez que possuem potencial de oxidação e redução e atuam na transferência direta de elétrons entre as partículas, gerando desalogenação e/ou decloração reductiva. As partículas de nanoferro, por apresentarem alta reatividade, mobilidade em meio poroso e baixa toxicidade, são consideradas importantes agentes de descontaminação, mas podem atuar de forma diferenciada de acordo com as características físico-químicas dos solos. Nesse sentido, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a eficiência do nFeZ para a degradação do PCP em diferentes tipos de solos naturais. Foram analisados quatro solos diferentes, pertencentes às quatro regiões geológicas do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, compreendendo Latossolo (Planalto de Derrames), Argissolo (Depressão Periférica), Planossolo (Escudo Rio-Grandense) e Gleissolo (Planície Costeira). Para a caracterização físico-química dos solos antes da contaminação pelo PCP foram realizadas análises químicas do solo, granulométricas, difração e fluorescência de raios X. Os solos foram contaminados com uma solução padrão de PCP solubilizado com hexano (100 mg/L). As amostras foram divididas, sendo utilizadas duas concentrações de nFeZ – 25g/kg e 50g/kg, analisando a eficiência nos dias 1, 7, 15 e 30. Para a análise dos dados, foi utilizado o teste Kruskal-Wallis, analisando as variáveis tempo, concentração e solo no efeito degradação do PCP ($p < 0,05$). Na caracterização físico-química dos solos, observou-se que o Latossolo e o Argissolo foram classificados como argilosos, apresentando pH baixo, elevado teor de matéria orgânica e capacidade de troca catiônica, com formação argilomineral predominante 1:1 (caulinita e hematita). O Planossolo foi classificado como franco argilo arenoso, e o Gleissolo, como argilo arenoso, ambos com menor acidez, pouca matéria orgânica e baixa capacidade de troca catiônica, bem como com predomínio de argilominerais 2:1 (albita e montmorilonita). Quanto à eficiência do nFeZ sobre o PCP, a variável tipo de solo não apresentou diferença estatisticamente significativa, ou seja, as diferenças químicas, físicas e mineralógicas dos solos não tiveram influência na degradação do PCP pelo nFeZ. O tempo de reatividade e as diferenças de concentração do nanoferro foram estatisticamente significativos para a degradação do PCP. A concentração de 50g/kg teve maior pico de degradação nos primeiros 7 dias, decaindo ao longo do tempo. Na concentração 25g/kg, a maior degradação foi observada no Planossolo com uma eficiência de 66,72%, seguido do Gleissolo (63,56%), Latossolo (58,60%), e Argissolo (57,07%). Na concentração de 50g/kg, a degradação maior foi no Planossolo (86,59%), seguido pelo Gleissolo (74,18%), Argissolo (72,98%) e Latossolo (72,76%). Os resultados obtidos apontam que uma maior incidência de colóides no solo, como ocorre em solos argilosos, pode criar espaços menos reativos para a ação do nFeZ, pois essa nanopartícula também é adsorvida neles. Nos solos arenosos, há maiores espaços entre suas microestruturas, tendo o nanoferro maior condição de reatividade e, por consequência, de ação frente ao PCP.

Palavras-chave: Composto Organoclorado. Nanoferro. Pentaclorofenol. Remediação. Solos.

ABSTRACT

The Pentachlorophenol (PCP) is an organochlorine compound capable of contaminating the soil and the water. It is highly toxic and carcinogenic. Studies have shown the ability of zero valence iron nanoparticles (nFeZ) to act on the PCP, since they have the oxidation and reduction potential and act on the direct transfer of electrons between particles, generating dehalogenation and / or reductive dechlorination. The iron nanoparticles, because their high reactivity, mobility in porous media and low toxicity, are considered important decontamination agents, but they can act differently according to the physical-chemical characteristics of the soil. In this sense, the purpose of this research was to evaluate the efficiency of nFeZ for PCP degradation in different types of natural soils. Four different kinds of soil that belong to the four geological regions of the state of Rio Grande do Sul, Brasil, were analyzed. They cover the Oxisol from the State Northern Highlands, the Argisole from the Central Valley, the Planosols from the Rio-Grandense Shield e Gleysols from the Coastal Plain. We performed chemical, granulometric, diffraction and X-ray fluorescence analyses for the physical-chemical characterization of soils before contamination by PCP. The soils were contaminated with a standard solution of PCP solubilized with hexane (100 mg/L). The samples were divided and two concentrations of nFeZ were utilized – 25g/kg e 50g/kg, whose efficiency were analyzed on days 1, 7, 15 and 30. For the data analysis, the Kruskal-Wallis test was used to analyze the variables of time, concentration and soil in the PCP degradation effect ($p < 0,05$). In the chemical-physical characterization of soils, it was observed that Oxisol and Argisol were classified as clayey, showing a low pH, high organic matter content and cation exchange capacity, with predominant clay formation 1:1 (kaolinite and hematite). The Planosol was classified as sandy loam clay and the Gleysol, as sandy loam, both with less acidity, little organic matter and low cation exchange capability, as well as with a predominance of clay minerals of 2:1 (albite and montmorillonite). Regarding the efficiency of nFeZ over PCP, the soil type variable did not shown statistically significant difference, that is, the chemical, physical and mineralogical differences of the soils had no influence on PCP degradation by nFeZ. The reactivity time and concentration differences of the iron nanoparticles were statistically meaningful for PCP degradation. The 50g/kg concentration had higher peak of degradation in the first 7 days, declining over time. In the 25g/kg concentration, the greatest degradation was observed in the Plansol, with and efficiency of 66,72%, followed by the Gleysol (63,56%), Oxisol (58,60%) and Argisol (57,07%). In the 50g/kg concentration, the greatest degradation was in the Plansol (86,59%), followed by Gleysol (74,18%), Argisol (72,98%) e Oxisol (72,76%). The results obtained show that a higher incidence of colloids in the soil, as occurs in the clay soils, may create less reactive spaces for the action of nFeZ, as this nanoparticle is also absorbed on them. In sandy soils, there are larger spaces between their micro-structures, with the iron nanoparticles being more reactive and, consequently, having action against the PCP.

Keywords: Organochlorine Compound. Iron Nanoparticles. Pentachlorophenol. Remediation. Soils.

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al – Alumínio
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APMax – Área de Proteção Máxima
ATSDR – *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*
CEEE – Companhia Estadual de Energia Elétrica
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CO₂ – Dióxido de Carbono
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
CTC – Capacidade de Troca Catiônica
DNAPL – *Dense Non-Aqueous Phase Liquid*
DRX – Difração de Raios X
EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA – *Environmental Protection Agency*
EUA – Estados Unidos da América
Fe(0) – Ferro de valência zero
FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental
FRX – Fluorescência de Raios X
HCB – Hexaclorobenzeno
H₂O – Água
IARC – *International Agency for Research on Cancer*
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
Kg – Quilograma
Km² – Quilômetro Quadrado
Mg – Manganês
mg – Miligrama
MO – Matéria Orgânica
NaPCP – Pentaclorofenato de Sódio
NBRs – Norma Brasileira
nFeZ – Nanopartículas de Ferro de Valência Zero
NP – Nanopartículas
NZVI – *Nano Zero Valent Iron*

O₂ – Oxigênio

OMS – Organização Mundial da Saúde

PCDDs – Dibenzodioxinas Policloradas

PCDFs – Dibenzofuranos Policlorados

PCP – Pentaclorofenol

pH – Potencial Hidrogeniônico

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

PTFE – Politetrafluoroetileno

RS – Rio Grande do Sul

Si – Sílica

SMP – Shoemaker, Mac Lean e Pratt (poder tampão do solo)

UE – União Europeia

UFMS – Universidade Federal de Santa Maria

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

UPF – Universidade de Passo Fundo

USA – *United States of America*

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

VI – Valor de Investigação

VM – Valor Máximo

VMP – Valor Máximo Permitido

WHO – *World Health Organization*

α – Coeficiente de Dispersividade

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Intervalos de valores dos tamanhos de partículas	29
Figura 2 – Relação geral entre o tamanho das partículas e os tipos de minerais no solo	29
Figura 3 – Lâmina 1:1.....	31
Figura 4 – Lâmina 2:1.....	31
Figura 5 – Microfotografias de dois minerais de argila silicatadas: (a) Caulinita; (b) Montmorilonita (mineral do grupo das esmectitas)	32
Figura 6 – Processo de fragmentação das massas continentais	34
Figura 7 – Mapa das regiões geológicas do Rio Grande do Sul.....	36
Figura 8 – Rochas predominantes nas quatro províncias geológicas do RS	37
Figura 9 – Classificação dos solos do Rio Grande do Sul.....	41
Figura 10 – Mapa classificação dos solos quanto à resistência aos impactos ambientais no RS	42
Figura 11 – Perfil de Latossolo Vermelho.....	44
Figura 12 – Perfil de Argissolo Vermelho.....	46
Figura 13 – Perfil de Planossolo Háplico	47
Figura 14 – Perfil de Gleissolo Háplico	49
Figura 15 – Estrutura química do pentaclorofenol e pentaclorofenato de sódio	50
Figura 16 – Interação de uma molécula de contaminante com o solo.....	54
Figura 17 – Transformação dos organoclorados no solo.....	55
Figura 18 – A) Modelo Core-Shell de nFeZ; B) Visão tridimensional de uma nanopartícula de ferro com valor zero	61
Figura 19 – Esquema da decloração de compostos orgânicos clorados pelo nanoferro.....	65
Figura 20 – Via de reação para a descloração do pentaclorofenol (PCP) por ferro valente zero	66
Figura 21 – Delineamento do experimento	73
Figura 22 – Fluxograma das ações para caracterização das amostras de solo.....	75
Figura 23 – Tipos de solos e localização das amostras do experimento	76
Figura 24 – Local da coleta do solo em Passo Fundo.....	77
Figura 25 – Local da coleta em Santa Maria	77
Figura 26 – Local da coleta em Bagé	78
Figura 27 – Local da coleta em Santa Vitória do Palmar	79

Figura 28 – A) Solo da região Planalto de Derrames; B) Solo da região da Depressão Periférica; C) Solo da região Escudo Rio-Grandense; D) Solo da região da Planície Costeira.....	79
Figura 29 – Fluxograma das ações para contaminação dos solos	81
Figura 30 – Pentaclorofenol utilizado no experimento.....	81
Figura 31 – Processo de contaminação das amostras de solos com PCP	82
Figura 32 – Fluxograma das ações de preparo e aplicação do nanoferro nos solos	82
Figura 33 – A) Nanoferro utilizado no experimento; B) Aparelho de ultrassom; C) Processo de ativação.....	83
Figura 34 – Adição de metanol nas amostras	84
Figura 35 – A) Acondicionamento das amostras nos reatores; B) Agitação das amostras por 24h.....	84
Figura 36 – A) Centrífuga utilizada no experimento; B) Espectrofotômetro.....	85
Figura 37 – Curva de calibração padrão	85
Figura 38 – Distribuição granulométrica – solo da região do Planalto de Derrames	87
Figura 39 – Difratoograma obtido da amostra de solo da região do Planalto de Derrames com identificação de fases cristalográficas: A) com presença do Quartzo; B) com retirada do Quartzo.....	87
Figura 40 – Distribuição granulométrica – solo da região da Depressão Periférica	90
Figura 41 – Difratoograma obtido da amostra de solo da região Depressão Periférica com identificação de fases cristalográficas: A) com presença do Quartzo; B) com retirada do Quartzo.....	90
Figura 42 – Distribuição granulométrica – solo da região Escudo Rio-Grandense	93
Figura 43 – Difratoograma obtido da amostra de solo da região Escudo Rio-Grandense com identificação de fases cristalográficas: A) com presença do Quartzo; B) com retirada do Quartzo.....	93
Figura 44 – Distribuição granulométrica – solo da região Planície Costeira	96
Figura 45 – Difratoograma obtido da amostra de solo da região Planície Costeira com identificação de fases cristalográficas: A) com presença do Quartzo; B) com retirada do Quartzo.....	97
Figura 46 – Indicação da classe textural de cada solo conforme os teores obtidos na análise granulométrica.....	100
Figura 47 – Análise da degradação do PCP no Latossolo (Região Planalto de Derrames) a partir da ação do nFeZ nas duas concentrações	105

Figura 48 – Análise da degradação do PCP no Argissolo (Região Depressão Periférica) a partir da ação do nFeZ nas duas concentrações	107
Figura 49 – Análise da degradação do PCP no Planossolo (Região Escudo Rio-Grandense) a partir da ação do nFeZ nas duas concentrações	108
Figura 50 – Análise da degradação do PCP no Gleissolo (Região Planície Costeira) a partir da ação do nFeZ nas duas concentrações	109
Figura 51 – Síntese dos resultados da ação do nFeZ sobre o PCP nos quatro solos analisados	110
Figura 52 – Comparativo da representação estrutural e dos argilominerais predominantes dos quatro solos pesquisados.....	112
Figura 53 – Esquema comparativo da interação do PCP com o solo argiloso e arenoso	113
Figura 54 – Esquema da dinâmica de ação do nFeZ em solos argilosos e arenosos contaminados com PCP.....	116
Figura 55 – Degradação do PCP na concentração de 25g/kg de nFeZ em cada um dos solos.....	117
Figura 56 – Degradação do PCP na concentração de 50g/kg de nFeZ em cada um dos solos.....	118
Figura 57 – Média de eficiência de cada concentração do nFeZ em todos os solos analisados	119
Figura 58 – Análise das medianas no fator tempo em relação à degradação	122
Figura 59 – Análise das medianas no fator concentração em relação à degradação	123
Figura 60 – Análise das medianas no fator tipo de solo em relação à degradação.....	124

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação e características das rochas e minerais.....	28
Quadro 2 – Aspectos da composição mineralógica dos solos.....	29
Quadro 3 – Síntese das características dos minerais de argila	30
Quadro 4 – Elementos rochosos originários do solo do Rio Grande do Sul.....	36
Quadro 5 – Informações técnicas do pentaclorofenol.....	51
Quadro 6 – Classificação toxicológica internacional do PCP.....	52
Quadro 7 – Padrões e valores orientadores referentes ao PCP no Brasil.....	53
Quadro 8 – Mecanismos de retenção de organoclorados no solo	55
Quadro 9 – Contaminantes que podem ser transformados por partículas de ferro em nanoescala	62
Quadro 10 – Estudos selecionados sobre a utilização de nFeZ na degradação do PCP em diferentes tipos de solo	67
Quadro 11 – Variáveis de controle e de resposta do experimento	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Número de ensaios realizados na pesquisa	74
Tabela 2 –	Condições de análise DRX	80
Tabela 3 –	Características das amostras e concentrações de nFeZ.....	83
Tabela 4 –	Parâmetros de caracterização do solo da região do Planalto de Derrames (Latosolo)	86
Tabela 5 –	Análise semi-quantitativa de DRX da amostra da região do Planalto de Derrames	88
Tabela 6 –	Resultado da análise FRX da amostra do solo da região do Planalto de Derrames	88
Tabela 7 –	Parâmetros de caracterização do solo da região da Depressão Periférica (Argissolo)	89
Tabela 8 –	Análise semi-quantitativa de DRX da amostra da região Depressão Periférica	91
Tabela 9 –	Resultado da análise FRX da amostra do solo da região Depressão Periférica	91
Tabela 10 –	Parâmetros de caracterização do solo da região Escudo Rio-Grandense (Planossolo).....	92
Tabela 11 –	Análise semi-quantitativa de DRX da amostra da região Escudo Rio- Grandense	94
Tabela 12 –	Resultado da análise FRX da amostra do solo da região Escudo Rio- Grandense	95
Tabela 13 –	Parâmetros de caracterização do solo da região da Planície Costeira (Gleissolo).....	96
Tabela 14 –	Análise semi-quantitativa de DRX da amostra da região Planície Costeira.....	98
Tabela 15 –	Resultado da análise FRX da amostra do solo da região Planície Costeira.....	98
Tabela 16 –	Características físico-químicas dos quatro solos do experimento	99
Tabela 17 –	Teores das frações granulométricas e respectiva classificação da textura.....	100
Tabela 18 –	Espectrometria de Fluorescência de Raios X dos solos das quatro regiões geológicas do RS.....	104
Tabela 19 –	Resultados da eficiência do nFeZ nos solos do Planalto de Derrames (%)....	105
Tabela 20 –	Resultados da eficiência do nFeZ nos solos da Depressão Periférica (%)	106
Tabela 21 –	Resultados da eficiência do nFeZ nos solos do Escudo Rio-Grandense (%) .	107
Tabela 22 –	Resultados da eficiência do nFeZ nos solos da Planície Costeira (%)	108

Tabela 23 – Síntese de indicadores que interferem na adsorção do PCP nos solos analisados.....	114
Tabela 24 – Comparativo da eficiência do nFeZ nos quatro solos.....	117
Tabela 25 – Comparativo do percentual de eficiência e degradação do PCP pelo nFeZ nos diferentes tipos de solo.....	120
Tabela 26 – Resultado teste Kruskal-Wallis para o fator tempo	121
Tabela 27 – Comparação da influência do tempo em relação à degradação	121
Tabela 28 – Resultado teste Kruskal-Wallis para o fator concentração de nFeZ.....	122
Tabela 29 – Comparação da influência da concentração de nFeZ em relação à degradação	122
Tabela 30 – Resultado teste Kruskal-Wallis para o fator tipo de solo.....	123
Tabela 31 – Comparação da influência da concentração de nFeZ em relação à degradação	123

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 PROBLEMA DE PESQUISA	21
1.2 JUSTIFICATIVA	22
1.3 OBJETIVOS	24
1.3.1 Objetivo geral.....	24
1.3.2 Objetivos específicos.....	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 CONTAMINAÇÃO DO SOLO	25
2.1.1 Caracterizando os solos.....	26
2.1.2 Solos do Rio Grande do Sul: formação e características	34
2.1.2.1 Planalto de Derrames ou Planalto Meridional.....	37
2.1.2.2 Depressão Periférica	38
2.1.2.3 Escudo Sul-Rio-Grandense	39
2.1.2.4 Planície Costeira.....	40
2.1.3 Classificação dos solos do RS.....	40
2.1.3.1 Latossolo.....	43
2.1.3.2 Argissolo.....	45
2.1.3.3 Planossolo.....	47
2.1.3.4 Gleissolo	48
2.2 PENTACLOROFENOL.....	50
2.2.1 Interações do PCP no solo.....	53
2.3 NANORREMEDIAÇÃO EM SOLOS COM PCP	60
2.3.1 Uso do nFeZ	60
2.3.2 Nanoferro na remediação de solos com PCP	64
3 METODOLOGIA DA PESQUISA.....	73
3.1 SOLOS: COLETA E ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA	74
3.2 PROCESSO DE CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS COM PCP.....	80
3.3 PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DO NANOFERRO	82
3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	85
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	86
4.1 CARACTERÍSTICAS DIFERENCIAIS DOS SOLOS ANALISADOS	86
4.1.1 Solo da região do Planalto de Derrames (Latossolo).....	86

4.1.2 Solo da região Depressão Periférica (Argissolo)	89
4.1.3 Solo da região Escudo Rio-Grandense (Planossolo)	92
4.1.4 Solo da região Planície Costeira (Gleissolo)	95
4.1.5 Comparativo das características dos solos	99
4.2 EFICIÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES DE nFeZ SOBRE O PCP	104
4.2.1 Resultados em cada um dos solos das quatro regiões geológicas do RS	105
4.2.2 Análise comparativa	109
4.3.3 Análise estatística	120
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	125
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	126
REFERÊNCIAS	127

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do solo caracteriza-se por ser um grave problema ambiental que tem suscitado grande discussão e pesquisa acerca de técnicas capazes de reverter ou minimizar os efeitos do acúmulo de compostos poluentes nesse sistema, os quais geram efeitos tóxicos que afetam os seres vivos e a cadeia alimentar (FELIX, NAVICKIENE; DÓREA, 2007).

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, uma área contaminada pode ser entendida como um local, terreno ou instalação/edificação que contém quantidades ou concentrações de quaisquer substâncias ou resíduos que possam causar danos à saúde humana e ao meio ambiente, sendo resultado de depósito, acúmulo, armazenamento, despejo ou infiltração dessas substâncias ou resíduos realizados de forma planejada ou acidental (BRASIL, 2019).

Nos Estados Unidos a preocupação com as áreas contaminadas tem ampliado a atuação da Agência de Proteção Ambiental (EPA-USA). A existência de milhares de locais contaminados decorrentes de inúmeras atividades industriais, agrícolas ou de mineração, despertou para a necessidade de rastrear, identificar, monitorar e gerir programas de descontaminação, uma vez que, além da questão ambiental, é grande o impacto econômico gerado ao país (USEPA, 2020). Na Europa, estimam-se 2,5 milhões de locais onde ocorreram ou ocorrem atividades poluidoras com predominância de óleos minerais e metais pesados como principais contaminantes, sendo que 65.500 desses espaços foram remediados. Os custos médios anuais envolvidos para avaliação e descontaminação representam cerca de 4,3 bilhões de euros, e mais de 32% das despesas totais provêm do orçamento público (PÉREZ; EUGENIO, 2018).

No Brasil, atualmente é desconhecido o número total de áreas contaminadas. Em maio de 2002, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB) divulgou pela primeira vez a lista de áreas contaminadas no estado paulista, destacando a existência de 255 áreas contaminadas. Esse registro vem sendo constantemente atualizado e, em 2019, atingiu o número de 828 áreas contaminada com risco confirmado, 652 áreas contaminadas sob investigação e 1.429 áreas em processo de remediação (CETESB, 2019).

Áreas contaminadas podem representar grande risco à saúde pública e ao meio ambiente. Além de afetar os seres vivos, essas substâncias podem ser transferidas para as águas subterrâneas e atingir aquíferos, influenciando negativamente o crescimento de plantas, chegando até a eliminar espécies presentes no meio (SILVA et al., 2012). Decisões sobre como lidar com a contaminação do solo se baseiam em uma variedade de argumentos, incluindo a

natureza e a gravidade do poluente presente, o destino e o uso do solo e a gestão das consequências financeiras dessas decisões (VAN STRAALLEN, 2002).

Ações de remediação têm sido consideradas um grande desafio para as diversas áreas da ciência, sendo esse um processo importante que busca a eliminação ou a redução de poluentes do ambiente, utilizando meios físicos, químicos ou biológicos. Técnicas para mitigar a poluição ambiental dependem de muitas abordagens, considerando a complexidade e a natureza dos meios contaminados, os custos econômicos do tratamento e a recuperação ambiental desejada (BORGES; SOUZA, 2015).

A utilização da nanotecnologia tem apresentado grandes avanços e possibilidades nos processos de remediação, pois tem propriedades importantes para aplicações *in situ*, penetrando em espaços pequenos no subsolo e podendo ficar suspensas nas águas subterrâneas, permitindo que as partículas “viagem” mais do que as partículas de macro porte, alcançando uma distribuição mais ampla (KARN; KUIKEN; OTTO, 2011).

Especialmente as nanopartículas de ferro zero valente (nFeZ) mostram-se capazes de agir junto ao agente poluidor, desestabilizando sua ação. Essa relevância tem feito com que diversos estudos busquem comprovar a ação do nFeZ sobre diversos poluentes presentes no solo e nas águas subterrâneas, inclusive os compostos organoclorados persistentes. Esses contaminantes são considerados altamente tóxicos ao meio ambiente, além de possuírem solubilidade muito baixa e não serem eficazmente remediados pelos processos tradicionais de descontaminação.

É nesse grupo de substâncias que se encontra o pentaclorofenol (PCP), pertencente ao grupo de compostos fenólicos (EPA, 2008). Introduzido na década de 1930, o PCP foi muito utilizado como agrotóxico (desfolhante na cultura de algodão e herbicida pré-emergente), bem como na indústria (conservante de madeira) e no ambiente doméstico. Também, foi utilizado como biocida em sistemas de água (CETESB, 2017).

A partir de 1984, a compra e o uso de PCP ficaram restritos a aplicadores certificados, não estando mais disponível para o público em geral. No ambiente, o PCP pode ser encontrado no ar (na forma de vapor), em águas superficiais e subterrâneas (na forma de sal ionizado) ou adsorvido a solos e sedimentos (CETESB, 2017).

Considerando as características do PCP e o perigo decorrente da presença desse contaminante no solo, este trabalho tem como objeto de estudo a nanorremediação, especialmente a utilização de nFeZ, identificando aspectos de aplicabilidade e eficiência desse processo a partir da análise de sua ação em diferentes tipos de solo. A análise em solos com características diferenciais pode contribuir para que se verifique quais elementos presentes no

solo têm maior ou menor participação nos processos de degradação de organoclorados, aqui, em especial o PCP.

1.1 PROBLEMA DE PESQUISA

Todas as características do solo têm potencial para influenciar os processos de adsorção de contaminantes, sendo que minerais e materiais orgânicos desempenham papéis diferentes na sorção dos organoclorados (WANG; LI; DONG, 2008). Isso mostra o quanto os elementos presentes nos solos podem ser importantes e destaca um número amplo de variáveis que interferem nos processos de interação que ocorrem entre o solo e os contaminantes.

No solo, os organoclorados podem sofrer processos de retenção, transformação e transporte, sendo que os principais fatores que influenciam estes processos são as condições climáticas, as propriedades físico-químicas do produto e as características físicas, químicas e microbiológicas do solo (DAMIN, 2005).

No caso do PCP, a adsorção ou mobilidade é controlada principalmente pelo pH do solo, sendo que a quantidade adsorvida é ampliada com o aumento do conteúdo orgânico do solo (ATSDR, 2001). A adsorção de PCP no solo é um processo complexo que envolve atração eletrostática e forças de van der Waals e reações de troca iônica. Os mecanismos de sorção dependem do tipo de argila e teor de matéria orgânica, além de serem influenciados pela concentração, tamanho das partículas e tipos de minerais presentes (CHRISTODOULATOS; MOHIUDDIN, 1996).

A persistência e o potencial tóxico fazem com que a remediação do PCP dos solos seja um processo necessário, quebrando o ciclo de contaminação. Embora a pesquisa nessa área esteja evoluindo, há a necessidade de ampliar a discussão acerca da eficiência da nanorremediação nos diferentes tipos de solo, haja vista que as características físico-químicas podem interferir nesse processo.

Nessa perspectiva, o presente estudo tem como problemática a identificação das particularidades de ação do nFeZ sobre o PCP em quatro solos diferentes, decorrentes das quatro províncias geológicas presentes no território do estado do Rio Grande do Sul: Planalto de Derrames, Depressão Periférica, Escudo Rio-Grandense e Planície Costeira.

Cada uma das regiões tem particularidades distintas. A região do Planalto é formada de rochas ígneas extrusivas (basaltos e riolitos) (OLIVEIRA et al., 2015). Na Depressão, ocorrem os sedimentos gondwânicos constituídos por arenitos, siltitos, argilitos e folhelhos de diferentes formações geológicas (BRASIL, 1973). A unidade Escudo Rio-Grandense apresenta as rochas

mais antigas do estado, com predomínio de magmáticas intrusivas abissais e metamórficas de alto grau de metamorfismo (AZAMBUJA; FLORIANO, 2019); e, a Planície Costeira é a mais jovem do estado, formada por sedimentos inconsolidados recentes compostos por areias, siltes e argilas (OLIVEIRA et al., 2015).

Em cada uma dessas regiões, diversas tipologias de solos são encontradas, com composição mineralógica também diversa, o que demonstra a variedade presente no território e a importância de identificar de que maneira essa composição pode afetar a ação do nFeZ quando se desenvolve processos de remediação.

Desse modo, cumpre avaliar a eficácia da aplicabilidade do nFeZ para a degradação do PCP tendo em vista as peculiaridades dos diferentes solos selecionados. Para tanto, neste estudo, o problema de pesquisa é assim delineado: tendo em vista diferentes características físico-químicas presentes em solos das quatro províncias geológicas do Rio Grande do Sul, qual o nível de eficiência da degradação do PCP ao longo do tempo, a partir de duas concentrações de nFeZ?

1.2 JUSTIFICATIVA

Estudos que avaliam a correlação entre a ação do nFeZ e as características dos solos, sejam eles naturais ou artificiais, ainda são restritos na literatura especializada. Desse modo, justifica-se a importância e a necessidade dessa análise pelo fato de que é relevante identificar como os componentes argilominerais e orgânicos presentes no solo podem interagir e influenciar os processos de remediação.

Os argilominerais presentes no solo são responsáveis pela construção de particularidades fundamentais como porosidade, retenção de água, drenagem, reações de troca, lixiviação de nutrientes e cor do solo (WEST et al., 2004). Por isso, a fração de minerais de um solo tem grande potencial nos processos interativos e reativos com diferentes substâncias nele introduzidas.

Especialmente com relação ao PCP, que faz parte da família dos poluentes orgânicos persistentes, destaca-se sua alta nocividade ao ambiente e ao ser humano (CHRISTODOULATOS et al., 1994). Constitui-se como uma molécula estável, por ser aromático e com substituintes de cloro, o que aumenta sua estabilidade química, tornando-o de difícil degradação. Além disso, o PCP tem baixa solubilidade em água por ser uma molécula apolar, com tempo de meia-vida no solo de 23 a 78 dias.

A presença do PCP no ambiente é preocupante pelo fato de ser insolúvel em água e persistente no solo, o que destaca a relevância de tecnologias capazes de serem empregadas para sua remediação. Isso justifica a importância da discussão de técnicas inovadoras e que tenham eficácia na retirada dessa substância do meio ambiente.

Dentre as técnicas a nanorremediação, essa tem se apresentado como uma alternativa importante, tendo em vista questões de custo e menor toxicidade (YAN et al., 2013). A nanotecnologia criou a oportunidade de ajustar as propriedades dos materiais de uma forma muito específica para uma finalidade também específica, e, portanto, pode ser mais eficiente quando em comparação com os materiais convencionais utilizados na remediação de áreas contaminadas (RABBANI; AHMED; PARK, 2016).

Na forma de nanopartículas, o ferro zero valente acelera a taxa de reação, oferecendo maior reatividade devido à sua alta área superficial específica, podendo permanecer em suspensão por longos períodos de tempo e, com isso, auxiliar no tratamento de áreas *in situ* (CHENG et al., 2010). Nesse sentido, o nFeZ tem sido amplamente estudado para remediar compostos organoclorados, sendo um material econômico e eficiente nesses processos (THUAN et al., 2017).

O uso do nFeZ tem gerado uma série de vantagens nos processos de descontaminação, aumentando a taxa de degradação, reduzindo quantidades de reagente necessária, melhorando o controle na liberação de produtos tóxicos intermediários e a geração de um produto final não tóxico (AZEVEDO, 2013).

Supõe-se que a eficiência do nFeZ possa ser diferente dependendo das características de cada solo, uma vez que propriedades físico-químicas do solo alteram os níveis de adsorção e dessorção de organoclorados, possibilitando diferentes formas de ação do nanoferro durante o processo de remediação. Assim, considera-se que é necessário avaliar a eficiência do nFeZ com base na microestrutura do solo e também na concentração de nanopartículas empregadas, como forma de identificar a adequação da quantidade empregada, que reflete na questão de custos, e qual sua eficácia no resultado final.

Apesar dos avanços da ciência acerca do uso do nFeZ, ressalta-se a necessidade de avaliar a eficácia do processo de remediação do PCP especialmente considerando as particularidades do comportamento das nanopartículas em diferentes tipos de solo. Assim, justifica-se a realização deste estudo pelo fato de que os resultados podem contribuir na área da Engenharia Ambiental e Química, trazendo novas perspectivas à nanorremediação, podendo também servir para o desenvolvimento de outras metodologias para ação sobre diferentes contaminantes.

Ademais, esta pesquisa possibilita a análise da ação do nFeZ em solos regionais, uma vez que a ênfase está na aplicação do experimento em solos naturais das quatro regiões geológicas do Rio Grande do Sul, mas que também estão presentes em diferentes locais do planeta, avaliando a forma como o nFeZ atua sobre o PCP a partir da incidência de duas concentrações diferentes. Nessa perspectiva, a pesquisa oportuniza uma avaliação específica e que pode trazer um olhar diferente acerca das ações de remediação por meio dessa tecnologia para o contexto nacional e mundial.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência do nFeZ para a degradação do PCP em diferentes tipos de solos naturais derivados das quatro províncias geológicas do estado do Rio Grande do Sul.

1.3.2 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização físico-química e microestrutural dos solos.
- Avaliar a eficiência de diferentes concentrações de nFeZ na degradação do PCP.
- Avaliar a degradação do PCP pelo nFeZ ao longo do tempo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTAMINAÇÃO DO SOLO

O solo é um dos elementos mais importantes da natureza, pois tem o papel de gerar os recursos naturais que sustentam várias atividades humanas, além de ser fonte de reservas de nutrientes e sais minerais para a renovação e sustentação dos seres vivos, em especial os micro-organismos e a vegetação. Apesar de sofrer degradação natural por meio de agentes naturais (vento, chuva, sol, etc.), a interferência humana é o que traz maiores impactos ao solo, em virtude de processos produtivos inadequados, uso de agrotóxicos, ausência de saneamento básico e de conscientização ambiental. Com isso, suas características originais são alteradas e seu ciclo de vida é comprometido (BARSANO; BARBOSA; VIANA, 2014).

A contaminação do solo tem se tornado uma questão de saúde pública, constituindo-se numa preocupação pelo fato de atingir uma série de variáveis e interferir no meio:

O sistema solo é palco de reações complexas que lhe impõe uma vasta e complexa dinâmica física, química e biológica, tanto dos seus constituintes minerais e orgânicos, quanto dos elementos que lhe são adicionados constantemente. Em função de suas características e propriedades, os solos apresentam grande capacidade de decomposição ou inativação de substâncias potencialmente prejudiciais ao meio ambiente, sendo por isso, muitas vezes utilizado como meio de descarte ou reciclagem de materiais poluentes [...] ocasionando a contaminação dos recursos naturais, com possíveis efeitos negativos na saúde humana e animal (STEFFEN; STEFFEN; ANTONIOLLI, 2011, p. 16).

Especialmente com relação aos compostos químico-orgânicos, observa-se o alto potencial de contaminação que podem gerar ao solo, além de serem extremamente tóxicos aos seres humanos e a outras formas de vida. A contaminação do solo por esses químicos está relacionada a problemas em processos industriais, pulverizações propositais (no caso da aplicação de agrotóxicos nas lavouras, por exemplo), bem como vazamentos, derrames acidentais, entre outras causas. Esses compostos orgânicos não são de origem natural, sendo resistentes à degradação biológica, e são tóxicos aos organismos vivos. Alguns são relativamente inertes e inofensivos, enquanto outros, por sua vez, podem apresentar enormes danos biológicos, até mesmo em baixas concentrações. Aqueles que acabam se acumulando no solo podem inibir ou matar seus micro-organismos e assim afetar o equilíbrio da comunidade de seres que nele vivem (BRADY; WEIL, 2013).

Os danos causados ao solo não só levantam preocupações, mas também provocam uma necessidade urgente de remediação desse recurso. Com o passar do tempo, metais pesados,

pesticidas e POPs afetam o solo de forma extensiva, gerando riscos não apenas para a produção de alimentos, mas também para toda a cadeia alimentar, pelo fato de que muitos desses contaminantes exibem características de bioacumulação e biomagnificação. Portanto, a prevenção ao lado da remediação e restauração dos solos contaminados assumem grande relevância ambiental, social e econômica (BAKSHI; ABHILASH, 2020).

2.1.1 Caracterizando os solos

Os solos são corpos tridimensionais constituídos de componentes minerais inorgânicos (pedras, cascalhos e areias grossas, e partículas menores como areia, silte e argilas), e matéria orgânica, incluindo organismos vivos e restos de plantas, animais e micro-organismos. Consistem em um ecossistema importante por si só, caracterizado por um conjunto único de propriedades e horizontes, expressos no seu perfil, apresentando seis grandes funções ecológicas: (1) agem como o principal meio para o crescimento das plantas; (2) regulam o abastecimento de água; (3) modificam a atmosfera; (4) reciclam matérias-primas e produtos residuais; (5) fornecem o habitat para muitos tipos de organismos; e (6) servem como um meio importante para a engenharia na construção civil (BRADY; WEIL, 2013).

Conforme Alves (1998), o solo pode ser descrito como um elemento dinâmico e complexo que é constituído de três fases: sólida, líquida e gasosa, que se interpenetram e se influenciam reciprocamente. A fase sólida determina em escala global as características relativas do solo, estando condicionada por sua composição, e definindo o volume e a estrutura dos espaços vazios, dentro dos quais ocorrem os processos de transferência de fluidos, envolvendo aspectos de porosidade, densidade e textura.

A fase sólida do solo é constituída pela matéria mineral e pela matéria orgânica. A fração mineral, por sua vez, é constituída de partículas de diferentes dimensões, originadas da intemperização dos materiais de origem. A parte orgânica é formada de restos de plantas e de animais em decomposição ou já decompostos. As frações orgânicas são submetidas a um contínuo processo de renovação, sendo, em geral, reduzidas após a introdução dos sistemas agrícolas (OLIVEIRA; BRIGHENTTI, 2011).

Na parte sólida mineral ou inorgânica, a composição dos solos é feita, basicamente, por areia e silte (que não têm carga e não participam de nenhuma interação com a matéria orgânica), e argila, que é resultado do intemperismo químico dos minerais primários. As argilas estão presentes nos solos em proporção variada de 5 a 15% em solos arenosos e 30 a 60% em solos argilosos (BAMBIRRA, 2006).

A fase líquida diz respeito à solução do solo, constituída de água e onde estão presentes sais em solução. A reação da solução do solo poderá ser ácida, neutra ou alcalina e é avaliada na forma de concentração de íons hidrogênio, geralmente expressa em termos de pH. A descrição da fase líquida do solo está baseada, como no caso da fase sólida, sobre suas propriedades específicas e o volume relativo que ela ocupa dentro do solo, envolvendo densidade, concentração molar e teor volumétrico em água ou umidade volumétrica do solo (ALVES, 1998). Nessa fase do solo, verifica-se a mistura de água, sais minerais e moléculas de baixo peso molecular, como aminoácidos, peptídeos, açúcares e substâncias húmicas nela dissolvidas (OLIVEIRA; BRIGHENTTI, 2011).

A fase gasosa do solo é influenciada, em parte, pela fase líquida, pois ela ocupa os poros vazios deixados. É constituída de uma mistura de diversos gases em proporções variáveis, a descrição de seu comportamento está baseada sobre a lei geral dos gases e de suas misturas, sendo avaliada a partir da concentração, densidade e teor volumétrico do ar (ALVES, 1998).

As propriedades físicas do solo estão relacionadas às partículas sólidas presentes. Nesse segmento, estão a textura, estrutura, densidade, porosidade, permeabilidade, fluxo de água, ar e calor. Essas propriedades são responsáveis pelo mecanismo de atenuação física de poluentes, como filtração e lixiviação, possibilitando ainda condições para que os processos de atenuação química e biológica possam ocorrer (FÉLIX; NAVICKIENE; DÓREA et al., 2007).

A formação do solo é resultado da ação conjunta dos fatores climáticos, biológicos, relevo e tempo que atuam sobre o material originário, causando transformações físico-químicas, translocações e incorporações orgânicas. A natureza do material originário está intimamente relacionada com o caráter das rochas primitivas, podendo sobre elas permanecer (autóctones) ou ser transportado (alóctones) (BRASIL, 1973).

Há milhões de anos não havia solo, eram apenas rochas, enormes rochas dos mais variados tamanhos, que denominavam “rochas matrizes”. As chuvas, o vento, o calor e o frio fizeram com que esses enormes rochedos começassem a ruir. Em um determinado momento, as rochas haviam se quebrado em partes que se tornaram pequenos grãos. Finalmente, esses dividiram-se em partes cada vez menores, até tornarem-se minerais. A partir daí, plantas maiores puderam se desenvolver. Restos dos vegetais e animais mortos, ao entrar em decomposição, enriqueciam o solo, formando os nutrientes, chamados húmus, e se misturam com os minerais das rochas. Todo esse processo denomina-se pedogênese. Logo, pedogênese, ou formação de solos, é o processo no qual determinado solo é formado, assim como suas características e sua evolução na paisagem. Quanto maior a atuação da pedogênese no solo, mais este se tornará um corpo individual, com características próprias (SANTOS; DAIBERT, 2014, p. 33).

O solo pode ser considerado um conjunto de minerais em íntima coexistência e que sofrem as mais diversas transformações na rocha ou no próprio solo. Essas transformações dos minerais, aliadas ao transporte, à adição e à remoção de materiais do perfil, deram origem aos mais diversos solos (KNAPPETT; CRAIG, 2018).

A formação do solo envolve o material de origem, ou seja, os precursores geológicos ou orgânicos do solo; o clima, com destaque para a precipitação pluvial e a temperatura; a biota (incluindo os seres humanos); a vegetação nativa, os organismos vivos (especialmente os micróbios), os animais do solo e, cada vez mais, os seres humanos; o relevo e o tempo, isso é, o período desde que os materiais de origem começaram a se transformar em solo. Desse modo, os solos são definidos como uma coleção de corpos naturais condicionados, durante longos períodos de tempo pela ação integrada de diversas variáveis que atuam sobre o material de origem e geram suas propriedades pedogenéticas específicas (BRADY; WEIL, 2013).

No Quadro 1, a síntese das características das rochas que formam a Terra, considerando que é a partir delas que o processo de pedogênese ocorre.

Quadro 1 – Classificação e características das rochas e minerais

Rochas ígneas ou magmáticas	Rochas sedimentares	Rochas metamórficas
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Formadas a partir de magma fundido. ▪ Incluem rochas comuns, como o granito e o basalto. ▪ Composta por minerais primários de cores claras, como o quartzo, a muscovita e os feldspatos, e por aqueles de coloração escura, como a biotita, a augita e a hornblenda. ▪ Os grãos de minerais intercalados nas rochas ígneas estão dispersos aleatoriamente, algumas vezes parecendo pequenos grãos brancos e escuros. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Se formam quando os produtos do intemperismo são liberados de outras rochas mais antigas ou quando elas são desgastadas e depositadas pela água como sedimentos. ▪ Sua resistência ao intemperismo é determinada tanto pelo tipo dos seus minerais dominantes como pelo agente cimentante. ▪ São o tipo mais comum, abrangendo cerca de 75% da superfície Terra. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Formadas a partir de outras rochas, por um processo de modificação denominado metamorfismo, que pode comprimir as rochas de forma lenta e parcial, além de causar a fusão e a distorção delas, e também alterar as ligações químicas dos seus materiais originais. ▪ São normalmente mais duras e mais bem cristalizadas do que as rochas sedimentares das quais se formaram. ▪ Certos tipos de minerais predominantes influenciam seu grau de resistência ao intemperismo químico.

Fonte: Brady e Weil (2013).

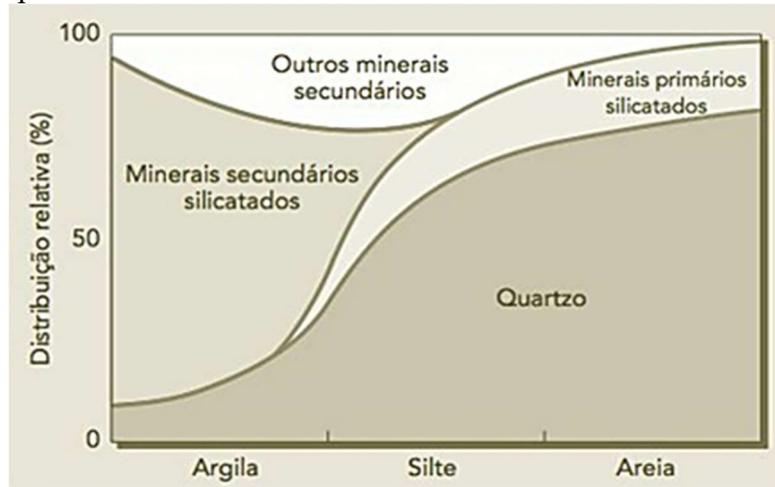
A textura descreve os tamanhos das partículas do solo (Figura 1), sendo as partículas minerais maiores geralmente localizadas no meio de argilas, ou recobertas por elas e por outros materiais de tamanho coloidal (Figura 2). A textura do solo não está facilmente sujeita a mudanças, de forma que ela é considerada uma propriedade permanente do solo. Quando as partículas minerais de tamanho maior predominam no solo, ele é denominado arenoso; quando os minúsculos coloides minerais predominam, o solo é argiloso (BRADY; WEIL, 2013).

Figura 1 – Intervalos de valores dos tamanhos de partículas

Argila	Silte			Areia			Pedregulho			Pedras de mão	Matacões
	Fino	Médio	Grosso	Fina	Média	Grossa	Fino	Médio	Grosso		
0,001	0,002	0,006	0,02	0,06	0,2	0,6	2	6	20	60	200
	0,01			0,1			1		10		100
Tamanho das partículas (mm)											

Fonte: Knappett e Craig (2018).

Figura 2 – Relação geral entre o tamanho das partículas e os tipos de minerais no solo



Fonte: Brady e Weil (2013).

Além da textura, destaca-se a estrutura do solo como o padrão de arranjo das partículas de areia, silte, argila e de matéria orgânica presentes. Especialmente a composição mineralógica (Quadro 2) envolve tanto minerais primários quanto secundários que são responsáveis pelas propriedades físicas de cada tipo de solo.

