

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil- Área de Concentração
em Geotecnia

**APLICAÇÃO DE NANOBIORREMEDIAÇÃO EM UM SOLO
RESIDUAL DE BASALTO CONTAMINADO COM CROMO
HEXAVALENTE E PENTACLOROFENOL**

Iziquiel Cecchin

Porto Alegre
2018

Iziquiel Cecchin

**APLICAÇÃO DE NANOBIORREMEDIÇÃO EM UM
SOLO RESIDUAL DE BASALTO CONTAMINADO COM
CROMO HEXAVALENTE E PENTACLOROFENOL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande
do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título
de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2018

IZIQUIEL CECCHIN

APLICAÇÃO DE NANOBIORREMEDIAÇÃO EM UM SOLO RESIDUAL DE
BASALTO CONTAMINADO COM CROMO HEXAVALENTE E
PENTAFLOROFENOL

Porto Alegre, 12 de setembro de 2018

Prof. Fernando Shnaid
PhD pela University of Oxford, Inglaterra
Orientador

Prof. Nilo Cesar Consoli
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Antonio Thomé
Dr. pelo PPGEC/UFRGS

Prof. Karla Salvagni Heineck
Dra. pelo PPGEC/UFRGS

Prof. Krishna R. Reddy
Ph.D. Illinois Institute of Technology, USA

Prof. Nilo Cesar Consoli
Ph.D. pela Concordia University, Canadá

AGRADECIMENTOS

A minha família pelo apoio incondicional durante todo o processo.

Aos meus Orientadores, Professor Fernando e Professor Thomé, pela orientação, confiança e desafios propostos no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Krishna Reddy, pela oportunidade de desenvolver parte de meus experimentos em seu laboratório, bem como propor desafios diários que fortalecessem minha formação.

Aos amigos distantes, Gema, Amjed, Natalia, Annand, Girish, Fan, João Vitor, Archana, dentre outros, pela companhia e suporte durante meu doutorado sanduíche, bem como pelas loucas aventuras que me proporcionaram.

Aos meus Colegas de Laboratório, Dr. Potcho, Wagner (Willian), Gabriel das minhocas e Guilherme (Tóxico), pelos momentos de descontração e trabalho duro durante as milhares de análises realizadas.

A comissão de ataque, os Bolsistas – Pietra, Jordana, Luiza, Lucas (Paulo) e Bellé por tentarem a qualquer custo realizarem as atividades do laboratório, ocasionando muitas vezes confusões, erros e bagunças... mas sempre dando tudo certo no final

E a todos os demais amigos que não pude citar diretamente, mas que ficam guardados em minha memória.

Por último, um pós agradecimento especial à JBL Xtreme por trazer lucidez nos finais de semana em que passamos no laboratório, enfrentando uma verdadeira Tsunami de amostras para serem analisadas

*“Science is a way of thinking much more than
it is a body of knowledge.”*

Carl Sagan

RESUMO

CECCHIN, I. Aplicação De Nanobiorremediação Em Um Solo Residual De Basalto Contaminado Com Cromo Hexavalente E Pentaclorofenol. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Civil, Área de Concentração Geotecnia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

O crescimento industrial, associado a grande explosão populacional ocorrida nos últimos séculos, favoreceu o surgimento de novos compostos químicos que suprissem uma nova demanda, até então inexistente. O descarte indevido de compostos metálicos tóxicos e organoclorados no meio ambiente vem a muito tempo sendo alvo de estudos, sendo associados a centenas de áreas impactadas. Formas alternativas de recuperação destas áreas vem sendo estudadas ao longo dos anos, tais como a biorremediação e mais recentemente a nanorremediação. Objetivou-se avaliar o processo de Nanobiorremediação de um solo residual de basalto com contaminação mista de organoclorados e metais tóxicos, utilizando nano partículas de ferro zero valente e microrganismos nativos do solo. O estudo foi elaborado em 6 etapas. A determinação do método de extração de Pentaclorofenol através de espectrofotometria foi realizado utilizando 4 comprimentos de onda (λ) e 10 concentrações de Pentaclorofenol (PCP). Para a definição da eficiência de extração definiu-se 5 concentrações em solo. A Análise de toxicidade foi realizada utilizando o método de produção de CO_2 . Foram determinadas 4 concentrações de contaminação para cada contaminante. As medições de CO_2 foram realizadas a cada 2 dias, sendo o teor residual monitorado em diferentes tempos. Para o ensaio de eficiência de degradação, utilizou 4 concentrações de nZVI, duas concentrações de Cr^{6+} e duas concentrações de PCP. Os teores residuais foram analisados em 4 tempos. Para a análise de dispersão do nZVI via injeção, moldou-se corpos de prova contaminados com Cr^{6+} (100 mg/kg), utilizando 600 kPa como pressão padrão de injeção. Adotou-se a concentração de 12,5 g/Kg de nZVI como padrão. As análises foram realizadas em 3 diferentes profundidades, 3 diferentes raios de injeção e em três diferentes tempos. Para a avaliação da eficiência de degradação do processo de injeção adotou-se duas concentrações de nZVI, 3 tipos de contaminação em 3 tempos. Para a análise de Nanobiorremediação adotou-se dois tipos de contaminação, 4 concentrações de nZVI e 5 tempos de análise. O método de determinação de PCP apresentou um comportamento linear para todas os comprimentos de onda analisados, atingindo regressões acima de 0,98. Adotou-se o comprimento de onda de 230 nm para a curva de extração de PCP do solo, a qual apresentou um comportamento linear e uma regressão acima de 0,99. No ensaio de toxicidade, observou-se que o nZVI apresenta uma leve toxicidade para os microrganismos nativos do solo, não havendo alteração no aumento desta. Para o PCP e o Cr^{6+} , a toxicidade aumenta significativamente com a concentração. Para a efetividade de degradação, observou-se que o tempo de reação do nZVI é significativo para a degradação dos contaminantes, sendo que quanto maior a concentração menor é o tempo necessário. A pressão de 600 kPa é suficiente para um diâmetro efetivo de 33 cm, como adotado no experimento, sendo que quanto mais profunda é a contaminação, maior será a efetividade de degradação. A presença de compostos orgânicos não apresenta influência na degradação de Cr^{6+} . Por outro lado, a presença de contaminantes inorgânicos apresentam uma forte influência na degradação de compostos clorados. Para o processo de Nanobiorremediação, verificou-se uma descloração natural de cerca de 20% do teor inicial do contaminante, podendo isso ser associado à efeitos bióticos e abióticos. A concentração de 50 g/kg promoveu a completa descloração do PCP. A concentração 25 g/kg apresentou valores de degradação de 71% ao final do experimento, indicando pouca ação biológica no tempo analisado. Conclui-se desta maneira que existe seletividade das nano partículas de ferro zero valente quando em contaminações orgânicas e inorgânicas, fazendo com que existam reduções de efetividade em compostos orgânicos. Conclui-se ainda que o processo de Nanobiorremediação é passível de ser aplicado, sendo necessário tempos superiores a 60 dias para observa-se efetivamente a ação microbiana.

Palavras- Chave: *Nanoremediação; Nano ferro; Organoclorados, Metais Tóxicos, Injeção sob pressão*

ABSTRACT

CECCHIN, I. Application of Nanobiorremediation in a Residual Basalt Soil Contaminated with Hexavalent Chromium and Pentachlorophenol. 2018. Thesis (Doctorate in Civil Engineering, Geotechnical Concentration Area) - Post-Graduation Program in Civil Engineering, UFRGS, Porto Alegre.

The industrial growth, associated with the great population explosion that occurred in the last centuries, favored the appearance of new chemical compounds that supplied a new demand, until then nonexistent. The undue disposal of toxic metallic and organochlorine compounds in the environment has long been the target of impact studies related to the environment and humans, associated with hundreds of impacted areas. Alternative forms to remediate these areas have been studied over the years, such as bioremediation and, more recently, nanoremediation. The objective of this work was to evaluate the nanobiorremediation process in a residual basalt soil with mixed contamination of organochlorines and toxic metals, using zero valent iron nanoparticles (nZVI) and native soil microorganisms. The study was elaborated in 6 stages. The determination of the extraction method of pentachlorophenol by spectrophotometry was carried out using 4 wavelengths (λ) and 10 pentachlorophenol (PCP) concentrations. For the definition of the extraction efficiency 5 soil concentrations were defined. Toxicity analysis was performed using the CO₂ production method. Four concentrations of contamination were determined for each contaminant. The CO₂ measurements were performed every 2 days, and the residual content was monitored at different times. For the degradation efficiency assay, 4 concentrations of nZVI, two concentrations of Cr⁶⁺ and two concentrations of PCP were used. The residual contents were analyzed in 4 stages. For analysis of dispersion of nZVI via injection, specimens contaminated with Cr⁶⁺ (100 mg / kg) were molded using 600 kPa as standard injection pressure. The concentration of 12.5 g/kg of nZVI was adopted as the standard. The analyzes were performed in 3 different depths of the body test, 3 different injection radius and at three different times. To evaluate the degradation efficiency of the injection process Two concentrations of nZVI, 3 types of contamination and 3 times, were adopted. For the analysis of nanobiorremediation two types of contamination were adopted, 4 concentrations of nZVI and 5 times of analysis. The method of determination of PCP presented a linear behavior for all analyzed wavelengths, reaching regressions above 0.98. The wavelength of 230 nm was adopted for the soil PCP extraction curve, which presented a linear behavior and a regression above 0.99. In the toxicity test, it was observed that the nZVI presents a slight toxicity to the native microorganisms of the soil, not having a change in the increase of this concentration. For PCP and Cr⁶⁺, the toxicity increases significantly with concentration. For the effectiveness of degradation, it was observed that the reaction time of nZVI is significant for the degradation of the contaminants, and the higher the concentration the shorter the time required. The pressure of 600 kPa is sufficient for an effective diameter of 33 cm, as adopted in the experiment. We have also found that the deeper the contamination, the greater the degradation effectiveness in the sample. The presence of organic compounds does not influence the degradation of Cr⁶⁺. On the other hand, the presence of inorganic contaminants has a strong influence on the degradation of chlorinated compounds. For the nanobioremediation process, a natural dechlorination around 20% of the initial content of the contaminant was verified, which may be associated with biotic and abiotic effects. The concentration of 50 g/kg promoted complete dechlorination of PCP. The concentration 25 g/kg presented degradation values of 71% at the end of the experiment, indicating little biological action in the time analyzed. It is concluded that there is selectivity of nZVI when in organic and inorganic contaminations, promoting reductions of effectiveness in organic compounds. It is also concluded that the nanobiorremediation process can be applied, but it takes more than 60 days to the microbial action being effectively observed.

