

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

Área de concentração: Infraestrutura e Meio Ambiente

Dissertação de Mestrado

NANOBIORREMEDIAÇÃO DE PENTACLOROFENOL E
CROMO HEXAVALENTE EM SOLO RESIDUAL DE
BASALTO

Adriano Ineia

Passo Fundo

2022



Adriano Ineia

NANOBIORREMEDIAÇÃO DE PENTACLOROFENOL E
CROMO HEXAVELENTE EM SOLO RESIDUAL DE BASALTO

Dissertação 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 Mestre, sob a orientação do Prof. Dr. Antonio Thomé e co-orientação do Prof. Dr. Iziquiel Cecchin.

Passo Fundo, 2022

CIP – Catalogação na Publicação

I42n Ineia, Adriano
Nanobiorremediação de pentaclorofenol e cromo hexavalente em solo residual de basalto / Adriano Ineia. – 2022.
99 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Thomé.
Coorientador: Prof. Dr. Iziqiel Cecchin.
Dissertação (Mestre em Engenharia) – Universidade de Passo Fundo, 2022.

1. Metais - Toxicologia. 2. Biorremediação. 3. Compostos organocloro. 4. Solos - Poluição. I. Thomé, Antonio, orientador. II. Cecchin, Iziqiel, coorientador. III. Título.

CDU: 628.516

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

AGRADECIMENTOS

A DEUS! Por ter me privilegiado com essa oportunidade do mestrado. Dentre as inúmeras aprendizagens e conquistas, a que posso destacar é o salto na minha curva de aprendizagem.

A minha mãe Natalina que é o ser humano da melhor qualidade. Obrigado por ser o meu maior exemplo de vida. Ao meu pai que é uma referência em comprometimento e base familiar.

Ao meu irmão Diego que me possibilitou ser tio e dindo do Bernardo... Sem dúvidas o meu maior privilégio de vida. Sua chegada nos ensinou, que o verdadeiro amor não está em receber, mas sim em compartilhar e retribuir.

Ao professor Dr. Antonio Thomé! Não existem palavras para agradecer o teu empenho e dedicação dispensada a minha pessoa e a esse estudo. Tua grandiosidade docente e científica está fundamentada na sua humildade e generosidade.

Ao meu coorientador Dr Iziquiel Cecchin! Minha gratidão pela tua disponibilidade e expertise de me estimular a me desenvolver. Que algum dia eu possa ser um docente de excelência como você, muito obrigado pela parceria e amizade.

Aos meus bolsistas Bianca e Francisco que tornaram esse estudo possível, devido a sua proatividade e comprometimento. A Universidade de Passo Fundo por me possibilitar ter um ecossistema ideal para o desenvolvimento dessa pesquisa. E dentro desse universo expresse imensa gratidão a Linha de Pesquisa de Geotecnia Ambiental que por incontáveis vezes contribui a esse estudo.

Aos meus amigos e incentivadores! E aqui não identifico nenhum, pois o fato de não reconhecer alguém seria injusto, por isso, todos que contribuíram de forma assertiva na minha formação pessoal e profissional, fica registrado a minha gratidão e respeito.

“Agir e sofrer, é um lugar de aprendizagem da esperança.”

(Papa Bento XVI).

“Desistir? Eu já pensei seriamente nisso, mas nunca me levei realmente a sério. É que tem mais chão nos meus olhos do que cansaço nas minhas pernas, mais esperança nos meus passos do que tristeza nos meus ombros, mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça.”

(Cora Coralina).

RESUMO

O crescimento exponencial da população, associada ao intenso crescimento industrial não planejado, gerou sérios problemas em áreas contaminadas por compostos tóxicos. O descarte indevido de compostos metálicos tóxicos e organoclorados ao meio ambiente, vem sendo motivo de muitos estudos devido a sua relevância e necessidade, pois milhares de áreas foram impactadas. Diante desta perspectiva, a biorremediação se tornou uma alternativa interessante e mais recentemente a nanobiorremediação. Objetiva-se com este estudo, avaliar a nanobiorremediação em um solo residual de basalto contaminado por organoclorados e metais tóxicos, empregando nano partículas de ferro zero valente e microrganismos originários do solo. O método experimental deste estudo, consiste na determinação de toxicidade, avaliação da efetividade do nFeZ e aplicação da técnica de nanobiorremediação. Análise de toxicidade vai ser realizada através do método de produção de CO₂. Para realização dos testes, foram adotadas concentrações de 20 a 50 mg/kg de pentaclorofenol e cromo hexavalente (Cr VI). O CO₂ será medido a cada 02 dias, para se ter um monitoramento em diferentes tempos dos teores residuais. Já no intuito de avaliar a eficiência de degradação, se definiu o emprego de 04 concentrações de nFeZ, duas concentrações de Cr VI e PCP de 50 mg/kg, esses teores serão analisados em 04 tempos distintos (0, 24, 48 e 144 horas). Na premissa, de avaliar a nanobiorremediação serão adotados dois tipos de contaminações PCP e Cr VI, 04 concentrações de nFeZ (0, 10, 20 e 40 g/kg) e 06 tempos distintos (1, 8, 15, 30, 45 e 60 dias). Referente a descontaminação estatística do cromo hexavalente, é perceptível observar que as variáveis tempo e concentração de nFeZ são os principais responsáveis pela variável de resposta. Supostas justificativas para isso é de que o tempo favorece o processo de redução e a concentração de nFeZ potencializa a degradação do contaminante. Já para o pentaclorofenol as principais variáveis que interferem na resposta é a concentração e o tipo da contaminação, pois o nFeZ interfere na seletividade do contaminante a ser degradado, a nano partícula tende a interagir preferencialmente com o contaminante inorgânico Cr VI ao invés do orgânico PCP. Conclui-se que a nanobiorremediação é uma técnica que demanda tempos superiores a 60 dias para se constatar a efetividade da microbiota nativa.

Palavras-chave: Metais tóxicos, Nano ferro, Organoclorados.

ABSTRACT

The exponential growth of the population, associated with intense unplanned industrial growth, has created serious problems in areas contaminated by toxic compounds. The improper disposal of toxic and organochlorine metallic compounds to the environment has been the subject of many studies due to their necessity and necessity, as they were impacted from areas surveyed. Given this perspective, bioremediation has become an interesting alternative and more recently a nanobioremediation. The objective of this study is to evaluate the process of this alternative in a residual basalt soil contaminated by organochlorines and toxic metals, using nano-particles of zero valiant iron (nZVI) and microorganisms from the soil. The experimental method of this study consists of determining toxicity, evaluating the effectiveness of nZVI and applying the nanobioremediation technique. Toxicity analysis will be carried out using the CO₂ production method. To perform the tests, intermediate standards of 20 to 50 mg / kg of pentachlorophenol and hexavalent chromium (Cr VI) were adopted. CO₂ will be measured every 02 days, in order to have a monitoring at different times of the residual contents. In order to evaluate the efficiency of degradation, it was defined the use of 04 nZVI procedures, two practices of Cr VI and PCP (50 mg/kg), these levels will happen in 04 different times (0, 24, 48, 144 days). In the premise, to evaluate a nanobioremediation, two types of contamination will be adopted, 04 nZVI adjustments (0, 10, 20 e 40 g/kg) and 06 different times (1, 8, 15, 30, 45, 60 days). Regarding the statistical decontamination of hexavalent chromium, it is noticeable to observe that the variables time and nZVI concentration are the main responsible for the response variable. Supposed justifications for this are that the time favors the reduction process and the concentration of nZVI enhances the degradation of the contaminant. For pentachlorophenol, the main variables that interfere in the response are the concentration and the type of contamination, because the nZVI interferes in the selectivity of the contaminant to be degraded, the nano particle tends to interact preferentially with the inorganic contaminant Cr VI instead of the organic PCP. It is concluded that nanobioreremediation is a technique that requires more than 60 days to be effective for the native microbiota.

Key-words: Toxic metals, Nano iron, Organochlorines.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais fontes de contaminação do solo.....	7
Tabela 2- Exemplos de contaminantes e concentração de NPs utilizados	11
Tabela 3- Reações predominantes nos contaminantes inorgânicos.....	17
Tabela 4- Propriedades do Pentaclorofenol.....	30
Tabela 5- Características no NanoFer Star	43
Tabela 6- Análise de variância dos resultados de Cromo Hexavalente mono e multi-espécie	59
Tabela 7- Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Cromo Hexavalente	60
Tabela 8- Análise de variância dos resultados de Pentaclorofenol nas contaminações mono e multi-espécie.....	65
Tabela 9- Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Pentaclorofenol.....	66
Tabela 10 - Análise de variância dos resultados de Cromo Hexavalente mono e multi-espécie	80
Tabela 11- Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Cromo Hexavalente	80

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Tipos de nFeZ, dosagens otimizadas e suas vantagens.....	23
Quadro 2- Modelos de metabolismo referentes a desalogenação de organoclorados	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Delimitação da pesquisa da dissertação.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 2- Monitoramento das áreas contaminadas no Estado de São Paulo	8
Figura 3- Relação dos grupos de contaminantes no estado de São Paulo	9
Figura 4- Relação de técnicas empregadas na remediação de solos do Estado de São Paulo, segundo a CETESB	10
Figura 5- Estratégias de produção de nano ferro	12
Figura 6- Reatividade da nano partícula com o passar do tempo	15
Figura 7- Mecanismos de descloração reductiva por monometálico nFeZ e dopados com paládio	16
Figura 8- Reações predominantes nos contaminantes inorgânicos	17
Figura 9- Mecanismos que limitam a movimentação das nano partículas em meio poroso	18
Figura 10- Diagrama do pH de Cr na solução	21
Figura 11- As diferentes especiações de Cromo Hexavalente	21
Figura 12- Isômeros de clorofenóis	29
Figura 13- Variação da solubilidade do PCP em relação ao pH	31
Figura 14- Características de nanomateriais à base de carbono, metal e óxido metálico.....	34
Figura 15- Principais vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de síntese de nanomateriais.....	35
Figura 16- Diferentes mecanismos de adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, por intermédio de compósitos minerais de biochar de argila (BC)	36
Figura 17- Nanobiorremediação de solo contaminado por atividades antropogênicas	38
Figura 18- Biorremediação de solo pós-tratamento com nFeZ.....	39
Figura 19- Delineamento de programa experimental adotado para esse estudo	42
Figura 20- Imagem das nano partículas Nanofer Star	44
Figura 21- Processo de ativação do nFeZ conforme fabricante	45
Figura 22- Delineamento da contaminação de Pentaclorofenol.....	46
Figura 23- Delineamento da contaminação de Cromo Hexavalente	47
Figura 24- Delineamento da contaminação de Pentaclorofenol e Cromo Hexavalente	48
Figura 25- Extração do Pentaclorofenol.....	49
Figura 26- Delineamento experimental do ensaio de toxicidade	51
Figura 27- Representação esquemática do Frasco de Bartha	52
Figura 28- Delimitação da análise da efetividade do nFeZ.....	56
Figura 29- Fluxograma experimental da aplicação da técnica de Nanobiorremediação.....	57
Figura 30- Curva de calibração linearizada.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 31- Formação de quelatos de coloração violeta.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 32- Curva de calibração linearizada.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 33- Decaimento da concentração de Cromo Hexavalente	58
Figura 34 - Decaimento da concentração de Cr VI em diferentes adições de nFeZ	59
Figura 35- Teste de Tukey: Avaliação das médias para Cromo Hexavalente.....	62
Figura 36- Variação do teor residual do contaminante mono e multi-espécie	63
Figura 37- Decaimento da concentração de Pentaclorofenol	64
Figura 38 - Decaimento da concentração de PCP em diferentes adições de nFeZ	64
Figura 39- Teste de Tukey: Avaliação das médias para Pentaclorofenol.....	67
Figura 40 - Variação do teor residual do contaminante mono e multi-espécie	68
Figura 41- Decaimento dos contaminantes Cr VI e PCP	68
Figura 42 - Decaimento da concentração de Cr VI em diferentes concentrações de nFeZ.....	69
Figura 43 - Decaimento da concentração de Cr VI em diferentes concentrações de nFeZ.....	70
Figura 44 - Variação do teor residual em contaminações mono e multi-espécie	71
Figura 45 - Monitoramento da produção de CO ₂ em contaminação com nFeZ.....	72

Figura 46 - Monitoramento da produção de CO2 em contaminação com Pentaclorofenol	73
Figura 47 - Monitoramento da produção de CO2 em contaminação com Cromo Hexavalente	74
Figura 48 - Monitoramento da produção de CO2 em contaminação multi-espécie de Pentaclorofenol e Cromo Hexavalente	75
Figura 49 - Normalização da produção de CO2 para as unidades experimentais no tempo de 100 dias	76
Figura 50 - Teor residual do Pentaclorofenol em função do tempo nos experimentos de Nanobiorremediação	78
Figura 51 - Teor residual em função do tempo nos experimentos de Nanobiorremediação	79
Figura 52 - Verificação das médias através do Teste de Tukey	81
Figura 53 - Superfície de resposta para o experimento de Nanobiorremediação	82

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	4
1.1.2 Objetivo Geral	4
1.1.3 Objetivos Específicos	5
1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Contaminação do solo e águas subterrâneas	6
2.2. Nano partículas em remediação de solos e águas subterrâneas	10
2.3. Síntese e caracterização de partículas nFeZ	12
2.4. Propriedades do nZVI e estrutura	13
2.5. Reatividade de nano partículas com contaminantes	14
2.6. Transporte de nano partículas em meio poroso e seus mecanismos	18
2.7. Cromo	19
2.8. Contaminação do solo por Cr (VI)	20
2.8.1. Remediação de solo contaminado com Cr (VI) por nZVI	22
2.8.2. Fatores que afetam na remediação de solos por nFeZ, contaminados por cromo hexavalente	25
2.8.2.1. <i>Valor do pH inicial e seus efeitos na remediação de Cr (VI), por nFeZ</i>	25
2.8.2.2. <i>Temperatura de reação e seus efeitos</i>	25
2.8.3. Mecanismos de interação entre nFeZ e Cr (VI)	26
2.8.3.1. <i>Mecanismos de redução</i>	26
2.8.3.2. Mecanismos de adsorção	27
2.9. Histórico de pesticidas e organoclorados	28
2.9.1. Pentaclorofenol (PCP)	29
2.9.2. O comportamento e as reações do pentaclorofenol no solo	31
2.9.3. Contaminação e biorremediação de pentaclorofenol	32
2.10. Nanobiorremediação	33
2.10.1. Comportamento das nanopartículas na remediação de solos	39
2.10.2. Benefícios e implicações do uso da nanobiorremediação	40
3. MÉTODO DE PESQUISA	42
3.1. Materiais	42
3.1.2. Caracterização solo residual de basalto	43
3.1.3. Nanofer Star® (nFeZ)	43
3.1.4. Processo de ativação do nFeZ	44
3.1.5. Método de contaminação do pentaclorofenol, do cromo hexavalente e pentaclorofenol/cromo hexavalente	45

3.1.6.	Determinação da extração do pentaclorofenol (PCP)	49
3.1.7.	Determinação da toxicidade à microbiota	50
3.1.8.	Montagem do experimento	51
3.1.9.	Determinação da produção de CO ₂	52
3.1.10.	Análise de pentaclorofenol	53
3.1.11.	Análise do cromo hexavalente	53
3.1.12.	Determinação da eficiência de degradação	55
3.1.13.	Ensaio de nanobiorremediação	56
4.	RESULTADOS	58
4.1.	Efetividade de degradação de nano ferro zero valente	58
4.1.2.	Decaimento da contaminação mono-espécie - Cromo Hexavalente	58
4.1.3.	Análise estatística da efetividade de descontaminação	59
4.1.3.1.	<i>Cromo Hexavalente</i>	59
4.1.4.	Decaimento da contaminação mono-espécie - Pentaclorofenol	63
4.1.5.	Análise estatística da efetividade de descontaminação	65
4.1.5.1.	<i>Pentaclorofenol</i>	65
4.1.6.	Decaimento da contaminação multi-espécie – Cromo hexavalente e Pentaclorofenol	68
4.2.	Determinação da toxicidade dos elementos nFeZ, pentaclorofenol, cromo hexavalente e pentaclorofenol/cromo hexavalente	71
4.2.1.	Determinação da toxicidade dos elementos	71
4.3.	Ensaio de Nanobiorremediação	77
4.3.1.	Análise estatística do ensaio de Nanobiorremediação	79
5.	CONCLUSÃO	83
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1. INTRODUÇÃO

Sob a perspectiva da conjuntura atual, a busca por soluções para contaminação de áreas degradadas é fundamental para um desenvolvimento seguro e equitativo. O histórico do desenvolvimento antropoceno da população mundial, progresso industrial e atividades antrópicas, deixaram um registro ambiental severo e preocupante em áreas poluídas por contaminantes orgânicos e inorgânicos que são nocivos e deletérios a saúde humana e equilíbrio ambiental (LEICHENKO; O'BRIEN, 2020).

Os efeitos colaterais desses impactos ambientais estão presentes por todo o mundo. E com o passar das últimas décadas o problema foi se acentuando devido à falta de planejamento urbano, extração de recursos naturais de forma desenfreada e entre outros agravantes. Assim, surgiu um questionamento: Como compatibilizar o desenvolvimento sustentável com os interesses humanos e a recuperação dessas áreas, fundamentais para a existência humana?

Catástrofes referentes às contaminações ambientais que ocorreram pelo mundo todo embasaram a criação de políticas mais ativas e preventivas. O assunto se tornou pauta nos mais diversos âmbitos da sociedade como econômico, político, social, ambiental e cultural, devido a sua importância para as futuras gerações. Este evento propiciou um grande investimento na recuperação destas áreas, mas ainda de forma não proporcional ao tamanho da necessidade (HU *et al.*, 2006).

Estes cataclismos fomentam o investimento na recuperação de áreas degradadas, por parte dos órgãos públicos e governos mundiais. Nos Estados Unidos, segundo os especialistas estima-se que aproximadamente 350.000 áreas estão contaminadas. Esse processo é oneroso e longo, pois são necessários 8,3 bilhões de dólares/ano e mais de 30 anos para efetivar a remediação destes locais (USEPA, 2004).

A Europa compartilha deste diagnóstico, por ter aproximadamente 342.000 áreas contaminadas e 2,5 milhões de sítios em potencial. Se tratando destas áreas identificadas, a descontaminação também é dispendiosa e lenta. Os orçamentos previstos nesta descontaminação, está estimada em cerca de 6 bilhões de dólares/ano (PANAGOS *et al.*, 2013).

Na atual conjuntura brasileira, o número total de áreas contaminadas é desconhecido. Os órgãos de meio ambiente, vem implementando esforços na quantificação dessa situação ambiental nacional. Em maio de 2002, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB) emitiu pela primeira vez a lista de áreas contaminadas do Estado

paulista, os registros totalizaram 255 áreas contaminadas. Esse monitoramento vem sendo atualizado constantemente, em 2019 o relatório emitido pelo órgão registrou 828 áreas contaminadas e risco confirmado. Este documento também distribui e classifica o atual status de classificação dessas regiões, 652 localidades estão sob investigação de contaminantes, 1.375 áreas em processo de monitoramento para encerramento e 226 áreas reabilitadas para o uso declarado (CETESB, 2019). Os principais grupos de contaminantes do Estado de São Paulo são provenientes de combustíveis automotivos e solventes aromáticos.

A aprovação e sanção da resolução CONAMA 420 em 28 de dezembro de 2009, propôs diretrizes de gerenciamento de áreas contaminadas. Esse documento normatiza critérios e condições da qualidade do solo e níveis balizadores de substâncias químicas decorrente de atividades antrópicas. A finalidade deste instrumento é de promover um gerenciamento ambiental de áreas degradadas, pois o nível de urbanização e industrialização contribui para o crescimento delas (THOMÉ *et al.*, 2015).

A perspectiva futura da remediação de solos no Brasil tende a se intensificar, pois o mapeamento das áreas contaminadas se encontra em estágio preliminar. Diante disso, a busca por tecnologias que aceleram o processo de descontaminação é promissora e necessária. Dentre as alternativas disponíveis destaca-se as modalidades *ex situ* das quais o material contaminado é removido e tratado em condições controladas. E as *in situ* que tratam in loco o impacto ambiental (SHARMA e REDDY, 2004). A modalidade *in situ* tende ganhar cada vez mais espaço e aplicação, devido às suas vantagens técnicas econômicas e ambientais (KARN *et al.*, 2011 e REDDY, 2004).

O ímpeto pela busca por novas tecnologias de escala nanométricas para remediação de áreas contaminadas por poluentes orgânicos e inorgânicos, ganha relevância devido à complexidade da descontaminação. A remediação por nanomateriais apresenta alto potencial de reduzir custos de projetos de áreas vultosas, minoração do tempo de descontaminação e redução da concentração de contaminantes a valores próximos de zero (KARN *et al.*, 2011).

Diante desse panorama, a integração da nanotecnologia a técnicas de remediação de solos como a biorremediação, ganham evidência e relevância. Devido ao alto potencial de reatividade das nanopartículas, que tem a capacidade de reduzir as concentrações de poluentes altamente tóxicos, a níveis que a própria microbiota nativa pode continuar o processo de descontaminação dos resíduos no solo. Portanto, essa técnica se apresenta como uma potencial alternativa sustentável na compatibilização de recursos econômicos, nanotecnologia e descontaminação acelerada.

A atual conjuntura mundial padece devido às contaminações desencadeadas pela urbanização e industrialização não planejada. Esses registros provocaram a vulnerabilidade dos aquíferos e utilização do solo (UECHI *et al.*, 2017). A degradação ambiental e contaminação das áreas de terras são ameaças ao ecossistema terrestre, pois impacta a biosfera das águas subterrâneas, sendo este um dos *habits* menos explorados (GRIEBLER *et al.*, 2010).

A constante evolução do setor agrícola e combustível fóssil se acentuaram no pós-guerra da década de 1950. Pois, se fazia necessário aumentar a produtividade de alimentos, bens de consumo e sua distribuição, assim inúmeros compostos orgânicos sintéticos foram desenvolvidos para suprir essas necessidades. Entretanto, a periculosidade e o efeito deletério desses agentes no descarte e uso incorreto, não foram previstos de forma efetiva.

Assim o uso indiscriminatório, de compostos orgânicos sintéticos no controle de pragas impactou a área de aplicação e toda a cadeia subsequente. Dentre estes compostos, surgem os organoclorados, carbamatos, piretróides e organofosforados (USEPA, 2012; USEPA, 2014). Dentro da família dos organoclorados, destacam-se os clorofenóis oriundos do fenol (hidrobenzeno), desmembrando os isômeros deste composto encontramos o pentaclorofenol (PCP), que pode ser obtido pela cloração direta incineração de materiais tratados por hexaclorobenzeno e lindano. Destaca-se ainda a obtenção por cloração da água, esgotos e efluentes da indústria de celulose (WHO, 1987; CECCHIN, 2018).

Já da família dos contaminantes inorgânicos o cromo hexavalente foi difundido nas mais diversas áreas industriais, diferentemente do cromo trivalente, que apresenta alta toxicidade ao metabolismo humano. Essa característica se dá devido à facilidade de migração dos compostos por via das membranas celulares, ocasionando sérias complicações e podendo causar danos irreversíveis como fomento a carcinogênese (ATSDR, 2000 e MINISTÉRIO da SAÚDE, 2010).

Contaminantes tanto orgânicos quanto inorgânicos são prejudiciais à saúde humana e ao ecossistema. Portanto, recuperação e preservação das águas subterrâneas é fundamental para compatibilizar os interesses humanos, as questões ambientais e o desenvolvimento sustentável. Todavia, a biorremediação contribui na integração desses eixos, mas essa alternativa apresenta limitações. Diante disso, o emprego de novos materiais como nano partículas no processo de biorremediação ganha relevância e necessidade por questões sociais, econômicas e ambientais.

A recuperação de áreas contaminadas é de interesse de governantes e dirigentes mundiais. Pois, essa situação delimita extensão territorial fértil e segura, a descontaminação

dessas localidades contribui na conservação e manutenção dos aquíferos, reduzindo os valores investidos em tratamento e reabilitação do ecossistema. Que ao redor do mundo já custam bilhões de dólares e inúmeros efeitos prejudiciais à saúde humana.

Nos anos de 1970-1980, órgãos ambientais como *European Environment Agency* (EEA), implementaram a identificação diagnóstica e remediação de áreas contaminadas. No Brasil a Legislação Ambiental pertinente ao Gerenciamento de Áreas Contaminadas - Resolução do CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009, baliza os critérios e valores norteadores da qualidade do solo e as concentrações de substâncias químicas admissíveis. Alguns estados brasileiros, já possuem políticas próprias que contribuem no gerenciamento ambiental.

Neste panorama, a nanobiorremediação por nFeZ contribui ao desenvolvimento sustentável que cada vez mais ganha evidência, tornando-se uma alternativa viável e promissora. Essa crescente perspectiva é necessária, por combinar de forma equilibrada os parâmetros sociais, econômicos e ambientais sob perspectivas de recuperação e preservação das águas subterrâneas. Visando contribuir na tomada de decisão dos gestores que promovem a remediação de solos de forma acessível e equitativa.

O Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, tem uma linha de pesquisa em Infraestrutura Sustentável tradicional no tema de remediação de solos com ênfase de nFeZ. Essa dissertação tem por plano de fundo contribuir no amadurecimento do tema como otimização da nanobiorremediação de PCP e Cr VI, ao empregar-se concentrações de 20 a 50 g/kg de nFeZ, visando acrescer informações e resultados relevantes ao grupo de pesquisa. Visando fomentar e subsidiar estudos futuros na área de remediação de solos, respondendo ao seguinte questionamento. É possível otimizar a nanobiorremediação para diferentes concentrações de PCP e Cr VI em um solo argiloso residual?

1.1 OBJETIVOS

1.1.2 Objetivo Geral

Avaliar o processo de Nanobiorremediação de um solo residual argiloso de basalto, contaminado por pentaclorofenol (PCP) e cromo hexavalente (VI).

1.1.3 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos serão:

- a) Avaliar a toxicidade de concentrações de contaminantes de 20 a 50 mg/kg de PCP e Cr (VI);
- b) Avaliar a eficiência da remediação por nFeZ;
- c) Avaliar a eficácia da técnica de nanobiorremediação em solos contaminados por PCP e Cr (VI) ao longo do tempo.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação é organizada em seis capítulos, sendo o primeiro referente à **Introdução, problemática de pesquisa, justificativa, objetivo geral e específicos e o delineamento da pesquisa.**

O capítulo 2 apresenta uma **revisão bibliográfica** com ênfase em nanobiorremediação, abordando os principais princípios, uso da técnica, a toxicidade dos contaminantes e entre outras potencialidades do nFeZ no ramo de remediação de solos, com suas propriedades, vantagens, desvantagens e potencial futuro.

No capítulo 3 detalha o **método de pesquisa**, empregado nas investigações deste trabalho, esmiuçando todos os materiais e procedimentos utilizados nos ensaios para a realização da pesquisa.

O capítulo 4 consiste na **análise e discussão dos resultados** obtidos, juntamente com uma análise estatística planejada e robusta, vislumbrando obter informações e respostas relevantes à comunidade acadêmica.

Já no capítulo 5 é reservado à apresentação das **conclusões** provenientes da concepção, implementação e desenvolvimento da pesquisa, tendo como plano de fundo indicar e recomendar estudos futuros que cooperam ao tema de nanobiorremediação. Ao final, se encontram as referências bibliográficas, apêndices e anexos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Alguns conceitos e termos considerados relevantes a nanobiorremediação foram especificados e abordados como forma de fundamentar, justificar e legitimar o respectivo estudo e nortear o leitor com uma contextualização que facilite seu entendimento.

2.1. Contaminação do solo e águas subterrâneas

O solo possui uma característica notável e complexa de interatividade com agentes dos mais diversos estados, que venham interagir com suas partículas. Dentro da literatura especializada, essa capacidade é denotada como função filtro. Esse efeito em áreas contaminadas, exerce a função de reduzir a movimentação, ou até inibir a pluma de contaminação, ficando restringida a área do entorno (ANDRADE, 2005; CECCHIN, 2018).

Apesar dessa propriedade ser uma função natural dos solos, mais perceptível em solos com alto teor de finos, esta acaba apresentando capacidade limitada. Esse efeito de atenuação sofre alterações ao longo do tempo, devido a alteração do pH ou excesso de elementos presentes na estrutura do solo. Entretanto, essa aptidão nobre é finita, podendo se anular sob determinadas condições (PICARELLI, 2003; CANARIO, 2018; CECCHIN, 2018).

No momento em que a capacidade atenuadora do solo satura, o contaminante tem capacidade de movimentação potencializada. Ou seja, o impacto ambiental vai ser amplificado, pois a contaminação extrapola a zona vadosa e encontra o lençol freático do solo, fomentando o impulsionamento na velocidade do fluxo do contaminante (CECCHIN, 2018).

Essa habilidade de reter agentes tóxicos está condicionada a granulometria, permeabilidade, tipologia do solo e entre outros. A somatória destas características em condições de áreas não extensas, propicia a remediação e biorremediação do solo, minimizando custos e tempo no processo de descontaminação. Entretanto, em contaminações de grande escala ou de forma continuada do solo, essa capacidade é neutralizada e suscita a periculosidade e patologias a saúde humana (ITANI; JUNIOR, 2006).

Os contaminantes responsáveis por grande parte da contaminação ambiental antrópico se encontram dispostos na Tabela 01, proveniente da literatura (COUTO, 2007).

Tabela 1- Principais fontes de contaminação do solo

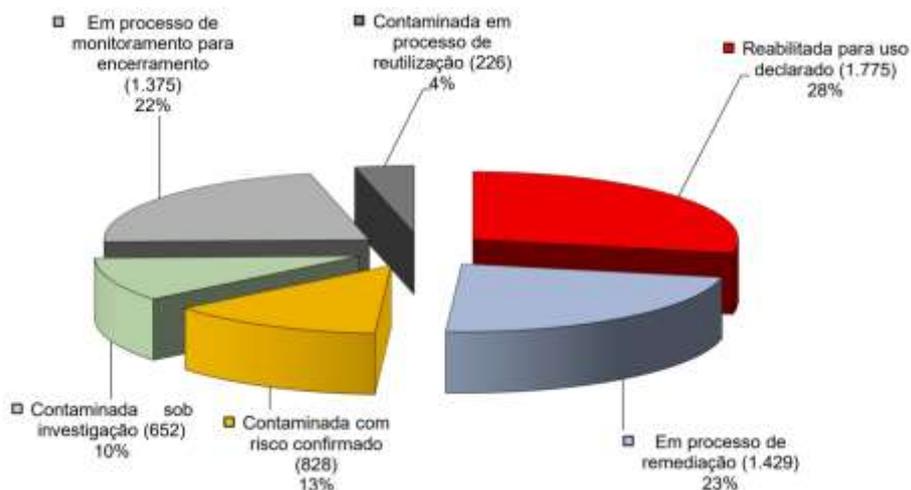
Forma de contaminação	Fonte dos contaminantes
Disposição direta de material contaminante	Aterro sanitário
	Lagoa de rejeitos
	Pilhas de rejeitos
	Aterros ilegais
Disposição indireta de material contaminante	Vazamento de sistemas de estocagem
	Vazamentos de sistemas de transporte
	Vazamento de sistemas de tratamento
Fontes não-pontuais	Infiltração urbana
	Atividades agrícolas
	Atividades de mineração

Fonte: Couto (2007).

Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA), dos Estados Unidos na década de 80 identificou mais de 400.000 áreas contaminadas. Seja por despejos oriundos de resíduos perigosos, aterros sanitários e entre outros, tornando pública a necessidade de recuperação destas áreas. Assim, o governo americano criou o denominado Superfundo destinado a suprir essa demanda (USEPA, 2004; CECCHIN, 2018).

No território brasileiro, se destaca a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Sendo a instituição de referência de monitoramento de contaminação ambiental, além de confeccionar manuais e normas utilizadas em todo o país. Na Figura 1, temos a distribuição e classificação das áreas cadastradas até dezembro de 2019.

Figura 1- Monitoramento das áreas contaminadas no Estado de São Paulo

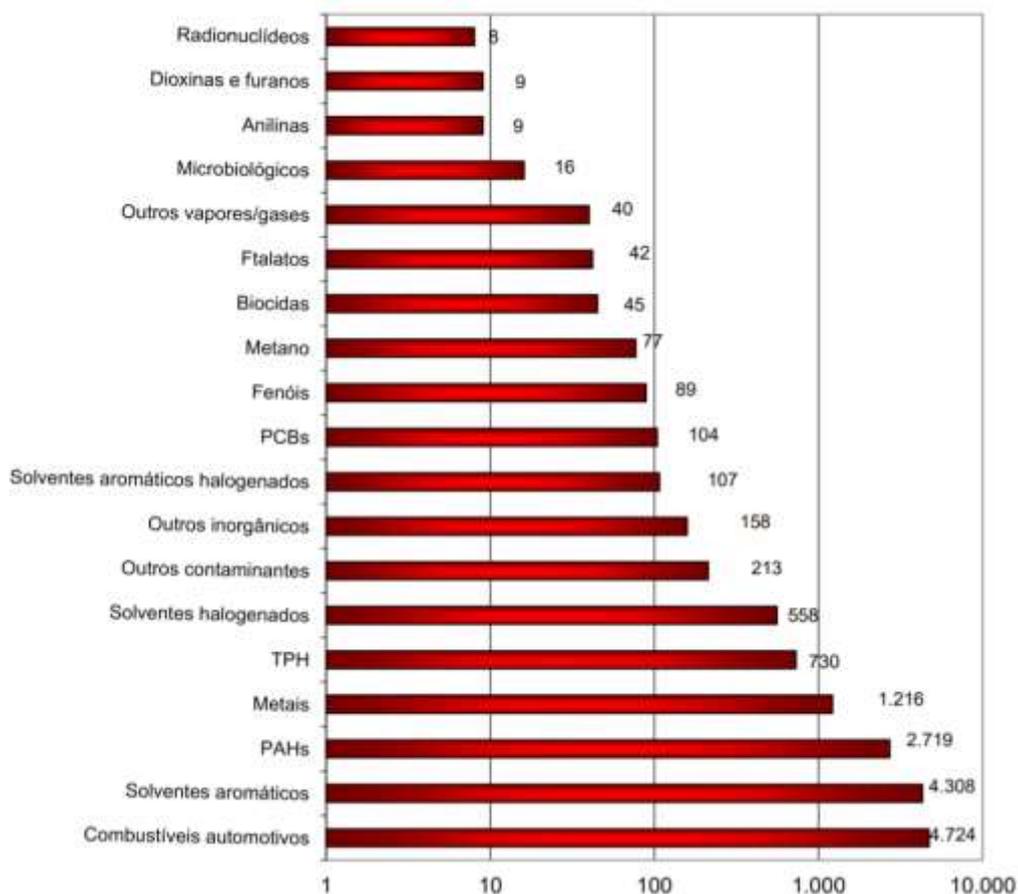


Fonte: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB (2019).

A Figura 02 elucida a distribuição das áreas cadastradas no Estado de São Paulo e seu status de classificação, conforme Decreto 59.263/2013. Destacam-se a soma do número de Áreas Reabilitadas para Uso Declarado (1.775) e de Áreas em Processo de Monitoramento para Encerramento (1.375), representando 50% das áreas cadastradas, ou seja, aptas para o uso declarado. Entretanto, esse processo está em estágio inicial e a real situação de áreas contaminadas no Brasil é desconhecida (CETESB, 2019).

No Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas do Estado de São Paulo reflete a significância e influência da revenda de combustíveis na contaminação de áreas. Destacam-se os solventes aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), combustíveis automotivos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) e TPH. Na sequência, aparecem os metais, solventes halogenados e fenóis. A distribuição completa é possível conferir na Figura 2.

Figura 2 - Relação dos grupos de contaminantes no estado de São Paulo

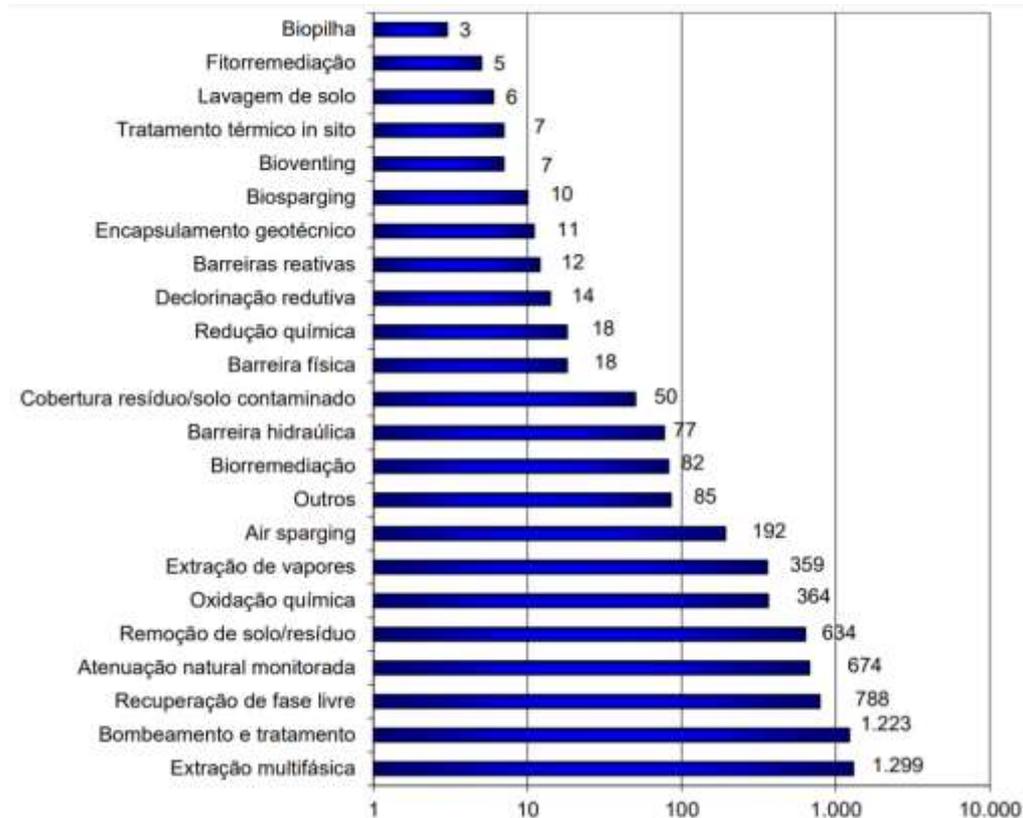


Fonte: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB (2019).