Quadro 2 – Aspectos da composição mineralógica dos solos

Composição mineralógica das rochas	
As rochas se constituem de um mineral ou da reunião de dois ou mais minerais, sendo esses o material de formação de solos.	
Minerais primários	Minerais secundários
<ul style="list-style-type: none"> - Herdados do material originário. - Constituem o maior número das espécies presentes em rochas ígneas e na maioria dos solos. - Mantêm-se praticamente inalterados na sua composição. 	<ul style="list-style-type: none"> - São sintetizados no próprio solo (<i>in situ</i>) a partir dos produtos da meteorização dos minerais primários menos resistentes. - Resultam de alterações da estrutura de certos minerais primários, que ocorrem também <i>in situ</i>; - São herdados do material originário.
Principais:	Principais:
<ul style="list-style-type: none"> - Quartzo. - Feldspatos. - Micas, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> - Minerais de argila (silicatos no estado cristalino e silicatos não cristalinos). - Óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro. - Carbonatos de cálcio e de magnésio.

Fonte: Santos e Daibert (2014)

No âmbito dos minerais secundários, destaque para os argilominerais que compõem a fração coloidal dos solos e que incluem as argilas silicatadas bem cristalizadas, as argilas silicatadas não cristalinas, os óxidos de ferro e alumínio e os carbonatos (Quadro 3).

Quadro 3 – Síntese das características dos minerais de argila

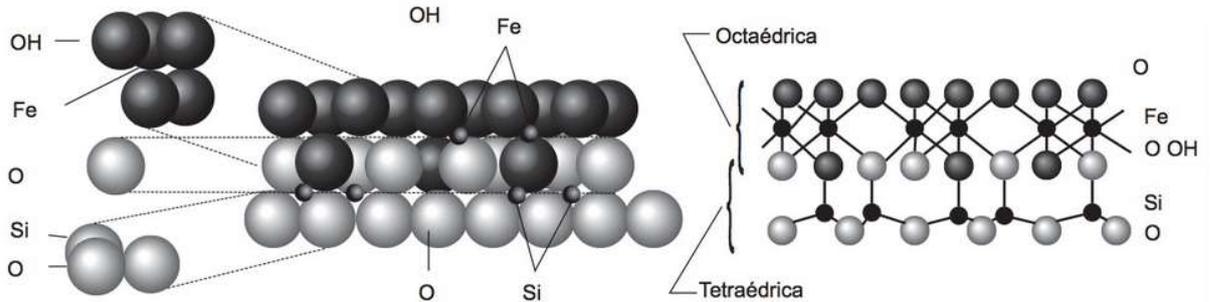
Argilas silicatadas bem cristalizadas	<ul style="list-style-type: none"> - Classe mineral mais importante, pois gera maior impacto sobre as características físicas e químicas do solo. - Classificam-se em categorias de acordo com o número de camadas tetraedrais e octaedrais. - Chama-se camadas 1:1 aquelas que resultam da sobreposição de uma camada tetraédrica com uma camada octaédrica (Ex. Caulinita - 1 camada tetraédrica de Si + 1 camada octaédrica de Al). - Chama-se 2:1 aquelas que resultam da sobreposição de uma camada octaédrica com duas camadas tetraédricas (Ex. esmectitas – inclui a montmorilonita: 2 camadas tetraédricas de Si + 1 camada octaédrica de Al, Fe ou Mg).
Argilas silicatadas não cristalinas	<ul style="list-style-type: none"> - Também consistem em átomos de Si, Al e O fortemente ligados, mas sem apresentarem um arranjo cristalino bem definido. - Os dois principais minerais de argila desse tipo são a alofana e imogolita. - Apresentam grandes quantidades de cargas negativas e positivas e alta capacidade de retenção de água.
Óxido de alumínio	<ul style="list-style-type: none"> - Gibbsita – $\text{Al}(\text{OH})_3$ – é o hidróxido de Al mais abundante nos solos. - Forma camadas octaédricas (dioctaédricas), que crescem pouco segundo a direção z (vertical).
Óxido de ferro	<ul style="list-style-type: none"> - Muito abundantes nos solos, dispersos ou concentrados. - Característicos pela coloração forte. - Normalmente existem na fração argilosa. - Unidade estrutural básica é octaédrica, em que cada átomo de Fe coordena à sua volta 6 O ou 6 O e OH. - Os diferentes tipos de óxidos de Fe diferem entre si quanto à forma como os octaedros se organizam entre si: <ul style="list-style-type: none"> » Hematita (Fe_2O_3) de cor vermelha forte » Goetita (FeOOH) de cor amarela ou amarelo-laranja » Magnetita (Fe_3O_4); ocorre na forma de grãos negros magnéticos, mas é herdada da rocha-mãe.
Carbonatos	<ul style="list-style-type: none"> - A calcita (CaCO_3) e a dolomita (MgCO_3) são os carbonatos mais comuns nos solos. - Formam-se nos solos ou são herdados da própria rocha-mãe. - Frações mais ativas no solo são as de dimensão do limo e da argila. - Quanto mais finamente dividido, mais ativo é quimicamente, dissolvendo-se com facilidade pela ação das águas com maior concentração de CO_2.

Fonte: Santos e Daibert (2014)

Considerando a organização mineralógica das argilas silicatadas, destaca-se que a classificação se baseia no número e disposição das lâminas tetraédricas (Si) e octaédricas (Al, Mg, Fe) contidas nas unidades ou camadas cristalinas do mineral. Desse modo, as argilas silicatadas cristalinas podem ser classificadas em dois grupos principais: argilas 1:1, nas quais cada camada contém uma lâmina de tetraedros e uma lâmina de octaedros (Figura 3), e argilas

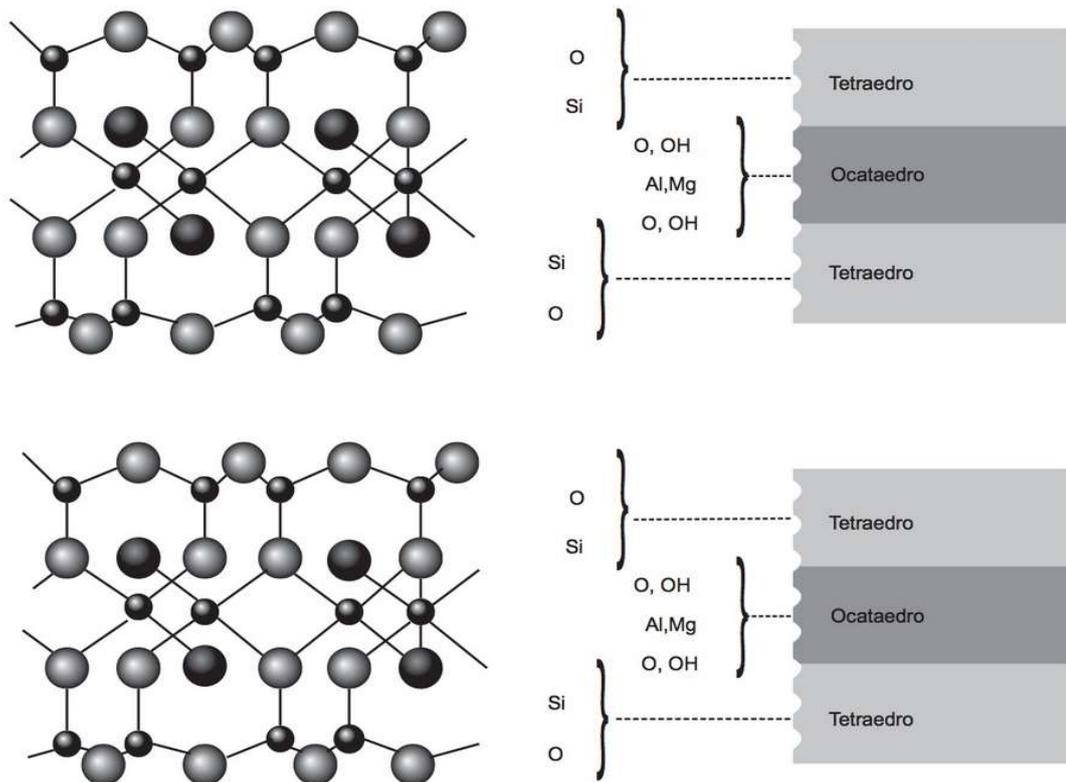
2:1, nas quais cada camada tem uma lâmina de octaedros ensanduichada entre duas lâminas de tetraedros (Figura 4) (BRADY; WEIL, 2013).

Figura 3 – Lâmina 1:1



Fonte: Santos e Daibert (2014)

Figura 4 – Lâmina 2:1



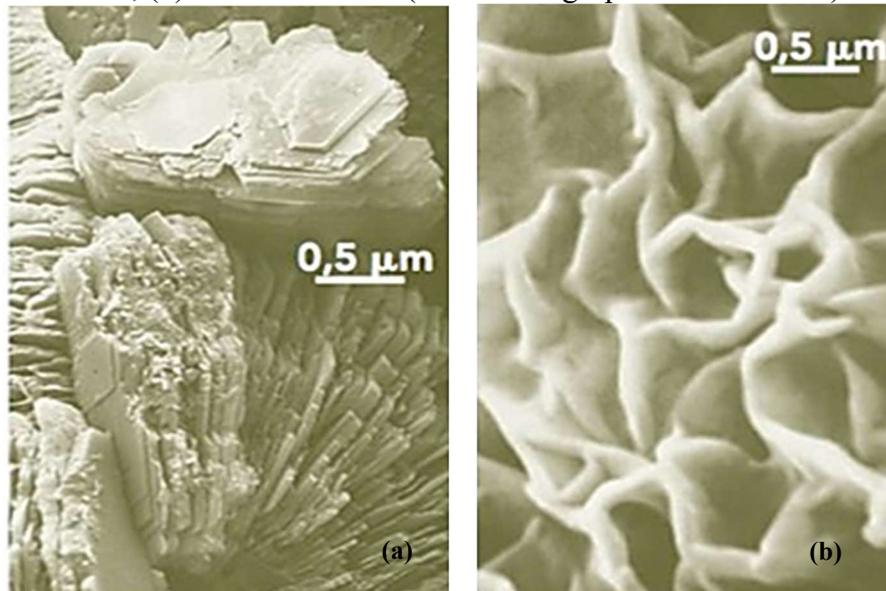
Fonte: Santos e Daibert (2014)

As argilas silicatadas são o resultado do intemperismo de uma grande variedade de minerais derivada de pequena alteração física e química de certos minerais primários e da decomposição dos minerais primários, seguida da recristalização de alguns dos seus produtos para formar as argilas silicatadas (BRADY; WEIL, 2013).

É a partir dos argilominerais que se estabelece a capacidade de trocar íons no solo. Essa capacidade de troca catiônica surge em função do potencial elevado das argilas de reagirem com cátions presentes em soluções por apresentarem cargas negativas em sua superfície externa (MELLO et al., 2011).

O grupo dos argilominerais 1:1 é também chamado de grupo da caulinita. É considerando um argilomineral não expansível, uma vez que a água e os cátions geralmente não conseguem penetrar nas camadas estruturais de uma partícula mineral do tipo 1:1. A superfície específica da caulinita (Figura 5/a) é, portanto, restrita à sua face exterior ou à área de superfície externa. Esse fato, aliado à ausência de substituições isomórficas significativas nesse mineral, faz com que a caulinita tenha uma relativamente pequena capacidade de adsorver cátions trocáveis. As argilas 1:1 (como a caulinita) possuem menor plasticidade, viscosidade, coesão, expansão e contração, bem como retêm menos água do que as outras argilas (BRADY; WEIL, 2013).

Figura 5 – Microfotografias de dois minerais de argila silicatadas: (a) Caulinita; (b) Montmorilonita (mineral do grupo das esmectitas)



Fonte: Brady e Weil (2013).

Já o grupo 2:1 faz parte do grupo das esmectitas (montmorilonitas) e das micas. As esmectitas são expansivas e apresentam substituição isomórfica: o Al nas lâminas octaédricas pode ser substituído por Mg e Fe, entre outros cátions. O Al pode, por sua vez, substituir o Si nas lâminas tetraédricas. As micas são minerais não expansivos, apresentam a presença de átomos de K entre as lâminas tetraédricas e substituição isomórfica parcial no tetraedro de Si (MITCHELL, 1992).

A montmorilonita (Figura 5/b) é um argilomineral típico no solo com propriedades substanciais de substituição isomórfica. Os cátions trocáveis nas camadas 2:1 equilibram as cargas negativas geradas pela substituição isomórfica. A montmorilonita desempenha um papel importante no meio ambiente, atuando como um limpador natural de poluentes, capturando cátions e ânions, seja por troca iônica ou adsorção ou ambos, e esse mineral é formado em grande parte pelo intemperismo das rochas (HE et al., 2015).

Os óxidos de Fe e Al têm sido considerados os principais minerais responsáveis pela sorção de compostos orgânicos e são apontados como a classe de minerais mais importante na estabilização da matéria orgânica do solo. A interação entre esses elementos se deve principalmente aos grupos carboxila, por meio do mecanismo de troca de ligantes e de interação eletrostática (HANKE et al., 2015).

A capacidade de troca aniônica, geralmente associada a minerais oxidativos, é uma medida dos locais de superfície com carga positiva disponíveis, que diminui com o aumento do pH do solo. A capacidade de troca catiônica é uma medida de locais com carga negativa e geralmente está associada a minerais de silicato (como silicatos 2:1 e 1:1) e matéria orgânica. Tanto a capacidade de troca aniônica quanto a capacidade de troca catiônica variam com o conteúdo e tipo de mineral da argila, matéria orgânica e pH do solo (NAIDU; BOLAN, 2008).

Quanto às características químicas do solo, destacam-se o pH, teor de nutrientes, capacidade de troca iônica, condutividade elétrica e matéria orgânica as quais têm capacidade de atenuar os poluentes nesse meio, por mecanismos como a adsorção, a fixação química, precipitação, oxidação, troca e a neutralização, que invariavelmente ocorrem no solo e, através do manejo de suas propriedades (FÉLIX; NAVICKIENE; DÓREA et al., 2007).

O material orgânico do solo, normalmente estimado por meio do teor de carbono orgânico (CO), inclui raízes de plantas, resíduos de animais e plantas e biomassa microbiana, fresca e em diferentes estádios de decomposição. A matéria orgânica restante é estruturalmente complexa e de proporções variáveis, sendo denominada genericamente de húmus. Verifica-se, assim, uma variação quantitativa e qualitativa entre o material orgânico de origem e a matéria orgânica do solo (OLIVEIRA; BRIGHENTTI, 2011).

Os coloides orgânicos são importantes em quase todos os solos, especialmente nas porções mais superiores dos perfis. Esses coloides não são minerais, nem apresentam estrutura cristalina, mas sim, consistem em cadeias e anéis de átomos de carbono ligados a átomos de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. O húmus possui elevadas quantidades de cargas negativas e positivas por unidade de massa, mas a carga líquida é sempre negativa e varia com o pH do solo (BRADY; WEIL, 2013).

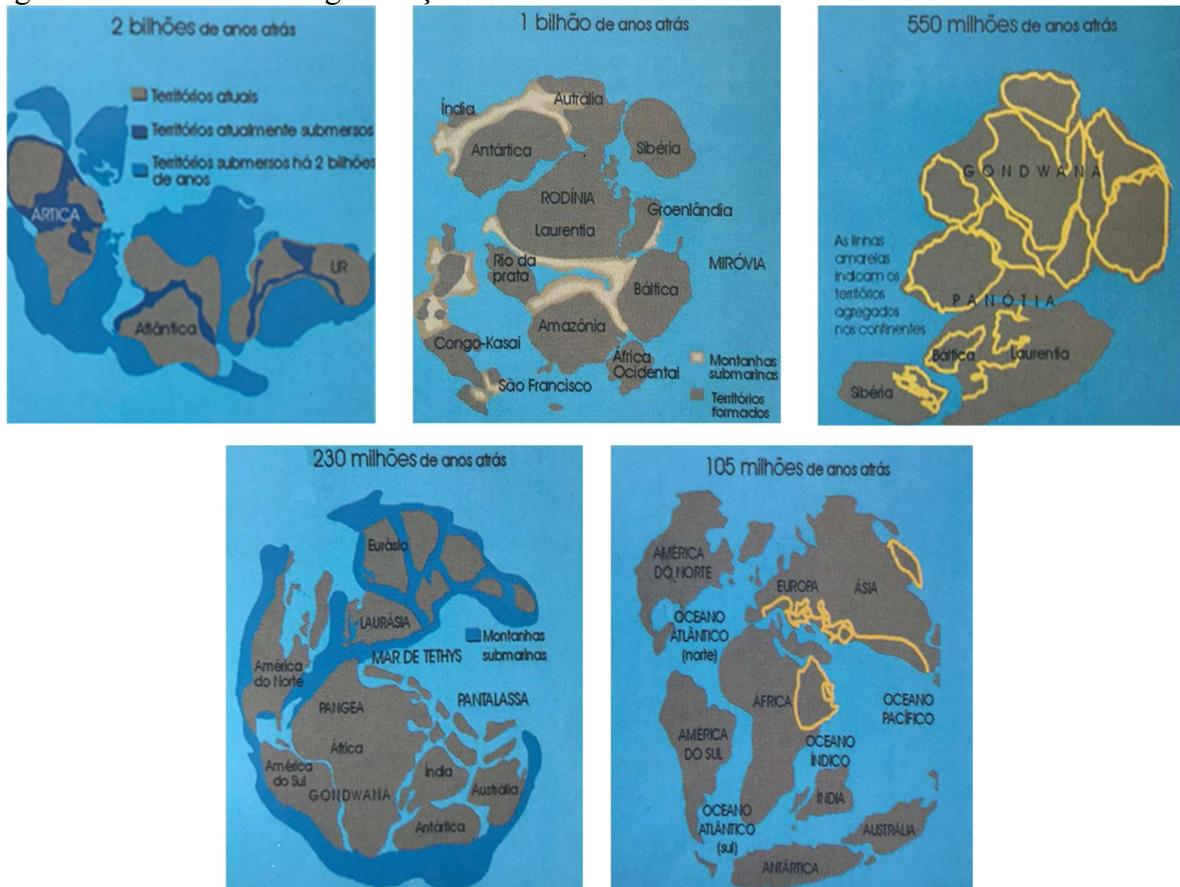
2.1.2 Solos do Rio Grande do Sul: formação e características

O Rio Grande do Sul está situado no extremo Sul do Brasil, com as latitudes 27°03'42" e 33°45'10" e as longitudes 49°42'31" e 57°40'57" a oeste de Greenwich (BRASIL, 1973), ocupando uma área total de 281.707,15 Km², correspondendo a mais de 3% da área total do Brasil (IBGE, 2020).

O estado tem em seu território uma diversidade topográfica e geológica importante, que está associada ao processo formação do seu solo. Conforme Becker (2008), a formação dos solos de uma região ou local está associada à combinação de fatores endógenos que originam a rocha e de um conjunto de fatores exógenos originários do clima, relevo e pelos organismos vivos presentes, os quais irão, com o passar do tempo, determinar as características do solo como cor, espessura de horizontes, quantidade de areia, silte, argila e matéria orgânica.

Cumprе salientar que a área do RS nem sempre esteve localizada nas atuais coordenadas, uma vez que ao longo do tempo ocorreu a transformação da posição dos continentes de 2,0 bilhões de anos atrás até 100 milhões de anos atrás, visualizando o processo de fragmentação das massas continentais (Figura 6).

Figura 6 – Processo de fragmentação das massas continentais



Fonte: Teixeira (2009)

A formação morfológica atual do Rio Grande do Sul é considerada recente, datando de 5 milhões de anos atrás. Até o período Cretáceo, quando ocorreram os grandes derrames de lavas da Serra Geral, ainda existia o continente Gondwana. Os derrames ocorridos nessa época ainda são encontrados nos continentes atuais, no sul do Brasil, no Sudoeste da África do Sul e na Índia (FORMIGHERI, 2013).

O período de início da formação dos solos do Rio Grande do Sul se deu na era Plazeozóica, sendo chamado de carbonífero, e data de 359-299 milhões de anos atrás, quando as antigas massas continentais estavam ainda todas agregadas em um único continente chamado pangeia. Nesse período, na atual província do Escudo Sul-Rio-Grandense, teve início um afundamento, originando uma ampla depressão topográfica de milhares de Km², que passou a ser preenchida por sedimentos, originando a bacia sedimentar do Rio Paraná, a qual acabou se estendendo até a atual província da depressão periférica e parte está recoberta pelas rochas vulcânicas da atual província do Planalto (STRECK et al., 2008).

Essa sedimentação continuou por um período aproximado de mais de 140 milhões de anos, formando uma espessura de rochas sedimentares, terminando assim no período Jurássico e início do Cretáceo. Com a fragmentação das placas tectônicas, esse processo desencadeou o vulcanismo de fissuras com lavas (magma) basáltica que ficaram ocorrendo por um período aproximado de 10 milhões de anos, se estendendo por uma área cerca de 1,3 milhões de m², do qual faz parte a atual província do Planalto do RS (STRECK et al., 2008).

A continuidade do vulcanismo fez com que essa fenda se alargasse e permitisse a entrada da água do mar, dando origem ao Oceano Atlântico e aos continentes da América do Sul e da África. Nessa época, ainda não existia o litoral extenso plano e arenoso, a área costeira era formada apenas pelas rochas basálticas e pelas rochas graníticas e metamórficas do escudo Sul-Rio-Grandense. O litoral é, portanto, a região geologicamente mais jovem do RS, originada pelas sucessivas oscilações do nível do mar que passaram a ocorrer no final do período terciário (Plioceno) e no quaternário, compondo a atual província da planície costeira (STRECK et al., 2008).

O Quadro 4 apresenta a síntese das inúmeras rochas que se encontram no Rio Grande do Sul, pela área que ocupam, período de formação e pelo material de origem que proporcionam para formar o solo do estado.

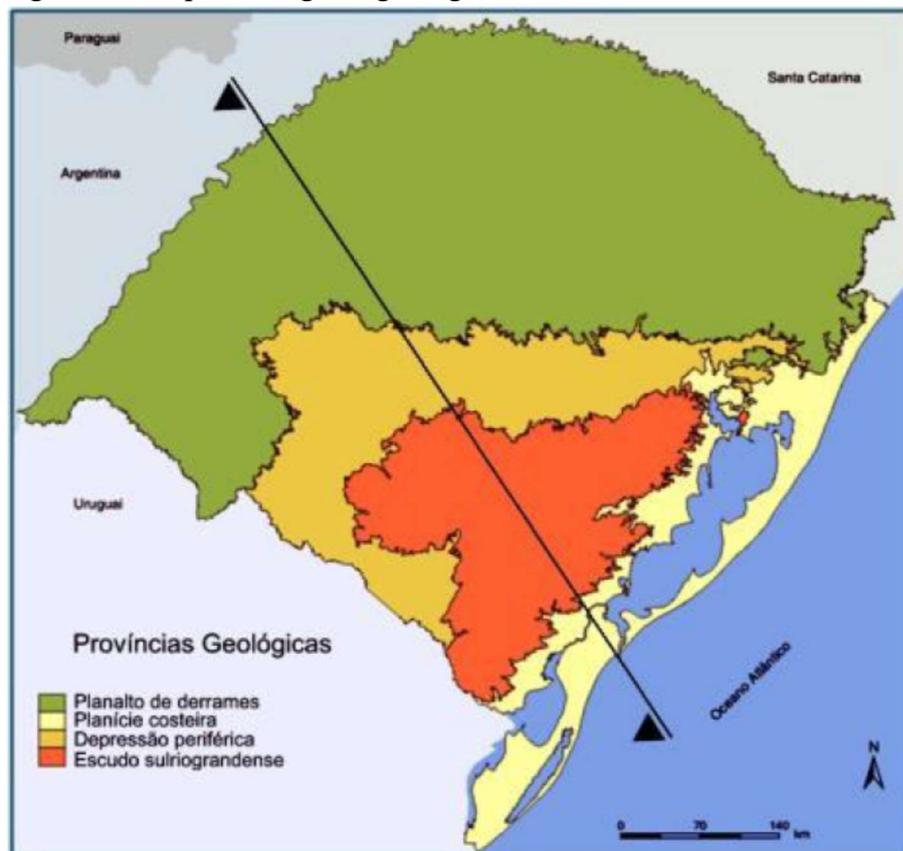
Quadro 4 – Elementos rochosos originários do solo do Rio Grande do Sul

Períodos	Características litológicas
Quaternário	Areias e aluviões recentes; areias quartzosas, arenitos e argilitos conglomeráticos.
Cretáceo Superior	Siltitos, arenitos finos, arenitos conglomeráticos e feldespáticos.
Cretáceo Inferior até Triássico Superior	Efusivas basálticas da Formação da Serra Geral, arenitos da Formação Botucatu, arenitos, siltitos e argilitos.
Permiano	Siltitos, folhelhos e arenitos.
Permo - Carbonífero	Arenitos finos, siltitos, varvitos e sedimentos fluvioglaciais.
Pré-devoniano	Arenitos e andesitos.
Pré-cambriano Superior e Inferior	Granitos, gnaisses e xistos.

Fonte: Adaptado de Brasil (1973).

Atualmente, o estado do Rio Grande do Sul está dividido em quatro regiões distintas chamadas de províncias geomorfológicas (Figura 7). São elas: Escudo Rio-Grandense, Depressão Periférica, Planalto e Planície Costeira.

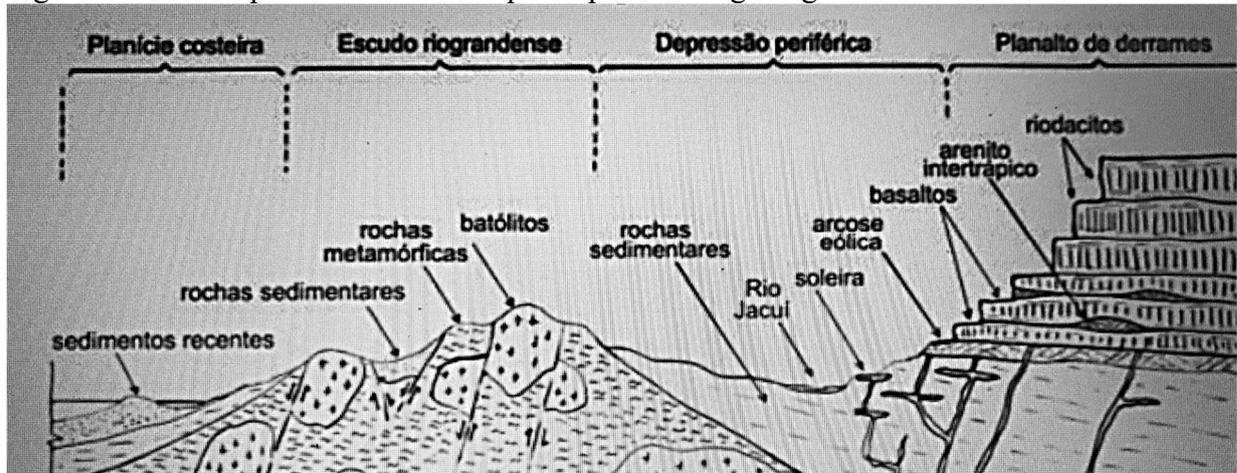
Figura 7 – Mapa das regiões geológicas do Rio Grande do Sul



Fonte: Azambuja e Floriano (2019)

Considerando a formação das quatro províncias geológicas do RS, destaca-se a predominância das rochas que as formam (Figura 8), destacando as diferenças entre elas.

Figura 8 – Rochas predominantes nas quatro províncias geológicas do RS



Fonte: Azambuja e Floriano (2019)

Na sequência, as principais características de cada uma das quatro regiões.

2.1.2.1 Planalto de Derrames ou Planalto Meridional

Essa região geológica do RS é formada por rochas basálticas da era mesozóica, estando localizada na área nordeste, onde se encontram as partes mais altas do estado. Evidencia-se que o basalto é uma rocha de origem vulcânica responsável pela formação de solos de terra roxa, que são bastante férteis (BRASIL, 1973).

A constituição da região é de rochas ígneas extrusivas (basaltos e riolitos) e possui relevo plano a suave ondulado entrecortado por escarpas e vales profundos, variando de 100 a 1400 m de altitude (OLIVEIRA et al., 2015).

O Planalto de Derrames ocupa quase a metade da área do estado, onde se localizam municípios como Passo Fundo, Santo Ângelo, Vacaria, Iraí, entre outros. É constituído por rochas vulcânicas desde básicas (maior área) até ácidas, do tipo riodacito (granófiro ácido), sendo essas significativas na região Nordeste do estado, conhecida como Campos de Cima da Serra. No conjunto, constituem a Formação Serra Geral, que é o final da Bacia do Paraná. Nas proximidades de Júlio de Castilhos/Tupanciretã e de Cruz Alta/Santa Bárbara, ocorre um sedimento arenoso friável denominado Formação Tupanciretã, sobrejacente às vulcânicas da Serra Geral (BECKER, 2008).

Nessa região geológica, a sucessão e o número de derrames (corridas de lavas distintas no tempo e, também, na composição) varia de local para local. Os derrames mais superiores são características riodacíticas, com predominância de feldspatos alcalinos, quartzo e alguma biotita (BECKER, 2008).

O desenvolvimento de solos, nesse compartimento, é distinto, especialmente, entre os da fronteira oeste, para os Campos de Cima da Serra (nordeste do Rio Grande do Sul) e para a maior parte do Planalto Médio do Estado. Os solos mais espessos e mais desenvolvidos estão sobrepostos aos basaltos do Planalto de Derrames (STRECK, et al., 2008).

2.1.2.2 Depressão Periférica

A Depressão Periférica contorna o Escudo Sul-Rio-Grandense, com relevos ondulados a suave ondulado (coxilhas) e altitudes médias que ficam entre 40 a 100 metros (STRECK et al., 2008). Faz parte da Bacia do Paraná, conhecida como a grande bacia sedimentar, que se estende até o norte de São Paulo e o Sul do Mato Grosso do Sul.

Na Depressão Periférica, ocorrem os sedimentos gondwânicos constituídos por arenitos, siltitos, argilitos e folhelhos de diferentes formações geológicas (BRASIL, 1973). Essa formação iniciou há cerca de 400 milhões de anos (período devoniano anterior à Pangéia) com o contínuo depósito de sedimentos que foram removidos do Escudo por intemperismo e erosão. Devido aos movimentos de soerguimento e depressão continental, depósitos com diferentes condições foram se formando e podem ser agrupados por idades e características estruturais (AZAMBUJA; FLORIANO, 2019).

As camadas mais recentes (mais superficiais) são de arenitos eólicos da Formação Botucatu, que, quando apresentam cimentação silicosa, mostram-se muito resistentes. Abaixo dessas rochas eólicas aparecem sequência de lamitos e arenitos de origem deltaica e de mar raso e, mais abaixo, argilitos, calcários e folhelhos carbonosos. Os conglomerados só aparecem nas formações mais antigas e em ambientes localizados. Cabe destacar que as rochas sedimentares, que originalmente haviam sido formadas em camadas horizontalizadas foram curvadas pela ação combinada do peso dos derrames sobre ela e da subida do escudo à medida que a erosão foi desgastando as montanhas (AZAMBUJA; FLORIANO, 2019).

Essa curvatura fez com que, atualmente, as rochas mais antigas aflorem nas proximidades do Escudo, enquanto as mais recentes afloram nas proximidades dos derrames. Então, a cronologia estratigráfica dessas rochas pode ser identificada na superfície para quem transita do Escudo em direção ao pé do Planalto. Essa organização das rochas sedimentares da depressão periférica se repete no extremo sul do estado, entre os municípios de Candiota e Livramento, pois essa bacia avança pelo território uruguaio, e, especialmente nas proximidades com os derrames, existem muitas manifestações de diques de diabásio, soleiras e, mais raramente, lacólitos. Essas rochas são contemporâneas dos derrames, pois se constituem nos

caminhos de lava que se cristalizaram com o cessar das erupções (AZAMBUJA; FLORIANO, 2019).

Também é importante ilustrar que as rochas mais antigas que aparecem aflorantes na Depressão Periférica são ainda do período Permiano. As rochas mais antigas que são do período Devoniano só ocorrem em profundidade e fora do Rio Grande do Sul (AZAMBUJA; FLORIANO, 2019).

2.1.2.3 Escudo Sul-Rio-Grandense

A unidade geológica Escudo Rio-Grandense localiza-se na parte centro-sul do RS com uma área aproximada de 65.000 Km, delimitado ao norte, oeste e sudoeste pela bacia do Paraná, e a leste pela Bacia do Pelotas. Apresenta relevo ondulado a forte ondulado, de 100 a 500 m de altitude, e é composto por granitos, gnaisses, xistos e quartzitos (OLIVEIRA et al., 2015).

No Escudo Rio-Grandense, estão as rochas mais antigas do estado, com predomínio de rochas magmáticas intrusivas abissais e metamórficas de alto grau de metamorfismo que correspondem ao período Pré-Cambriano (mais do que 550 milhões de anos). Como a maioria dessas manifestações ígneas são de magma ácido, predominam rochas dos grupos dos granitos e granodioritos (félsicas), sendo mais rara a presença de dioritos e outras rochas ígneas intrusivas que se formaram por mistura magmática (AZAMBUJA; FLORIANO, 2019).

O Escudo Sul-Rio-Grandense já foi muito mais alto e irregular do que a forma que hoje se apresenta. Na sua origem, movimentos orogênicos geraram cadeias montanhosas que já foram removidas por intemperismo e erosão. Entretanto, as rochas geradas por metamorfismo regional ainda estão muito presentes em meio aos batólitos. Existem muitos afloramentos e migmatitos, gnaisses (que são predominantes), xistose quartzitos muito dobrados. No entorno dos batólitos existem também auréolas de metamorfismo de contato, locais onde são encontrados, entre outras rochas metamórficas, os mármore. Por serem formações geológicas muito antigas, a região é entrecortada por falhas. Algumas falhas formaram fossas tectônicas onde existem rochas sedimentares preenchendo-as. Nesses depósitos, são encontrados conglomerados e arenitos conhecidos como “Formação Santa Tecla”. Outras falhas são preenchidas por diques de riolitos ou de diabásios. A seção a seguir mostra como a geologia do Escudo é complexa, alternado os tipos de rochas ígneas plutônicas e metamórficas em função das falhas tectônicas (AZAMBUJA; FLORIANO, 2019).

2.1.2.4 Planície Costeira

A Planície Costeira ou Litorânea localiza-se a sudeste do estado, numa faixa litorânea que se alonga no sentido Norte-Sul. É constituída pelos sedimentos – predominantemente – marinhos e faz parte da Bacia de Pelotas. O relevo nessa área litorânea é bastante plano, recebendo até hoje, por erosão e transporte, sedimentos (matéria mineral alterada) das partes altas (Escudo e Planalto) que a cercam pelo lado oeste (BECKER, 2008).

Essa é a província geológica mais jovem do estado do RS, formada por sedimentos inconsolidados recentes compostos por areias, siltes e argilas (OLIVEIRA et al., 2015).

Essa região é constituída pelo segmento meridional das bacias marginais que compõem a margem continental brasileira, apoiada sobre um embasamento composto pelo complexo cristalino pré-cambriano e pelas sequências sedimentares e vulcânicas, paleozóicas e mesozóicas da Bacia do Paraná. Também faz parte a Bacia de Pelotas, que teve sua origem relacionada com os movimentos tectônicos que, a partir do Cretáceo, conduziram à abertura do oceano Atlântico Sul. A porção superficial desta área sedimentar é composta por terras baixas, em sua maior parte ocupada por um enorme sistema de lagoas costeiras (VILLWOCK; TOMAZELLI, 2020).

Os sedimentos que ocupam essa área são os pertencentes ao Grupo Patos, em que se salientam as formações Graxaim, Chuí, Guaíba e Itapoá. A Formação Graxaim pouco aparece em superfície (nas proximidades de São Lourenço) e é constituída por areia, oriunda de rochas graníticas e unidas, mecanicamente, numa massa pouco consolidada. A Formação Chuí tem expressão em superfície como afloramentos esparsos, nas proximidades de Rio Grande, Chuí, Mostardas, Cidreira e Lagoa dos Barros. São areias quatzosas, amarelo-avermelhadas, semiconsolidadas, pleistocênicas. A Formação Guaíba é constituída por depósitos marinhos, finos (siltico-argiloso) e ocorre junto ao Estuário do Guaíba. A Formação Itapoá, com expressão na península de Itapoá, no município de Viamão, que separa a Laguna dos Patos do Rio Guaíba, de Idade Quaternária, é constituída por areia quartzosa, fina a média, com espessura média > 50 metros. Apresenta um grau de laterização muito significativo (BECKER, 2008).

2.1.3 Classificação dos solos do RS

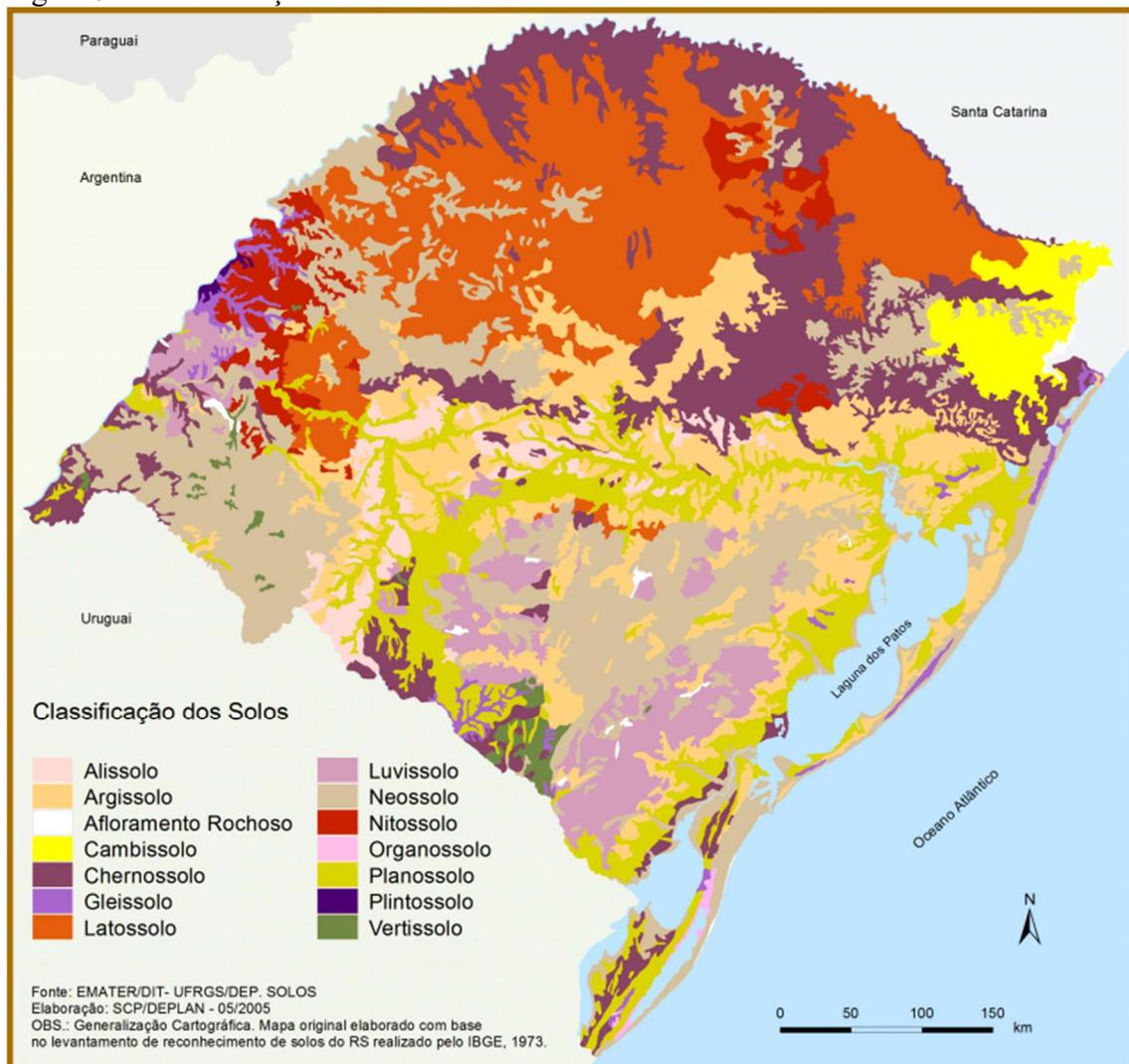
O Rio Grande do Sul apresenta uma grande variedade de tipos de solo como consequência da complexidade da formação geológica e da ação climática existente. As principais classes de solos identificadas no Rio Grande do Sul levam em consideração os perfis

de solos descritos, especialmente, no Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Rio Grande do Sul (BRASIL, 1973) e no Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (EMBRAPA, 2018).

Streck et al. (2008) definem treze classes de solos para o Rio Grande do Sul: Argissolo, Cambissolo, Chernossolo, Espodossolo, Gleissolo, Latossolo, Luvisolo, Neossolo, Nitossolo, Organossolo, Planossolo, Plintossolo e Vertissolo.

Na Figura 9, encontra-se a identificação de cada classificação no mapa do Estado. Observa-se que, considerando as quatro regiões geológicas vistas anteriormente (Planalto, Depressão Periférica, Escudo Rio-Grandense e Planície Costeira), podem ser verificados diversos tipos de solo presentes na mesma região, o que destaca a grande complexidade existente no estado.

Figura 9 – Classificação dos solos do Rio Grande do Sul

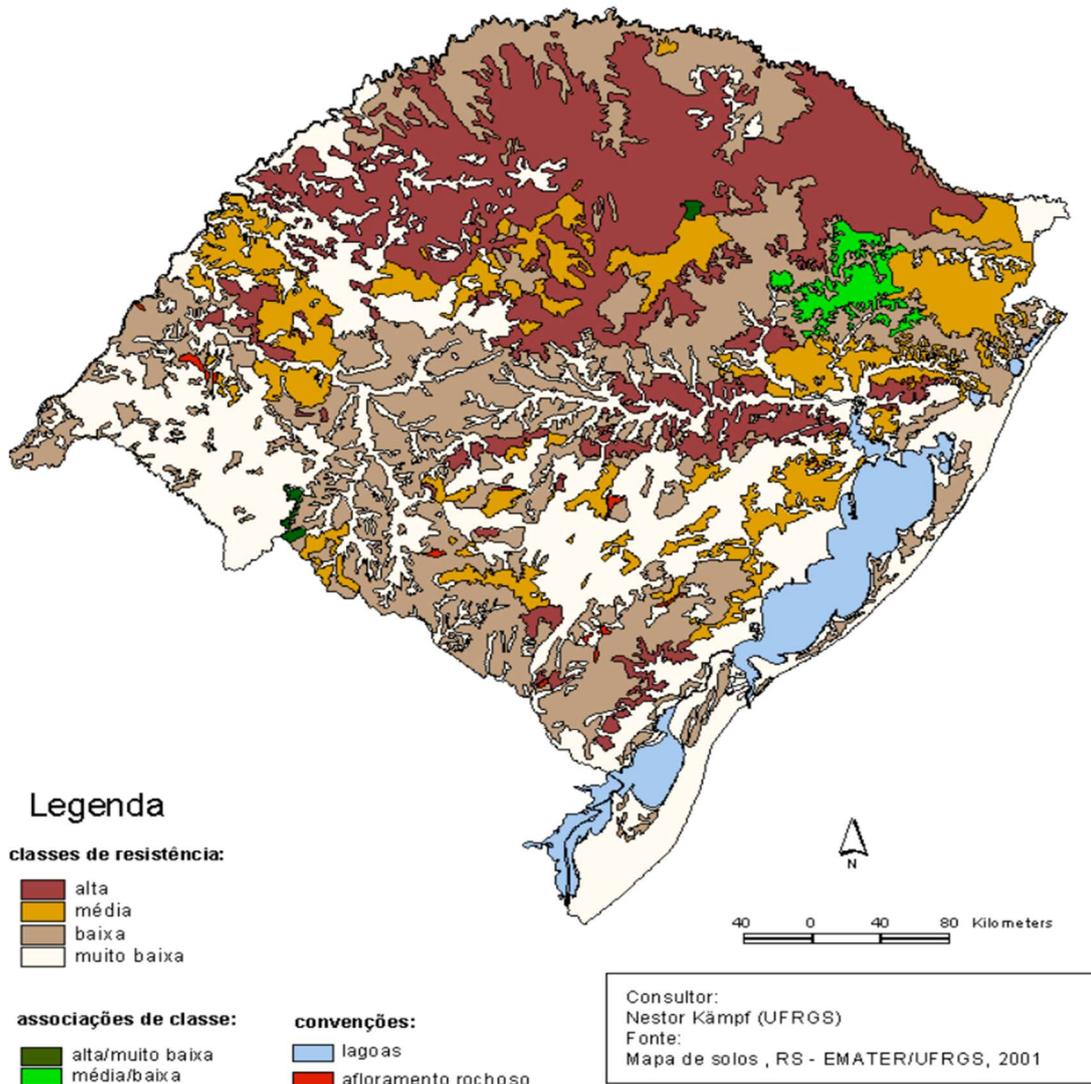


Fonte: Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul (2019)

A FEPAM (2001) elaborou uma classificação para os solos do RS quanto à resistência a impactos ambientais (Figura 10). Os critérios selecionados para essa classificação foram as características e as propriedades dos solos das unidades de mapeamento de solos identificadas no relatório do Levantamento de Reconhecimento de Solos do Estado do Rio Grande do Sul (BRASIL, 1973).