Keywords: Nanoremediation; Nano iron; Organochlorines, Toxic Metals, Injection under pressure

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivo Geral	15
1.1.1	Objetivos específicos	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Contaminação de Solos e Águas Subterrâneas	16
2.2	Pesticidas e Preservantes Clorados	19
2.2.1	Histórico	19
2.3	Pentaclorofenol (PCP)	21
2.3.1	Efeitos Tóxicos	24
2.3.2	Biorremediação de Pentaclorofenol	25
2.4	Distribuição de contaminantes orgânicos no solo	27
2.5	Contaminação por metais tóxicos	32
2.5.1	Cromo	Erro! Indicador não definido.
2.6	Valores Orientadores para contaminantes	38
2.7	Nano ferro	40
2.7.1	Síntese e caracterização de partículas nZVI	43
2.7.2	Estrutura núcleo-concha	48
2.7.3	Reatividade	49
2.7.4	Estabilidade coloidal	56
2.7.5	Interação com o Solo	59
2.7.6	Mobilidade no meio poroso	60
2.7.7	Aplicações em campo	62
2.7.8	Desafios da Utilização de Nano partículas	67
2.7.9	Toxicidade das nano partículas	70
2.7.10	Interação das nano partículas e a microbiota do solo	77
2.8	Injeção sob Pressão - Técnica de Tratamento de Solos	77
2.8.1	Parâmetros de Execução do Injeção sob pressão	82
2.9	Nanobiorremediação – uso combinado de nano materiais e biorremediação	85
2.10	Considerações	87
3	METODOLOGIA	88
3.1	Caracterização do Solo	88
3.2	Nano ferro	90
3.3	Delineamento Experimental	91
3.4	Processo de Ativação do Nano ferro	92
3.5	Determinação do método de Extração do Pentaclorofenol	93
3.5.1	Delineamento experimental	93
3.5.2	Montagem do experimento	95
3.6	Determinação da toxicidade à microbiota do solo	97
3.6.1	Delineamento experimental	97

3.6.2	Montagem do experimento.....	98
3.6.3	Teor da contaminação ao longo do tempo.....	100
3.6.4	Determinação da produção de CO ₂	100
3.6.5	Determinações analíticas.....	102
3.7	Determinação da Eficiência de Degradação	104
3.7.1	Delineamento experimental.....	104
3.7.2	Montagem do experimento.....	106
3.8	Determinação da eficiência do sistema de Injeção	107
3.8.1	Determinação das pressões de injeção.....	107
3.8.2	Delineamento Experimental.....	107
3.8.3	Equipamento utilizado.....	108
3.8.4	Moldagem dos corpos de Prova.....	113
3.8.5	Processo de Amostragem.....	113
3.9	Avaliação da eficiência de degradação do processo de injeção	114
3.9.1	Delineamento Experimental.....	114
3.9.2	Moldagem dos corpos de Prova.....	116
3.9.3	Processo de Amostragem.....	116
3.10	Ensaio de Nanobiorremediação	116
3.10.1	Delineamento Experimental.....	116
3.10.2	Montagem do experimento.....	118
4	RESULTADOS	119
4.1	Determinação do método de Extração do Pentaclorofenol	119
4.2	Determinação da toxicidade dos elementos	122
4.2.1	Variação da concentração.....	129
4.3	Efetividade de degradação de nano ferro zero valente	134
4.3.1	Decaimento da contaminação mono-espécie - Cromo Hexavalente.....	134
4.3.2	Decaimento da contaminação mono-espécie - Pentaclorofenol.....	136
4.3.3	Decaimento da contaminação multi-espécie – Cromo hexavalente e Pentaclorofenol ..	138
4.3.4	Análise estatística da efetividade de descontaminação.....	142
4.4	Avaliação da eficiência dispersão do processo de injeção de nZVI	150
4.4.1	Testes de Vazão e pressão.....	150
4.4.2	Análise de dispersão do Injeção sob pressão.....	151
4.5	Eficácia do processo de injeção em contaminações mono e multi-espécie	162
4.5.1	Análise estatística dos ensaios de injeção mono e multi espécie.....	167
4.6	Experimento de Nanobiorremediação	175
4.6.1	Análise estatística dos ensaios de Nanobiorremediação.....	179
5	CONCLUSÕES	183
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	185
	REFERÊNCIAS	186

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de áreas contaminadas por tipo de contaminante no estado de São Paulo	18
Figura 2: Isômeros de Clorofenóis	21
Figura 3: Estrutura química do Pentaclorofenol.....	22
Figura 4: Partição do Pentaclorofenol em função do pH.....	24
Figura 5: Degradação do Pentaclorofenol pela bactéria <i>Sphingobium chlorophenicum</i> ATCC 39723 ...	26
Figura 6: Esquema do destino de contaminantes orgânicos no ambiente	28
Figura 7: Processos de partição do contaminante no solo	30
Figura 8: Esquema representativo das fases presentes nas zonas saturada e insaturada.....	32
Figura 9: Diagrama de Pourbaix para o elemento Cromo	36
Figura 10: Diferentes especiações de Cromo Hexavalente.....	37
Figura 11: Processo de remediação de DNAPL usando suspensão de nZVI.....	42
Figura 12: Estratégias de produção de nano ferro	44
Figura 13: Agregado de nano partículas de ferro	46
Figura 14: Mecanismos de descloração reductiva por monometálico nZVI e dopados com paládio nZVI .	52
Figura 15: Papel da estrutura núcleo-concha no sequestro de contaminante.....	53
Figura 16: Curva de sedimentação de nZVI (20g/L) suspensa em água e em solução com goma de guar (4,5 g/L).....	58
Figura 17: Mecanismos de limitação do movimento de NPs em solos	61
Figura 18: Fluxograma de integração Laboratório/ Campo para aplicação de nZVI em áreas contaminadas	66
Figura 19: Efeitos do envelhecimento na reatividade das nano partículas de ferro zero valente (nZVI) ...	68
Figura 20: Exemplos de aplicação de Injeção sob pressão em obras.....	79
Figura 21: Sistemas Injeção sob pressão: a) Monofuído, b) Bifluído e c) Trifluído	80
Figura 22: Escala de erodibilidade de materiais	82
Figura 23: Conceito de Nanobiorremediação: Injeção inicial de nZVI para reduzir as concentrações da zona de origem e, em seguida, iniciar a biorremediação da contaminação da fonte residual (se houver) e quaisquer subprodutos produzidos	86
Figura 24: Modelo conceitual das interações da Nanobiorremediação	87
Figura 25: Curva granulométrica do solo estudado	89
Figura 26: Imagem da nano partículas Nanofer Star	90
Figura 27: Delineamento experimental proposto.....	91
Figura 28: Disruptor de Células utilizado para ativação do nZVI	92
Figura 29: Delineamento experimental do método de Extração do Pentaclorofenol.....	94
Figura 30: Agitador orbital.....	95
Figura 31: Espectrofotômetro UV-1600.....	96
Figura 32: Delineamento da toxicidade dos elementos	98
Figura 33: Reatores do ensaio de toxicidade dos elementos.....	100
Figura 34: Modelo esquemático do Frasco de Bartha	101
Figura 35: Compilado de curvas de calibração (Cr^{6+}) utilizadas no experimento	104
Figura 36: Delineamento da avaliação da análise da efetividade do nZVI.....	105

Figura 37: Fluxograma experimental da verificação da eficiência de injeção e dispersão no nZVI	108
Figura 38: Vista Detalhamento da Haste de Injeção.....	110
Figura 39: Detalhamento da câmara de pressurização.....	110
Figura 40: Vista Frontal Detalhada do sistema de Injeção	111
Figura 41: Modelo Esquemático do Sistema de Injeção de nano ferro	112
Figura 42: Vista do reator de injeção.....	114
Figura 43: Fluxograma experimental da avaliação da eficiência de degradação do processo de injeção .	115
Figura 44: Fluxograma experimental da aplicação da técnica de Nanobiorremediação.....	117
Figura 45: Valores de absorbância obtidos.....	119
Figura 46: Curvas de calibração linearizadas	120
Figura 47: Variação da absorbância conforme o comprimento de onda.....	121
Figura 48: Curva de extração do Pentaclorofenol do solo.....	122
Figura 49: Produção de CO ₂ em contaminação com nZVI.....	123
Figura 50: Produção de CO ₂ em contaminação com Pentaclorofenol.....	124
Figura 51: Produção de CO ₂ em contaminação com Cromo Hexavalente	125
Figura 52: Produção de CO ₂ em contaminação com Cromo Hexavalente e Pentaclorofenol.....	126
Figura 53: Normalização da produção de CO ₂ para as amostras no tempo 100 dias	127
Figura 54: Variação da concentração de Pentaclorofenol	129
Figura 55: Variação global da redução do Pentaclorofenol.....	130
Figura 56: Variação da concentração de Cromo Hexavalente.....	131
Figura 57: Variação da concentração global de Cromo Hexavalente.....	132
Figura 58: Decaimento concentração de Cromo Hexavalente.....	134
Figura 59: Decaimento da concentração de Cromo Hexavalente em diferentes concentrações de nZVI.	135
Figura 60: Decaimento concentração de Pentaclorofenol	136
Figura 61: Decaimento da concentração de Pentaclorofenol em diferentes concentrações de nZVI	137
Figura 62: Decaimento concentração do Cromo Hexavalente e Pentaclorofenol.....	138
Figura 63: Decaimento da concentração de Cromo Hexavalente em diferentes concentrações de nZVI.	139
Figura 64: Decaimento da concentração de Pentaclorofenol em diferentes concentrações de nZVI	140
Figura 65: Variação do teor residual em contaminações mono e multi-espécie.....	141
Figura 66: Avaliação das médias através do Teste de Tukey	144
Figura 67: Variação do teor residual em contaminações mono e multi-espécie.....	145
Figura 68: Avaliação das médias através do Teste de Tukey	148
Figura 69: Variação do teor residual em contaminações mono e multi-espécie.....	149
Figura 70: Testes de vazão do equipamento em função da vazão	150
Figura 71: Testes de vazão do equipamento em função da concentração	151
Figura 72: A) Moldagem do corpo de prova arenoso, B) Fixação do sistema de drenagem, C) Sistema de cravamento da haste, D) Câmaras de pressurização do fluido.....	152
Figura 73: A) Retirada do sistema de drenagem, B) Remoção do reator, C) Exumação do Corpo de Prova, D) Area de Influência de Injeção.....	153

Figura 74:A) Simulação de confinamento no corpo de prova, B) Detalhamento do refluxo no corpo de prova, C) Detalhamento do furo realizado pela haste de injeção, D) Furo de injeção após a retirada da camada de refluxo.....	154
Figura 75: Variação o teor residual em função do raio de influência	155
Figura 76: Variação o teor residual em função da profundidade de injeção.....	156
Figura 77: Variação o teor residual em função do tempo.....	157
Figura 78: Verificação das médias através do teste de Tukey	160
Figura 79: Modelo de superfície de resposta para a verificação do sistema de injeção de nZVI	162
Figura 80: Variação de degradação de Pentaclorofenol em mono e multi-espécie em função da profundidade.....	163
Figura 81: Variação de degradação de Pentaclorofenol em mono e multi-espécie em função do tempo .	164
Figura 82: Variação de redução de Cromo Hexavalente em mono e multi-espécie em função da profundidade.....	164
Figura 83: Variação de degradação de Cromo Hexavalente em mono e multi-espécie em função do tempo	165
Figura 84: Teor residual de Pentaclorofenol após 30 dias de injeção.....	166
Figura 85: Teor residual Cromo Hexavalente após 30 dias de injeção.....	167
Figura 86: Verificação das médias através do teste de Tukey	169
Figura 87: Modelo de superfície de resposta para as amostras mono e multi espécie na contaminação de Pentaclorofenol.....	170
Figura 88: Verificação das médias através do teste de Tukey	173
Figura 89: Modelo de superfície de resposta para as amostras mono e multi espécie na contaminação de Cr ⁶⁺	174
Figura 90: Teor residual do Pentaclorofenol em função do tempo nos experimentos de Nanobiorremediação.....	175
Figura 91: Teor residual em função do tempo nos experimentos de Nanobiorremediação	177
Figura 92: Teor residual dos contaminantes após 60 dias	178
Figura 93: Verificação das médias através do teste de Tukey	181
Figura 94: Modelo de superfície de resposta para o experimento de Nanobiorremediação	182

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais fontes de contaminação do solo	17
Tabela 2 : Propriedades físicas e químicas do composto PCP.....	23
Tabela 3 : Valores de toxicidade do Pentaclorofenol	25
Tabela 4: Valores orientadores de qualidade.....	40
Tabela 5: Diferentes Processos de redução de contaminante a partir de nZVI.....	56
Tabela 6: Diferentes aplicações de nZVI.....	63
Tabela 7: Estudos selecionados sobre avaliação da toxicidade do nZVI a microrganismos sob diferentes condições.....	76
Tabela 8: Histórico de aplicação de Injeção sob pressão no mundo.....	78
Tabela 9: Diâmetros de influência para diferentes tipos de Injeção sob pressão.....	81
Tabela 10: Valores característicos dos parâmetros dos vários sistemas de Injeção sob pressão.	81
Tabela 11: Caracterização Geotécnica, física e química do solo de estudo.....	89
Tabela 12: Composição do Nano ferro em pó	90
Tabela 13: Delineamento experimental para a determinação da toxicidade.....	97
Tabela 14: Delineamento experimental para a análise da efetividade do nZVI	105
Tabela 15: Delineamento experimental dos corpos de prova para injeção.....	115
Tabela 16: Delineamento dos experimentos de Nanobiorremediação.....	117
Tabela 17: Análise de variância dos resultados de Cromo Hexavalente mono e multi espécie.....	142
Tabela 18: Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Cromo Hexavalente	143
Tabela 19: Análise de variância dos resultados de Pentaclorofenol em mono e multi espécie	146
Tabela 20: Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Pentaclorofenol	146
Tabela 21: Análise de variância da influência das variáveis do delineamento experimental no teor residual do contaminante	158
Tabela 22: Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA).....	159
Tabela 23: Análise de variância dos resultados de Cromo Hexavalente mono e multi espécie.....	168
Tabela 24: Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Pentaclorofenol	168
Tabela 25: Análise de variância dos resultados de Cromo Hexavalente mono e multi espécie.....	171
Tabela 26: Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Cromo Hexavalente	172
Tabela 27: Análise de variância dos resultados de Cromo Hexavalente mono e multi espécie.....	179
Tabela 28: Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Pentaclorofenol	180

1 INTRODUÇÃO

A grande expansão industrial ocorrida durante o século 19 e 20 foi responsável por inúmeros avanços econômicos e tecnológicos, alterando de maneira profunda o rumo da humanidade desde então. A busca por inovações tecnológicas frente a diferentes processos e produtos, fizeram com que o equilíbrio ambiental fosse deixado em segundo plano, fomentando o extrativismo exagerado e a disseminação e descarte de materiais no meio ambiente sem as devidas precauções.