Com base nesse diagnóstico apresentado pela CETESB, a contaminação do solo é preocupante e uma questão de saúde pública. Diante desse cenário, a aplicação de tecnologias de remediação é necessária para remover ou degradar os compostos tóxicos, que tornam o meio nocivo a fauna, flora e cadeia subsequente. Vale ressaltar, que a reabilitação de áreas degradadas em condições críticas demanda uma remediação complexa e onerosa (HIGARASHI, 1999; CECCHIN, 2018).

O Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas da CETESB, também traz a relação de técnicas utilizadas na remediação de 3.710 áreas. Pode-se perceber que as técnicas que encabeçam a lista são a extração multifásica, o bombeamento e tratamento e a recuperação de fase livre no tratamento de águas subterrâneas (zona saturada). Enquanto, que na remediação de solos se destaca a extração de vapores (zona não saturada). Na Figura 3, se encontram as demais técnicas.

Figura 3 - Relação de técnicas empregadas na remediação de solos do Estado de São Paulo, segundo a CETESB



Fonte: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB (2019).

A Biorremediação foi responsável pela recuperação de 82 áreas contaminadas. Porém, ela apresenta limitações em determinadas condições, por isso a associação desta técnica à nanotecnologia pode minorar essas limitações e torná-lo uma intervenção de engenharia mais eficiente.

2.2. Nano partículas em remediação de solos e águas subterrâneas

A técnica de descontaminação de águas por nanopartículas teve início na década de 90, sendo assim relativamente nova. Gilham (1996) foram os primeiros a propor a ideia de usar nano ferro em barreiras permeáveis (BPR), respaldado em sua experiência no uso de ferro de valência zero na descontaminação de águas contaminadas com halogéneos. Nesta mesma década, surgem os primeiros estudos aplicando nanopartículas metálicas na descontaminação de águas subterrâneas maculadas por organoclorados (ZANG *et al.*, 1998).

Nestes estudos preliminares, os autores sintetizaram nanopartículas de Pd/Fe, Pd/Zn, Pt/Fe e Ni/Fe e as empregaram, via teste de bancada na remediação de poluentes clorados e organoclorados aromáticos. As conclusões extraídas foram, de acelerada e completa

degradação de poluentes. Dentro desta nominata de elementos bimetálicos, se percebeu que o Fe e Zn eram doadores de elétrons, enquanto os metais Pb, Ni e Pt equivaliam-se como condutores. Outra premissa relevante, se deu na reatividade observada nas partículas de ferro, 100 vezes superiores às partículas de ferro na escala macro, isso elimina a formação de subprodutos organoclorados, fato que ocorria na escala macro. Diante dessa perspectiva, as nanopartículas ofereciam relevantes oportunidades de pesquisa e grande potencialidade de ser aplicada em áreas de complexa remediação (REGINATTO, 2017).

A partir de 1997, distintas nanoescalas de materiais, começam a ser empregadas na remediação de áreas contaminadas. Dentre elas zeólitas, nano tubos, nano óxidos metálicos, fibras de carbono, enzimas e nanopartículas bimetálicas (SCHRICK *et al.*, 2002; YOO *et al.*, 2007; BARNES *et al.*, 2010). Ponder *et al.*, (2000), foram os primeiros a empregar as nanopartículas de nFeZ na descontaminação de agentes metálicos em águas subterrâneas. Esses contaminantes eram cromo (Cr VI) e chumbo (Pb II). Ao aplicar as nanopartículas de ferro na valência de zero, o (Cr VI e Pb II) se convertiam em (Cr III e Pb 0). Por epílogo, essa técnica se apresentou adequada na remediação *in situ*.

Portanto, o nFeZ foi largamente difundido em mais de 90% dos estudos e pesquisas que investigaram a remediação de solos e águas contaminadas, por nanopartículas (YAN *et al.*, 2013). Essa disseminação se deu pela baixa toxicidade do ferro e a reduzido custo de produção comparado aos similares. Dentro da literatura especializada, existem alguns valores de nanopartículas de ferro, investigados na descontaminação de áreas contaminadas que se encontram descritos na Tabela 02.

Tabela 2- Exemplos de contaminantes e concentração de NPs utilizados

Contaminante	Valor de nFeZ (g/L)	Referência
Dinitrotolueno	1, 4, 10, 20, 50, 75 e 100	Darko-Kagya <i>et al.</i> , 2010
Pb ²⁺	10	Zhang <i>et al.</i> , 2011
Cr (VI)	3	Shi <i>et al.</i> , 2011
Nitrobenzeno	1	Zhang <i>et al.</i> , 2013
Arsênio	1	Du <i>et al.</i> , 2013
Mobilidade	1, 4	Reddy <i>et al.</i> , 2014
Cr (VI) transporte e remediação	1, 4, 7, 10	Reginatto, 2017
Cr (VI) e PCP –	50, 100, 15 (g/Kg) - utilizou	Cecchin, 2018

Nanobiorremediação	a unidade em kg.	
--------------------	------------------	--

Fonte: Do autor (2022).

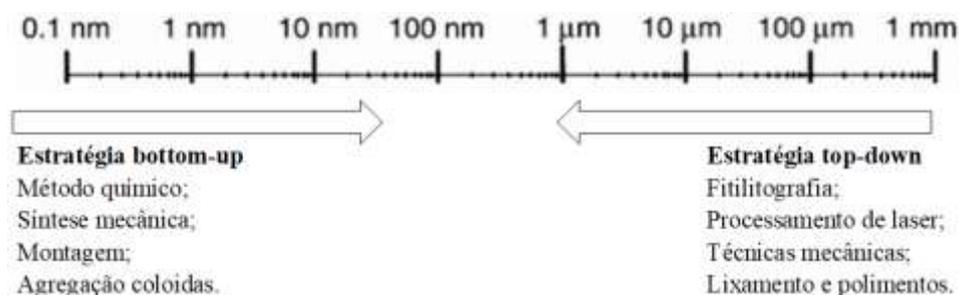
A técnica de remediação de áreas contaminadas por nFeZ é relativamente recente, entretanto vem recebendo muita atenção e relevância. Isso se confirma pela grande quantidade de estudos na área, porém muitas lacunas não foram respondidas de forma satisfatória, tanto do tratamento de águas subterrâneas quanto em solos (REGINATTO, 2017).

2.3. Síntese e caracterização de partículas nFeZ

Proveniente da literatura, se originam inúmeros métodos para obtenção do nFeZ. Dentre eles a deposição química a vapor, a condensação de gás inerte, ablação por laser, a geração de carga de ignição, pulverização gás-agregação, decomposição térmica, redução térmica de compostos de óxido, hidrogenação de complexos metálicos, ultrassom, método eletroquímico, síntese verde e redução aquosa de sais de ferro. E esta só é viável em condições laboratoriais, devido ao elevado custo produtivo de U\$ 200 por kg (CRANE; SCOTT, 2012; YAN *et al.*, 2013; STEFANIUK *et al.*, 2016).

Essas inúmeras alternativas produtivas, podem ser classificadas em dois tipos de processos, denominados de *botton-up* ou *top-down*. Os ascendentes (*botton-up*) são obtidos através da aglutinação e precipitação em escala nano. Os descendentes (*top-down*) consistem na redução de partículas da escala macro para a micro (nanopartículas), essa transformação ocorre pelo processo de moagem (CRANE; SCOTT, 2012). Na Figura 4, temos agrupadas as estratégias de *botton-up* e *top down*.

Figura 4 - Estratégias de produção de nano ferro



Fonte: Adaptado de Ju-Nam e Lead (2008)

Fundamentado pela bibliografia pertinente, o método mais adotado para produção industrial de nFeZ em escala nano é o *botton-up*. A obtenção de nFeZ por redução de ferro penta carbonil $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em argônio e em solventes orgânicos deriva dos estudos de (CHOI *et al.*, 2001; KARLSSON *et al.*, 2005), entretanto, essa técnica é inviável devido a toxicidade

(YAN *et al.*, 2013). Precipitação líquida de íons de Fe através de redução de borohidreto de sódio (WANG; ZHANG, 1997) e aplicando hidrogênio para reduzir goetita (α -FeOOH) ou hematita (α -Fe₂O₃) em altas temperaturas ou pelo uso de eletrólise ferrosa (NURMI *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2012). Em casos específicos um segundo metal pode ser precipitado, ou co-precipitado, na superfície do nFeZ, servindo com um catalisador (CHUN *et al.*, 2010). A presença deste segundo metal, contribui na melhoria da estabilidade coloidal da nanopartícula de Fe (HOSSEINI; TOSCO, 2013).

A produção de nFeZ, pelo método eletroquímico é tido como interessante e promissor, devido sua simplificada obtenção. O nano ferro de zero valência deriva da eletrólise, em solução de Fe 2+ e Fe 3+, além de sais, eletrodos cátodos e anodos. Os átomos de ferro depositam-se no cátodo, tendenciando aglomerar-se, fazendo-se necessário utilizar surfactantes catiônicos na estabilização deste fenômeno (CHEN *et al.*, 2004).

Um reagente ecológico de nFeZ, oriundo de derivados polifenólicos de folhas e extratos de farelo de sorgo, está ganhando estudos e maior atenção (STEFANIUK *et al.*, 2016). Estes compostos na presença de íons se reduzem a nFeZ, essa técnica é sustentável e muito promissora em solos ricos em ferro, como os solos residuais brasileiro. Outro aspecto positivo é que a sua injeção pode ser feita diretamente no solo, ao entrar em contato com Fe o processo ocorre naturalmente.

Dentro da estratégia de *top-down*, existem muitas ramificações de métodos e dentre eles se evidencia o físico. Ele provém nFeZ, pela moagem de ferro na forma de massa, essa técnica alvitrada por Li *et al.*, (2009). As principais vantagens deste método produtivo são a não geração de efluentes e sua alta reatividade equivalente as técnicas de redução. Mas, em contrapartida os equipamentos de moagem se deterioram corriqueiramente e a distribuição da morfologia das partículas é irregular.

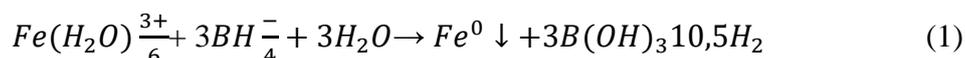
2.4. Propriedades do nZVI e estrutura

Os nanomateriais estão sendo amplamente difundidos no controle da poluição. Devido a esta demanda, muitos estudos vêm se dedicando em compreender a correlação entre as propriedades dos nanomateriais e suas propriedades físicas, químicas e comportamentais (LI *et al.*, 2016; PEI *et al.*, 2020). Nos últimos anos, o nFeZ foi empregado para o tratamento de muitos solos contaminados por solventes orgânicos clorados, bifenilos policlorados, pesticidas organoclorados e metais pesados (WANG *et al.*, 2009; GUAM *et al.*, 2015; WANG *et al.*,

2017). Isso o torna uma técnica muito versátil, associada a uma grande área de superfície, que desempenha uma rápida velocidade de reação e eficiente capacidade de redução.

Para ativar as propriedades do nFeZ é necessário prepará-lo. Esse processo pode ocorrer por dois métodos, o físico ou químico. Os métodos físicos, antigamente eram acionados pela retificação, abrasão e litografia, entretanto, com o passar do tempo deram espaço a solução homogênea ou nucleação de gás e separação de fases ou recozimento de alta temperatura (SHAN *et al.*, 2009; CHEN *et al.*, 2020a).

Os métodos químicos também têm ganhado relevância e ampla utilização devido a sua simplicidade de obtenção do nFeZ. O produto final obtido por esse método se caracteriza por uma estrutura uniforme e de alta atividade de reação. Um exemplo é o borohidreto de sódio (NaBH₄) é usado como redutor, para se obter o nFeZ pela seguinte reação da Equação 01 (STEFANIUK, 2016; YANG *et al.*, 2018).



O produto obtido pela redução de borohidreto de sódio (NaBH₄) é uma estrutura de camada amorfa de óxido de ferro ao entorno. Essa camada apresenta uma espessura média de 3nm, esse sendo intrinsecamente ligado ao modelo de oxidação do ferro, que prevê uma película de maneira instantânea ao entrar em contato com a atmosfera em condições de temperatura ambiente (MARTIN *et al.*, 2008). Já quando o nFeZ deriva da redução de gás de hidrogênio, a sua estrutura apresenta características cristalinas, envoltas por óxido de ferro (YAN *et al.*, 2010).

A priori, a espessura da camada de óxido de ferro que recobre a partícula é proveniente da forma de obtenção, dimensão da partícula e método de armazenamento. O nFeZ proveniente da redução de (NaBH₄) apresenta uma heterogeneidade química, confinada em uma escala nanométrica, proporcionando uma desordem estrutural de alta reatividade química. Desta forma, as partículas de nFeZ são dotadas de hidroxilas que desempenham o papel de sítios ativos que interagem com o contaminante (KANEL *et al.*, 2006; YAN *et al.*, 2013). Deste processo, se originam a redução, adsorção, co-precipitação e oxidação dos contaminante, ao se empregar o nano ferro como técnica descontaminante.

2.5. Reatividade de nano partículas com contaminantes

A nFeZ vem sendo utilizado em projetos e programas de remediação ambiental, e tem se apresentado como uma técnica eficiente e viável. Por conferir alta reatividade e baixo custo

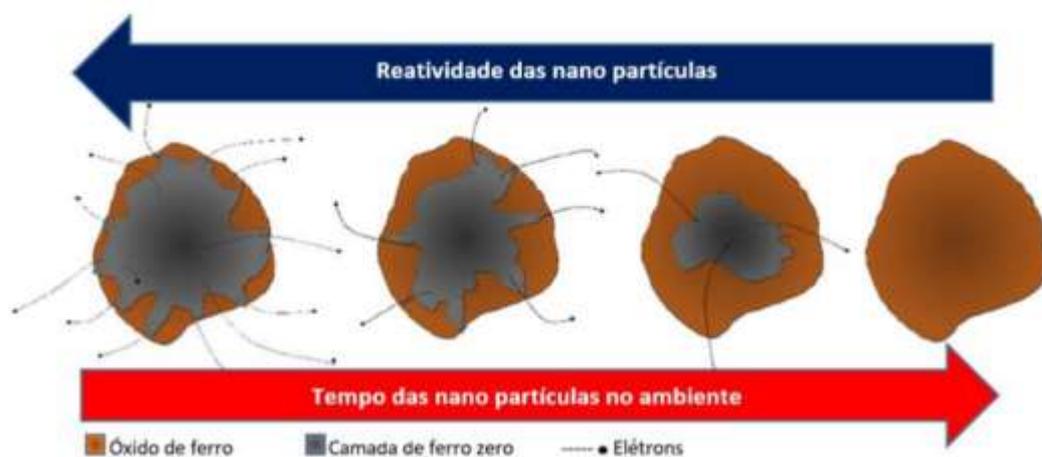
na implementação do processo e ausência de toxicidade, instigando assim a muitos pesquisadores e linhas de pesquisas a se aprofundarem no assunto e nas lacunas ainda não respondidas (YAN, 2013; CECCHIN, 2018).

As tecnologias de remediação que utilizam nanopartículas podem ser divididas em dois grupos, que se embasam na reação química envolvida. A primeira consiste nas tecnologias redutivas, que são doadores de elétrons, ou seja, transformam ou convertem o contaminante a uma condição menos tóxica e móvel. Já a segunda tecnologia deriva da estabilização e sorção, que usam as nanopartículas como agente sorbente ou imobilizante do contaminante (CUNDY *et al.*, 2008).

A nano partícula apresenta alta capacidade de redução. No meio aquoso, as nano partículas são suscetíveis à corrosão, sendo transformadas rapidamente para Fe^{2+} e lentamente para Fe^{3+} . Essas reações também podem ocorrer em ambientes anaeróbios, nesse caso, o oxigênio da água é o elemento oxidante, produzindo hidrogênio na forma molecular (KHARINOV *et al.*, 2012).

A reação do ferro metálico para o Fe^{2+} , tem um potencial padrão E^0 de + 440mV, comprovando que o $Fe(0)$ tem alta capacidade de redução dos contaminantes. Os principais processos de redução de contaminantes orgânicos são hidrogenólise e dehalogenação. A reatividade do nano ferro, minora conforme ele reage com o contaminante. A oxidação do ferro está condicionada ao tempo e interação da nanopartículas com o ambiente (LI e FARREL, 2000). Na Figura 5, encontra-se a representação da nano partícula e seu comportamento com o passar do tempo.

Figura 5 - Reatividade da nano partícula com o passar do tempo



Fonte: Cecchin *et al.*, (2018).

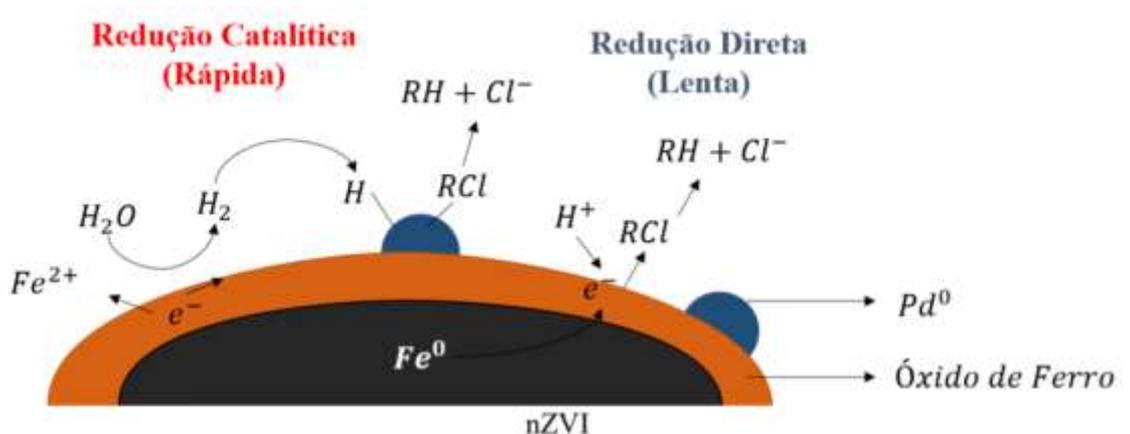
A hidrogenólise de compostos clorados consiste na substituição de átomo de cloro pelo de hidrogênio, necessitando de um doador de elétron e um doador de próton, neste caso o

hidrogênio. Já a dehalogenação se fundamenta da redução de átomos de cloro, sem adição do hidrogênio, formando uma nova ligação C-C, podendo ser ligado a um carbono vizinho ou com mesmo carbono da reação (MATHESON e TRATNYEK, 1994).

Muitos estudos relatam que a remediação de solos por dehalogenação se apresenta superior a hidrogenólise, por não formar compostos ainda mais nocivos. Um exemplo é o tricloroeteno (TCE), que reduzido pelo processo de hidrogenólise, forma como subproduto o cisdicloroeteno (cDCE), cloreto de vinil e eteno. Já quando se utiliza a técnica de dehalogenação, nestes mesmos compostos o resultado são acetileno que é instável e de rápida degradação (CARUCCI *et al.*, 2007).

As nano partículas bimetálicas se apresentam vantajosas por apresentar alta taxa de reatividade e a não promoção de subprodutos clorados (TIRAFERRI *et al.*, 2008). O processo de redução é complexo e tem etapas, desde a formação de H_2 até a redução dos contaminantes halogenados adsorvidos na superfície da partícula (FU *et al.*, 2014). Para se compreender essa sinergia entre o paládio que age como catalisador e o composto de TCE, conferindo uma fonte de hidrogênio através da molécula da água (BARNES *et al.*, 2010). Vale ressaltar, que mesmo a ligação metálica apresentando alta energia, sua reatividade minora mais rápido em ambientes aquáticos, devido a oxidação do ferro e aprisionamento dos sítios ativos de paládio abaixo do escudo de óxido de ferro (ZHANG *et al.*, 2013). Na Figura 6, temos a interação da nano partículas de ferro e o radical clorado.

Figura 6 - Mecanismos de descloração redutiva por monometálico nFeZ e dopados com paládio



Fonte: Cecchin (2018).

A reação com contaminantes inorgânicos é orientada pelo potencial redox da espécie inorgânica. Ou seja, se o contaminante tiver potencial superior ao $Fe(0)$, o composto é removido por redução e posteriormente precipitado ou co-precipitado. Já se o potencial redox for menor do que $Fe(0)$, a redução ocorre por adsorção das nano partículas. A Tabela 3,

apresenta o mecanismo de reação predominante aos contaminantes inorgânicos mais conhecidos. Em algumas situações, pode ocorrer tanto a redução, quanto a co-precipitação.

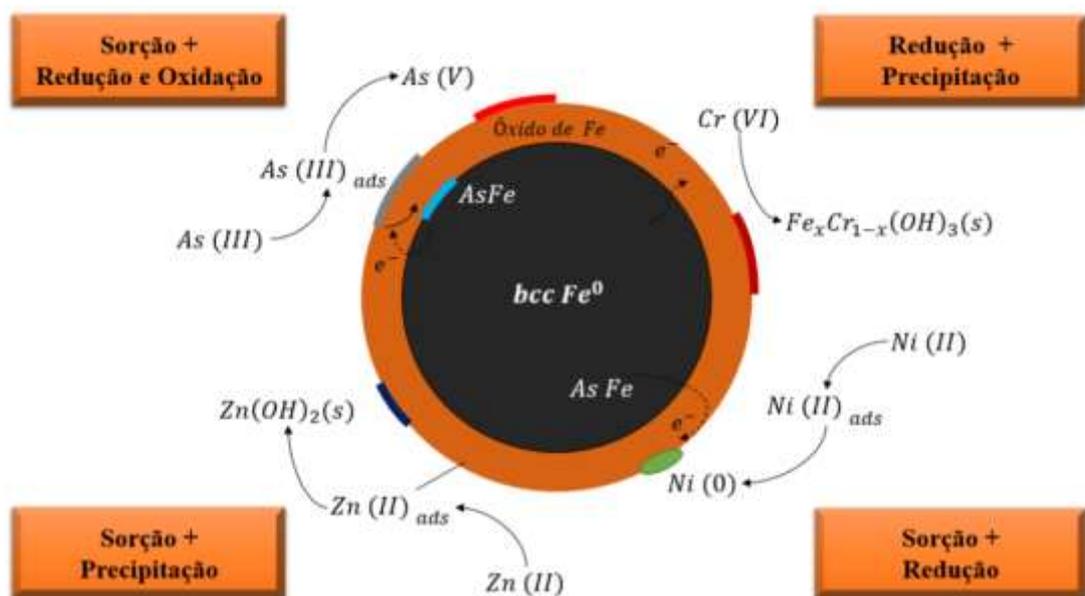
Tabela 3- Reações predominantes nos contaminantes inorgânicos

Reações predominantes	Contaminantes inorgânicos
Redução	Cr, As, Cu, U, Pb, Ni, Se, Co, Pd, Pt, Hg, Ag
Adsorção	Cr, As, U, Pb, Ni, Se, Co, Cd, Zn, Ba
Oxidação/reoxidação	As, U, Se, Pb
Coprecipitação	Cr, As, Ni, Se
Precipitação	Cu, Pb, Cd, Co, Zn

Fonte: O'Carol *et al.*, (2013).

A somatória da superfície adsorvente do óxido de ferro com a liberação de elétrons redutores do núcleo, desempenha uma ação combinada. Sendo esta uma ferramenta multifuncional na degradação de contaminantes inorgânicos (YAN *et al.*, 2013). Na Figura 7, se encontram representadas diversas interações dos contaminantes e as nano partículas de ferro.

Figura 7 - Reações predominantes nos contaminantes inorgânicos



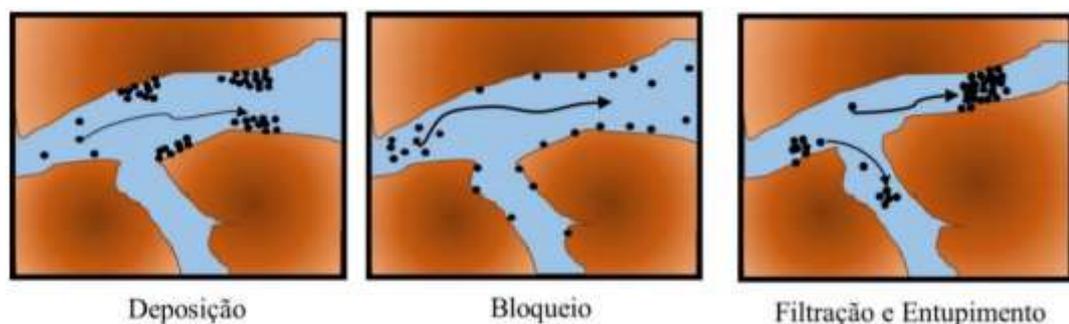
Fonte: Adaptado de Yan *et al.*,(2013), por Cecchin, (2018).

2.6. Transporte de nano partículas em meio poroso e seus mecanismos

A mobilidade de nano partículas de ferro é um desafio devido a complexidade de todas as variáveis influenciadoras. Sendo elas, a velocidade de injeção, distribuição granulométrica do meio, concentração da solução e a condição do meio ser ou não saturado, pois interfere no processo de reatividade, mesmo que a nano partícula esteja estabilizada (THOMÉ *et al.*, 2015). As partículas estabilizadas com biopolímeros apresentam maior mobilidade (HYDUTSKY *et al.*, 2007; KANEL., 2008). As partículas que não são estabilizadas têm menor mobilidade, o que fomenta a aglutinação, que obstrui os poros e acarreta uma filtração mecânica do meio. Diante desta prerrogativa, o uso de estabilizantes na nFeZ potencializa duas competências de transporte, sendo elas a minoração da atração das partículas que estimulam a formação de aglomerados, e por segundo a repulsão das partículas e o meio poroso, o que aumenta a área de alcance de remediação (HYDUTSKY *et al.*, 2007; SALEH *et al.*, 2007; KOCUR *et al.*, 2013; TOSCO *et al.*, 2014).

O transporte das nano partículas estão ancoradas na associação de três fenômenos, sendo eles a difusão, a interceptação e sedimentação gravitacional. Vale endossar, que as partículas menores que 200 nm são mais afetadas pelo processo de difusão, e as superiores a essa dimensão por sedimentação gravitacional (TRATNYEK e JOHSON, 2006; HYDUTSKY *et al.*, 2007; SALEH *et al.*, 2007; KOCUR *et al.*, 2013; TOSCO *et al.*, 2014). A mitigação da migração do nFeZ, pode ser causada pelos fenômenos de filtração/entupimento, bloqueio e deposição (TOSCO *et al.*, 2014). Isso pode ser visualizada na Figura 8, que representa conceitualmente a ideia do autor anteriormente citado.

Figura 8 - Mecanismos que limitam a movimentação das nano partículas em meio poroso



Fonte: Tosco *et al.*, (2014).

A Figura 8 apresenta os 3 estágios de deposição das nFeZ no meio poroso. Na primeira temos a deposição, da qual pode liberar as partículas aglomeradas, nesta fase a partícula depositada não interfere nas partículas em suspensão. Já o efeito de bloqueio ocorre quando as partículas acumuladas fomentem a atração de partículas em suspensão e acréscimo

de acúmulo, bloqueando a passagem do fluido. O efeito de filtração é a fase final da deposição, que promove o entupimento dos vazios no solo, e por consequência a não passagem das partículas (KOCUR *et al.*, 2014; TOSCO *et al.*, 2014).

O transporte de nano partículas pode ser impedido por componentes mecânicos e pelas interações hidrofílicas e hidrofóbicas, pela heterogeneidade do meio e pelas reações químicas da nano partículas e as partículas sólidas do meio (REDDY, 2010). Esse obstáculo motivou inúmeros estudos sobre a migração e transporte de nFeZ, onde se percebeu que as nano partículas estabilizadas apresentam maior mobilidade (SALEH e al., 2007; TIRAFERRI *et al.*, 2008; JOHNSON *et al.*, 2009; SHIH *et al.*, 2009; REDDY *et al.*, 2014).

A dificuldade na compreensão do nano ferro se dá devido aos inúmeros processos físicos, químicos e biológicos, que ocorrem na limítrofe em duas fases. Muitas lacunas precisam ser respondidas do comportamento da nano partículas no meio (KLAINÉ *et al.*, 2008; CORNELIS *et al.*, 2011). Entretanto, conhecer a capacidade de retenção da nano partícula é fundamental para estimar a mobilidade e suas correlações com a reatividade e o poder de redução.

A concentração de nano partículas também é uma variável que impacta na mobilidade. Essa migração também depende da distribuição granulométrica do meio, velocidade de injeção, reatividade e viscosidade da solução injetada. Visando simular as condições de reações de meios porosos, se aplicou a técnica de eletrocinética para potencializar a mobilidade das nano partículas em argilas sedimentares. Foi verificado que o nFeZ estabilizado melhorou a migração das partículas, mesmo em um solo de baixa permeabilidade (REDDY *et al.*, 2011).

Entre muitos questionamentos da nanobiorremediação, um consenso é compartilhado pelos pesquisadores o de que é preciso estudos que modelem a mobilidade de nano partículas em escala real, levando em consideração a reatividade das nFeZ em meios saturados e não saturados, a reatividade das nano partículas com os contaminantes e entre outras lacunas (REDDY, 2010; TOSCO *et al.*, 2014).

2.7. Cromo

Cromo (Cr) é um dos metais pesados mais abundantes. Tradicional e amplamente difundido na indústria de preservativos de madeira, metalurgia, cromagem, ligas, fabricação de estamperia, tingimento, manufatura industrial e entre muitos outros setores. Entretanto, essa alta versatilidade desencadeou um processo de descarte incorreto, acarretando problemas

ambientais sérios e nocivos a saúde humana e ao ecossistema da região contaminada (LYU *et al.*, 2016; CHENG *et al.*, 2020).

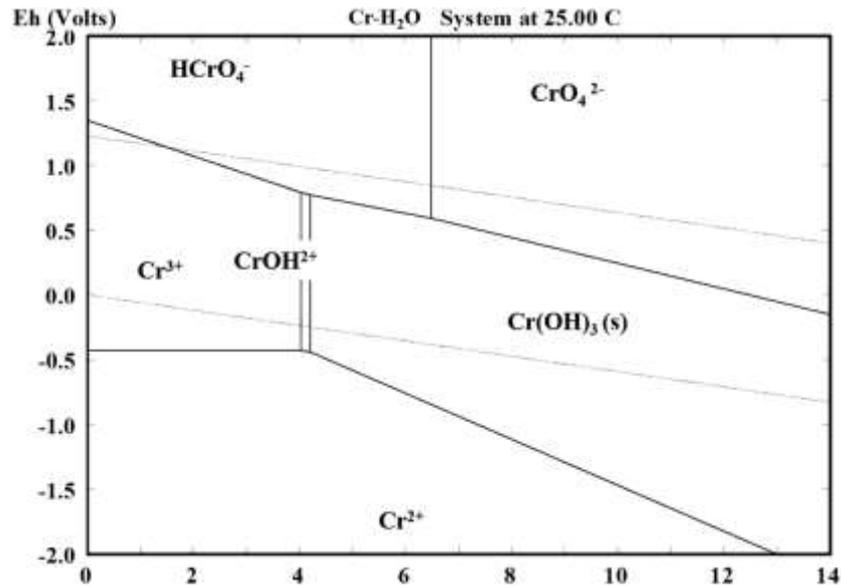
O cromo (Cr) tem vários estados de oxidação em ambiente natural. Dentre eles os mais comuns são o Cr (III) e Cr (VI), sendo este último um dos contaminantes motivos deste estudo. Este metal pesado pode ser solúvel em solução, na fase sólida, ligado a substâncias orgânicas, óxidos ou a minerais similares à argila. Isso tudo, está intrinsecamente ligado à forma química, a biodisponibilidade e toxicidade do Cr (ERTANI *et al.*, 2017; BALMER., 2018).

Alguns conceitos e termos considerados relevantes a nanobiorremediação do cromo (Cr VI) foram especificados e abordados como forma de fundamentar, justificar e legitimar o respectivo estudo e nortear o leitor com uma contextualização que facilite seu entendimento sobre o tema de remediação de solos.

2.8. Contaminação do solo por Cr (VI)

O cromo (VI) é solúvel em água e em uma ampla faixa de pH, especialmente na forma de íon cromato de hidrogênio, condições ácidas, íon de cromato e sob condições neutras e alcalinas. Isso quer dizer, que a biodisponibilidade do Cr (VI) é muito maior do que a do Cr (III). Outra particularidade é a sua difícil precipitação ou adsorvimento dos colóides do solo. Sua capacidade de oxidação é elevada e associada a uma toxicidade de 400 vezes maior que o Cr (III). Ou seja, o Cr (VI) é altamente cancerígeno e uma ameaça à vida terrestre (TANG *et al.*, 2014; BERETTA *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2020; CHENG *et al.*, 2020). Na Figura 9, temos o diagrama Eh (V) – pH de Cr na solução.

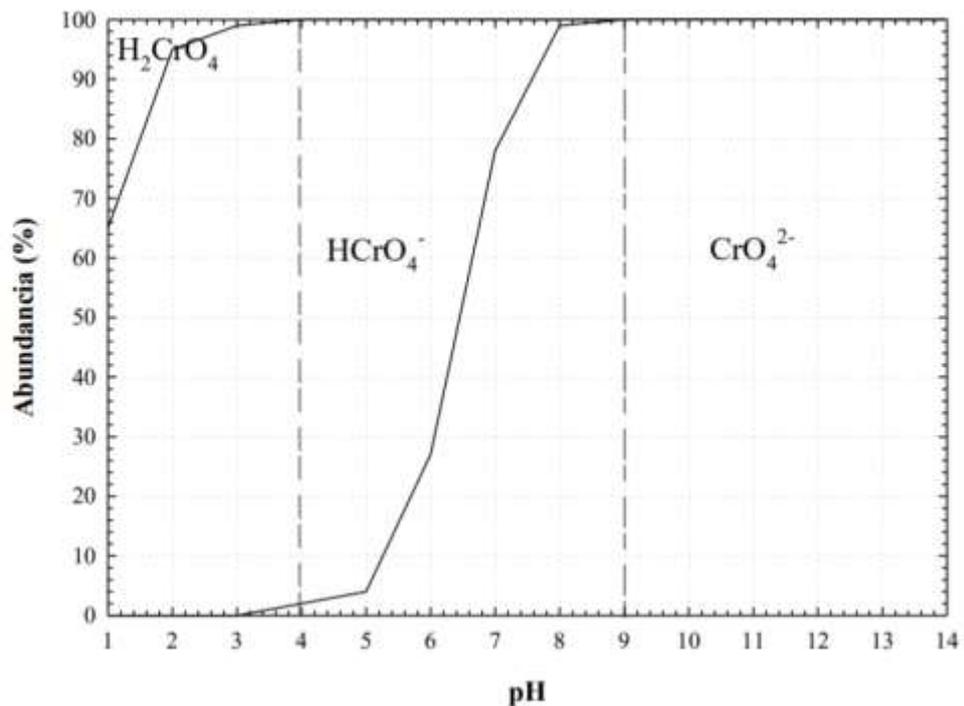
Figura 9 - Diagrama do pH de Cr na solução



Fonte: Ertani *et al.*, (2017).

Na Figura 9, o Cr trivalente ocorre em ambientes redutores e o Cr hexavalente em condições oxidantes. Observa-se também a dependência do pH para a especiação do Cr (VI) (CONCIANI, 2016). Já na Figura 10, temos apresentada a relação do pH e a especiação do Cr.

Figura 10 - As diferentes especiações de Cromo Hexavalente



Fonte: Kotas e Stasicka (2000).

O Cr (VI) é de natureza aniônica, precipitando com metais de carga positiva como prata, chumbo e bário. O cromo hexavalente apresenta múltiplas formas de superfície no solo,

dotado de sítios carregados positivamente, dos quais são reduzidos com o aumento do pH. Para adsorver o Cr (VI) na superfície de óxidos de ferro e entre outros constituintes, deve ser pH neutro ou ácido. Experimentos comprovam que o Cr (VI) pode ser pela solução de arseniato de cobre cromado e de solos arenosos, orgânicos e argilosos (SONG *et al.*, 2006). O Cr (III), por ser menos tóxico, é facilmente adsorvido por argilas e pH abaixo de 4. A especiação de Cr no solo muda de disponibilidade relativamente trocável para relativamente baixa ligação de carbono e ligação de manganês de ferro (ZHANG *et al.*, 2018).

2.8.1. Remediação de solo contaminado com Cr (VI) por nZVI

No processo de remediação de solo contaminado por Cr (VI) por nFeZ geralmente se utiliza materiais modificados para estabilizar o nano ferro zero valente, visando melhorar a eficiência de remediação e prevenção de aglomeração de ferro. O cromo hexavalente é adsorvido em nFeZ, através dos poros da superfície e grupos funcionais de oxigênio, desencadeando assim uma reação na superfície que reduzirá o contaminante para Cr (III) (LIU *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2020).

A remediação de solo contaminado com Cr (VI) por nFeZ estabilizado por carboximetilcelulose de sódio (CMC) melhora a fluidez e a difusão da nano partícula. Estudos demonstram que o experimento *in vitro* e em plantas da aplicação de CMC associado a nFeZ, remove o Cr (VI) do solo contaminado, além de contribuir na imobilização do Cr, convertendo-o de Cr (VI) para Cr (III), e por consequência reduz a biodisponibilidade, lixiviação e remediação do solo (ZHANG *et al.*, 2018). Ao final da aplicação da nFeZ modificado, o Cr (VI) é adsorvido e fixado pelas partículas de solo, viabilizando a remediação do solo.

A adição no CMC na estabilização da nFeZ potencializa a conversão de Cr (VI) para Cr (III), além de prolongar o tempo total de remediação e imobilização do contaminante. Outra vantagem é a capacidade de reduzir a lixiviação de Cr em um solo contaminado em mais de 95%. Em seu estudo Zhang *et al.*, (2018) mostra que quando o conteúdo de Cr (VI) no solo é de 800 mg/kg (w/W), a dosagem ideal de CMC e nFeZ /BC para remediação de solo contaminado por Cr (VI) é de 11 g/kg.