Essas características estão relacionadas com fatores do solo como: profundidade, textura, presença de gradiente textural A/B, drenagem natural, presença de lençol freático, presença de lençol suspenso e fatores do terreno como risco de inundação, erodibilidade, relevo, declividade, aptidão agrícola (FEPAM, 2001).

Figura 10 – Mapa classificação dos solos quanto à resistência aos impactos ambientais no RS



Fonte: Fepam (2001)

No RS, o resultado do cruzamento desses dados originou uma classificação dos solos em alta, média, baixa e muito baixa resistência a impactos ambientais. Observando cada uma das classes, verifica-se que os solos classificados como sendo de alta resistência (Classe A) têm como características boa drenagem, profundidade, pouco ou nenhum gradiente textural, sem risco de inundação, são argilosos, localizados em relevo plano ou suave ondulado, geralmente correspondendo a solos das classes Latossolos, Nitossolos, Argissolos sem gradiente abrupto e alguns Cambissolos (BRASIL, 1973).

Já os solos com média resistência (Classe B) apresentam uma textura mais arenosa, gradiente textural mais pronunciado ou menor profundidade, geralmente correspondendo às classes Cambissolos, Argissolos com gradiente abrupto em profundidade menor que 100 cm e Latossolos mais arenosos (textura média). Os solos de baixa resistência (Classe C) podem apresentar diversas limitações, como o predomínio de argilominerais esmectíticos, ou têm drenagem imperfeita ou excessiva, ou são mais rasos, ou têm maior risco de inundação ou situam-se em áreas mais declivosas, geralmente correspondendo às classes Vertissolos, Argissolos com gradiente textural abrupto em profundidade maior que 100 cm, Chernossolos, Luvisolos, Neossolos Quartzarênicos Órticos, Neossolos Regolíticos e Planossolos. Por sua vez, os solos classificados como de muito baixa resistência (Classe D) apresentam forte restrição quanto a pelo menos um dos fatores limitantes, compreendendo principalmente as classes Gleissolos, Neossolos Quartzarênicos Hidromórficos, Neossolos Litólicos, Neossolos Flúvicos e Organossolos (BRASIL, 1973).

Especialmente sobre os quatro solos que são objeto do presente estudo, destacam-se a seguir as principais características do Latossolo, Argissolo, Planossolo e Gleissolo.

2.1.3.1 Latossolo

O termo Latossolo deriva do latim *lat* (tijolo), caracterizando solos muito intemperizados (Figura 11). Esses solos apresentam evolução muito avançada com atuação expressiva de processo de latolização (ferralitização), resultando em intemperização intensa dos constituintes minerais primários, e mesmo secundários menos resistentes, e concentração relativa de argilominerais resistentes e/ou óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, com inexpressiva mobilização ou migração de argila, ferrólise, gleização ou plintitização (EMBRAPA, 2018).

Figura 11 – Perfil de Latossolo Vermelho



Fonte: Embrapa (2018)

São solos bem drenados, normalmente profundos a muito profundos, em condições de relevo suave ondulado. Estão presentes, de forma esparsa, em todo o estado do RS, com maiores áreas na região do Planalto de Derrames, sendo originários do basalto, profundamente intemperizados, com predomínio de caulinita e óxidos de ferro, o que lhes confere uma baixa CTC, acentuada acidez, pouca reserva de nutrientes e toxidez por alumínio para as plantas (STRECK et al., 2008).

No contexto da classificação dos Latossolos, ocorrem quatro subordens, das quais no estado do RS são descritos os Latossolos Brunos e os Latossolos Vermelhos (Streck et al., 2008). Em terceiro nível categórico, os Latossolos Brunos são diferenciados entre aluminoférricos e aluminicos; e os Latossolos Vermelhos entre distroférricos, eutroférricos, aluminoférricos e distróficos (EMBRAPA, 2018).

A mineralogia nos Latossolos do Rio Grande do Sul é composta, predominantemente, por argilominerais 1:1, como a caulinita, e minerais primários como o quartzo e feldspatos (OLIVEIRA et al., 2015). Para Ker (1998), os Latossolos têm uma mineralogia simples, tendo na sua fração grosseira (silte + areia) a prevalência de quartzo, com menores quantidades de muscovita e alguns feldspatos potássicos quando derivados de rochas ácidas. Magnetita e ilmenita com pequena proporção de quartzo prevalecem quando se desenvolvem a partir de rochas básicas, com o basalto. Na fração argila, são variadas as quantidades de caulinita, gibbsita, goethita e hematita, a depender do tipo de material de origem, da intensidade do

intemperismo e drenagem do sistema. Menores proporções de vermiculita com hidróxi entre camadas, illita, anatásio, rutilo, maghemita e mesmo haloisita, também são constatados com frequência em determinados Latossolos.

Especialmente considerando o presente estudo, destaque para o Latossolo Vermelho Distrófico Húmico, presente na região de Passo Fundo, de textura argilosa (mais de 40%), relevo ondulado e substrato basalto e a fração de areia maior que 30%. O Horizonte A é espesso (mais de 60cm), coloração bruno avermelhada escura no matiz 2,5YR, textura argila arenosa ou mais pesada e estrutura fraca muito pequena granular e grãos simples. O Horizonte B muito espesso (mais de 200 cm), coloração vermelha escura no matiz 2,5YR, estrutura maciça porosa e pouco coerente. A consistência é macia quando seco, friável quando úmido, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa quando molhada. Já o Horizonte C é muito profundo e formado por basalto intemperizado (BRASIL, 1973).

As particularidades químicas dessa subclasse de Latossolo mostram que a capacidade de permuta de cátions é alta a média em todo o perfil, diminuindo com a profundidade. A saturação de bases é menor que 19% no Horizonte A e ao redor de 8% no Horizonte B. O teor da matéria orgânica é médio a baixo (em torno de 2,5%, no horizonte A), com pH fortemente ácido, variando de 5,0 no horizonte A para 5,4 no B. São solos muito pobres em fósforo disponível. O teor de alumínio trocável é alto, aumentando ligeiramente com a profundidade; teor de manganês baixo e relações moleculares sílica/alumínio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Ki}$) variando de 1,9 a 2,1 (BRASIL, 1973).

A proporção entre os componentes mineralógicos da fração argila dos Latossolos Vermelhos pode variar de local para local, a depender da intensidade do intemperismo sobre estes solos. No entanto, de maneira geral, os solos mais cauliniticos, a inferir-se pelo Ki, e talvez com maiores proporções de vermiculita com hidróxi entre camadas, são os mais encontrados no Rio Grande do Sul (KER, 1998).

2.1.3.2 Argissolo

O termo Argissolo vem do latim *argila* (argila), sendo conotativo de solos com processo de acumulação de argila (Figura 12). Apresentam evolução avançada, atuação incompleta de processo de ferralitização, em conexão com paragênese caulinitico-oxídica ou virtualmente caulinitica ou vermiculita com hidróxi-Al entre camadas na vigência de mobilização de argila da parte mais superficial do solo (EMBRAPA, 2018).

Figura 12 – Perfil de Argissolo Vermelho



Fonte: Embrapa (2018)

Os Argissolos têm um horizonte subsuperficial argiloso e são solos geralmente profundos e bem drenados. Ocorrem em relevos suaves e ondulados na Depressão Periférica, Campanha e na Encosta do Planalto Meridional do estado do Rio Grande do Sul, podendo apresentar limitações químicas devido à baixa fertilidade natural, forte acidez e alta saturação por alumínio, sendo também de alta suscetibilidade à erosão e degradação. Podem ser usados com culturas anuais e campo nativo, preferencialmente com plantio direto e em rotação de culturas com plantas protetoras e recuperadoras do solo durante o inverno (ATLAS SOCIOECONÔMICO DO RS, 2020).

São solos de profundidade variável, desde forte a imperfeitamente drenados, de cores avermelhadas ou amareladas e mais raramente brunadas ou acinzentadas. A textura varia de arenosa a argilosa no horizonte A e de média a muito argilosa no horizonte B, cuja fração argila tem quase o predomínio da caulinita e óxidos. A hematita é o óxido de ferro predominante, responsável pela coloração avermelhada dos solos desta classe. São de forte a moderadamente ácidos, com saturação por bases alta ou baixa, predominantemente caulíníticos e com relação molecular K_i , em geral, variando de 1,0 a 3,3 (EMBRAPA, 2018).

Como subordens dos Argissolos apresentam-se os Argissolos Bruno-Acinzentados, Argissolos Acinzentados, Argissolos Amarelos, Argissolos Vermelhos e Argissolos Vermelho-Amarelos.

Especialmente considerando o presente estudo, destaca-se o Argissolo Vermelho Distrófico arênico/típico, predominante na região de Santa Maria/RS. Esse tipo de Argissolo tem matiz 2,5YR ou mais vermelho na maior parte dos primeiros 100 cm do horizonte B, com saturação por bases <50%. Solos distróficos têm baixa fertilidade e o tipo arênico mostra solos com textura arenosa desde a sua superfície até no mínimo 50 cm e no máximo 100 cm de profundidade, com maior suscetibilidade à erosão (EMBRAPA, 2018).

2.1.3.3 Planossolo

O termo Planossolo origina do latim *planus* (plano), consistindo em solos desenvolvidos em planícies ou depressões com encharcamento estacional (Figura 13). A base é composta por desargilização vigorosa da parte mais superficial e acumulação ou concentração intensa de argila no horizonte subsuperficial (EMBRAPA, 2018).

Figura 13 – Perfil de Planossolo Háplico



Fonte: Embrapa (2018)

São solos localizados em áreas de relevo suave, ondulados ou planos e mal drenados. Normalmente aparecem nas margens dos rios e lagoas como na Depressão Periférica e junto à Planície Costeira. São solos aptos para o cultivo de arroz irrigado e, com sistemas de drenagem eficientes, também podem ser cultivados com milho soja e pastagens (ATLAS SOCIOECONÔMICO DO RS, 2020).

A fertilidade dos Planossolos é variável de alta a baixa, apresentando baixos teores de matéria orgânica. Apresenta importância ambiental pelo fato de ocorrer em áreas imperfeitamente a mal drenadas, geralmente nas proximidades de mananciais hídricos (STRECK et al., 2008).

Os Planossolos no Horizonte A apresentam cores cinzentas escuras, com estrutura em blocos angulares e subangulares moderada. A transição para B é abrupta. O Horizonte B é médio argiloso com estrutura prismática, cerosidade média a forte abundante, com cores bruno-acinzentadas. O Horizonte C com cores bruno-acinzentadas claras (MACEDO, 1984).

Compreendem solos minerais, com horizonte superficial ou subsuperficial eluvial, de textura mais leve, que contrasta abruptamente com o horizonte B imediatamente subjacente, adensado, geralmente de acentuada concentração de argila, permeabilidade lenta ou muito lenta, responsável pela formação de lençol d'água sobreposto (suspenso) e de existência periódica durante o ano (EMBRAPA, 2018).

Os Planossolos podem classificar-se em Planossolos Nátricos (Carbonáticos, Sálícos e Órticos) e Planossolos Háplícos (Carbonáticos, Sálícos, Alumínicos, Distrófícos e Eutrófícos) (EMBRAPA, 2018).

Especialmente considerando o presente estudo, na região de Bagé/RS, destaca-se a presença do Planossolo Háplíco Eutrófíco vertissólico. Observa-se textura arenosa média e média argilosa, relevo plano e muito suavemente ondulado, substrato sedimentos aluvionais recentes. Sobre a capacidade de permuta de cátions, o valor T é médio a alto no horizonte A e alto no B. Na saturação de bases, o valor V é baixo nos horizontes superficiais e alto nos horizontes mais profundos. Os Planossolos Eutrófícos apresentam razoáveis quantidades de matéria orgânica, baixos teores de fósforo disponível, sendo solos ácidos nos horizontes superficiais, diminuindo gradativamente a acidez à medida que o perfil se aprofunda (MACEDO, 1984).

O horizonte vértico ou caráter vértico destaca um ou mais horizontes ou camadas dentro de 150 cm a partir da superfície do solo (EMBRAPA, 2018). Nessa região, além da ocorrência de características vertissólicas (presença de *slickensides*), destaca-se a presença de maiores teores de argila, especialmente com argilominerais 2:1 expansivos (STRECK et al., 2008).

2.1.3.4 Gleissolo

O termo Gleissolo deriva do russo *gley*, “massa do solo pastosa”; conotativo de excesso de água - Horizonte glei (Figura 14). A base é constituída de hidromorfia expressa por forte

gleização, resultante de processos de intensa redução de compostos de ferro, em presença de matéria orgânica, com ou sem alternância de oxidação, por efeito de flutuação de nível do lençol freático, em condições de regime de excesso de umidade permanente ou periódico (EMBRAPA, 2018). São solos pouco profundos, mal drenados de cor acinzentada ou preta e ocorrem em depressões com baixa declividade. Podem ser utilizados para cultivo do arroz irrigado e, quando drenados com culturas anuais como milho, soja, feijão e pastagens (ATLAS SOCIOECONÔMICO DO RS, 2020).

Figura 14 – Perfil de Gleissolo Háplico



Fonte: Embrapa (2018)

Os solos dessa classe se encontram permanente ou periodicamente saturados por água, salvo se artificialmente drenados. Caracterizam-se pela forte gleização em decorrência do ambiente redutor virtualmente livre de oxigênio dissolvido em razão da saturação por água durante todo o ano ou pelo menos por um longo período. O processo de gleização implica a manifestação de cores acinzentadas, azuladas ou esverdeadas devido à redução e à solubilização do ferro, permitindo a expressão das cores neutras dos minerais de argila ou ainda a precipitação de compostos ferrosos (EMBRAPA, 2018).

Os gleissolos apresentam quatro subordens principais: Gleissolos Tiomórficos, Gleissolos Sálícos, Gleissolos Melânicos e Gleissolos Háplicos, os quais possuem ainda outras subcategorias (EMBRAPA, 2018).

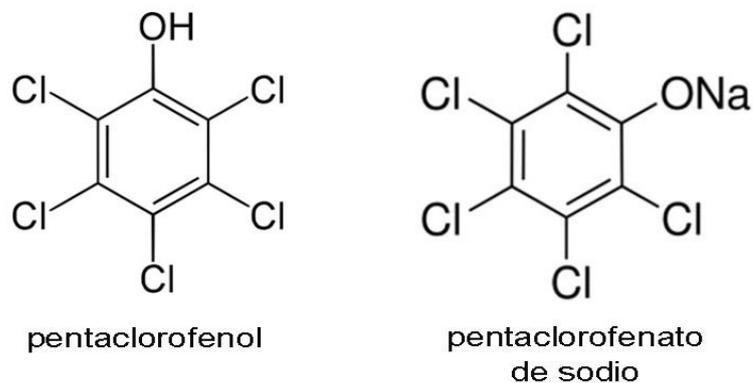
Especialmente considerando a região de Santa Vitória do Palmar, objeto deste estudo, destaca-se que os solos do município são os chamados solos de terras baixas e de várzea, com a presença de diferentes tipos de solos, entre eles o Gleissolos Háplicos Tb Eutróficos, cujas características apresentam solos com argila de atividade alta e saturação por bases $\geq 50\%$, ambas na maior parte dos horizontes B e/ou C dentro de 100 cm a partir da superfície do solo (STRECK et al., 2008).

Grande parte dos solos se localiza em planícies não inundáveis, constituídas por relevo completamente plano e vegetação de gramíneas, com solos mal drenados. Pela ocorrência de um horizonte B impermeável eutrófico, apresentam solos efetivamente rasos e com fertilidade de média a alta, característico de glei pouco húmico (CUNHA, 1996). Essa categoria apresenta cores pretas na superfície, teores médios ou elevados de matéria orgânica e gleisados nas partes mais profundas. A textura é variável com reação moderadamente ácida na superfície e alcalina nas mais profundas (BRASIL, 1973).

2.2 PENTACLOROFENOL

O pentaclorofenol (PCP) é um hidrocarboneto aromático clorado, com aparência sólida branca e odor fenólico, insolúvel em água, mas que dissolve rapidamente em óleos e gorduras. Normalmente é encontrado na forma de sal, principalmente o pentaclorofenato de sódio (*NaPCP*) (Figura 15). O PCP, seus sais e ésteres estão na lista de poluentes orgânicos persistentes (POPs) da Convenção de Estocolmo¹ (CETESB, 2017).

Figura 15 – Estrutura química do pentaclorofenol e pentaclorofenato de sódio



¹ A Convenção de Estocolmo (2001) foi adotada pelo Brasil em 2004, e determina que os Países-Parte adotem medidas de controle relacionadas a todas as etapas do ciclo de vida - produção, importação, exportação, uso e destinação final dos POPs listadas em seus anexos. O objetivo da Convenção é a eliminação e/ou a restrição dos POPs, seus estoques e resíduos, a redução da liberação de suas emissões não intencionais no meio ambiente, além da identificação e gestão de áreas contaminadas por essas substâncias (BRASIL, 2020).

O PCP é formado pela cloração de fenol ou pela hidrólise de hexaclorobenzeno (HCB). No passado, foi usado pela indústria de construção para controlar mofo e bolor em superfícies como telhas e blocos de concreto; na indústria de couro, para fornecer proteção contra bolor em sapatos; na indústria de tintas, para proteção das mesmas e do látex; além de servir como fungicida, bactericida, herbicida, molusquicida, algicida e inseticida. É corrosivo, tóxico e degradado pela luz solar e por microrganismos. Em pH 2,7, o PCP encontra-se apenas 1% ionizado, enquanto em pH 6,7 (pH de muitas águas naturais) pode estar 99% ionizado (EDULJEE, 1999). Além de outros clorofenóis, o PCP não purificado contém vários microcontaminantes, particularmente as dibenzodioxinas policloradas ou simplesmente dioxinas (PCDDs), e dibenzofuranos policlorados (PCDFs). Dependendo das condições termolíticas, a decomposição térmica de PCP ou NaPCP pode produzir quantidades significativas de PCDDs e PCDFs (IPCS, 2007).

No Quadro 5, são apresentadas as principais características e propriedades físico-químicas do PCP.

Quadro 5 – Informações técnicas do pentaclorofenol

Características	Número de risco: 60
	Classe/Subclasse: 6.1
	Sinônimos: PCP, PCF, 2,3,4,5,6-pentaclorofenol
	Aparência: Sólido na forma de escamas, pó ou blocos; branco a marrom claro; afunda na água
	Fórmula molecular: C_6Cl_5OH
	Família química: Organoclorado
Propriedades físico-químicas e ambientais	Peso molecular: 266,35
	Ponto de ebulição (°C): 310
	Ponto de fusão (°C): 188,5
	Temperatura crítica (°C): não pertinente
	Pressão crítica (atm): não pertinente
	Densidade relativa do vapor: não pertinente
	Densidade relativa do líquido (ou sólido): 1,98 A 15 °C (sólido)
	Pressão de vapor: 20 mm Hg A 192,2 °C
	Calor latente de vaporização (cal/g): não pertinente
	Calor de combustão (cal/g): não pertinente
	Solubilidade na água: 0,1 g/100 mL de água a 25 °C
	pH: não pertinente
	Reatividade química com água: não reage.
	Reatividade química com materiais comuns: não reage.
	Polimerização: não ocorre.
Reatividade química com outros materiais: incompatível com oxidantes fortes.	
Degradabilidade: degrada-se, porém lentamente; para fins de controle ambiental pode ser considerado biorresistente.	

Fonte: CETESB (2017)

O PCP puro ocorre como cristais brancos em forma de agulha à temperatura ambiente. É relativamente volátil, praticamente insolúvel em água ao pH gerado pela sua dissociação ($pK_a = 4.7$) e solúvel na maioria dos solventes orgânicos. Os sais de PCP, tais como pentaclorofenato de sódio, são facilmente solúveis em água. O PCP de qualidade técnica consiste em flocos castanhos e o pentaclorofenato de sódio de grau técnico consiste em grânulos de cor creme. As propriedades físicas e químicas do PCP sugerem evaporação limitada para a atmosfera, miscibilidade limitada em água e associação com partículas do solo, sendo que, nesse meio, sua mobilidade está associada aos níveis de acidez (MANCIULEA; DUMITRESCU, 2019).

As características do PCP evidenciam sua alta toxicidade (Quadro 6), gerando efeitos adversos à saúde humana e de animais a partir de exposição a curto e longo prazo pelas vias inalatória, oral e dérmica.

Quadro 6 – Classificação toxicológica internacional do PCP

Órgão	Classificação
OMS	Classe IB – altamente perigoso (WHO, 1994)
UE	Cat. 3 – altamente tóxico; irritante.
IARC	2B – possível carcinógeno humano
EPA/EUA	B2 – possível carcinógeno humano

Fonte: Anvisa (2019)

A exposição da população geral é pouco significativa, sendo que a maioria dos casos de contaminação ocorre na exposição ocupacional. A inalação de PCP gera irritação no trato respiratório, garganta e olhos, produzindo sensação de queimação e lacrimejamento. Na exposição a altas doses pode ocorrer febre alta, fraqueza, alterações respiratórias, da pressão sanguínea e do débito urinário, convulsão e colapso (CETESB, 2017).

A exposição crônica pode prejudicar o fígado, a tireóide, o sistema imunológico e o sistema reprodutivo, podendo incluir sintomas associados ao desacoplamento da fosforilação oxidativa (taquicardia, aumento da frequência respiratória, respiração difícil, sudorese profusa, febre, acidose metabólica), com evidência dos efeitos hepáticos e função imunológica comprometida (ATSDR, 2001).

Considerando a elevada toxicidade do PCP e sua capacidade de interferência endócrina, destaca-se a relevância da restrição de uso e recuperação de áreas com a presença do contaminante (ATSDR, 2001). O Quadro 7 traz os valores de investigação/intervenção e os parâmetros de concentração do PCP permitidos no Brasil para solo e águas.

Quadro 7 – Padrões e valores orientadores referentes ao PCP no Brasil

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Solo	0,16 mg/kg* 0,35 mg/kg* 1,3 mg/kg* 3 mg/kg*	Valor de prevenção VI cenário agrícola-APMax VI cenário residencial VI cenário industrial	CONAMA 420/2009
Solo	0,01 mg/kg* 0,07 mg/kg* 0,6 mg/kg* 1,9 mg/kg*	Valor de prevenção VI cenário agrícola VI cenário residencial VI cenário industrial	Valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo- CETESB- DD 256/2016/E
Água potável	9 µg/L	Padrão de potabilidade	Portaria 2914/2011
Água subterrânea	9 µg/L 10 µg/L	VMP (consumo humano) VMP (recreação)	CONAMA 396/2008
Água subterrânea	9 µg/L	VI	Valores orientadores para solo e água subterrânea no estado de São Paulo- CETESB- DD 256/2016/E
Águas doces	0,009 µg/L 3 µg/L 0,009µg/L	VM (classes 1 e 2) VM pesca/cultivo de organismos (classe 1) VM (classe 3)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	7,9 µg/L 3 µg/L 13 µg/L	VM (classe 1) VM pesca/cultivo de organismos (classe 1) VM (classe 2)	CONAMA 357/2005

* = peso seco; APMax = Área de Proteção Máxima; VI = Valor de Investigação (CONAMA)/Valor de Intervenção (CETESB); VMP = Valor Máximo Permitido; VM = Valor Máximo.

Fonte: CETESB (2017)

O fato de que o solo ou sedimento sejam os principais destinos do PCP no meio ambiente faz com que a sua remissão se torne muito relevante (DIAGBOYA et al., 2016), o que amplia a discussão acerca de estratégias de remediação desse contaminante.

O conhecimento acerca do número de áreas contaminadas com PCP é restrito. Estima-se que existam áreas contaminadas em todo o mundo, uma vez que esse organoclorado, apesar de ter seu uso controlado, ainda é utilizado a preservação de madeira. No Brasil, também existem informações limitadas acerca da presença do PCP no meio ambiente. A utilização no território nacional se dá na forma de sais (pentaclorofenato de sódio) como conservante de madeira com ação algicida, fungicida e inseticida. O uso agrícola do PCP foi cancelado, pela Portaria do Ministério da Agricultura nº 329, de 02 de setembro de 1985 (ANVISA, 2019).

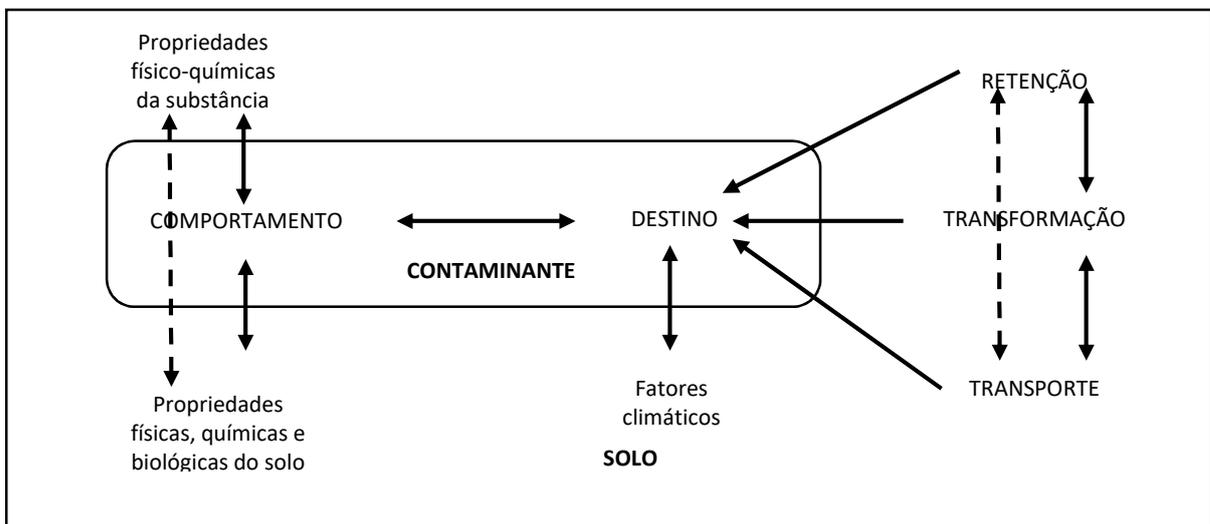
2.2.1 Interações do PCP no solo

O comportamento do PCP varia de acordo com as características do solo (IPCS, 2007). A adsorção de produtos químico-orgânicos pelo solo é condicionada, principalmente, pelas

particularidades dos compostos e do solo ao qual são adicionados. A matéria orgânica e as argilas com elevada superfície específica tendem a ser fortes adsorventes de certos tipos de compostos (BRADY; WEIL, 2013).

Sobre as interações entre contaminantes e solo, cumpre salientar que o movimento desses elementos está relacionado ao fenômeno do transporte de compostos nas camadas do solo, sendo esse processo influenciado por vários fatores, os quais determinam uma maior, menor ou nenhuma movimentação deste no solo (Figura 16). Além disso, deve-se levar em consideração a substância contaminante, o meio poroso e as condições ambientais envolvidas (THOMÉ; KNOP, 2006).

Figura 16 – Interação de uma molécula de contaminante com o solo



Fonte: Lavorenti; Prata e Regitano (2003)

A transformação dos organoclorados no solo está associada aos processos que contribuem para que ocorra alteração de sua estrutura molecular (Figura 17). Pode ser completa (quando origina CO_2 , H_2O e sais minerais) ou incompleta (quando gera metabólitos). Essa transformação ainda está associada à ação de componentes químicos e físicos presentes no ambiente onde o pesticida se encontra (transformação abiótica), bem como a ação de microrganismos por meio de processos metabólicos (transformação biótica). As mudanças que ocorrem na interação do contaminante no solo podem gerar sua biodegradação, ou seja, seu desaparecimento, por meio do catabolismo, quando o pesticida serve de fonte de energia e nutrição e desenvolve microrganismos degradadores, ou a partir do cometabolismo, quando é transformado pelas reações metabólicas, mas não serve de elemento capaz de nutrir os microrganismos (DAMIN, 2005).

Figura 17 – Transformação dos organoclorados no solo

TRANSFORMAÇÃO	<ul style="list-style-type: none"> • Completa: origina CO₂, H₂O, sais minerais • Incompleta: origina metabólitos
AÇÕES	<ul style="list-style-type: none"> • Abiótica • Biótica
BIODEGRADAÇÃO	<ul style="list-style-type: none"> • Catabolismo • Comatabolismo

Fonte: Adaptado de Damin (2005)

O conhecimento da dinâmica da água e solutos no solo é fator importante para a análise da forma como os contaminantes se comportam nesse ambiente (SOUZA et al., 2011). A sorção é o processo de retenção de moléculas orgânicas (Quadro 8), ou seja, é a apreensão de um soluto pelo solo ou constituinte do solo, influenciando aspectos como persistência, lixiviação, mobilidade e biodisponibilidade dos organoclorados no solo (DAMIN, 2005). No caso do PCP, a sorção no solo é complexa, envolvendo atrações eletrostáticas e forças de Van der Wall, adsorção química e reações de troca iônica, cada um representando uma função e contribuindo com uma importante parcela para o processo (ALVES, 1998).

Quadro 8 – Mecanismos de retenção de organoclorados no solo

Retenção de pesticidas no solo		
1) Mecanismos de ligação	1.1) Mecanismos químicos	Reações de coordenação (ligação covalente e troca de ligantes)
		Interações por transferência de cargas (ou transferência de elétrons)
	1.2) Mecanismos físicos	Troca iônica (envolve as interações eletrostáticas)
		Ligações (pontes) de hidrogênio
		Forças de Van der Walls
		Interações hidrofóbicas
2) Resíduo ligado	Porção significativa de moléculas da substância podem permanecer no solo na forma de resíduos ligados, sendo a matéria orgânica a principal fração do solo responsável pela sua formação (fração húmica de solo, solúveis em água, ou altamente polimerizadas não solúveis).	
Métodos experimentais para avaliar a sorção		
Método batch (ou em bateladas)	Uma determinada quantidade de solo e soluto do pesticida é agitado por um determinado período, sendo ao término feita uma centrifugação, filtração e medição da concentração do pesticida remanescente.	
Percolação através de coluna de solo	A solução de pesticida é deixada fluir através de uma coluna de solo até que a concentração efluente seja a mesma que a da solução aplicada. Então, a solução oclusa e o soluto sorvido são deslocados e a quantidade sorvida medida diretamente.	

Fonte: Adaptado de Lavorenti; Prata e Regitano (2003)

Cumprе salientar que a adsorção diz respeito à transferência das moléculas dos contaminantes, da fase móvel (líquida ou vapor) para a fase estacionária (partículas do solo). Esse processo inclui tanto a adsorção na interfase sólido-líquido (superfície do mineral de argila) quanto a adsorção no interior de uma matriz sorbente (dissolução dentro da matéria orgânica) reduzindo assim a mobilidade das moléculas orgânicas no solo (FAY; SILVA, 2004).

O transporte de poluentes hidrofóbicos como o PCP na fase aquosa depende de fenômenos advecção, dispersão, adsorção/dessorção, hidrólise, reações redox e biotransformações. É o processo de adsorção/dessorção que pode desempenhar um papel muito significativo no retardamento da migração do PCP no solo (BANERJI; WEI; BAJPAI, 1993). Nessa perspectiva, os mecanismos associados à migração de contaminantes no solo envolvem processos físicos e bio-físico-químicos. Dentre os processos físicos, têm destaque a advecção e a dispersão hidrodinâmica envolvendo dispersão mecânica ou difusão molecular; já entre os processos bio-físico-químicos, o destaque se dá para a adsorção/dessorção, troca iônica, óxido-redução, entre outros que podem retardar ou acelerar o processo (THOMÉ; KNOP, 2006).

No solo, as moléculas do contaminante podem seguir diferentes rotas, ou seja, pode ser retido pelos coloides minerais e orgânicos e a partir daí passar para formas indisponíveis, ou ser novamente liberados à solução do solo (dessorção), podendo ser transformada em outras, o que constitui a chamada produção de transformação ou metabólitos (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

A capacidade de reter contaminantes orgânicos no solo, como é o caso do PCP, está associado ao fenômeno da adsorção e às reações químicas que ocorrem nas superfícies ativas e partículas minerais presentes (DERCOVÁ et al., 2006; HE et al., 2006/B). A adsorção do PCP pelos solos depende das propriedades físicas e químicas destes, das espécies químicas que estão presente na fase aquosa e da afinidade das moléculas de PCP pela superfície. A extensão da adsorção é influenciada pela distribuição do tamanho das partículas de argila, teor de carbono orgânico e pH (CHRISTODOULATOS et al., 1994).

A água também tem um papel determinante quando se discute a mobilidade de contaminantes hidrofóbicos clorados, como é o caso do PCP, nos solos. A água contida dentro do solo é um elemento de transporte da maioria dos compostos solúveis, sendo que quando um soluto se desloca no interior de um meio poroso vários fenômenos acontecem simultaneamente, inclusive o aumento da matéria orgânica dissolvida, que influencia o processo de sorção (ALVES, 1998).

Quando em contato com o solo, os organoclorados podem ser adsorvidos pelas partículas finas de solo (silte e argila), volatilizando-se, e sendo absorvido pelas raízes das

plantas ou por organismos vivos. Além disso, podem ser percolados ou carregados pela água das chuvas ou sofrer decomposição química ou biológica. Processos como carreamento das águas da chuva, erosão, lixiviação ou volatilização são os responsáveis pela mobilidade da substância pelo solo (DORES; FREIRE, 1999).

A adsorção do PCP diminui com o aumento do pH, sendo esse contaminante mais móvel em solos minerais e menos móvel em solos ácidos e arenosos (WHO, 1987; IPCS, 2007). Ao contrário de solos arenosos, os solos com predomínio de argila e substâncias húmicas apresentam uma natureza polidispersa e um caráter polieletrólítico. Além das propriedades de atividade superficial e da presença de vários grupos funcionais quimicamente reativos e de radicais livres, são sítios hidrofílicos e hidrofóbicos na sua estrutura molecular e fazem com que essas substâncias sejam potenciais meios reacionais nas interações com os compostos organoclorados (BAMBIRRA, 2016).

Solos argilosos têm propriedades coloidais, com predomínio de cargas eletrostáticas negativas, sendo formados pela decomposição de minerais secundários do grupo da montmorilonitas, ilitas, caulinitas, etc. Esses solos retêm íons de carga contrária, geralmente cátions que ficam em equilíbrio na solução do solo, onde pode ocorrer o intercâmbio de cargas. Por isso, solos ricos em matéria orgânica e argila possuem reduzida toxicidade para microrganismos quanto a metais pesados, uma vez que apresentam maior capacidade de troca iônica do que os solos arenosos (CARVALHO, 2016). Nesse sentido, solos argilosos têm maiores sítios de retenção (sítios de ligação) e, conseqüentemente, as moléculas tendem a ser mais adsorvidas; e os arenosos oferecem poucos sítios de ligação e, portanto, baixa adsorção (FÉLIX; NAVICKIENE; DÓREA, 2007).

Considerando as duas categorias de argilominerais – as expansivas como montmorilonita, esmectita e vermiculita (argila 2:1) e as não expansivas como a caulinita (1:1) –, verifica-se que ambas podem se ligar a contaminantes orgânicos. Contudo, os minerais argilosos não expansíveis têm uma área superficial interna muito pequena, o que mostra que esses contaminantes absorvem reversivelmente a caulinita e se ligam irreversivelmente aos óxidos de ferro associados às argilas 2:1 (PU; CUTRIGHT, 2006).

Assim, a interação do PCP no solo também está relacionada à estrutura mineralógica presente, pois os minerais são componentes inorgânicos naturais com características químicas e propriedades cristalinas definidas capazes de influenciar as propriedades físico-químicas de diferentes tipos de solos. O arranjo entre os minerais manifesta-se na agregação e na estrutura do solo e, conseqüentemente, reflete na sua resistência (WEST et al., 2004).

Além dos argilominerais, os óxidos e hidróxidos de Al e Fe também são adsorventes eficientes para os poluentes orgânicos persistentes (POPs), sendo que a remoção de óxidos de ferro do solo resulta em mais de 85% de redução da adsorção do PCP (DIAGBOYA et al., 2016).

As microestruturas de minerais também são importantes na retenção dos POPs. A montmorilonita, por ser um expansível, apresenta microporosidade entre camadas, fornece um local de adsorção adicional, enquanto que a caulinita, que é um mineral não expansível, apresenta apenas a superfície externa disponível. Portanto, microporos minerais e mecanismos de preenchimento de poros também desempenham um papel significativo na retenção de POPs (REN et al., 2018).

A troca iônica do solo é um fator mais importante para a taxa de degradação do PCP por adsorção ou metabolismo no solo do que o teor de argila, óxidos de ferro livres ou grau de saturação da base. A biodegradação é considerada o principal mecanismo de transformação do PCP, sendo metabolizado rapidamente pela maioria dos microorganismos aclimatados (ATSDR, 2001).

A matéria orgânica, quando em associação com os argilominerais, tem uma influência importante nas propriedades físicas e químicas do solo, atuando na estruturação das partículas, na capacidade de retenção de água e nutrientes e na troca catiônica que interfere na adsorção de orgânicos potencialmente tóxicos (McBRIDE, 1994).

Quanto maior o conteúdo de matéria orgânica, mais redução na sorção de PCP poderá ocorrer no solo (DIAGBOYA et al., 2016). A matéria orgânica parece atuar sobre funções diretas e indiretas que ocorrem no solo, inclusive quando se considerada a absorção de PCP, uma vez que, dependendo da sua presença, poderá ocorrer modificação das propriedades físicas e químicas, agindo inclusive sobre os coloides inorgânicos do solo (CHOI; AOMINE, 1974).

Os minerais determinam a adsorção dos poluentes orgânicos persistentes somente quando o conteúdo de matéria orgânica é muito baixo no solo (REN et al., 2018). O conteúdo de carbono nos solos está relacionado com o comportamento da sorção dos organoclorados. A lixiviação dessas substâncias nos solos ricos em matéria orgânica é menor do que nos solos com baixo conteúdo de carbono (LUCHINI; LORD; RUEGG, 1981). O conteúdo e a estrutura da matéria orgânica podem interferir tanto na transformação quanto na retenção e no transporte dessas moléculas no solo (LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003). Por isso, a degradação microbiana é fator decisivo no comportamento e destino dos organoclorados no solo (MUSUMECI, 1992).

Assim, a presença de matéria orgânica no solo também tem forte influência na adsorção de PCP que é ampliada à medida que o conteúdo de carbono orgânico aumenta no solo (GUEMIZA et al. 2017). As propriedades da matéria orgânica e sua interação com o solo podem facilitar a implementação da remediação do solo de PCP (CHIEN; CHEN; LI, 2017).

Contudo, apesar de a matéria orgânica de um solo ser importante para determinar a extensão da adsorção do PCP, uma propriedade adicional relevante é o pH, uma vez que a adsorção desse contaminante aumenta significativamente com a diminuição do pH (BANERJI; PIONTEK; O'CONNOR, 1986), e, de forma contrária, o aumento do pH aumenta a dessorção de PCP no solo (BANERJI; WEI; BAJPAI, 1993).

O pH, o teor de carbono orgânico, as frações orgânicas de carbono, a distribuição e o tamanho das partículas são os principais fatores responsáveis pelos processos de adsorção e de dessorção, influenciando o destino da sorção-dessorção de PCP no solo (HE et al., 2006/A).

A migração de PCP no solo depende principalmente da acidez do solo. Um pH <5 aumenta a adsorção de PCP às partículas do solo e, portanto, aumenta sua disponibilidade. À medida que o pH do solo aumenta, a dessorção da PCP presente no solo aumenta, tornando predominante sua forma aniônica, com tendência a lixiviar mais. Portanto, um solo com pH próximo de 7 aumenta a mobilidade do PCP e sua biodegradação (GUEMIZA et al., 2017).

Essas considerações destacam que o PCP é adsorvido no solo ou sedimento em condições ácidas, mas o composto é móvel em condições neutras ou alcalinas (ATSDR, 2001). A análise do processo de sorção do PCP no solo e das suas interações com as propriedades físicas e químicas é importante para ser usado no projeto de sistemas de remediação. Essas informações exercem um impacto considerável sobre a compreensão do destino e do transporte de PCP nos diferentes sistemas do solo, contribuindo para a avaliação de seu comportamento e tomada de decisão nas ações de remediação (HE et al., 2006/A).

O solo constituiu-se, portanto, de componentes físicos, químicos e biológicos, e é a interação entre esses elementos e a estrutura química do composto e das condições ambientais que resulta no comportamento da molécula e no seu efeito no ambiente (FAYS; SILVA, 2004). É a partir do tipo de solo que se pode avaliar a relação área/volume dos diferentes tipos de partículas e que se pode perceber como isso influencia diretamente nos fatores de contaminação e tecnologias de remediação (FÉLIX; NAVICKIENE; DÓREA et al., 2007).

2.3 NANORREMEDIAÇÃO EM SOLOS COM PCP

2.3.1 Uso do nFeZ

A nanociência e a nanotecnologia são campos em pleno desenvolvimento e com grandes expectativas em múltiplos aspectos do mundo contemporâneo (BATISTA et al., 2010). Nano é um termo técnico usado em qualquer medida, significando um bilionésimo dessa unidade. Por exemplo, um nanômetro equivale a um bilionésimo de um metro ($1 \text{ nm} = 1/1.000.000.000 \text{ m}$) ou aproximadamente à distância ocupada por cerca de 5 a 10 átomos, dispostos de maneira a formar uma linha. Dessa forma, nanotecnologia significa a habilidade de manipular átomo por átomo na escala compreendida entre 0,1 e 100 nm, para criar estruturas maiores fundamentalmente com nova organização estrutural e, normalmente, para fins comerciais (FARIA et al., 2013).

Os nanomateriais têm demonstrado possuir propriedades químicas, catalíticas, eletrônicas, magnéticas, mecânicas, e propriedades óticas importantes. Devido ao pequeno tamanho, as nanopartículas apresentam uma aumentada proporção de átomos na superfície, ampliando sua tendência de adsorver, interagir e reagir com outros átomos, moléculas e complexos para alcançar estabilização de cargas (MUKHERJEE et al., 2016).

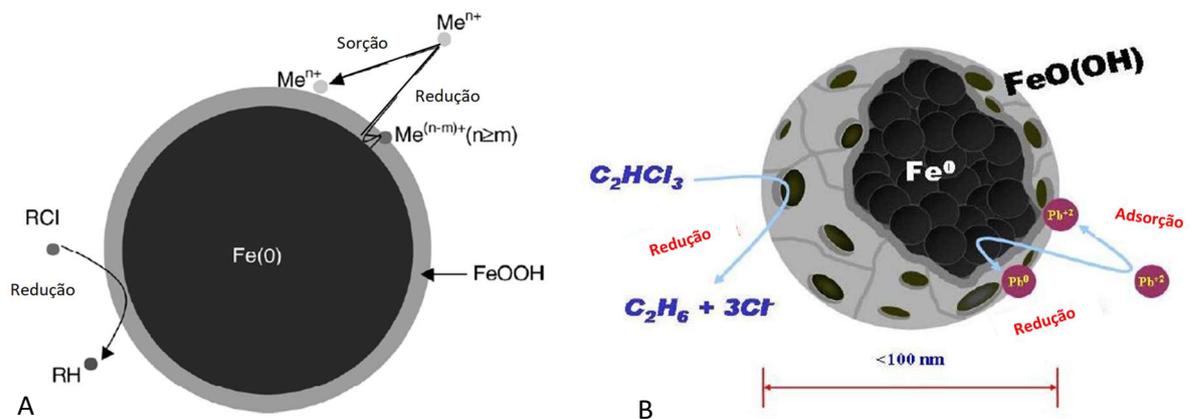
A aplicação das nanopartículas para descontaminação de águas e solos teve início na década de 1990, o que mostra que essa é uma tecnologia recente (THOMÉ et al., 2015). Evidencia-se que um ponto positivo da nanorremediação é que a técnica se mostra promissora, mas ainda existe pouca aplicação em escala de campo. Isso se explica em razão de que ela não apenas tem o potencial de reduzir os custos gerais de limpeza de locais contaminados em grande escala como também reduz o tempo, elimina a necessidade de tratamento e descarte de solo contaminado e reduz algumas concentrações de contaminantes a níveis próximos a zero (KARN; KUIKEN; OTTO, 2011; DUTRA, 2015).

Essas partículas podem variar de 10 a 100 nm de diâmetro, permitindo maior acesso aos contaminantes (RAJAN, 2011). As nanopartículas de ferro têm se constituído material importante a ser empregado na remediação, principalmente por diminuir a toxicidade de solos contaminados, bem como têm se revelado eficientes para a redução de compostos organoclorados (PASCHOALINO; MARCONE; JARDIM, 2010) e também na remediação de sítios contaminados com resíduos perigosos, tais como a presença de fase líquida densa não aquosa (DNAPLs) (RUIZ; MARTINS; GONÇALVES, 2012).