Com base nestes princípios, diversos casos graves de contaminação foram relatados no último século, tais como o caso de Love Canal (EUA), Desastre de Seveso (Itália), dentre outros. Devido a estas ocorrências, o meio ambiente passou a se tornar tema recorrente em âmbitos políticos, industriais e principalmente para saúde pública, fazendo com que políticas ambientais se tornassem promovessem grandes investimentos para a recuperação de áreas degradadas (DABDOUB et al., 2009; HUANG et al., 2012, SINGH et al. 2013).

Estima-se que nos Estados Unidos existam cerca de 350 mil áreas contaminadas com os mais diversos compostos tóxicos, calculando-se um tempo superior a 30 anos para a efetiva descontaminação destas. Juntamente com este número expressivo de áreas impactadas, segue-se o custo necessário para remediação destes locais, orçado em valores superiores a 8,3 bilhões de dólares/ano, valor este obtido de fontes privadas (quando associado a uma empresa responsável) e de fontes públicas de financiamento (Superfundos) (USEPA, 2004).

No Brasil, os processos de identificação e mapeamento de áreas contaminadas se encontram nos estágios iniciais, existindo poucos dados expressivos sobre o status de contaminação do território brasileiro. Dá-se destaque, no entanto, ao estado de São Paulo, representado pela sua Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, que em maio de 2002 apresentou o primeiro inventário de áreas contaminadas do Brasil, indicando a existência de 255 áreas impactadas no estado de São Paulo. Após este primeiro registro, o inventário vem sendo constantemente atualizado, chegando ao valor de 4771 áreas contaminadas em sua última publicação (CETESB, 2013).

Deste modo, a busca por tecnologias que acelerem a descontaminação destas áreas, bem como, reduza os custos destes processos de remoção do contaminante, tornam-se cada vez mais incentivados. Diversas tecnologias se encontram disponíveis para

implantação, tanto *in situ*, fazendo o tratamento da área contaminada no próprio local impactado, como *ex situ*, removendo o material contaminado e realizando o tratamento em um ambiente afastado ou em condições controladas. (SHARMA E REDDY, 2004).

Dentre as metodologias recentes de tratamento *in situ*, a nano tecnologia (uso de nano materiais) vem sendo destaque em diversas pesquisas de laboratório e aplicações de campo, principalmente na América do Norte e Europa (USEPA 2012, NANOREM 2013). As principais aplicações realizadas pelos pesquisadores da área, são testes de bancada em ambientes saturados e, algumas aplicações em campo, tais como lençóis freáticos contaminados (KARN et al. 2011; MUELLER et al. 2012, TOSCO et al, 2013). Contudo, o uso de nano materiais para remediação de solos na zona insaturada (zona vadosa) é limitado.

Dentre os principais nano materiais utilizados, o nano ferro zero valente é destaque em número de aplicações e trabalhos científicos publicados, sendo responsável por mais de 90% dos trabalhos desenvolvidos na área, em virtude de seu custo de produção e facilidade de aplicação (YAN et al. 2013). Sabe-se que para a efetividade do uso desta tecnologia, a mobilidade do nano ferro no meio poroso deve ser suficiente para conseguir atingir o contaminante. Diversos estudos apontam que a mobilidade das nano partículas de ferro zero valente são limitadas, tendo em vista suas características físicas e magnéticas (PETOSA et al., 2010; TANG & LO, 2013). Sendo assim, o processo de retenção nas partículas do solo influencia diretamente o transporte, pois quando adsorvidas estas nano partículas não estarão disponíveis para a sua principal função no solo: a transformação e/ou imobilização dos contaminantes (WANG et al. 2016).

Recentemente, o conceito de remediação sustentável tem ganhado significância no meio acadêmico. Este termo visa, essencialmente, reduzir as contaminações existentes abaixo do nível de risco (elevada toxicidade), bem como reduzir os impactos ambientais colaterais, tais como emissões de gases de efeito estufa, geração de resíduos sólidos, consumo elevado de recursos naturais, dentre outros (REDDY & ADAMS, 2015). Métodos de descontaminação baseados no metabolismo microbiano, tais como a biorremediação, tem sido relatado como excelentes métodos de remediação verde e sustentável para a recuperação de áreas impactadas.

Contudo, o uso de biorremediação como tratamento de áreas contaminadas pode exigir um elevado tempo de monitoramento, bem como não ser eficaz em casos de contaminação elevada, devido à toxicidade destes. Sendo assim, a integração de nano materiais e a biorremediação tem potencial para ser eficaz e sustentável, reduzindo o custo

econômico e ambiental do processo de remediação, bem como reduzindo o tempo necessário para a recuperação.

1.1 Objetivo Geral

Avaliar o processo de Nanobiorremediação de um solo residual de basalto com contaminação mista de organoclorados e metais tóxicos, utilizando nano partículas de ferro zero valente e microrganismos nativos do solo.

1.1.1 Objetivos específicos

- Desenvolver o método de extração e análise do Pentaclorofenol
- Avaliar a toxicidade das nano partículas de ferro zero valente, bem como dos demais contaminantes utilizados
- Determinar a eficácia de remediação do nano ferro em contaminações mono e multi espécie.
- Avaliar a homogeneidade da injeção sob pressão de nano ferro em corpos de prova contaminados.
- Avaliar a eficácia de remediação do nano ferro injetado sob pressão em corpos de prova com contaminações mono e multi espécie.
- Aplicar a técnica de Nanobiorremediação em solos contaminados com Pentaclorofenol e Cromo Hexavalente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminação de Solos e Águas Subterrâneas

O solo possui uma capacidade exímia de interatividade com compostos líquidos, sólidos ou gasosos que venham a entrar em contato com suas partículas. Diversos autores acabam determinando esta característica como uma função de “filtro” em casos de contaminações ambientais, seja em superfície ou abaixo dela. Este efeito atenuador acaba proporcionando que a pluma de contaminação tenha sua movimentação reduzida, ou até inibida, ficando restrita a uma pequena área de entorno (ANDRADE, 2005).

Contudo, embora esta característica seja uma função natural dos solos (principalmente em solos com alto teor de finos), este acaba possuindo uma capacidade limitada de interação, fazendo com esta capacidade atenuante sofra alterações ao longo do tempo em função de mudanças de pH ou excesso de elementos interagindo no mesmo instante. Com isto, sabe-se que a capacidade de atenuação dos solos é finita, podendo desta forma ser neutralizada sob determinadas condições (PICARELLI, 2003, CANARIO, 2018).

A partir do momento em que o solo passa a ter sua capacidade atenuante saturada, o contaminante começa a ter uma maior capacidade de movimentação, ampliando a área contaminada e, conseqüentemente, aumentando consideravelmente os impactos ambientais no meio. Cabe ressaltar ainda, que no momento em que a contaminação ultrapassa a zona vadosa, encontrando o lençol freático do solo, os impactos ambientais ocasionados pela contaminação passam a ser magnificados, pois a velocidade de fluxo do lençol passará a impulsionar o movimento da contaminação.

Esta capacidade de retenção de compostos tóxicos que os solos possuem é dependente de fatores como granulometria, permeabilidade, tipo de solo, dentre outros. Estas características fazem com que os contaminantes, por estarem concentrados em uma área menor, possam ser facilmente remediados e/ou biorremediados, reduzindo o tempo de descontaminação, bem como os custos envolvidos para a realização desta (SILVA, 2007).

Sabe-se que em casos de contaminações em grande escala ou de forma continuada sob o solo, este passa a saturar sua capacidade de atenuação, sendo que o destino final dos contaminantes acaba sendo as águas subterrâneas. Isso acarreta o

aumento da possibilidade de uma contaminação humana, proporcionando um incremento de periculosidade, tendo em vista os riscos à saúde envolvida (SEABRA, 1997; ITANI & JUNIOR, 2006).

Couto (2007) apresenta em seu trabalho que os fatores responsáveis por grande parte da contaminação ambiental antrópica podem ser classificados em três grandes grupos distintos: Disposição direta e/ou indireta de material perigoso e fontes não pontuais. **A Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta de forma objetiva tais grupos bem como sua fonte.

Tabela 1: Principais fontes de contaminação do solo

Forma de contaminação	Fonte Contaminante
Disposição direta de material perigoso	Aterros sanitários
	Lagoa de rejeitos
	Pilhas de rejeitos
	Aterros ilegais
Disposição indireta de material perigoso	Vazamentos de sistemas de estocagem
	Vazamentos de sistemas de transporte
	Vazamentos de sistemas de tratamento
Fontes não pontuais	Infiltrações urbanas
	Atividades agrícolas
	Atividades de mineração

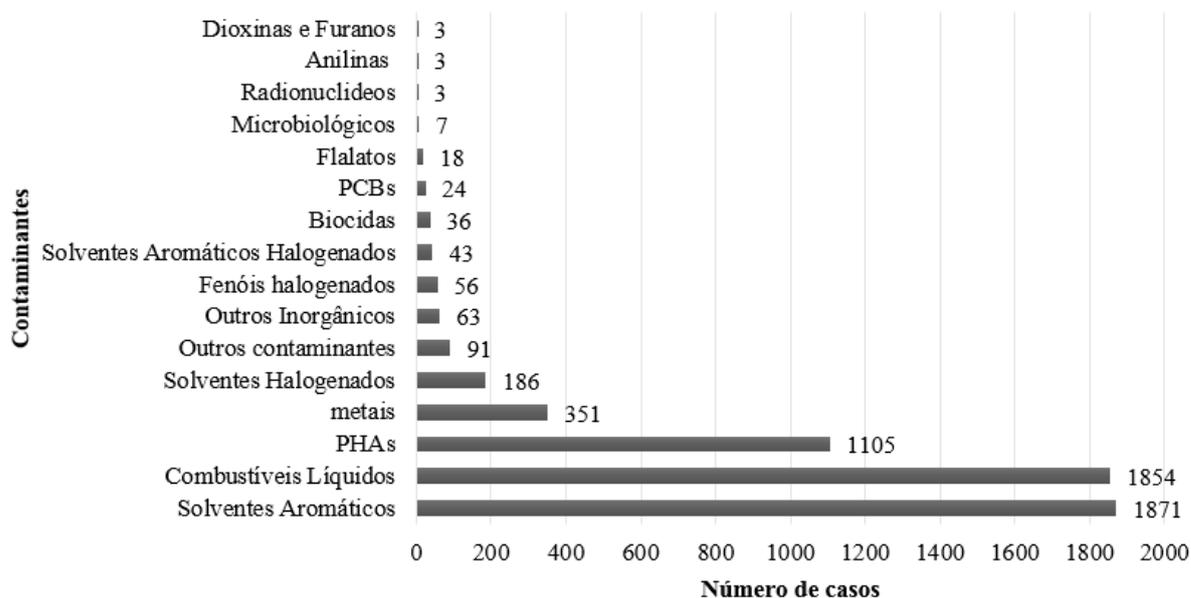
Fonte: Couto (2007)

Os dados de monitoramento da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA), nos Estados Unidos identificou na década de 80 mais de 400 mil áreas contaminadas, sendo esta contaminação oriunda desde despejo de resíduos perigosos à aterros sanitários irregulares e lagoas de resíduo, tornando pública a necessidade de contenção e recuperação destas áreas, iniciando-se os projetos denominados “*Superfundos*”, destinados à recuperação destas áreas (USPEA, 2002, SEABRA, 1997, CONAMA, 2002, PANAGOS et al., 2013).

No Brasil, pode-se destacar a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), como maior instituição de monitoramento de contaminação ambiental, sendo seus manuais e normas utilizados como referência em todo o país. Segundo dados da instituição o número de áreas contaminadas apenas no

estado de São Paulo ultrapassa a casa das centenas. Figura 1 apresenta os dados publicados pela instituição no ano de 2013.