Outra forma de remediação do Cr (VI) é a por meio de resíduo de vinagre suportado por nFeZ. Esse processo, ocorre primeiro pela adsorção do Cr na superfície da nFeZ, através dos poros da superfície e grupos funcionais de oxigênio, na sequência o Cr (VI) é reduzido

pelo nano ferro de valência zero, e ao final ocorre a precipitação (LI *et al.*, 2008). Para aplicar essa alternativa é necessário transformar a nano partícula e resíduos de vinagre em partículas. Esse processo ocorre por meio da mistura de nFeZ, resíduos de vinagre e água via agitador, até atingir homogeneidade. As partículas de nFeZ e resíduos de vinagre são produzidas à temperatura ambiente e secas ao ar de 50° C. Pei *et al.*, (2020) afirma que a melhor dosagem de nZVI e resíduos de vinagre para remediar Cr (VI) no solo é de 50 g/kg ou seja 5%, quando a contaminação de Cr (VI) for de 198,20 mg/kg.

A remediação de solo contaminado com Cr (VI) por nFeZ derivado de casca de arroz, também tem se destacado em sua contribuição no transporte da nano partícula e reutilização de biomassa residual. A casca de arroz residual é um agente tanto de transporte como de redução do ferro (LIU *et al.*, 2019). Nessa aplicação, o Cr no solo é transformado em uma forma de baixa disponibilidade, e a lixiviação é inibida, fomentando assim a remediação de longo prazo para contaminantes como Cr (VI). Os resultados experimentais demonstram que as melhores dosagens de nFeZ modificado se encontram entre 8 a 12% no caso do Cr (VI).

Na remediação de solo por nFeZ modificado metálico, essas partículas bimetalicas de cobre-ferro, podem ser formadas revestindo cobre na superfície da nFeZ. Nessa aplicação, o teor de cobre deve ser mais alto, para remover o cromo hexavalente. Pois, a deposição de óxido de ferro na superfície pode ser inibida, e os sítios na superfície da nFeZ, podem ser expostos, promovendo a reação de redução do Cr (VI). Zhu *et al.*, (2016), em seu estudo mostra que quando o solo está contaminado, contém 120 mg/kg de Cr (VI), a redução do contaminante excede 99% a um pH de 5, temperatura de 303 K e uma dosagem de nFeZ e cobre de 0,06g.

A remediação por nFeZ suportada por betonita, ocorre a adsorção em nano partículas que reage diretamente na superfície do nFeZ, reduzindo o Cr (VI) para Cr (III). A razão de ferro para betonita é de 1 : 0,5 e a dosagem é de 5g/L, a taxa de remoção do cromo hexavalente na suspensão do solo é mais alta, ou seja, na melhor condição de reação para remoção de Cr (VI) (LEUPIN; HUG, 2005). No quadro 1, temos os processos de remediação por diferentes nFeZ.

Quadro 1- Tipos de nFeZ, dosagens otimizadas e suas vantagens

nFeZ	Processo de Remediação	Conteúdo de Cr (VI) no solo	Dosagem ótima de nFeZ modificado	Vantagens	Referência

nFeZ estabilizado por CMC	Ligação de carbonato e ligação de óxido de manganês de ferro	800 mg / kg (w / W)	11 g / kg	Aumentando a imobilização de Cr, convertendo Cr (VI) em Cr (III), reduzindo a bioacumulação vegetal	ZHANG <i>et al.</i> , (2018)
Resíduo de vinagre com suporte nFeZ	nFeZ @ VR reduz o conteúdo de Cr (VI) através de poros de superfície e grupos funcionais contendo oxigênio	198,20 mg / kg	50 g / kg	Reduzindo a biodisponibilidade de Cr	PEI <i>et al.</i> , (2020)
nFeZ suportado por biochar derivado de casca de arroz	Formação de produtos redox de Fe e Cr	62,4 mg / L	8-12%	Capacidade de remediação de longo prazo para solo contaminado com Cr (VI)	LIU <i>et al.</i> , (2020)
nFeZ modificado bimetálico (nFeZ / Cu)	Cr (VI) é reduzido por Fe 2+ e Cu 0	120 mg / kg	0,06 g	Inibindo a deposição de óxido de ferro na superfície do material.	ZHU <i>et al.</i> , (2020)
nFeZ com suporte de bentonita	nFeZ é oxidado a Fe 2+ e indiretamente reduzido com Cr (VI)	A proporção de ferro para bentonita é 1: 0,5	5 g / L	Evitando poluição secundária de ferro, acidificação de arrozais e alto custo de remoção	LIU <i>et al.</i> , (2020)

Fonte: Adaptado de Chen *et al.*, (2020).

2.8.2. Fatores que afetam na remediação de solos por nFeZ, contaminados por cromo hexavalente

Muitas variáveis afetam a eficiência e a efetividade da remoção do contaminante por nFeZ. Dentre elas, temos o valor inicial de pH, temperatura, composição química da matéria orgânica, dosagem de nFeZ entre outros.

2.8.2.1. Valor do pH inicial e seus efeitos na remediação de Cr (VI), por nFeZ

O valor inicial do pH interfere diretamente na taxa de remoção do Cr (VI) do solo, independentemente do tipo de nFeZ adotado. O aumento do valor de pH, diminui a taxa de remoção de cromo hexavalente (WANG *et al.*, 2019; SHU *et al.*, 2020). O pH 5 promove uma eficiência de remediação muito maior do que os pHs 7 e 9, sendo a taxa de redução de 99,9% em apenas 5 minutos. Isso ocorre devido a liberação de Fe 2+ em condições ácidas e a deposição de óxido de ferro na superfície é inibida, expondo os ativos na superfície, ou seja, o processo de redução é acelerado (XU *et al.*, 2020). Já quando o pH estiver em condição alcalina, a precipitação de nFeZ de Cu forma uma camada de passivação que dificulta a interação da nano partícula e o cromo hexavalente (ZHU *et al.*, 2016).

A justificativa deste fenômeno ocorre pela corrosão da camada de óxido de Fe₂O₃ e FeOOH. Isso confere uma exposição maior dos locais de reação e quando há uma grande quantidade de H + livre, suspensa no solo a eficiência de remoção de Cr (VI) é melhorada, devido a direção e reação de remoção (LEUPIN; HUG, 2005; ZHU *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2020b). Vale ressaltar que a taxa de remoção do Cr (VI) deriva de uma combinação de inúmeros fatores, o que torna o seu entendimento complexo, por isso, a análise deve ser detalhada.

2.8.2.2. Temperatura de reação e seus efeitos

A temperatura influencia diretamente a taxa de remoção do cromo hexavalente e a reação química. A temperatura impacta a remoção, pois quando aumenta a temperatura, aumenta a taxa de remoção. O aumento da temperatura confere uma tendência de ascendência

na taxa de remoção, pois a energia no sistema de reação aumenta proporcionalmente, ou seja, o número de moléculas de reação aumenta e a taxa de reação acelera (SONG *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2020).

A constante da taxa de reação está atrelada ao aumento da temperatura, conforme o modelo de primeira ordem de Langmuir (meia-vida). Segundo Zhu *et al.*, (2020) quando a temperatura está acima de 303 K, a taxa de remoção de cromo hexavalente continua aumentando lentamente. Em síntese, o aumento da temperatura de reação, retrocede a reação, e isso é o gatilho para acelerar a remediação do solo contaminado por cromo (ZHU *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2020).

Além do pH e temperatura, existem muitos outros fatores que afetam a taxa de remoção do cromo hexavalente. Dentre elas, a dosagem de nFeZ, tempo de reação, composição química da matéria orgânica do meio e entre muitos outros (LV *et al.*, 2014; TRAN *et al.*, 2019). Entretanto, quanto maior a quantidade de nFeZ, as moléculas ativas aumentam, isso resulta uma taxa de reação mais alta (DI PALMA *et al.*, 2018).

A priori, a concentração de cromo hexavalente é inversamente proporcional à taxa de remoção deste contaminante. Vale endossar, que a alta concentração de Cr (VI), a eficiência de imobilização do Cr (III) é reduzida no solo, quando na fase líquida. Nesta condição, o excesso de cromo trivalente, a taxa de remoção do cromo hexavalente é feita lentamente (DI PALMA *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2020).

2.8.3. Mecanismos de interação entre nFeZ e Cr (VI)

Nos últimos anos, as nFeZ vêm sendo amplamente estudadas por apresentarem grande potencial e múltiplas aplicações. Muitos estudos se debruçam em pesquisas que se aprofundem nos mecanismos de remediação por nFeZ, devido as inúmeras lacunas. Essas aplicações são divididas em mecanismos de adsorção e de redução.

2.8.3.1. Mecanismos de redução

O principal mecanismo de remoção de cromo hexavalente por nFeZ é o mecanismo de redução. A redução de Cr (VI) pelo nano ferro zero valente é um processo composto por etapas, do qual o nanoferro exerce a função de doador de elétrons de íons aos metais pesados

como cromo (LV *et al.*, 2014; TRAN *et al.*, 2019). Essa redução também pode ser classificada como direta ou indireta (LIU *et al.*, 2020).

A primeira etapa da redução direta do cromo hexavalente, consiste na adsorção na superfície da nFeZ. O produto dessa reação, origina o cromo trivalente, posteriormente no processo de redução indireta, o nFeZ é oxidado primeiro, devido ao Fe^{2+} e depois por Fe^{3+} . Esses processos combinados com OH^- e Fe^{3+} , formam subprodutos complexos como $Cr(OH)_3$ e $Fe(III) - Cr(III)$ (JOO *et al.*, 2005; MA *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2020).

No caso de solo que tem partículas de $Cr(VI)$ suspensas, o processo de redução é mais eficiente que o processo de adsorção. O cromo hexavalente é adsorvido na superfície de nFeZ, por meio dos poros superficiais e os grupos funcionais de oxigênio. A nFeZ e o $Cr(VI)$, podem realizar a transferência de cargas, para sustentar a reação, entretanto, a principal diferença é que a remoção de cromo hexavalente do solo é relativamente baixa (LIU *et al.*, 2020). Vale ressaltar, que ocasionalmente alguns mecanismos interferem nesses processos de reação ambiental. Dentre eles, temos a força de Van Der Waals, a força magnética, a ligação de superfície e a interação eletrostática (DE GISI *et al.*, 2016).

A coprecipitação é uma teoria que pode apoiar o mecanismo de remediação de solo contaminado com $Cr(VI)$, por nZVI. O Fe^{2+} reduz o cromo hexavalente na suspensão do solo para $Cr(III)$, podendo combinar-se com OH^- , que origina $Cr(OH)_3$. Já o Fe^{2+} é oxidado para Fe^{3+} , que combinado com OH^- livre, deriva o $Fe(OH)_3$. A combinação dos dois, mais o $Cr(III)$, forma $Fe(III) - Cr(III)$ (DE GISI *et al.*, 2016; PENG *et al.*, 2017).

2.8.3.2. Mecanismos de adsorção

O mecanismo de adsorção é simples e eficiente, amplamente utilizado na remoção de poluentes orgânicos (YI *et al.*, 2019). Isso ocorre, devido aos grupos funcionais de oxigênio na superfície dos adsorventes. A performance da adsorção está intrinsecamente ligada a morfologia, a estrutura dos materiais, a área de superfície, distribuição dos poros e entre outras variáveis (AHMADI *et al.*, 2017; YUSMASTINI *et al.*, 2019). A adsorção se embasa na área de superfície da nFeZ, que contém grande número de sítios ativos ou grupos funcionais (WANG *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2020). A posição da superfície de reação nFeZ, pode ser o produto da corrosão de ferro estável/metaestável, ferro ou ferro misto. Esses hidróxidos e óxido de ferro pode aumentar a capacidade de adsorção em meio natural (LIU *et al.*, 2020). O processo de adsorção de $Cr(VI)$ pode ocorrer diretamente por nFeZ. Nano ferro

zero valência adsorve o Cr (VI) a Fe (III), sendo este último reduzido e regenerado para ferro zero valente devido a oxidação *in situ* (SHARMA *et al.*, 2015). A priori, a nFeZ é um redutor de grande potencial e bastante difundido, que pode ser usado em qualquer remediação de metais pesados. O mecanismo de remediação por nFeZ, não se restringe ao mecanismo de redução e adsorção, mas também ao mecanismo de oxidação. Esse processo ocorre pela reação de Fenton, formando vários derivados de ferro, oxidando os poluentes, e por fim, a separação de íons em metais pesados (CHEN *et al.*, 2020).

2.9. Histórico de pesticidas e organoclorados

O período de pós-guerra desencadeou um acentuado crescimento econômico, populacional, urbanização e a industrialização. Essa transição modificou as demandas e exigiu aumento da capacidade produtiva de alimentos, produtos e serviços. Visando atender a esse novo prognóstico, o setor de pesquisa química industrial recebeu incentivos que o impulsionou. Nesse período, surgiram inúmeros compostos orgânicos sintéticos, advindos para atender as demandas e promover o desenvolvimento econômico, entretanto, o uso e descarte incorreto desses compostos químicos desencadeou um processo assíduo de contaminação de solos (DA SILVA *et al.*, 2005).

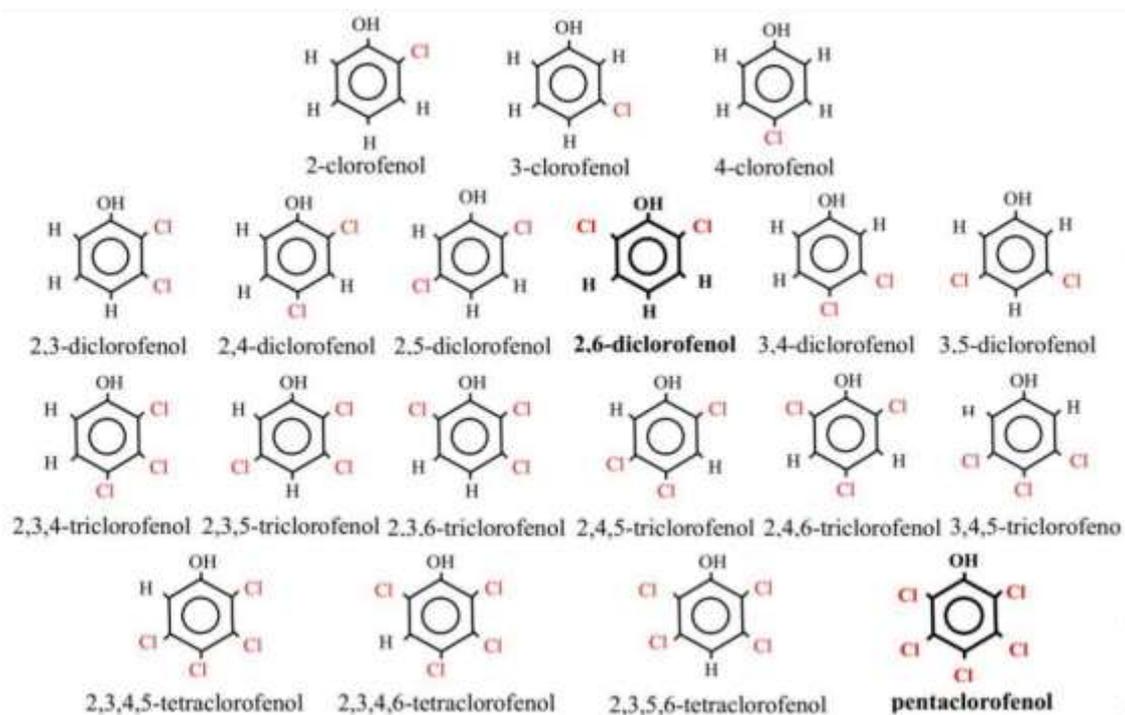
Segundo estudos especializados no tema de contaminação de solos, dos mais de 100.000 compostos químicos, menos de 1% teve destinação final correta. Uma das ações humanas que promoveu a interação de agentes poluentes e o meio ambiente, foi o uso de pesticidas sintéticos na agricultura, devido ao aumento da produção agrícola, suscitando o surgimento de pragas e entre outras (DYMINSKI, 2006; CEA *et al.*, 2010).

Dentre os pesticidas desenvolvidos pelo homem, se destaca os organoclorados, que foram largamente aplicados no setor agrícola. Que foi sintetizado por Zeidler em 1874, tendo suas propriedades determinadas em 1940, por Paul Mueller e na sequência ganhou escala mundial (KONRADSEN *et al.*, 2004). Uma de suas características é a alta eficiência dos organoclorados, assim, se desenvolveram subprodutos deste agente, entretanto, os seus principais pontos negativos são a persistência e toxicidade (MASCI *et al.*, 2014).

No Brasil, os organoclorados foram descontinuados em 1985, após entrar em vigor a Portaria nº 329, do Ministério da Agricultura. Dentre os organoclorados, destacam-se os clorofenóis, derivados do fenol através da substituição do hidrogênio, presentes no anel aromático por um ou mais átomos de cloro. Estes compostos são concebidos no

lançamento de efluentes industriais e incineração de materiais tratados com hexaclorobenzeno e λ -hexaclorobenzeno, também conhecido como Lindano. Outra formação possível é a cloração de água, esgoto, efluentes da indústria de celulose. Na Figura 11, estão apresentados os 19 isômeros de clorofenóis.

Figura 11 - Isômeros de clorofenóis



Fonte: Who (1987).

2.9.1. Pentaclorofenol (PCP)

O pentaclorofenol (PCP, C_6Cl_5OH) é um composto orgânico clorado ácido, constituído por cinco átomos de cloro substituído, pertencente ao grupo dos hidrocarbonetos halogenados (MACHADO *et al.*, 2005). A estabilidade do anel aromático e a presença do cloro torna a sua degradação difícil. A toxicidade aumenta com o número de moléculas de cloro, justificando a preocupação ambiental deste contaminante (LAN *et al.*, 2011).

O PCP é um sólido opaco e de cor clara, corriqueiramente encontrado em forma de flocos, em estágio de sublimação que confere cristais brancos e odor fenólico (SILVA, 2005). A alta estabilidade do anel aromático, bem como o elevado conteúdo de cloro, concede ao pentaclorofenol difícil processo de degradação, sendo possível encontrar resíduos deste contaminante em antigas áreas de aplicação (LAN *et al.*, 2011).

A produção do PCP pode ser obtida pela cloração gradual de fenóis por meio de cloreto férrico, ou pela hidrólise alcalina de hexaclorobenzeno. Durante a sintetização, o produto final pode ser convertido em dioxinas, dibenzofuranos e entre outros. Outra característica é um anel eletropositivo com características oxidantes. Na Tabela 4 apresenta as características químicas do Pentaclorofenol. A Tabela 4 apresenta a variação da solubilidade do Pentaclorofenol de acordo com o pH do solo.

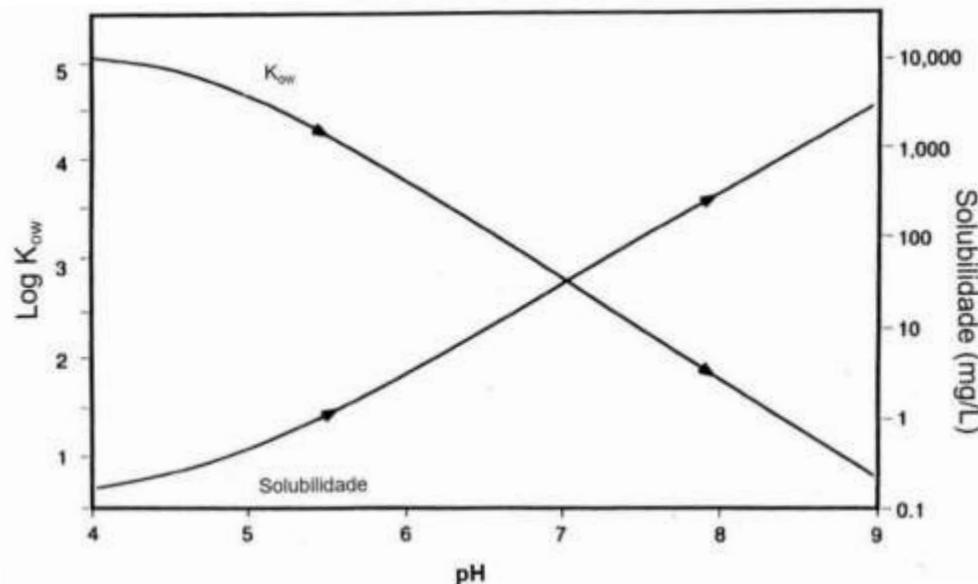
Tabela 4- Propriedades do Pentaclorofenol

Ponto molecular	266,35 g/mol
Ponto de fusão	190° C
Ponto de ebulição	309 - 310 ° C
Densidade	1,978 g/mg a 22° C
Solubilidade em água	14 mg/L a 20° C
Solubilidade em solventes orgânicos	Muito solúvel em álcool e éter
	Solúvel em benzeno
	Levemente solúvel em éter de petróleo frio
Log K _{ow}	5,01
Log K _{oc}	4,5
pressão de vapor à 25° C	0,00011 mmHg
Constante de Henry a 25° C	3,4 x 10 ⁻⁶ atm-m ³ /mol

Fonte: EPA (2010).

A Resolução 420 de 2009 do CONAMA dispõe os critérios e concentrações dos valores que balizam a qualidade do solo nacional, sendo o valor limite de 0,35 mg/kg em área agrícola, 1,3 mg/kg em localidade residencial e 3 mg/kg em parques industriais. O limite de PCP em águas subterrâneas é de 9 µd/L, definida pela Portaria n° 518/2004. O PCP apresenta alta hidrofobicidade, com LogK_{ow} = 5, tendo tendência de permanecer no solo e seus sedimentos (DIAGBOYA *et al.*, 2016). Na Figura 12, se encontra a variação da solubilidade do pentaclorofenol de acordo com o pH.

Figura 12 2- Variação da solubilidade do PCP em relação ao pH



Fonte: Cecchin (2018).

2.9.2. O comportamento e as reações do pentaclorofenol no solo

O emprego do pentaclorofenol no setor agrícola e industrial, proliferou a contaminação de áreas. Isso ocorre, devido à estabilidade molecular e a propriedade de sorção, que torna este organoclorado difícil de degradar. A origem e heterogeneidade do solo influenciam no comportamento e transporte dessa substância (AUGUSTO, 1995; DAMS *et al.*, 2006).

O pentaclorofenol é difícil de degradar, independentemente de ser por processo químico, fotolítico e biológico. O domínio sobre a sorção de pesticidas no solo é trivial, pois a somatória de fatores externos e as características do solo impedem a utilização de um modelo de sorção efetivo. O processo de adsorção no solo ocorre preferencialmente em condições de solo ácido. Os argilominerais são um dos principais responsáveis pela retenção e mobilidade do pentaclorofenol (BRAS, 2005).

Os argilominerais têm papel importante na sorção de pesticidas, mas outros fatores influenciam esse processo, como temperatura e pH. Quando esses fatores aumentam, a sorção cai, outro fator que interfere é o óxido de ferro que retém o PCP. Essa retenção é ambientalmente positiva, por diminuir biodisponibilidade e os efeitos tóxicos do contaminante (SUN *et al.*, 2010; DIAGBOYA *et al.*, 2016).

A degradação de PCP é efetiva em solos argilosos, já em solos arenosos esse processo não é significativo. Isso ocorre, em função da elevada concentração de argila e silte (DAMS *et*

al., 2006). A sorção do pentaclorofenol depende da concentração de ácido húmico e PCP, tendo por finalidade minorar a biodisponibilidade do contaminante e por consequência a degradação pela microbiota nativa (DAMS *et al.*, 2006; DERCOVA, 2007; SUN *et al.*, 2010).

Vale endossar, que muitas lacunas precisam ser respondidas sobre a sorção de pesticidas. Mecanismos e funções estão intrinsecamente atreladas a fatores, como pH, capacidade de troca catiônica, tempo de contato e entre outras compreensões aprofundadas. Essas lacunas vêm ganhando relevância e, portanto, estudos, mas ainda faltam informações e fomentos (TESSARO, 2018).

2.9.3. Contaminação e biorremediação de pentaclorofenol

A biorremediação é uma técnica de remediação de solos, que se fundamenta na utilização de microrganismos para degradar os compostos tóxicos, presente no solo. É um processo biológico, classificado como uma tecnologia sustentável. O processo de organoclorados, sofre a descloração abiótica, por meio de um processo de oxidação, rearranjo molecular, hidrólise, redução e reações fotoquímicas (GRANDE *et al.*, 2003; GAVRILESCUS, 2005).

A degradação do pentaclorofenol, pode ocorrer das seguintes formas biológico, químico, fotoquímico eletrólise e tratamento térmico. O cloro presente no PCP, retarda o processo de biodegradação, apesar de algumas bactérias utilizarem o anel aromático deste contaminante como fonte energética (SANTOS *et al.*, 2010; YU *et al.*, 2014). Existem 2 modelos de metabolismo mais relevantes na desalogenação de organoclorados, que estão elencados no Quadro 2 (FANTROUSSI *et al.*, 1998).

Quadro 2- Modelos de metabolismo referentes a desalogenação de organoclorados

Via metabolismo central	Na ocorrência do composto ser a única fonte de carbono para o organismo. Sendo comum quando os substratos são hidrocarbonetos clorados.
Via co-metabolismo	É associado ao conjunto de reações que desencadeiam modificação do composto clorado através de enzimas e ou subprodutos oriundos do metabolismo microbiano. Desta forma, um agente se torna responsável pelo processo de descloração, sendo outro subsequentemente responsável pelo consumo da fonte de carbono.

Via halorespiração	Neste processo, os compostos clorados são utilizados como aceptores de elétrons em reações de desalogenação. Este processo, ao contrário do co-metabolismo, usa diretamente o composto para a produção de energia, sendo sua degradação catalisada por enzimas específicas.
--------------------	---

Fonte: Fantroussi *et al.*, (1998).

Segundo a CETESB o solo paulista é uma das regiões mais industrializadas do país. Isso fomentou a contaminação do solo por inúmeros resíduos, dentre eles hexaclorobenzano e organoclorados como PCP e entre outros (MACHADO *et al.*, 2005). Em 1980, se descobriu que no Estado de São Paulo, havia depósitos clandestinos de resíduos de organoclorados, originários de uma empresa de agrotóxicos de Cubatão.

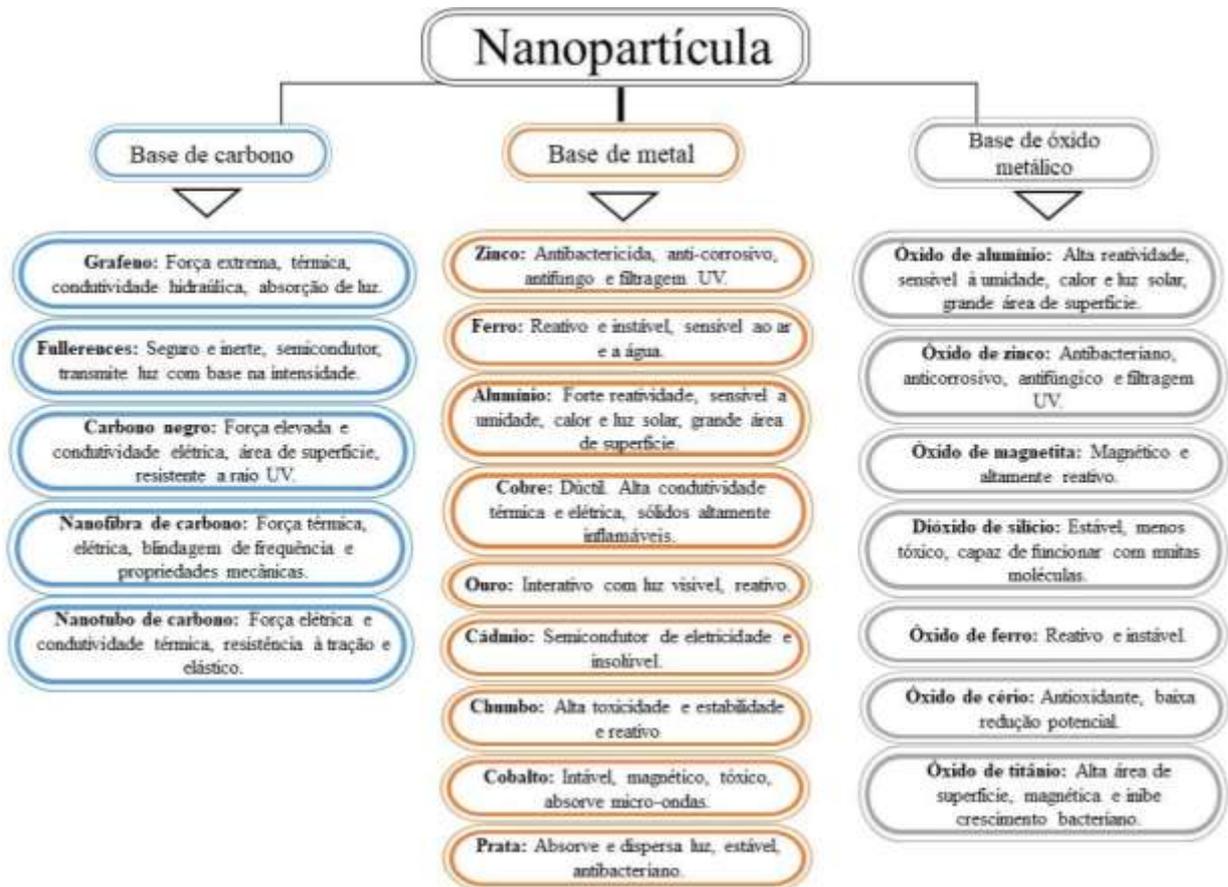
O confinamento precário dos resíduos nas dependências da empresa, acarretou a contaminação do solo e das águas subterrâneas. Como resposta as autoridades cabíveis solicitaram o isolamento da área e a remoção do solo contaminado para uma estação de espera especializada. Dentro do perímetro fabril, se iniciou a construção de um incinerador, que logo foi substituído por um processo de contenção e infiltração das águas subterrâneas (GOMES, 2004). Em 2002, a empresa responsável pelo passivo ambiental, teve os seus serviços descontinuados.

2.10. Nanobiorremediação

O emprego da nanotecnologia na remediação de solos, oferece uma série de vantagens que podem melhorar significativamente esse processo (BORISEV *et al.*, 2020). Já é uma realidade de que muitos avanços irão ocorrer no processo de nanobiorremediação como: eficiência, segurança ambiental e custos viáveis. Visando atender as consequências extremas impostas pelo uso desenfreado de pesticidas e metais pesados na indústria, agricultura e entre outras atividades humanas (CECCHIN *et al.*, 2018).

A definição e a utilidade das nanopartículas estão intrinsecamente ligadas as suas características, estabilidade e funcionalidade (AHMED *et al.*, 2022). Figura 13, mostra as características de diferentes nanomateriais.

Figura 13 - Características de nanomateriais à base de carbono, metal e óxido metálico

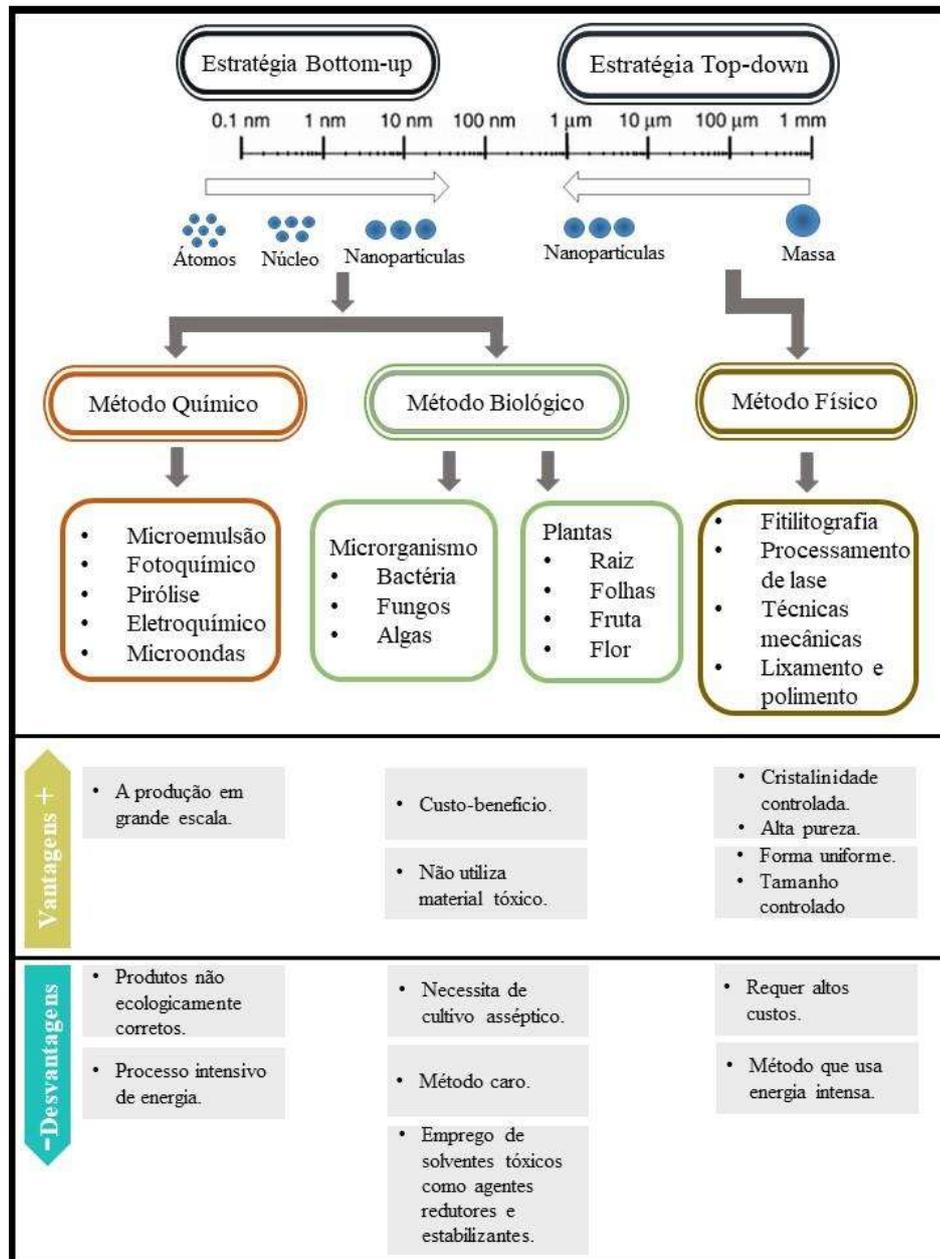


Fonte: Adaptado de Ealia e Saravanakumar (2017).

As nanopartículas tendem a se atrair pela força de Van der Waals, ocasionando aglomeração (BORISEV *et al.*, 2020). A capacidade das nanopartículas de formar suspensões aquosas em fluidos ambiental define sua dispersão e transporte. Essa agregação tende a diminuir a reatividade desses nanomateriais, reduzindo a densidade e energia livre por consequência da interação de tensão. A estabilidade da suspensão é definida pelo tamanho da partícula e afinidades dos outros elementos ambientais (MOFIJUR *et al.*, 2021a). Na Figura 15.

Figura 14 que elenca as vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de nanomateriais. Vale endossar que a morfologia, estabilidade, propriedades físico-químicas estão intrinsecamente ligadas ao seu processo de síntese.

Figura 14 - Principais vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de síntese de nanomateriais



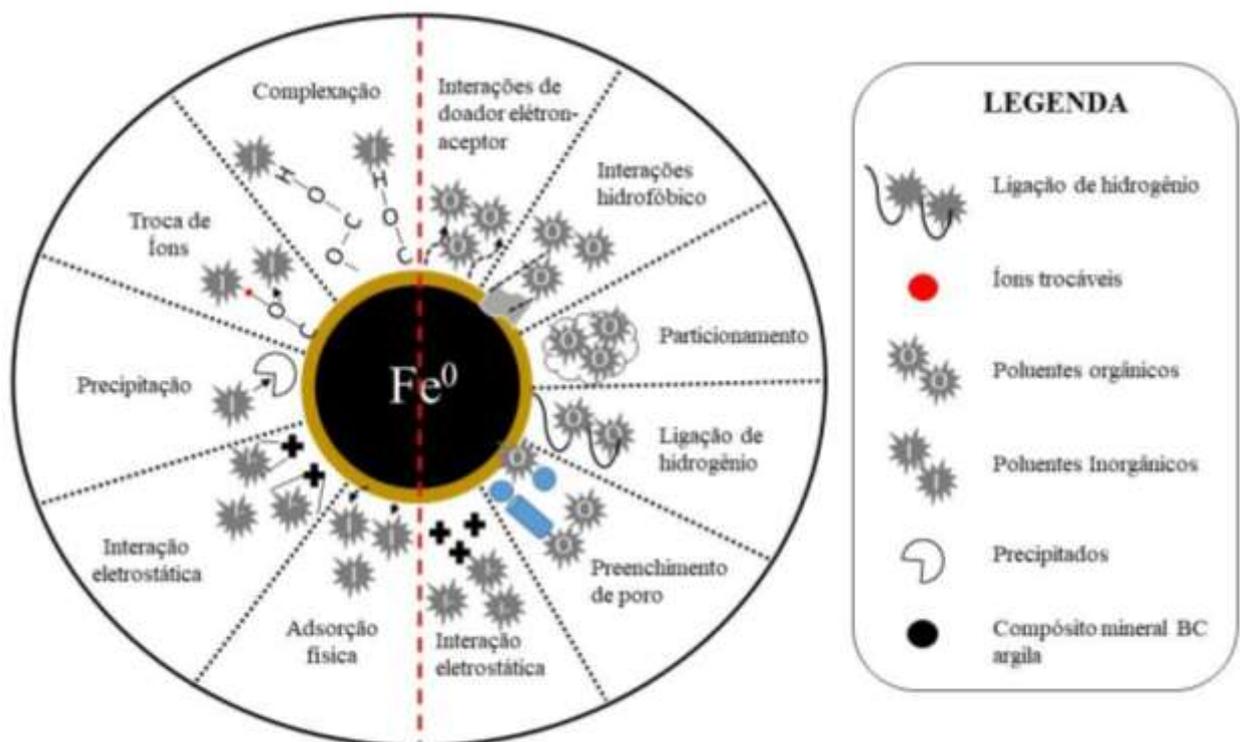
Fonte: Adaptado de Akintelu *et al.*, (2020).

A biorremediação é uma técnica que emprega o uso da microbiota nativa, na remediação de poluentes presentes no solo (SINGH *et al.*, 2020). Esses microrganismos podem ser nativos inoculados, tendo por finalidade decompor poluentes tóxicos para subprodutos quimicamente e biologicamente menos tóxicos/ ou não tóxicos. As principais desvantagens desse método é o período longo do processo, o seu efeito rebote em determinados contaminantes, como o pentaclorofenol que deriva como subproduto a vinila que é muito mais nociva ao meio ambiente e a espécie humana e sua incapacidade de

descontaminar altas concentrações de poluentes (AZUBUIKE *et al.*, 2016; CECCHIN *et al.*, 2018).