O nFeZ é um reagente redutor moderado que pode reagir com oxigênio dissolvido e água resultando em reações eletroquímicas corrosivas que oxidam o ferro. Nesse processo, o Fe⁰ se oxida em íons de ferro (Fe²⁺) e os elétrons que são liberados tornam-se disponíveis para reduzir outros compostos. Esse processo pode ser acelerado ou inibido alterando a química da solução ou a composição sólida adicionando revestimentos ou catalisadores (ZHANG, 2003).

O nFeZ é composto por um núcleo que consiste principalmente de ferro zero ou metálico, enquanto o invólucro de óxido misto (Fe II e Fe III formado como resultado da oxidação do ferro) (Figura 18/A).

Figura 18 – A) Modelo Core-Shell de nFeZ; B) Visão tridimensional de uma nanopartícula de ferro com valor zero



Fonte: Cook (2009)

As aplicações do nFeZ se concentraram principalmente nas suas propriedades doadoras de elétrons, tendo em vista que é bastante reativo na água, tornando-se um material de remediação versátil. A nanopartícula apresenta certa porosidade, que também é um fator importante na reatividade físico-química (Figura 18/B). O nFeZ também pode ser acoplado a metais vestigiais (por exemplo, Pt, Pd, Ag), mostrando reação significativamente melhorada. Além disso, é um material benigno para o meio ambiente, sendo transformado principalmente em Fe₃O₄ e Fe₂O₃, que são abundantes na terra (COOK, 2009).

Pinto (2011) destaca que as nanopartículas como técnicas de remediação atuam no solo da seguinte forma: a) degradam os contaminantes *in situ*, a partir das nanopartículas; b) absorvem os contaminantes pelas nanopartículas; c) conjugam as nanopartículas com outras moléculas, como por exemplo, ciclodextrinas para absorverem poluentes orgânicos persistentes.

Salienta-se que antes do surgimento das nanopartículas as partículas de ferro zero valente já tinham uma capacidade reconhecida para a remediação, devido ao seu potencial de

oxidação-redução, tendo sido aplicadas na remoção de uma vasta gama de poluentes (hidrocarbonetos clorados, nitrobenzenos, fenóis clorados, metais pesados entre outros). Contudo, o surgimento das nanopartículas de ferro na valência zero (nFeZ) providenciou uma série de vantagens, a saber: aumento da taxa de degradação, redução das quantidades de reagente necessária, melhor controle na libertação de produtos tóxicos intermediários e a geração de um produto final não tóxico (AZEVEDO, 2013).

As nanopartículas de ferro na valência zero (nFeZ) agem na redução ou transformação de diversos compostos orgânicos e inorgânicos (FARIA et al., 2013) (Quadro 9).

Quadro 9 – Contaminantes que podem ser transformados por partículas de ferro em nanoescala

Metanos clorados	Tetracloroeto de carbono (CCl ₄) Clorofórmio (CHCl ₃) Diclorometano (CH ₂ Cl ₂) Clorometano (CH ₃ Cl)
Trihalometanos	Bromofórmio (CHBr ₃) Diclorobromometano (CHBrCl ₂) Dibromoclorometano (CHBr ₂ Cl)
Benzenos clorados	Hexaclorobenzeno (C ₆ Cl ₆) Pentaclorobenzeno (C ₆ HCl ₅) Tetraclorobenzenos (C ₆ H ₂ Cl ₄) Triclorobenzenos (C ₆ H ₃ Cl ₃) Diclorobenzenos (C ₆ H ₄ Cl ₂)
Etenos clorados	Tetracloroeteno (C ₂ Cl ₄) Tricloroeteno (C ₂ HCl ₃) cis-dicloroeteno (C ₂ H ₂ Cl ₂) trans-dicloroeteno (C ₂ H ₂ Cl ₂) 1,1-Dicloroeteno (C ₂ H ₂ Cl ₂) Cloroeto de vinila (C ₂ H ₃ Cl)
Pesticidas	DDT (C ₁₄ H ₉ Cl ₅) Lindano (C ₆ H ₆ Cl ₆)
Outros hidrocarbonetos policlorados	Dioxinas PCB Pentaclorofenol (C ₆ HCl ₅ O)
Corantes orgânicos	Laranja II (C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S) Cridossidina (C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄) Tropaeolina O (C ₁₂ H ₉ N ₂ NaO ₅ S) Dicromato Laranja Ácido (Cr ₂ O ₂₋₇) Vermelho Ácido
Outros contaminantes orgânicos	N-nitrosodimetilamina (NDMA) (C ₄ H ₁₀ N ₂ O) TNT (C ₇ H ₅ N ₃ O ₆)
Ânions inorgânicos	Dicromato (Cr ₂ O ₂₋₇) Arsênico (AsO ₃₋₄) Perclorato (ClO ₄) Nitrato (NO ₃)
Íons de metais pesados	Mercúrio (Hg ²⁺) Níquel (Ni ²⁺) Prata (Ag ⁺) Cádmio (Cd ²⁺)

Fonte: Zhang (2003)

O uso da nanopartícula de ferro zero para desalogenação ou descloração redutiva de compostos orgânicos clorados está associado à relevância que o tamanho da partícula traz ao processo de degradação. Um tamanho menor de partícula resulta em uma área de superfície maior e em uma reatividade química também mais elevada, influenciada por átomos localizados na superfície da partícula do ferro, tornando-o mais ativo e possibilitando uma suspensão de mais longa duração (GUNAWARDANA; SINGHAL; SWEDLUND, 2011).

A interação do nFeZ nos solos é ainda motivo de muita discussão. Quando o nFeZ é inserido no solo, é facilmente oxidado, formando uma camada de passivação que reduz sua atividade, sendo que uma melhor estabilidade é obtida a partir da modificação das propriedades da superfície do nFeZ. O nFeZ fica retido nos solos por adsorção, sendo as partículas adsorvidas de forma coalescente. A existência de água nos poros do solos faz com que esse fator também contribua para que o nanoferro perca gradualmente sua atividade (ZHANG et al., 2019).

Ibrahim et al. (2019) destacam que a aplicação eficiente de partículas de ferro zero-valente em nanoescala em processos de remediação depende fortemente da capacidade de modificar as superfícies das partículas de nFeZ para melhorar sua estabilidade e mobilidade em camadas subterrâneas. Apesar de seu pequeno tamanho, as partículas de nFeZ viajam através de meios porosos e se agregam rapidamente, formando partículas de maior tamanho, aumentando assim a possibilidade de sedimentação, deposição e transporte limitado em meios porosos. Por isso, a modificação da superfície das partículas de nFeZ usando revestimentos de superfície (polímeros aniônicos e não iônicos) pode levar à estabilidade prolongada das partículas em soluções aquosas, o que promove maior mobilidade em meios porosos e aumenta a eficiência nos processos de remediação.

Quanto ao mecanismo de movimentação e transporte das nanopartículas de ferro zero valente em meios porosos saturados, destaca-se que as variáveis natureza do fluxo, partículas e meio, bem como o tipo de surfactante, química da solução (pH e força iônica) e tipo e concentração de nano material e suas propriedades são relevantes. As partículas do solo têm uma forte capacidade de sorção do nFeZ, o que leva a uma mobilidade limitada. No entanto, como os coloides são onipresentes nos solos, as nanopartículas também são adsorvidas nos coloides (ZHANG et al., 2019).

Como qualquer área da tecnologia que faz uso intensivo de novos materiais e substâncias químicas, a nanotecnologia pode trazer alguns riscos ao meio ambiente e à saúde humana (QUINA, 2004). Há evidências de que o nFeZ tem um alto potencial biocida quando usado sem estabilizante. No entanto, após o nFeZ tornar-se oxidado, sua influência sobre os

micro-organismos se inverte, de modo que ele se torna um excelente estimulante da atividade microbiológica pela biodisponibilidade do ferro oxidado (THOMÉ et al., 2015).

Por isso, apesar dos benefícios que a nanorremediação apresenta, é necessário, a fim de evitar qualquer potencial impacto ambiental adverso, realizar mais estudos e avaliações especialmente no ecossistema para identificar possíveis impactos que as nanopartículas podem causar, antes que a técnica se torne utilizada em larga escala (KARN; KUIKEN; OTTO, 2011). A pesquisa também deve se voltar à análise das propriedades e/ou à variabilidade no desempenho dos nanomateriais junto aos diversos agentes contaminantes e sistemas ambientais (GIORDANO FILHO; SOUZA, 2015).

Destaque para a necessidade de ampliar a avaliação da relação benefício/malefício ambiental do uso das nFeZ, pois ainda é desconhecida essa relação, uma vez que os resultados positivos de sua utilização são baseados em considerações no curto prazo. Estudos mais amplos exigem análise de critérios como persistência, bioacumulação e ecotoxicidade que ainda não são conhecidos no longo prazo (AZEVEDO, 2013; DUTRA, 2015).

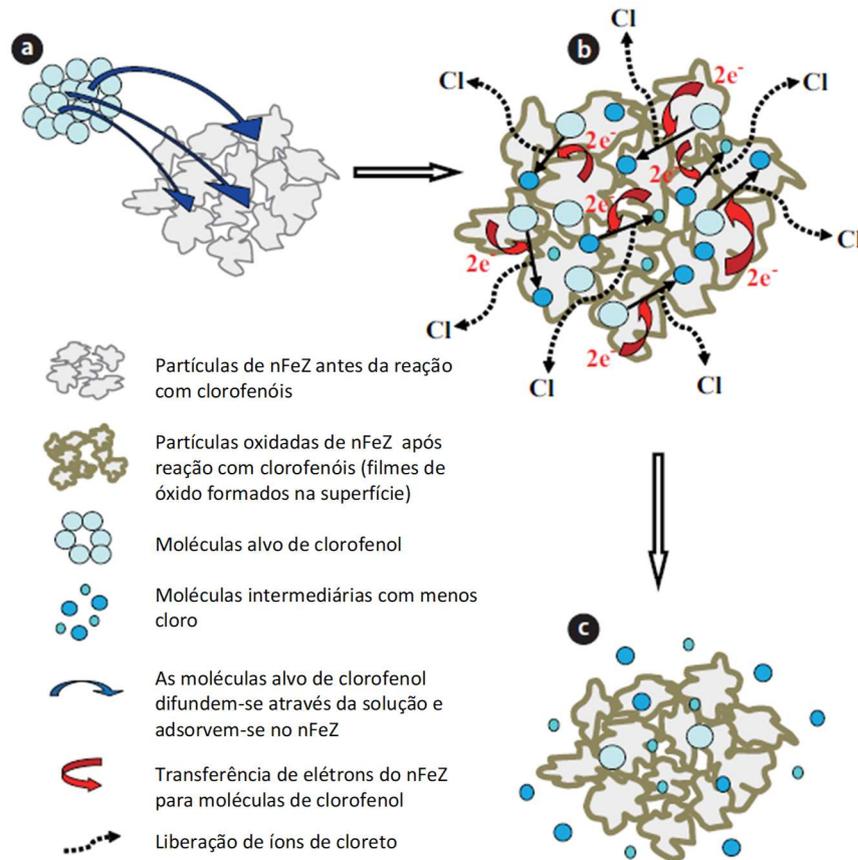
2.3.2 Nanoferro na remediação de solos com PCP

A utilização do ferro nos processos de degradação de compostos orgânicos está relacionada ao seu potencial de oxidação e redução, pois se constitui em um agente redutor relativamente forte, tendo potencial padrão de redução de íons de hidrogênio, carbonatos, sulfatos, nitratos e oxigênio, além de compostos clorados e nitrocompostos (MATOS, 2010).

A adsorção/co-precipitação de compostos orgânicos clorados e seus subprodutos ocorre na superfície do ferro oxidado durante a redução da oxidação do ferro zero valente (SHIH et al., 2016). A formação de filmes óxidos na superfície do ferro zero pode mascarar os locais reativos e não reativos, podendo interferir no transporte e na degradação dos contaminantes organoclorados, como é o caso do PCP (GUNAWARDANA; SINGHAL; SWEDLUND, 2011).

De forma geral, a redução química de compostos orgânicos clorados pelo nFeZ é uma reação mediada pela superfície, que resulta em redução direta do contaminante. Assim, a remoção de um contaminante orgânico pelo nFeZ requer contato direto entre o contaminante e os locais reativos na superfície do ferro zero valente. Várias etapas estão envolvidas durante a reação de um organoclorado com o ferro zero (Figura 19).

Figura 19 – Esquema da decloração de compostos orgânicos clorados pelo nanoferro

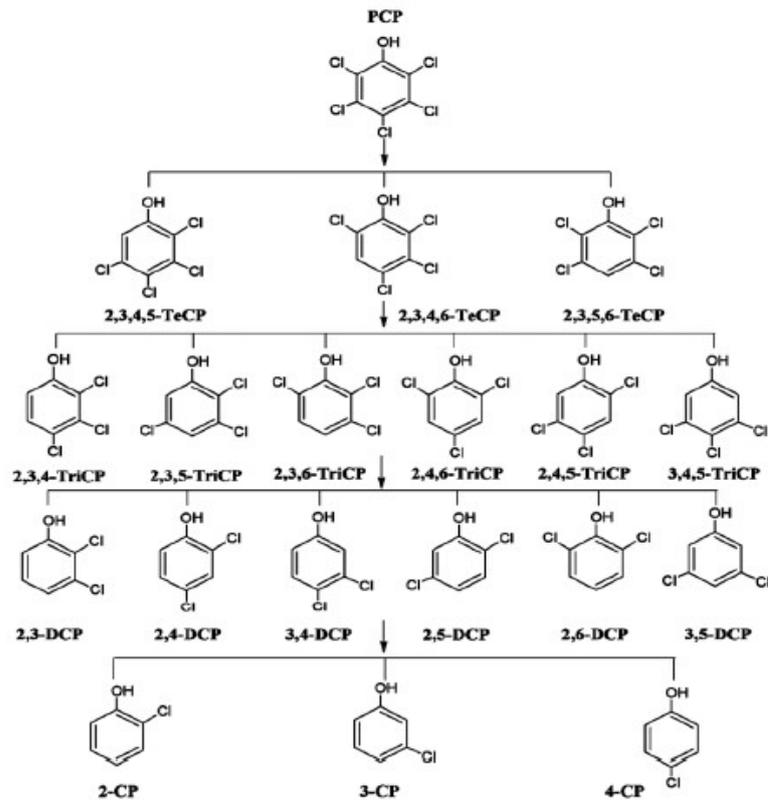


Fonte: Gunawardana, Singhal e Swedlund (2011)

Inicialmente, as moléculas do contaminante se difundem através da solução para a superfície do ferro zero, e adsorvem nos locais reativos. Em seguida, os elétrons são transferidos do ferro zero valente para as moléculas do contaminante e produzem compostos clorados menores e vários óxidos na superfície, liberando cloreto. Por fim, alguns produtos com menos cloro são difundidos (GUNAWARDANA; SINGHAL; SWEDLUND, 2011).

Gunawardana, Singhal e Swedlund (2011) apresentam uma via de reação pela qual o PCP é desclorado pelo ferro zero valente, ou seja, degradado a partir da formação de substâncias intermediárias (Figura 20). No processo de degradação do PCP presente em solos, o nFeZ atua por meio da efetiva doação de elétrons, gerando estados de oxidação – redução, considerando também a interação dessa atividade a partir das características físicas e químicas presentes no solo (POURSABERI et al., 2012). No solo, o pH desempenha um papel importante na reatividade, na longevidade e na seletividade do nFeZ para o contaminante alvo. A matéria orgânica também é um fator-chave que controla o destino e a mobilidade do nanoferro por adsorção e solubilidade das interações, constituindo-se como mediador de elétrons e que facilita a transferência do nFeZ para os organoclorados, promovendo sua redução (JIANG et al., 2018).

Figura 20 – Via de reação para a descloração do pentaclorofenol (PCP) por ferro valente zero



Legenda: TeCP - tetraclorofenóis; TriCP - triclorofenóis; DCP - diclorofenóis; CP - clorofenóis.
 Fonte: Gunawardana, Singhal e Swedlund (2011)

A textura do solo e a fração dos colóides, incluindo os minerais e argilominerais presentes, pode afetar o transporte das nanopartículas de nFeZ, uma vez que essas variáveis interferem na sorção do nanoferro. Em solos ricos em argila, há maior retenção de colóides, o que pode impactar a ação do nFeZ nos processos de remediação, pois geram uma oxidação mais rápida e aumentam o tamanho das partículas do nanomaterial, afetando nos mecanismos de transporte no meio (ZHANG et al., 2019). O fato de que argilominerais não expansíveis do tipo 1:1 (por exemplo, caulinita) e de que os óxidos de ferro (por exemplo, hematita) podem ter importância limitada para a retenção de compostos orgânicos ionizáveis e não ionizáveis (por exemplo, PCP), em comparação com os minerais argilosos expansíveis do tipo 2:1 (por exemplo, montmorilonita) (HE et al., 2015), pode também estar relacionado com a ação do nFeZ.

Alguns estudos têm conseguido demonstrar resultados relevantes acerca da eficiência do nFeZ sobre o PCP em diferentes tipos de solo, conforme pode ser observado na síntese apresentada no Quadro 10.

Quadro 10 – Estudos selecionados sobre a utilização de nFeZ na degradação do PCP em diferentes tipos de solo

Autores	Objetivo	Características do Experimento	Resultados	Conclusão
Liao et al. (2007)	Analisar o uso da nanotecnologia para remediar solo contaminado com PCP a partir de duas formas: (1) usando Fenton (nanoferro mais peróxido de hidrogênio); e (2) adição de carbonato de cálcio ao sistema Fenton.	Solo: solo taiwanês, sendo três séries: (1) Taikang (Tk): solo argiloso; (2) Chengchung (Cf): solo aluvial; (3) Pianchen (Pc): solo de laterita. Contaminação com PCP: concentração de 1000 mg/kg, usando hexano e acetona como solvente. Concentrações nFeZ: Adicionou-se 0, 0,2, 0,5 e 1% em peso de nFeZ para iniciar a oxidação com 1% de H ₂ O ₂ .	Em temperatura ambiente há apenas pequenas alterações na taxa de decaimento do solo contaminado com PCP, mostrado ao adicionar diferentes quantidades de nanoferro. Os solos das séries Tk e Pc tiveram melhores resultados, supondo-se que o Tk contenha uma grande quantidade de carbonato. O Pc tem uma taxa de remediação ligeiramente maior que o Cf, sendo que isso ocorre porque o Pc tem um teor mais alto de mineral de ferro, o que ajuda a iniciar a reação de oxidação.	Ao adicionar diferentes quantidades nFeZ (0, 0,2, 0,5 e 1% em peso) e 1% de H ₂ O ₂ para iniciar a oxidação, 1% em peso de nFeZ obtém-se um melhor resultado de tratamento para o solo contaminado com PCP. Entre os três tipos de solos, o Tk e o Pc apresentam os melhores resultados.
Reddy e Karri (2008/a)	Investigar a eficiência do nFeZ para promover a degradação reductiva do PCP em solos argilosos.	Solo: solo caulino argiloso de baixa permeabilidade. Contaminação: PCP com uma concentração alvo de 1000 mg/kg, sendo utilizado hexano a 100% como solvente. Concentrações nFeZ: 1, 2, 4, 5, 8, 10, 20, 40, 60, 80 e 100 g/L Tempo: 1, 2, 8, 12, 24 e 48h	Os resultados mostraram que 80 a 98% de PCP foram removidos do solo em uma hora e a redução de PCP foi aumentada de 50 para 78% no tempo de contato de 1 hora para 40 a 90% no tempo de contato de 24 horas para diferentes concentrações de nanoferro. Não houve efeito significativo da concentração de nanoferro na remoção do PCP. No entanto, a quantidade de redução de PCP aumentou com o aumento da concentração, passando de 30% a 1 g/L para 98% a 100 g/L.	Foi observada alta remoção de PCP do solo, mesmo com baixa concentração de nanoferro. Verificou-se que a extensão da redução de PCP depende da concentração (quantidade) de nanopartículas de nFeZ e do tempo de contato. A redução de PCP foi de 98% para a concentração de 100 g/L.
Reddy e Karri (2008/b)	Examinar a ação de nFeZ aprimoradas com surfactante ou co-solvente em campo elétrico para a remediação de um solo contaminado com PCP.	O experimento foi conduzido a partir de configuração eletrocinética que consistia em um reservatório de ânodo, uma célula eletrocinética, um reservatório de cátodo, uma fonte de energia e um multímetro.	Os resultados mostraram que o fluxo eletrosmótico não foi influenciado significativamente pela alteração do nFeZ. Contudo, tanto no Teste 2 e 3 o transporte do nanoferro foi limitado semelhante ao verificado no Teste 1. O PCP foi	Novas estratégias são necessárias para impedir a agregação, assentamento e oxidação do nanoferro para a entrega eletrocinética eficaz e remediação do PCP em solos de baixa permeabilidade (argilosos).

		<p>Solo caulino argiloso de baixa permeabilidade.</p> <p>Contaminação: PCP com concentração de 1000 mg por kg de solo seco, utilizando 500 mL de hexano como solvente.</p> <p>Concentrações de nFeZ:</p> <p>Teste 1: teste-base realizado com 5 g/L de nanoferro puro;</p> <p>Teste 2: 5 g/L de nanoferro em 5% de Igepal CA720 (alteração com um surfactante não iônico);</p> <p>Teste 3: 5 g/L de nanoferro em 5% de etanol (alteração com um co-solvente).</p>	<p>parcialmente degradado em todos os testes não por causa do nanoferro, mas principalmente devido à descloração redutiva no cátodo. A extensão da redução de PCP foi ligeiramente maior no Teste 3, possivelmente devido à solubilização e transporte aprimorados de PCP no cátodo.</p>	
Darko-Kagya, Khodadoust e Reddy (2010)	<p>Avaliar a eficácia das partículas de ferro em nanoescala (NIP) para a degradação <i>in situ</i> de PCP usando o lactato de alumínio como agente modificador.</p>	<p>Solos: areia de campo (representando meio altamente poroso), e solo caulino (baixa permeabilidade)</p> <p>Utilizou-se cerca de 600 mL de hexano para dissolver 100 mg de PCP sólido.</p> <p>NIP modificado por lactato de alumínio: concentração de 10% solo caulino 100 mg/kg e areia de campo 89 mg/kg de PCP.</p> <p>Concentração de NIP: 4, 10, 20, 50 e 100 g/L</p> <p>Tempo de reação: 1, 2, 4, 7 e 14 dias</p>	<p>O efeito do tempo de reação na reatividade de NIP e de NIP modificado por lactato de alumínio foi avaliado usando uma dosagem mais baixa de 4 g/L por 1, 2, 4, 7 e 14 dias. Após 14 dias, ocorreu maior degradação da PCP nos sistemas NIP do que nos sistemas NIP modificado por lactato de alumínio, e foram obtidas degradação de 95% e 99% para areia de campo e solo caulino com NIP, respectivamente, enquanto degradação de 90% e 91% foi obtida para areia de campo e caulino com NIP modificado por lactato de alumínio, respectivamente.</p>	<p>As diferenças na degradação de PCP entre NIP e NIP modificado por lactato de alumínio diminuíram com o tempo mais rapidamente na areia de campo do que no solo caulino. Nos dois solos ocorreu uma descloração quase completa da PCP em fenol com o NIP, com uma decloração mais rápida na areia de campo do que no solo caulino.</p>
Li et al. (2011)	<p>Analisar o desempenho do nFeZ imobilizado na organobentonita (bentonita modificada por <i>Brometo</i> de Cetiltrimetilamonio - CTMA) na remoção do PCP.</p>	<p>Material: bentonita original (Na²-montmorilonita) China.</p> <p>Organobentonita (Na-Bent): preparada por um processo de troca catiônica.</p>	<p>Os resultados mostraram que o nFeZ/ CTMA-Bent poderia desclorar rápida e completamente o PCP em fenol com uma eficiência de 96,2%. Foi superior à soma</p>	<p>O nFeZ/ CTMA-Bent exibiu boa estabilidade e reutilização. O CTMA-Bent também pode reduzir a quantidade de íons de ferro liberado na solução e subsequente poluição.</p>

		<p>CTMA-Bent: 8,38 g de CTMA foram adicionados a uma suspensão aquosa a 1% (p/p) de 20,0 g de Na-Bent.</p> <p>nFeZ/Na-Bent: 8,00 g de Na-Bent ou CTMA-Bent em 250 mL de solução de nFez.</p> <p>nFeZ/ CTMA-Bent: 8,00 g de CTMA-Bent em 250 mL de solução de nFez.</p> <p>Processo de remoção do PCP: realizado em balão cônico contendo 100 mL de solução de PCP, adicionando: 1) amostra pó de ferro comercial; 2) nFez; 3) nFeZ/Na-Bent; 4) nFeZ/ CTMA-Bent</p>	<p>(54,5%) da redução pelo nFeZ (31,5%) e adsorção pelo CTMA-Bent (23,0%) separadamente. Os estudos cinéticos indicaram que a taxa de remoção do PCP estava positivamente relacionada à adsorção. A adsorção de PCP por CTMA-Bent melhorou a transferência de massa de PCP da superfície aquosa para a de ferro.</p>	
Yuan et al. (2012)	<p>Investigar a remediação de um solo argiloso contaminado por pentaclorofenol (PCP) usando nano-Pd/Fe estabilizado com CMC (carboximetilcelulose).</p>	<p>Solo: argiloso (coletado do campus da Universidade de Ciência e Tecnologia Huazhong, Wuhan, China).</p> <p>Síntese de nano Pd/Fe estabilizado com CMC.</p> <p>Decloração de PCP por nano Pd/Fe estabilizado com CMC.</p> <p>A configuração usada para o transporte eletrocinético de nano Pd/Fe estabilizado por CMC compreendendo dois compartimentos de eletrólitos e reservatórios, um compartimento central, dois eletrodos perfurados de grafite, duas colunas de solo de plexiglás, uma fonte de alimentação de corrente contínua e um multímetro. Os três compartimentos, juntamente com eletrodos e solo as colunas foram montadas e presas. Uma bomba</p>	<p>Os resultados mostraram que O₂ e pH baixo (b4) poderiam destruir a estabilidade de nano Pd/Fe estabilizado com CMC, e a PCP em solução pode ser efetivamente e quantitativamente desclorada em fenol. O PCP na coluna de solo próxima ao ânodo foi movida em direção ao cátodo e foi desclorada em fenol pelo nano Pd/Fe. A PCP na coluna de solo próxima ao cátodo foi desclorada pelo nano Pd/Fe transportado. Cerca de 70% do PCP adicionado foi recuperado com 46,6% como fenol, principalmente no compartimento catódico.</p>	<p>O aumento notável do teor de Fe no lado do cátodo da posição da injeção provou que o transporte eletrocinético poderia transportar com sucesso o nano Pd/Fe estabilizado pelo CMC para o solo de baixa permeabilidade. A PCP no solo foi desclorada em fenol pelo mecanismo de transporte eletrocinético.</p>

		peristáltica de dois canais foi usada para circular o anólito ou católito entre o compartimento e o reservatório correspondentes, para condicionar melhor o pH do eletrólito e registrar o valor acumulado fluxo eletrosmótico (EOF).		
Dien et al. (2013)	Avaliar a descloração redutiva por meio do BioCAT, avaliando as eficiências alcançadas em diferentes dosagens e propor taxas e vias de degradação para remediar solos contaminados com PCP.	Solo: arenoso, com baixa fração de argila, coletado próximo ao campus da Universidade Central Nacional de Taiwan. Preparação ferro bimetálico (BioCAT): 99 g de pó de ferro zerovalente do tamanho de um micron, juntamente com 1 g de biomassa microbiana seca contendo nanopartículas de paládio. Preparação do solo: solo pré-limpo com n-hexano, contaminado com PCP a partir de uma solução de 50 mg/kg de PCP-acetona. O nível de contaminação foi determinado em $85 \pm 5,7$ mg de PCP/kg de solo. Dosagens: pesos (0 = branco; 200; 400; 600 mg) de BioCAT foram preparados, sendo adicionadas aos frascos cada um contendo 2 g de solo arenoso seco com PCP.	No período de 21 dias foi alcançada uma eficiência de remoção de PCP 68,1%, 78,4% e 90,4% com uma dose de BioCAT de 200 mg, 400 mg e 600 mg, respectivamente. Observou-se 70% de eficiência de descloração, para uma dosagem de 600 mg de BioCAT/kg de solo. A descloração gradual é a principal via de eliminação do PCP, confirmada pelo aparecimento de produtos intermediários, bem como pela liberação de cloretos.	Os achados indicam que o BioCAT pode ser aplicado no tratamento de campo, com solos contaminados com PCP em condições ambientais.
Cao et al. (2015)	Analisar a eficiência da lavagem de solo com tetrapolifosfato de sódio (Na-TPP) e subsequente tratamento com ferro zerovalente para remediação de pentaclorofenol.	Solo: argiloso. Solução: soluções-mãe de Na-TPP com concentrações de 100 mmolL ⁻¹ . PCP: amostras de solo contaminado com PCP foram artificialmente preparadas misturando 500 g de solos limpos com 200 ml de solução	A taxa de dessorção de PCP de 52,8% foi alcançada na presença de 2mmolL ⁻¹ de Na-TPP em condição de pH neutro. 85,1% do pentaclorofenol pode ser removido aerobicamente do efluente de lavagem usando apenas 5 g L ⁻¹ de nFeZ.	O Na-TPP desempenha dois papéis durante o solo processo de lavagem. Primeiro, poderia melhorar significativamente a dessorção do PCP do solo contaminado devido ao efeito de promoção de Na-TPP na dispersão da matriz do solo e subsequente solubilização de PCP. Segundo, o Na-TPP

		<p>de acetona de PCP (400mgL⁻¹)</p> <p>Procedimentos:</p> <p>1) O efluente de lavagem derivado da lavagem do solo com 2mmolL⁻¹ de Na-TPP após 48 h foi tratado com 0,25g de nFeZ.</p> <p>2) Para investigar o efeito do Na-TPP retido na oxidação do PCP, um procedimento comparado foi conduzido por lavagem de solo com NaOH aprimorada juntamente com oxidação por nFeZ.</p>		<p>residual no efluente de lavagem poderia atuar como um ligante para melhorar a ativação do oxigênio molecular pelo nFeZ.</p>
<p>Thuan et al. (2017)</p>	<p>Propor um tratamento termicamente aprimorado associado ao ferro zero valente para remover o PCP do solo na fase aquosa.</p>	<p>Solo: arenoso com baixa fração de argila.</p> <p>Partículas de nano Fe foram sintetizadas em soluções aquosas via redução do íon férrico com boro-hidreto de sódio sob condição de nitrogênio.</p> <p>Solo contaminado com PCP (100 mg/kg).</p> <p>Concentrações de ferro zero valente: dosagem (p/p), 2%, 5% e 10%.</p>	<p>Os resultados indicaram que a remoção total de PCP no solo e nas fases aquosas aumentou conforme a dose de ferro zero valente. A distribuição de PCP na fase aquosa foi melhorada quando o solo contaminado com PCP foi remediado com ferro zero valente. A taxa de decoloração foi aumentada de 2,26 para 6,84 h⁻¹, com o aumento da temperatura de 25°C para 85°C. A descloração e o PCP residual no solo aumentaram para 42% e diminuíram para 6%, respectivamente, a 85°C e pH1.</p>	<p>O estudo demonstrou a viabilidade da aplicação do ferro zero valente para remediação de PCP no solo.</p>

Observa-se que o uso de nFeZ para remoção de PCP a partir da associação com partículas de bentonita apresentou uma eficiência de 96,2% na decoloração do PCP em fenol (LI et al., 2011). Também é registrada resposta positiva com a associação a peróxido de hidrogênio, que leva a uma remoção do PCP de até 78% (LIAO et al., 2007).

Darki-Kagya, Khodadoust e Reddy (2010) avaliaram a degradação do PCP usando nanopartículas de ferro e lactato de alumínio como agente modificador, analisando os efeitos da dosagem das nanopartículas, período de reação, tipo de solo e reatividade. A degradação foi de 98% e 99% de PCP obtida nas primeiras 24h, tanto no solo arenoso quanto na argila (caulin). As diferenças na degradação de PCP a partir do nanoferro diminuiram com o tempo mais rapidamente na areia do que na argila, sendo que em ambos os solos ocorreu uma decoloração quase completa da PCP em fenol.

A aplicação de ferro bimetálico (BioCAT) para remoção de PCP de solo arenoso mostrou eficiência de remoção do contaminante de 90%, juntamente com 70% de eficiência de decoloração, após 21 dias (DIEN et al., 2013).

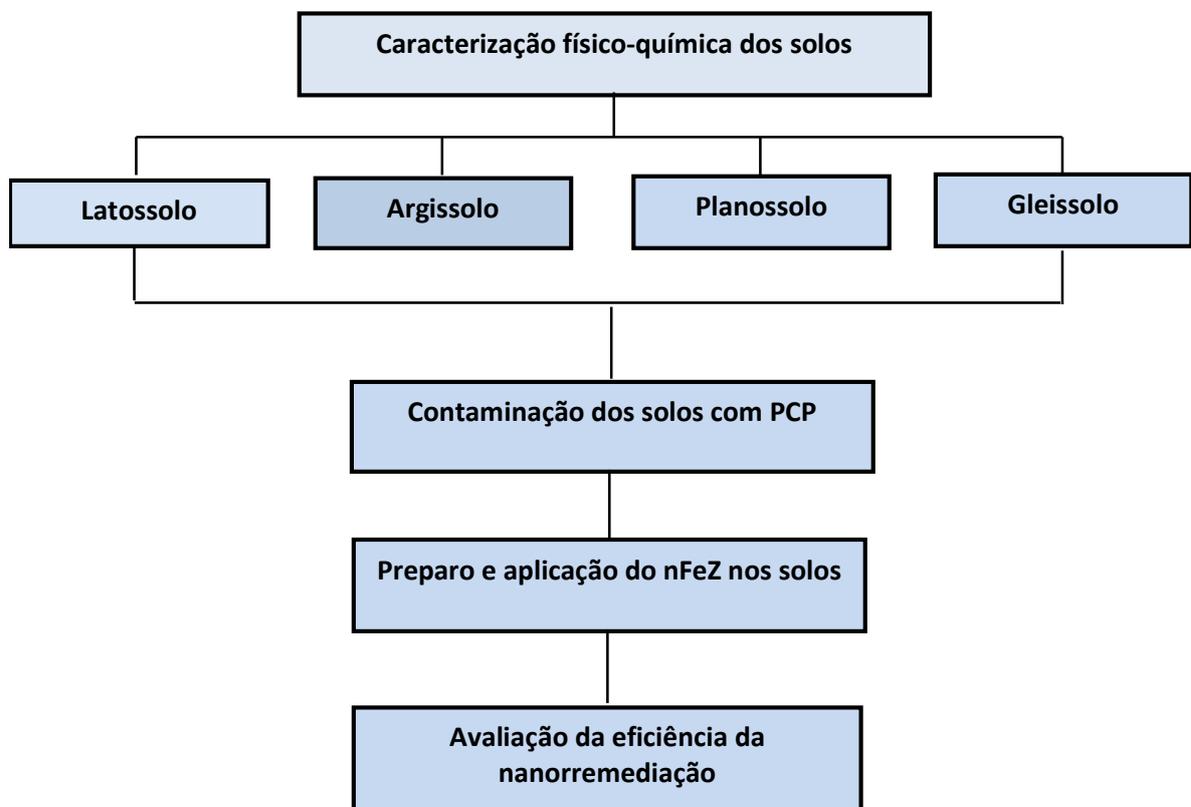
Há também resultados positivos com relação ao processo de remediação do PCP pelo nFeZ na fase aquosa do solo a partir da análise do tratamento térmico aprimorado, verificando uma taxa de decoloração aumentada com a elevação da temperatura (THUAN et al., 2017).

Considerando que o nFeZ é caracterizado como um material versátil, de grande potencial na engenharia ambiental, evidencia-se sua atuação como remediador em grande variedade de contaminantes redutíveis, incluindo os compostos organoclorados e outros metais pesados, de forma relativamente barata (POURSABERI et al., 2012).

3 METODOLOGIA DA PESQUISA

Neste capítulo, destacam-se os procedimentos metodológicos desenvolvidos no estudo a partir do delineamento das ações desenvolvidas ao longo do experimento. A síntese das ações é apresentada no fluxograma da pesquisa (Figura 21), considerando especialmente a caracterização dos solos, a contaminação dos solos com PCP, o preparo e aplicação do nFeZ nos solos e a análise da eficiência da técnica de remediação.

Figura 21 – Delineamento do experimento



Para o desenvolvimento do experimento seguiu-se o planejamento das ações a partir das variáveis de controle e de resposta com base nos objetivos específicos estabelecidos para o estudo (Quadro 11).

Quadro 11 – Variáveis de controle e de resposta do experimento

Objetivos específicos	Como	Variáveis de Controle	Variáveis de resposta
Caracterizar os solos antes da contaminação com PCP a partir das características físicas e químicas.	- Análise da estrutura do solo - Análise física (granulometria) - Análise química (DRX e FRX)	- Argila - Areia - pH - Matéria orgânica - Saturação por base [...]	- Tipo de solo - Interação - Minerais presentes
Comparar a eficiência de duas concentrações de nanoferro.	- Ensaios de bancada	- Concentração de nFeZ 25g/kg - Concentração de nFeZ 50g/kg	- Eficiência da remoção
Avaliar o percentual de degradação do PCP pelo nFeZ ao longo do tempo.	- Ensaios de bancada	- Tempo 1, 7, 15 e 30 dias	- Período de degradação

Os ensaios desenvolvidos ao longo do experimento foram realizados em triplicatas por amostras e em triplicatas para cada tipo de solo estudado, com a finalidade de avaliar com maior precisão os parâmetros e gerar resultados mais precisos. Na Tabela 1, são apresentadas a descrição e a quantidade dos ensaios, sendo que foram realizadas quatro análises temporais da mesma amostra (1, 7, 15 e 30 dias).

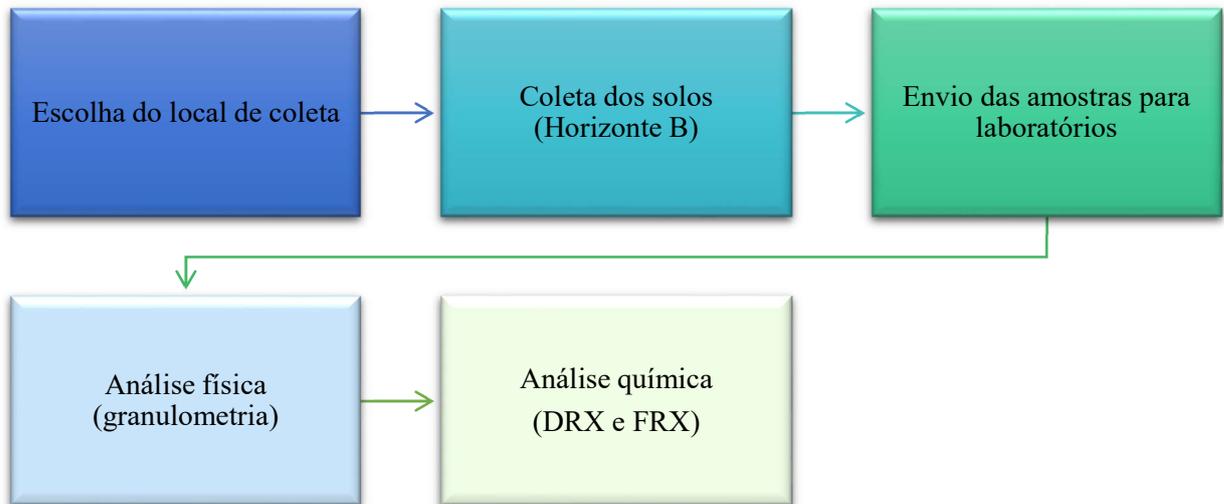
Tabela 1 – Número de ensaios realizados na pesquisa

Tipo de amostras	Tipo de solos	Nº de amostras	Total
Solo contaminado com PCP	4	9	36
Solo natural (branco)	4	9	36
Solo contaminado com PCP e com 50g/kg de nFeZ	4	9	36
Solo natural com 50g/kg de nFeZ (branco)	4	9	36
Solo contaminado com PCP e com 25g/kg de nFeZ	4	9	36
Solo natural com 25g/kg de nFeZ (branco)	4	9	36
Nº total de amostras			216

3.1 SOLOS: COLETA E ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

O processo de caracterização físico-química do solo foi desenvolvido com base no seguinte fluxograma de ações (Figura 22):

Figura 22 – Fluxograma das ações para caracterização das amostras de solo

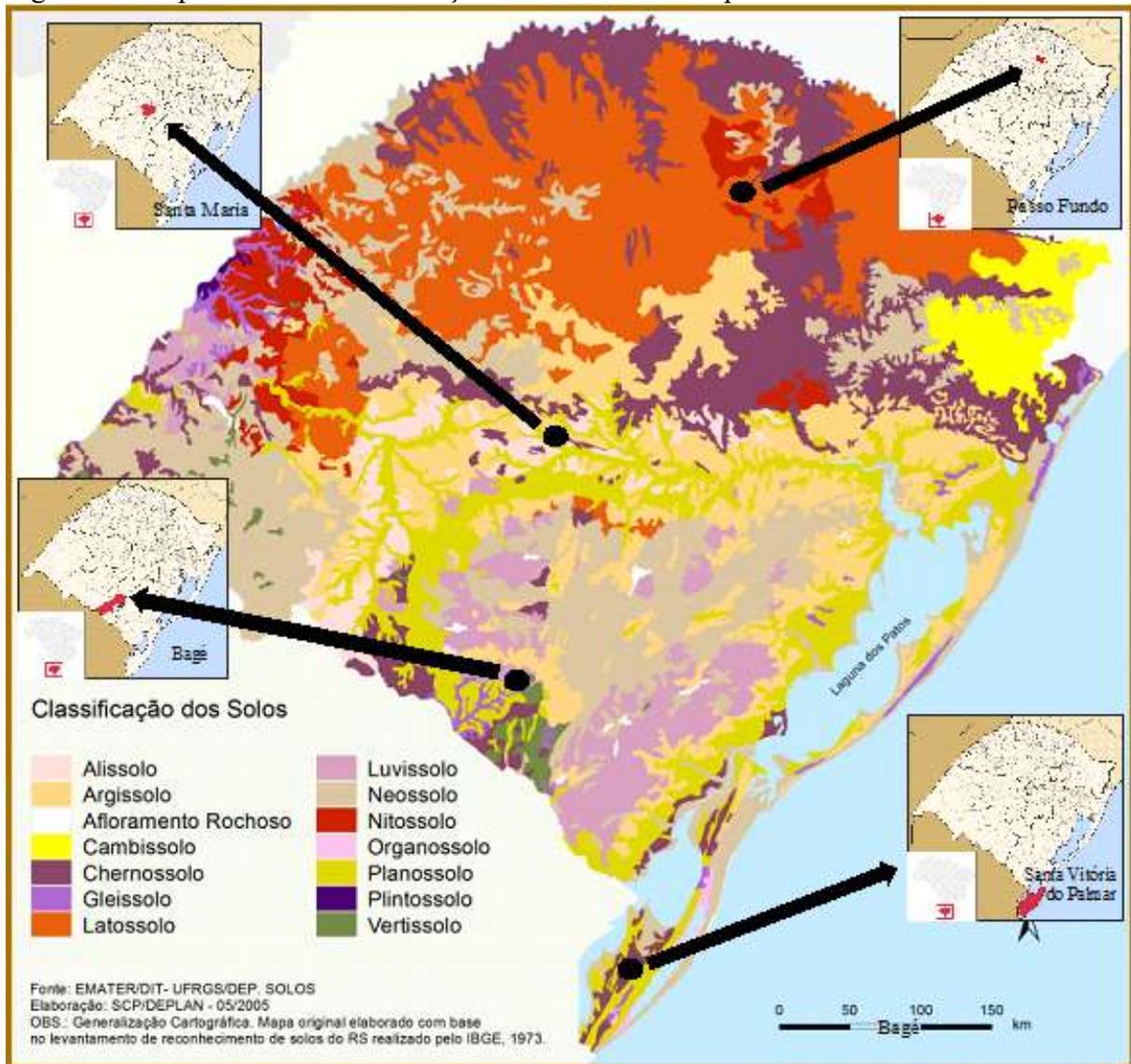


A caracterização do solo foi realizada pelas análises seguindo as orientações propostas pela NBR 6457 (ABNT, 2016); NBR 6459 (ABNT, 2016); NBR 7180 (ABNT, 2016); NBR 7181 (ABNT, 2016) e NBR 6458 (ABNT, 2016).

Para a realização do experimento, foram utilizados quatro tipos diferentes de solo do estado do Rio Grande do Sul – Brasil, derivados das quatro formações geológicas que o território gaúcho possui (Figura 23). A classificação dos solos foi realizada a partir da identificação da área de onde foram retiradas as amostras, uma vez que elas são derivadas de áreas em que predominam determinados tipos de solo:

- Latossolo - Solo da região do Planalto de Derrames (Passo Fundo);
- Argissolo - Solo da região Depressão Periférica (Santa Maria);
- Planossolo - Solo da região Escudo Rio-Grandense (Bagé);
- Gleissolo - Solo da região Planície Costeira (Santa Vitória do Palmar).