Figura 1: Número de áreas contaminadas por tipo de contaminante no estado de São Paulo



Fonte: CETESB (2013)

Com base nos dados apresentados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento do Estado de São Paulo, o grande número de casos de contaminação no estado apresenta condições preocupantes, considerando os riscos envolvidos em cada área contaminada. Para tais casos de contaminação, é passível a aplicação de diversas tecnologias de remediação, visando à remoção ou degradação dos compostos tóxicos, a fim de retomar a salubridade do ambiente (SEABRA, 1997; HIGARASHI, 1999).

A intensificação do uso de bens industrializados tem modificado o meio ambiente em diversos aspectos, seja na utilização de recursos minerais, ou na liberação de gases e efluentes que degradam a qualidade da água, solo e ar. De acordo com a USEPA (2004), as aproximadamente 350 mil áreas contaminadas que existem nos Estados Unidos levariam mais de 30 anos para serem descontaminadas, sendo necessário para isto, um investimento de 8,3 bilhões de dólares/ano. Já na Europa, foram identificadas mais de 342 mil áreas contaminadas, e sua descontaminação custaria em torno de 6 bilhões de Euros/ano (PANAGOS et al. 2013). Não se sabe o número exato de áreas contaminadas existentes no Brasil, mas de acordo com a CETESB (2013), somente no estado de São Paulo existiam 4771 áreas contaminadas, na sua maioria por postos de combustíveis.

Percebendo a necessidade da intervenção, o governo, através de ferramentas legais tem estabelecido ações para reverter a atual situação. Em 2010, entrou em vigor a CONAMA 420 de 28 de dezembro de 2009, que propõe diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas através do estabelecimento de valores aceitáveis para determinadas substâncias químicas no solo. Esta resolução se apresenta como uma importante aliada na busca pelo uso sustentável e proteção da funcionalidade do solo.

2.2 Pesticidas e Preservantes Clorados

2.2.1 Histórico

O uso de substâncias tóxicas para controle de pragas e doenças é relatado em diversos manuscritos antigos, utilizando como princípio ativo elementos naturais, como a nicotina, mercúrio e enxofre (COUTINHO *et al.*, 2005, CONTRERAS & ARGUMEDO, 2012).

Devido ao elevado crescimento econômico e populacional a partir dos anos 50, impulsionado principalmente pela euforia pós-guerra, o setor industrial necessitava de recursos que suprisse suas demandas. As pesquisas no setor de química industrial passaram a receber diversos incentivos, aumentando consideravelmente a capacidade produtiva (DA SILVA *et al.*, 2005). Desta forma, diversos compostos orgânicos sintéticos foram desenvolvidos, visando aumentar a produção alimentícia e de bens de consumo, não sendo considerado sua periculosidade, bem como a formação de subprodutos durante sua fabricação, uso e descarte. Segundo Englande & Guarino (1992), dos mais de 100.000 compostos químicos desenvolvidos até meados dos anos 90, apenas cerca de 0.1% apresentou relatos contundentes quanto à sua destinação final, impacto ao meio ambiente e saúde humana.

De maneira geral, a interação mais direta existente entre estas substâncias e o meio ambiente se deu através do uso de pesticidas sintéticos na agricultura. O homem necessitava de agentes mais eficientes e de ação rápida para conter pragas que se disseminavam nas, cada vez maiores, áreas agrícolas (DYMINSKI, 2006). Embora a aparente efetividade do controle sanitário agrícola, observou-se que o uso indiscriminado destes agentes químicos acabava interferindo não apenas no indivíduo alvo, mas em toda uma cadeia subsequente (COUTINHO *et al.*, 2005 CEA *et al.*, 2010,).

Atualmente, existe uma infinidade de formulações químicas focadas na produção agrícola, podendo incluir-se herbicidas, inseticidas, fumigantes dentre outros compostos orgânicos (BRAIBANTE & ZAPPE, 2012). Cada um destes compostos apresenta princípios ativos específicos, baseados em sua natureza química, podendo ser classificados como organoclorados, carbamatos, piretróides e organofosforados (USEPA, 2013; USEPA, 2015).

Dentre os pesticidas desenvolvidos pela humanidade, dá-se destaque à classe dos organoclorados, tendo em vista o montante produzido, a larga escala de aplicação, grande persistência no meio ambiente e alta toxicidade à saúde humana e animal (SINHG et al., 2009).

A primeira sintetização dos organoclorados foi realizada por Zeidler, 1874, sendo suas propriedades determinadas apenas em 1940, por Paul Mueller, na Suíça, sendo posteriormente, amplamente utilizado ao redor do mundo para o controle de pragas. Neste contexto, destaca-se o diclorodifeniltricloroetano (DDT), o qual foi pulverizado diretamente sob a população durante a Segunda Guerra Mundial, praticamente eliminado os casos de Tifo no período (USEPA, 2004; KONRADSEN et al, 2004; CASIDA & QUISTAD 1998).

Constatando-se a alta eficiência apresentada por estes compostos, diversos outros isômeros foram desenvolvidos pela indústria, visando ampliar as possíveis aplicações, bem como o consumo destes. Contudo, ao mesmo passo que se observava os avanços promovidos pelos organoclorados, também se constatava os aspectos negativos de seu uso, como a persistência e toxicidade, mesmo em baixas concentrações, devido ao longo período de exposição (MASCI et al., 2014).

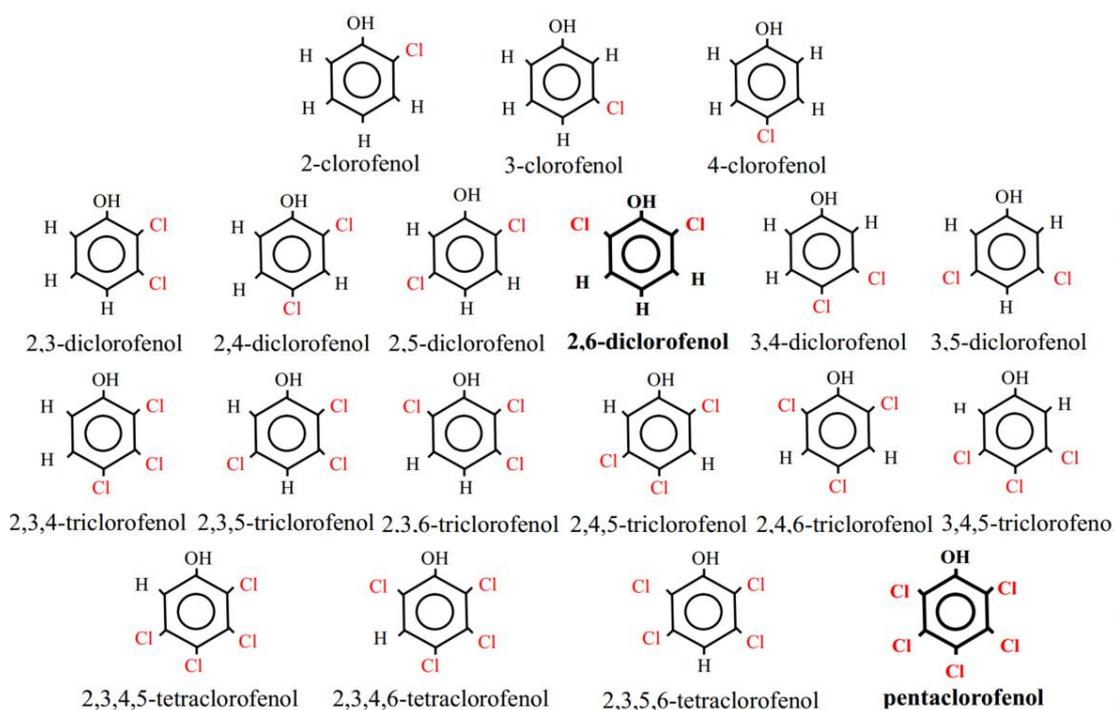
Anos mais tarde, publicou-se o livro *Primavera Silenciosa* (CARSON, 1962), o qual apresentava os efeitos danosos oriundos do uso destas substâncias ao meio ambiente. Apesar de altamente criticado na época, esta publicação foi o pilar para que se iniciasse a proibição de diversos compostos organoclorados nos Estados Unidos da América, no início da década de 70, e, posteriormente, para outros países do mundo (FLORES et al. 2004).

No Brasil, os organoclorados foram descontinuados apenas em 1985, após a publicação da Portaria nº329, do Ministério da Agricultura, sendo autorizado apenas o uso de *Aldrin* para o controle de formigas, e outros compostos (DDT e BHC) em casos específicos de saúde pública (OPAS, 1996).

Na categoria dos organoclorados, destacam-se os clorofenóis, compostos derivados do fenol (1-hidroxibenzeno) formados pela substituição dos hidrogênios, presentes no seu anel aromático, por um ou mais átomos de cloro (DAMIANIVIC, 1997). Estes compostos tem sido destaque na comunidade científica em virtude de que boa parte de sua geração acaba sendo oriunda do lançamento de efluentes ou subprodutos industriais, reagindo com outros compostos e formando sua estrutura clorada.

Esta categoria pode ser exemplificada com o composto Pentaclorofenol (PCP), o qual pode ser obtido através da cloração direta do fenol através da incineração de materiais tratados com hexaclorobenzeno e λ -hexaclorobenzeno, também conhecido como Lindano. Outra possível formação destes compostos de dá através da cloração de água, esgoto ou efluente de indústrias de celulose (WHO, 1989). A Figura 2 apresenta os 19 isômeros de clorofenóis existentes.

Figura 2: Isômeros de Clorofenóis

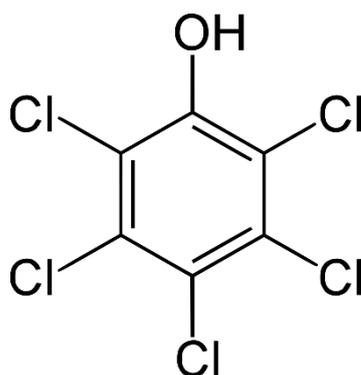


2.3 Pentaclorofenol (PCP)

O Pentaclorofenol ($\text{Cl}_6\text{C}_6\text{OH}$) é destaque para os compostos clorados, tendo em vista sua alta toxicidade, longa persistência no meio ambiente, bem como as características acumulativas em solos, sedimentos e seres vivos (YU et al. 2014). Segundo

o trabalho publicado por Yu et al. (2011), outras características adversas do Pentaclorofenol é a formação de subprodutos altamente tóxicos durante sua sintetização, tais como as dibenzodioxinas e dibenzofuranos. A Figura 3 apresenta a estrutura química do Pentaclorofenol.

Figura 3: Estrutura química do Pentaclorofenol



O Pentaclorofenol é um sólido opaco e claro, normalmente encontrado em forma de flocos, sofrendo sublimação e gerando, conseqüentemente, cristais brancos de odor fenólico característico (SILVA, 2005) e é altamente solúvel em óleos e gorduras. Devido a estabilidade do anel aromático presente na estrutura, bem como o alto conteúdo de cloro, a molécula de Pentaclorofenol apresenta difícil processo de degradação (MONTIEL et al. 2004). Estas características fazem com que teores residuais de Pentaclorofenol ainda serem encontrado em antigas áreas de aplicação (DEL GRANDE et al., 2003; LAN et al., 2011).

O Pentaclorofenol foi sintetizado inicialmente por MERZ e WEITH em 1872, segundo o manual EHC 71 – Pentachlorophenol (WHO, 1987), sendo amplamente utilizado a partir da década de 30 como preservante de madeira. Verificado sua alta efetividade como preservante, a sua utilização expandiu-se drasticamente ao redor do mundo, chegando ao montante de 100 mil toneladas em 1985, durante sua livre produção, e 200 mil toneladas/ano (1995), mesmo após sua proibição de consumo (WHO, 1987; HAGGBLOM et al., 1995). Na década de 30, a EPA realizou um estudo sobre a toxicidade e persistência do Pentaclorofenol, no qual mais de 80% das amostras de urina coletadas, tanto da população geral quanto de trabalhadores do ramo, apresentaram teores residuais do contaminante (HAGGBLOM et al., 1995).