A nanotecnologia tem potencialidade de suprir essas desvantagens, devido a forte capacidade redox de contaminates altamente poluentes. Inúmeros estudos, demonstram que as nanoparticulas contribuem de forma significativa no processo de nanobiorremediação. Na Figura 15, temos especificado os mecanismos de adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos.

Figura 15 - Diferentes mecanismos de adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, por intermédio de compósitos minerais de biochar de argila (BC)



Fonte: Adaptado de Arif *et al.*, (2021).

A ponte catiônica é um mecanismo importante na adsorção de contaminates, por meio de argilomateriais, devido os cátions presentes nas bordas dos argilominerais (NOWARA *et al.*, 1997; ARIF *et al.*, 2021). A adsorção física, se refere à atração entre o adsorbato e adsorvente com ajuda das forças eletrostáticas e Van der Waals (AHMED *et al.*, 2020; ARIF *et al.*, 2021). Dentre as particularidades que se destacam temos a área de superfície e porosidade, que são características essenciais para adsorção física de superfície do BC argilominerais (YANG *et al.*, 2019a; ARIF *et al.*, (2021). Os argilominerais apresentam alta capacidade de adsorção na minoração de transporte de produtos químicos orgânicos voláteis, devido sua adsorção superficial.

A interação eletrostática refere-se a interação de grupos funcionais entre superfícies, que contendo carga negativa e íons metálicos com cargas positivas (YANG *et al.*, 2019b). Normalmente, essa interação ocorre com metais pesados carregado positivamente, já as cargas negativas presentes em minerais argilosos atraem corantes catiônicos e metais pesados, por intermédio da atração eletrostática (ZHANG *et al.*, 2020b). O biochar (BC) mineral, possui carga negativa em sua superfície, portanto, atraem contaminantes orgânicos carregados positivamente.

Já a precipitação, consiste na formação de um produto cristalino, ou em pó, ou superfície sólida, durante o processo de adsorção (WU *et al.*, 2019; ARIF *et al.*, 2021). Os íons de metais pesados tendem a reagir com componentes minerais como carbonatos, fosfatos, silicatos, sulfatos e cloretos que formam óxidos metálicos e carbonatos metálicos que potencializam a adsorção por precipitação (YANG *et al.*, 2019b).

A complexação é a ação de ligar ou reter metais na superfície da nanopartícula com grupos funcionais contendo oxigênio (RIZWAN *et al.*, 2016; ARIF *et al.*, 2021). Complexos oriundos de formação entre metais pesados e grupos funcionais como –OH, COOH, fornecem os sítios de ligações entre os dois. Segundo Jung *et al.*, (2019), empregou nanocompósitos mineral BC, para adsorver nitrato de cobre. O efeito sinérgico do BC argilomineral, aumenta a carga negativa e a química superficial, que promove um mecanismo diferenciado, denominado complexação de superfície (LIU *et al.*, 2020; ARIF *et al.*, 2021).

O particionamento trata a distribuição de contaminantes em toda a rede de fases de massa, ao invés de se concentrar externamente nos adsorventes (ZHU *et al.*, 2016). Esse fenômeno ocorre em altas concentrações de soluto de nanocompósitos como BC, rico em material volátil, da qual a sorção é aumentada devido a solubilização de compostos orgânicos. O mecanismo do particionamento depende intrinsecamente da compatibilidade do adsorvente e adsorbato (TANG *et al.*, 2015; ARIF *et al.*, 2021)

A interação de doadores de elétrons é a agregação de duas moléculas uma de material carbonáceo (doador) e elétrons (recebem) dos anéis aromáticos determinado adsorbato. Adsorção em nanocompósitos como BC- *palygorskite* é creditada a sua área de superfície, poros altamente desenvolvidos e abundância de grupos funcionais oxigenados de adsorventes (LIANG *et al.*, 2019).

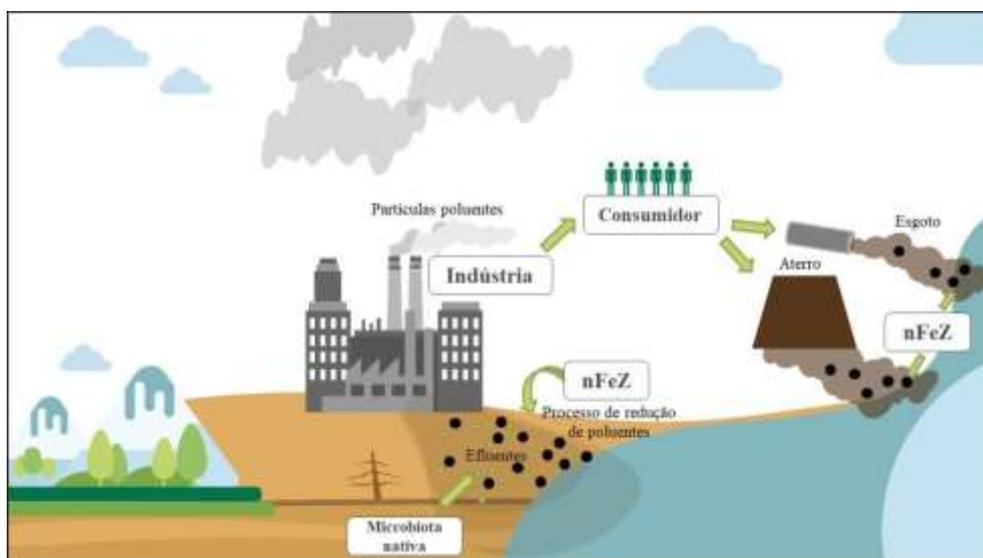
Interação hidrofóbica ocorre durante o processo de partição e hidrofóbica durante a adsorção e contaminantes orgânicos (ARIF *et al.*, 2021). Esses mecanismos são triviais em fenômenos interfaciais e coloidais (LIU *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020). O aumento da temperatura pirolítica contribui para o acréscimo da aromaticidade e área de superfície, que

por consequência aumenta a adsorção por meio da interação hidrofóbica (ABBAS *et al.*, 2018; EUN *et al.*, 2020).

Referente a ligação de hidrogênio, o mecanismo de ligação de grupos funcionais de um composto orgânico com $-OH$ e grupo oxigenado na superfície, promove adsorção da substância orgânica (NAVARRO *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2020; ARIF *et al.*, 2021). Essa interação pode ocorrer de duas formas, a primeira é a dipolo-dipolo que acontece entre o hidrogênio OH e átomos relevantes na superfície do contaminante.

Se tratando do preenchimento de poros, a porosidade desempenha papel importante na adsorção de contaminantes, que confere a capacidade de adsorver contaminantes orgânicos (TRAN *et al.*, 2020, LIU *et al.*, 2020; ARIF *et al.*, 2021). Quando o diâmetro do contaminante é menor que o do adsorvente, ele é adsorvido pelo mecanismo de preenchimento de poros, esse processo apresenta alto potencial para reduzir pesticidas (WANG *et al.*, 2020). A porção de total de microporos e mesoporos determina a adsorção de contaminantes orgânicos pelo método de preenchimento de poros (MASEBINU *et al.*, 2019). Na Figura 16, temos a representação do processo de nanobiorremediação na etapa em que o nFeZ faz a redução.

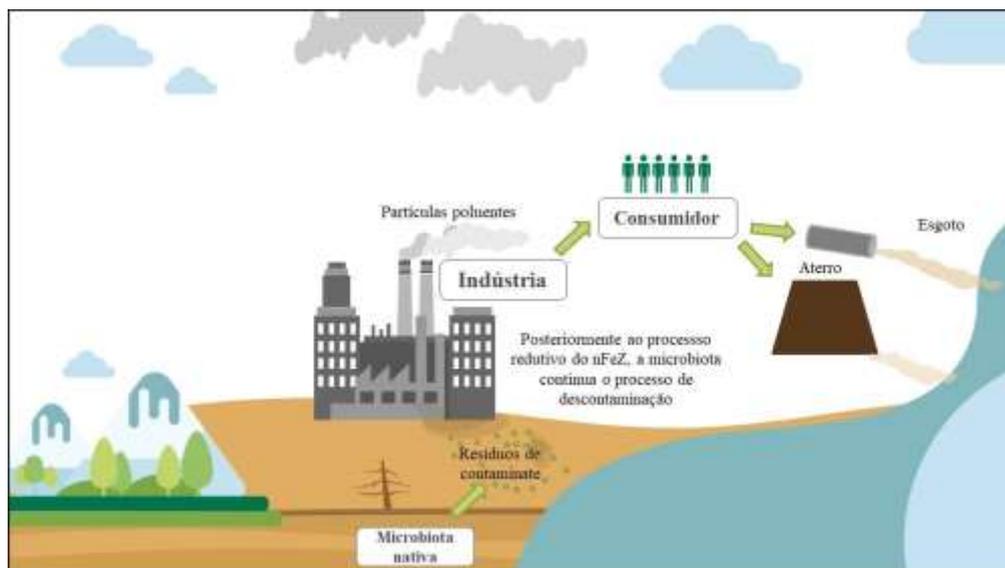
Figura 16 - Nanobiorremediação de solo contaminado por atividades antropogênicas



Fonte: Do autor (2022).

Na Figura 17, temos a representação do processo da nanobiorremediação, essa é etapa em que a microbiota continua a descontaminação iniciada pelo nFeZ, pois as concentrações elevadas foram reduzidas devido a forte capacidade redox desse nanomaterial. Se percebe que a contaminação é reduzida significativamente e isso contribui de forma assertiva na reabilitação do solo.

Figura 17 - Biorremediação de solo pós-tratamento com nFeZ



Fonte: Do autor (2022).

2.10.1. Comportamento das nanopartículas na remediação de solos

Vislumbrando, ter entendimento do processo de remediação por nFeZ é necessário compreender seu comportamento nas matrizes dos solos incluindo transporte/mobilidade, distribuição de nFeZ, reações e mecanismos que interferem na eficiência do tratamento (QIAN *et al.*, 2020). Os principais indicadores que caracterizam o comportamento das partículas de nanopartículas são adsorção do contaminante, aglomeração e impacto na microbiota nativa (JOO e ZHAO, 2017; QIAN *et al.*, 2020).

Esses indicadores fornecem informações importantes como mobilidade do nFeZ, potencial bioacumulação e potenciais riscos (LAVICOLI *et al.*, 2017). As nanopartículas podem ser adsorvidas e retardadas pelas partículas do solo, isso tudo, está intrinsecamente ligada as propriedades do solo como: textura (argila ou areia), condição do pH, potencial zeta, força iônica e entre outros. Vale ressaltar, que os minerais dos solos, em especial ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como nano-magnetita e óxido de Mn, auxiliam na condição de neutralidade do solo que reduz a mobilidade do As no solo, além de potencializar a oxihidróxidos de Fe/Mn/Al secundários (VITKOVA *et al.*, 2015; QIAN *et al.*, 2020).

Alguns estudos que apontam o teor de carbono orgânico do solo influencia a solubilidade das nanopartículas, mas não na sua taxa de dissolução de CuO (GAO *et al.*, 2019). Outras variáveis que interferem na taxa de dissolução são a forma da partícula, seu

revestimento e a presença de sais. O ZnO na forma de bastão contribui ao aumento da mobilidade e taxa de dissolução (JOO e ZHAO, 2017).

A associação do nFeZ a estabilizantes como CMC gera adesão reduzida ao mineral e maior mobilidade, melhorando a estabilidade coloidal e reatividade (LEFEVRE *et al.*, 2016). Gao *et al.*, (2017), teve em seus estudos resultados relevantes na extração de Cu em solo arenoso, segundo ele a porcentagem de extração de cobre extraído aumentou à medida que o tempo passava, ou seja, um modelo de extração dependente do tempo (QIAN *et al.*, 2020).

2.10.2. Benefícios e implicações do uso da nanobiorremediação

É um consenso, que uma infinidade de aplicações da técnica de nanobiorremediação foi introduzido ao meio ambiente com finalidade antropogênica, o que por efeito rebote pode reverberar de forma negativa num contexto futuro. Vale evidenciar que Qian *et al.*, (2020), elenca todos tipos de nanopartícula desde o setor industrial, agrícola e inclusive o nFeZ. Uma das maiores preocupações é que essas partículas em nanoescala acabem poluindo áreas de terras e águas subterrâneas, ou até mesmo o sistema de água potável, tudo isso pode trazer danos à flora, fauna e espécie humana (ZHANG *et al.*, 2019a; LOWRY *et al.*, 2019).

Atualmente, muitos estudos se aprofundam em sustentabilidade das nanopartículas, suas habilidades de bioacumulação, a toxicidade em uma única espécie ou comunidade (BOUR *et al.*, 2015; QIAN *et al.*, (2020). Os principais indicadores da toxicidade em plantas e micróbios são a condição de crescimento e reprodução, a taxa de mortalidade, morbidade e o comportamento do sistema endócrino e imunológico (DU *et al.*, 2017).

Referente a microbiota, os principais danos se concentram na mudança da composição, abundância da comunidade, minoração da biomassa total e comprometimento das atividades enzimáticas (LI *et al.*, 2019c). Essas são parâmetros gerais, que podem variar em função da complexidade da diversidade do ambiente, implicações da dosagem do nFeZ e suas características, tempo de contato, condições do solo e entre muitas outras particularidades (LAVICOLI *et al.*, 2017; DU *et al.*, 2017; GAO *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019c; QIAN *et al.*, 2020; ARIF *et al.*, 2021).

Entretanto, as nanopartículas também podem contribuir de forma assertiva aos interesses antropogênicos e meio ambiente. Dentre as suas grandes potencialidades temos o aumento da eficiência do uso de nutrientes provenientes do processo de nanobiorremediação,

facilitando a atividade agrícola e a fitorremediação (LI *et al.*, 2019a; ZHU *et al.*, 2019b; QIAN *et al.*, 2021).

Muitos estudos, apontam resultados promissores das contribuições das nanopartículas de diferentes origens no cultivo de inúmeras espécies de plantas. Dentre eles se destaca o nFeZ que melhora o rendimento das culturas, além de ser de estimulante de nutrientes por se comportar como um agente que transporta nutrientes via raízes e folhas (ASHFAQ *et al.*, 2017; ZHU *et al.*, 2019b).

Dentro das espécies estudadas, temos hortaliças, cultivo de milho, soja e entre muitos outros. Dentre as principais melhorias se destacam o aumento da biomassa, comprimento da parte aérea e raiz, melhoria da fotossíntese devido o auxílio no processo de carboxilação, e a capacidade de inibir a conversão de N em óxido nitroso ou nitrato (XU *et al.*, 2020). Ressalta-se que todos esses benefícios citados estão ligados a concentração de nanopartículas (QIAN *et al.*, 2021).

Fenômenos similares ocorrem em nanopartículas de óxido de metal, como por exemplo o nFeZ. A contribuição das nanopartículas culminou na liberação lenta e facilitada da translocação de micronutrientes de Cu nos tecidos das sementes, aumentando a taxa de germinação e capacidade de absorção de água das plantas. Já o Fe₃O₄ aumentou significativamente a biomassa microbiana do solo e as atividades enzimáticas (FANG *et al.*, 2012; ASHFAQ *et al.*, 2017; LAVICOLI *et al.*, 2017).

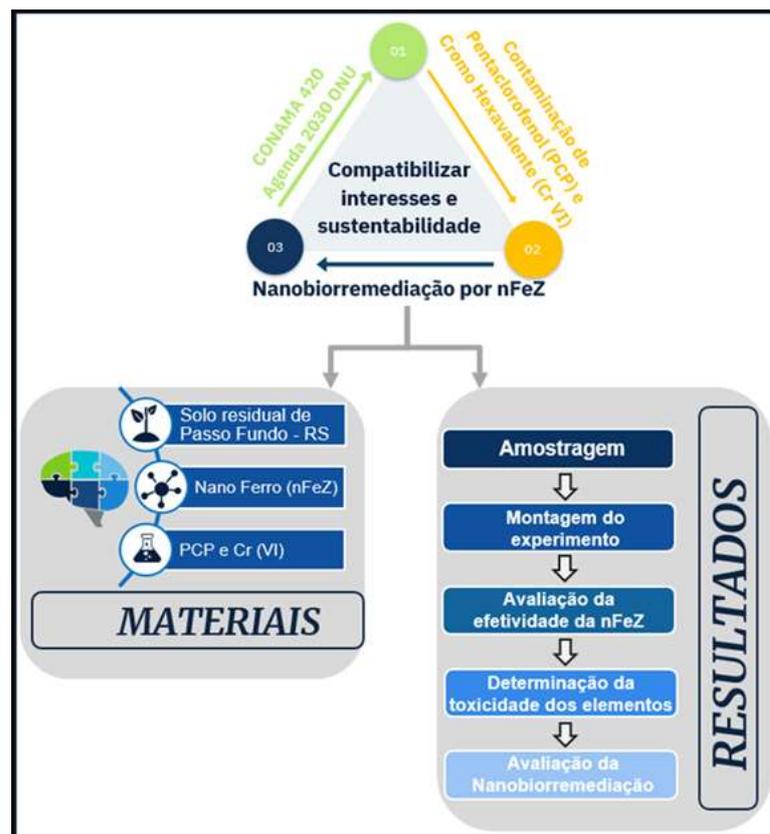
Diante dos benefícios e malefícios da remediação de solos por nanotecnologia, é perceptível se ter uma visão e um posicionamento ético e equilibrado. Pois, inúmeros são as potencialidades e efeitos colaterais, portanto, os estudos e pesquisas devem continuar sendo difundidas para que o método de naborremediação, seja seguro, viável economicamente e sustentável. Atualmente, faltam métodos que detectem o nFeZ, e tem lacunas na literatura de análise quantitativa e monitoramento das nanopartículas (QIAN *et al.*, 2021).

3. MÉTODO DE PESQUISA

Este capítulo aborda as premissas e bases do programa experimental, vislumbrando atingir o objetivo desta dissertação: a nanobiorremediação de um solo residual de basalto contaminado por cromo hexavalente (Cr VI) e pentaclorofenol (PCP), e a otimização deste processo em concentrações de 20 a 50 mg/kg.

O método é dividido em fases, bem definidas. A primeira consiste na amostragem, a montagem do experimento, posteriormente a determinação da toxicidade dos elementos. Na sequência temos a avaliação da efetividade do nFeZ. E na última etapa temos a aplicação da técnica de nanobiorremediação. Na Figura 18, tem-se a visualização de um esboço do delineamento experimental e a correlação entre interesses da conjuntura atual com o desenvolvimento sustentável e as etapas do estudo.

Figura 18 - Delineamento de programa experimental adotado para esse estudo



Fonte: Autor (2022).

3.1. Materiais

Neste item foram apresentadas as características básicas dos materiais empregados no programa experimental desta pesquisa. Todos os materiais que foram empregados neste

estudo são produtos comercializados no Brasil, com exceção do nano ferro que é originário da República Tcheca, mais especificamente da empresa Nano Iron.

3.1.2. Caracterização solo residual de basalto

O solo argiloso residual empregado nesse estudo foi coletado a uma profundidade de 1,2 m (horizonte B), na cidade de Passo Fundo, localizada no Rio Grande do Sul, Brasil. Esse solo é tipicamente brasileiro, portanto na Tabela 1 temos as propriedades geotécnicas e físico-químicas. Dentro da literatura especializada sua classificação é de Latossolo, e a ASTM (2011) – Sistema Unificado de Classificação de Solos a caracteriza como argila de alta plasticidade. No Quadro 3, temos a caracterização do solo residual de basalto.

Quadro 3 – Caracterização do solo de Passo Fundo/RS

Parâmetro (Unidades)	Valor
Argila (%)	72
Silte (%)	15
Areia fina (%)	13
Limite de liquidez	53
Limite de plasticidade (%)	42
Gravidade específica de sólidos	26,7
Teor de umidade do campo (%)	34
Peso da umidade de campo (kN/m ³)	16,3
Taxa de vazio	1,2
Grau de saturação (%)	75,7
Porosidade (%)	54
pH	5,1
Conteúdo orgânico (%)	<0,8
Capacidade de troca catiônica (CEC) (cmolc/dcm ³)	12,7
Condutividade hidráulica (m/s)	1,39x10 ⁻³

Fonte: Thomé *et al.*, (2017).

3.1.3. Nanofer Star® (nFeZ)

Para os ensaios desta dissertação, foi utilizado o nano ferro em pó proveniente da empresa Nano Iron, originário da República Tcheca. O nFeZ adotado tem estabilização coloidal, ou seja, mais reativo após ativação. A Tabela 05 apresenta a morfologia das nano partículas de nano ferro Star, proveniente de uma microscopia eletrônica.

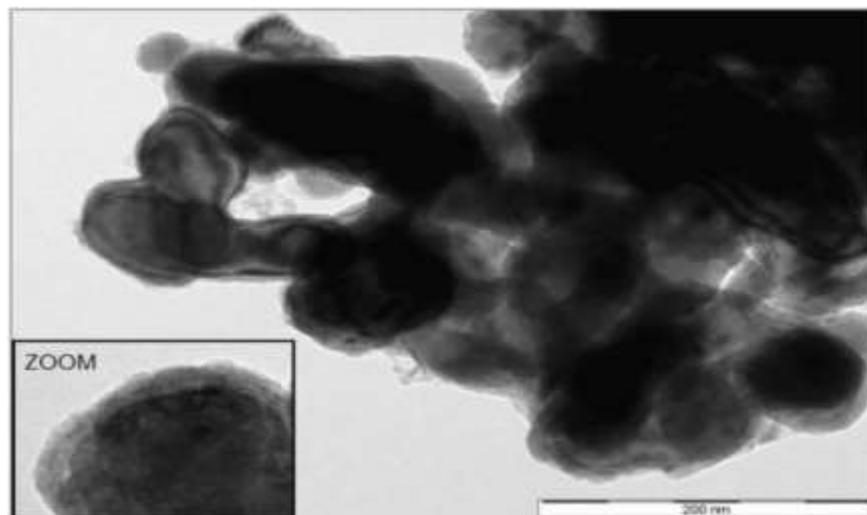
Tabela 5- Características no NanoFer Star

NanoFer Star

Composição	Conteúdo em massa (%)
Ferro (Fe)	65 a 80
Magnetita (Fe ₃ O ₄) e óxido de ferro	20 a 30

Nano Iron s.r.o, (2014).

Figura 19- Imagem das nano partículas Nanofer Star



Nano Iron s.r.o, (2014).

3.1.4. Processo de ativação do nFeZ

O processo de ativação foi realizado por um disruptor de células. As proporções de nanopartículas foram pesadas e ativadas conforme o delineamento experimental em água numa equivalência de (4 : 1), como é orientado pelo fabricante (NANO IRON S.R.O, 2014). Posteriormente, os mesmos foram imediatamente aplicados nas amostras. Na Figura 20, se encontra o delineamento do processo de ativação do nFeZ.

Figura 20 - Processo de ativação do nFeZ conforme fabricante



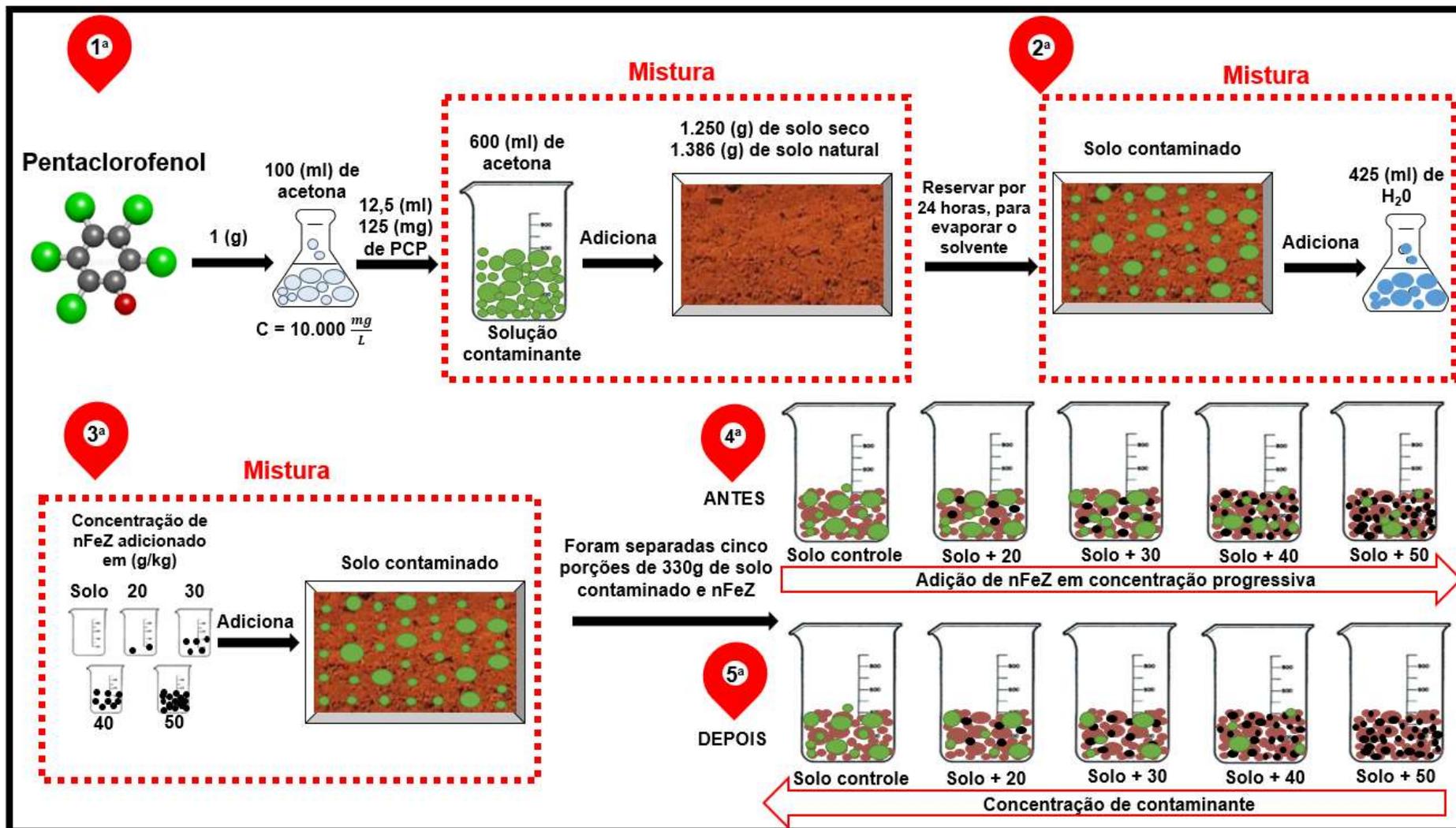
Fonte: Autor (2022).

3.1.5. Método de contaminação do pentaclorofenol, do cromo hexavalente e pentaclorofenol/cromo hexavalente

A contaminação do pentaclorofenol em 50 (mg/kg) se encontra detalhada na Figura 17. Na sequência foram pesados 1(g) de PCP, que foi diluída em solução de Stock de 10.000 (mg/L), posteriormente 12,5 (mL) dessa mistura foi adicionada a 600 (mL) de acetona que formou a solução contaminante. Assim, a solução contaminante foi misturada a uma amostra de solo de 1.250 (g) de solo seco ou 1.386 (g) de solo natural, ao fim da contaminação foi necessário aguardar 24 horas para que solvente, nesse caso a acetona pudesse evaporar. Corrigiu-se a umidade do solo, adicionou-se as concentrações de nFeZ, vale ressaltar que antes o solo foi separado em 5 amostras iguais.

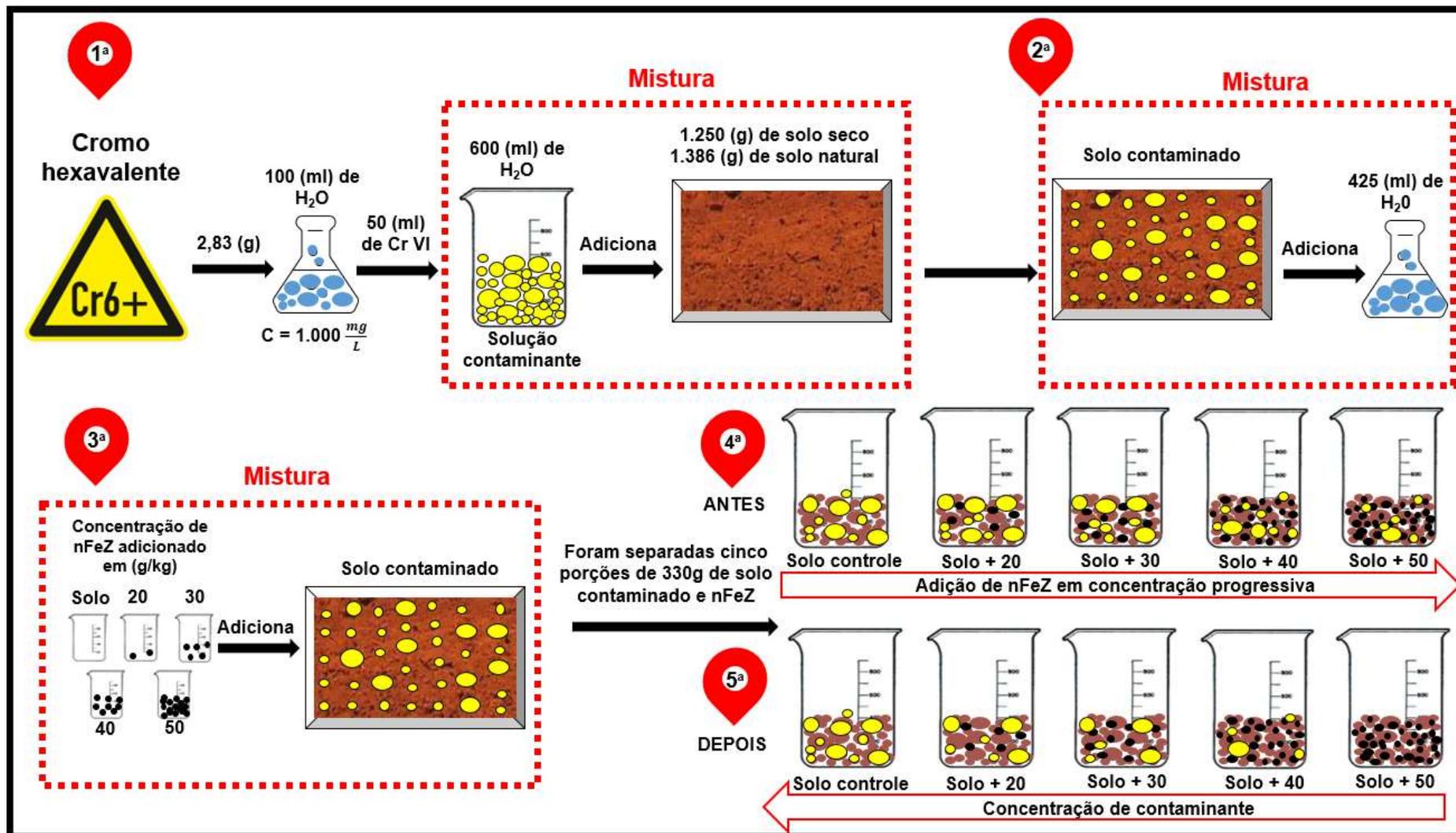
Na contaminação do solo com cromo hexavalente em 50 (mg/kg) se encontra delineada na Figura 18. Foi coletado 2,83 (g) de dicromato de potássio que foi diluído em uma solução de Stock de 1.000 (mg/L), posteriormente se coletou a porção necessária para diluir em água para efetuar a contaminação do solo. Na sequência se corrigiu a umidade do solo e dividiu-se a amostra em 5 parcelas iguais, que receberam as adições da suspensão de nFeZ. A contaminação de pentaclorofenol/cromo hexavalente seguiu os mesmos passos, sendo a contaminação de PCPI realizada primeiramente, visando mitigar os possíveis efeitos de hidrofobicidade decorrente do uso de acetona reduzindo assim a ocorrência de ruído no experimento ocorreu primeiro visando evitar hidrofobicidade e por consequência ruído ao experimento, conforme a Figura 21.

Figura 21 - Delineamento da contaminação de Pentaclorofenol



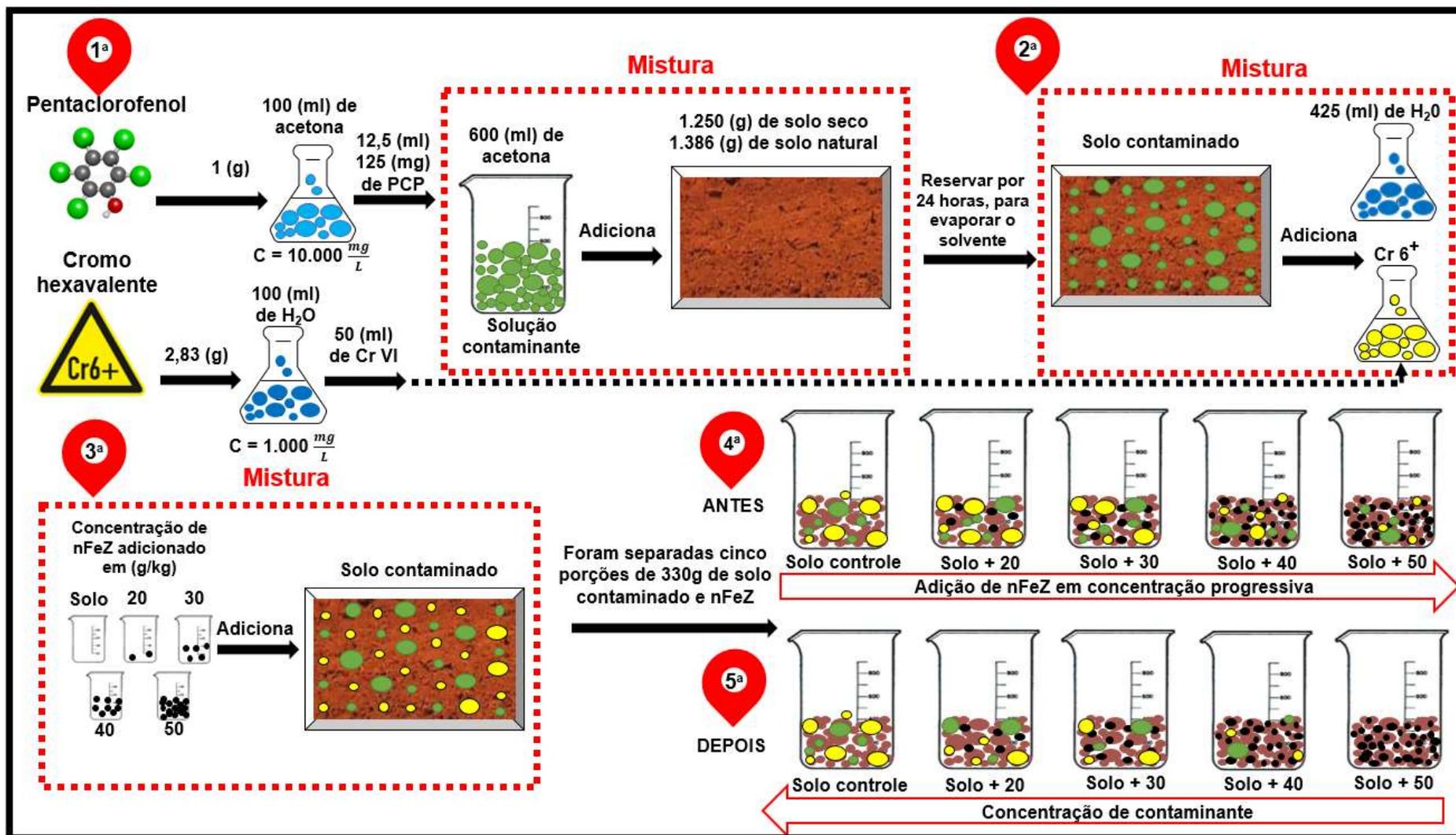
Fonte: Do autor (2022).

Figura 22 - Delineamento da contaminação de Cromo Hexavalente



Fonte: Do autor (2022).

Figura 23 - Delineamento da contaminação de Pentaclorofenol e Cromo Hexavalente

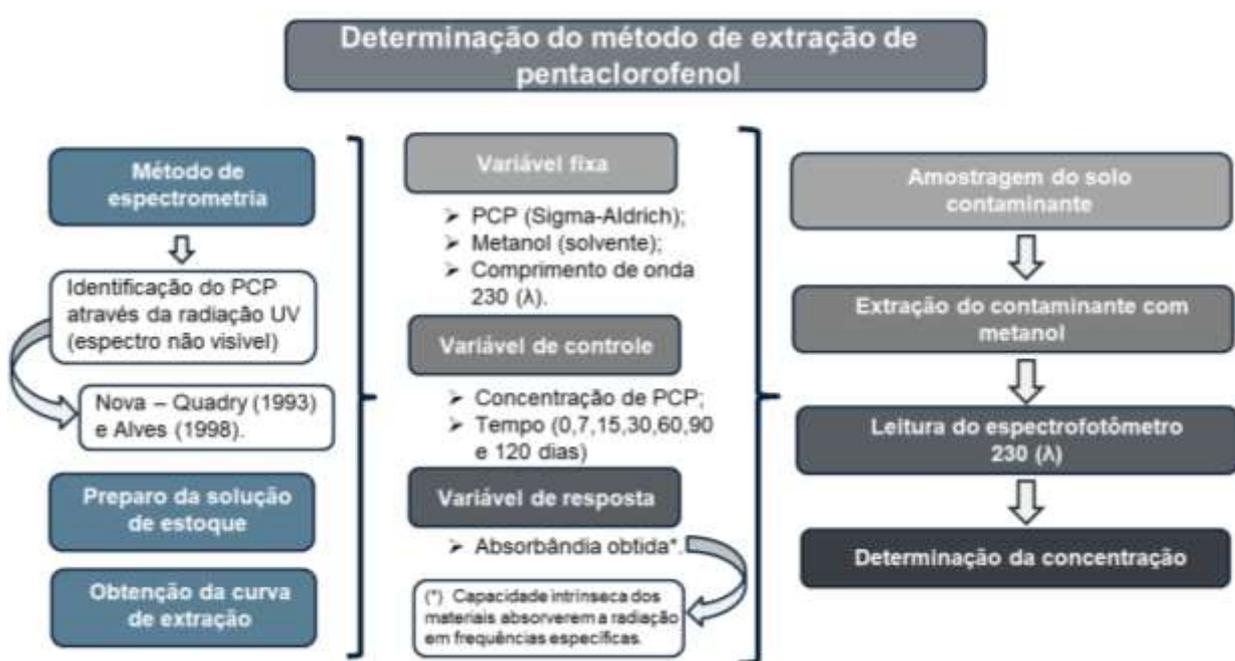


Fonte: Do autor (2022).