Figura 23 – Tipos de solos e localização das amostras do experimento



Fonte: Adaptado de Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul (2019)

O solo da região do Planalto de Derrames (Latossolo) foi coletado no Campo Experimental de Geotecnia da Universidade de Passo Fundo (UPF), coordenadas $28^{\circ}13'35.72''S$ e $52^{\circ}23'13.04''W$ (Figura 24). Esse solo é classificado como Latossolo Vermelho Distrófico Húmico, que se originou de um grande derramamento vulcânico de basalto, ocorrido na era Mesozóica. É classificado, segundo Streck et al. (2008), como um solo com acentuada acidez, predomínio de caulinita e óxidos de ferro, o que lhe confere a coloração avermelhada.

Figura 24 – Local da coleta do solo em Passo Fundo



Fonte: Google Earth (2020).

A amostra do solo da região Depressão Periférica foi coletada na área experimental do Departamento de Solos da UFSM, Santa Maria (Figura 25), coordenadas $29^{\circ}43'07''\text{S}$ e $53^{\circ}42'29''\text{W}$, sendo classificado como Argissolo Vermelho Distrófico arênico/típico. Esse solo pode ser originado de diversos tipos de materiais, tais como arenitos, argilitos e siltitos. São solos que apresentam um gradiente textural e nos quais o horizonte B apresenta uma quantidade significativa maior de argila do que os horizontes A e E, por serem constituídos de rochas sedimentares maciças, de caráter argiloso e síltico (lamito) (STRECK et al., 2008).

Figura 25 – Local da coleta em Santa Maria



Fonte: Google Earth (2020).

A amostra coletada na região Escudo Rio-Grandense pertence a uma jazida localizada em Bagé, na Fundação Universidade Federal do Pampa (Unipampa), coordenadas $31^{\circ}18.170'S$ $54^{\circ}0.294'W$ (Figura 26), sendo o solo classificado como Planossolo Háplico Eutrófico vertissólico. Esse tipo é caracterizado por alta saturação em base de coloração cinzento escuro (BRASIL, 1973). Os solos da região de Bagé pertencem ao grande embasamento sobre o qual efetivou-se a deposição dos sedimentos gondwânicos durante o fim do período Carbonífero, o Permiano e o início do Triássico (MEDAGLIA, 1973).

Figura 26 – Local da coleta em Bagé



Fonte: Google Earth (2020).

Na região Planície Costeira, a amostra do solo foi extraída no acesso a uma subestação de energia da CEEE (Companhia Estadual de Energia Elétrica), denominada Subestação Marmeleiro (coordenadas $33^{\circ}8'47''S$ e $52^{\circ}59'7''W$), situada no interior do município de Santa Vitória do Palmar, constituindo-se num Gleissolo Háplico Tb Eutrófico (Figura 27). Compreendem solos minerais, hidromórficos, com forte gleização em decorrência do ambiente redutor virtualmente livre de oxigênio dissolvido em razão da saturação por água (EMBRAPA, 2018).

Figura 27 – Local da coleta em Santa Vitória do Palmar

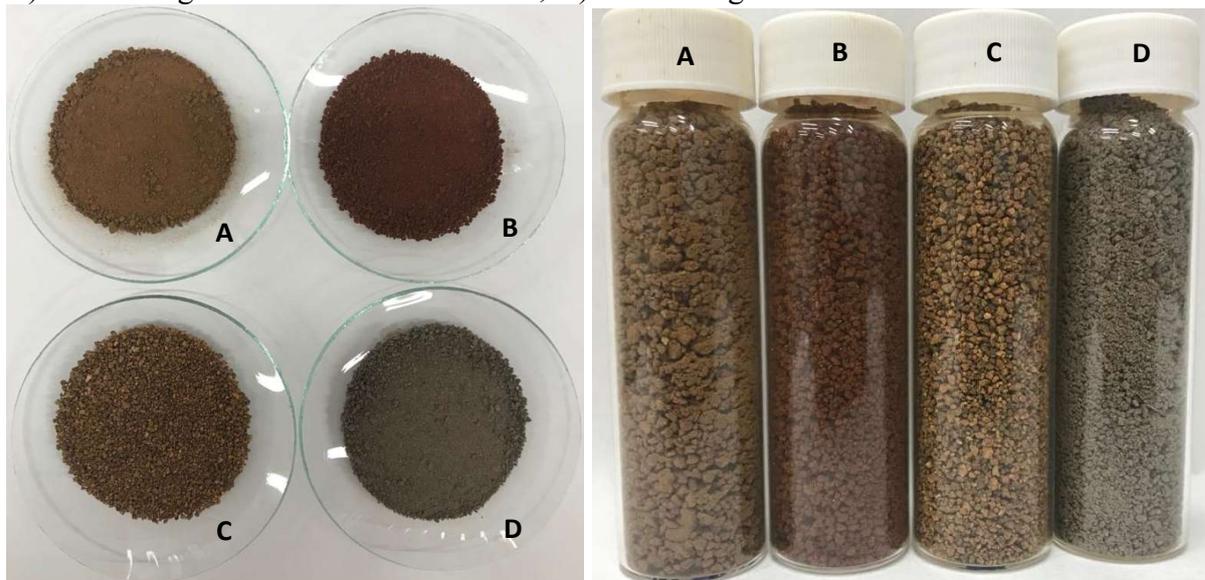


Fonte: Google Earth (2020).

As amostras foram coletadas em estado deformado no horizonte B. Para o experimento, foram coletados aproximadamente 10 kg de solo de cada uma das regiões selecionadas.

A Figura 28 apresenta as amostras dos quatro tipos de solos, podendo-se observar as diferenças na coloração entre os materiais.

Figura 28 – A) Solo da região Planalto de Derrames; B) Solo da região da Depressão Periférica; C) Solo da região Escudo Rio-Grandense; D) Solo da região da Planície Costeira.



A determinação das características do solo foi realizada a partir das normas vigentes, seguindo a metodologia proposta por Tedesco et al. (1992).

Para conhecer as particularidades dos solos, as amostras foram analisadas por meio de ensaios realizados no Laboratório de Solos da Universidade de Passo Fundo e no Laboratório de Análise e Identificação de Materiais no Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do RS, em Soledade. As análises realizadas foram físicas (granulométricas), químicas, de difração de raios X (DRX) e de fluorescência de raios X (FRX).

A metodologia da análise de DRX foi realizada a partir da conferência do tamanho médio dos grãos, e os materiais de cada uma das quatro amostras foi inserido no compartimento (porta amostra) para pó e levado para leitura do equipamento utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições de análise DRX

20	20	Passo (°)	Tempo por passo (s)	Corrente (mA)	Voltagem (kV)	Radiação $K\alpha Cu(\text{Å})$
inicial	final					
3,0020	70,0030	0,0200	0,5	10	30	1,54184

Condições ambientais: temperatura do laboratório: 22±2°C

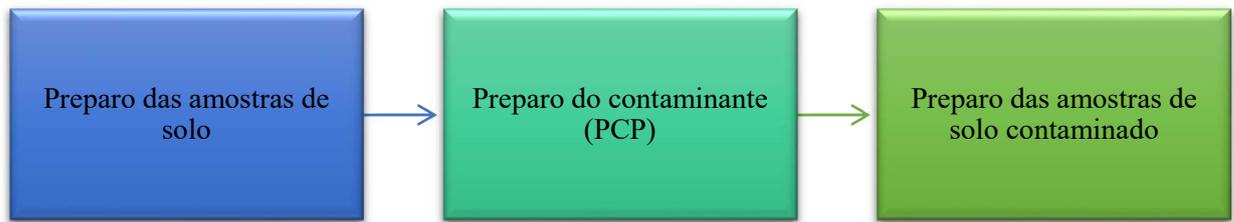
Os resultados obtidos foram tratados no software Diffrac Eva versão 5.0, utilizando-se a base de dados Crystallography Open Database Inorganic (CHATEIGNER et al., 2019) para efetuar o cruzamento de picos e identificação de minerais.

Já para a análise FRX, foram criadas pastilhas com as quatro amostras em pó dos materiais, misturando-se o aditivo Wax Panalytical®, nas proporções de 10g de pó e 1 g de aditivo. As pastilhas foram confeccionadas com auxílio da Prensa Manual Fluxana a 25 tn. Após, as pastilhas foram dispostas em um porta-amostra padronizado, sendo utilizado para as análises o método Equa_Oxides na programação do equipamento de FRX. Para a obtenção das análises químicas semi-quantitativas, o espectro gerado a partir das amostras foi avaliado pelo software Spectra EDX sem curva de calibração específica.

3.2 PROCESSO DE CONTAMINAÇÃO DOS SOLOS COM PCP

Essa etapa do experimento foi realizada a partir do desenvolvimento das ações apresentadas no fluxograma (Figura 29) a seguir.

Figura 29 – Fluxograma das ações para contaminação dos solos



As amostras de solo foram preparadas iniciando pelo processo de secagem do solo ao ar livre por um período de 24 horas. Após esse período, as amostras foram colocadas em uma estufa por 12 horas a uma temperatura de 60°C. Com as amostras secas, foi realizado o destorroamento, com a finalidade de desagregar as partículas menores das partículas maiores do solo, e em seguida procede-se ao peneiramento, tendo as amostras de solo passado por uma peneira de malha nº 10 (2,2 mm) (TESSARO, 2018).

O contaminante usado foi o Pentaclorofenol (Sigma-Aldrich®) - 97% (Figura 30) e, como solvente, utilizou-se o hexano. A amostra com a solução do contaminante (solução padrão) foi preparada com 0,1g de PCP, tendo sido solubilizada com 100ml de hexano como solvente. O conteúdo foi agitado com um bastão de vidro até o desaparecimento completo do sólido, tornando, assim, uma solução de 100 mg/L (TESSARO, 2018).

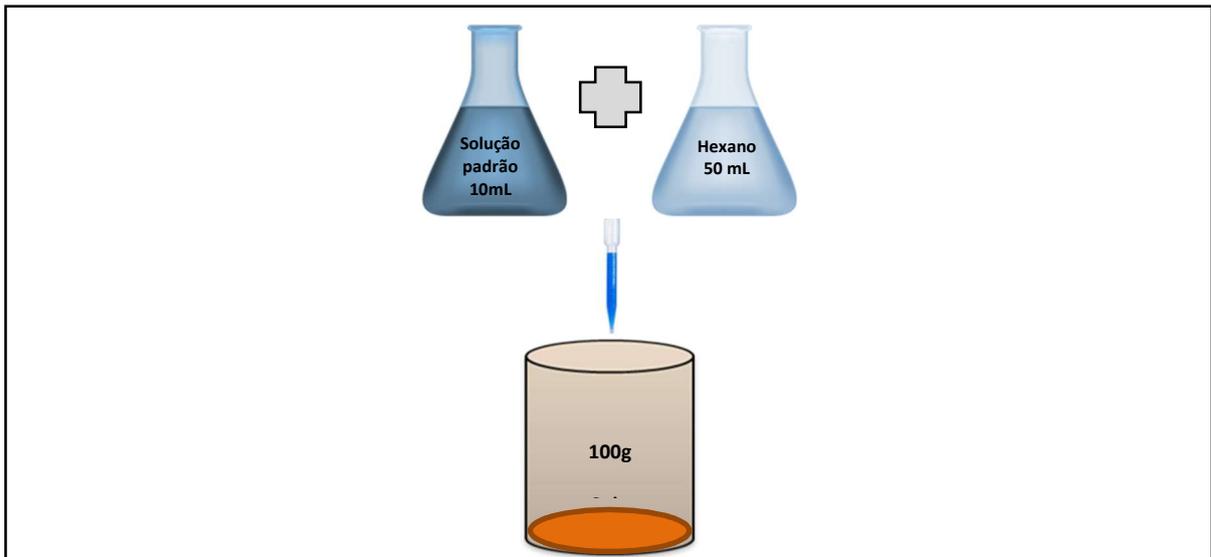
Figura 30 – Pentaclorofenol utilizado no experimento



Com as amostras de solo e a solução padrão preparadas, iniciou-se o processo de contaminação considerando uma massa de 100g de solo em massa seca. Para a contaminação, foi retirada uma alíquota de 10 ml da solução padrão (ou solução estoque), a qual foi diluída em 50 ml de hexano, para completa solubilização (Figura 31).

As amostras de solo contaminadas foram homogeneizadas vigorosamente por 10 minutos e colocadas por 24 horas na capela para a completa volatilização do hexano. Esse processo de contaminação seguiu a proposta descrita por Reddy, Darnault e Darko-Kagya (2014), e Reddy, Khodadoust e Darko-Kagya (2014).

Figura 31 – Processo de contaminação das amostras de solos com PCP



Esse processo de contaminação foi realizado em cada uma das amostras e triplicado em cada um dos quatro tipos de solo selecionados para o estudo.

3.3 PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DO NANOFERRO

Para o desenvolvimento dessa fase do experimento, foram realizadas as seguintes ações:

Figura 32 – Fluxograma das ações de preparo e aplicação do nanoferro nos solos



O nFeZ usado nesse experimento é originário da República Tcheca, produzido pela empresa NANO IRON s.r.o. (Figura 33/A). Segundo as orientações do fabricante, para ficar estável, o nanoferro deve ser ativado, sendo que, para isso, foi utilizado o ultrassom do modelo QR750 ULTRONIQUE, fabricado pela empresa ECO-SONICS (Figura 33/B).

Para os testes, optou-se por duas concentrações de nFeZ – 25g/kg e 50g/kg –, com a finalidade de avaliar a eficiência de cada concentração na remediação.

No processo de ativação do nanoferro, foi acrescentado um volume de água destilada equivalente a 4 vezes a massa do nanoferro, seguindo a orientação do fabricante, e ativado por dois ciclos de 3 minutos cada (Figura 33/C), conforme testes preliminares propostos por Tessaro (2018). A ativação serve para separar as partículas, deixando-as em escala nano, pois devido a própria reatividade elas acabam se aglomerado. Esse processo é necessário, pois ao ser retirado da embalagem as partículas grandes ficam aglomeradas e a ativação em meio seco é inviável, uma vez que ao se agitar o nanoferro seco ele acaba aquecendo, reagindo e podendo entrar em combustão.

Figura 33 – A) Nanoferro utilizado no experimento; B) Aparelho de ultrassom; C) Processo de ativação.



As amostras de análise foram preparadas e triplicadas (Tabela 3), considerando também amostras de controle. Todas as amostras compreenderam 5g de solo colocadas em vials de 50 mL.

Tabela 3 – Características das amostras e concentrações de nFeZ

Amostras	Característica
Solo natural	- puro (branco) - com PCP (controle) - com nFeZ na concentração 25g/kg (controle) - com nFeZ na concentração 50g/kg (controle)
Solo contaminado com PCP	- com nFeZ na concentração 25g/kg - com nFeZ na concentração 50g/kg

Em cada frasco foi acrescentada uma alíquota de 25 mL de metanol, que foi usado como solvente (Figura 34). Os frascos foram acondicionados em reatores das gavetas do agitador para análise física do solo, do modelo TE-161 produzido pela empresa TECNAL (Figura 35/A). Para o processo, utilizou-se uma velocidade de 29 rpm por 24 horas de agitação (Figura 35/B).

Figura 34 – Adição de metanol nas amostras

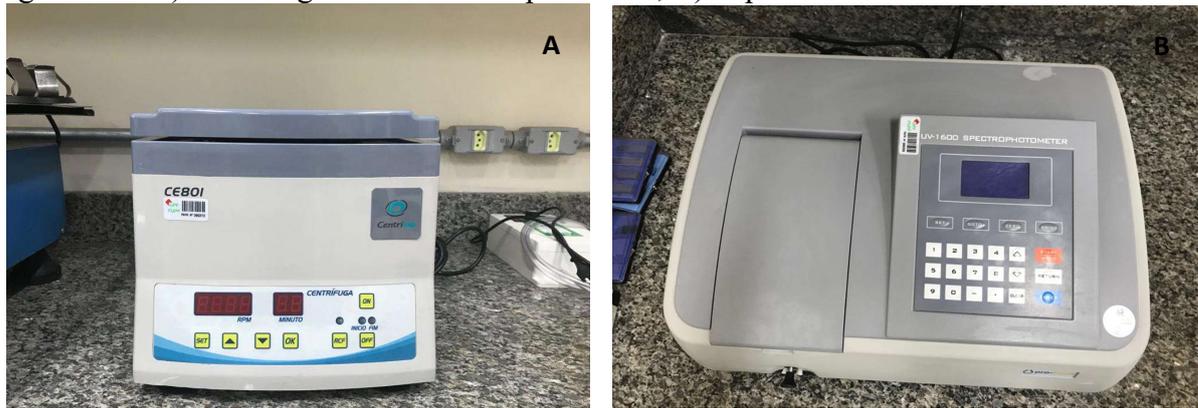


Figura 35 – A) Acondicionamento das amostras nos reatores; B) Agitação das amostras por 24h



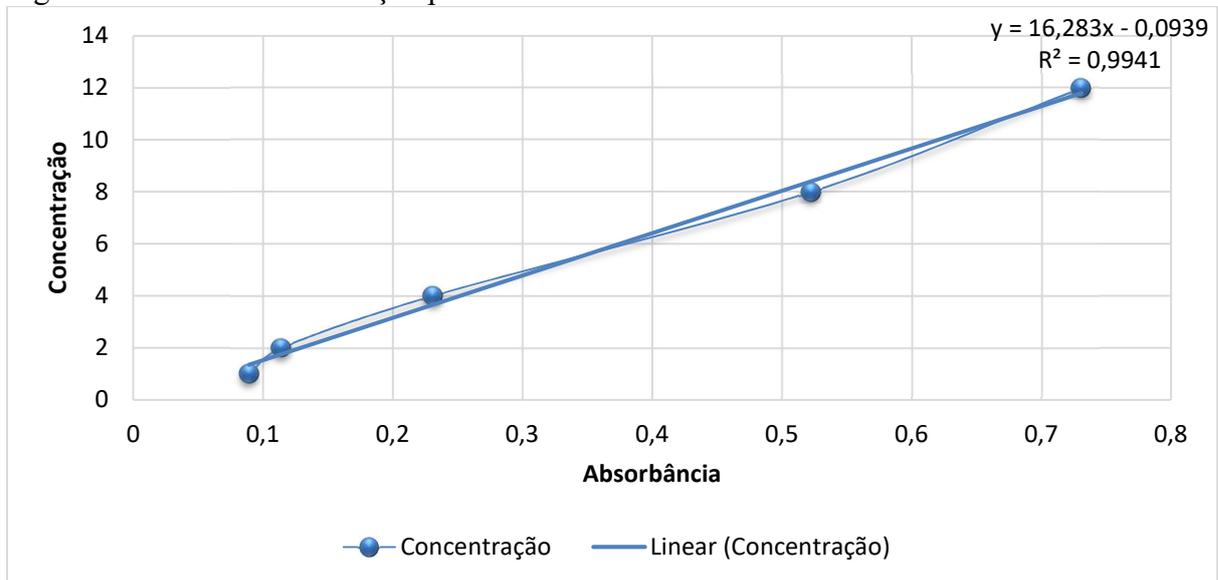
Após o período de agitação, as amostras foram centrifugadas em uma centrífuga de marca CentriLab a 3000 rpm por 10 minutos para a decantação do material sólido (Figura 36/A). O líquido foi coletado com uma seringa e, após, passado por um filtro de seringa de marca ANALITICA, com material da membrana PTFE Hidrofóbico, com diâmetro do filtro de 13mm e diâmetro do poro de 0,22 μ m. Após o material ser filtrado, foi realizada a leitura do comprimento de onda em cubetas de quartzo. Para isso, foi utilizado o espectrofotômetro da marca PRO-TOOLS, modelo UV 1600 (Figura 36/B). O comprimento de onda utilizado foi de 230nm (TESSARO, 2018).

Figura 36 – A) Centrífuga utilizada no experimento; B) Espectrofotômetro.



Com relação à espectrofotometria – ou seja, o método utilizado para medir o quanto uma substância química absorve de luz medindo a intensidade quando um feixe de luz passa através do soluto da amostra –, utilizou-se o espectrofotômetro (Figura 36/B), e, para a análise, foram considerados a curva de calibração (Figura 37), a equação da reta e o valor de ajuste ao modelo (R^2) para o PCP nos diferentes comprimentos de onda testados.

Figura 37 – Curva de calibração padrão



3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Para a análise estatística, foi utilizado o teste Kruskal-Wallis, considerando, separadamente, cada fator: tempo, concentração e solo no efeito degradação. Para analisar com maior profundidade as variáveis e a correção entre elas, utilizou-se o teste Dwass-Steel-Critchlow-Fligner. O nível de significância foi estabelecido para um $p < 0,05$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERÍSTICAS DIFERENCIAIS DOS SOLOS ANALISADOS

4.1.1 Solo da região do Planalto de Derrames (Latosolo)

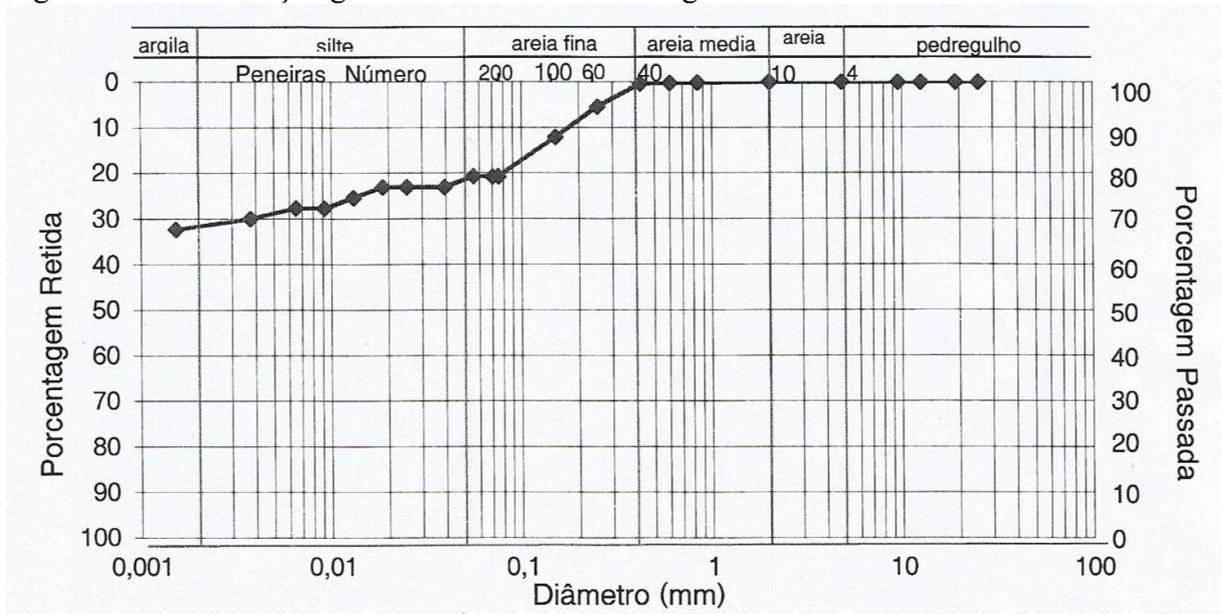
A Tabela 4 apresenta as características do solo da região do Planalto de Derrames e a Figura 38 mostra a curva granulométrica do solo. Observa-se um teor alto de argila, que é característico dos Latossolos.

Tabela 4 – Parâmetros de caracterização do solo da região do Planalto de Derrames (Latosolo)

Parâmetro	Valor
Argila (%)	70,04
Silte (%)	6,88
Areia fina (%)	22,69
Areia média (%)	0,39
Areia grossa (%)	0,00
Massa específica média (g/cm ³)	2,650
Limite liquidez (%)	32,45
Limite plasticidade (%)	19,40
Pedregulho (%)	0,00
pH	5,1
M.O. (%)	0,9
Índice SMP	5,3
Fósforo (mg/dm ³)	6,0
Potássio (mg/dm ³)	29
Alumínio (cmolc/dm ³)	2,0
Cálcio (cmolc/dm ³)	4,0
Magnésio (cmolc/dm ³)	1,3
(H + Al) (cmolc/dm ³)	9,7
CTC (cmolc/dm ³)	15,1
Saturação por Bases (%)	36
Saturação por Alumínio (%)	27
Saturação por Potássio (%)	0,5
Zinco (mg/dm ³)	1,84
Cobre (mg/dm ³)	1,77
Manganês (mg/dm ³)	17,2
Boro (mg/dm ³)	0,4
Enxofre (mg/dm ³)	>62,0

Fonte: Laboratório de Solos da Universidade de Passo Fundo (2020).

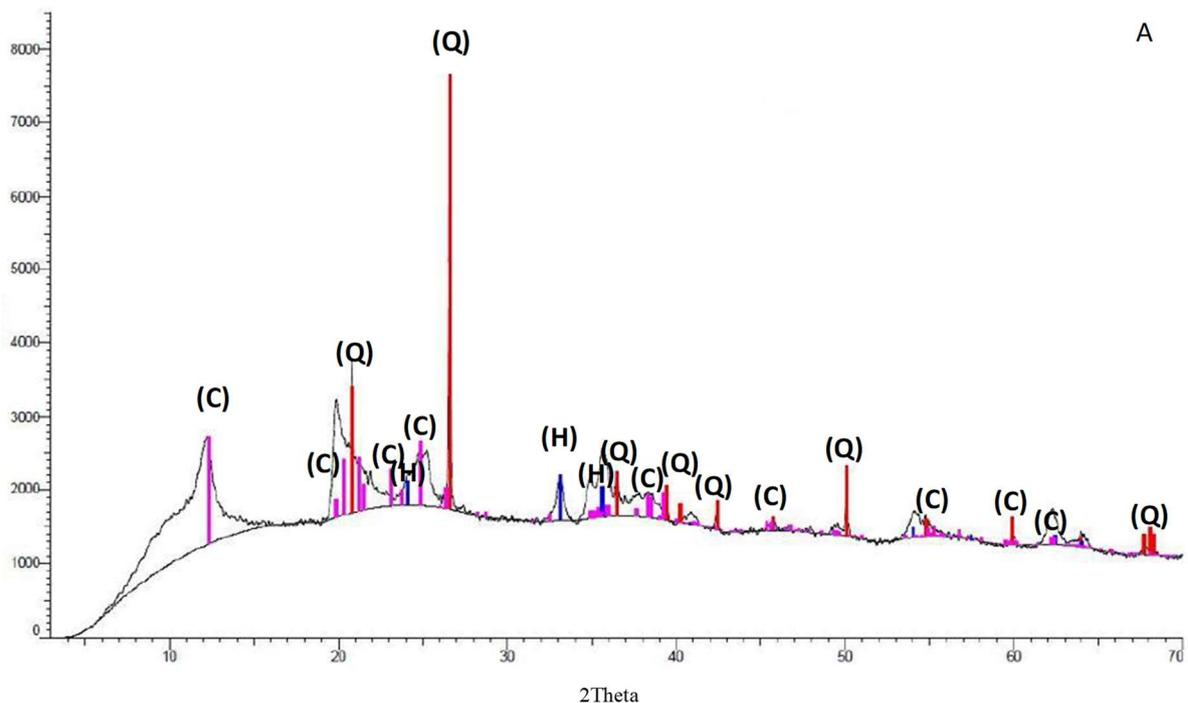
Figura 38 – Distribuição granulométrica – solo da região do Planalto de Derrames

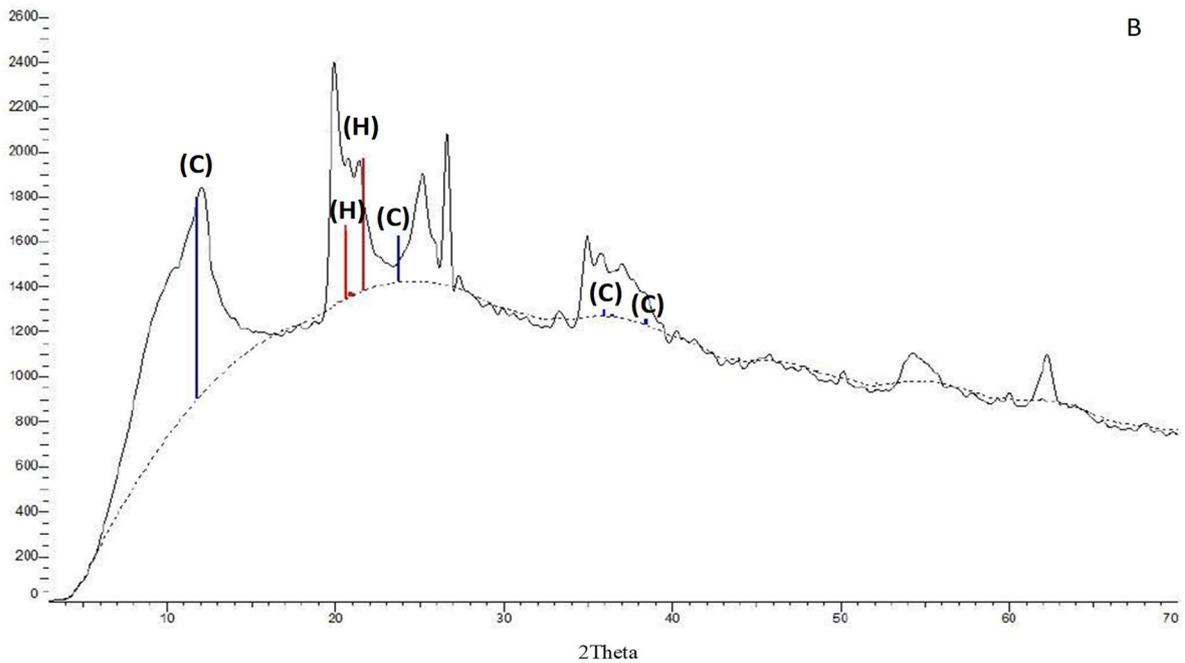


Fonte: Laboratório de Solos da Universidade de Passo Fundo (2020).

A Figura 39 apresenta os indicadores da análise DRX a partir do difratograma juntamente com o cruzamento das fichas cristalográficas, sendo que, na amostra, foi possível identificar a predominância de Quartzo.

Figura 39 – Difratograma obtido da amostra de solo da região do Planalto de Derrames com identificação de fases cristalográficas: A) com presença do Quartzo; B) com retirada do Quartzo.





Legenda: (Q) – Quartzo; (H) – Hematita; (C) – Caulinita.

Fonte: Laboratório de Análise e Identificação de Materiais no Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do RS em Soledade (2020).

A Tabela 5 apresenta a análise semi-quantitativa de distribuição das fases identificadas para a amostra do solo da região do Planalto de Derrames, realizada em função da altura e da contagem de picos para cada fase mineral identificada.

Tabela 5 – Análise semi-quantitativa de DRX da amostra da região do Planalto de Derrames

Mineral	Altura relativa do pico (%)	Contagem relativa de picos (%)
Quartzo	98,5%	49,4%
Hematita	10,5%	4,9%
Caulinita	24,5%	45,6%

Fonte: Laboratório de Análise e Identificação de Materiais no Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do RS em Soledade (2020).

Na Tabela 6, estão os resultados da análise de FRX.

Tabela 6 – Resultado da análise FRX da amostra do solo da região do Planalto de Derrames

Fórmula	Concentração
SiO ₂	46,83%
Al ₂ O ₃	34,17%
Fe ₂ O ₃	14,07%
TiO ₂	2,52%
MgO	1,20%
K ₂ O	0,62%
ZrO ₂	0,17%
SO ₃	0,14%
MnO	0,06%

Fonte: Laboratório de Análise e Identificação de Materiais no Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do RS em Soledade (2020).

.Com base na caracterização química da amostra de solo da região do Planalto de Derrames, a partir da análise química por FRX, verificou-se que os principais óxidos presentes na amostra são a sílica (SiO_2), com 46,83%; o óxido de alumínio (Al_2O_3), com 34,17%; o óxido de ferro (Fe_2O_3), com 14,07%, e o dióxido de titânio (TiO_2), com 2,52% (Tabela 6).

A caracterização mineralógica da amostra, obtida por DRX (Tabela 5), corrobora com o obtido na FRX, pois apresenta, na composição, óxido de silício (SiO_2), na forma de quartzo, caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) e hematita (Fe_2O_3), mostrando um predomínio de argilas na sua textura, especialmente argilominerais 1:1.

4.1.2 Solo da região Depressão Periférica (Argissolo)

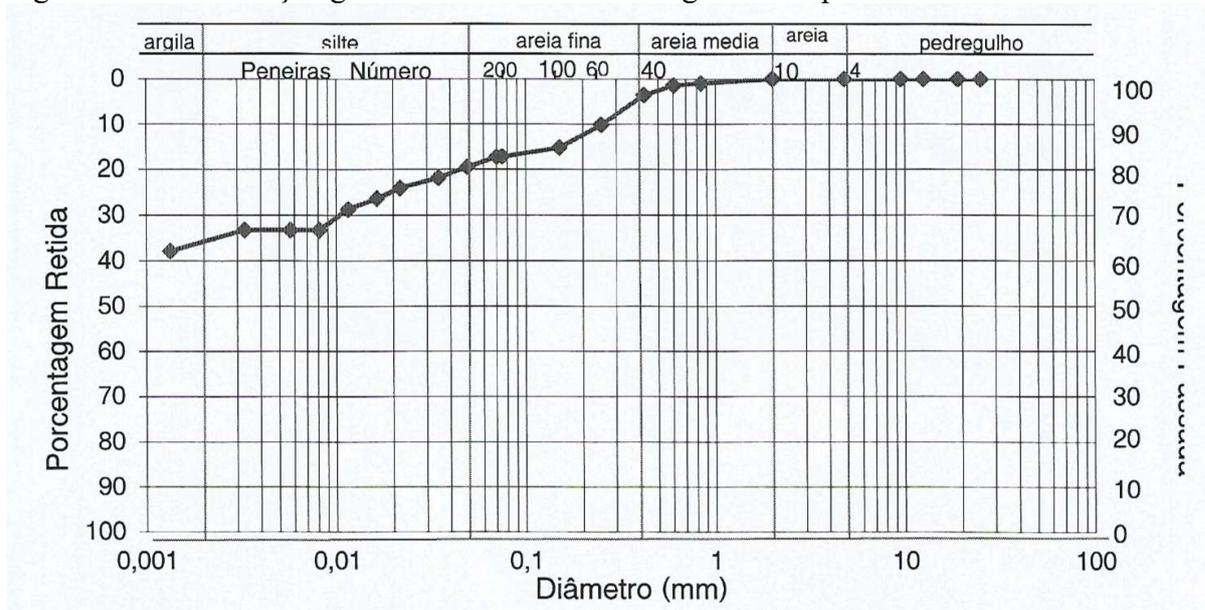
A Tabela 7 apresenta as características do solo da região da região Depressão Periférica (Argissolo), e a Figura 40 mostra a curva granulométrica do solo.

Tabela 7 – Parâmetros de caracterização do solo da região da Depressão Periférica (Argissolo)

Parâmetro	Valor
Argila (%)	66,71
Silte (%)	13,77
Areia fina (%)	15,97
Areia média (%)	3,56
Areia grossa (%)	0,00
Massa específica média (g/cm^3)	2,646
Limite liquidez (%)	32,08
Limite plasticidade (%)	19,21
Pedregulho (%)	0,00
pH	4,8
M. O. (%)	1,1
Índice SMP	4,9
Fósforo (mg/dm^3)	3,1
Potássio (mg/dm^3)	59
Alumínio (cmolc/dm^3)	2,0
Cálcio (cmolc/dm^3)	5,28
Magnésio (cmolc/dm^3)	2,27
(H + Al) (cmolc/dm^3)	15,4
CTC (cmolc/dm^3)	23,1
Saturação por Bases (%)	33
Saturação por Alumínio (%)	21
Saturação por Potássio (%)	0,7
Zinco (mg/dm^3)	0,8
Cobre (mg/dm^3)	1,52
Manganês (mg/dm^3)	11,20
Boro (mg/dm^3)	1,1
Enxofre (mg/dm^3)	18,4

Fonte: Laboratório de Solos da Universidade de Passo Fundo (2020).

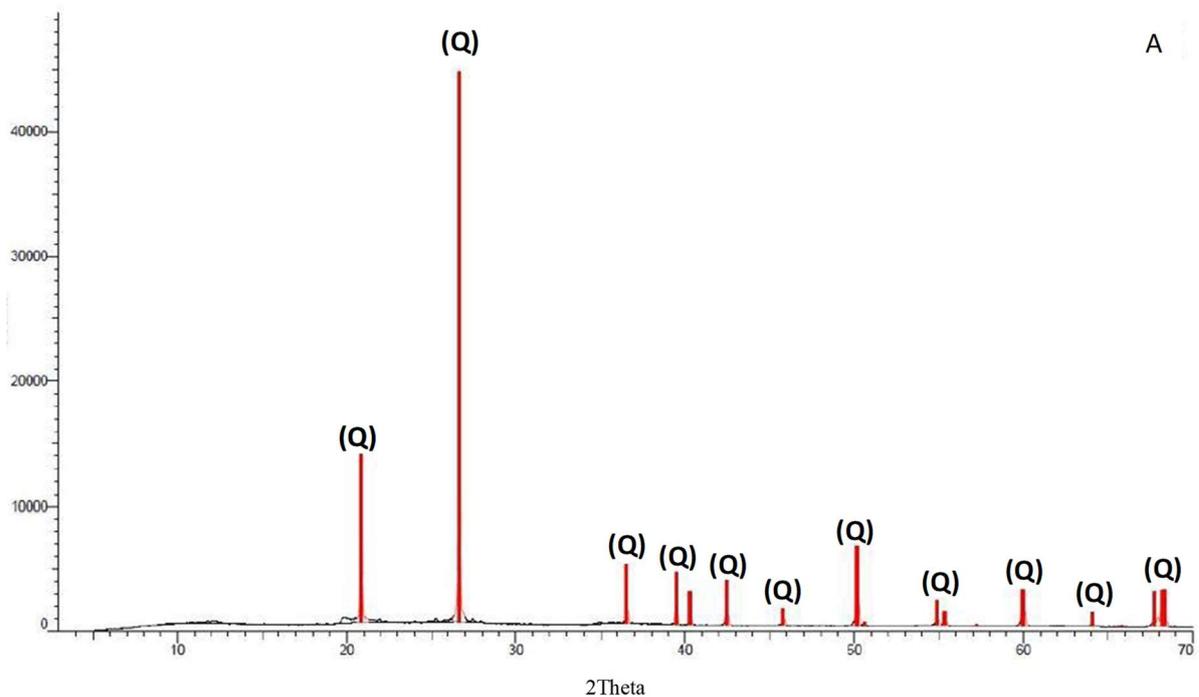
Figura 40 – Distribuição granulométrica – solo da região da Depressão Periférica

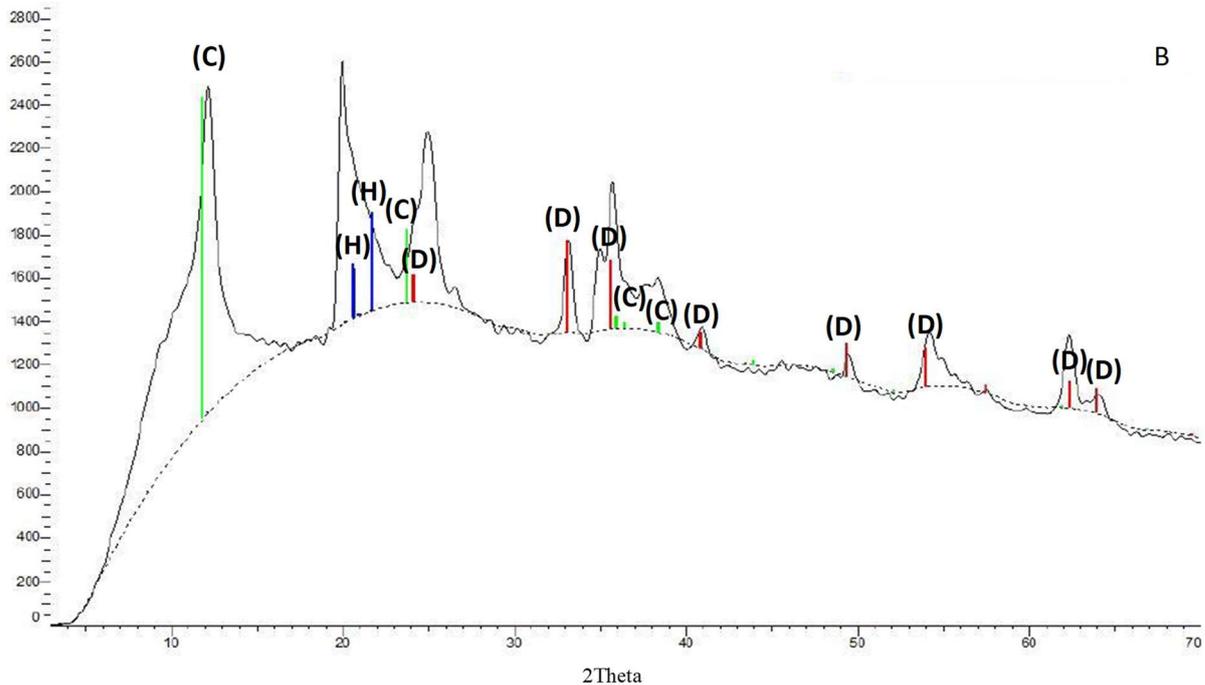


Fonte: Laboratório de Solos da Universidade de Passo Fundo (2020).

A Figura 41 apresenta os indicadores da análise DRX a partir do difratograma juntamente com o cruzamento das fichas cristalográficas, sendo que, na amostra de solo da região Depressão Periférica, foi possível identificar a predominância do Quartzo (SiO_2).

Figura 41 – Difratograma obtido da amostra de solo da região Depressão Periférica com identificação de fases cristalográficas: A) com presença do Quartzo; B) com retirada do Quartzo.





Legenda: (Q) – Quartzo; (H) – Hematita; (C) – Caulinita; (D) – Dolomita

Fonte: Laboratório de Análise e Identificação de Materiais no Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do RS em Soledade (2020).

A Tabela 8 apresenta a análise semi-quantitativa de distribuição das fases identificadas para a amostra do solo da região Depressão Periférica, realizada em função da altura e da contagem de picos para cada fase mineral identificada.

Tabela 8 – Análise semi-quantitativa de DRX da amostra da região Depressão Periférica

Mineral	Altura relativa do pico (%)	Contagem relativa de picos (%)
Quartzo	99,5%	100%

Fonte: Laboratório de Análise e Identificação de Materiais no Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do RS em Soledade (2020).

Na Tabela 9, apresentam-se os resultados da análise de FRX.

Tabela 9 – Resultado da análise FRX da amostra do solo da região Depressão Periférica

Fórmula	Concentração
SiO ₂	81,04%
Al ₂ O ₃	11,74%
Fe ₂ O ₃	3,27%
TiO ₂	1,59%
MgO	0,90%
K ₂ O	0,56%
ZrO ₂	0,27%
CaO	0,26%
SO ₃	0,15%
MnO	0,08%

Fonte: Laboratório de Análise e Identificação de Materiais no Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do RS em Soledade (2020).

Com base na caracterização química da amostra de solo da região da Depressão Periférica, a partir da análise química por FRX, verificou-se que os principais óxidos presentes na amostra são a sílica (SiO_2), com 81,04%; o óxido de alumínio (Al_2O_3), com 11,74%; o óxido de ferro (Fe_2O_3), com 3,27%; e o dióxido de titânio (TiO_2), com 1,59% (Tabela 9).

A caracterização mineralógica da amostra, obtida por DRX (Tabela 5), corrobora com o obtido na FRX, pois apresenta, na composição, óxido de silício (SiO_2), na forma de quartzo, caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), hematita (Fe_2O_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), mostrando um predomínio de argilas na sua textura, especialmente argilominerais 1:1.

4.1.3 Solo da região Escudo Rio-Grandense (Planossolo)

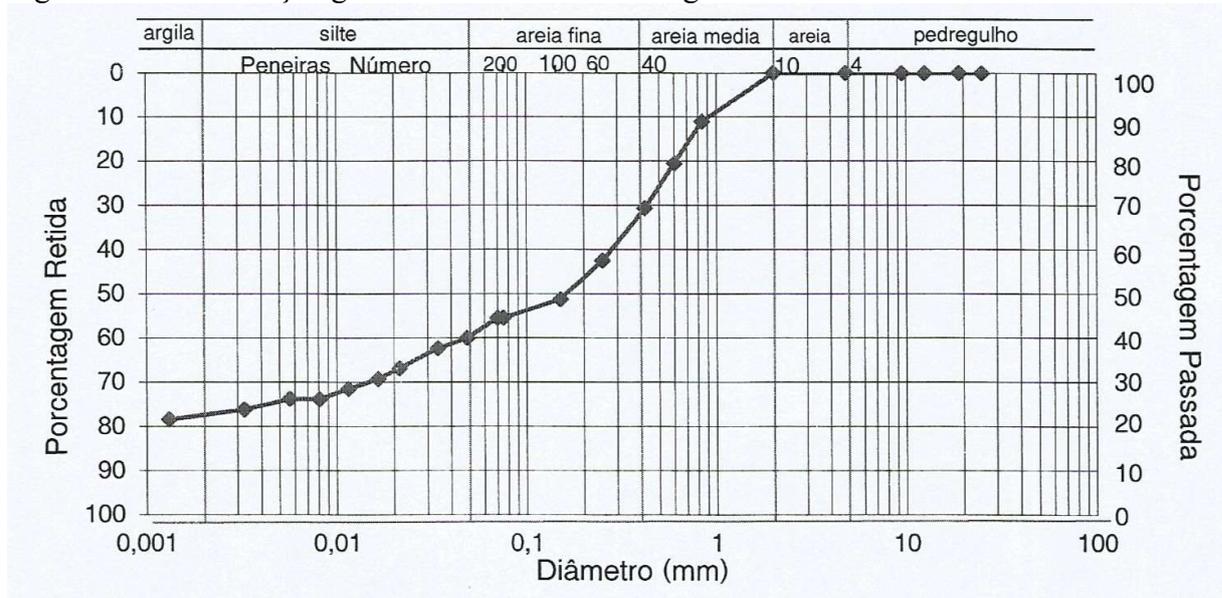
A Tabela 10 apresenta as características do solo da região da região Escudo Rio-Grandense (Planossolo), e a Figura 42 mostra a curva granulométrica do solo.