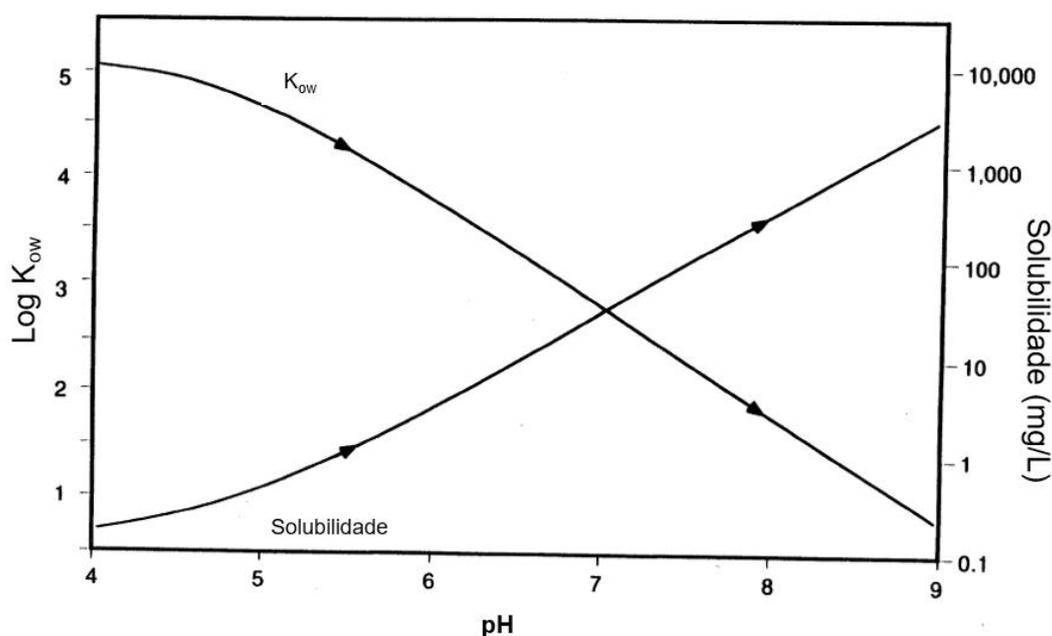
A produção do Pentaclorofenol pode ser realizada através da cloração gradual dos fenóis por meio de catalizadores (cloreto férrico), ou por hidrólise alcalina do hexaclorobenzeno (PROUDFOOT, 2003). Durante sua sintetização, inúmeras impurezas químicas acabam sendo formadas e acompanham o produto químico final, podendo ser convertidas em dioxinas, dibenzofuranos, dentre outros (AUGUSTO, 1995). Outra característica importante do Pentaclorofenol, é sua capacidade de formação de um anel aromático eletropositivo e de possuir características oxidantes. A Tabela 2 apresenta as características químicas do Pentaclorofenol. A Figura 4 apresenta a variação da solubilidade do Pentaclorofenol de acordo com o pH do solo.

Tabela 2 : Propriedades físicas e químicas do composto PCP

Propriedade	Informação
Fórmula química	C_6Cl_5HO
Peso molecular	266,35 g/mol
Ponto de fusão	190-191°C
Ponto de ebulição	309-310 °C
Densidade	1,978 g/mg a 22°C
Solubilidade em água a 20°C	14 mg/L
Solubilidade em solventes orgânicos	Muito solúvel em álcool, éter, solúvel em benzeno, levemente em éter de petróleo frio
Log KOW	5,01
Log KOC	4,5
Densidade de vapor	9,20 (ar=10)
Pressão de Vapor a 25 °C	0,00011mmHg
Constante de Henry a 25°C	$3,4 \times 10^{-6}$ atm-m ³ /mol

Fonte: EPA (2010)

Figura 4: Partição do Pentaclorofenol em função do pH



2.3.1 Efeitos Tóxicos

O Pentaclorofenol - puro e seu sal (pentaclorofenato de sódio – C_6Cl_5ONa)- podem ser absorvidos por meio de: via cutânea- corrosão da pele; via respiratória- inalação de vapores e partículas; via digestiva – ingestão de água e alimentos contaminados.

A molécula de Pentaclorofenol apresenta um caráter lipofílico, de baixa metabolização, o que confere a ele uma tendência a biomagnificação ao longo das cadeias alimentares (AMBSHTA et al. 2011). Depois de absorvido no organismo, o Pentaclorofenol é distribuído por vários tecidos, concentrando-se preferencialmente nos que apresentam maior teor de gordura em sua constituição, criando um fluxo entre estes tecidos e o sangue (TODOIR & SITTER, 1994; DOMINGUES, 2007).

Os efeitos da presença de Pentaclorofenol em organismos humanos consistem em: danos ao sistema nervoso central e periférico; lesões ao sistema digestivo, cardiovascular, renal e hematológico; danos ao aparelho locomotor; lesões musculares e manifestações cutâneas (ALONSO et al., 2012). Alguns estudos ainda apontam danos ao sistema reprodutivo, bem como infertilidade, sendo associados a casos de câncer, mutagenicidade e teratogenicidade. Estudos toxicológicos apontam que os efeitos agudos do Pentaclorofenol e seus sais tem variação conforme o meio que se encontra, a forma de

absorção e o indivíduo afetado. A Tabela 3 Apresenta os dados de dose letal e concentração letal de Pentaclorofenol.

Tabela 3 : Valores de toxicidade do Pentaclorofenol

Parâmetro	Concentração	
DL50	27-205 mg/kg	
CL50	Inalatória	294 mg/m ³ de ar
	Dérmica	80-350 mg/kg

Fonte: WHO (1997)

Embora o Pentaclorofenol tenha sido proibido no Brasil após a Portaria n° 329 (1985), em virtude das características de persistência química, bem como a utilização em larga escala, diversas áreas contaminadas com este composto permanecem impactadas até hoje (ALMEIDA et al. 2007, CARRUCI et al., 2007). A resolução n° 5 de 1985 do CONAMA, estabelece o Pentaclorofenol, bem como seus sais, como compostos potencialmente poluidores, ficando seu transporte, estocagem e uso, dependentes de licenciamento ambiental prévio do órgão ambiental competente (CARMO, 2000).

Segundo a Anvisa (2006), após uma reavaliação toxicológica do Pentaclorofenol, este foi classificado como interferente endócrino, o que torna necessário a recuperação de áreas contaminadas com este composto, bem como a restrição total de seu uso.

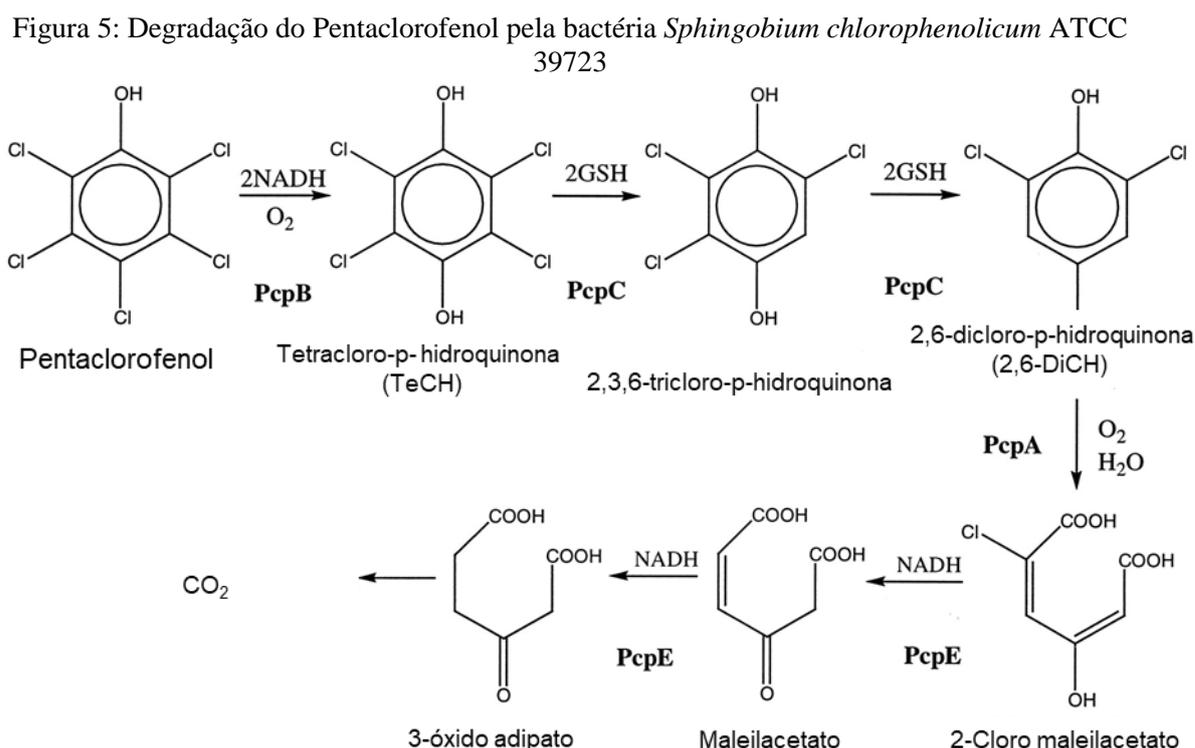
2.3.2 Biorremediação de Pentaclorofenol

O processo de biorremediação é uma técnica natural que utiliza de microrganismos (naturais ou modificados) para a degradação de compostos tóxicos através de seu metabolismo. Tratando-se de um processo biológico, a biorremediação é considerada uma tecnologia “verde” ou sustentável, pelo ponto de vista ambiental (BALLAMINUT, 2007).

Como os microrganismos conseguem, através de seus complexos enzimáticos, transformar a estrutura química dos compostos clorados, modificando suas propriedades químicas e toxicológicas destas substâncias (GAVRILESCUS, 2005). Quanto aos processos de degradação dos organoclorados, tem-se que o mesmo pode sofrer descloração abiótica através de processos de oxidação, rearranjo molecular, hidrólise,

processos de redução e reações fotoquímicas (GRANDE et al., 2003). Contudo, estes compostos ainda podem sofrer degradações por meios bióticos, através da descloração reductiva, em anaerobiose, e deshidrocloração, quando na presença de oxigênio (ORTIZ-HERNANDEZ et al., 2011).

Assim como os demais compostos organoclorados, o Pentaclorofenol pode sofrer degradações biológicas, químicos, eletrólise, fotoquímicos e tratamento térmico (THUAN & CHANG, 2012; YU et al., 2014). Devido a elevada presença de cloro em sua molécula, o Pentaclorofenol apresenta uma característica natural de retardar os processos de biodegradação por alguns microrganismos. Apesar destes fatores, algumas bactérias aeróbicas já foram relatadas por utilizar o carbono do anel aromático do Pentaclorofenol como fonte energética (SANTOSH et al., 2010). Segundo o trabalho publicado por Cai e Xun (2002) a Figura 5 apresenta a via de degradação do Pentaclorofenol através da bactéria *Sphingobium chlorophenolicum* ATCC 39723.



Fonte: Cai e Xun (2002)

Segundo El Fantroussi et al. (1998), existem 3 modelos de metabolismo mais relevantes na 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.

2.4 Distribuição de contaminantes orgânicos no solo

O processo de migração de contaminantes orgânicos no solo é diretamente controlado pelas propriedades físico-químicas da própria substância tóxica e pelas características do solo impactado. Nestas condições, tem-se que os componentes inorgânicos do solo, como argilominerais, são carregados eletronicamente com cargas negativas e possuem uma exímia capacidade de troca catiônica com o meio, fazendo com que os contaminantes orgânicos sejam atraídos e retidos pelas forças de Van der Waals (MESQUITA, 2004, YARON et al, 2012).