3.1.6. Determinação da extração do pentaclorofenol (PCP)

A extração de pentaclorofenol (PCP), deste estudo foi através do método de espectrometria de Nova-Quadry (1993) e Alves (1998). Nesse método, o pentaclorofenol é identificado por radiação UV, no intervalo de comprimento de onda 230 nm. A variável de controle é a concentração de PCP (20, 30, 40, e 50 mg/L), já a variável de resposta é a concentração residual. A Figura 24 apresenta o delineamento de extração do PCP.

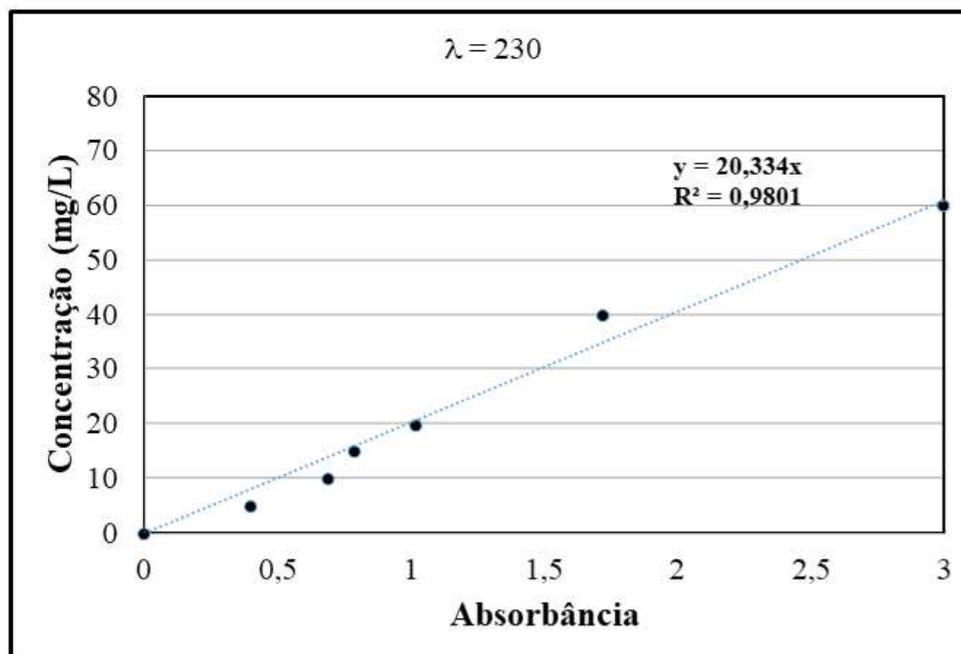
Figura 24 - Extração do Pentaclorofenol



Fonte: Autor (2022).

Na Figura 25 estão demonstrados os resultados obtidos para a curva de calibração realizada no comprimento de onda ($\lambda = 230$). Como resultado é possível observar que nesse comprimento de onda, os valores de absorbância se tornam linear. Isso se dá devido a sensibilidade do sensor, entretanto, vale ressaltar que Cecchin (2018) fez a medição em diferentes comprimentos de ondas ($\lambda = 210, 230, 250$ e 270) e se constatou que a sensibilidade do sensor vai diminuindo conforme o aumento (λ). O comprimento de onda que teve melhor adaptação dos dados foi o de 230 nm.

Figura 25 - Curva de calibração linearizada



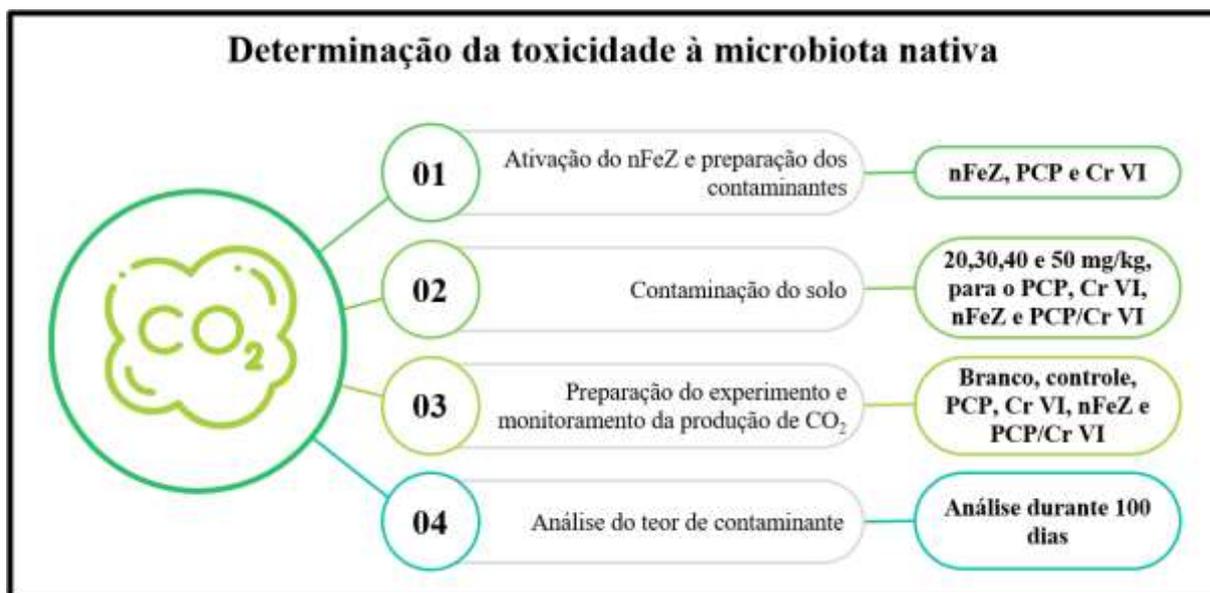
Fonte: Autor (2022).

Os valores obtidos se mostraram adequados ao modelo linear, apresentando coeficiente de regressão linear superior a 0,98. Tendo por premissa analisar as interferências dos elementos provenientes do solo na leitura do espectrofotômetro, convencionou-se o comprimento de onda padrão de 230nm para PCP. Devido a adaptação dos dados que esse comprimento de onda oferece, além de se adequar ao modelo linear proposto e ter um coeficiente de regressão superior a 0,98.

3.1.7. Determinação da toxicidade à microbiota

O solo foi submetido a contaminações de diferentes concentrações de nFeZ, Cr (VI), PCP e Cr (VI) / PCP. O método que foi empregado avalia os efeitos tóxicos, e se encontra descrito na NBR 14.283 (ABNT, 1999). A Figura 26 apresenta o delineamento experimental do ensaio de toxicidade.

Figura 3- Delineamento experimental do ensaio de toxicidade



Fonte: Autor (2022).

3.1.8. Montagem do experimento

O solo passou pelo peneiramento na peneira nº 10, o solo fica mais homogêneo, evitando variações que causem ruído ao experimento. Na sequência a solução contaminante foi misturada ao solo, promovendo cobertura completa. Esse processo de homogeneização ocorre por cerca de 10 minutos, visando uma dispersão eficiente do contaminante. A seguir o solo é acondicionado em uma capela por 24 horas, para que o contaminante evapore.

As amostras que foram contaminadas por Cr (VI), recebendo uma pré-contaminação de hexano, com posterior volatilização. Essa ação é necessária para reduzir os efeitos adversos do solvente das amostras contaminadas por PCP. Após, a essa volatilização se preparou uma solução de Cr (VI) e dicromato de potássio como reagente base. Já nas amostras de contaminação mista (Cr (VI) e PCP), o procedimento é o mesmo anteriormente citado, sendo primeira a contaminação de PCP e após, a volatilização, irá se promover a contaminação de Cromo hexavalente com água, visando corrigir a umidade. Essa metodologia é proposta por Darko-Kagya *et al.*, (2010), ela tem grande potencialidade por superar a complexidade da hidrofobicidade do solvente utilizado na contaminação de PCP. Também se inseriu amostra branca (não tem solo, é para ter controle do gás carbônico, sendo descontado de todas as amostras), já o de controle (só tem o solo para verificar a sua interferência na geração de CO₂).

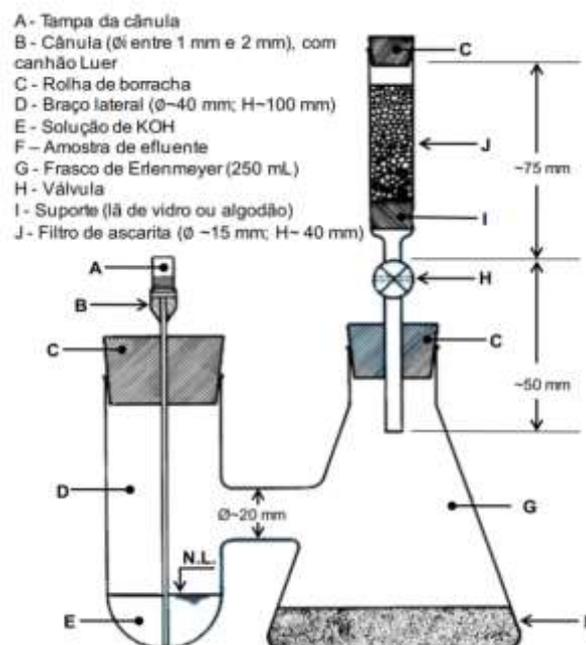
Neste experimento, também se analisou o teor de contaminação ao longo do tempo. As análises serão efetuadas em 0, 7, 15, 30, 45, 60 e 100 dias, em um solo seco (que foi previamente separado).

3.1.9. Determinação da produção de CO₂

De cada bloco experimental, foi-se coletada uma fração que será inserida nos respirômetros ou frascos de Bartha. Por meio destes recipientes foi possível determinar a geração de CO₂ proveniente da atividade microbiana. Esses frascos possuem duas câmaras, sendo uma destinada ao solo e outra para a inserção de hidróxido de sódio 0,5 mol/L, agente responsável pelo armazenamento de CO₂. Na Figura 27 se encontra uma representação do Frasco de Bartha.

A determinação da concentração de CO₂ se dá através do volume de HCl utilizado para reduzir o pH da solução de hidróxido de sódio a +/-7, usando fenolftaleína como indicador. Por comparação entre o volume de HCl na amostra real e amostra branca (sem a presença de solo, se consegue determinar a concentração de CO₂). Esse método consiste no aprisionamento de CO₂ produzidos pelos microrganismos em uma solução de hidróxido de sódio.

Figura 4- Representação esquemática do Frasco de Bartha



Fonte: Soldera et al., (2020).

3.1.10. Análise de pentaclorofenol

A determinação da concentração de PCP, que foi utilizada neste estudo, se encontra descrita no item 6.3. Se coletou amostras que receberão a adição de metanol para a extração, posteriormente as amostras são vedadas e colocadas em um agitador por 24 horas. Na sequência, as amostras são centrifugadas a 3000 RPM durante 10 minutos, e com o auxílio de uma seringa é coletado o material, que será filtrado. Esse material foi acondicionado em um abrigo, em condições de vedação e proteção das luzes, para futura leitura.

Para determinar o teor do contaminante, a metodologia adotada é a do Novy-Quadry (1993), da qual a leitura de PCP é feita através do espectro UV.

3.1.11. Análise do cromo hexavalente

A determinação do Cr (VI) neste estudo é proveniente do método 3060a (USEPA, 1996). Em síntese, o método consiste na pesagem de 2,5 gramas de solo contaminado, a adição de cloreto de magnésio, uma solução tampão de fosfato, um uma solução alcalina (50 mL), seguido de uma digestão a 95°C por 1 hora. Esse processo irá transferir o cromo para a solução digestora, evitando que o mesmo seja reduzido em função do pH.

Posteriormente a digestão, as amostras foram filtradas e submetidas a uma redução a 7,5 (pH), por intermédio de uma solução de ácido nítrico. Sequencialmente a essa redução de pH, ocorre a precipitação de um carbonato, se fazendo necessário uma filtragem das amostras. A determinação da concentração de Cr (VI) vai ser realizada através da metodologia 7196a (USEPA, 1992) e NBR 13.738 (ABNT, 1996).

Esse método permitiu determinar a colorimetria do cromo hexavalente através da absorção de espectro visível da difenilcarbazida. Nesta análise, a reação em cromo solúvel e a difenilcarbazida, culmina na formação de quelatos de coloração violeta. Se faz também necessário acrescentar 2 mL de difenilcarbazida, devido a reação ocorrer em meio ácido, essa quantidade é adicionada em cada amostra até atingir a acidificação de pH 2.

A somatória de todas as etapas anteriores ocasiona ao Cr (VI) a sua redução e o torna complexado. Após a redução, as amostras foram reservadas por 10 minutos para que a coloração das amostras estabilize na sequência elas são encaminhadas para leitura em um espectrofotômetro, que possui espectro visível de comprimento de onda de 540 nm.

A extração do cromo hexavalente seguiu o procedimento descrito no método 3060a (USEPA, 1996). A determinação da concentração de Cr VI nas amostras foi realizada através

da metodologia descrita no método 7196a (USEPA, 1992). O método consiste na determinação colorimétrica do cromo hexavalente, através da absorvância de espectro visível por intermédio da difenilcarbazida DFC ($C_{13}H_{14}N_4O$). Nessa análise, ocorre a reação do Cr VI com DFC, que resulta na formação de quelatos de coloração violeta intensa $(Cr(HL)_2)^+$, conforme a Figura 28.

A reação ocorre em meio ácido, e o método prescreve a necessidade de adicionar 2 mL de uma solução de DFC à cada uma das amostras, sendo necessária a acidificação do pH igual a 2. Desta forma, o Cr VI na amostra é reduzido e complexado pela difenilcarbazida.

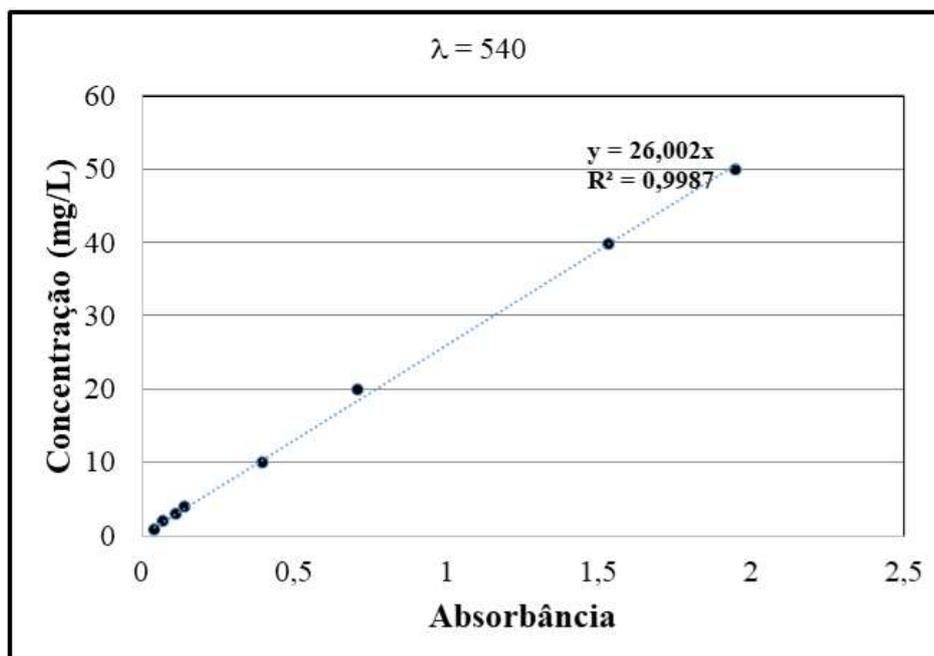
Figura 28 - Formação de quelatos de coloração violeta



Fonte: Do autor (2022).

Posteriormente a redução do pH, aguarda-se aproximadamente 10 minutos para que a coloração das amostras se estabilize, sendo estas levadas para a leitura em um espectrofotômetro da marca PRO-TOOLS, modelo UV-1600, no espectro visível de comprimento de onda (λ) de 540 nm. Conforme prescrito pelo método, determinou-se uma curva padrão de calibração de 8 pontos de concentração conhecida. A Figura 29 apresenta a curva de calibração preparadas para o experimento. Que obteve uma regressão linear superior a 0,99. Nesta mesma figura temos os valores de absorvância obtidos no comprimento de onda $\lambda = 540$ nm.

Figura 29 - Curva de calibração linearizada



Fonte: Do autor (2022).

3.1.12. Determinação da eficiência de degradação

Vislumbrou-se avaliar a efetividade de degradação do pentaclorofenol (orgânico) e cromo hexavalente (inorgânico). O delineamento experimental fica pré-definido com variáveis fixas o tipo de solo (residual de basalto), o Nanofer Star, já as variáveis de controle são o nFeZ, as concentrações de PCP e de Cr (VI). Outro ponto que será analisado é a reatividade do nano ferro ao longo do tempo, essa constatação será feita em horas.

O experimento foi realizado em 3 repetições, visando minorar o ruído do experimento e promovendo maior robustez dos dados. A variável de resposta é o teor de contaminante remanescente no solo. Vale ressaltar que cada determinação de contaminante é distinta. Na Figura 29 se encontra a proposta de delineamento de avaliação da efetividade do nFeZ.

Posteriormente a classificação físico-química do solo, ele passou pela peneira n° 10, tendo por finalidade selecionar um solo mais homogêneo, a fim de evitar variações de grãos. O solo foi seco até uma umidade de 8%. As amostras de solo foram contaminadas por PCP, segundo a metodologia proposta por Reddy *et al.*, (2014), o solvente padrão é o hexano. A solução contaminada foi misturada ao solo, até ter completa cobertura, essa homogeneização é efetuada por cerca de 10 minutos, visando melhorar a dispersão do contaminante. Após este procedimento, o solo foi acondicionado na capela por 24 horas, para que o solvente evapore.

Figura 29 - Delineamento da análise da efetividade do nFeZ



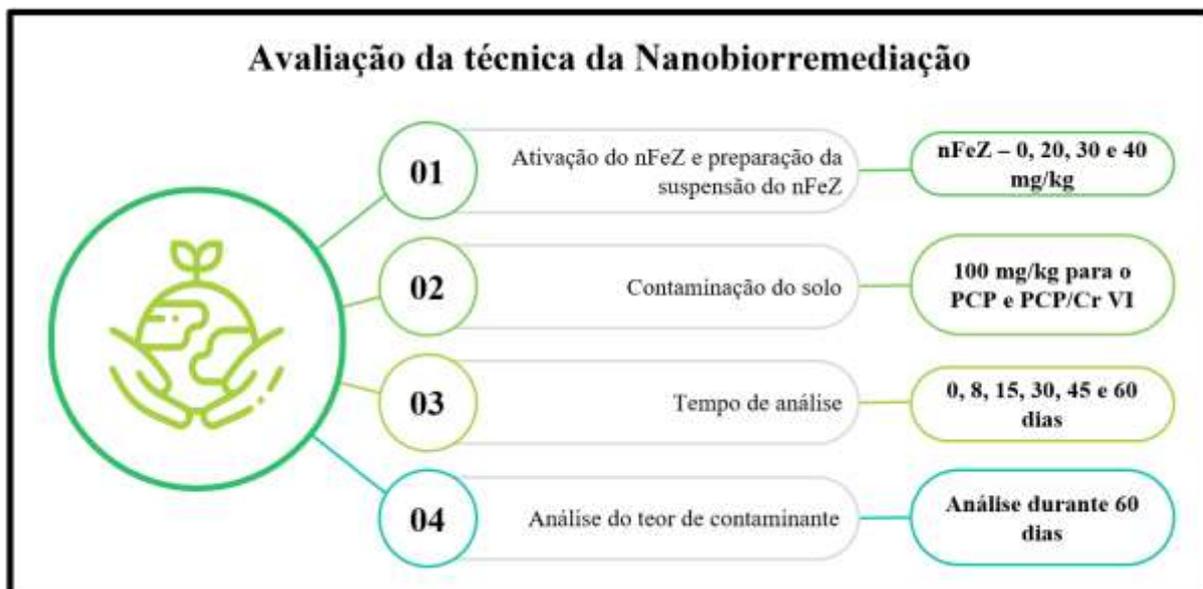
Fonte: Autor (2022).

3.1.13. Ensaio de nanobiorremediação

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de toxicidade e físico-químicas, foi-se delineado o experimento desta etapa. Esta proposta é inicial e virá ao encontro das respostas obtidas nas etapas anteriores. A premissa desse bloco foi de avaliar a eficácia da degradação dos contaminantes, pelo processo redutivo do nFeZ, associado a ação microbiana dos microrganismos nativos do solo.

Neste delineamento, definiu-se como variáveis fixas, o solo residual e o nano ferro. Já como variáveis de controle, a contaminação de PCP e Cr (VI), a concentração de nFeZ e o tempo de análise. A variável de resposta foi o teor residual dos contaminantes pentaclorofenol e cromo hexavalente. A Figura 30 apresenta o delineamento experimental do processo de nanobiorremediação e aplicação da técnica.

Figura 30 - Fluxograma experimental da aplicação da técnica de Nanobiorremediação



Fonte: Autor (2022).

O solo foi seco até atingir a umidade de 8%, para cada unidade experimental uma alíquota de solo foi reservada. Para ser contaminada segundo a metodologia proposta por Darko-Kagya *et al.*, (2010), que consistiu em preparar uma solução de hexano (solvente) e o contaminante de PCP, posteriormente a solução foi misturada ao solo em uma homogeneização de 10 minutos, tendo por finalidade melhorar a dispersão do contaminante sobre a amostra. O solo foi acondicionado em uma capela por 24 horas, para que o solvente evapore, na sequência se corrige a umidade do solo.

Do solo contaminado por PCP, retira-se uma amostra que será contaminada por cromo hexavalente. Na sequência o hexano foi volatilizado, e a amostra recebeu o Cr (VI) em solução de dicromato de potássio como reagente base. Depois se fez a mistura das amostras PCP com PCP/Cr (VI), que foram armazenadas em frascos vedados e protegidos da luz. Para cada tempo de análise, foi extraída a concentração de cada um dos contaminantes.

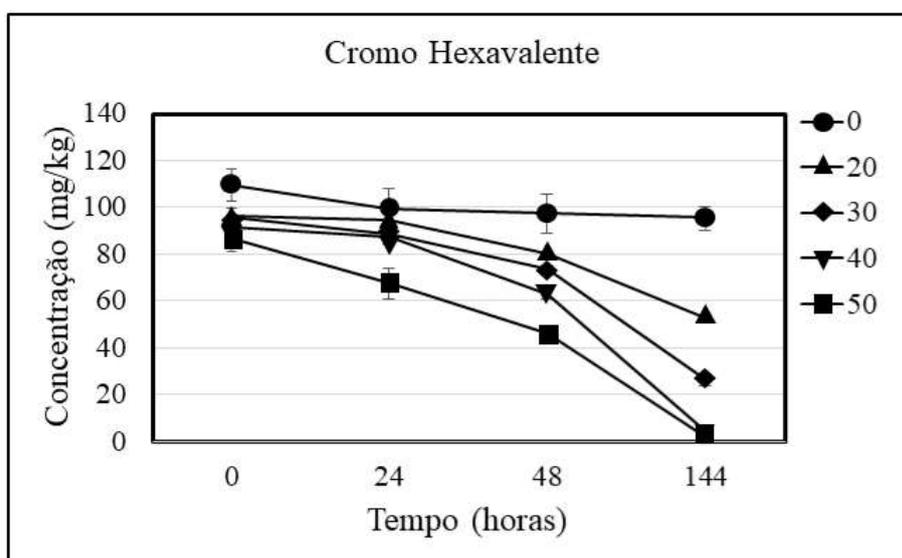
4. RESULTADOS

4.1. Efetividade de degradação de nano ferro zero valente

4.1.2. Decaimento da contaminação mono-espécie - Cromo Hexavalente

A Figura 31 apresenta o decaimento da concentração de cromo hexavalente em contaminação mono-espécie ao longo do tempo.

Figura 31 - Decaimento da concentração de Cromo Hexavalente



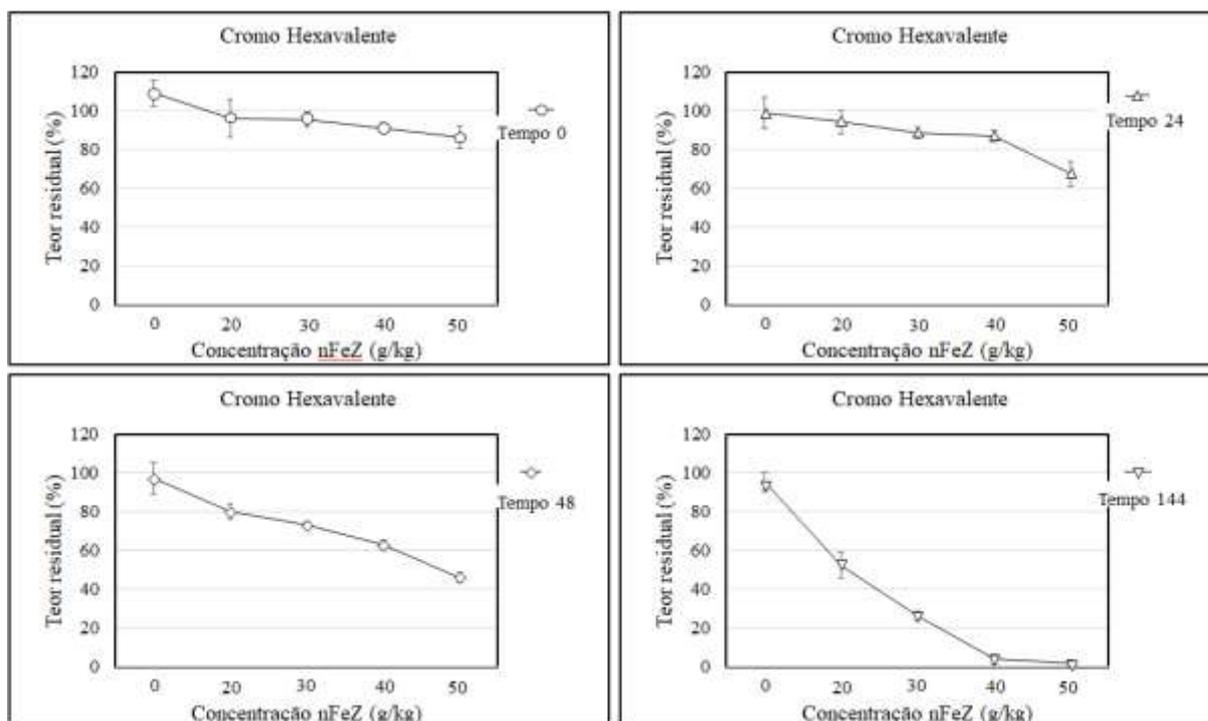
Fonte: Do autor (2022).

Conforme a Figura 31, observa-se que o teor residual da unidade de controle, ou seja, a sem adição de nFeZ, permaneceu constante ao longo do tempo, que é o indicativo de baixa interferência do solo. Nas outras que contém adição de nFeZ, é perceptível um decaimento similar ao longo das 144 horas. Nesse mesmo tempo, as concentrações de 40 e 50 mg/kg obtiveram 100% de degradação do Cr VI.

As unidades experimentais com adição de nFeZ, observa-se dois comportamentos sendo um representado pelas 20 e 30 mg/kg e outra pelas concentrações de 40 e 50 mg/kg. No tempo de 24 horas a 20, 30 e 40 mg/kg, tem comportamento bem similar, já no tempo de 48 horas as adições de 20 e 30 reduziram as suas concentrações de contaminantes de forma muito similar e no tempo de 144 horas a 30 mg/kg se destaca por ter uma degradação maior do Cr VI. As concentrações de 40 e 50 mg/kg no tempo de 48 horas tem uma aproximação no seu comportamento de decaimento e no de 144 horas os dois atingem os 100% de degradação.

Para melhor entendimento dos dados, se confeccionou a Figura 32, da qual demonstra a variação da contaminação em cada tempo, analisando o incremento de nFeZ.

Figura 32 - Decaimento da concentração de Cr VI em diferentes adições de nFeZ



Fonte: Do autor (2022).

Cruzando as informações da Figura 34, observa-se similaridade nos tempos 0, 24 horas, demonstrando um decaimento característico. Já o tempo de 48 horas tem um decaimento acentuado no início, depois fica muito similar ao comportamento dos tempos 0 e 24 horas. Todavia, no tempo 144 horas, o comportamento muda, tendo em vista as amostras de 50 g/kg. Uma das justificativas dessa mudança na degradação é o sistema de *coating* que recobre o nZVI. O desaparecimento desta cobertura, os processos de reatividade se aceleram, promovendo a degradação do contaminante.

4.1.3. Análise estatística da efetividade de descontaminação

4.1.3.1. Cromo Hexavalente

Visando uma análise mais robusta e detalhada do comportamento da dispersão das nano partículas, das amostras analisadas, realizou-se uma análise de variância para o modelo de regressão. Os resultados de significância de cada fator são especificados na Tabela 6.

Tabela 6- Análise de variância dos resultados de Cromo Hexavalente mono e multi-espécie

Variáveis	SS	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	p
(1) Concentração nFeZ (g/kg)	11144,81	1	11144,81	189,1557	0,000000

(2) Mono vs. Multi-espécie	767,37	1	767,37	13,0241	0,001069
(3) Tempo (horas)	20515,71	1	20515,71	348,2037	0,000000
(1) vs. (2)	95,31	1	95,31	1,6177	0,212870
(1) vs. (3)	3611,22	1	215,2834	11,53081	0,007927
(2) vs. (3)	42,16	1	42,16	0,7156	0,404062
Erro	1826,43	31	18,6703		
Soma dos quadrados totais	1826,48	39			

Fonte: Do autor (2022).

Segundo os resultados extraídos do teste da ANOVA, alguns fatores apresentaram maior relevância em questões de interferência no ensaio. Entre eles, podemos citar a concentração de nFeZ e o tempo (horas), pois apresentam os maiores coeficientes de F de todo experimento.

Observando a soma dos quadrados é perceptível observar que a variável concentração de nFeZ, desempenha alta influência na variável de resposta. Essa justificativa pode estar associada ao fato de quanto maior a concentração de nFeZ aplicada ao meio, mais efetiva a redução do contaminante, conferindo ao processo de descontaminação um efeito mais potencializado.

Posteriormente, a variável tempo é mais significativa pelos efeitos observados nos resultados. Uma possível justificativa para esta análise preliminar é de que as nano partículas necessitam permanecer no meio para que a interação de degradação do contaminante ocorra de forma efetiva e significativa, conforme os resultados obtidos.

Dentro da hierarquia de variáveis que geram mais efeitos no resultado final, temos o tempo. Tabela 7 apresenta a validação do modelo para os experimentos de cromo hexavalente.

Tabela 7- Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Cromo Hexavalente

R2 = 0,90745	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	F calc.	F crít.
Regressão	103417,20	3	34472,40	31,4651	2,66259
Resíduos	170909,70	156	1095,57		
SQ	274326,904				

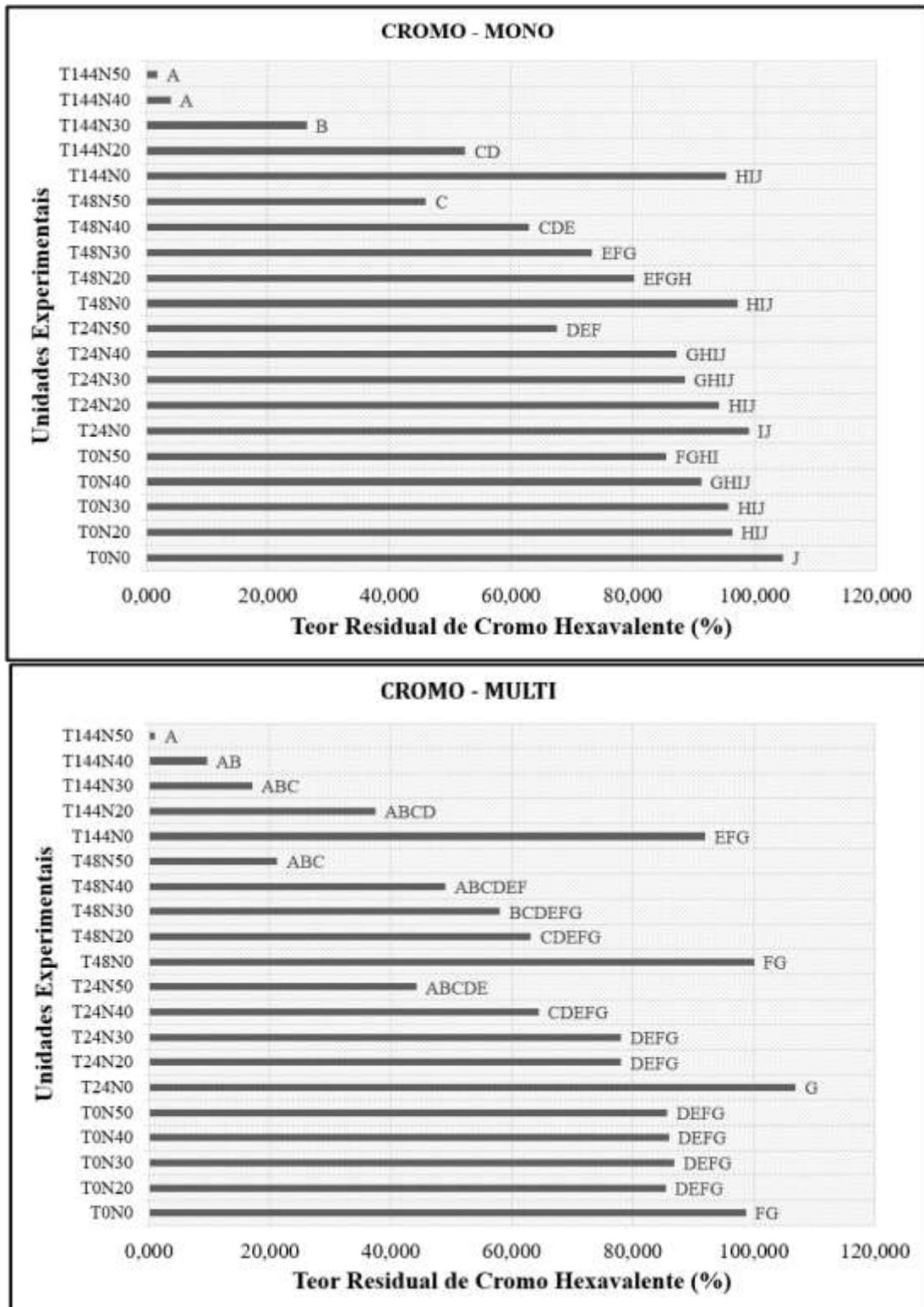
Fonte: Do autor (2022).

Avaliando a Tabela 7, é possível observar a análise de regressão obtida através da soma dos quadrados de todos os fatores e suas respectivas interações, além da soma dos quadrados dos resíduos existentes no experimento. Ao se observar o coeficiente de Fisher

calculado 31,4651 é maior que o F crítico, indicando que não há hipótese nula, aprovando o modelo obtido.

Na Figura 33, temos esmiuçado a análise das médias do Teste de Tukey. No tempo de 144 horas os resultados são estatisticamente similares, tanto para o experimento mono quanto para o multi-espécie. Exceto a unidade experimental T144N40, que teve um decaimento inferior ao experimento mono-espécie. Já nos tempos 0, 24, 48 as unidades experimentais com contaminação multi-espécie obtiveram um decaimento superior às amostras contaminadas por cromo hexavalente.

Figura 33 - Teste de Tukey: Avaliação das médias para Cromo Hexavalente

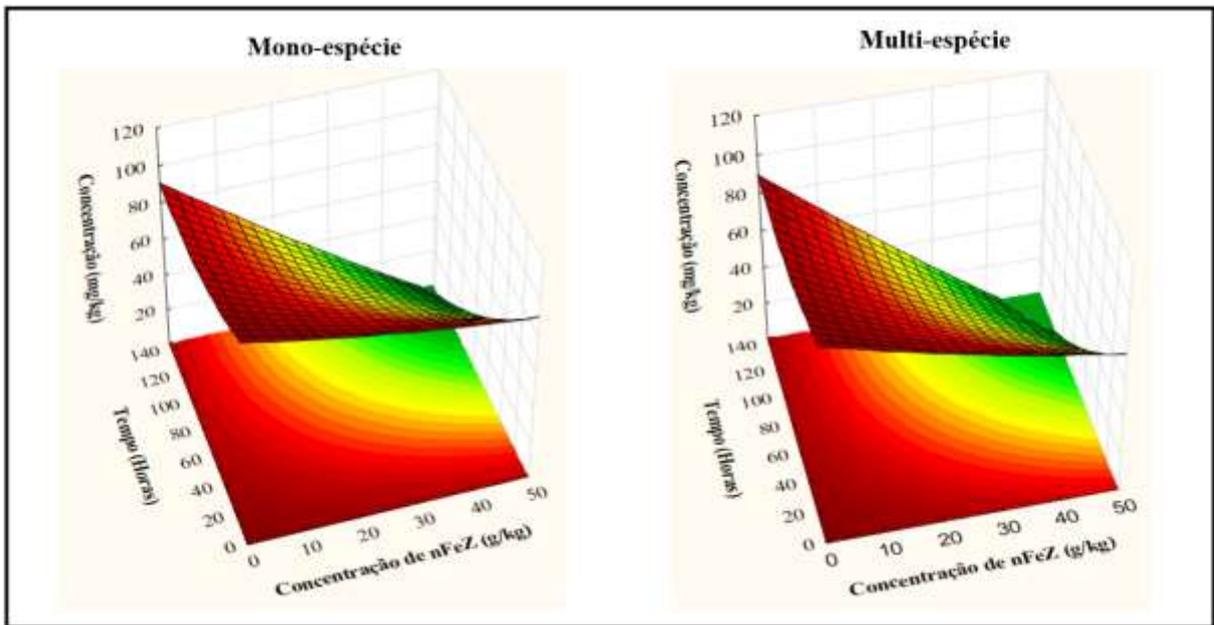


*Mesmas letras indicam médias iguais

Fonte: Do autor (2022).