Tabela 10 – Parâmetros de caracterização do solo da região Escudo Rio-Grandense (Planossolo)

Parâmetro	Valor
Argila (%)	23,86
Silte (%)	16,06
Areia fina (%)	29,36
Areia média (%)	30,71
Areia grossa (%)	0,00
Massa específica média (g/cm^3)	2,217
Limite liquidez (%)	22,88
Limite plasticidade (%)	17,72
Pedregulho (%)	0,00
pH	6,2
M. O. (%)	0,0
Índice SMP	6,8
Fósforo (mg/dm^3)	10,8
Potássio (mg/dm^3)	33
Alumínio (cmolc/dm^3)	0
Cálcio (cmolc/dm^3)	9,89
Magnésio (cmolc/dm^3)	4,35
(H + Al) (cmolc/dm^3)	1,7
CTC (cmolc/dm^3)	16,0
Saturação por Bases (%)	90
Saturação por Alumínio (%)	0
Saturação por Potássio (%)	0,5
Zinco (mg/dm^3)	6,91
Cobre (mg/dm^3)	1,78
Manganês (mg/dm^3)	5,9
Boro (mg/dm^3)	0,4
Enxofre (mg/dm^3)	4,8

Fonte: Laboratório de Solos da Universidade de Passo Fundo (2020).

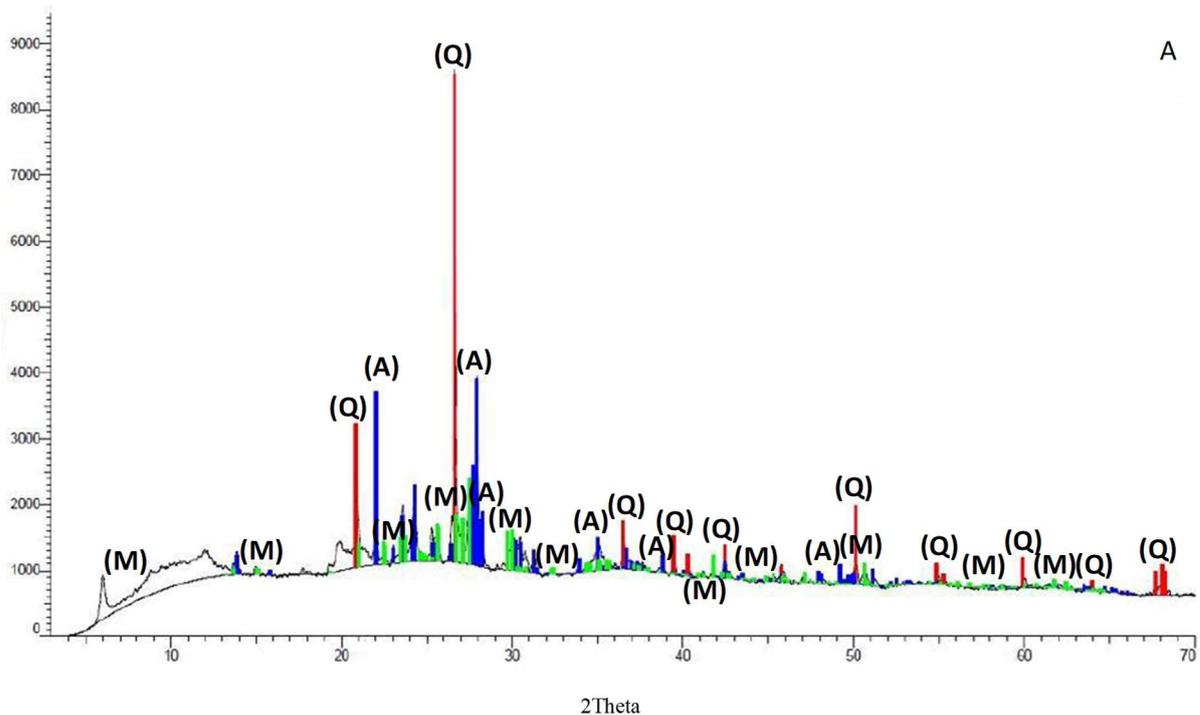
Figura 42 – Distribuição granulométrica – solo da região Escudo Rio-Grandense

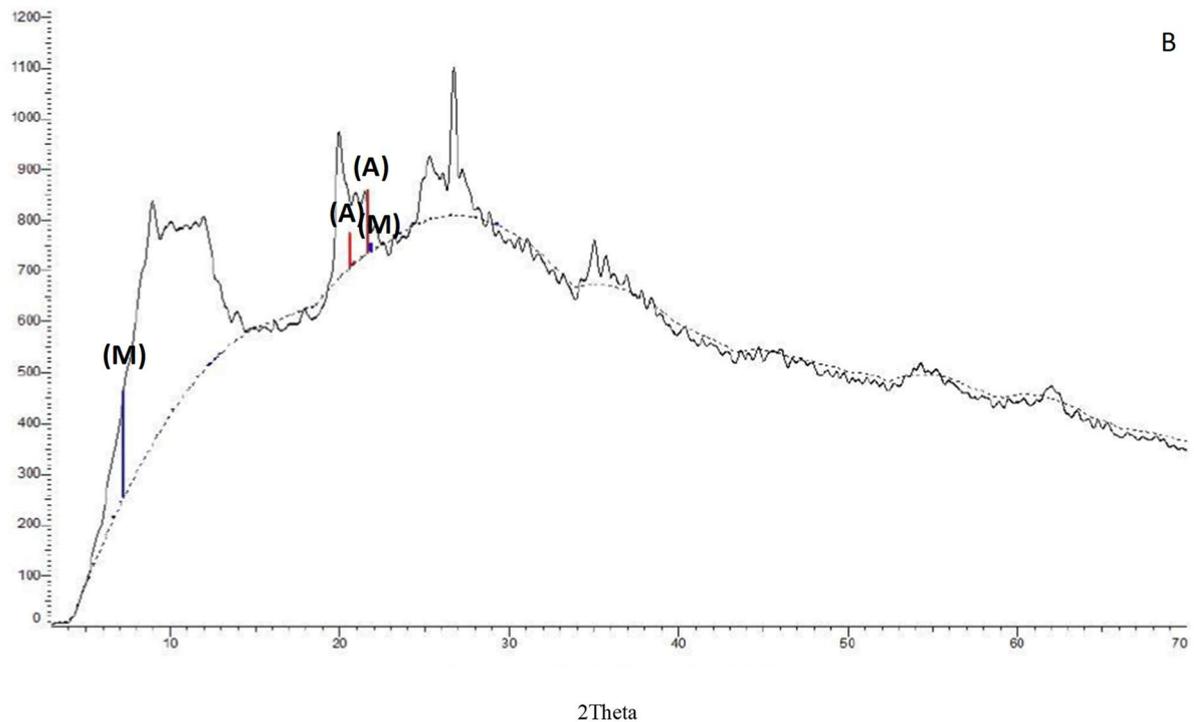


Fonte: Laboratório de Solos da Universidade de Passo Fundo (2020).

A Figura 43 apresenta os indicadores da análise DRX a partir do difratograma juntamente com o cruzamento das fichas cristalográficas, sendo que, na amostra, foi possível identificar a existência dos minerais quartzo, albita e montmorilonita.

Figura 43 – Difratograma obtido da amostra de solo da região Escudo Rio-Grandense com identificação de fases cristalográficas: A) com presença do Quartzo; B) com retirada do Quartzo.





Legenda: (Q) – Quartzo; (A) – Albita; (M) – Montmorilonita.

Fonte: Laboratório de Análise e Identificação de Materiais no Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do RS em Soledade (2020).

A Tabela 11 apresenta a análise semi-quantitativa de distribuição das fases identificadas para a amostra do solo da região Escudo Rio-Grandense, realizada em função da altura e da contagem de picos para cada fase mineral identificada. Verifica-se o predomínio de argilominerais 2:1.

Tabela 11 – Análise semi-quantitativa de DRX da amostra da região Escudo Rio-Grandense

Mineral	Altura relativa do pico	Contagem relativa de picos
	(%)	(%)
Quartzo	99%	22,5%
Albita	38%	53,7%
Montmorilonita	17,5%	23,8%

Fonte: Laboratório de Análise e Identificação de Materiais no Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do RS em Soledade (2020).

Os resultados da análise de FRX estão expostos na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultado da análise FRX da amostra do solo da região Escudo Rio-Grandense

Fórmula	Concentração
SiO ₂	56,34%
Al ₂ O ₃	21,44%
Fe ₂ O ₃	9,58%
K ₂ O	3,37%
MgO	3,10%
Na ₂ O	2,80%
CaO	1,16%
BaO	0,20%
MnO	0,15%
P ₂ O ₅	0,10%
ZrO ₂	0,09%
SO ₃	0,08%

Fonte: Laboratório de Análise e Identificação de Materiais no Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do RS em Soledade (2020).

Com base na caracterização química da amostra de solo da região Escudo Rio-Grandense, a partir da análise química por FRX, verificou-se que os principais óxidos presentes na amostra são a sílica (SiO₂), com 56,34%; o óxido de alumínio (Al₂O₃), com 21,44%; o óxido de ferro (Fe₂O₃), com 9,58%; o óxido de potássio (K₂O), com 3,37%; e o óxido de magnésio (MgO), com 3,10% (Tabela 12).

A caracterização mineralógica da amostra, obtida por DRX (Tabela 11), corrobora com o obtido na FRX, pois apresenta, na composição, óxido de silício (SiO₂), na forma de quartzo, montmorilonita (Al₂H₂O₁₂Si₄) e albita (NaAlSi₃O₈), mostrando um predomínio de argilominerais 2:1.

4.1.4 Solo da região Planície Costeira (Gleissolo)

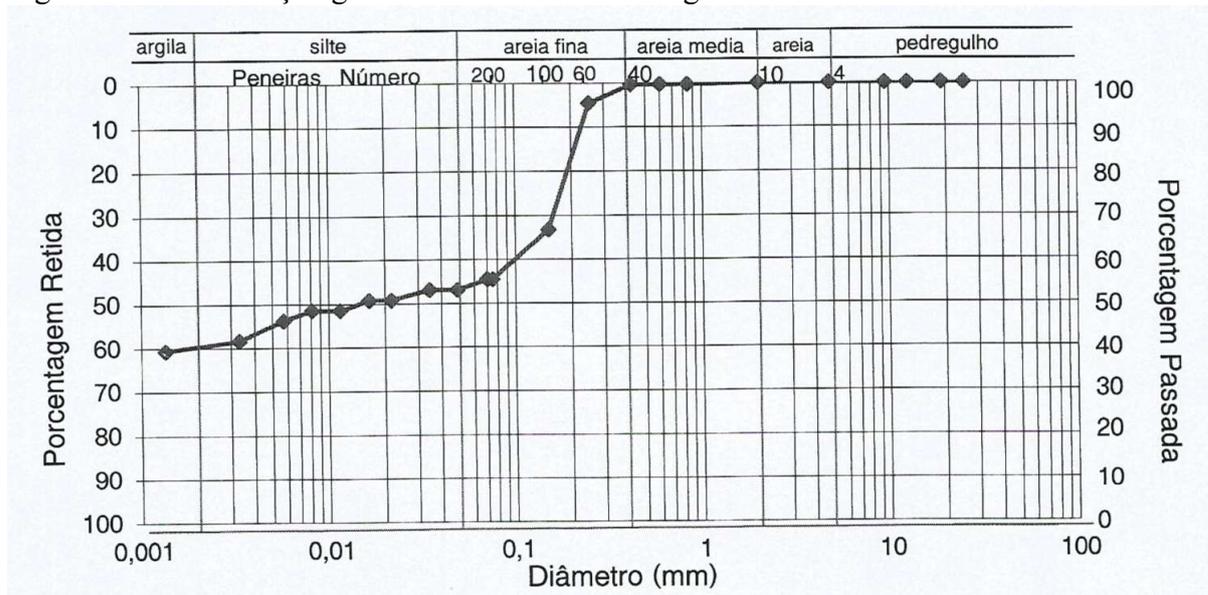
A Tabela 13 apresenta as características do Gleissolo localizado na região da Planície Costeira, e a Figura 44 mostra a curva granulométrica do solo.

Tabela 13 – Parâmetros de caracterização do solo da região da Planície Costeira (Gleissolo)

Parâmetro	Valor
Argila (%)	41,65
Silte (%)	11,47
Areia fina (%)	46,50
Areia média (%)	0,39
Areia grossa (%)	0,00
Massa específica média (g/cm ³)	2,532
Limite liquidez (%)	34,43
Limite plasticidade (%)	19,91
Pedregulho (%)	0,00
pH	6,1
M. O. (%)	0,6
Índice SMP	6,5
Fósforo (mg/dm ³)	3,2
Potássio (mg/dm ³)	81
Alumínio (cmolc/dm ³)	0
Cálcio (cmolc/dm ³)	10,04
Magnésio (cmolc/dm ³)	4,53
(H + Al) (cmolc/dm ³)	2,5
CTC (cmolc/dm ³)	17,3
Saturação por Bases (%)	85
Saturação por Alumínio (%)	0
Saturação por Potássio (%)	1,2
Zinco (mg/dm ³)	0,4
Cobre (mg/dm ³)	0,74
Manganês (mg/dm ³)	10,60
Boro (mg/dm ³)	1,8
Enxofre (mg/dm ³)	5,9

Fonte: Laboratório de Solos da Universidade de Passo Fundo (2020).

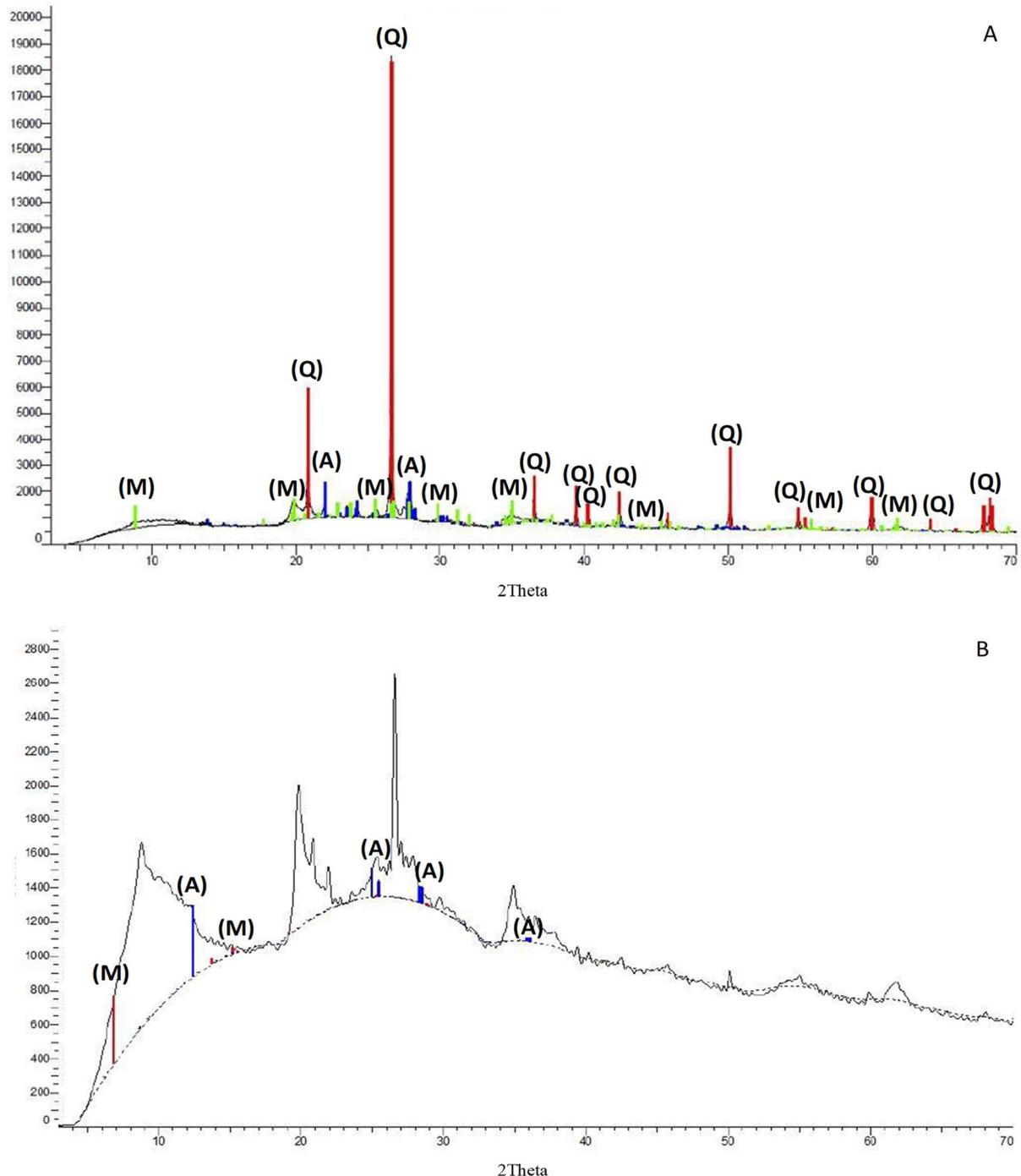
Figura 44 – Distribuição granulométrica – solo da região Planície Costeira



Fonte: Laboratório de Solos da Universidade de Passo Fundo (2020).

A Figura 45 apresenta os indicadores da análise DRX a partir do difratograma juntamente com o cruzamento das fichas cristalográficas, sendo que, na amostra de solo da região da Planície Costeira, foi possível identificar a existência dos minerais quartzo, albita e montmorilonita. Considera-se um predomínio de argilominerais do tipo 2:1.

Figura 45 – Difratograma obtido da amostra de solo da região Planície Costeira com identificação de fases cristalográficas: A) com presença do Quartzo; B) com retirada do Quartzo.



Legenda: (Q) – Quartzo; (A) – Albite; (M) – Montmorilonita.

Fonte: Laboratório de Análise e Identificação de Materiais no Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do RS em Soledade (2020).

A Tabela 14 apresenta a análise semi-quantitativa de distribuição das fases identificadas para a amostra do solo da região Planície Costeira, realizada em função da altura e da contagem de picos para cada fase mineral identificada. A Tabela 15, por sua vez, apresenta os resultados da análise de FRX.

Tabela 14 – Análise semi-quantitativa de DRX da amostra da região Planície Costeira

Mineral	Altura relativa	Contagem relativa
	do pico (%)	de picos (%)
Quartzo	98,5%	49,1%
Albita	8%	25,5%
Montmorilonita	4,6%	25,4%

Fonte: Laboratório de Análise e Identificação de Materiais no Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do RS em Soledade (2020).

Tabela 15 – Resultado da análise FRX da amostra do solo da região Planície Costeira

Fórmula	Concentração
SiO ₂	67,57%
Al ₂ O ₃	18,58%
Fe ₂ O ₃	5,88%
K ₂ O	1,98%
MgO	1,70%
Na ₂ O	1,60%
TiO ₂	1,15%
CaO	0,89%
MnO	0,11%
ZrO ₂	0,11%
SO ₃	0,10%
Cl	0,07%

Fonte: Laboratório de Análise e Identificação de Materiais no Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do RS em Soledade (2020).

A partir da caracterização química da amostra de solo da região da Planície Costeira, considerando a análise química por FRX, verificou-se que os principais óxidos presentes na amostra são a sílica (SiO₂), com 67,57%; o óxido de alumínio (Al₂O₃), com 18,58%; o óxido de ferro (Fe₂O₃), com 5,88%; o óxido de potássio (K₂O), com 1,98%; e o óxido de magnésio (MgO), com 1,70% (Tabela 15).

A caracterização mineralógica da amostra, obtida por DRX (Tabela 14), corrobora com o obtido na FRX, pois apresenta na composição da amostra óxido de silício (SiO₂), na forma de quartzo, montmorilonita (Al₂H₂O₁₂Si₄) e albita (NaAlSi₃O₈), mostrando um predomínio de argilominerais 2:1.

4.1.5 Comparativo das características dos solos

Os solos analisados diferem entre si devido as suas particularidades físico-químicas. Na Tabela 16, são apresentados todos os parâmetros avaliados.

Tabela 16 – Características físico-químicas dos quatro solos do experimento

Parâmetros	Planalto de	Depressão	Escudo Rio-	Planície
	Derrames	Periférica	Grandense	Costeira
	Latossolo	Argissolo	Planossolo	Gleissolo
Argila (%)	70,04	66,71	23,86	41,65
Silte (%)	6,88	13,77	16,06	11,47
Areia fina (%)	22,69	15,97	29,36	46,50
Areia média (%)	0,39	3,56	30,71	0,39
Areia grossa (%)	0,00	0,00	0,00	0,00
Massa espec. média (g/cm ³)	2,650	2,646	2,217	2,532
Limite liquidez (%)	32,45	32,08	22,88	34,43
Limite plasticidade (%)	19,40	19,21	17,72	19,91
Pedregulho (%)	0,00	0,00	0,00	0,00
pH	5,1	4,8	6,2	6,1
M. O. (%)	0,9	1,1	0,0	0,6
Índice SMP	5,3	4,9	6,8	6,5
Fósforo (mg/dm ³)	6,0	3,1	10,8	3,2
Potássio (mg/dm ³)	29	59	33	81
Alumínio (cmolc/dm ³)	2,0	2,0	0	0
Cálcio (cmolc/dm ³)	4,0	5,28	9,89	10,04
Magnésio (cmolc/dm ³)	1,3	2,27	4,35	4,53
(H + Al) (cmolc/dm ³)	9,7	15,4	1,7	2,5
CTC (cmolc/dm ³)	15,1	23,1	16,0	17,3
Saturação por Bases (%)	36	33	90	85
Saturação por Alumínio (%)	27	21	0	0
Saturação por Potássio (%)	0,5	0,7	0,5	1,2
Zinco (mg/dm ³)	1,84	0,8	6,91	0,4
Cobre (mg/dm ³)	1,77	1,52	1,78	0,74
Manganês (mg/dm ³)	17,2	11,20	5,9	10,60
Boro (mg/dm ³)	0,4	1,1	0,4	1,8
Enxofre (mg/dm ³)	>62,0	18,4	4,8	5,9

Os quatros solos estudados derivam de quatro formações geológicas diferentes, essas estruturas geológicas determinaram grande parte das características desses solos, que refletem a atuação dos processos pedogenéticos de sua formação com a interação de fatores do ambiente ao longo do tempo e que resultaram em solos com propriedades e características próprias.

As diferenças quanto à classificação já deixam claro que os solos diferem entre si de forma muito específica, pois possuem particularidades únicas derivadas da categoria a que pertencem (EMBRAPA, 2018). A partir da Tabela 17, observa-se os teores da fração areia, silte e argila determinados pela análise granulométrica.

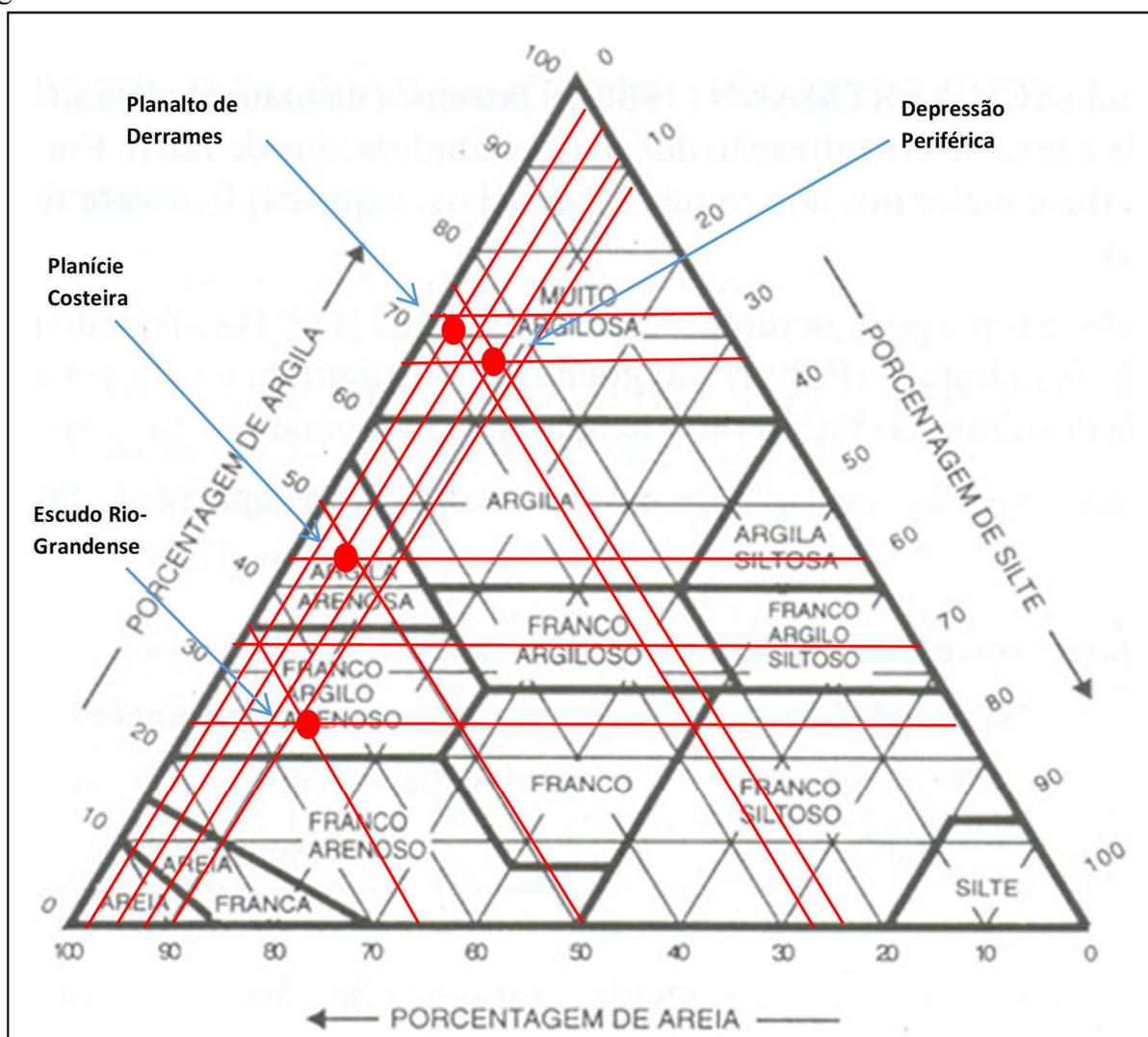
Tabela 17 – Teores das frações granulométricas e respectiva classificação da textura

Solo	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	Textura
Planalto de Derrames	70,04	6,88	23,08	Argilosa
Depressão Periférica	66,71	13,77	19,53	Argilosa
Escudo Rio-Grandense	23,86	16,06	60,07	Franco Argiloso Arenoso
Planície Costeira	41,65	11,47	46,50	Argilo Arenoso

Fonte: A autora (2020).

Para determinar a classe textural dos horizontes, foi utilizado o triângulo textural, ou triângulo de Feret (Figura 46), sendo que a classificação da textura dos solos analisados das quatro províncias geológicas identificou, respectivamente, solos argilosos, franco argilo arenoso e argilo arenoso, de acordo com a classificação da SBCS (EMBRAPA, 2018).

Figura 46 – Indicação da classe textural de cada solo conforme os teores obtidos na análise granulométrica



Fonte: Adaptado de Brady e Weil (2013).

Conforme Brady e Weil (2013), além das três grandes classes texturais de solos – arenosos, argilosos e francos (ou textura média) –, o triângulo traz doze classes texturais, nas quais são distribuídas as partículas, de acordo com seus tamanhos, e cujas características gerais são relacionadas às propriedades físicas do solo. A maior parte do nome das classes texturais é precedida pelo termo franco, consistindo na mistura de partículas de areia, silte e argila, que apresenta as propriedades de cada fração em proporções semelhantes. Essa definição não significa que as três frações estão presentes em quantidades iguais. Essa irregularidade acontece em razão de uma percentagem relativamente pequena de argila ser suficiente para induzir as propriedades argilosas em um solo, enquanto as pequenas quantidades de areia e silte têm pouca influência sobre o seu comportamento.

Fazendo um comparativo entre os solos, pode-se observar, pelas características citadas na análise granulométrica, que os solos da região do Planalto (Latossolo) e da Região da Depressão Periférica (Argissolo) são ambos muito argilosos, apresentando a predominância da argila em sua fração, pois suas texturas contêm mais de 60% de argila. A fração de areia é predominada pela areia fina, não apresentam areia grossa e pedregulho na sua composição. O solo da região da Depressão Periférica apresenta uma fração de silte muito próxima da areia fina.

Cabe destacar que tanto o Latossolo quanto o Argissolo, pela sua formação e por influência de sua mineralogia, são altamente intemperizados e com carga variável, boa profundidade, estrutura estável, boa porosidade e alta permeabilidade (OLIVEIRA; BRIGHENTTI, 2011).

Já o solo proveniente da região do Escudo Rio-grandense (Planossolo) é um solo franco argilo arenoso, que sofre influência das propriedades da areia, a qual tem uma predominância de 60% de areia seguido da fração de argila e depois silte. Com a curva granulométrica, pode-se observar também que esse solo não tem pedregulho, mas as frações de areia fina e média estão equiparadas.

O solo da Planície Costeira (Gleissolo) é argilo arenoso, sofrendo influência no comportamento tanto pela ação da areia quanto da argila. Na subdivisão da fração de areia, observa-se uma predominância em termos percentuais da fração de areia fina sobre as demais, classificando-se como uma areia fina argilosa.

Considerando as rochas de origem de cada região geológica, pode-se observar a sua relação com a textura de cada solo. Destaca-se que, no Planalto de Derrames (Latossolo), a rocha ígnea é a principal formadora do solo, com predomínio de basalto. O basalto é uma rocha de origem vulcânica (extrusiva) que se esfriou rapidamente, fazendo com que os minerais

ficassem muito pequenos, e, com isso, foram gerados solos com materiais finos, dando origem às argilas. Na Depressão Periférica (Argissolo), destaca-se os sedimentos gondwânicos, constituídos por arenitos eólicos como elementos formadores e originando vários tipos de cores e texturas no solo. Na região do Escudo Rio-Grandense (Planossolo), as rochas magmáticas e metamórficas são a base da formação do solo, a principal formação é o granito, uma rocha também de origem vulcânica (intrusiva), que se resfriou lentamente, ocorrendo assim a formação de cristais maiores, os quais geraram solos com materiais mais grosseiros (areias). E, na Planície Costeira (Gleissolo), tem destaque a predominância de sedimentos inconsolidados, sendo considerados os solos mais jovens do estado do Rio Grande do Sul. Esses materiais primários originaram solos com textura arenosa (BRASIL, 1973; OLIVEIRA et al., 2015).

Outra característica comum dos solos é o pH. Os solos argilosos apresentam um pH menor, dentro da faixa 4,8 e 5,1, o que caracteriza um solo fortemente ácido. Já nas regiões do Escudo Rio-Grandense e da Planície Costeira, os solos estão na faixa de pH 6,1 e 6,2, que são classificados como moderadamente ácidos. Ademais, observa-se a presença de alumínio e de manganês em maior concentração e a baixa saturação de bases, que favorecem os solos mais ácidos.

A maior quantidade de matéria orgânica (MO) está presente na amostra de solo da região da Depressão Periférica (Argissolo), seguida da amostra da região do Planalto de Derrames (Latossolo), os quais também são os dois solos mais argilosos. No solo da Planície Costeira, verificou-se um indicador de 0,6% na amostra, não tendo sido detectado pela análise e, no solo da região do Escudo Rio-Grandense, a MO também é menor, o que se justifica pela presença de areia em maior quantidade.

Cumprе salientar que os solos brasileiros apresentam teor de MO na faixa de 1 a 4 %, sendo caracterizados como solos minerais. Apesar do teor aparentemente pequeno, a MO apresenta grande influência nas propriedades físico-químicas dos solos, devido aos minerais de argila predominantes nos solos tropicais serem de baixa atividade (OLIVEIRA; BRIGHENTTI, 2011). A MO desempenha um papel crítico, servindo como um indicador essencial da qualidade do solo (CHIEN; CHEN; LI, 2017).

O limite liquidez e a plasticidade foram indicadores muito aproximados nos solos analisados, diferenciando apenas no solo da região do Escudo Rio-Grandense, o qual apresentou um valor menor, o que se deve ao menor teor de argila.

Outro indicador que se mostra bastante diferente entre os solos analisados foi a saturação por bases (V%), semelhante entre o Latossolo e Argissolo e entre Gleissolo e Planossolo, sendo muito mais elevada nos dois últimos do que nos primeiros, que são solos argilosos. A saturação

por base refere-se à capacidade de troca catiônica em relação à capacidade de troca determinada a pH 7. Esse é um indicativo das condições gerais de fertilidade do solo, caracterizando um índice V% baixo, significando que há pequenas quantidades de cátions (EMBRAPA, 2018).

Com relação aos argilominerais, os resultados foram obtidos a partir da difração Raio X, e a análise apresentou picos bem definidos e de grande intensidade de quartzo, devido ao elevado teor nas amostras, dificultando, assim, a caracterização de outros possíveis argilominerais. Sendo assim, foi realizada uma segunda análise de difração de Raio X com as amostras de solo submetidas a um procedimento simples através de uma técnica de sedimentação para a retirada desse do quartzo.

O quartzo foi o mineral presente em todas as amostras de solo analisadas, e, como esse composto pode inibir a dispersão, sua remoção foi necessária para uma análise mais detalhada de outros argilominerais. Conforme Almeida (2000), o quartzo, por ser um mineral primário resistente ao intemperismo, está presente na maioria dos solos, constituindo o chamado “esqueleto” do solo, diluindo a intensa atividade dos demais argilominerais e da matéria orgânica presente.

A partir dos resultados, o difratograma do raio X da fração permitiu identificar que na amostra de solo da região do Planalto de Derrames estão presentes o quartzo, a caulinita e a hematita, a exemplo do que se encontra no Argissolo da região da Depressão Periférica.

A caulinita, classificada como um argilomineral 1:1, é um mineral de argila que está relacionado a solos que apresentam acentuada lixiviação de bases e pH baixo. A hematita representa a forma oxidada e desidratada de ferro, constituindo-se como mineral secundário comum em solos mais intemperizados (MELFI; PEDRO, 1977). Essas características são comuns em solos com uma estrutura granular fortemente desenvolvida, uma baixa capacidade de troca catiônica e permeabilidade excessiva (KER, 1998).

No Planossolo da região do Escudo Rio-Grandense e no Gleissolo da região da Planície Costeira, observou-se a presença de quartzo, albita e montmorilonita. Ao contrário da caulinita, a albita e a montmorilonita têm uma estrutura do tipo 2:1, caracterizada por possuir uma lâmina de átomos de oxigênio tanto na parte superior quanto na parte inferior das suas camadas. A montmorilonita tem capacidade muito alta de adsorver cátions – cerca de 20 a 40 vezes a da caulinita (BRADY; WEIL, 2013).

Ainda fazendo uma comparação entre os solos, destaca-se que a espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) permite identificar o teor dos elementos químicos presentes em uma amostra. Essa análise é qualitativa e permite um conhecimento maior sobre as

características químicas dos solos, fornecendo informação acerca da quantidade dominante de cada elemento.

A Tabela 18 apresenta a síntese das características químicas de cada um dos quatro solos avaliados.

Tabela 18 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X dos solos das quatro regiões geológicas do RS

Fórmula	Latossolo Planalto de Derrames	Argissolo Depressão Periférica	Planossolo Escudo Rio- Grandense	Gleissolo Planície Costeira
SiO ₂	46,83%	81,04%	56,34%	67,57%
Al ₂ O ₃	34,17%	11,74%	21,44%	18,58%
Fe ₂ O ₃	14,07%	3,27%	9,58%	5,88%
TiO ₂	2,52%	1,59%	-	1,15%
MgO	1,20%	0,90%	3,10%	1,70%
K ₂ O	0,62%	0,56%	3,37%	1,98
ZrO ₂	0,17%	0,27%	0,09	0,11
SO ₃	0,14%	0,15%	0,20%	0,10
MnO	0,06%	0,08%	0,15%	0,11
CaO	-	0,26%	1,16%	0,89%
Na ₂ O	-	-	2,8	0,10%
BaO	-	-	0,20	-
P ₂ O ₅	-	-	0,10	-
Cl	-	-	-	0,07

O resultado da análise química por FRX indicou uma grande quantidade de dióxido de silício (SiO₂) nas amostras dos quatro solos, destacando-se em uma quantidade mais elevada no solo da região da Depressão Periférica (81,04%), seguido de óxido de alumínio (III) Al₂O₃ e Fe₂O₃. No caso do Latossolo e do Argissolo, que são argilominerais 1:1, há uma predominância da caulinita que consiste em uma lâmina tetraédrica de silício e uma lâmina octaédrica de alumínio. O maior percentual de Fe₂O₃ está relacionado ao Latossolo (14,07%), sendo esse óxido de ferro o responsável pela cor vermelha de muitos solos. Já nos argilominerais 2:1, as lâminas tetraédricas possuem consideráveis quantidades de silício substituído pelo alumínio, possibilitando uma capacidade de troca catiônica que normalmente excede a de todas as outras argilas silicatadas (BRADY; WEIL, 2013).

4.2 EFICIÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES DE nFeZ SOBRE O PCP

A análise da eficiência das concentrações de nFeZ (50g/kg e 25g/kg) sobre o PCP nos diferentes tipos de solo foi realizada a partir da avaliação temporal, considerando quatro momentos distintos (1 dia, 7 dias, 15 dias e 30 dias).

4.2.1 Resultados em cada um dos solos das quatro regiões geológicas do RS

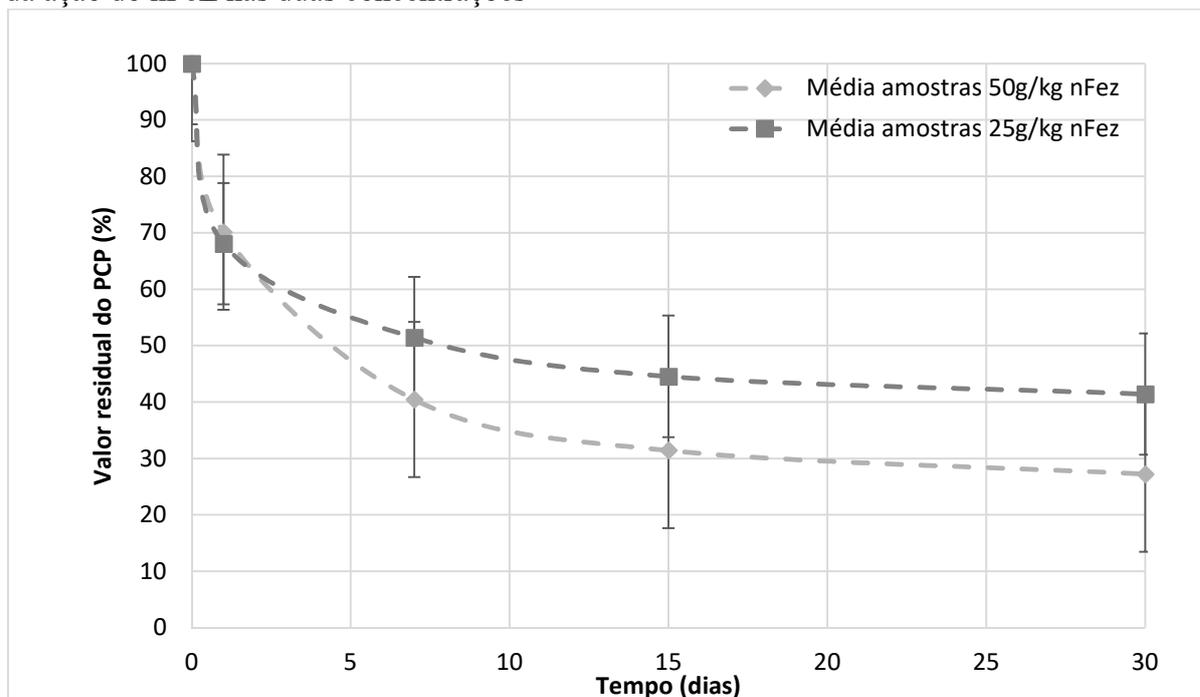
Quanto aos resultados relativos ao solo da região do Planalto de Derrames, observa-se a Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados da eficiência do nFeZ nos solos do Planalto de Derrames (%)

Tempo	0	1 dia	7 dias	15 dias	30 dias
Média amostras 50g/kg	100	70,10	40,44	31,42	27,23
Média amostras 25g/kg	100	68,06	51,41	44,55	41,42
Desvio padrão 50g/kg	-	2,15	1,31	1,77	0,66
	-	0,02	0,03	0,05	0,02
Desvio padrão 25g/kg	-	2,06	0,86	1,19	1,07
	-	0,04	0,08	0,08	0,05

Ao longo do período do experimento, observou-se a redução gradual das concentrações de PCP nas amostras. O nFeZ na concentração de 50g/kg mostrou-se mais eficiente se comparado à concentração de 25g/kg. Verificou-se uma redução maior da concentração 25g/kg no 1º dia, mas menor ao longo do período. A Figura 47 apresenta os resultados da degradação no Latossolo.

Figura 47 – Análise da degradação do PCP no Latossolo (Região Planalto de Derrames) a partir da ação do nFeZ nas duas concentrações



Analisando a Figura 47 em duas concentrações de nFeZ, iniciando no tempo zero e concentração de 100% de PCP para cada amostra, observa-se uma degradação muito similar nas duas concentrações após as primeiras 24 horas, degradando 30% na amostra de maior concentração e 32% na amostra de menor concentração de PCP. Nos 7 dias subsequentes, a concentração 50g/kg de nFeZ manteve a mesma eficiência, degradando praticamente o mesmo percentual das primeiras 24 horas. Já na concentração 25g/kg, a degradação foi um pouco mais lenta, chegando em torno de 16%. No próximo período de análise, entre os tempos 7 e 15 dias, a maior concentração continua sendo a mais efetiva na degradação, com mais 9% de eficácia, enquanto que a menor concentração atingiu 6,4%. Já no último período analisado, consistindo num espaçamento maior de tempo de 15 a 30 dias, a degradação de ambas volta a ser similar, tendo sido registrada a maior concentração com 4,18% e a menor com 3,13%. No final do período, a amostra de 50g/kg de nFeZ degradou 72,76%, e a concentração 25g/kg degradou 58,50%.