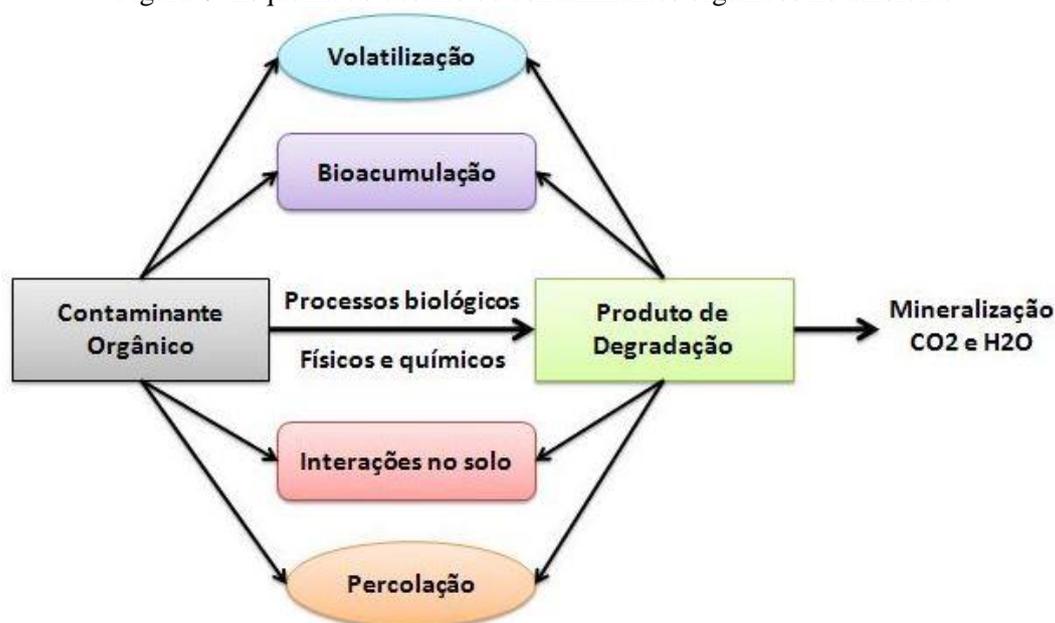
Após sua liberação no meio, os compostos tendem a migrar para as regiões mais profundas do solo devido aos efeitos da gravidade. Durante sua percolação, parte dos compostos acabam ficando retidos nos vazios do solo, devido a ações de capilaridade e adsorção exercidas pelos colóides do meio. Quando em uma contaminação contínua, os NAPLs tendem a movimentar-se até encontrar alguma barreira física, que pode ser regiões de baixa permeabilidade ou o próprio lençol freático (HINCHEE & REISINGER, 1987; ENGWAL, 1999; YARON et al., 2012).

Após o encerramento da contaminação, os teores residuais mantidos na zona saturada por forças de capilaridade podem, ainda, ser lixiviados para as áreas mais

profundas através de arrastes promovidos pela percolação da água da chuva pelos vazios do solo, incrementando a contaminação nas regiões mais profundas e afetando, desta maneira, a potabilidade da água dos lençóis freáticos (YARON et al., 2012). A Figura 6 apresenta o modelo esquemático das transformações do contaminante no meio ambiente.

Segundo Yaron et al. (1998), estas diferentes condições do solo em conjunto com as distintas propriedades dos contaminantes orgânicos oleosos, propiciam que estas substâncias tóxicas possuam diferentes distribuições nas diversas fases constituintes de um meio poroso (solo, água e ar). Deste modo, estando o contaminante em contato com o solo, o mesmo infiltra-se pelos poros insaturados do meio, deixando frações residuais nos vazios, os quais promovem uma contaminação a longo prazo, haja vista a possibilidade de volatilização para a atmosfera e possibilidade de lixiviação pela água da chuva (COSTA, 1973; CHIOU et al., 1986; ZYTNER, 1994).

Figura 6: Esquema do destino de contaminantes orgânicos no ambiente



Fonte: Adaptado de Semple et al.(2001)

Nestas condições, tem-se que o solo possui a função natural de retenção de compostos, tendo em sua composição materiais minerais e orgânicos. Em condições de baixa umidade as partículas minerais agem como um adsorvedor, retendo o contaminante sob sua superfície por ligações físicas. Já a matéria orgânica presente no meio age como um absorvedor perante a exposição destes compostos, fazendo com que o contaminante seja sorvido por processos de partição em seu interior (ORTEGA-CALVO, 2013).

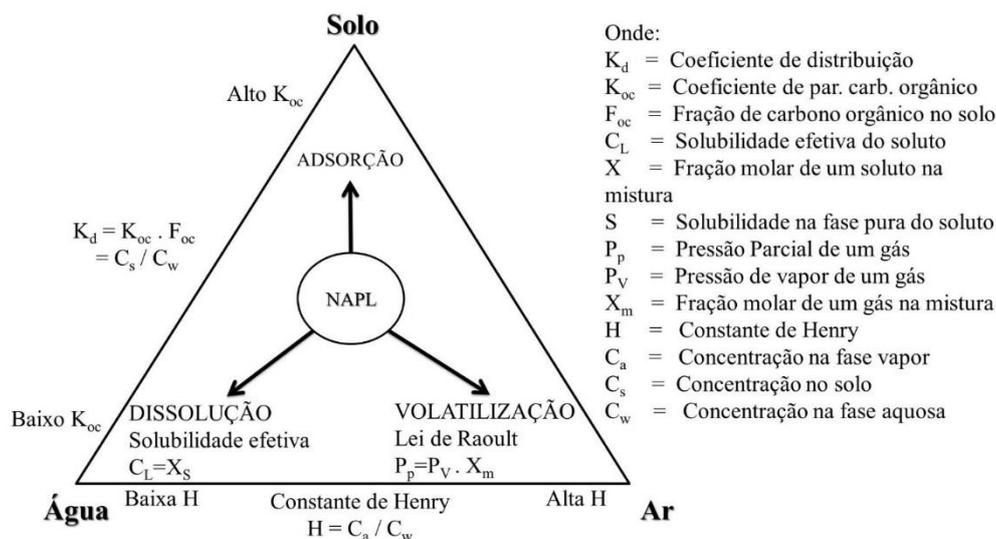
Segundo Kile et al., (1995) e Haigh (1996), a solubilidade do contaminante apresenta grande influência sobre o destino que este apresentará quando em contato com o solo, podendo apresentar-se como um fator crítico quanto ao impacto ambiental associado a sua contaminação.

De acordo com Haigh (1996), compostos com maior solubilidade apresentam uma maior mobilidade no meio, tornando-se, conseqüentemente, mais biodisponíveis. Em contrapartida, compostos com baixa solubilidade, tendem a adsorverem-se nas partículas do solo, tendo, desta maneira, sua biodisponibilidade reduzida (MILLER e ALEXANDER, 1991; KNAEBEL et al., 1994; CRACKER et al., 1995; MAGDALINIUK et al., 1995; CHIOU, 2002).

Em detrimento às contaminações ocorridas na zona vadosa e na tendência de uma baixa concentração de matéria orgânica neste ambiente, a fração argilosa e o óxido de ferro livre passam a ser os componentes com maior influência na adsorção ou retardamento do contaminante, tendo em vista que a concentração de matéria orgânica é reduzida ao longo do perfil do solo, demonstrando uma transferência de predominância nas interações ao longo da profundidade (FOLKES 1982; BORGES, 1996; NADIM et al., 2000).

Os contaminantes oleosos apresentam uma composição complexa e variada, diferentemente dos contaminantes inorgânicos, expondo diferentes características de adsorção no solo, pressão de vapor e solubilidade, fazendo com que estes compostos possam formar inúmeras fases e isotermas de sorção. Ao transpor as camadas do solo, estes compostos passam a ser gradualmente retidos nas partículas do meio. A fase retida pode ser classificada em subdivisões, nas quais verifica-se a existência de moléculas aderidas nas superfícies das partículas sólidas do solo e pequenas quantidades de contaminantes que se encontram isoladas e com pouca mobilidade nos vazios do meio poroso (ORTEGA-CALVO et al., 1997; FOGLER, 2002; MESQUITA, 2004). A Figura 7 apresenta esquematicamente os processos envolvidos na partição do contaminante orgânico no solo, ar e água em um ambiente de subsuperfície.

Figura 7: Processos de partição do contaminante no solo



Fonte: Adaptado de EPA (2004)

Quando estes compostos possuem uma densidade inferior a da água são denominados LNAPL (*Ligh non-aqueous phase liquid* ou fase líquida não aquosa leve), que consistem nos BTEX (no diesel) e os Metil Ésteres (no biodiesel). Já os compostos com densidade superior a da água, são denominados DNAPL (*Dense non-aqueous phase liquid* ou fase líquida não aquosa densa), que consistem nos HPAs no diesel, o creosoto e o óleo de arrefecimento de transformadores (contaminados com Lindano) (SCHMIDT, 2004; MARIANO, 2006; CIANELLA, 2010).

Os LNAPL e DNAPL possuem comportamentos diferenciados no solo, uma vez que a migração e distribuição dos mesmos são controladas por uma combinação de fatores que incluem tanto as propriedades físico-químicas dos compostos quanto as propriedades do solo em que estes foram inseridos.

As áreas contaminadas com estes compostos apresentam quatro estados ou fases diferentes no subsolo: dissolvidos na água intersticial, sorvidos no solo, volatilizados no ar (no caso dos compostos do diesel) ou como LNAPL em fase residual ou livre (FETTER, 1992; MARIANO, 2006).

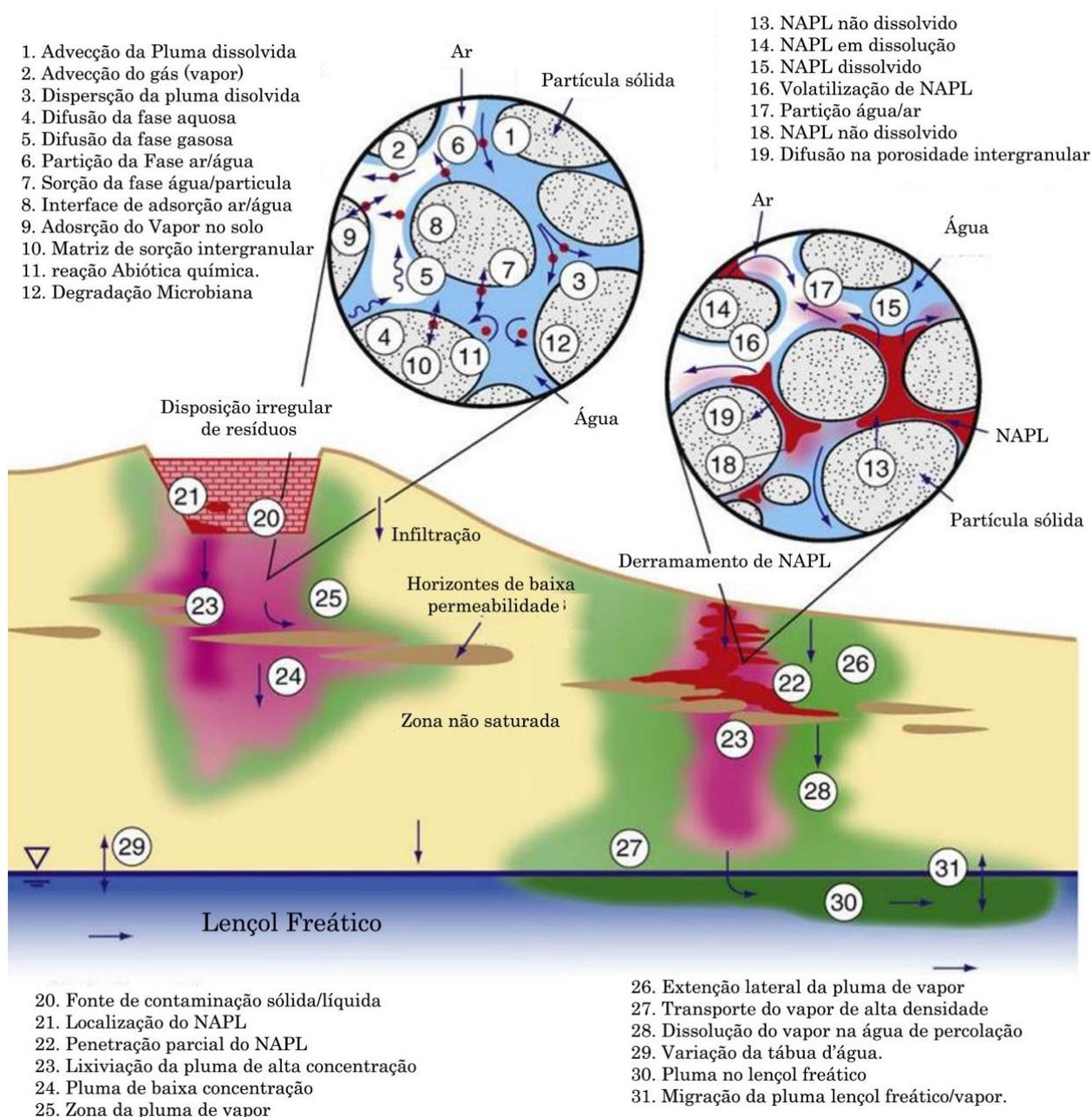
A liberação dos contaminantes oleosos no meio subsuperficial do solo ocorre pela migração vertical do líquido imiscível através da zona não saturada do subsolo, onde os poros existentes retêm uma parcela do LNAPL por capilaridade, criando uma fase denominada residual. Segundo Franco (2008) e Rodrigues (2011), a parcela que não é retida pelo solo migra até camadas mais profundas, atingindo os limites do lençol freático,

onde por ser pouco solúvel acaba formando uma fase livre, como representado na Figura 8.