A metodologia de superfície de resposta é uma estimativa dos parâmetros em uma relação empírica, que analisa por meio de modelos matemáticos. Essa aplicação permite constatar a influência dos vários fatores envolvidos e o entendimento do processo de otimização da resposta. Na Figura 34, temos a representação da superfície de resposta das amostras plotadas.

Figura 34 - Variação do teor residual do contaminante mono e multi-espécie



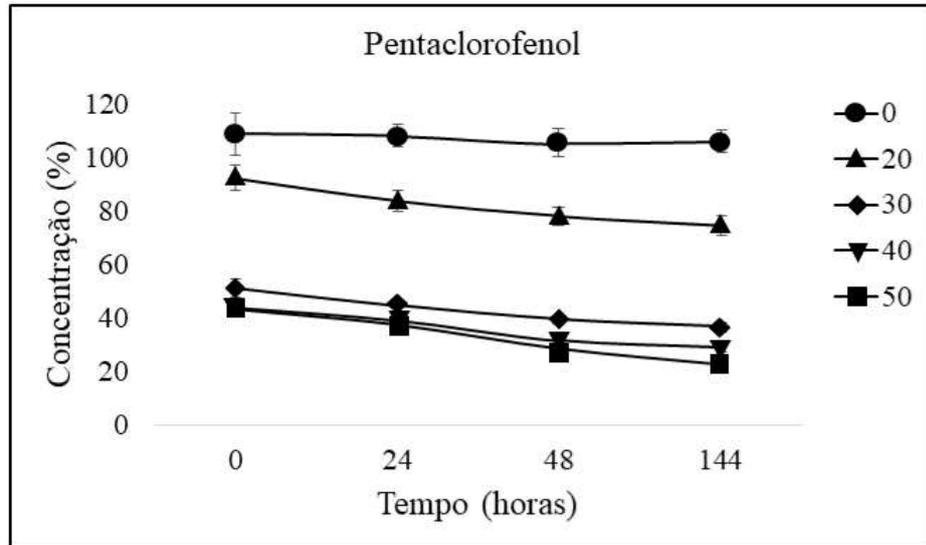
Fonte: Do autor (2022).

Conforme a Figura 34, a variável tempo apresenta uma influência considerável no processo de remediação do solo, tanto na contaminação mono quanto multi-espécie. Ao se analisar a variação da adição de nFeZ, no tempo de 144 horas as duas representações apresentam similaridade em seus comportamentos. Outra característica é que a contaminação mono-espécie, tem uma redução do teor residual levemente superior a multi-espécie.

4.1.4. Decaimento da contaminação mono-espécie - Pentaclorofenol

A Figura 35 apresenta o decaimento da concentração do Pentaclorofenol em contaminação mono-espécie ao longo do tempo.

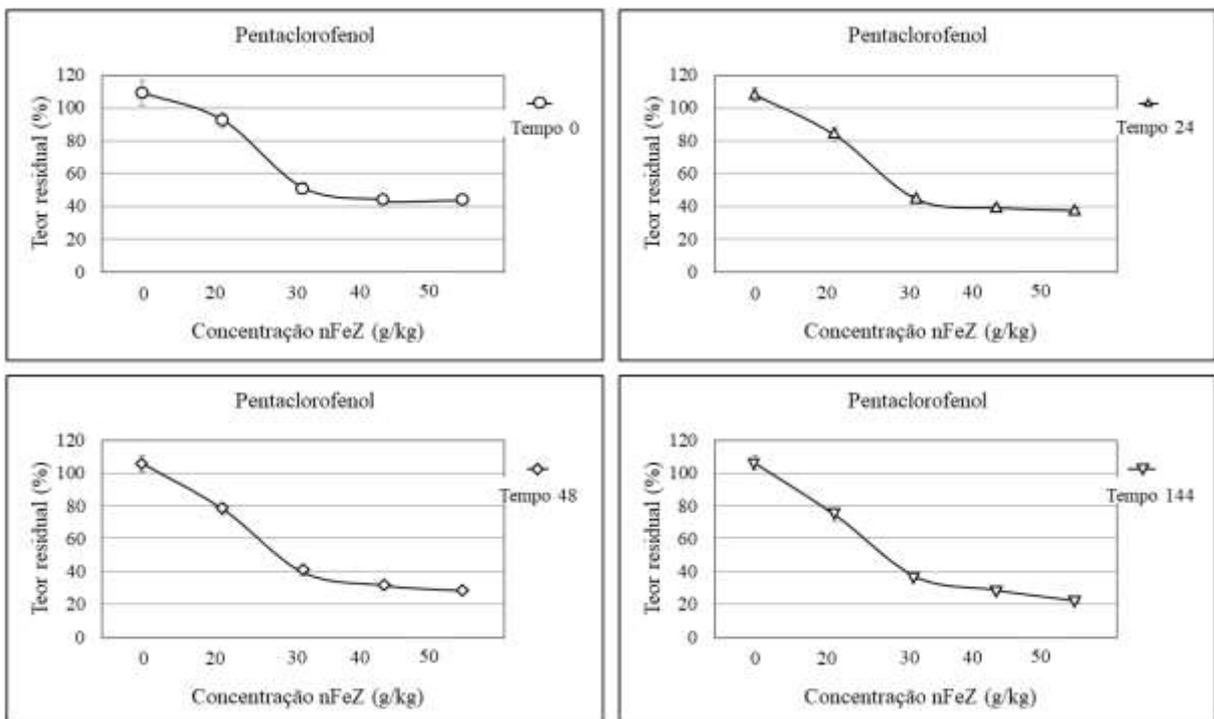
Figura 35 - Decaimento da concentração de Pentaclorofenol



Fonte: Do autor (2022).

Na Figura anteriormente apresentada, é possível observar uma degradação do contaminante relevante no tempo 0, nas adições de 30, 40 e 50 g/kg, todos na faixa dos 50%. Referente a concentração de 20 g/kg, nota-se uma redução da contaminação inicial próxima a 10% e por fim 26% no tempo de 144 horas, havendo pouca alteração entre os tempos de 24 a 144 horas. Na Figura 36, tem apresentado o comportamento da variação do contaminante para cada tempo analisado em função da adição da nFeZ.

Figura 36 - Decaimento da concentração de PCP em diferentes adições de nFeZ



Fonte: Autor (2022).

Analisando a Figura 36, é possível observar que as concentrações de 30, 40 e 50 g/kg demonstram o comportamento da redução do contaminante muito similar. Desta forma, o acréscimo de 10 g/kg de nFeZ não se justificam, pois não melhoram o processo de degradação do contaminante. Diferentemente do que foi observado nos resultados da contaminação mono-espécie de Cr VI, o PCP teve sua degradação mais significativa nas primeiras horas do ensaio.

4.1.5. Análise estatística da efetividade de descontaminação

4.1.5.1. Pentaclorofenol

Visando uma análise mais robusta e detalhada do comportamento da dispersão das nano partículas, das amostras analisadas, realizou-se uma análise de variância para o modelo de regressão. Os resultados de significância de cada fator são especificados na Tabela 8.

Tabela 8- Análise de variância dos resultados de Pentaclorofenol nas contaminações mono e multi-espécie

Variáveis	SS	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	p
(1) Concentração nFeZ (g/kg)	12051,80	1	12051,80	240,6555	0,000000
(2) Mono vs. Multi-espécie	5658,64	1	5658,64	112,9942	0,000000
(3) Tempo (horas)	1733,85	1	1733,85	34,6223	0,000002
(1) vs. (2)	1314,15	1	1314,15	26,2415	0,000015
(1) vs. (3)	160,70	1	160,70	3,2089	0,083009
(2) vs. (3)	35,11	1	25,11	0,7010	0,408846
Erro	155245	31	50,08		
Soma dos quadrados totais	31027,95	39			

Fonte: Do autor (2022).

Segundo a ANOVA, assim como o contaminante cromo hexavalente, o fator concentração nFeZ, demonstrou maior interferência na variável de resposta, isso é justificado por ser o detentor do maior coeficiente de F. Uma particularidade que se destaca nesse experimento, que se diferencia do cromo hexavalente, a segunda variável que foi mais significativa, foi a presença do segundo contaminante.

Portanto, essa condição de seletividade das nanopartículas de ferro zero valente, e ao acrescentar adições de nano ferro, não apresenta maior efetividade em contaminações multi-espécie. Cecchin (2018) demonstra em seu estudo que essa seletividade do nFeZ não teve maior efetividade ao aumentar a concentração, em condições de contaminação múltipla de

orgânico e inorgânica. Na Tabela 9, temos a validação do modelo para o experimento de Pentaclorofenol.

Tabela 9- Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Pentaclorofenol

R² = 0,93705	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	F calc.	F crít.
Regressão	115237,5803	3	38412,52678	36,8992	2,662569
Resíduos	162397,9472	156	1041,012482		
SQ	277635,5275	159			

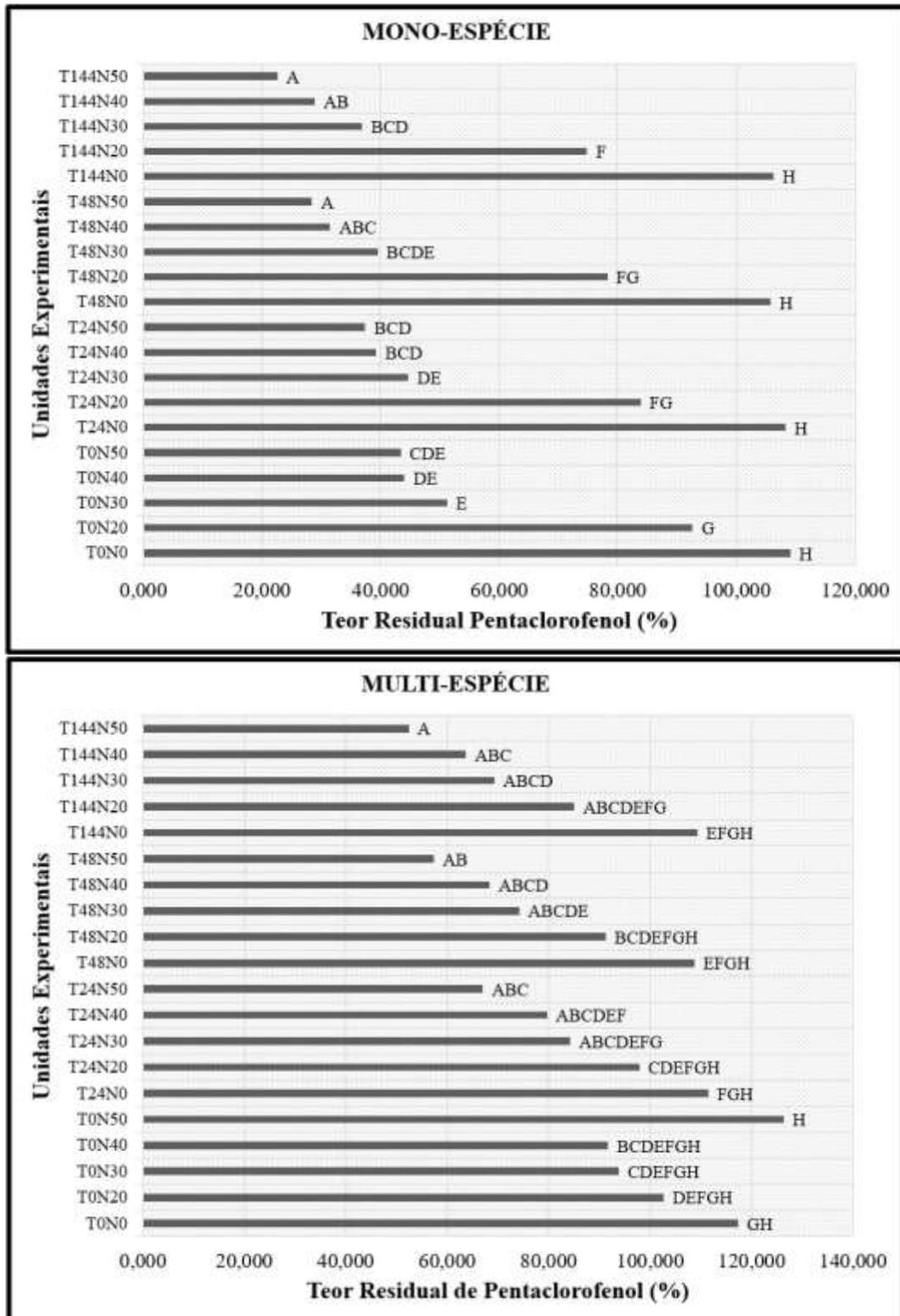
Fonte: Do autor (2022).

Analisando a Tabela 9, é perceptível observar a análise da regressão obtida através da soma dos quadrados de todos os fatores e suas interações, bem como a soma dos quadrados dos resíduos existentes no ensaio. Observa-se que o coeficiente de Fisher calculado (36,8992) é maior do que o F crítico, confirmando que não é uma hipótese nula, validando assim o modelo obtido.

Na Figura 37, se fez a verificação das médias pelas pelo teste de Tukey. Do qual os teores residuais demonstram uma grande variação das amostras mono e multi-espécie. As amostras apresentaram um comportamento similar no tempo 0 nos dois blocos, diferentemente ao que foi constatado nas amostras contaminadas por cromo hexavalente. Cecchin (2018), sugere que esse fenômeno é ocasionado pela necessidade de uma maior energia despendida pelas nFeZ, já que as moléculas de pentaclorofenol não apresentam carga elétrica definida demandando um tempo mais longo para o processo de descontaminação.

As amostras com contaminação mono-espécie tiveram menores índices de teor residual. No comparativo das unidades experimentais a multi-espécie, obteve redução de contaminante inferior ao mono-espécie. Outra particularidade é que as amostras T144N50, tiveram comportamento similar às amostras com concentrações e tempo inferior. Isso valida a análise de variância, da qual indica que o cromo hexavalente compromete a descontaminação do PCP.

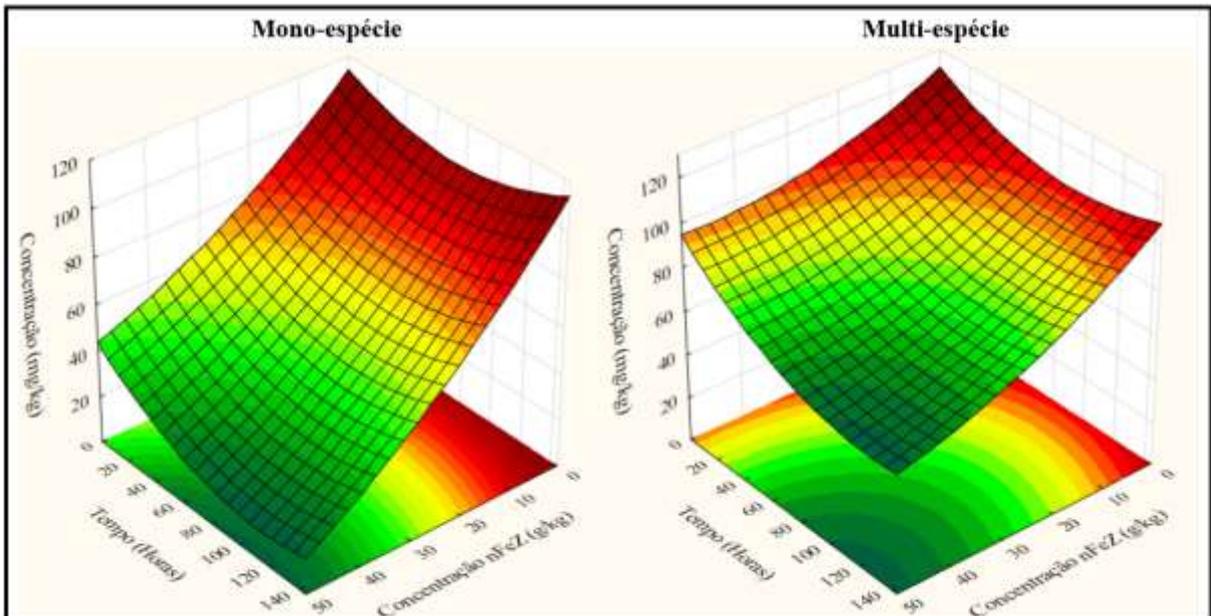
Figura 37 - Teste de Tukey: Avaliação das médias para Pentaclorofenol



Fonte: Do autor (2022).

Na Figura 38, temos a superfície de resposta da variação residual das contaminações mono e multi-espécie. Observa-se que a concentração apresenta influência significativa nas duas contaminações. Essa variação do nFeZ tem uma angulação superior nas amostras multi-espécie. Também se constata que a degradação do pentaclorofenol é mais efetiva sem a presença do cromo hexavalente.

Figura 38 - Variação do teor residual do contaminante mono e multi-espécie

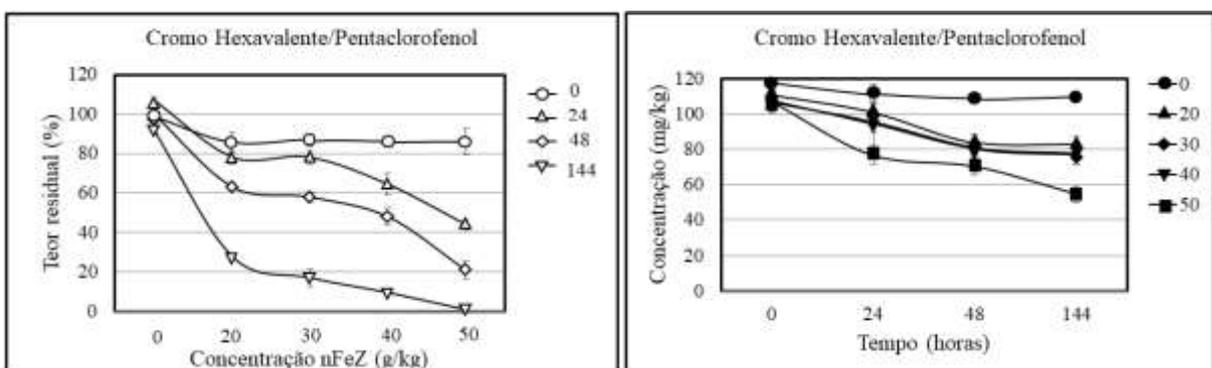


Fonte: Do autor (2022).

4.1.6. Decaimento da contaminação multi-espécie – Cromo hexavalente e Pentaclorofenol

A Figura 39 apresenta o decaimento da concentração do Cromo Hexavalente e Pentaclorofenol em contaminação multi-espécie ao longo do tempo.

Figura 39 - Decaimento dos contaminantes Cr VI e PCP

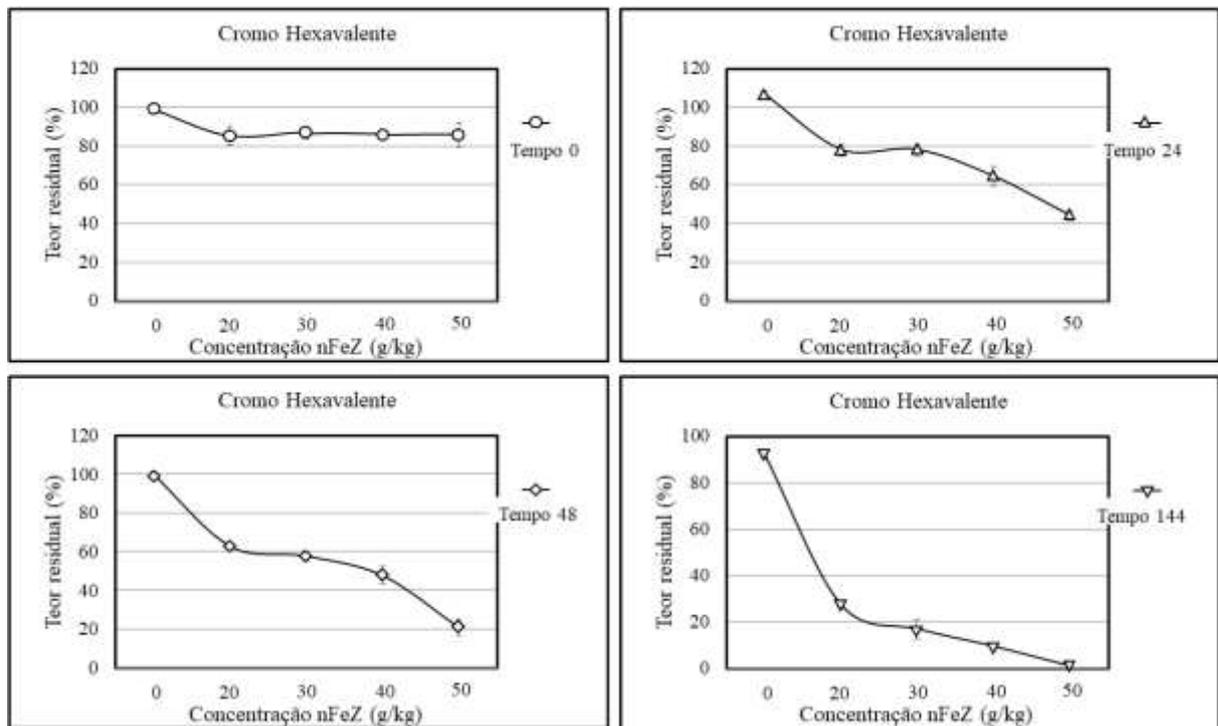


Fonte: Do autor (2022).

A Figura 39, demonstra que a degradação do contaminante inorgânico Cromo Hexavalente teve o comportamento similar ao ensaio mono-espécie, tendo uma degradação de 100% com a adição de 50 g/kg de nFeZ. Outra particularidade que se destaca é que a adição de 40 g/kg de nFeZ não atinge a degradação integral do contaminante na condição de multi-espécie.

Já o contaminante orgânico Pentaclorofenol, obteve uma redução com as adições de nFeZ, entretanto, os valores resultantes foram inferiores aos observados na contaminação mono-espécie. Na Figura 40, demonstra a variação da contaminação multi-espécie do Cr VI para os tempos analisados e as adições de nFeZ.

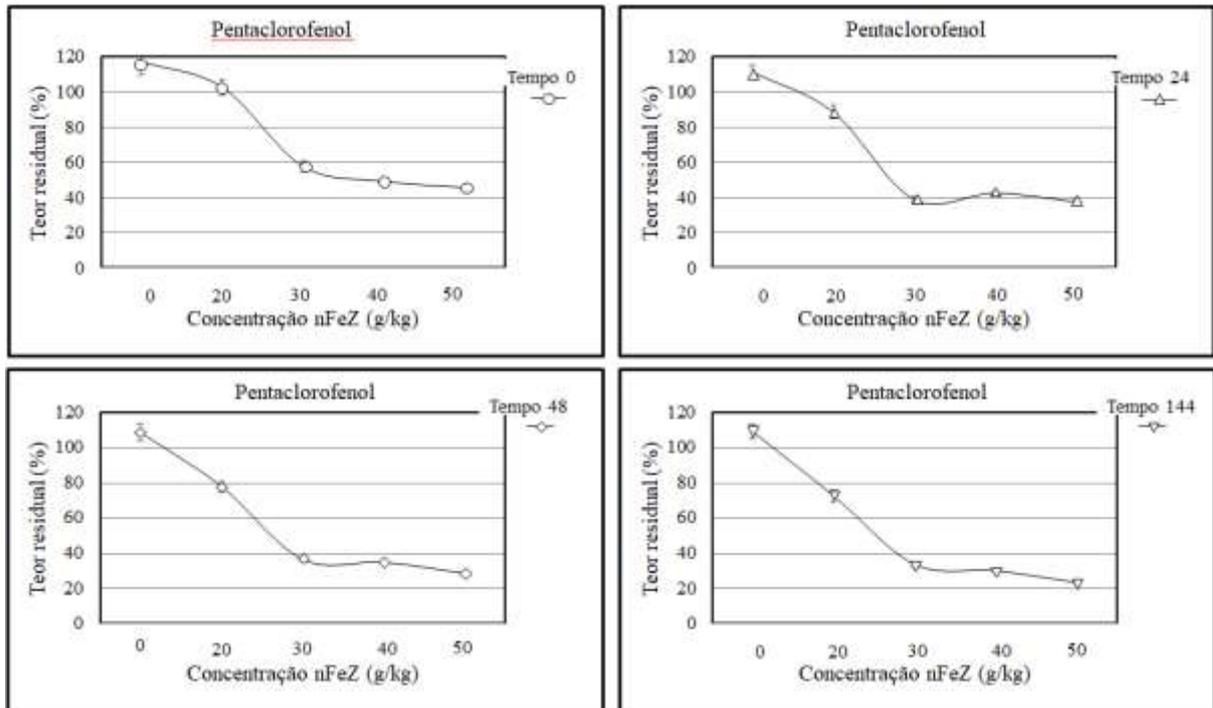
Figura 40 - Decaimento da concentração de Cr VI em diferentes concentrações de nFeZ



Fonte: Do autor (2022).

Conforme descrito na Figura 40, é possível analisar que a degradação no tempo 0 horas se mantém constante para todas as adições de nFeZ. Já no tempo das 24 horas posteriores, constata-se um decaimento significativo na concentração de 50 g/kg de nanoferro, de aproximadamente 70 a 75%. Ao fim das 144 horas, os valores obtidos são similares ao do ensaio mono-espécie. Isso é um indicativo de que o PCP não afeta o processo de redução do Cr VI. Na Figura 41, temos a variação da contaminação multi-espécie de Pentaclorofenol para cada tempo analisando em função das adições de nFeZ.

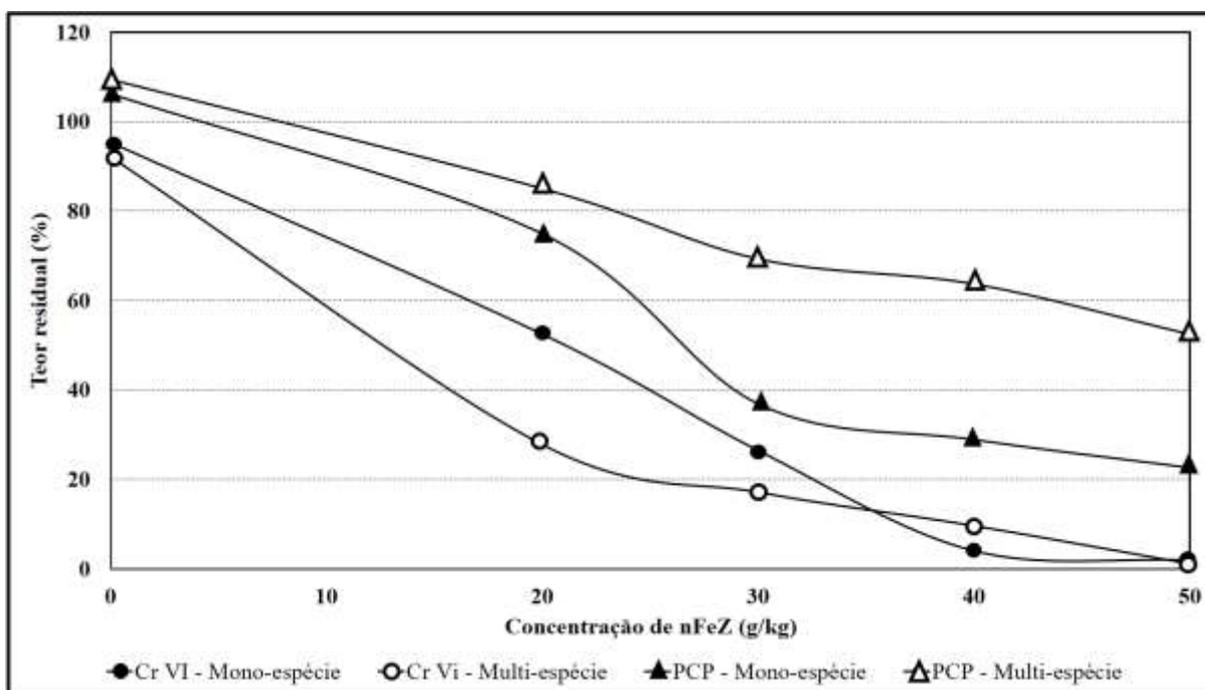
Figura 41 - Decaimento da concentração de Pentaclorofenol em diferentes concentrações de nFeZ



Fonte: Do autor (2022).

Na Figura 42, observa-se que o processo de degradação do contaminante PCP, não teve mudanças tão significativas ao longo do tempo. O decaimento máximo obtido, foi de aproximadamente 75% para a concentração de 50 g/kg de nFeZ, todavia, uma particularidade se destaca que a diferença do tempo 0 para 144 horas a redução do contaminante foi de aproximadamente 25% de acréscimo no processo de degradação do PCP. Nas demais concentrações de nFeZ, os comportamentos são similares, tendo acentuada degradação no tempo de 0 horas. Na Figura 43, é apresentado o comparativo das contaminações mono/multi-espécie no tempo de 144 horas.

Figura 43 - Variação do teor residual em contaminações mono e multi-espécie



Fonte: Do autor (2022).

Ao analisar a Figura 43, é possível observar que o comportamento da redução residual da contaminação mono e multi-espécie do cromo hexavalente é mais similar. Nos dois experimentos, o decaimento dos contaminante se acentuam conforme a adição do nFeZ.

O comportamento da curva de decaimento do pentaclorofenol, tem desempenho diferente as amostras do cromo hexavalente. Pois, enquanto a contaminação mono-espécie atingiu $75 \pm 2\%$, já na redução multi-espécie esse valor não ultrapassa os 50%. Isso demonstra seletividade, que é proveniente de uma complexidade na reação de descloração da molécula de PCP, diante da redução simplificada do Cr VI (QUINTELAS *et al.*, 2006, CECCHIN, 2018).

4.2. Determinação da toxicidade dos elementos nFeZ, pentaclorofenol, cromo hexavalente e pentaclorofenol/cromo hexavalente

4.2.1. Determinação da toxicidade dos elementos

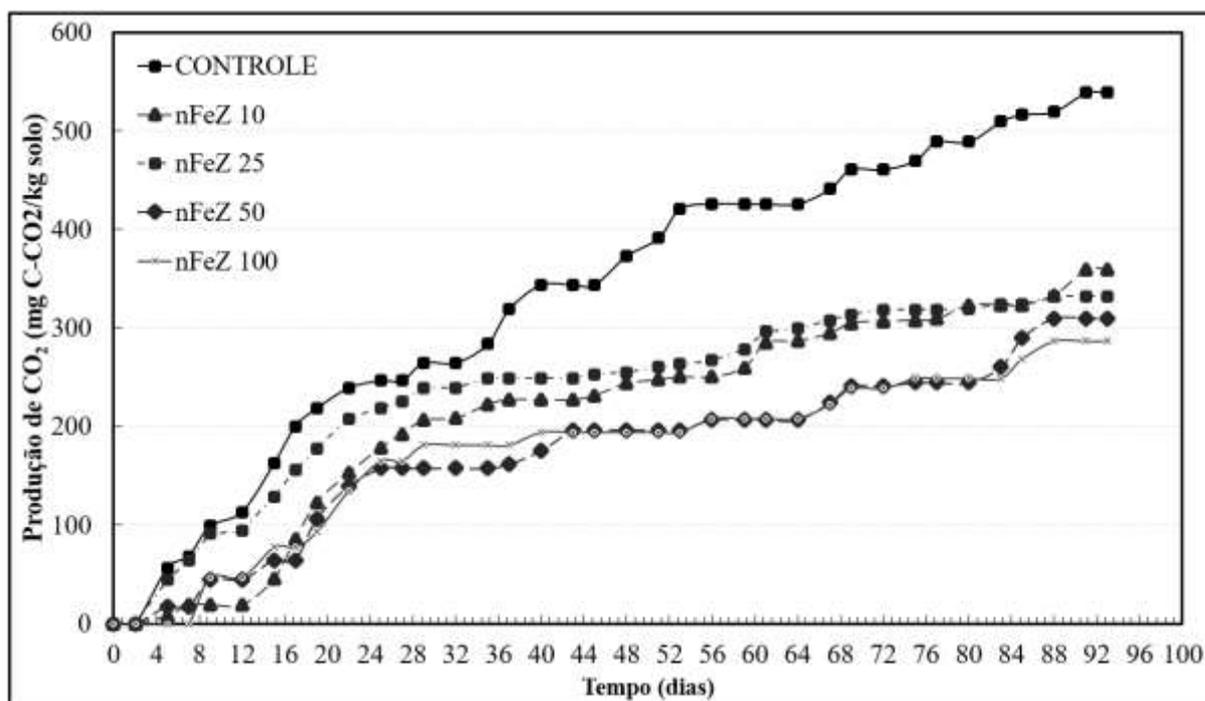
Tendo por plano de fundo, uma simplificação para o entendimento dos resultados obtidos, cada elemento analisado será apresentado de forma particular, para que os comportamentos possam ser esmiuçados e melhor detalhados. O ensaio de determinação da toxicidade foi efetuado pelo período de 100 dias e os elementos motivo de estudo foram o

nFeZ, pentaclorofenol, cromo hexavalente e a contaminação multi-espécie de cromo hexavalente e pentaclorofenol.

Analisando a Figura 44, nota-se que durante os 25 dias do monitoramento, as concentrações demonstraram um comportamento similar ao de controle, com uma taxa de produção de CO₂ mais alta. A unidade experimental de nFeZ 25 g/kg, apresentou maior produção de dióxido de carbono até o dia 36, inclusive a adição de nFeZ 10 g/kg, depois elas se comportam de forma muito similar.

De forma geral, podemos identificar dois comportamentos, até o vigésimo quarto dia sendo o nFeZ 25 g/kg parecido com o controle, e as concentrações de 10, 50 e 100 de nFeZ um comportamento bem semelhante. A partir do vigésimo quinto dia o nFeZ 10 e 25 g/kg tem um comportamento bem similar, e o nFeZ de 50 e 100 g/kg tem uma semelhança e produção inferior a das anteriormente citada, próximo dos 90 dias as concentrações começam apresentar similaridade. No monitoramento de CO₂ as contaminações da nFeZ 10, 25, 50 e 100 g/kg reduziram a produção em 190, 220, 230 e 250, respectivamente quando comparada com a de controle.

Figura 445 - Monitoramento da produção de CO₂ em contaminação com nFeZ

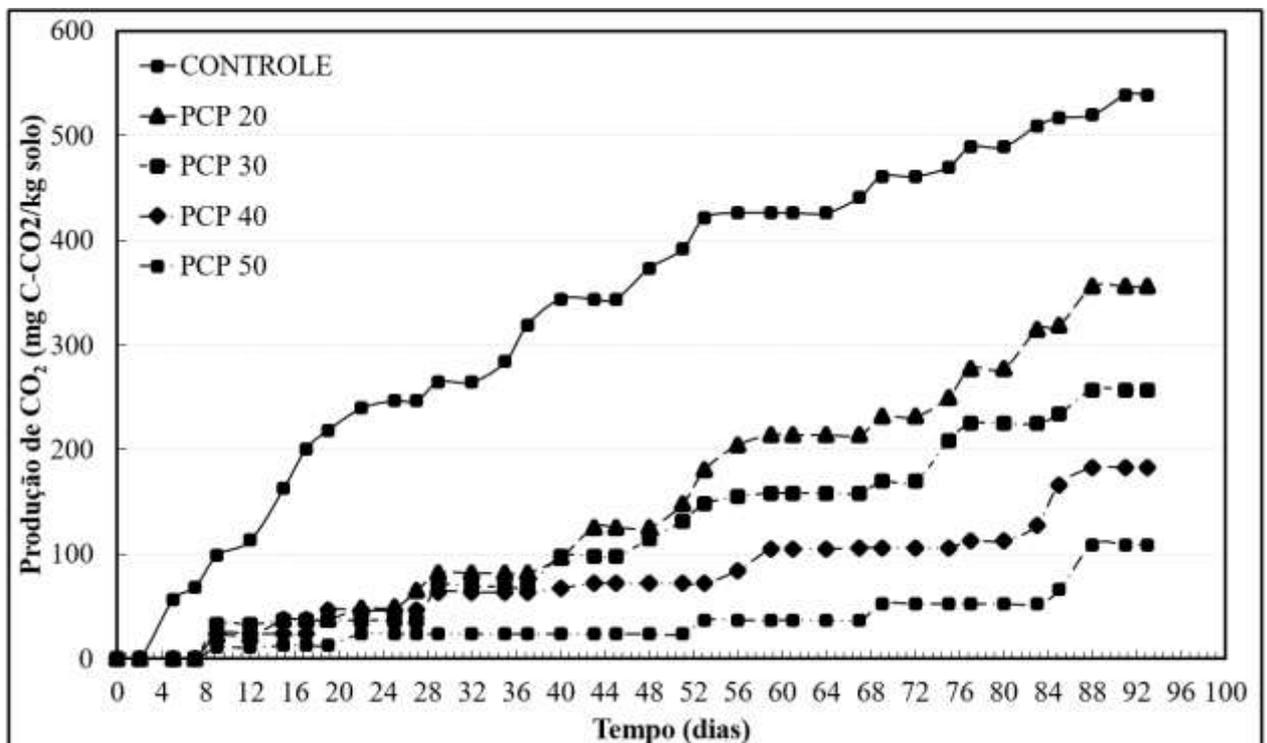


Fonte: Do autor (2022).

Outra particularidade que se destaca, é que aos 26 dias do início do experimento, as concentrações analisadas demonstram uma redução na produção de C-CO₂, mostrando um distanciamento gradativo do controle. Uma potencial justificativa para esse fenômeno segundo Cecchin (2018) é a degradação do sistema de *coating*, que se refere ao revestimento

das nFeZ. Ao cessar o efeito da camada de proteção, o meio passou a conferir aos microrganismos nativos um ambiente deletério. Independentemente, da concentração adotada, os efeitos de inibição seguem o comportamento similar, Cecchin (2018) em seu estudo encontrou valores próximos a 50 mg/kg de C-CO₂, muito próximo dos resultados obtidos neste estudo. Na Figura 45, apresenta o monitoramento do dióxido de carbono produzido pelas unidades experimentais contaminadas pelo pentaclorofenol nas concentrações de 20, 30, 40 e 50 g/kg. No monitoramento de CO₂ as contaminações de PCP 20, 30, 40 e 50 g/kg reduziram a produção em 150, 300, 340 e 420, respectivamente quando comparada com a de controle.

Figura 45 - Monitoramento da produção de CO₂ em contaminação com Pentaclorofenol



Fonte: Autor (2022).