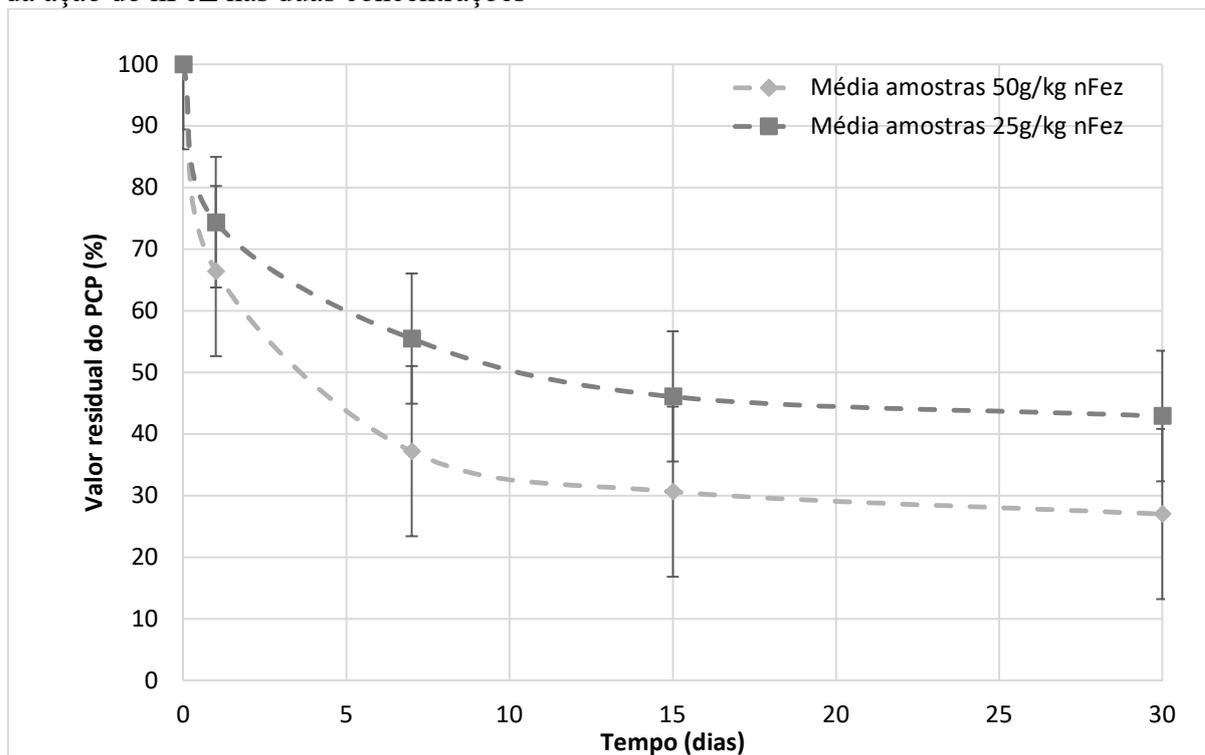
Na Tabela 20, são apresentados os dados relativos ao solo da região da Depressão Periférica (Argissolo):

Tabela 20 – Resultados da eficiência do nFeZ nos solos da Depressão Periférica (%)

Tempo	0	1 dia	7 dias	15 dias	30 dias
Média amostras 50g/kg	100	66,42	37,19	30,65	27,01
Média amostras 25g/kg	100	74,35	55,48	46,09	42,92
Desvio padrão 50g/kg	-	1,48	1,90	0,93	1,06
	-	0,02	0,041	0,031	0,03
Desvio padrão 25g/kg	-	0,85	2,01	0,92	1,62
	-	0,85	2,01	0,92	1,62

Analisando a Figura 48, observa-se que o comportamento da degradação da amostra do Argissolo foi um pouco diferenciado do Latossolo nas primeiras 24 horas. A concentração de 50g/kg de nFeZ atingiu a maior degradação nas primeiras 24 horas de todos os solos analisados, com uma eficácia de 34%. Já a concentração de 25g/kg foi a menor se comparada aos demais solos com um percentual de 25,65%. No tempo de 7 a 15 dias, a degradação foi muito semelhante ao Latossolo, sendo que a maior concentração chegou a 28,81% e a menor, a 19%. Já no terceiro período de 7 a 15 dias, a maior concentração foi um pouco mais reduzida na sua eficácia, em torno de 6,54%, e a menor concentração, em 9,4%. No último tempo a ser analisado, o comportamento foi análogo, ambas degradaram em torno de 3,63% no total da amostra, chegando a um percentual final de degradação do PCP na concentração 50g/kg de nFeZ de 72,98%, e, na concentração 25g/kg, a 57,07% na redução do contaminante.

Figura 48 – Análise da degradação do PCP no Argissolo (Região Depressão Periférica) a partir da ação do nFeZ nas duas concentrações



A Tabela 21 traz os resultados da eficiência do nFeZ nos solos da região do Escudo Rio-Grandense, correspondente a um Planossolo.

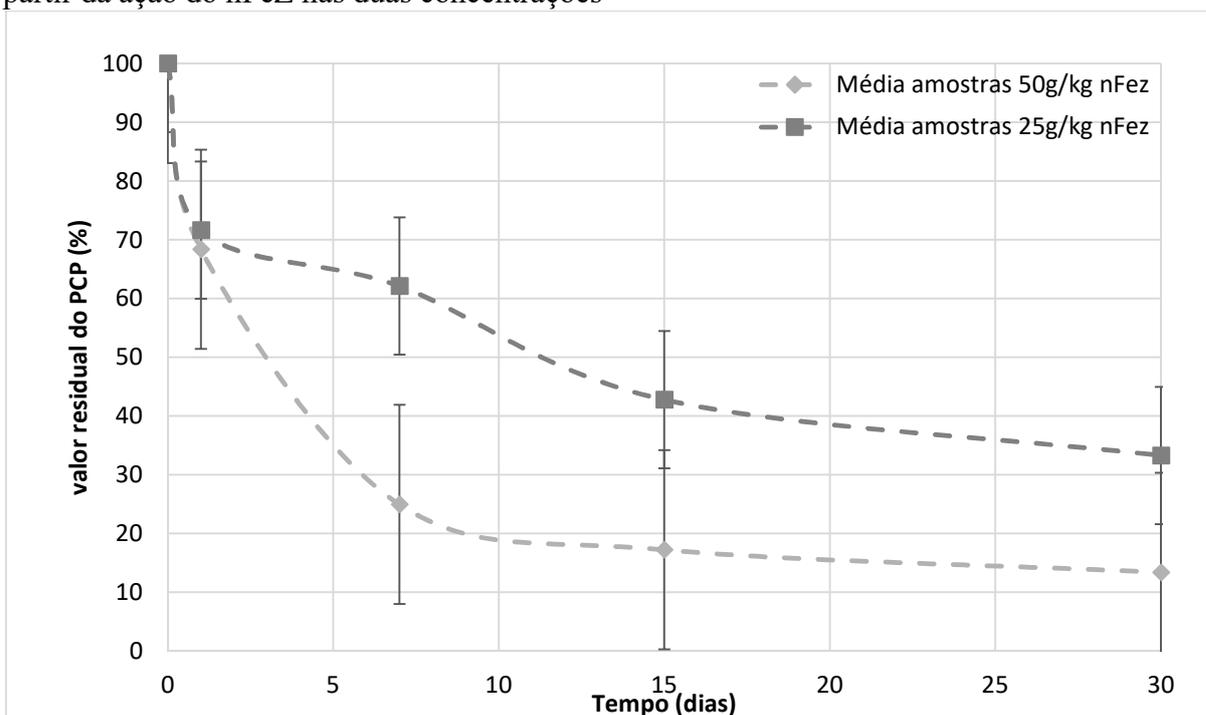
Tabela 21 – Resultados da eficiência do nFeZ nos solos do Escudo Rio-Grandense (%)

Tempo	0	1 dia	7 dias	15 dias	30 dias
Média amostras 50g/kg	100	68,38	24,95	17,23	13,40
Média amostras 25g/kg	100	71,67	62,11	42,77	33,28
Desvio padrão 50g/kg	-	1,54	0,64	1,05	0,63
	-	0,02	0,02	0,06	0,05
Desvio padrão 25g/kg	-	0,74	1,89	0,56	0,56
	-	0,00	0,01	0,00	0,01

A partir da análise da Figura 49, verifica-se o comportamento da degradação durante o tempo. O nFeZ degradou o PCP nas primeiras 24 horas, um percentual de 32% na maior concentração, e 28,33% na menor concentração. A maior diferença na ação no nFeZ foi no tempo 1 a 7 dias, onde a concentração de 50g/kg teve o maior pico de degradação nesse período se comparado com todos os demais solos, chegando a 43%; e na concentração 25g/kg, o menor pico de degradação, com um valor de 9,56%. No terceiro período de análise, a maior concentração manteve o mesmo comportamento observado nos demais solos em torno de 7,7%, e a menor concentração foi a mais eficiente nesse intervalo de tempo, chegando a 19,34%. De

forma semelhante ao que ocorreu nos outros solos analisados, no último período, ambas concentrações apresentaram uma degradação aproximada de 3,78%. Ao final, verificou-se que a degradação do PCP foi a mais eficiente, atingindo, na concentração 50g/kg, um índice de 86,59%, e, na concentração 25g/kg, um índice de 66,74%.

Figura 49 – Análise da degradação do PCP no Planossolo (Região Escudo Rio-Grandense) a partir da ação do nFeZ nas duas concentrações



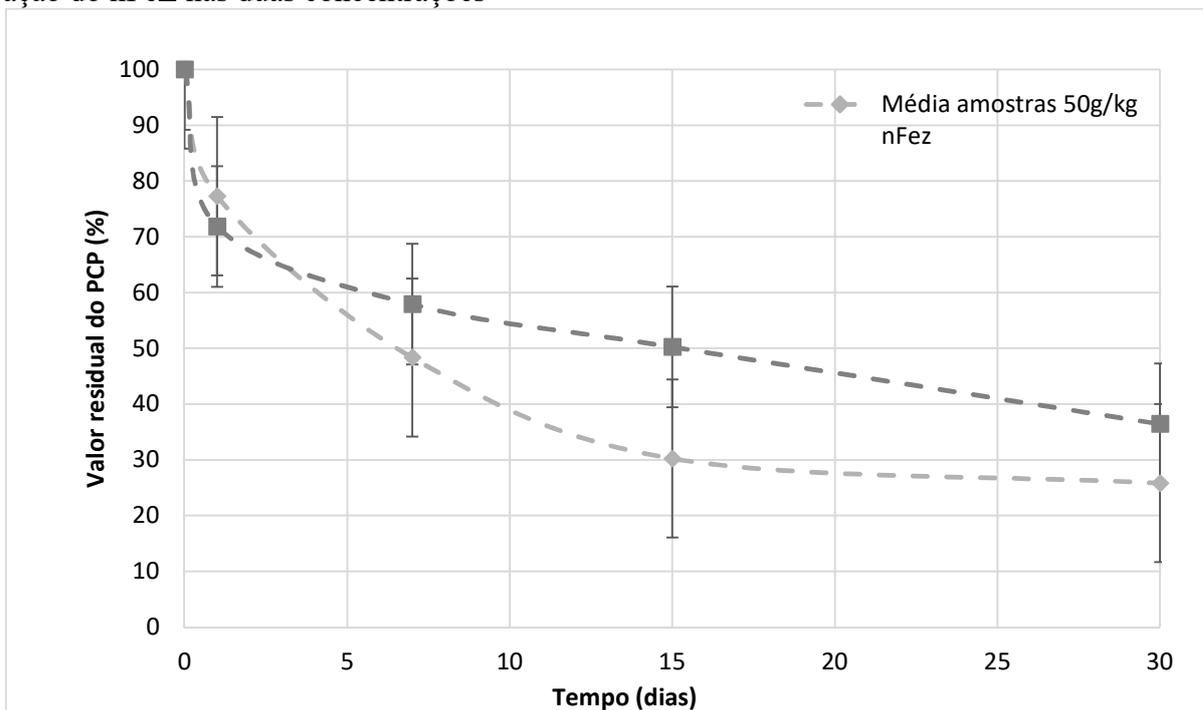
Com relação ao solo da região da Planície Costeira (Gleissolo), observa-se, na Tabela 22, os valores relativos à eficiência do nFeZ frente ao PCP.

Tabela 22 – Resultados da eficiência do nFeZ nos solos da Planície Costeira (%)

Tempo	0	1 dia	7 dias	15 dias	30 dias
Média amostras 50g/kg	100	77,25	48,33	30,22	25,81
Média amostras 25g/kg	100	71,82	57,90	50,24	36,43
Desvio padrão 50g/kg	-	1,35	1,90	1,06	1,12
	-	0,01	0,03	0,03	0,05
Desvio padrão 25g/kg	-	0,67	1,18	3,74	2,12
	-	0,00	0,02	0,07	0,06

Considerando a Figura 50, destaca-se que, na interpretação dos resultados do solo proveniente da região da Planície Costeira, foi observado um comportamento muito diferenciado na velocidade de degradação em comparação com os demais solos.

Figura 50 – Análise da degradação do PCP no Gleissolo (Região Planície Costeira) a partir da ação do nFeZ nas duas concentrações



No tempo inicial, nas primeiras 24 horas, a maior concentração foi a menos eficiente se observado esse mesmo período nos demais solos analisados, degradando apenas 22,75% do PCP. A menor concentração reagiu de modo muito similar ao observado nas demais, com uma eficiência de 28,18% de degradação. No segundo período analisado, o comportamento da ação do nFeZ foi semelhante ao dos demais solos, com a maior concentração atingindo 28,92% e a menor concentração 13,92% de degradação. No terceiro período, entre 7 e 15 dias, verificou-se um valor significativamente diferenciado dos demais, com o maior pico de degradação registrando 18,11% na maior concentração e 7,66% na menor. No tempo 15 a 30 dias, a reação de degradação da maior concentração manteve o resultado aproximado das demais, enquanto na menor concentração a degradação foi de 13,83%, sendo praticamente a mesma eficiência registrada nas primeiras 24 horas. No resultado final, a concentração de 50g/kg atingiu uma degradação total de 74,19% na redução do PCP, e a concentração de 25g/kg obteve 63,53% de degradação do contaminante.

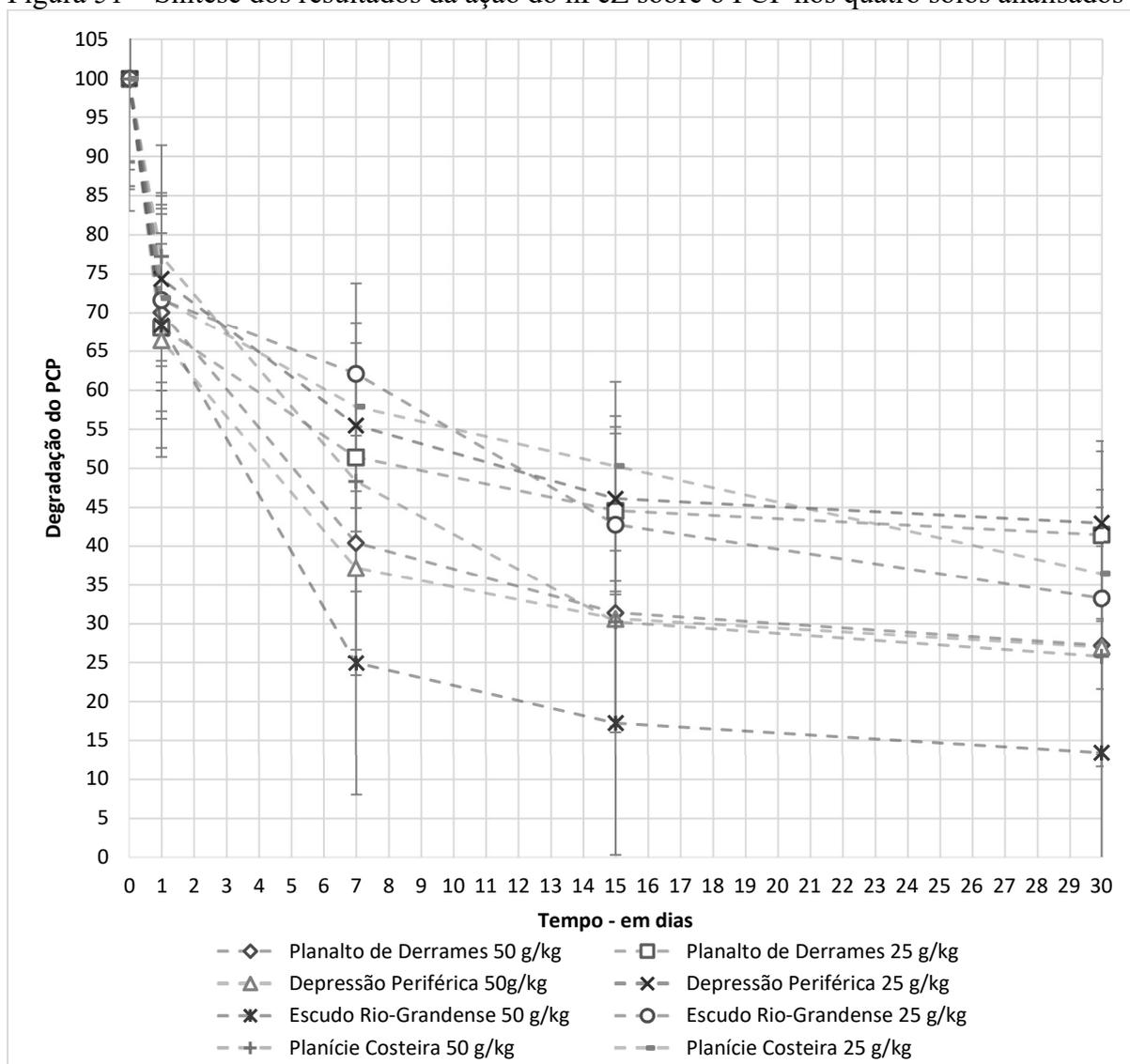
4.2.2 Análise comparativa

Em todas as análises foram realizadas amostragens em branco quanto ao conteúdo do PCP, considerando todos os tempos (1 dia, 7 dias, 15 dias e 30 dias). Os resultados dessas

amostras mantiveram-se constantes, sem a perda do contaminante ou com uma perda insignificante.

A partir dos resultados observados (Figura 51), pode-se observar uma semelhança na degradação do PCP nos solos mais argilosos, tanto o Latossolo quanto o Argissolo, com comportamento similares nas duas concentrações, especialmente na questão do tempo, com maior degradação nas primeiras 24 horas e constância de eficiência durante os primeiros 7 dias. Após esse período, a degradação foi muito pequena em ambos os solos, apresentando uma pequena variação ao longo do tempo.

Figura 51 – Síntese dos resultados da ação do nFeZ sobre o PCP nos quatro solos analisados



O comportamento final na degradação do PCP no Latossolos e Planossolo foi praticamente idêntico, sendo que a principal diferença foi a velocidade da reação do nFeZ sobre o PCP nos primeiros dias. O Planossolo e o Gleissolo, por serem os dois mais arenosos, também

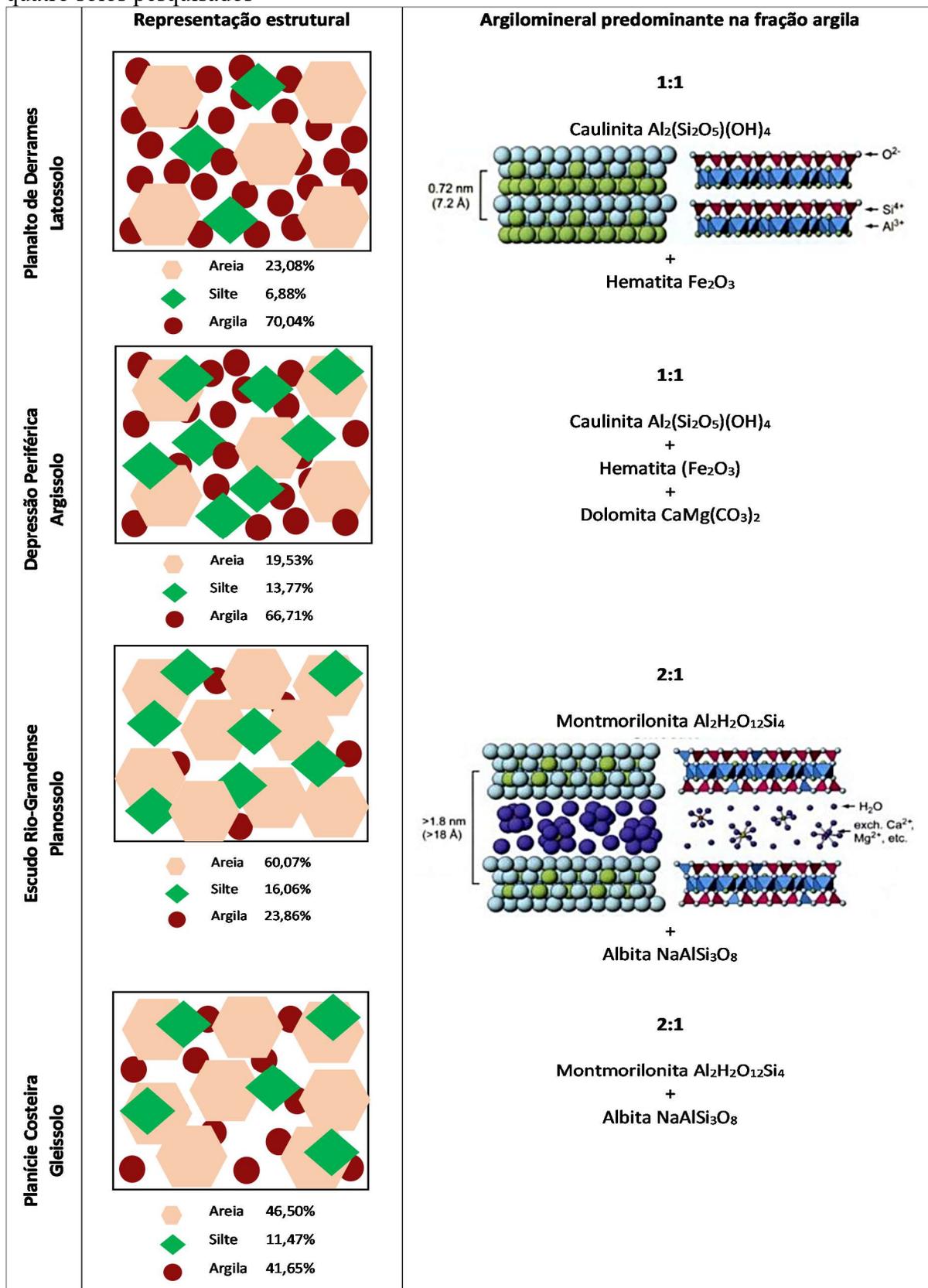
apresentaram algumas características em comum. Nas amostras com concentrações de 50g/kg de nFeZ, a maior degradação ocorreu no tempo analisado 7 dias, sendo que, nessa concentração, o Gleissolo teve uma degradação de PCP maior no tempo 15 dias. A eficiência do nFeZ na concentração maior ocorreu de forma mais efetiva nas primeiras 24 horas, mas também apresentou picos de degradação no período de 15 e 30 dias.

Com relação aos minerais presentes nos quatro solos, evidencia-se que a interação do PCP com os solos pode estar associada às características apresentadas, uma vez que as frações minerais desempenham um papel de adsorvente (THUAN et al., 2011), sendo que, em ambos os argilominerais, ocorre a retenção do contaminante orgânico. Na Figura 52, faz-se a comparação entre os quatro solos pesquisados, enfatizando-se as estruturas principais de cada um e os argilominerais predominantes.

O solo da região do Planalto de Derrames tem o predomínio da caulinita e da hematita (óxido de ferro), e o da região da Depressão Periférica tem o predomínio da caulinita e da dolomita. Ambos solos apresentam em sua estrutura mineralógica o tipo 1:1 de acordo com a suas estruturas de camadas. Nos solos da região do Escudo Rio-Grandense e da Planície Costeira, os minerais predominantes são a montmorilonita e a albita, ambos do tipo 2:1.

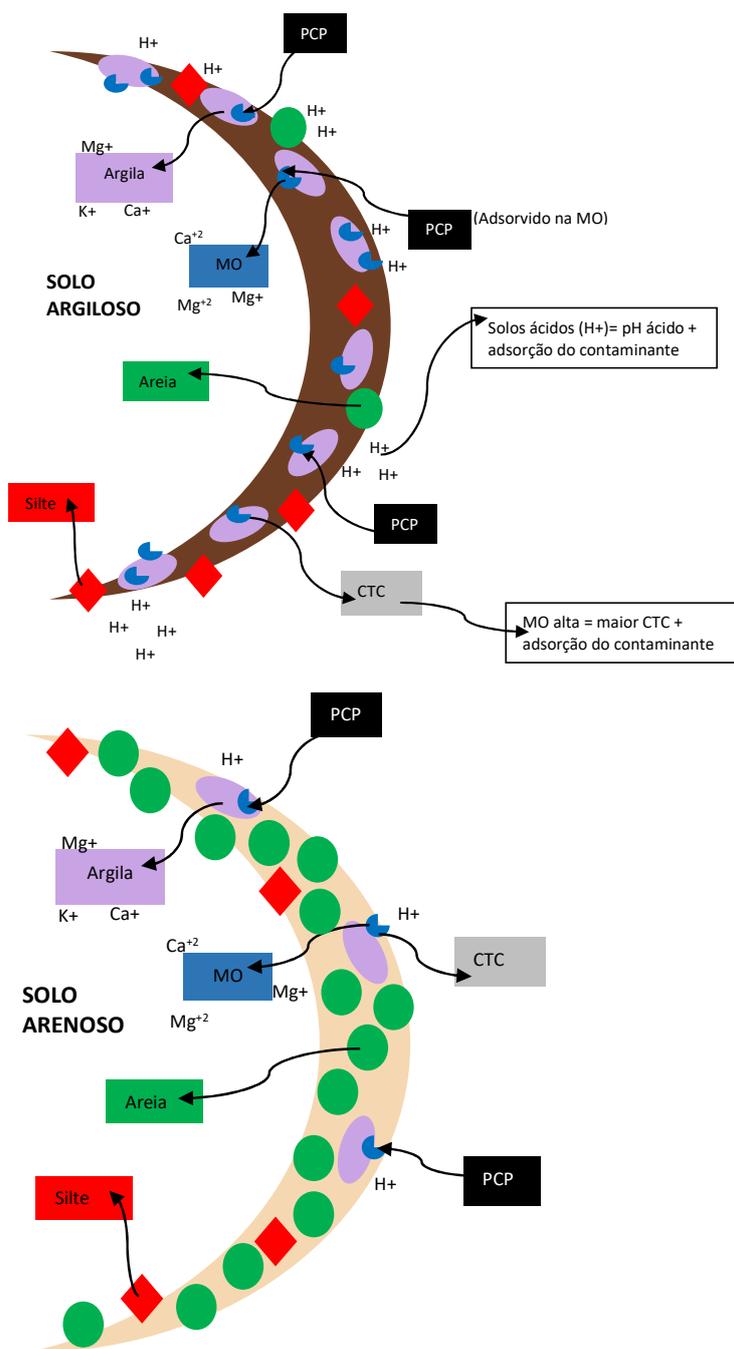
Essas estruturas mineralógicas interferem na capacidade adsortiva do contaminante. As argilas do tipo 2:1, principalmente a montmorilonita, possuem um espaço entre as camadas octaédricas que geralmente são ocupadas por moléculas de água e cátions. Isso permite que a distância entre essas camadas sejam variáveis e, como consequência, cátions e moléculas podem se mover entre essas unidades, proporcionando uma superfície total (a interna mais a externa) bem maior do que para a caulinita. Portanto, essas argilas podem reter mais moléculas de um contaminante quando comparadas com solos compostos por argilas mais intemperizadas do tipo 1:1. Porém, quando se compara a adsorção entre dois solos, de classes texturais diferentes, é necessário levar em consideração o teor de argila presente no solo. Esse quesito é importante, pois um solo com um maior teor de argila possui uma área de superfície muito maior do que comparado com um solo arenoso, onde o contaminante estará menos biodisponível em relação à maior presença de areia.

Figura 52 – Comparativo da representação estrutural e dos argilominerais predominantes dos quatro solos pesquisados



Cumprе salientar que a capacidade de retenção do PCP ao solo, além da estrutura mineralógica, também está associada à afinidade das moléculas desse contaminante pela superfície. Essa adsorção é influenciada pela distribuição do tamanho das partículas de argila, teor de carbono orgânico, pH e CTC. O esquema apresentado na Figura 53 demonstra como ocorre essa interação nos solos argilosos e arenosos, explicando de forma representativa essas diferenças.

Figura 53 – Esquema comparativo da interação do PCP com o solo argiloso e arenoso



Fonte: A autora (2020).

Quanto maior o teor de argila, maior é a força de adsorção do contaminante e maior é a capacidade de retenção da molécula do PCP no solo. Os solos argilosos possuem propriedades coloidais, com predomínios de cargas eletrostáticas negativas formado pela decomposição de minerais secundários. O fato de a CTC estar associada às concentrações dos íons trocáveis presentes na solução do solo e aos sítios de troca nas interfaces coloidais do sistema faz com que essa variável seja importante, especialmente quando elevada, pois pode proporcionar maior retenção de contaminantes no solo (CHISTODOULATOS et al., 1994). Isso se observa no presente estudo, pelo fato de que, nos solos argilosos, o pH foi menor, a MO foi maior e a CTC também apresentou valor maior, especialmente no Argissolo (Depressão Periférica). Diferentemente, solos arenosos geralmente possuem pouco material coloidal e possuem CTC baixa em comparação com os de textura franco-argilosa (BRADY; WEIL, 2013), sendo essa evidência também observada no presente estudo (Tabela 23).

Tabela 23 – Síntese de indicadores que interferem na adsorção do PCP nos solos analisados

Retenção do PCP no solo (adsorção)	Planalto de Derrames	Depressão Periférica	Escudo Rio-Grandense	Planície Costeira
	Latossolo	Argissolo	Planossolo	Gleissolo
Teor de argila (%)	70,04	66,71	23,08	41,64
MO	0,9	1,1	0,0	0,6
pH	5,1	4,8	6,2	6,1
CTC	15,1	23,1	16,0	17,3
Estrutura mineralógica	1:1	1:1	2:1	2:1

Com relação ao pH, pode-se destacar que a adsorção do PCP é influenciada por esse elemento, aumentando à medida que esse parâmetro diminui (CHISTODOULATOS et al., 1994). O pH é considerado o fator que governa a magnitude da adsorção dos organoclorados (CHOI; AOMINE, 1974). Assim, a adsorção desses contaminantes no solo é mais favorável em pH baixo, podendo diminuir em consequência de um pH neutro e alto (DIAGBOYA et al., 2016). No presente estudo, verificou-se que a adsorção do contaminante é maior em pHs mais ácidos, sendo que Planossolo e o Gleissolo possuem pH menos ácidos. Nesse contexto, a partir da presença do nFeZ, quando o pH atinge as condições básicas, um filme de óxido ou hidróxido se forma rapidamente na superfície do ferro e diminui a reatividade da superfície, resultando em menores taxas de decloração (DIEN et al., 2013).

Quanto mais ácido o meio, maior a adsorção de hidrogênio na superfície do coloide, e, nessas condições, os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio apresentam cargas positivas promovendo a capacidade de troca de ânions (CTA). Isso significa maior retenção de ânions

como sulfato, nitrato e cloreto. Por outro lado, quanto mais alcalino o meio, também maior a geração das cargas negativas, de modo a promover a capacidade de troca de cátions (CTC). Conseqüentemente, há maior retenção de cátions tais como cálcio, magnésio, potássio e sódio.

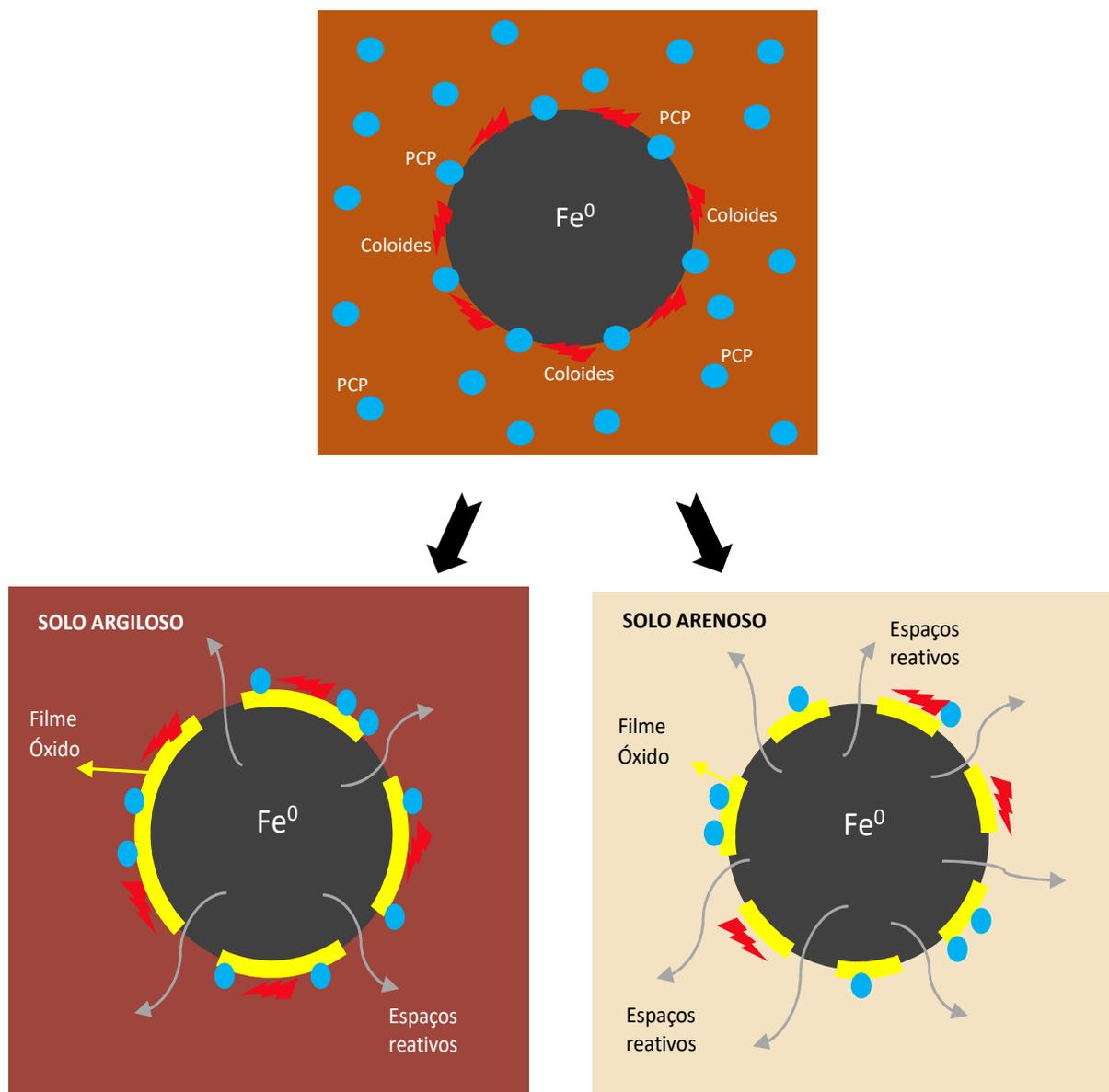
Já a matéria orgânica, em associação aos argilominerais, interfere na adsorção dos contaminantes, estando em maior quantidade no Latossolo e no Argissolo. Uma maior matéria orgânica indica que o PCP reterá mais favoravelmente no solo, estando fortemente ligado às partículas coloides do solo, resultando em menor eficiência de remoção (THUAN et al., 2017).

Os achados no presente estudo podem estar relacionados ao fato de que os solos argilosos, ao contrário dos arenosos, possuem mais coloides e, conseqüentemente, menos espaços reativos. Uma maior incidência de coloides promove a criação de um espaço menos reativo para a ação do nFeZ, pois essa nanopartícula também é adsorvida neles. Nos solos arenosos, há maiores espaços entre suas estruturas, tendo o nFeZ maior condição de reatividade e, por conseqüência, de ação frente ao contaminante.

A Figura 54 traz um esquema de como ocorre essa atividade reativa do nFeZ a partir de solos argilosos e arenosos contaminados com PCP. Os resultados obtidos no estudo mostram que o nFeZ consegue oxidar rapidamente o PCP, assim que entra em contato. Os elétrons são transferidos do nanoferro para as moléculas contaminantes que começam a degradar os compostos clorados, liberando cloretos e vários óxidos para a superfície. Isso justifica o fato de as duas concentrações utilizadas no presente estudo obterem resultados muito similares nas primeiras 24h.

Logo após esse primeiro contato com o solo, nesse processo de oxidação e formação de vários óxidos, é criada uma barreira entre as moléculas contaminantes e a superfície do nFeZ. Essa barreira é uma espécie de filme óxido em que o nFeZ começa a reduzir sua atividade, limitando a sua aplicação prática, dificultando o processo de transferência de elétrons e reduzindo assim descloração ou a eficiência de degradação do PCP. Além dos filmes óxidos, outra limitação do processo é quando o nanoferro entra em contato com o solo algumas de suas partículas são retidas por ele por adsorção tendo em vista os coloides existentes no solo (GUNAWARDANA; SINGHAL; SWEDLUND, 2011). A maior mobilidade e reatividade decorrente da textura e da fração de coloides presentes no solo pode justificar o fato de o nanoferro ficar agindo por mais tempo nos solos arenosos (ZHANG et al., 2019).

Figura 54 – Esquema da dinâmica de ação do nFeZ em solos argilosos e arenosos contaminados com PCP



Fonte: Autora (2020).

A Tabela 24 traz uma síntese dos resultados obtidos na comparação dos solos.

Tabela 24 – Comparativo da eficiência do nFeZ nos quatro solos

Solo	Concentração de nFeZ	Tempo				
		0	1 dia	7 dias	15 dias	30 dias
Planalto de Derrames (Passo Fundo)	25g/kg	100	68,06	51,41	44,55	41,42
Depressão Periférica (Santa Maria)	50g/kg	100	70,09	40,44	31,42	27,23
Escudo Rio-Grandense (Bagé)	25g/kg	100	74,35	55,48	46,09	42,92
Planície Costeira (Santa Vitória do Palmar)	50g/kg	100	66,42	37,19	30,65	27,01
	25g/kg	100	71,67	62,11	42,77	33,28
	50g/kg	100	68,38	24,95	17,23	13,40
	25g/kg	100	71,82	57,90	50,24	36,43
	50g/kg	100	77,25	48,33	30,22	25,81

As Figuras 55 e 56 apresentam os fluxos de variação da degradação ao longo do período em cada uma das concentrações. Por meio dos dados representados, é possível observar as diferenças ou semelhanças do comportamento do PCP ao longo da ação do nFeZ.

Figura 55 – Degradação do PCP na concentração de 25g/kg de nFeZ em cada um dos solos

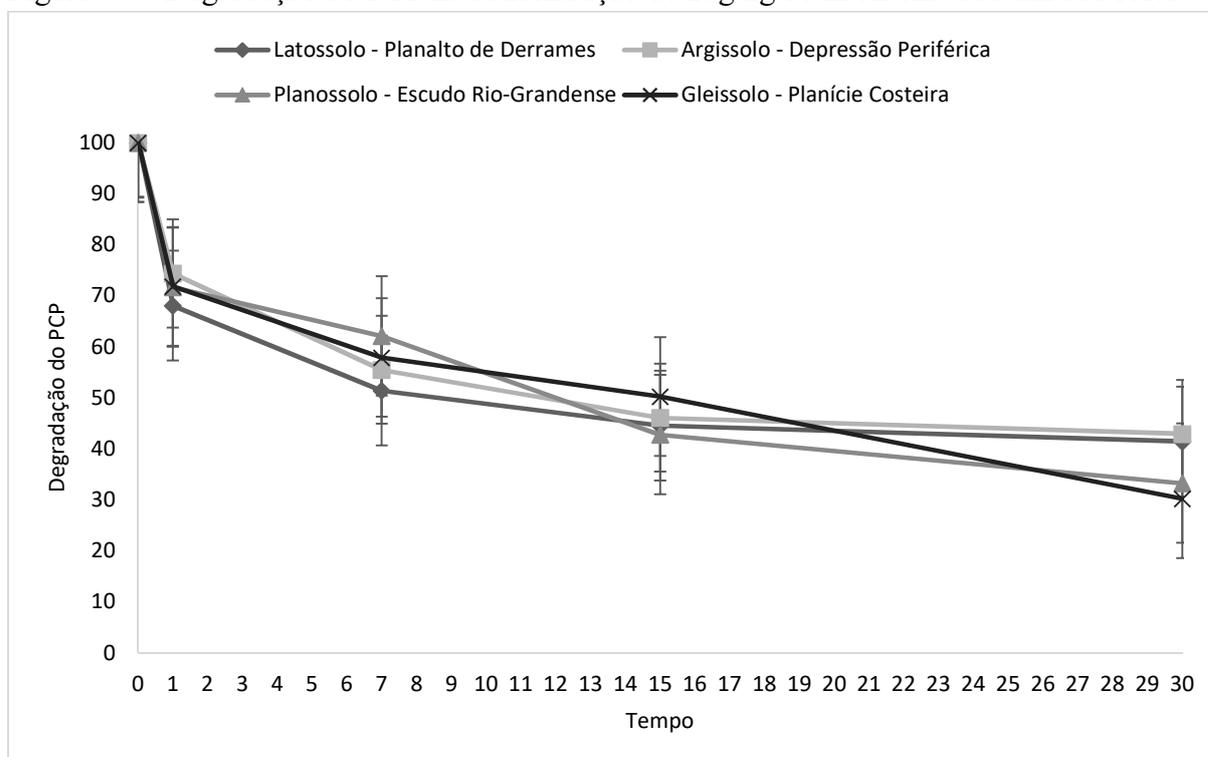
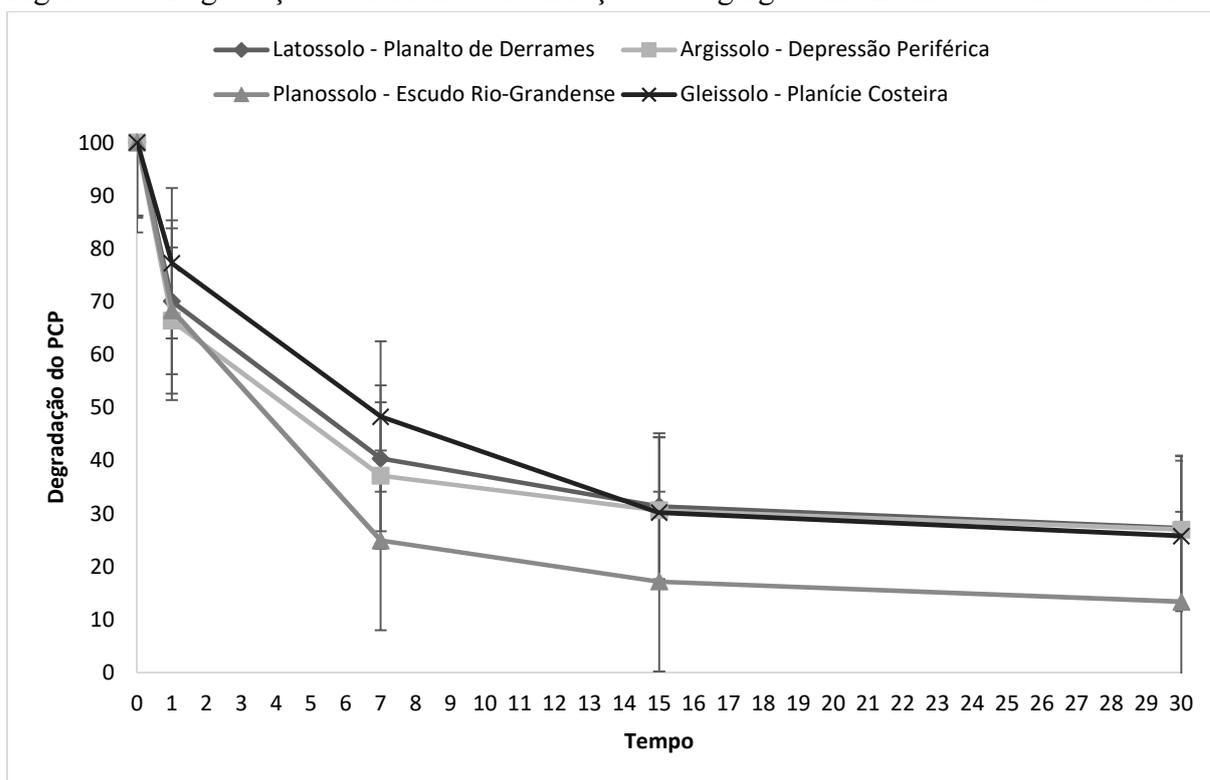


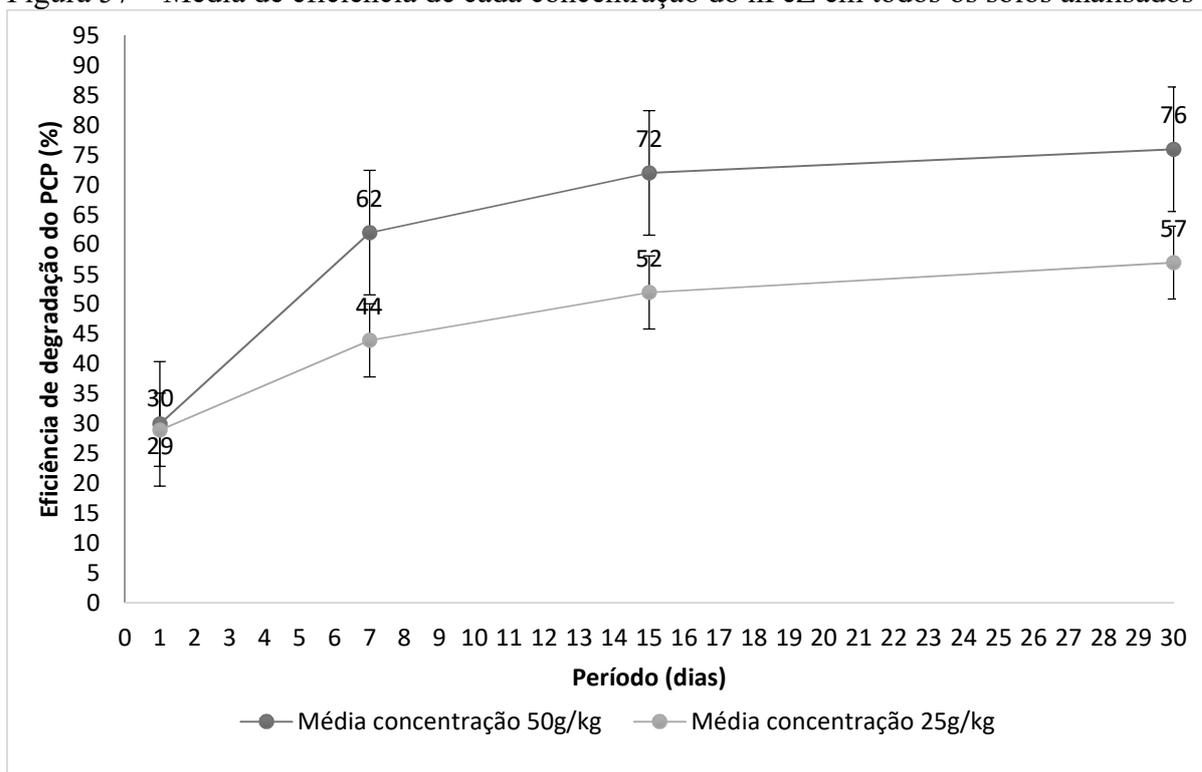
Figura 56 – Degradação do PCP na concentração de 50g/kg de nFeZ em cada um dos solos



Na análise da concentração de 50g/kg, ao longo do período, todos os solos apresentaram uma degradação semelhante. Iniciando com uma eficiência média do tempo 0 inicial para 1 dia (24 horas) de 30%, até 7 dias de 62%, estendendo-se para 15 dias de 72%, e, no final do período de análise (30 dias), de 76%.