Na subsuperfície do solo, independentemente se em fase residual ou livre, o NAPL interage diretamente com a água e o ar e existente no meio poroso. A partição com a água forma a fase dissolvida, sendo que esta ocorre em maior parte na zona de intersecção da fase livre. Nesta fase, o LNAPL possui uma maior área de contato com o líquido, podendo este acréscimo também influenciar a fase residual, através da infiltração da água da chuva pela zona vadosa. Este fenômeno de transferência de massa do LNAPL para a água formando a fase dissolvida é denominado dissolução, sendo que este fenômeno está diretamente relacionado aos coeficientes de partição do composto (CHIOU, 2002; KUEPPER, et al., 2003).

Na ocorrência de uma contaminação com NAPLs, é passível a alteração das propriedades físicas do solo exposto, tendo em vista que o composto acaba recobrando as partículas deste. Sendo assim, o grau de extensão de uma pluma de contaminação de NAPLs no meio poroso acaba sendo dependente de variáveis químicas do solo, como pH e CTC, bem como das interações físicas deste, como a textura, porosidade e condutividade hidráulica. Além dos fatores citados acima, tem-se ainda que o volume de contaminante presente no meio poroso afeta o grau de saturação do solo, influenciando diretamente o transporte e destino dos NAPLs.

Figura 8: Esquema representativo das fases presentes nas zonas saturada e insaturada



Fonte: Adaptado Rivett *et al* (2011).

2.5 Contaminação por metais tóxicos

A contaminação por metais, ao contrário da observada com contaminantes orgânicos, não são oriundos unicamente pela ação antrópica. Os metais podem ter origem litogênica – oriunda da rocha de matriz; Pedogênica – oriundo das transformações pedogênicas da rocha na formação do solo e; Antropogênica - proveniente de atividade

humanas, comumente industriais (LAKE, 1987). Estes metais tóxicos acabam promovendo a contaminação do solo e da água a qual interagem, afetando os ecossistemas de entorno, bem como causando danos à saúde humana (BOZKURT, et al. 2000; ALLOWAY, 2010; KABATA-PENDIAS, 2011).

Os metais tóxicos, por não serem passíveis à biodegradação, podem ser suscetíveis à bioacumulação em organismos presentes no meio, bem como se biomagnificar ao longo da cadeia alimentar tendo como destino final, o ser humano (CHAVES, 2008). Diversos metais classificados como “pesados” (Zinco, Cromo e Cobre), são considerados microelementos essenciais ao metabolismo dos seres vivos.

Contudo, assim como definido por Paracelso em 1538, a diferença entre o remédio e o veneno se encontra na dose. Sendo assim, o excesso ou a carência destes elementos pode levar a distúrbios no organismo e, em alguns casos, até a morte. Estes microelementos (ou micronutrientes) essenciais, podem ser introduzidos nos tecidos vivos através da água, alimentos, respiração e até mesmo pela própria pele (VIRGA, 2007).

A presença natural de metais pesados é diretamente relacionada ao material de origem do solo. Solos com origem em rochas básicas, naturalmente mais ricas em metais, apresentam maiores teores desses elementos, quando comparados com aqueles formados sobre granitos, gnaisses, arenitos e siltitos (VALADARES, 1975; ROVERS et al., 1983; TILLER, 1989; OLIVEIRA, 1996; FADIGAS et al., 2002).

Os metais podem estar presentes no solo nas mais diferentes formas:

- *Solúveis*- Apresentam-se como íons livres, complexos solúveis com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos. Nesta forma os metais pesados são absorvidos pelas plantas e/ou lixiviados no solo.
- *Trocáveis*- Estão adsorvidos por forças eletrostáticas em sítios carregados negativamente presentes na matéria orgânica ou em minerais (complexos de esfera externa).
- *Adsorvidos*- Quando adsorvidos especificamente (quimiossorvidos), os metais estão adsorvidos por ligação covalente (complexos de esfera-interna) a sítios específicos de filossilicatos, óxidos e matéria orgânica.

Esse tipo de interação requer alta energia de ligação, sendo os metais liberados de forma muito mais lenta do que as formas trocáveis.

- *Absorvidos na matéria orgânica*- São metais complexados por materiais orgânicos resistentes à degradação microbiana.
- *Precipitados* - os metais podem estar na forma de carbonatos, sulfatos, ou hidróxidos, entre outros

2.5.1 Cromo

O elemento Cromo foi primeiramente citado em 1761 pelo geólogo alemão Johann Gottlob Lehmann, nos montes Urais na Rússia. Devido à sua cor avermelhada, foi nomeado como “chumbo vermelho da Sibéria”. Em 1770, o zoólogo alemão Peter Simon Pallas, viajou até os Montes Urais, onde escavou e encontrou o mesmo mineral, aplicando este à formulação de pigmentos para pinturas. O elemento Cromo foi finalmente isolado em 1797, pelo químico francês Louis Nicholas Vauquelin, que preparou o metal a partir do tratamento de crocoita (PbCrO_4) com ácido clorídrico diluído. O óxido crômico, resíduo da reação, quando aquecido em presença de carvão (agente redutor) produziu o metal Cromo (ARFSTEN et al., 1998).

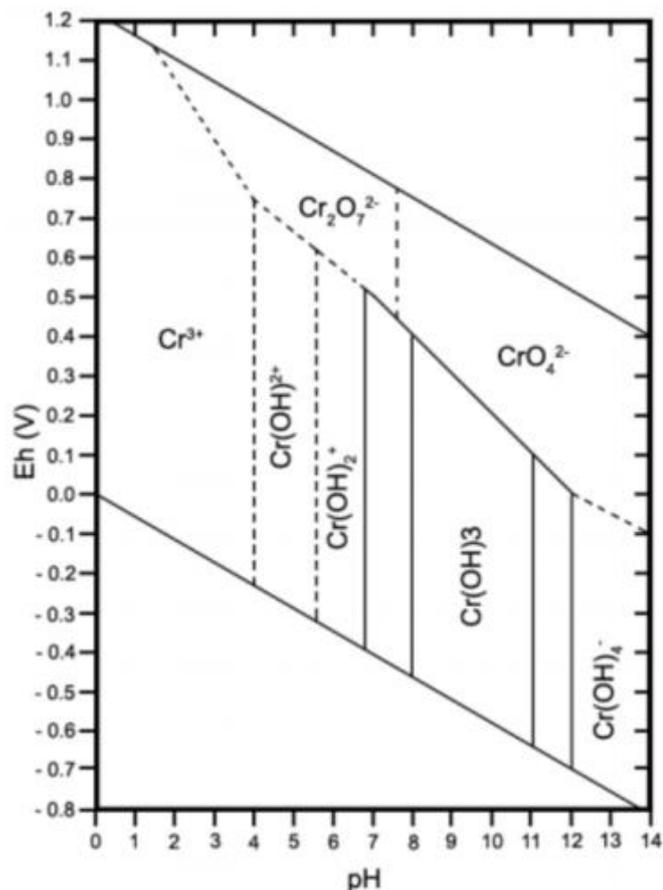
O elemento químico Cromo está presente na tabela periódica no grupo dos metais de transição VI-B, possui número atômico 24 e massa atômica 51,99. São encontrados três isótopos estáveis na natureza, ^{52}Cr , ^{53}Cr , e ^{54}Cr , sendo o mais abundante o ^{52}Cr (83,789%). Tem-se caracterizado 19 radioisótopos de Cromo, sendo o mais estável o ^{50}Cr , com um tempo de meia-vida de cerca de $1,8 \times 10^{17}$ anos, seguido do ^{51}Cr com meia-vida de 27,7025 dias. Os demais possuem tempo de meia-vida menores que 24 horas, sendo a maioria menos de um minuto (FRANCO 2008; MARCOLAN, 2009).

O Cromo é o vigésimo primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre (e sétimo metal mais abundante), não possui odor e é muito resistente a corrosão. Na maioria dos solos o teor total de Cromo está situado entre 5 e 1000 mg/kg, sendo o teor médio mundial de 50 mg/kg (ALMODOVAR, 2000; BOUROTTE et al., 2009; CAVALLET et al. 2013).

Embora o Cromo seja encontrado em diversos estados de oxidação, apenas o Cromo trivalente (Cr^{3+}) e o Cromo Hexavalente (Cr^{6+}) são suficientemente estáveis para permanecer na natureza (SPARKS, 1996; STANIN, 2005). Quanto à suas funções químicas e efeitos, tem-se que estes são dependentes de seu estado de oxidação, pois enquanto o Cr^{6+} é tóxico por ser um agente carcinogênico, o Cr^{3+} é considerado um nutriente essencial para os humanos (ABREU, 20006; MANZOORI et al., 2007).

O Cromo Hexavalente apresenta uma estabilidade inferior à observada no Cromo trivalente, fazendo com que a transformação de um para o outro ocorra de maneira natural no meio (LUCHESE et al., 2002; NASCENTES, 2006; REGINATTO, 2018). Desta forma, a conversão de Cr^{3+} a Cr^{6+} geralmente não é termodinamicamente favorável em condições ambientais, exceto sob condições de oxidação tais como as fornecidas por altos teores de dióxidos de Mn no solo (ZHANG, WANG, & MA, 2010). Segundo Kabata-Pendias (2011), o Cromo presente no solo ocorre, em sua maioria, na forma trivalente (Cr^{3+}) dentro da estrutura dos minerais e óxidos de Fe^{3+} . O Cromo Hexavalente, apresenta uma maior solubilidade em água, bem como uma maior mobilidade nos solos e sistemas aquáticos, sendo encontrado comercialmente na forma de sais cromatos e dicromatos (CALDER, 1988; DEUTCH, 1997; SUSSULINE & ARRUDA, 2006). A Figura 9 apresenta o diagrama de Pourbaix, o qual permite prever a especiação do Cromo para diferentes condições ambientais.

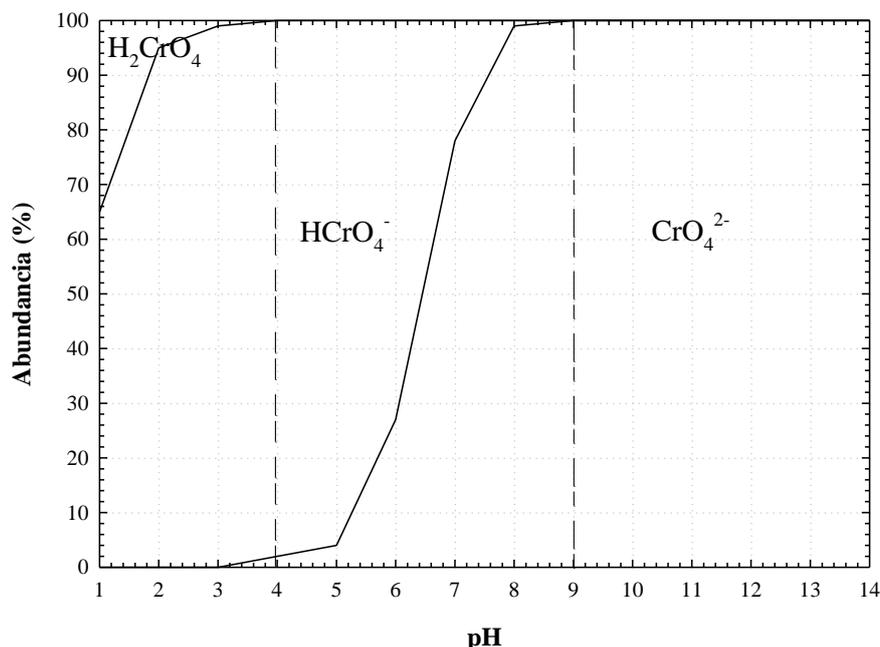
Figura 9: Diagrama de Pourbaix para o elemento Cromo



Fonte: Bertolo et al. 2008

Como pode-se observar na Figura 9, a permanência de Cromo trivalente ocorre em ambientes mais redutores, e de Cromo Hexavalente em condições oxidantes. Nos menores pHs analisados, ocorrem o predomínio da espécie *cromato de hidrogênio* (HCrO_4^-), sendo que em alta concentração, ocorre a dimerização do composto, sendo convertido em dicromato ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou HCr_2O_7^-) (RICHARD & BOURG, 1991; TREBIEN, 1994; HU et al., 2006; CONCIANI, 2016). Constata-se ainda, a alta dependência do pH para a especiação do Cromo Hexavalente. A Figura 10 apresenta a relação entre pH e espécies de Cromo

Figura 10: Diferentes especiações de Cromo Hexavalente



Fonte: Kotas e Stasicka (2000)

Devido à natureza aniônica, o Cromo Hexavalente precipita com metais de carga positiva, tais como: Bário (Ba^{2+}), Chumbo (Pb^{2+}) e Prata (Ag^+). O Cromo Hexavalente também é complexado, apresentando múltiplas formas na superfície do solo, possuindo sítios carregados positivamente, os quais acabam sendo reduzidos com o aumento do pH do solo. Como resultado, a adsorção de Cr^{6+} na superfície de óxidos de ferro, óxidos de alumínio e outros constituintes do solo, ocorre apenas em pH neutro ou ácido. Já o Cromo trivalente, é menos tóxico e tende a ser adsorvido em argilas em pH abaixo de 4. Em pH acima de 5, a imobilidade do Cromo é atribuída à formação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (sólido), sendo que em pH 4 e 5, o elemento tende a precipitação e adsorção (USEPA, 1995).