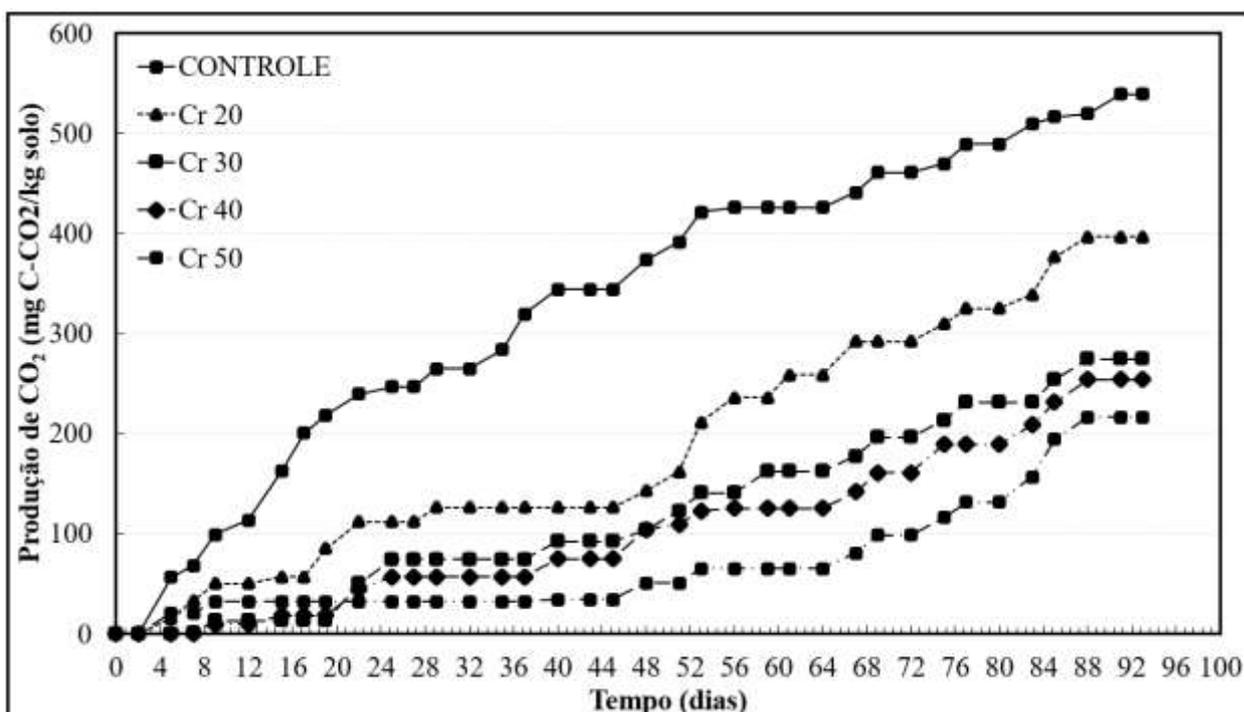
Conforme apresentado na Figura 46, é possível observar que a concentração 20 mg/kg de pentaclorofenol é a unidade experimental que teve um cenário menos adverso a microbiota nativa. A unidade PCP 30 mg/kg teve um comportamento similar ao de 20 mg/kg até os primeiros 40 dias, depois ocorreu uma redução da produção de C-CO₂. Esse fenômeno pode ser explicado através da geração de subprodutos provenientes da degradação do pentaclorofenol, ocasionando uma toxicidade superior ao composto original (RYBNIKOVA *et al.*, 2017).

As unidades experimentais de 40 e 50 mg/kg, foram as concentrações que apresentaram maior efeito adverso à microbiota. Se percebe muita similaridade entre os dois e

comportamento semelhante às unidades anteriormente citadas. Isso reforça a teoria proposta por Rybnikova *et al.*, (2017), de que a geração de sub-produtos oriundos da degradação de PCP, promove uma toxicidade superior ao contaminante de origem. E ao aumentar a concentração de pentaclorofenol, o efeito adverso se eleva proporcionalmente.

Na Figura 46, apresenta o monitoramento do dióxido de carbono produzido pelas unidades experimentais contaminadas pelo cromo hexavalente nas concentrações de 20, 30, 40 e 50 g/kg. No monitoramento de CO₂ as contaminações de Cr (VI) 20, 30, 40 e 50 g/kg reduziram a produção em 130, 250, 260 e 320, respectivamente quando comparada com a de controle.

Figura 46 - Monitoramento da produção de CO₂ em contaminação com Cromo Hexavalente



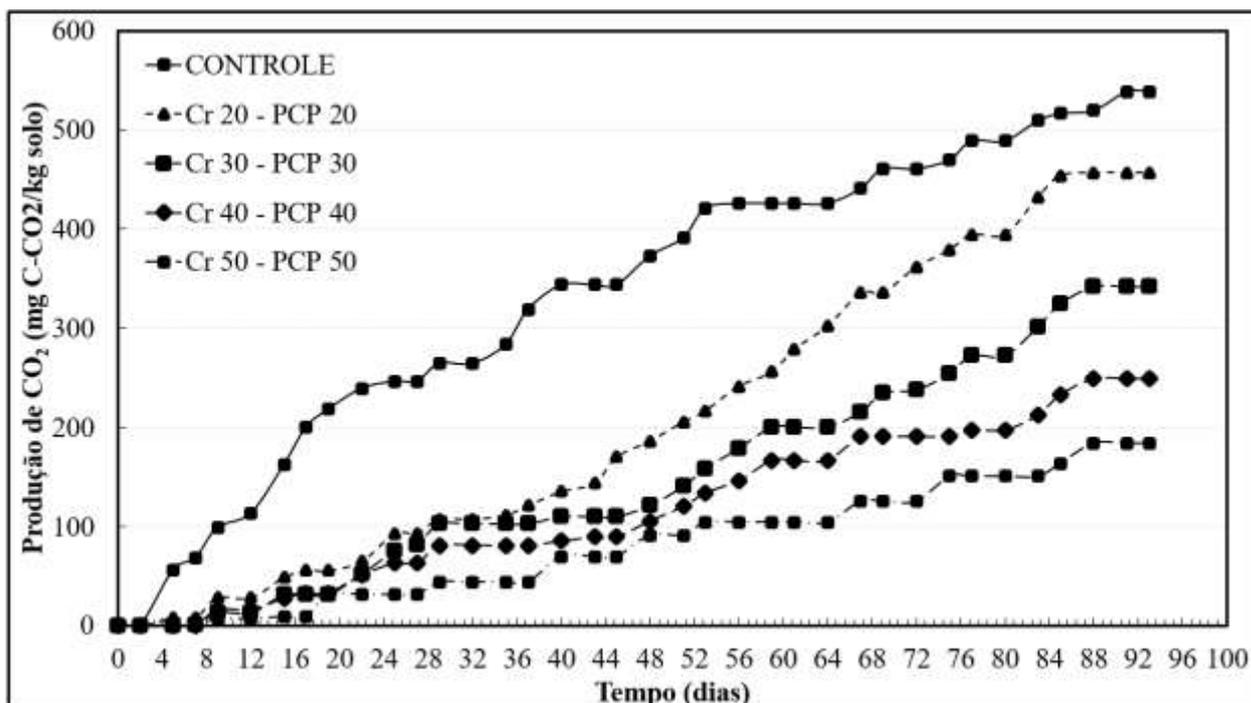
Fonte: Do autor (2022).

Analisando a Figura 46, observa-se que a unidade experimental 20 mg/kg de cromo hexavalente apresentou a maior taxa de produção de C-CO₂ durante os 100 dias. Entretanto, entre os dias 22 a 44 dias essa produção se mantém constante, depois volta ao crescimento acentuado. Esse comportamento pode estar ligado à adaptação dos microrganismos a contaminação do Cr VI.

Já as unidades experimentais de 30, 40 e 50 mg/kg de Cr VI, apresentam um comportamento muito parecido durante os 100 dias, porém, no trigésimo sexto dia a maior concentração correspondente a 50 mg/kg, tem uma leve queda em comparação às outras duas, contudo três contaminações se mantêm abaixo da unidade Cr 20 mg/kg, indicando toxicidade no meio.

Na Figura 47, temos a representação da produção de dióxido de carbono produzido pelas unidades experimentais da contaminação multi-espécie do pentaclorofenol e cromo hexavalente nas concentrações de 20, 30, 40 e 50 mg/kg. No monitoramento de CO₂ as contaminações de Cr (VI) - PCP 20, 30, 40 e 50 g/kg reduziram a produção em 70, 190, 280 e 340, respectivamente quando comparada com a de controle.

Figura 47 - Monitoramento da produção de CO₂ em contaminação multi-espécie de Pentaclorofenol e Cromo Hexavalente



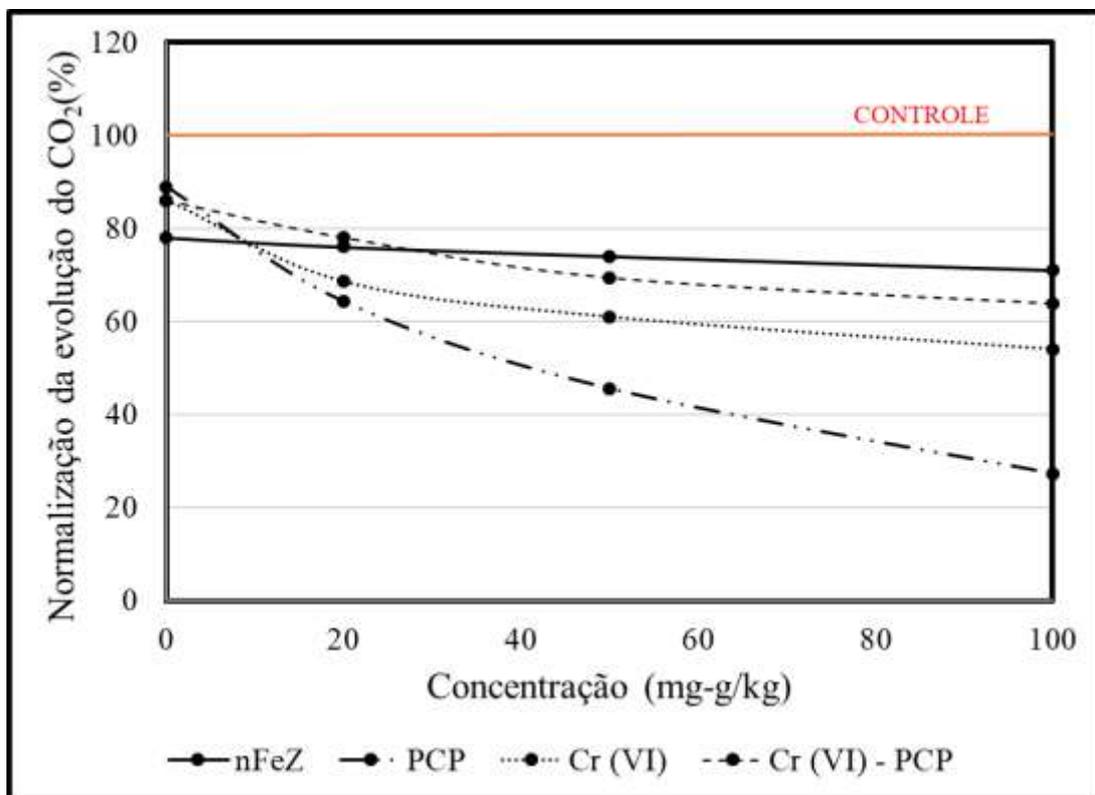
Fonte: Do autor (2022).

Analisando a Figura 47, é possível observar que os efeitos de toxicidade existentes nessa contaminação multi-espécie de um composto orgânico e outro inorgânico, o comportamento segue um comportamento regular, muito parecido com as unidades experimentais do Cr VI e PCP. A unidade Cr 20 - PCP 20 mg/kg teve a maior produção de C-CO₂, inclusive quando comparada com a PCP - 20 mg/kg da Figura 45 e Cr VI - 20 mg/kg da Figura 46.

Na unidade experimental de Cr 30 - PCP 30 mg/kg, tem comportamento muito próximo a PCP 30 mg/kg da Figura 45 e o Cr 30 mg/kg da Figura 46 tem uma produção inferior. A unidade Cr 40 - PCP 40 mg/kg teve um desempenho semelhante a Cr VI 40 mg/kg da Figura 46, e superior a PCP 40 mg/kg da Figura 45. A Cr 50 - PCP 50 mg/kg teve comportamento parecido com a Cr 50 mg/kg da Figura 46 e superior a PCP 50 mg/kg da Figura 45.

A priori o Cr 20 – PCP 20 mg/kg teve a maior produção de C-CO₂, se destacando por mesmo sendo multi-espécie a contaminação obteve o melhor resultado ao fim dos 100 dias. As outras unidades experimentais tiveram um comportamento muito semelhante durante todo experimento, a diferença se deu que a medida que a concentração se intensificou de 10 em 10 mg/kg de contaminantes, ocorreu a redução da produção de dióxido de carbono. Na Figura 48 temos a compilação dos valores finais acumulados de produção de CO₂ para as unidades de contaminações analisadas.

Figura 486 - Normalização da produção de CO₂ para as unidades experimentais no tempo de 100 dias



Fonte: Do autor (2022).

Na Figura 48, é possível observar que todas as unidades experimentais analisadas demonstram produção de C-CO₂ inferior ao controle. Isso é o indicativo que todas as unidades tiveram efeitos tóxicos presentes. As amostras contaminadas pelo nFeZ, obtiveram um comportamento similar que oscilou de 70 a 78% de C-CO₂, essa constatação indica que a variação do nano ferro não gera variação na microbiota, entretanto, sua presença gera efeitos adversos ao metabolismos dos microrganismos nativos (CECCHIN, 2018).

A unidade experimental do pentaclorofenol apresentou o menor e a maior ação tóxica durante o tempo de análise do experimento. A concentração 20 mg/kg apresentou uma geração de 87% da geração de C-CO₂ quando comparada com o controle. Cecchin (2018),

indica que esse comportamento comprova uma baixa ação inibitória. Já a concentração de 50 mg/kg, produziu aproximadamente 30% do que foi produzido pelo controle, isso caracteriza uma ação deletéria nos microrganismos do solo.

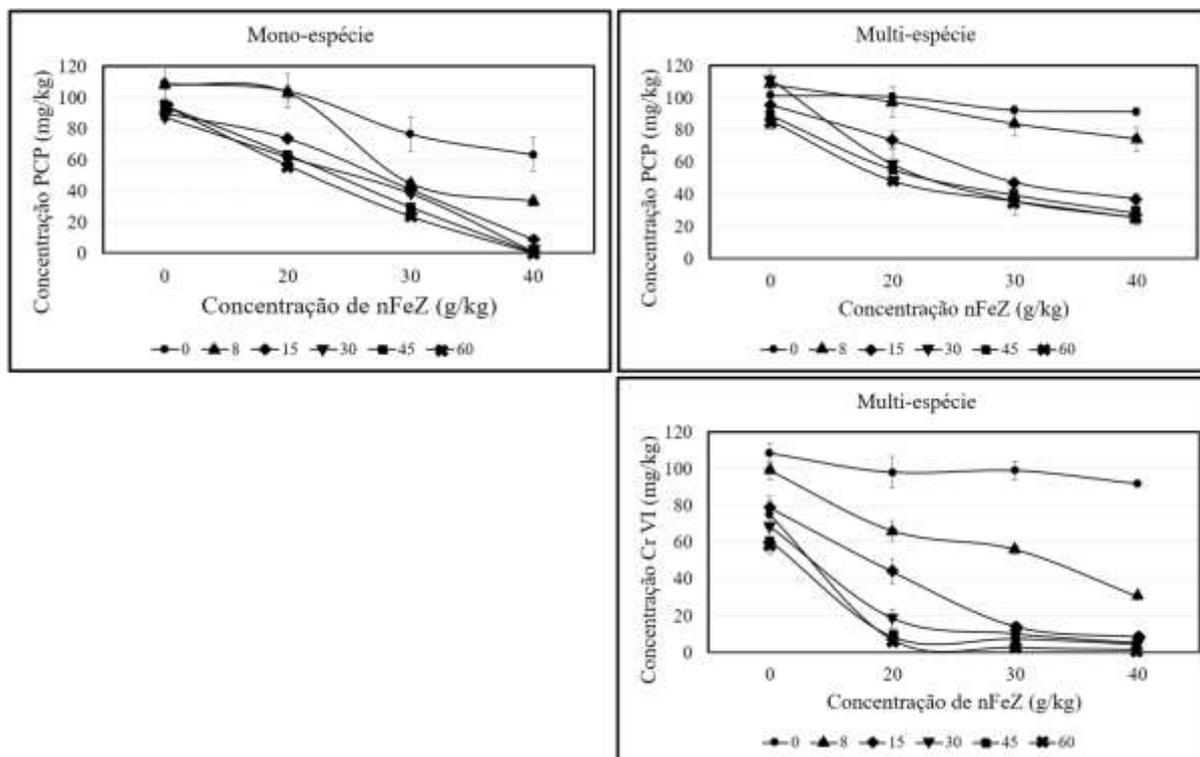
Nas unidades experimentais do cromo hexavalente, o acréscimo desse contaminante inorgânico decresce significativamente a produção de C-CO₂. A concentração 20 mg/kg apresentou uma toxicidade levemente inferior a 20 mg/kg de pentaclorofenol. Já na maior concentração de Cr (VI) que equivale a 50 mg/kg, o efeito adverso foi menor equivalente a 55% na produção de C-CO₂.

Já nas unidades com contaminação multi-espécie de PCP e Cr (VI), também se constatou acréscimo da toxicidade ao aumentar a concentração dos contaminantes. Essa contaminação teve comportamento similar às amostras contaminadas por cromo hexavalente. Diante dessa análise das unidades experimentais é possível constatar que a toxicidade da contaminação multi-espécie é inferior a das mono-espécie. Cecchin (2018), afirma que esse comportamento está atrelado a formação de complexos organo-metálicos entre o PCP e Cr (VI).

4.3. Ensaio de Nanobiorremediação

No ensaio de Nanobiorremediação, se delineou o emprego de diferentes concentrações de nFeZ para a descontaminação do Pentaclorofenol, conforme preconizado no Capítulo da Metodologia, visando compreender a atividade microbiana. A análise deste ensaio se deu como nos demais experimentos. Na Figura 49, temos plotados os resultados do teor residual em função da concentração de nFeZ.

Figura 49 - Teor residual do Pentaclorofenol em função do tempo nos experimentos de Nanobiorremediação



Fonte: Do autor (2022).

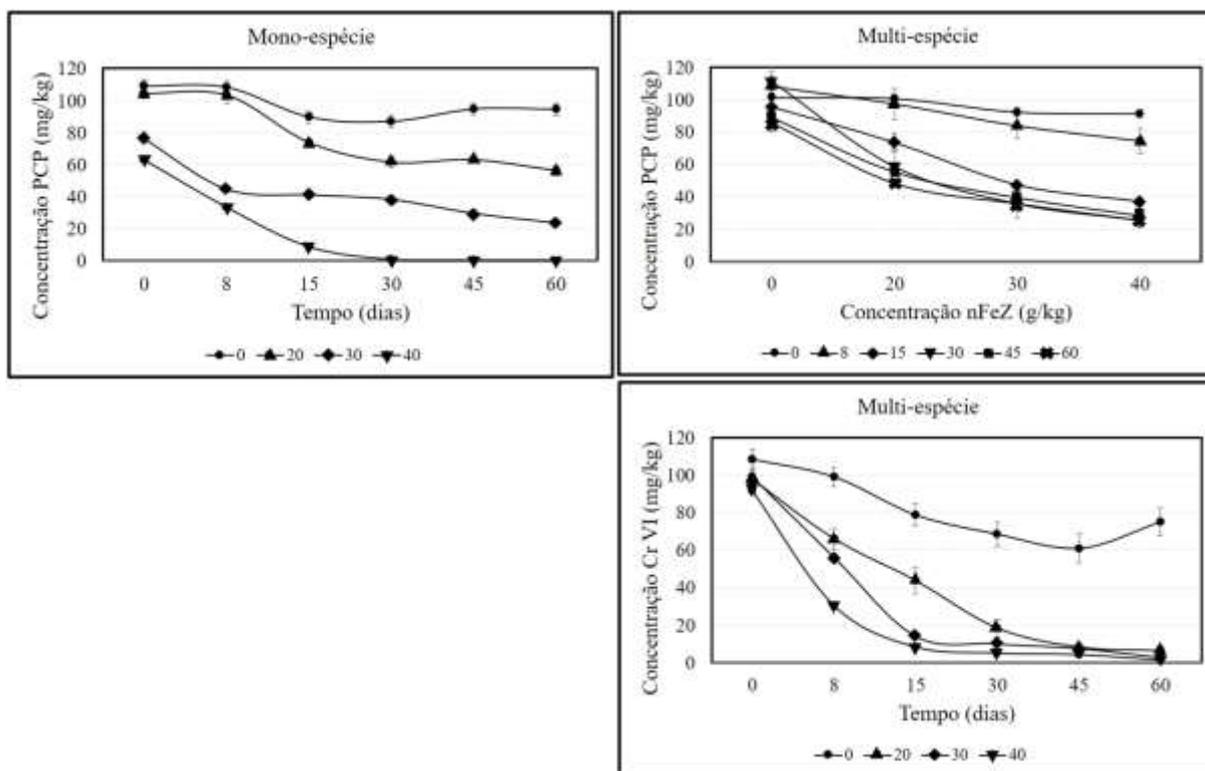
Na Figura 49, é possível observar que nas unidades experimentais de mono-espécie o decaimento teve comportamento gradativo a inserção da concentração de nFeZ no solo. As concentrações de 0 e 20 (g/kg) de nanoferro, tiveram seus processos de degradação mais lentos e no período da primeira semana, se mantiveram constantes. Já nas concentrações de 30 e 40 (g/kg) a queda foi mais significativa para o tempo de 8 dias.

Nas unidades experimentais com contaminação multi-espécie, se percebeu que os comportamentos foram similares aos demais experimentos. O Tempo (0) demonstrou comportamento similar à unidade experimental mono-espécie. O decaimento da contaminação decaiu conforme a adição de nFeZ. O Cr VI, teve um comportamento muito semelhante aos outros experimentos, do qual a eficácia está intrinsecamente ligada ao tempo. Para melhor compreensão da variável tempo, na Figura 50 temos os resultados obtidos em função do tempo.

A Figura 50 demonstra que o contaminante inorgânico interfere no processo de degradação do pentaclorofenol. Nas unidades experimentais de mono espécie, a concentração de 40 (g/kg) atinge mais de 90% de degradação no tempo de 15 dias, e no trigésimo dia atinge 100%, uma justificativa para esse fenômeno associado a efeitos abióticos presentes no meio. A adição de 30 (g/kg) de nFeZ atinge aos 15 dias 60% de degradação e 78% ao final dos dias.

Nas amostras multi-espécie, os valores máximos de degradação são de 70 e 75% para as concentrações de 30 e 40 (g/kg) de nano ferro, respectivamente. A reatividade das nanopartículas se deram até o tempo de 15 dias, já nos dias subsequentes a redução não se mostra tão significativa

Figura 50 - Teor residual em função do tempo nos experimentos de Nanobiorremediação



Fonte: Do autor (2022).

Nas amostras de Cromo Hexavalente, nas concentrações de 30 e 40 g/kg, atingiu-se mais de 90% de redução do contaminante no tempo de 15 dias de monitoramento. Os resultados demonstram alta eficiência de redução e quase 100% de degradação. Já a adição de 20 (g/kg) de nFeZ também atinge uma performance parecida, entretanto, em um tempo maior. No estudo de Cecchin (2018) a concentração de 10 (g/kg) de nanoferro obteve 97% de decaimento do contaminante ao fim dos 60 dias. Diante disso, é possível concluir que na presença de contaminantes orgânicos, a reatividade das nanopartículas continua altamente eficiente para Cr (VI).

4.3.1. Análise estatística do ensaio de Nanobiorremediação

Visando compreender o ensaio de nanobiorremediação e seus efeitos, realizou-se a análise de variância para o modelo de regressão, a partir disso, se confeccionou a Tabela 10 que contém os resultados e a significância de cada fato.

Tabela 10 - Análise de variância dos resultados de Cromo Hexavalente mono e multi-espécie

Variáveis	SS	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	p
(1) Concentração nFeZ (g/kg)	60719,6	1	60719,3	225,2241	0,000000
(2) Mono vs. Multi-espécie	20530,6	1	20530,57	76,1529	0,000000
(3) Tempo (horas)	55856,5	1	55856,48	207,1854	0,000000
(1) vs. (2)	162,9	1	162,94	0,6044	0,438266
(1) vs. (3)	2109,7	1	2109,69	7,8254	0,005905
(2) vs. (3)	1457,4	1	1457,36	5,4057	0,021562
Erro	36395,5	135	269,60		
Soma dos quadrados totais	196112,3	143			

Fonte: Do autor (2022).

No teste da ANOVA, observa-se que a variável concentração de nFeZ, foi o fator que mais interferiu nos resultados obtidos. Na sequência tivemos o tempo e por fim a contaminação mono e multi-espécie. Essa influência pode ter ocorrido ao tempo de duração do experimento, que durou 60 dias, já no ensaio de efetividade do nanoferro foi de 144 horas. Na análise estatística o efeito mono e multi-espécie, apresentou significância inferior à concentração de nFeZ e tempo. A Tabela 11 apresenta a validação do modelo para os experimentos Cr (VI). E para uma análise mais robusta se realizou a verificação das médias, submetendo-as ao teste de Tukey, descrito na Figura 50.

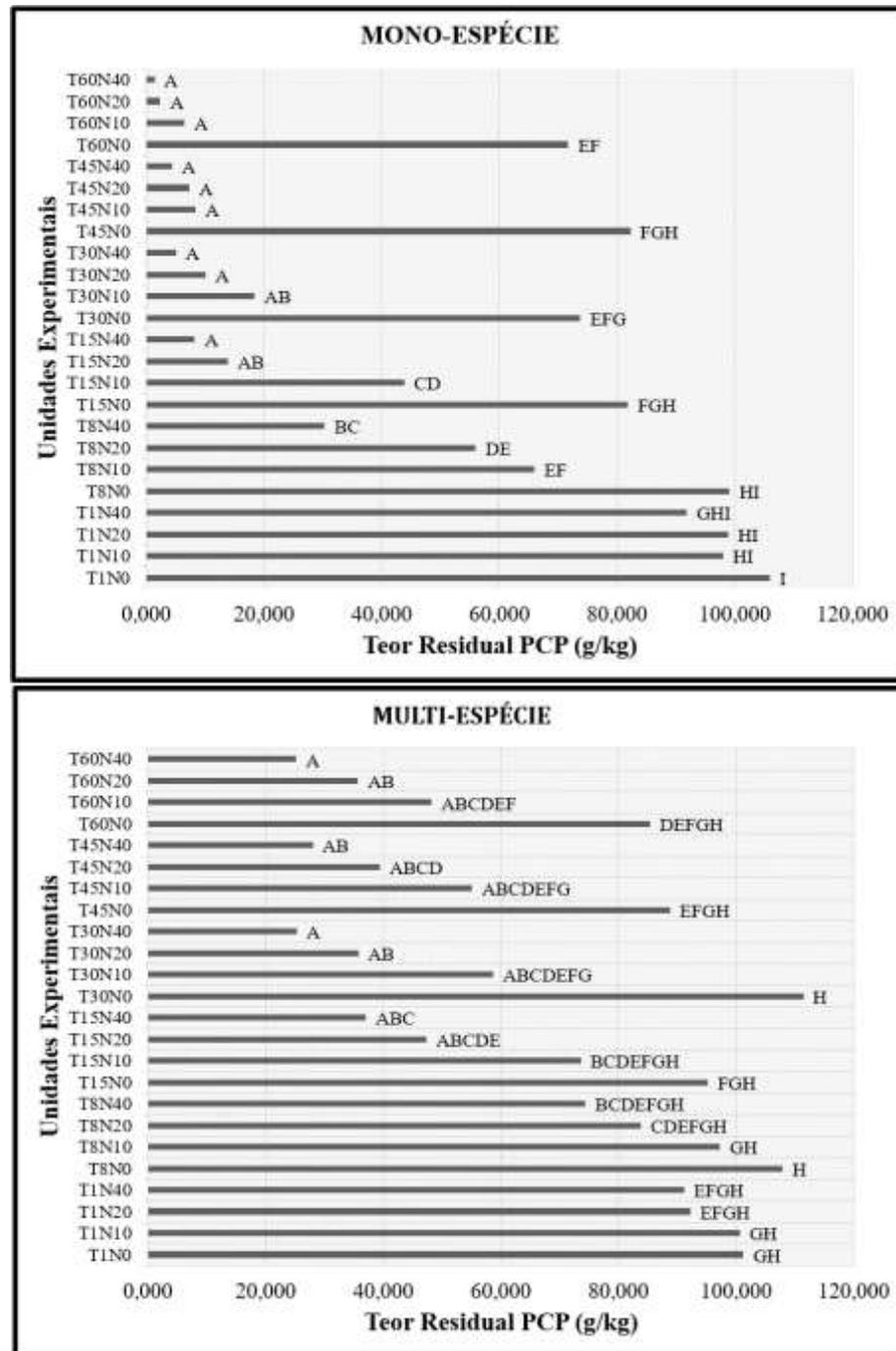
Tabela 11- Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Cromo Hexavalente

R² = 0,80745	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	F calc.	F crít.
Regressão	228398,893	3	76132,96	150,468	2,62059
Resíduos	287392,125	568	505,9721		
SQ	515791,019				

Fonte: Do autor (2022).

Na Tabela 11, é perceptível analisar a regressão oriunda da soma dos quadrados dos fatores e suas interações, bem como a somatória dos quadrados de resíduos. Outro ponto que se destaca, é o coeficiente de Fischer calculado (150,468) é superior ao F crítico calculado, indicando que não é possível aceitar a hipótese nula, validando o modelo obtido. Na Figura 51, temos plotado o teste de Tukey.

Figura 517 - Verificação das médias através do Teste de Tukey

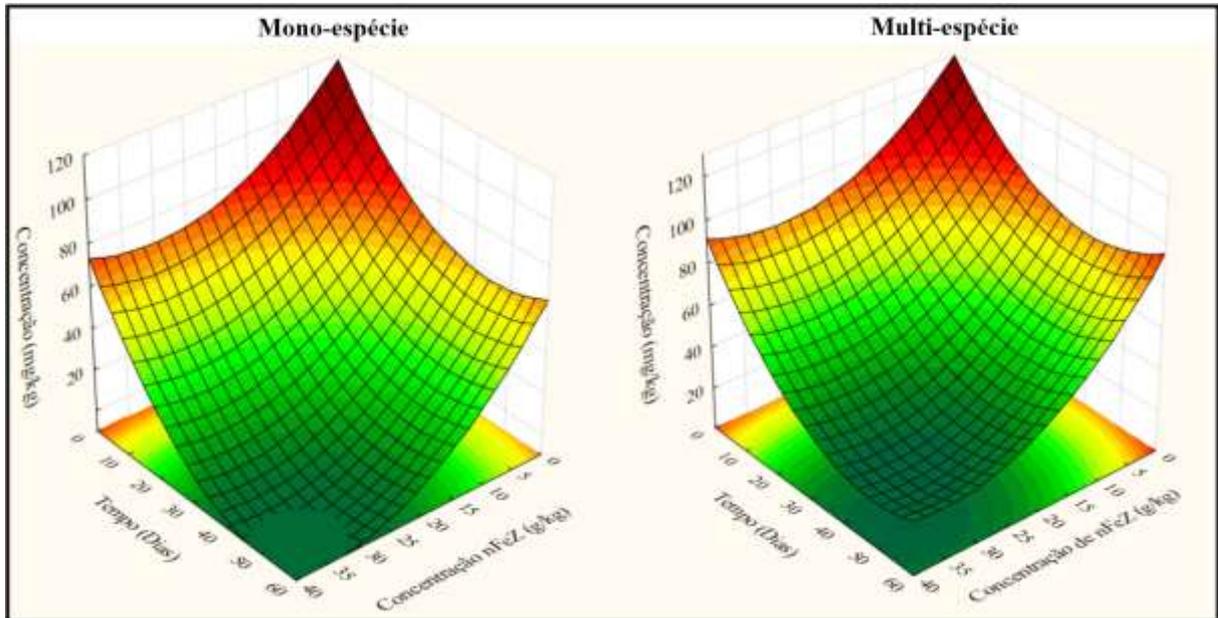


Fonte: Do autor (2022).

Na Figura 51, observa-se que a concentração de nFeZ 40 g/kg, se mostrou diferente em todas unidades, tanto na mono quanto multi-espécie. No delineamento experimental mono-espécie as adições de 0 e 10 g/kg, os teores residuais foram estatisticamente similares. A concentração de 20 g/kg apresentou se apresentou como a segunda melhor concentração no processo de degradação. Já no multi-espécie, o decaimento do teor residual foi inferior ao constatado no mono-espécie.

A Figura 52 apresenta a plotagem das superfícies de resposta obtidas pelas unidades experimentais do ensaio de nanobiorremediação.

Figura 52 - Superfície de resposta para o experimento de Nanobiorremediação



Fonte: Do autor (2022).

Conforme descrito na Figura 52, o decaimento do teor residual é semelhante nas concentrações de 0 e 10 (g/kg) ao longo do experimento. Cecchin (2018), em seu estudo constatou que a presença de cromo hexavalente, não afeta significativamente os resultados, e isso se confirmaram nessa análise.

Já nas demais concentrações de nFeZ, o decaimento foi mais relevante nas amostra mono-espécie, atingindo 100% de degradação na concentração de 40 (g/kg) de nano ferro no tempo superior a 40 dias. O tempo se apresenta muito significativo nos dois experimentos, mas a concentração de nFeZ, se demonstra muito mais incisiva na variável de resposta.

5. CONCLUSÃO

Ao fim deste estudo, algumas conclusões e correlações são possíveis de se verificar durante o processo da nanobiorremediação do pentaclorofenol e cromo hexavalente por meio de nFeZ. Abaixo seguem as principais constatações deste estudo.

A efetividade do nFeZ demonstrou seletividade pelo tipo de contaminante presente no meio, tendo por preferência o cromo hexavalente (inorgânico) ao invés do pentaclorofenol que é orgânico, isso em condições de múltipla contaminação. Outra particularidade que se destaca é que o acréscimo de nano partícula acentua o processo de redução dos contaminantes tanto mono e multi-espécie.

No ensaio de monitoramento de produção de C-CO₂ efeitos de toxicidade existentes nessa contaminação multi-espécie de um composto orgânico e outro inorgânico, o comportamento segue um comportamento regular, muito parecido com as unidades experimentais do Cr VI e PCP. Nas unidades experimentais do cromo hexavalente, o acréscimo desse contaminante inorgânico decresce significativamente a produção de C-CO₂. A concentração 20 mg/kg apresentou uma toxicidade levemente inferior a 20 mg/kg de pentaclorofenol. Já na maior concentração de Cr (VI) que equivale a 50 mg/kg, o efeito adverso foi menor equivalente a 55% na produção de C-CO₂. Nas unidades com contaminação multi-espécie de PCP e Cr (VI), também se constatou acréscimo da toxicidade ao aumentar a concentração dos contaminantes. Na análise das unidades experimentais é possível constatar que a toxicidade da contaminação multi-espécie é inferior a das mono-espécie.

Na nanobiorremediação as unidades experimentais de mono-espécie o decaimento teve comportamento gradativo a inserção da concentração de nFeZ no solo. As concentrações de 0 e 20 (g/kg) de nanoferro, tiveram seus processos de degradação mais lentos e no período da primeira semana, se mantiveram constantes. Já nas concentrações de 30 e 40 (g/kg) a queda foi mais significativa para o tempo de 8 dias.

Nas unidades experimentais com contaminação multi-espécie, se percebeu que o comportamento foi similar aos demais experimentos. O Tempo (0) demonstrou comportamento similar à unidade experimental mono-espécie. O decaimento da contaminação decaiu conforme a adição de nFeZ. O Cr VI, teve um comportamento muito semelhante aos outros experimentos, do qual a eficácia está intrinsecamente ligada ao tempo.

O contaminante inorgânico interfere no processo de degradação do pentaclorofenol. Nas unidades experimentais de mono espécie, a concentração de 40 (g/kg) atinge mais de

90% de degradação no tempo de 15 dias, e no trigésimo dia atinge 100%, uma justificativa para esse fenômeno associado a efeitos abióticos presentes no meio. A adição de 30 (g/kg) de nFeZ atinge aos 15 dias 60% de degradação e 78% ao final dos dias. Nas amostras multi-espécie, os valores máximos de degradação são de 70 e 75% para as concentrações de 30 e 40 (g/kg) de nano ferro, respectivamente. A reatividade das nanopartículas se deram até o tempo de 15 dias, já nos dias subsequentes a redução não se mostra tão significativa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, Z.; ALI, S.; RIZWAN, M.; ZAHEER, I.E.; MALIK, A.; RIAZ, M.A.; SHAHID, M.R.; REHMAN, M.Z. ur.; AL-WABEL, M.I. A critical review of mechanisms involved in the adsorption of organic and inorganic contaminants through BC. **Arab. Journal Geoscience** 11, 2018. <https://doi.org/10.1007/s12517-018-3790-1>.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Toxicological profile for chromium**. Departamento of Health e Sevices. Agency For Toxic Substances And Disease Registry, 2000.

AHMADI, M.; ELMONGY, H.; MADRAKIAN, T.; ABDEL-REHIM, M. Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: review. **Anal Chim Acta**. v. 958, p. 1-21, 2017.

AHMED, S. F.; MOFIJUR, M.; RAFA, N.; CHWDHURY, A. T.; CHOWDHURY, S.; NAHRIN, M.; ISLAM SAIFUL, A. B. M.; ONG, H. C. Green approaches in synthesising nanomaterials for environmental nanobioremediation: Technological advancements, applications, benefits and challenges. **Environental Research**. v. 204, 111967, 2022.

ALVES, C. C. A. **Deslocamento e adsorção de um pesticida (PCP) em um solo agrícola de santa catarina: Estudo experimental e simulação**. Dissertação. (Mestrado). PósGraduação em Engenharia Química- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

ANDRADE, J. A. **Otimização da reação Fenton Visando Aplicações na Remediação in situ e ex situ de Águas Subterrâneas**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. 232 f., 2005.

ARIF, M.; LIU, G.; YOUSAF, B.; AHMED, R.; IRSHAD, S.; ASHRAF, ANIQA.; ZIA-UR-REHMAN, M.; RSHID, M. S. Synthesis, characteristics and mechanistic insight into the clays and clay minerals-biochar surface interactions for contaminants removal-A review. **Journal of Cleaner Production**. v. 310, 2021.