Dentre os quatro solos analisados, pode-se perceber diferenças variáveis na degradação. O Planossolo foi a amostra que mais degradou o PCP (86,59%) a partir da concentração 50g/kg, seguido pelo Gleissolo (74,18%), pelo Argissolo (72,98%) e pelo Latossolo (72,76%). Na concentração de 25g/kg, o experimento mostrou uma degradação semelhante (Figura 57), iniciando com uma média de eficiência aproximada de 29%, igual à ocorrida na concentração de 50g/kg no tempo de 1 dia, aumentando para 44% de degradação no tempo 7 dias, 52% no tempo 15 dias, e 57% de eficiência no tempo 30 dias.

Figura 57 – Média de eficiência de cada concentração do nFeZ em todos os solos analisados



As duas concentrações iniciaram praticamente com o mesmo valor em eficiência, sendo que, na concentração 50g/kg, o pico de eficiência foi maior nos primeiros dias, caindo significativamente até o final do tempo de análise. Já a concentração de 25g/kg manteve-se mais constante, porém, um pouco menos eficiente.

Com isso, pressupõe-se que a quantidade de nFeZ inicial consegue oxidar rapidamente o contaminante, e o faz assim que entra em contato com ele. A concentração de 50g/kg age mais considerando apenas a questão da quantidade em si.

Ao final do experimento, a maior degradação na concentração de 25g/kg foi observada no Planossolo, da região do Escudo, com uma eficiência de 66,72%, seguido do Gleissolo (63,56%), do Latossolo 58,60% e do Argissolo (57,07%).

Na concentração de 50g/kg, dentre os quatrosos solos analisados, pode-se perceber uma diferença, sendo o Planossolo a amostra que mais degradou o PCP (86,59%) a partir dessa concentração, seguido pelo Gleissolo (74,18%), pelo Argissolo (72,98%) e pelo Latossolo (72,76%) (Tabela 25). Considerando a média da degradação total de cada solo, somando-se as duas concentrações, verifica-se que o Planossolo de Bagé obteve a maior média (76,66%); em segundo lugar, está o Latossolo de Passo Fundo (70,72%); em terceiro, o Gleissolo de Santa Vitória do Palmar (68,88%); e, por último, o Argissolo de Santa Maria (65,03%).

Tabela 25 – Comparativo do percentual de eficiência e degradação do PCP pelo nFeZ nos diferentes tipos de solo

Solo	Percentual de Eficiência (degradação)		
	Concentração nFeZ (25g/kg)	Concentração nFeZ (50g/kg)	Diferença da degradação nas duas concentrações de nFeZ
Planalto de Derrames (Passo Fundo)	58,68%	72,77%	14,09%
Depressão Periférica (Santa Maria)	57,08%	72,98%	15,09%
Escudo Rio-Grandense (Bagé)	66,72%	86,60%	19,88%
Planície Costeira (Santa Vitória do Palmar)	63,57%	74,19%	10,62%

As diferenças observadas nos quatro solos apontam para o fato de que as características dos solos, considerando aspectos como matéria orgânica, pH e argilominerais presentes, estão associadas ao modo como ocorre o processo de adsorção do PCP, bem como a capacidade de redução a partir da atuação do nFeZ na ação remediadora.

Pode-se considerar como uma limitação importante, com potencial para interferir nos resultados, aspectos como a distribuição heterogênea do PCP pela falta da homogeneização da mistura utilizada nos experimentos.

Os resultados apontam para a necessidade de que nos processos de remediação do solo contendo PCP, os valores do pH e os conteúdos de matéria orgânica tornem-se elementos fundamentais da análise, uma vez que, para a adsorção/dessorção desse contaminante, esses são os principais parâmetros (CHIEN; CHEN; LI, 2017).

Evidencia-se no experimento a propriedade química do nFeZ e seu ótimo potencial de oxidação-redução, configurando sua capacidade de transferência de elétrons, atuando, assim, como um excelente agente redutor.

4.3.3 Análise estatística

Antes da análise estatística, testou-se a normalidade dos dados e homogeneidade da variância. Como os dados não seguem nem a distribuição normal nem os pressupostos, a análise de variância nessas condições não seria apropriada. Desse modo, foi utilizado um teste não

paramétrico, analisando separadamente cada fator (tempo, concentração e solo no efeito degradação), para avaliar a existência de diferenças significativas.

Observa-se que o fator tempo é estatisticamente significativo e tem influência na degradação do contaminante (Tabela 26 e 27).

Tabela 26 – Resultado teste Kruskal-Wallis para o fator tempo

	χ^2	Df	p	ϵ^2
Degradação	98.3	4	<.001	0.826

Fonte: A autora (2020).

Tabela 27 – Comparação da influência do tempo em relação à degradação

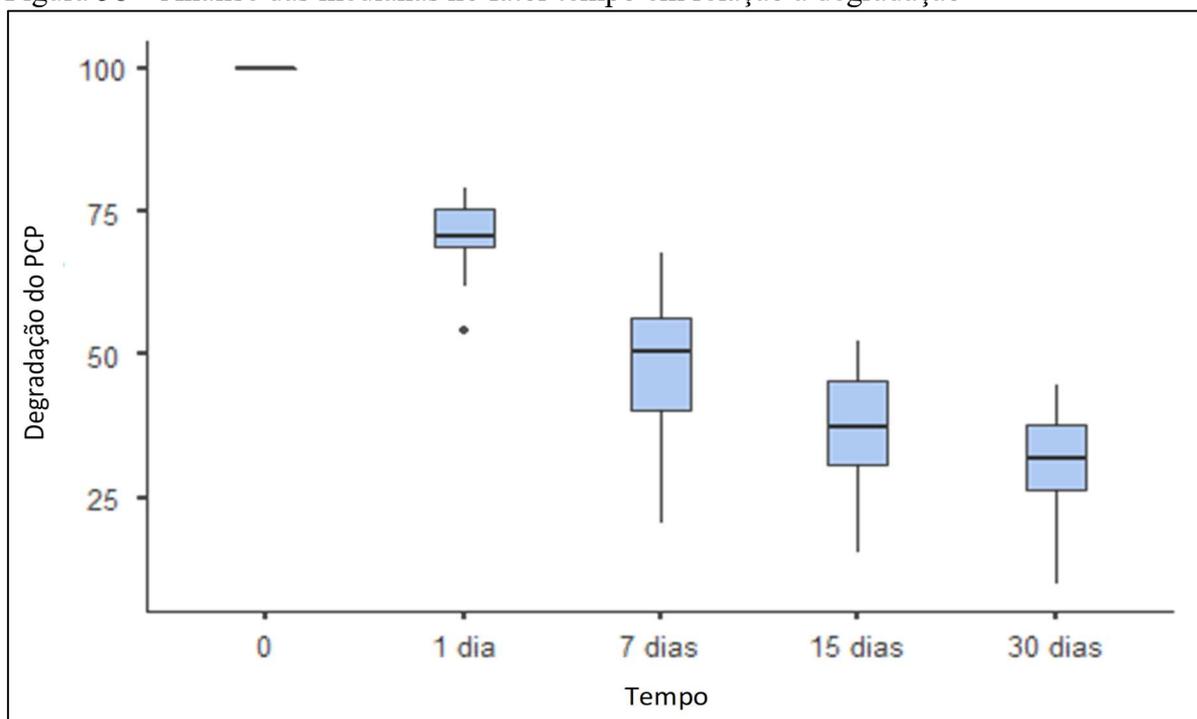
		W	p
0	1 dia	-8.98	<.001
0	7 dias	-8.98	<.001
0	15 dias	-8.98	<.001
0	30 dias	-8.98	<.001
1 dia	7 dias	-8.05	<.001
1 dia	15 dias	-8.40	<.001
1 dia	30 dias	-8.40	<.001
7 dias	15 dias	-3.95	0.042
7 dias	30 dias	-5.74	<.001
15 dias	30 dias	-2.80	0.276

Fonte: A autora (2020).

A partir desses resultados, verifica-se que o fator tempo em relação à degradação apresenta diferença significativa em todos os tempos, com exceção do tempo 15 a 30 dias. Observa-se um p-valor maior do que o nível de significância do teste (0,05) apenas no último tempo analisado. Isso comprova a hipótese de que o tempo de reatividade do nFeZ sobre o contaminante é fundamental para a remediação de solos contaminados com PCP.

A Figura 58 apresenta essa análise estatística, fazendo um comparativo entre as medianas. Observa-se, a partir da análise das medianas, que há diferença entre elas, ocorrendo um decréscimo à medida que o tempo aumenta.

Figura 58 – Análise das medianas no fator tempo em relação à degradação



Fonte: A autora (2020).

As Tabelas 28 e 29 trazem os indicadores do fator concentração de nFeZ a partir do teste estatístico e sua influência na degradação do PCP.

Tabela 28 – Resultado teste Kruskal-Wallis para o fator concentração de nFeZ

	χ^2	Df	p	ϵ^2
Degradação	8.39	1	0.004	0.0705

Fonte: A autora (2020).

Tabela 29 – Comparação da influência da concentração de nFeZ em relação à degradação

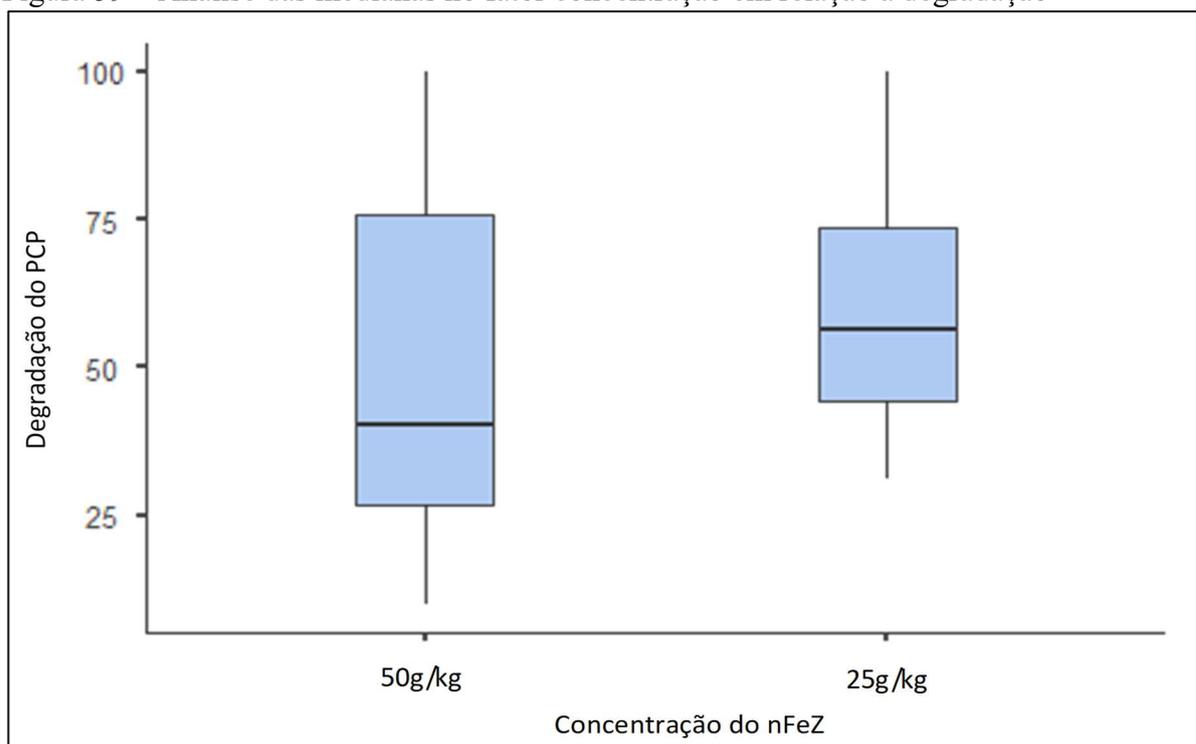
		W	p
25 mg	50 mg	4.10	0.004

Fonte: A autora (2020).

Para a análise estatística referente à concentração relacionada à degradação, pode-se observar um p-valor de 0,004 (95%), comprovando a existência de diferença estatística entre os valores. Assim, afirma-se que a quantidade de nanopartículas de nFeZ no solo influencia significativamente a redução do contaminante.

Analisando a Figura 59, verifica-se uma mediana maior na concentração 50g/kg e uma diferença na dispersão de dados.

Figura 59 – Análise das medianas no fator concentração em relação à degradação



Fonte: A autora (2020).

As Tabelas 30 e 31 apresentam os indicadores do fator tipo de solo a partir do teste estatístico e sua influência na degradação do PCP.

Tabela 30 – Resultado teste Kruskal-Wallis para o fator tipo de solo

	χ^2	df	p	ϵ^2
Degradação	1.28	3	0.733	0.0108

Fonte: A autora (2020).

Tabela 31 – Comparação da influência da concentração de nFeZ em relação à degradação

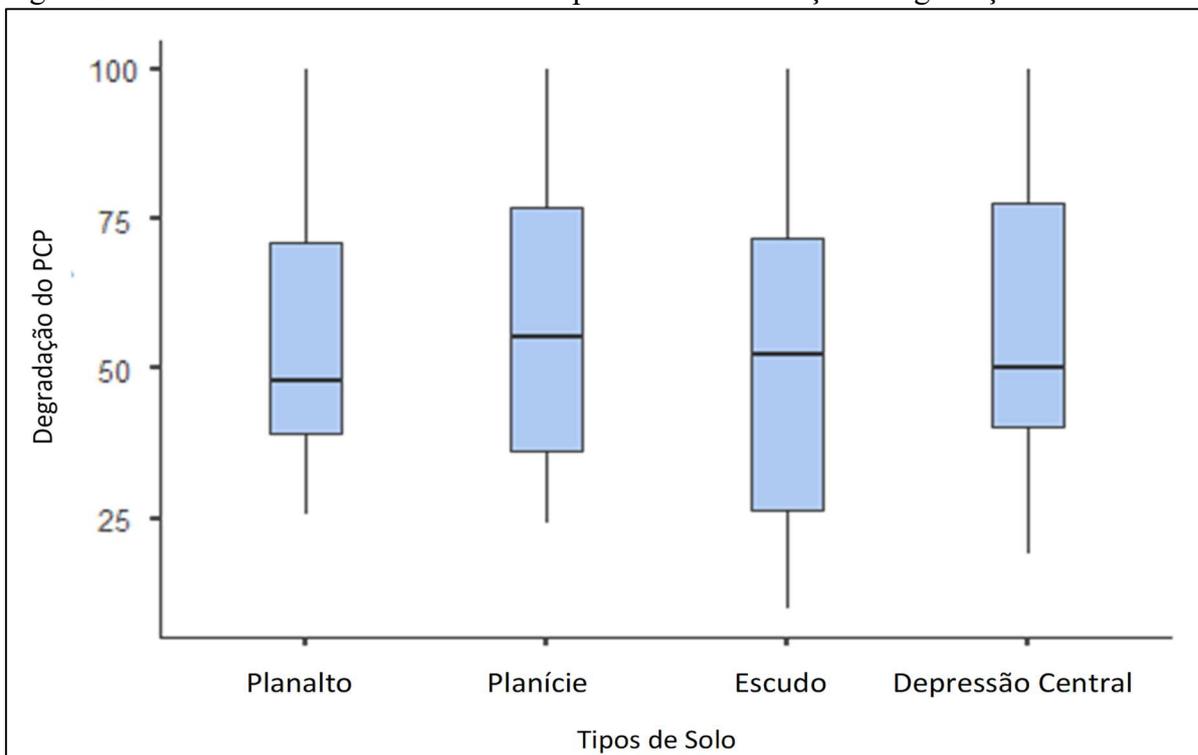
		W	p
Planalto	Planície	0.588	0.976
Planalto	Escudo	-1.134	0.854
Planalto	Depressão Periférica	0.189	0.999
Planície	Escudo	-1.448	0.736
Planície	Depressão Periférica	-0.346	0.995
Escudo	Depressão Periférica	1.113	0.861

Fonte: A autora (2020).

O Teste Kruskal-Wallis e o teste de comparação Dwass-Steel-Critchlow-Fligner mostram que todas as amostras citadas referentes aos tipos de solo foram consideradas estatisticamente iguais. As diferenças químicas, físicas e mineralógicas do solo não sofreram influência na degradação do PCP pelas nanopartículas de ferro zero valente.

As medianas apresentadas na Figura 60 evidenciam que não há grandes variações entre os diferentes tipos de solo, mantendo uma mediana com valores muito próximos, demonstrando que essa variável não teve valor relevante para o efeito degradação.

Figura 60 – Análise das medianas no fator tipo de solo em relação à degradação



Fonte: A autora (2020).

Com base nos resultados obtidos na análise estatística, verificou-se que, neste estudo, o tempo e a concentração do nFeZ utilizados no experimento apresentaram diferença estatística significativa sobre o processo de degradação do PCP, diferentemente do tipo de solo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- ✓ As duas concentrações aplicadas foram eficientes para a degradação do PCP no solo, sendo ambas indicadas para remediar solos contaminados com esse organoclorado.
- ✓ A maior concentração (50g/kg) apresentou uma maior remoção do contaminante em comparação com a menor (25g/kg). No entanto, a diferença da taxa de degradação entre elas foi pequena se comparado à proporção das concentrações de nFeZ utilizadas.
- ✓ Em relação ao tempo houve diferença significativa, verificando-se que a ação do nanoferro sobre o contaminante ocorreu até o tempo final analisado, ou seja, 30 dias. Entretanto, a maior atividade se concentrou nos 7 primeiros dias, sendo que, após esse período, o processo de degradação se tornou mais lento.
- ✓ A velocidade de degradação nas primeiras 24 horas foi muito similar entre as duas concentrações. Nos demais tempos analisados, a maior concentração apresentou uma ação mais prolongada, demonstrando que a redução do PCP teve relação direta com a quantidade de nanopartículas de ferro adicionadas ao meio.
- ✓ O comportamento da velocidade de degradação também apresentou diferença entre os tipos de solo. Nos solos que apresentaram maior teor de argila em sua composição, essa velocidade de degradação foi maior nos primeiros dias de ação do nFeZ. Já nos solos com maior teor de areia a velocidade da degradação é influenciada, significativamente, até o décimo quinto dia. Contudo, após esse período, ambos os solos tiveram comportamento muito similar.
- ✓ A avaliação do percentual de degradação do PCP pelo nFeZ ao longo do tempo mostrou que cada solo reagiu de uma forma diferente. No entanto, a diferença no percentual final de degradação não apresentou valor significativo, pois a redução do contaminante foi semelhante entre os solos selecionados das quatro regiões geológicas do Rio Grande do Sul. Esses resultados mostram que as nanopartículas de ferro zero são capazes de reduzir o PCP, mesmo em solos com características físico-químicas diferentes.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Considerando que os resultados das duas concentrações utilizadas no presente estudo demonstraram certa diferença, sugere-se a realização de outras pesquisas acerca da viabilidade ou não do uso de duas concentrações menores, em períodos distintos, ao invés de apenas uma aplicação a partir de concentração mais elevada, ou seja, avaliar a eficiência aplicando duas vezes uma concentração menor.
- ✓ Ampliar a pesquisa acerca da análise da mobilidade do nanoferro em diferentes solos, uma vez que a diversidade das características físico-químicas desse ambiente pode atuar na maneira como ele é adsorvido e como ocorre sua oxidação e reação. Assim, esse tipo de análise pode melhorar o entendimento acerca de como o nFeZ age para degradar os contaminantes a partir das diferenças dos solos.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. A. **Apostila de gênese, morfologia e classificação de solo**. Lages: CAV/UEDESC, 2000.
- ALVES, C. C. A. **Deslocamento e adsorção de um pesticida (PCP) em um solo agrícola de Santa Catarina**: estudo experimental e simulação. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Nota técnica sobre a reavaliação toxicológica do ingrediente ativo pentaclorofenol e seus sais**. Brasil, 2019.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6457/2016**. Amostras de solo: preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Disponível em: <<https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=358011>> Acesso em 01 mai. 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6458/2016**. Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm - Determinação da massa específica, da massa específica aparente e da absorção de água. Disponível em: <<https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=368916>> Acesso em 01 mai. 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6459/2016**. Solo: determinação do limite de liquidez. Disponível em: <<https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=369841>> Acesso em 01 mai. 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7180/2016**. Solo — Determinação do limite de plasticidade. Disponível em: <<https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=353589>> Acesso em 01 mai. 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181/2016**. Solo - Análise granulométrica. Disponível em: <<https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=374692>> Acesso em 01 mai. 2020.
- ATLAS SOCIOECONOMICO DO RIO GRANDE DO SUL. **Unidades geomorfológicas**. Disponível em: <<http://www.atlassocioeconomico.rs.gov.br/hipsometria-e-unidades-geomorfológicas>> Acesso em: 13 out. 2019.
- ATLAS SOCIODEMOGRÁFICO DO RIO GRANDE DO SUL. **Tipos de solo**. Disponível em: <<https://atlassocioeconomico.rs.gov.br/solos>> Acesso em: 13 fev. 2020.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for pentachlorophenol**. September 2001.
- AZAMBUJA, E.; FLORIANO, C. PUCRS. **Aula 7 – Mapas e Geologia do RS**. Disponível em: <http://www.politecnica.pucrs.br/professores/cleber/Aula_06_-_TEXTO_-_Mapas_e_Geologia_do_RS.pdf> Acesso em: 10 dez. 2019.
- AZEVEDO, I. E. O. **Remediação de solos contaminados por compostos farmacêuticos**. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, novembro/2013.

BAKSHI, M.; ABHILASH, P. C. Nanotechnology for soil remediation: revitalizing the tarnished resource. In **Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants**, p. 345-370). Elsevier, 2020.

BAMBIRRA, R. V. **Estudo acerca da interação e dinâmica da matéria orgânica do solo com agrotóxicos**. Monografia. Universidade Federal de São João Del-Rei. São João Del-Rei/MG, 2016.

BANERJI, S. K.; WEI, S. M.; BAJPAI, R. K. Pentachlorophenol interactions with soil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 69, p. 149-163, 1993.

BANERJI, S. K.; PIONTEK, K.; O'CONNOR, J. T. Pentachlorophenol adsorption on soils and its potential for migration into ground water. **Hazardous and Industrial Solid Waste Testing and Disposal: Sixth Volume**. ASTM STP 933. 1986.

BARSANO, P. R.; BARBOSA, R. P.; VIANA, V. J. **Poluição ambiental e saúde pública**. São Paulo: Érica, 2014.

BATISTA, R. S.; SILVA, L. M.; SOUZA, R. R. M.; PRADO, H. J. P.; SILVA, C. A.; RÔÇA, G.; OLIVEIRA, A. L.; HELAYEL NETO, J. A. Nanociência e nanotecnologia como temáticas para discussão de ciência, tecnologia, sociedade e ambiente. **Ciência & Educação**, v. 16, n. 2, p. 479-490, 2010.

BECKER, E. L. S. **Solo do Rio Grande do Sul e sua relação com o clima**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2008.

BORGES, M. H.; SOUZA, E. F. **Avaliação da compatibilidade ambiental de processos de obtenção de nanopartículas e/ou nanoestruturas**. Anais do XX Encontro de Iniciação Científica e Anais do V Encontro de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, 2015. Disponível em: http://www.puc-campinas.edu.br/websist/Rep/Sic08/Resumo/2015819_103033_538746321_resliz.pdf. Acesso em: 09 mar. 2016.

BRADY, N. C.; WEIL, R. E. **Elementos da natureza e propriedade dos solos**. 3. ed. São Paulo: Bookman, 2013.

BRASIL. Ministério de Agricultura. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Recife, 1973.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Áreas Contaminadas**. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/areas-contaminadas?tmpl=component&print=1>> Acesso em dez. 2019.

BRASIL. **Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes**. Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/convencao-de-estocolmo>> Acesso em 10 fev. 2020.

CAO, M.; WANG, L.; A. I. Z.; ZHANG, L. Efficient remediation of pentachlorophenol contaminated soil with tetrapolyphosphate washing and subsequent ZVI/Air treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 292, p. 27-33, 2015.

CARVALHO, D. D. **Biotecnologia ambiental**: remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.eq.ufrj.br/graduacao/aulas/biotecamb_denize/modulo1.pdf>. Acesso em: 09 set. 2016.

CETESB. **Relatório de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo**. 2019. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2020/02/TEXT0-EXPLICATIVO-2019-12.02.20.pdf>> Acesso em: 26 jun. 2020.

CETESB. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. **Pentaclorofenol**. Atualizado em maio de 2017. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Pentaclorofenol.pdf>> Acesso em: jan. 2020.

CHATEIGNER, D. et al. **Crystallography Open Database**. Disponível em: <<http://www.crystallography.net/cod/>> Acesso em: 12 set. 2019.

CHENG, R.; ZHOU, W.; WANG, J.-L.; QI, D.; GUO, L.; ZHANG, W.-X.; QIAN, Y. Dechlorination of pentachlorophenol using nanoscale Fe/Ni particles: Role of nano-Ni and its size effect. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180(1-3), p. 79–85, 2010.

CHIEN, S.-W. C.; CHEN, S.-H.; LI, C.-J. Effect of soil pH and organic matter on the adsorption and desorption of pentachlorophenol. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 6, p. 5269–5279, 2017.

CHOI, J.; AOMINE, S. Adsorption of pentachlorophenol by soils. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 20, n. 2, p. 135-144, 1974.

CHRISTODOULATOS, C.; KORFIATIS, G. P.; TALIMCIOGLU, N. M.; MOHIUDDIN, M. Adsorption of pentachlorophenol by natural soils, **Journal of Environmental Science and Health**. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology, 29:5, 883-898, 1994.

CHRISTODOULATOS, C.; MOHIUDDIN, M. Generalized models for prediction of pentachlorophenol adsorption by natural soils. **Water Environment Research**, v. 68, n. 3, p. 370-378, 1996.

COOK, S. M. Assessing the use and application of zero-valent iron nanoparticle technology for remediation at contaminated sites. **Jackson State University**, 2009.

CUNHA, N. G. [et al]. **Estudo dos solos do município de Santa Vitória do Palmar**. Pelotas: Universitária/UFPel; EMBRAPA/CPACT; 1996.

DAMIN, V. **Biodegradação, sorção e dessorção do herbicida C-Diuron em dois latossolos tratados com lodo de esgoto**. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiros. Piracicaba: 2005.

DARKO-KAGYA, K; KHODADOUST, A. P.; REDDY, K. R. Reactivity of aluminum lactate-modified nanoscale iron particles with pentachlorophenol in soils. **Environmental Engineering Science**, v. 27, n. 10, p. 861-869, 2010.

- DERCOVÁ, K.; SEJÁKOVÁ, Z.; SKOKANOVÁ, M.; BARANČÍKOVÁ, G.; MAKOVNÍKOVÁ, J. Potential use of organomineral complex (OMC) for bioremediation of pentachlorophenol (PCP) in soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 58, n. 3-4, p. 248–253, 2006.
- DIAGBOYA, P. N.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O. Distribution and interactions of pentachlorophenol in soils: The roles of soil iron oxides and organic matter. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 191, p. 99–106, 2016.
- DIEN, N. T.; DE WINDT, W.; BUEKENS, A.; CHANG, M. B. Application of bimetallic iron (BioCAT slurry) for pentachlorophenol removal from sandy soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252-253, p. 83–90, 2013.
- DORES, E. F. G. C.; FREIRE, E. M. L. Contaminação do Ambiente Aquático por Pesticidas. Vias de Contaminação e Dinâmica dos Pesticidas no Ambiente Aquático. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 9, p. 1-18, Jan./Dez. 1999.
- DUTRA, M. C. **Filmes biodegradáveis de amido e polietileno: desenvolvimento, síntese e caracterização de nanopartículas de ferro-zero valente (NZVI) aplicadas ao tratamento de águas contaminadas com 4-Clorofenol**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2015.
- EDULJEE, G. Secondary exposure to dioxins through exposure to PCP and its derivatives. **Science of The Total Environment**, v. 232, n. 3, 193-214, 1999.
- EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Humberto Gonçalves dos Santos ... [et al.]. 5. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018.
- EPA. United States Prevention, Pesticides EPA 739-R-08-008. Environmental Protection and Toxic Substances September 25, 2008. Agency (7510P). **Reregistration Eligibility Decision for Pentachlorophenol**. Disponível em: <https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/pcnb_red.pdf> Acesso em: 20 fev. 2020.
- FARIA, E. M.; ELEAMEN, G. R. A.; SILVA, A. E.; MENDONÇA, E. A. M.; OLIVEIRA, E. E. Nanotecnologia e meio ambiente: uma análise sobre os riscos e benefícios dessa tecnologia em um contexto atual. **Biofar, Rev. Biol. Farm.** Campina Grande/PB, v. 9, n. 1, p. 18-26, março/maio, 2013.
- FAY, E. F.; SILVA, C. M. M. S. Comportamento e destino de agrotóxicos no ambiente solo-água. In: SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E. F. (Ed.). **Agrotóxicos e ambiente**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004, Cap. 3, 107-143.
- FÉLIX, F. F.; NAVICKIENE, S.; DÓREA, H. S. Poluentes orgânicos persistentes (POPs) como indicadores da qualidade dos solos. **Revista da Fapese**, v.3, n. 2, p. 39-62, jul./dez. 2007.
- FEPAM. Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Rio Grande do Sul. **Mapa de Classificação dos Solos do Estado do Rio Grande do Sul quanto à Resistência a Impactos Ambientais**. Porto Alegre: FEPAM, 2001.

FORMIGHERI, L. E. **A Geologia do Rio Grande do Sul e do Brasil**. Geologia de Engenharia Civil. 2013. Disponível em: <[tps://www.passeidireto.com/arquivo/1708408/geologia-do-rs-e-do-brasil](https://www.passeidireto.com/arquivo/1708408/geologia-do-rs-e-do-brasil)>. Acesso: 10 de dez. 2019.

GIORDANO FILHO, A. S.; SOUZA, E. F. **Preparação e caracterização de nanopartículas e/ou nanoestruturas para remediação ambiental**. Anais do XX Encontro de Iniciação Científica e Anais do V Encontro de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, 2015. Disponível em: http://www.puc-campinas.edu.br/websist/Rep/Sic08/Resumo/2015819_102958_538746321_resliz.pdf. Acesso em: 09 mar. 2016.

GUEMIZA, K.; COUDERT, L.; TRAN, L. H.; METAHNI, S.; BLAIS, J.-F.; BESNER, S.; MERCIER, G. Influence of Soil Parameters on the Efficiency of the Attrition Process to Remove Metals, PCP, Dioxins and Furans from Contaminated Soils. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 12, 2017.

GUNAWARDANA, B.; SINGHAL, N.; SWEDLUND, P. Degradation of chlorinated phenols by zero valent iron and bimetals of iron: a review. **Environmental Engineering Research**, v. 16, n. 4, p. 187-203, 2011.

HANKE, D.; MELO, V. F.; DIECKOW, J.; DICK, D. P.; BOGNOLA, I. A. Influência da matéria orgânica no diâmetro médio de minerais da fração argila de solos desenvolvidos de basalto no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 39, p. 1611-1622, 2015.

HE, Y.; XU, J.; WANG, H.; MA, Z.; CHEN, J. Detailed sorption isotherms of pentachlorophenol on soils and its correlation with soil properties. **Environmental Research**, v. 101, n. 3, 362–372, 2006 (A).

HE, Y.; XU, J.; WANG, H.; ZHANG, Q.; MUHAMMAD, A. Potential contributions of clay minerals and organic matter to pentachlorophenol retention in soils. **Chemosphere**, v. 65, n. 3, p. 497–505, 2006 (B).

HE, Y.; ZENG, F.; LIAN, Z.; XU, J.; BROOKES, P. C. Natural soil mineral nanoparticles are novel sorbents for pentachlorophenol and phenanthrene removal. **Environmental Pollution**, v. 205, p. 43–51, 2015.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Rio Grande do Sul**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/panorama>>. Acesso em: jan. 2020.

IBRAHIM, H. M.; AWAD, M.; AL-FARRAJ, A. S.; AL-TURKI, A. M. Effect of flow rate and particle concentration on the transport and deposition of bare and stabilized zero-valent iron nanoparticles in sandy soil. **Sustainability**, v. 11, n. 23, p. 6608, 2019.

IPCS. International Programme on Chemical Safety. **Environmental Health Criteria 71. Pentachlorophenol**. 2007. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc71.htm>>. Acesso em 10 fev. 2020.

JIANG, D.; ZENG, G.; HUANG, D.; CHEN, M.; ZHANG, C.; HUANG, C.; WAN, J. Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero valent iron. **Environmental Research**, v. 163, p. 217–227, 2018.

KARN, B.; KUIKEN, T.; OTTO, M. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 16, n. 1, p. 165-178, 2011.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, v. 5, p. 17-40, 1998.

KNAPPETT, J. A.; CRAIG, R. F. **Craig mecânica dos solos**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamentos de pesticidas em solos: fundamentos. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S.; ALVAREZ V., V.H., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 3, p. 291-334, 2003.

LI, Y.; ZHANG, Y.; LI, J.; ZHENG, X. Enhanced removal of pentachlorophenol by a novel composite: Nanoscale zero valent iron immobilized on organobentonite. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 12, p. 3744–3749, 2011.

LIAO, C.-J.; CHUNG, T.-L.; CHEN, W.-L.; KUO, S.-L. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soil using nano-scale zero-valent iron with hydrogen peroxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 265(1-2), p. 189–194, 2007.

LUCHINI, L. C.; LORD, K. A.; RUEGG, E. F. Sorption and desorption of pesticides on brazilian soils. **Ciência e Cultura**, v. 33, n. 1, p. 97-101. 1981.

MACEDO, W. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Município de Bagé**. Bagé, EMBRAPA-UEPAE de Bagé, 1984.

MANCIULEA, I.; DUMITRESCU, L. **Pentaclorofenol**. Learning Toxicology Through Open Educational. Disponível em: <http://moodle.toxoer.com/pluginfile.php/5717/mod_page/content/2/U3_PCP_Po.pdf> Acesso em: dez. 2019.

MATOS, E. S. **Sintetização, caracterização e aplicação do ferro metálico nanoparticulado na redução de compostos organoclorados para a recuperação ambiental**. São José dos Campos: INPE, 2010.

MCBRIDE, B. M. **Envioronmental Chemistry of Soils**. Oxford, New York, 1994.

MEDAGLIA, M. E. **Estudo de solos no município de Bagé**. Publicado em 1973. Disponível em: <<https://revistas.fee.tche.br/index.php/boletim-geografico-rs/article/download/3302/3374>> Acesso em: 10 fev. 2020.

MELFI, A. J.; PEDRO, G. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 1 : Caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedogeológica. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 7, p. 271-286, 1977.

MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A.; FERREIRA, J. N.; COGO, J. M.; SILVA, R. A. R.; GUERRA, D. L. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção - uma pesquisa inovadora em universidades. **Revista de Ciências Agro-Ambientais**, Alta Floresta, v.9, n.1, p.141-152, 2011.

MITCHELL, J. K. **Fundamentals of soil behavior**. John Wiley & Sons, Inc., 2nd Ed., New York, 1992.

MUKHERJEE, R.; KUMAR, R.; SINHA, A.; LAMA, Y.; SAHA, A. K. A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 5, p. 443-466, 2016.

MUSUMECI, M. R. Defensivos agrícolas e sua interação com a microbiota do solo. In: TSAI, S. M.; NEVES, M. C. P. **Microbiologia do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira do Solo, 1992, p. 341-360.

NAIDU, R.; BOLAN, N. S. Chapter 2 Contaminant chemistry in soils: Key concepts and bioavailability. **Developments in Soil Science**, p. 9-37, 2008.

NANOIRON s.r.o. **Nanoiron, Future technology**. Disponível em: <<http://www.nanoiron.cz/en/nanofer-25s>>. Acesso em: dez. 2019.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR., R. S. et al. (eds.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. 2011. ISBN 978-85-64619-02-9.

OLIVEIRA, J. S.; SCHMITT, C.; BERTOLAZI, V.; INDA, A. V. **Mineralogia da fração argila de Latossolos do Rio Grande do Sul**. XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Natal/RN, Agosto 2015.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421-430, 2010.

PÉREZ, A. P.; EUGENIO, N. R. **JRC**. 2018. Disponível em: <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC107508/jrc107508_2018.1264_src_final_progress_in_the_management_contaminated_sites_in_europe_eur_29124_en_online-final_1.pdf>. Acesso em janeiro de 2020.

PINTO, A. R. C. V. **Remediação de solos contaminados com produtos farmacêuticos – oxidação/redução química**. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia do Porto. Porto, novembro de 2011.

POURSABERI, T.; KONOZ, E.; MOHSEN SARRAFI, A. H.; HASSANISADI, M.; HAJIFATHLI, F. Application of nanoscale zero-valent iron in the remediation of DDT from contaminated water. **Chemical Science Transactions**, v. 1, n. 3, p. 658-668, 2012.

PU, X.; CUTRIGHT, T. J. Sorption-desorption behavior of PCP on soil organic matter and clay minerals. **Chemosphere**, v. 64, n. 6, p. 972-983, 2006.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, 2004.

RABBANI, M. M.; AHMED, I.; PARK, S. J. Application of Nanotechnology to Remediate Contaminated Soils. In: **Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils**, 219-230, 2016.

RAJAN, C. S. Nanotechnology in groundwater remediation. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 2, n. 3, 2011.

REDDY, K. R.; KARRI, M. R. Removal and degradation of pentachlorophenol in clayey soil using nanoscale iron particles. In **GeoCongress 2008: Geotechnics of Waste Management and Remediation**, p. 463-470, 2008. (A)

REDDY, K. R.; KARRI, M. R. Electrokinetic delivery of nanoiron amended with surfactant and cosolvent in contaminated soil. In **Proceedings of the international conference on waste engineering and management**, Hong Kong, 2008. (B)

REDDY, K. R.; DARNAULT, C.; DARKO-KAGYA, K. Transport of Lactate-Modified Nanoscale Iron Particles in Porous Media. **J. Geotechnical and Geoenvironmental Eng.** v. 140, n. 2, 2014.

REDDY, K. R.; KHODADOUST, A. P.; DARKO-KAGYA, K. Transport and Reactivity of Lactate-Modified Nanoscale Iron Particles for Remediation of DNT in Subsurface Soils. **Journal of Environmental Engineering**, v. 140, n. 12, 2014.

REN, X.; ZENG, G.; TANG, L.; WANG, J.; WAN, J.; LIU, Y.; YU, J.; YI, H.; YE, S.; DENG, R. Sorption, transport and biodegradation – An insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. **Science of the Total Environment**, p. 610–611, 2018.

RUIZ, M. S.; YU, A. S.; MARTINS, F. E.; GONÇALVES, L. R. Tecnologias de remediação de áreas contaminadas com organoclorados: uma avaliação preliminar visando possíveis aplicações no sítio da Rua Cápuá, Santo André/SP. **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade – GeAS**. São Paulo, v. 1, n. 2, p. 102-123, jul./dez. 2012.

SANTOS, P. R. C.; DAIBERT, J. D. **Análise dos solos, formação, classificação e conservação do meio ambiente**. São Paulo: Érica, 2014.

SHIH, Y. H.; CHEN, M. Y.; SU, Y. F.; TSO, C. P. Concurrent oxidation and reduction of pentachlorophenol by bimetallic zerovalent Pd/Fe nanoparticles in an oxic water. **Journal of Hazardous Materials**, 301, 416-423, 2016.

SILVA, W. T. L.; MARTELLI, L. F. A.; ALMEIDA, T. L.; MILORI, D. M. B. P.; MARTIN NETO, L. Contaminação do solo: aspectos gerais e contextualização na química ambiental. In: ROSA, A. H.; FRACETO, L. F.; MOSCHINI-CARLOS, V. **Meio ambiente e sustentabilidade**. 2012.

SOUZA, A. L.; MATSURA, E. E.; MIRANDA, J. H.; COLOMBO, A. Ajuste de parâmetros de transporte de solutos no solo utilizando Matlab 6.5. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v.31, n.6, p.1064-1074, nov./dez. 2011.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Tecno-logica**, v. 15, n. 1, p. 15-21, 2011.

STRECK, E. V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R. S. D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P. C.; SCHNEIDER, P.; GIASSON, E.; PINTO, L. F. S. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2. ed. rev. e ampl. Porto Alegre: Emater/RS, 2008.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Solos, 1992.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. (Orgs.). **Decifrando a Terra**. 2. ed. Rio de Janeiro: Companhia Editora Nacional, 2009.

TESSARO, E. F. **Nanobiorremediação de solo contaminado com pentaclorofenol**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Passo Fundo. Passo Fundo, 2018.

THOMÉ, A.; REDDY, K. R.; REGINATTO, C.; CECCHIN, I. Review of nanotechnology for soil and groundwater remediation: brazilian perspectives. **Water Air Soil Pollut**, 226, 121, 2015.

THOMÉ, A.; KNOP, A. **Migração de contaminantes no solo**. In: II Simpósio Nacional de uso da água na agricultura, 2006, Passo Fundo, v. 1, p. 1-14. Disponível em: <<http://www.upf.br/cbhpf/index.php/conteudo/artigos/category/20-ii-simposio-nac-sobre-o-uso-da-agua-na-agricultura>> Acesso em 25 set. 2016.

THUAN, N. T.; HAI, T. V.; HIEN, T. T.; BEEN, C. M. Rapid removal of pentachlorophenol from soil by low thermal with zero valent iron. **Sci. Int. (Lahore)**, v. 29, n. 2, p. 43-47, 2017.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency. **Contaminated land**. 2020. Disponível: <https://www.epa.gov/report-environment/contaminated-land>. Acessado em janeiro de 2020.

VAN STRAALLEN, N. M. Assessment of soil contamination – a functional perspective. **Biodegradation**, v. 13, n. 1, p. 41-52, 2002.

VILLWOCK, J. A.; TOMAZELLI, L. J. **Planície Costeira do Rio Grande do Sul: gênese e paisagem atual**. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/estruturas/chm/_arquivos/cap_2_lagoa_casamento.pdf> Acesso em: 10 fev. 2020.

WANG, X.; LI, Y.; DONG, D. Sorption of pentachlorophenol on surficial sediments: The roles of metal oxides and organic materials with co-existed copper present. **Chemosphere**, v. 73, n. 1, p. 1-6, 2008.

WEST, S. I.; WHITE, C. N.; DENG, Y.; MCINNES, K. J.; JUO, A. S. R. DIXON, J. B. Kaolinite, halloysite and iron oxide influence on physical behavior of formulated soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 68, p. 1452-1460, 2004.

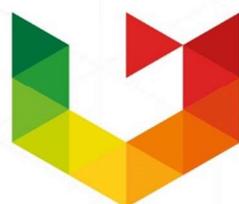
WHO. World Health Organization. **Environmental Health Criteria 71, Pentachlorophenol**, Geneva, 1987.

YAN, W.; LIEN, H. L.; KOEL, B. E.; ZHANG, W. X. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. **Environ. Sci.: Process. Impacts**, v. 15, n. 1, p. 63-77, 2013.

YUAN, S.; LONG, H.; XIE, W.; LIAO, P.; TONG, M. Electrokinetic transport of CMC-stabilized Pd/Fe nanoparticles for the remediation of PCP-contaminated soil. **Geoderma**, v. 185, p. 18-25, 2012.

ZHANG, W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. **J. Nanopart Res**, v. 5, p. 323-332, 2003.

ZHANG, S.; LI, X.; YANG, Y.; LI, Y.; CHEN, J.; DING, F. Adsorption, transformation, and colloid-facilitated transport of nanozero-valent iron in soils. **Environmental Pollutants and Bioavailability**, v. 31, n. 1, p. 208-218, 2019.



UPF

UNIVERSIDADE
DE PASSO FUNDO

UPF Campus I - BR 285, São José
Passo Fundo - RS - CEP: 99052-900
(54) 3316 7000 - www.upf.br