ASHFAQ, M.; VERMA, N.; KHAN, S. Carbon nanofibers as a micronutrient carrier in plants: efficient translocation and controlled release of Cu nanoparticles. **Environmental Science: Nano**. v.1, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 6459: Solo - Determinação do limite de liquidez**. Rio de Janeiro, 1984. 106

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 6508: Grãos de solos que passam na peneira 4.8mm – determinação de massa específica**. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7180: Solo - Determinação do limite de Plasticidade**. Rio de Janeiro, 1984. 98

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 7181: Solo - Análise Granulométrica**. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 6457: Amostras de solo - Preparação de ensaios de compactação e caracterização**. Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13.738: Água - Determinação de Cromo Hexavalente - Método colorimétrico da difenilcarbazida**. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 14283: Resíduos em solos - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico**. Rio de Janeiro, 1999.

AUGUSTO, L.G.S. **Exposição Ocupacional A Organoclorados Em Indústria Química De Cubatao** – Estado De São Paulo: Avaliação Do Efeito Clastogênico Pelo Teste De Micronúcleos. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1995.

AZUBUIKE, C.C.; CHIKERE, C. B.; OKPOKWASILI, G. C. Bioremediation techniques—classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects. *Rev World. Journal Microbiol Biotechnology*. 32:180, 2016.

BALMER, J. Hexavalent chromium. *Workplace Health Safety*. Current Topics. v. 66(11):564, 2018.

BARNES, R.J.; RIBA, O.; GARDNER, M.N.; SCOTT, T.B.; JACKMAN, S.A.; THOMPSON, I.P. Optimization of nano-scale nickel/iron particles for the reduction of high concentration chlorinated aliphatic hydrocarbon solutions. *Chemosphere*. v. 79, p. 448–540, 2010.

BERETTA, G.; MASTORGIO.; A.; PEDRALI.; L.; SAPONARO, S.; SEZENNA, E. Support tool for identifying in situ remediation technology for sites contaminated by hexavalent chromium. *Water*. v. 10, 2018.

BRAS, I. P. L. **Utilização de casca de pinheiro como adsorvente para remoção de pentaclorofenol de águas contaminadas**. Dissertação, Ciências de Engenharias - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal, 2005.

BORISEV, I.; BORISEV, M.; JOVIC, D.; ZUPUNSKI, M.; ARSENOV, D.; PAJEVIC, S.; DJORDJEVIC, A. Nanotechnology and remediation of agrochemicals. *Agrochemicals Detection, Treatment and Remediation*. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-103017-2.00019-2>, 487-533, 2020.

BOUR, A.; MOUCHET, F.; SILVESTRE, J.; GAUTHIER, L.; PINELLI, E. Environmentally relevant approaches to assess nanoparticles eco toxicity: a review. *Journal Hazard Mater*. 283, 764–777, 2015.

CANARIO, P.G.G. **Processo de investigação de áreas contaminadas: análise crítica e estudo de caso**. Dissertação (mestrado). Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Campinas-SP. p.120, 2018.

CARUCCI, A.; MANCONI, I.; MANIGAS, L. Use of membrane bioreactors for the bioremediation of chlorinated compounds polluted groundwater. **Water Sci.Technol.** v 55, p. 209-216, 2007.

CEA, M.; JORQUEIRA, M.; RUBILAR, O.; LANGER, H.; TORTELLA, G.; DIEZ, M.C. Bioremediation of soil contaminated with pentachlorophenol by anthraconphyllum discolor and its effect on soil microbial community. **Journal Mater.** v. 181, p. 315-323, 2010.

CECCHIN, I. **Aplicação de nanobiorremediação em um solo residual de basalto contaminado com cromo hexavalente e pentaclorofenol.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Geotecnia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, RS, 2018.

CHEN, S.S.; HSU, H.D.; LI, C.W. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal, **Journal Nanopart. Res.** v. 6, p. 639-647, 2004.

CHEN, X.; LI, X.; XU, D.; YANG, W.; BAI, S. Application of nanoscale zero-valent iron in hexavalent chromium-contaminated soil: A review. **Nanotechnology Reviews.** v. 9, 2020.

CHENG, S.; CHEN, T.; XU, W.; JIANG, S.; BO, Y. Application Research of Biochar for the Remediation of Soil Heavy Metals Contamination: A Review. **Molecules.** n. 25, 2020.

CHOI, C. J.; DONG, X. L.; KIM, B.-K. Microstructure and magnetic properties of Fe nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation. **Materials. Transactions.** v. 42, n. 10, 2001. p. 2046-2049.

CHUN, C.L.; BAER, D.R.; MATSON, D.W.; AMONETTE, J.E.; PENN, R.L. Characterization and reactivity of iron nanoparticles prepared with added Cu, Pd, and Ni. **Environmental Science Technology.** v. 44, n. 13, p. 5079-5085, 2010.

CRANE, R.A.; SCOTT, T.B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. **Journal of Hazardous Materials.** n. 211– 212, p. 112-125, 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução N° 420 de 30 de dezembro de 2009.** Disponível em < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em Ago de 2020.

CONCIANI, R. **Estudo Comparativo da Mobilidade de Contaminantes Inorgânicos em Solos Laterítico e Não Laterítico.** Tese de Doutorado, Publicação G.DM-124/16, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF , p.86, 2016.

CORNELIS, G.; RYAN, B.; MCLAUGHLIN, M. J.; KIRBY, J.K.; BEAK, D.G.; CHITTLEBOROUGH, D. Solubility and Batch Retention of CeO₂ Nanoparticles in Soils. **Environ. Sci. Technol.** v 45(7), p 2777–2782, 2011.

COUTO, H. J. B. **Remediação de Solos Arenosos Contaminados por Óleo Diesel com Soluções Surfactantes e Espumas.** 149 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

CUNDY, A.B.; HOPKINSON, L.; WHITBY, R.L.D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of the Total Environment*. v 400, p. 42-51, 2008.

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.

DA SILVA, J. M.; SILVA, E. N.; FARIA, H. P.; PINHEIRO, T. M. M. Agrotóxico e trabalho: uma combinação perigosa para a saúde do trabalhador rural. ***Ciência e Saúde Coletiva***, v. 10, n. 4, 2005.

DAMS, R.I.; PATON, G.; KILLHAM, K. Bioaugmentation of pcp in two different soils by *Sphingomonas chlorophenolica*. ***Pesticidas, ecotoxicol e meio ambiente***. v.16, p 111-124, 2006.

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. ***Sustain Mater Technol***. V. 9, p. 10–40, 2016.

DERCOVA, K.; SEJAKOVA, Z.; SKOKONOVA, M.; BARANCKOVA, G.; MAKOVNIKOVA, J. Bioremediation of soil contaminated with pentachlorophenol (PCP) using humic acids bound on zeolite. ***Cremosphere***, v. 66,p. 783-790, 2007.

DI PALMA, L.; VERDONE, N.; VILARDI, G. Kinetic modeling of Cr(vi) reduction by nZVI in soil: the influence of organic matter and manganese oxide. ***Bull Environmental Contam Toxicology***. v. 101, p. 692, 2018.

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.

DU, Q.; ZHANG, S.; PAN, B.; LV, L.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Bifunctional resin-ZVI composites for effective removal of arsenite through simultaneous adsorption and oxidation. ***Water Research***. v. 47, p. 6064-6074, 2013.

DU, W.; TAN, W.; PERALTA-VIDEA, J. R.; GARDEA-TORRESDEY, J. L.; JI, R.; YIN, Y.; GUO, H. Interaction of metal oxide nanoparticles with higher terrestrial plants: Physiological and biochemical aspects. ***Plant Physiol Biochemical***. 110:210-225, 2017.

DYMINSKI, A. S. Contaminação de solos e águas subterrâneas. ***Revista águas subterrâneas***, p. 19, 2006.

ERTANI, A.; MIETTO, A.; BORIN, M.; NARDI S. Chromium in agricultural soils and crops: a review. *Water Air Soil Pollut*. ***Water, Air, & Soil Pollution***, 2017.

FADIGAS, F. S.; AMARAL-SOBRINHO, M. N.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H.; FREIXO, A. A. **Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros**. Escola de Agronomia da Universidade Federal da Bahia (AGRUFBA), p. 1-9, 2002.

EALIA, S. M. E.; SARAVANAKUMAR, M. P. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 2017.

EL FANTROUSSI, S.; NAVEAU, H.; AGATHOS, S.N. Anaerobic dechlorinating bacteria. **Biotechnology Progress**, v. 14, n. 2, p. 167-188, 1998.

EUN, J.; KANT, S.; JIN, H, Y, E.; JIN, H, Y, J. Adsorptive removal of tetracycline from aqueous solution by maple leaf- derived BC. **Bioresour. Technology** 306, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123092>.

FU, F.; DIONYSIOU, D. D.; LIU, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. **Journal of Hazardous Materials**. v. 267, p. 194-205, 2014.

GAO, Q.; XU, J.; BU, X.-H. Recent advances about metal–organic frameworks in the removal of pollutants from wastewater. **Coord. Chemical Review**. 378, 17–31, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.015>.

GAVRILESCU, M. Fate of pesticides in the Environment and its Biorremediation. **Engineering in Life Science**. v. 5, n.6, p. 497-526, 2005.

GILLHAM, R.W; ARAL M.M. Recent Advances in Ground-Water Pollution Control and Remediation. **Kluwer Academic Publishers**. p. 249, 1996.

GOMES, J.C. A maior contaminação por POPs no Brasil: o caso Rhodia na Baixada Santista. In ACSERALD, H.; HERCULANO, S.; PÁDUA, J.A. Justiça Ambiental e Cidadania. Rio de Janeiro: Relume Dumará, 2004.

GRANDE, M. D.; REZENDE, M. O. O.; ROCHA, O. Distribuição de Compostos organoclorados nas águas e sedimentos da bacia do Rio Piracicaba/SP - Brasil. **Revista Química Nova**, v. 26 (5), p. 678-686, 2003.

GRIEGER, K. D.; FJORDBOGE, A.; HARTMANN, N. B.; ERIKSSON, E.; BJERG P. L.; BAUN, A. Environmental benefits and risks of zerovalent iron nanoparticles, (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off?. **Journal Contaminant Hydrology**. v. 118(3–4), p. 165-183, 2010.

GUAN, X.; SUN, Y.; QIN, H.; LI, J.; LO, IMC.; HE D, et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994–2014). **Water Res**. v. 75, p. 224–248, 2015.

HIGARASHI, M. M. **Processos Oxidativos Avançados Aplicados à Remediação de Solos Brasileiros Contaminados com Pesticidas**. 77 f. Tese (Doutorado em Química Analítica), Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1999.

HOSSEINI, S.M.; TOSCO, T. Transport and retention of high concentrated nano-Fe/Cu particles through highly flow-rated packed sand column. **Water Research**. v. 47, n. 1, p. 326-338, 2013.

HU, N.; HUANG, P.; TAO, C. Distribution and mobility of metals in agricultural soils near a copper smelter in South China. **Environmental Geochemistry and Health**, 28 p. 19-26, 2006.

HYDUTSKY, B.; MACK, E. J.; BECKERMAN, B. B.; SKLUZACEH, J.; MALLOUK, T. Optimization of nano- and microiron transport through sand columns using polyelectrolyte mixtures. **Environ. Sci. Technol.** v. 41, n. 18 p. 6418-6424, 2007.

ITANI, A., JUNIOR, A. V. Meio Ambiente e Saúde: Desafios para gestão. **Interfac EHS**, p. 1-12, 2006.

JOHNSON, R.L.; JOHNSON, G.O.; NURMI, J.T.; TRATNYEK, P.G. Natural organic matter enhanced mobility of nano zerovalent iron. **Environ. Sci. Technol.** v. 43, p. 5455-5460, 2009.

JOO, S.H.; FEITZ, A.J.; SEDLAK, D.L.; WAITE, T.D. Quantification of the oxidizing capacity of nanoparticulate zero-valent iron. **Environ Sci Technol.** v. 39(5), p. 1263–1268, 2005.

JOO, S.H.; ZHAO, D. Environmental dynamics of metal oxide nanoparticles in heterogeneous systems: a review. **Journal Hazard Mater.** 322, 29–47, 2017.

JU-NAM, Y.; LEAD, J.R. Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. **Science of the Total Environment**. v. 400, p. 396–414, 2008.

KANEL, S.R.; GRENECHE, J.M.; CHOI, H. Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material. **Environmental science & technology**. v. 40 (6), p. 2045-2050, 2006.

KANEL, S. R.; GOSWAMI, R. R.; CLEMENT, T. P.; BARNETT, M. O.; ZHAO; D. Two dimensional transport characteristics of surface stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media Environmental. **Science Technology**. v. 42, p. 896-900, 2008.

KARLSSON, M.N.A.; DEPPERT, K.; WACASER, B.A.; KARLSSON, L.S.; MALM, J.O., Size-controlled nanoparticles by thermal cracking of iron pentacarbonyl. *Appl. Phys.A: Materials. Science Process*. v. 80 (7), p. 1579-1583. 2005.

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.

KHARINOV, B. I.; DIAS, H. V. R.; KHARISSOVA, O. V.; JIMENEZ-PEREZ, V. M.; PEREZ, B. O.; FLORES, B. M. Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications. **RSC Adv**. v. 2, p. 9325-9358, 2012.

KLAINE, S.J.; ALVAREZ P.J.J.; BATLEY, G.E.; FERNANDES, T. E.; HANDY R.D.; LYON D.Y.; MAHENDRA S. ; MCLAUGHLIN M.J.; LEAD J.R. Nanoparticles in the

Environment: Behavior, Fate, Bioavailability, and Effects. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 27, n. 9, p. 1825-1851, 2008.

KOCUR, C. M.; O'CARROLL, D.M.; SLEEP, B.E. **Impact of nZVI stability on mobility in porous media**. *J. Contam. Hydrol.* v.145, p. 17-25. 2013.

KOCUR, C. M.; CHOWDHURY, A. I.; SAKULCHAICHAROEN, N.; BOPARAI, H. K.; WEBER, K. P.; SHARMA,P.; KROL, M. M.; AUSTRINS, L.; PEACE, C.; SLEEP, B. E.; O'CARROLL, D.M. Characterization of nZVI Mobility in a Field Scale Test. **Environ. Sci. Technol.** v. 48, n. 5, p. 2862–2869, 2014.

KONRADSEN, F.; VAN DER HOEK, W.; AMERASINGHE, F.P.; MUTERO, C. BOELEE, E. Engineering and malaria control: learning from the past 100 years. **Acta Tropica**. v. 89, p. 99-108, 2004.

KOTAS, J.; STASICKA, Z. **Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation**. **Environmental Pollution**, v.107, p. 263-283, 2000.

LAVICOLI, I.; LESO, V.; BEEZHOLD, D. H.; SHVEDOVA, A. Nanotechnology in agriculture: Opportunities, toxicological implications, and occupational risks. **Toxicology Applications Pharmacology**, 2017. doi: 10.1016/j.taap.2017.05.025

LAN, Q.; HONG, L.; FANG-BA, L.; FENG, Z.; CHENG-SHUA, L. Effect of pH on pentachlorophenol degradation in irradiated iron/oxalate systems. **Journal Chemical Engineering**, v. 168, p. 1209-1216, 2011.

LEICHENKO, R. O'BRIEN, K. Teaching climate change in the Anthropocene: An integrative approach. **Anthropocene**. v. 30. 2020.

LEFEVRE, E.; BOSSA, N.; WIESNER, M. R. A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): behavior, transport and impacts on microbial communities. **Science Total Environmental**. 565:889–901, 2016.

LEUPIN, O.X.; HUG, S.J.; Oxidation and removal of arsenic (iii) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. **Water Res.** v. 39, p. 1729–1740, 2005.

LI, T.; FARRELL, J. Reductive dechlorination of trichloroethene and carbon tetrachloride using iron and palladized-iron cathodes. **Environ Sci Technol**. v. 34, p. 173- 179. 2000.

LI, X.; J. CAO, W. ZHANG. Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zerovalent iron (nZVI): a study with high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HRXPS). **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 47, 2008, p. 2131–2139.

LI, S. L.; YAN, W. L.; ZHANG, W. X. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling. **Green Chemistry**. v. 11, 2009. p. 1618-1626.

LI, J.; LIU, H.; DENG, Y.; LIU, G.; CHEN, Y.; YANG, J. Emerging nanostructured materials for the catalytic removal of volatile organic compounds. **Nanotechnol Rev.** V. 5, 2016. p. 147–181.

LI, B.; LAI, C.; XU, P.; ZENG, G.; HUANG, D.; QIN, L.; YI, H.; CHENG, M.; WANG, L.; HUANG, F.; LIU, S.; ZHANG, M. Facile synthesis of bismuth oxyhalogen-based Z-scheme photocatalyst for visible-light-driven pollutant removal: kinetics, degradation pathways and mechanism. **Journal Cleaner Production**. 225, 898–912, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.012>.

LI, X.; HE, X.; WANG, H.; LIU, Y. Characteristics and long-term effects of stabilized nanoscale ferrous sulfide immobilized hexavalent chromium in soil. **Journal Hazard Mater**. v. 389, 2020.

LIANG, G.; WANG, Z.; YANG, X.; QIN, T.; XIE, X.; ZHAO, J.; LI, S. Efficient removal of oxytetracycline from aqueous solution using magnetic montmorillonite-BC composite prepared by one step pyrolysis. **Science Total Environmental**. 695, 2019 133800 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133800>.

LIU, H. B.; CHEN, T.H.; CHANG, D.Y.; CHEN, D.; LIU, Y.; HE, H.P.; YUAN, P.; FROST, R. Nitrate reduction over nanoscale zero-valent iron prepared by hydrogen reduction of goethite, **Mater. Chem. Phys**. v. 133, 2012. p. 205–211.

LIU, W.; JIN, L.; XU, J.; LIU, J.; LI, Y.; ZHOU, P. Insight into pH dependent Cr(vi) removal with magnetic Fe₃S₄. **Chemical Engineering Journal**. 2019;359:564–71.

LIU, S.C.; GAO, H.J.; CHENG, R.; WANG, Y.J.; MA, X.L.; PENG, C. Study on influencing factors and mechanism of removal of Cr(vi) from soil suspended liquid by bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. **Science Rep**. v. 10, 2020.

LYU, H.; TANG, J.; HUANG, Y.; GAI, L.; ZENG, E. Y.; LIBER, K.; GONG, Y. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite. **Chemical Engineering Journal**, n. 322, p. 516-524, 2018.

LOWRY, G.V.; AVELLAN, A.; GILBERTSON, L. M. Opportunities and challenges for nanotechnology in the agri tech revolution. **Nature Nanotechnology**. 14, 517–522, 2019.

LV, X.; XUE, X.; JIANG, G.; WU, D.; SHENG, T.; ZHOU, H. et al. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe₃O₄/graphene for chromium(vi) removal from aqueous solution. **Journal Colloid Interface Science**. v. 417, 2014. p. 51–59.

MA X.; GURUNG A.; Deng Y.; Phytotoxicity and uptake of nanoscale zero-valent iron (nZVI) by two plant species. **Sci Total Environ**. 2013. 15;443:844-9.

MASCI, M.; ORBAN, E.; NEVIGATO, T. Organochlorine pesticide residues: An extensive monitoring of Italian. **Chemosphere**, v. 94, p.190 198, 2014.

MASEBINU, S.O.; AKINLABI, E.T.; MUZENDA, E.; ABOYADE, A.O. A review of BC properties and their roles in mitigating challenges with anaerobic digestion. **Renew. Sustain. Energy Rev**. 103, 291–307, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.048>.

MARTIN, J.E; HERZING, A.A.; YAN, W. L.; LI, X. Q.; KOEL, B. E.; KIELY, C. J; ZHANG, W. X. Determination of the Oxide Layer Thickness in Core–Shell Zerovalent Iron Nanoparticles. **Langmuir**. v. 24, 2008, p. 4329-4334.

MATHESON, L.J.; TRATNYEK, P.G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. **Environ Sci. Technol.** v. 28, 1994. p. 2045-2045.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Diretrizes para elaboração de estudo de avaliação de risco à saúde humana por exposição a contaminantes químicos.** Secretaria de vigilância em saúde, p. 51-66, 2010.

MOFIJUR, M.; SIDDIKI, S.Y.A.; SHUVHO, M.B.A.; DJAVANROODI, F.; FATTAH, I.M.R.; ONG, H.C.; CHOWDHURY, M.A.; MAHLIA, T.M.I. Effect of nanocatalysts on the transesterification reaction of first, second and third generation biodiesel sources- A mini-review. *Chemosphere* 270, 128642, 2021a. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128642>.

NANOIRON s.r.o. **Nanoiron, Future technology.** Disponível em. Acesso em 25. Ago. 2020.

NAVARRO, E.; BAUN, A.; BEHRA, R.; HARTMANN, N.B.; FILSER, J.; MIAO, A.J.; QUIGG, A.; SANTSCHI, P.H.; SIGG, L. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered remediation of mixed contamination of groundwater by hexavalent chromium and chlorinated solvents. **Science Total Environmental.** 563, 822–834, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.019>.

NOWARA, A.; BURHENNE, J.; SPITELLER, M. Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals. **Journal Agric. Food Chemical.** 45, 1459–1463, 1997. <https://doi.org/10.1021/jf960215l>.

NURMI, J.T.; TRATNYEK, P.G.; SARATHY, V.; BAER, D.R.; AMONETTE, J.E.; PECHER, K.; WANG, C.M.; LINEHAN, J. C.; MATSON, D.W.; PENN, R.L.; DRIESSEN, M.D. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. **Environ. Sci. Technol.** v. 39 (5), p. 1221- 1230, 2005.

O'CARROLL, D.; SLEEP, B.; KROL, M.; BOPARAI, H.; KOCUR, C. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. **Adv. Water Resour.** v. 51, n. 0, p. 104-122, 2013.

PANAGOS, P.; LIEDEKERKE, M. V.; YIGINI, Y.; MONTANARELLA, L. Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network. **Journal of Environmental and Public Health.** v. 2013, Article ID 158764, 11 pages.

PEI, G.; YUEN, Z.; JUNGUO, W.; YANXI, P.; HUA, L. Vinegar residue supported nanoscale zero-valent iron: Remediation of hexavalent chromium in soil. **Environ. Pollut.** 2020, p. 256.

PENG, Z.; XIONG, C.; WANG, W.; TAN, F.; XU, Y.; WANG, X. et al. Facile modification of nanoscale zero-valent iron with high stability for Cr(vi) remediation. **Science Total Environmental.** v. 596-597, 2017. p. 266–273.

PICARELLI, S. **Avaliação da Contaminação de Solos por Hidrocarbonetos e Metais Pesados em Diques de Contenção**. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

PONDER, S.M.; DARAB, J.G.; MALLOUK, T.E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. **Environmental Science Technology**, v. 34, p. 2564–2569, 2000.

QIAN, Y.; QIN, C.; CHEN, M.; LIN, SIJIE. Nanotechnology in soil remediation – applications vs. implications. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 201, 110815, 2020.

REDDY, K. R.; KHODADOUST, A.P.; DARKO-KAGYA, K. Transport and Reactivity of Lactate-Modified Nanoscale Iron Particles in PCP-Contaminated Soils. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**. v. 16(1) p. 68-74, 2012.

REDDY, K. R. Nanotechnology for Site Remediation: Dehalogenation of Organic Pollutants in Soils and Groundwater by Nanoscale Iron Particles. In: Proceedings of the 6th International Congress on Environmental Geotechnics. New Delhi. India. 1:163-180, 2010.

REDDY, K. R.; DARKO-KAGYA, K.; CAMESELLE, C. Electrokinetic-enhanced transport of lactate-modified nanoscale iron particles for degradation of dinitrotoluene in clayey soils. **Separation and Purification Technology**. v. 79, p. 230-237, 2011.

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(12), 2014.

REDDY, K.R.; ADAMS, J.A. **Sustainable Remediation of Contaminated Sites**. Momentum Press, New York, 160 p., 2015.

REGINATTO, C. **Avaliação Do Processo De Transporte E Remediação Com Nano Ferro De Valência Zero Em Um Solo Residual Contaminado Com Cromo Hexavalente**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 140 p., 2017

RIZWAN, M.; ALI, S.; QAYYUM, M.F.; IBRAHIM, M.; ZIA-UR-REHMAN, M.; ABBAS, T.; OK, Y.S. Mechanisms of BC-mediated alleviation of toxicity of trace elements in plants: a critical review. **Environmental Science Pollut. Res.** 23, 2230–2248, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5697-7>.

SALEH, N.; SIRK, K.; LIU, Y.; PHENRAT, T.; DUFOUR, B.; MATYJASZEWSKI, K.; TILTON, R.D.; LOWRY, G.V. Surface Modifications Enhance Nanoiron Transport and NAPL Targeting in Saturated Porous Media. **Environmental Engineering Science**, v. 24, n. 1, p. 45-57, 2007.

SANTOS, H.K.K.; CHAKRABARTY, S.K.; REDDY, M.S. Pentachlorophenol degradation by *Pseudomonas stutzeri* CL7 in the secondary sludge of pulp and paper mill. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 10, p. 1608 – 1612, 2010.

SCHRICK, B.; BLOUGH, J.L.; JONES, A.D.; MALLOUK, T.E. **Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles**. *Chem. Mater.* v. 14, p. 5140–5147, 2002.

SHARMA, H.D.; REDDY, K.R. **Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment and Emerging Waste Management Technologies**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.

SHARMA, A.K.; KUMAR, R.; MITTAL, S.; HUSSAIN, S.; ARORA, M.; SHARMA, R.C, et al. In situ reductive regeneration of zerovalent iron nanoparticles immobilized on cellulose for atom efficient Cr(vi) adsorption. **RSC Adv.** v. 109, 2015.

SHANG, G.; YAN, S.; TYAGI, R.; SURAMPALLI, R.; ZHANG, T. Applications of nanomaterials in environmental science and engineering: review. **Pract. Period. Hazarz. Toxic Radioact. Waste Manage**, v. 13, p. 110-119, 2009.

SHI, L.N.; ZHANG, X.; CHEN, Z.L. Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. **Water Res.** v. 45, 2011. p. 886–892.

SHIH, Y.; CHEN, Y.; CHEN, M.; TAI, Y; TSO, C. Dechlorination of hexachlorobenzene by using nanoscale Fe and nanoscale Pd/Fe bimetallic particles. **Colloids Surf.** v. 332, n. 2-3, 2009. p. 84-89.

SHU, Y.R.; JI, B.; CUI, B.H.; SHI, Y.T.; WANG, J.; HU, M. Almond shell-derived, biochar-supported, nano-zero-valent iron composite for aqueous hexavalent chromium removal: performance and mechanisms. **Nanomaterials.** v. 10, 2020.

SILVA, J. W. D. **Tratamento de resíduos organoclorados tóxicos: Avaliação das condições experimentais para a hidrodesscloração do Pentaclorofenol com catalisadores de paládio**. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SINGH, A.; GAUTAM, P.K.; VERMA, A.; SINGH, V.; SHIVAPRIYA, P.M.; SHIVALOKAR, S.; SAHOO, A. K.; SAMANTA, S.K. Green synthesis of metallic nanoparticles as effective alternatives to treat antibiotics resistant bacterial infections: a review. **Biotechnology.** Reports 25, e00427, 2020.

SOLDERA, P. E. S.; FIGUEIREDO, T. S.; DANTAS, R. F.; FAGNANI, E. Barth's respirometry as tool for evaluating abattoir wastewater anaerobic decomposition. **Revista DAE.** v. 68, 2019, p. 80-92. Ed. Set.

SONG, J.; TOWNSEND, T.; SOLO-GABRIELE, H.; JANG, Y. C. Hexavalent chromium reduction in soils contaminated with chromated copper arsenate preservative. **Soil Sediment Contaminat Int J.** 2006. p. 387–399.

STEFANIUK, M.; PATRYK, O.; YONG, S. O. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. **Chemical Engineering Journal.** v. 287, 2016.p. 618-632.

SUN, K.; GAO, B.; ZHANG, Z.; ZHANG, G.; LIU, X.; ZHAO, Y.; XING, B. Sorption of endocrine disrupting chemicals by condensed organic matter in soils and sediments. **Chemosphere**. v. 80, p. 709-7015, 2010.

TANG, J.; LV, H.; GONG, Y.; HUANG, Y. Preparation and characterization of a novel graphene/BC composite for aqueous phenanthrene and mercury removal. **Bioresour. Technology** 196, 355–363, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.047>.

TANG, W.W.; ZENG, G.M.; GONG, J.L.; LIANG, J.; XU, P.; ZHANG, C. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: a review. **Science Total Environmental**. v. 17, 2014. p. 468–469.

TESSARO, E.F. **Nanobiorremediação de solo contaminado com Pentaclorofenol**. Dissertação (Mestrado). Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo –RS. 89 p., 2018.

THOMÉ, A.; REDDY, K. R.; REGINATTO, C.; CECCHIN, I. Review of Nanotechnology for Soil and Groundwater Remediation: Brazilian Perspectives. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226(4), 2015.

THOMÉ, A.; CECCHIN, I.; REGINATTO, C.; COLLA, L. M.; REDDY, K. R. Biostimulation and rainfall infiltration: influence on retention of biodiesel in residual clayey soil. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 24, p. 9594–9604, 2017.

TIRAFERRI, A.; CHEN, K.L.; SETHI, R.; ELIMELECH, M. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 324, n. 1, p. 71-79, 2008.

TOSCO, T.; PAPINI, M.P.; VIGGI C. C., SETHI, R. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. **Journal of Cleaner Production**; v.1, n. 12, p. 10-21, 2014.

TRAN, H.N.; NGUYEN, D.T.; LE, G.T.; TOMUL, F.; LIMA, E.C.; WOO, S.H, et al. Adsorption mechanism of hexavalent chromium onto layered double hydroxides-based adsorbents: a systematic in-depth review. **Journal Hazard Mater**. . v. 373, 2019. p. 258–270.

TRAN, H.N.; TOMUL, F.; THI HOANG HA, N.; NGUYEN, D.T.; LIMA, E.C.; LE, G.T.; CHANG, C.-T.; MASINDI, V.; WOO, S.H. Innovative spherical BC for pharmaceutical removal from water: insight into adsorption mechanism. **Journal Hazard Mater**. 394, 2020. 122255 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122255>.

TRATNYEK, P.G.; JOHNSON, R.L. Nanotechnology for environmental clean up. **Nanotoday**. v. 1, n. 2, 2006. p. 44-48.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **EPA's cleaning up the nation's waste sites: markets and technology trends**. 2004. <http://www.epa.gov/superfund/accomp/news/30years.htm>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **SW-846 Test Method 3060A: Alkaline Digestion for Hexavalent Chromium**. Disponível em:

<<https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3060a-alkaline-digestion-hexavalent-chromium>> Acesso em 20. Ago. 2020.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **SW-846 Test Method 7196A: Chromium hexavalent (colorimetric)**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-7196a-chromium-hexavalent-colorimetric>> Acesso em 20. Ago. 2020.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Emerging Contaminants - Nanomaterials Fact Sheet. Solid Waste and Emergency Response**. EPA 505-F-11-009, 2012. Disponível em: . Acesso em 25. Junho de 2020.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation**, 2014. Disponível em: . Acesso em 30. Jul.2020.

YAN, W.; HERZING, A. A.; LI, X.Q.; KIELY, C.J.; ZHANG, W.X. Structural evolution of Pd-doped nanoscale zero-valent iron (nZVI) in aqueous media and implications for particle aging and reactivity. **Environ Sci Technol**. v. 44; n. 11 p. 4288-4294, 2010.

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, p. 63-77. 2013.

YANG, F.; ZHANG, S.; SUN, Y.; CHENG, K.; LI, J.; TSANG, D.C.W. Fabrication and characterization of hydrophilic corn stalk biochar-supported nanoscale zero-valent iron composites for efficient metal removal. **Bioresour Technology**. v. 265, 2018. p. 490–497.

YANG, Xiaodong.; WAN, Y.; ZHENG, Y.; He, F., YU, Z.; HUANG, J.; WANG, H.; OK, Y.S.; JIANG, Y.; GAO, B.; 2019a. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review. **Chemical Engineering Journal** 366, 608–621. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.119>.

YI, Z.; TANG, Q.; JIANG, T.; CHENG, Y. Adsorption performance of hydrophobic/hydrophilic silica aerogel for low concentration organic pollutant in aqueous solution. **Nanotechnol Review**. v. 8, p. 149-156, 2019.

YOO, B.Y.; HERNANDEZ, S.C.; KOO, B., RHEEM, Y.; MYUNG, N.V. Electrochemically fabricated zero-valent iron, iron–nickel, and iron–palladium nanowires for environmental remediation applications. **Water Sci Technol**. v. 55, 2007. p. 149–56.

YU, H. Y.; WANG, Y. K.; CHEN, P. C.; LI, F. B.; CHEN, M. J.; HU, MIN.; OUYANG, X. Effect of nitrate addition on reductive transformation of pentachlorophenol in paddy soil in relation to iron(III) reduction. **Journal of Environmental Management**, v. 132, p. 42-48, 2014.

YUSMASTINI, E.S.; RIDWAN, SETIABUDIDAYA, D.; FAIZAL, M. MARSI. Synthesis and characterizations of nZVI-AC composites from coconut shells and its application for the adsorption of Pb(ii) and Cr(vi) ions. **IOP Conf Ser Mater Sci Eng**. 2019.

XU, T.; NAN, F.; JIANG, X.F.; TANG, Y.L.; ZENG, Y.H.; ZHANG, W.H, et al. Effect of soil pH on the transport, fractionation, and oxidation of chromium(iii). **Ecotoxicol Environmental Safety**. v.195, 2020.

WANG, C.B., ZHANG, W.X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. **Environ. Sci. Technol.** v. 31 (7), p. 2154- 2156, 1997.

WANG, C. M.; BAER, D. R.; AMONETTE, J. E.; ENGELHARD, M. H.; ANTONY, J.; QIANG, Y.J. Morphology and Electronic Structure of the Oxide Shell on the Surface of Iron Nanoparticles. **J. American Chemical Society**. v. 131, n. 25, 2009. p. 8824-8832.

WANG, C.; LUO, H.; ZHANG, Z.; WU, Y.; ZHANG, J.; CHEN, S. Removal of As(iii) and As(v) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites. **Journal Hazard Mater**. v. 268, p. 124-131, 2014.

WANG, S.; GAO, B.; LI, Y.; CREAMER, A.E.; HE, F. Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: batch and continuous flow tests. **Journal Hazard Mater**. v. 322, 2017. p. 172–181.

WANG, H.; ZHANG, M.; LI, H. Synthesis of nanoscale zerovalent iron (nZVI) supported on biochar for chromium remediation from aqueous solution and soil. **Int J Environ Res Public Health**. v. 22, 2019.

WANG, K.; PENG, N.; SUN, J.; LU, G.; CHEN, M.; DENG, F.; DOU, R.; NIE, L.; ZHONG, Y., 2020a. Synthesis of silica-composited BCs from alkali-fused fly ash and agricultural wastes for enhanced adsorption of methylene blue. **Science Total Environmental**. 729, 139055 [https:// doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139055](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139055).

WHO; “International Programme on Chemical Safety – IPCS” ad. Environmental Health Criteria n°71 – **World Health Organization**, Geneva, 1987.

VÍTKOVÁ, M.; RÁKOSOVÁ, S.; MICHÁLKOVÁ, Z. Metal(loid)s behaviour in soils amended with nano zero-valent iron as a function of pH and time. **Journal Environmental Manage** 186:268–276, 2015.

ZHANG, W.; WANG, C.; LIEN, H. Catalytic reduction of chlorinated hydrocarbons by bimetallic particles. **Catal Today**, v. 40, n. 4, p. 387-395, 1998.

ZHANG, X.; LIN, S.; CHEN, Z.L.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism. **Water Research**. V.45, 2011.p. 3481-3488.

ZHANG R.; LI J.; LIU C.; SHEN J.; SUN X.; HAN W.; WANG L. Reduction of nitrobenzene using nanoscale zero-valent iron confined in channels of ordered mesoporous silica. **Colloids Surf. A**. v. 425, p. 108–114, 2013.

ZHANG, R.; ZHANG, N.; FANG, Z. In situ remediation of hexavalent chromium contaminated soil by CMC-stabilized nanoscale zero-valent iron composited with biochar. **Water Sci Technol**. v. 77, 2018. p. 1622–1631.

ZHANG, T.; LOWRY, G. V.; CAPIRO, N. L.; CHEN, J.; CHEN, W.; CHEN, Y.; DIONYSIOU, D. D.; ELLIOTT, D. W.; GHOSHAI, S.; HOFMANN, T.; HSU-KIM, H.; HUGHES, J.; JIANG, G.; JING, C.; KAVANAUGH, M.; LI, Q.; LIU, S.; MA, J.; PAN, B.; PHENRAT, T.; QU, X.; QUAN, X.; SALEH, N.; VIKESLAND, P. J.; WANG, Q.; WESTERHOFF, P.; WONG, M. S.; XIA, T.; XING, B.; YAN, B.; ZHANG, L.; ZHOU, D.; ALVAREZ, P. J. J. In situ remediation of subsurface contamination: opportunities and challenges for nanotechnology and advanced materials. **Environmental Science**. Nano 6, 1283–1302, 2019a.

ZHANG, H.; SONG, S.; SUN, L.; ZHAO, Q.; LU, H. Comparative study on ciprofloxacin removal in sulfur-mediated biological systems. **Chin. Chem. Lett.** 31, 2020a. 1432–1437. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.04.048>.

ZHU, F.; LUWEI L.; SHAOYUN M.; ZHIFENG, S. Effect factors, kinetics and thermodynamics of remediation in the chromium contaminated soils by nanoscale zero valent Fe/Cu bimetallic particles. **Chemical Engineering Journal**. V. 302, 2016, p.663–669.

ZHU, H.; FAN, Z.; YU, L.; WILSON, M.A.; NAGAOKA, Y.; EGGERT, D.; CAO, C.; LIU, Y.; WEI, Z.; WANG, X.; HE, J.; ZHAO, J.; LI, R.; WANG, Z.; GRUNWALD, M.; CHEN, O. Controlling nanoparticle orientations in the self-assembly of ‘Patchy’ Quantum dot gold heterostructural nanocrystals. **Journal Am. Chemical Soc.** 141 (14), 6013–6021, 2019. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01033>.

ZHU, F. WU, Y.; LIANG, L.; LI, H.; LIANG, W. Degradation mechanism of norfloxacin in water using persulfate activates by BC@nZVI/Ni. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, 2020.



UPF
UNIVERSIDADE
DE PASSO FUNDO

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