2.5.1.1 Toxicidade do Cromo

Como já apresentado anteriormente, o Cromo trivalente é pouco móvel no meio ambiente, possui pouca toxicidade e é considerado um micronutriente essencial para o metabolismo dos seres vivos. Em contrapartida, o Cromo Hexavalente apresenta uma alta toxicidade, sendo considerado cerca de 100 vezes mais tóxico do que o Cromo trivalente, tanto em exposições agudas quanto crônicas (SAHA, B.; NANDI, R. & SAHA, B., 2011).

A toxicidade do Cromo Hexavalente se deve a facilidade de migração deste composto através das membranas celulares, resultando em diversas complicações, tais como: perfurações e ulcerações do septo; bronquite; função pulmonar diminuída; pneumonia; prurido e dores nasais (WHO, 1988; SAHA, B.; NANDI, R. & SAHA, B., 2011). Devido à suas características oxidantes, o Cromo Hexavalente se transforma em Cromo trivalente no interior da célula, fazendo com que produtos residuários desta reação (Cr^{4+} e Cr^{5+}) interagem com o núcleo, causando danos ao DNA do indivíduo (COTTON e WILKINSON, 1999, MATOS, 2006). Os efeitos estruturais sobre o DNA incluem a quebra da fita, adutos Cromo-DNA e aberrações Cromossômicas. Os danos funcionais incluem sequestração de DNA polimerase e RNA polimerase, mutagênese e alteração da expressão gênica, podendo levar a uma posterior carcinogênese (ATSDR, 2000. MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2010).

2.6 Valores Orientadores para contaminantes

O solo foi, por muito tempo, considerado um receptor ilimitado de materiais nocivos, tais como resíduos industriais, hospitalares, agrícolas e domésticos. Órgãos Ambientais de renome, tais como a U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) e o Ministério da Saúde, recomendavam que os resíduos fossem enterrados, visando menores riscos de contaminação à população. Contudo, a partir da década de 70, comprovou-se que esta capacidade de retenção era superestimada, fazendo com que novas metodologias de tratamento fossem adotadas (MORITA, 2011).

A verificação da capacidade limitada dos solos para a contenção de contaminantes, tornou-se notória a partir de contaminações ambientais catastróficas, tais como: o Love Canal – Estados Unidos; Lekkerkerk – Holanda; Ville la La Salle – Canadá; dentre outros. Com a decorrência destes eventos, bem como com o número de indivíduos afetados, diversas políticas e legislações com cunho ambiental e regulatório passaram a ser desenvolvidas ao redor do mundo (BEAULIEU, 1998, CETESB, 2017).

No Brasil, dá-se destaque a resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a qual dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. Esta resolução também estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas em decorrência de atividades antrópicas (Anexo I). Apresenta-se os valores

de referência de qualidade, prevenção e investigação baseada no seu uso preponderante da área (Anexo II), sendo destacado:

- *Valor de Referência de Qualidade-VRQ*: é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;
- *Valor de Prevenção-VP*: é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais do solo.
- *Valor de Investigação-VI*: é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado. Esta se divide ainda em função do uso do solo, tendo valores diferentes para uso agrícola, residencial ou industrial.

Constata-se, no entanto, que a Resolução 420 (2009), ainda apresenta algumas inconsistências quanto a alguns valores limites, como por exemplo, a concentração de Cromo Hexavalente. Em seu texto, a Resolução 420 (2009), apresenta valores de orientação apenas para Cromo total, não indicando valores de referência para o Cromo Hexavalente, o qual apresenta maior toxicidade. Desta forma, em 21 de fevereiro de 2014, a CETESB, órgão ambiental do Estado de São Paulo, através da Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I, atualizou os valores orientadores de intervenção deste metal. A Tabela 4 apresenta os valores orientadores propostos pela CETESB e pelo CONAMA.

Tabela 4: Valores orientadores de qualidade

Substância	Solo (mg/kg – peso seco)					Água Subterrânea (ug/L)
	Valor de Referência de Qualidade	Valor de Prevenção	Valor de Intervenção			
	VQR	VP	VI			
			Agrícola	Residencial	Industrial	
Valores Estabelecidos pela CONAMA						
Cromo	E	75	150	300	400	50
Cromo Hexavalente	-	-	-	-	-	-
Pentaclorofenol	na	0,16	0,35	1,3	3	9
Valores estabelecidos pela CETESB						
Cromo Total	40	75	150	300	400	50
Cromo Hexavalente	-	-	0,4	3,2	10	-
Pentaclorofenol	-	0,01	0,07	0,6	1,9	9

E – Valor a ser definido pelo Estado, na – Não se aplica a substâncias orgânicas

2.7 Nano ferro

O uso de nanotecnologia em diferentes áreas do conhecimento como medicina, aeronáutica, eletrônica vem há muito sendo implementado e aperfeiçoado. Entretanto, o uso de materiais em escala nano como ferramenta para descontaminação de áreas contaminadas possui um histórico relativamente recente (20 anos).

Nos últimos anos, a aplicação de nano ferro zero valente cresceu significativamente, sendo este composto um dos nano materiais mais utilizados para estudos de recuperação de áreas contaminadas com compostos tóxicos. Devido a este elemento ser utilizado em maior escala do que os demais, diversos estudos abordando sua reatividade, transporte e aplicação em escala piloto e em campo vem sendo realizados (LIU et al, 2010).

O uso de metais elementares ou de valência zero em forma de nano escala, como ferro, níquel e paládio, tem mostrado resultados encorajadores para locais contaminados com vários tipos de substâncias tóxicas, principalmente para estabilizar metais transicionais como Cromo e arsênio, bem como a desalogenação de compostos orgânicos persistentes (MURUGESAN et al, 2011; THOMÉ et al, 2015). Devido ao seu pequeno tamanho (geralmente menor que 100 nm), alta área superficial e características químicas

únicas, as nano partículas têm sido extensivamente estudadas e estão sendo implementadas com frequência cada vez maior (SUN et al, 2006; TOSCO et al, 2014).

Thomé et al. (2015) explicam que a morfologia, distribuição de tamanho de partícula, área de superfície específica, carga de superfície e caracterização cristalográfica são as características importantes que ajudam a entender o comportamento das nano partículas. A morfologia do nZVI é geralmente determinada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Nurmi et al. (2005), Sun et al. (2007), Tiraferri et al (2008) Ramamurthy e Eglal (2014) descrevem as nano partículas de ferro na forma de grânulos de superfície lisa.

A aplicação de nano partículas para remediação de compostos orgânicos recalcitrantes como o tetracloroetileno (TCE) e polivinil bifenilos (PCBs) tem se mostrado uma alternativa rápida e eficaz para retardar a degradação desses compostos via processos microbianos. Entre muitos nano materiais utilizados, o nano ferro zero valente, também conhecido simplesmente como nanoiron (nZVI), é considerado prático para ser injetado em ambientes sub-superficiais de locais contaminados, devido à sua baixa toxicidade e custo de produção. O nZVI recebeu a atenção de inúmeras pesquisas científicas, sendo responsável por mais de 90% dos trabalhos publicados na área (YAN et al. 2013). Em geral, nZVI é mostrado como sendo uma tecnologia eficaz, em situações em que sua mobilidade no meio poroso é suficiente, podendo ser induzida para alcançar uma distribuição adequada nas zonas contaminadas do solo. Nos últimos anos, as aplicações do nZVI aumentaram significativamente, tornando-se um dos métodos in situ mais utilizados para a remediação de locais contaminados com compostos tóxicos. Vários estudos investigaram sua reatividade, transporte e aplicação em escala piloto e aplicações em escala de campo (LIU et al, 2010).

O ferro zero valente (ZVI), na forma de limalhas de ferro, tem sido amplamente utilizado como material reativo para a aplicação em barreiras reativas permeáveis (PRB) (GILLHAMAND & O'HANNESIN, 1994). Estas barreiras nada mais eram do que trincheiras verticais preenchidas com nano ferro granular, dispostas de maneira transversal à pluma de contaminação. Estas aplicações obtiveram uma grande variação de resultados, desde uma alta eficiência de remoção, até valores ínfimos de degradação.

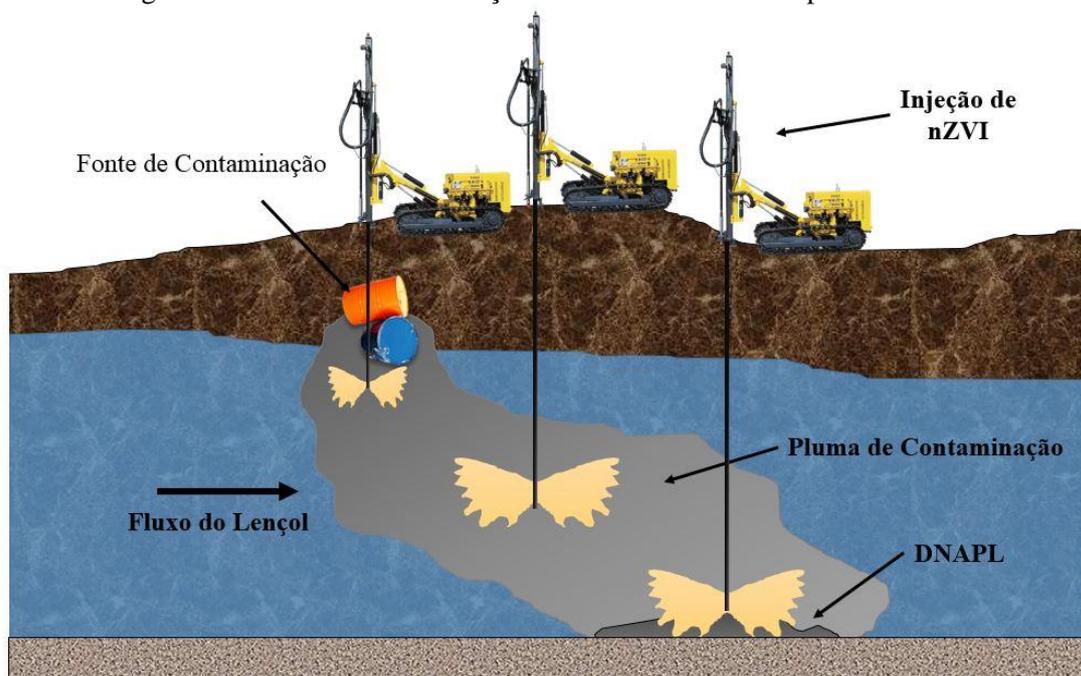
Um dos aspectos que influenciava diretamente a eficiência de degradação das barreiras reativas permeáveis com nZVI, era justamente a redução da permeabilidade da barreira conforme ocorria a oxidação do nano ferro. Considerando que as barreiras reativas precisam ser mais permeáveis do que o perfil de solo contaminado, este evento

tornava a técnica obsoleta e ineficiente. Observou-se desta forma, diversas dificuldades para o uso de ZVI em PRBs ao longo dos anos, tais como:

- A perda rápida de reatividade do ZVI;
- A formação excessiva de gases sob a área de aplicação de ferro zero;
- A formação de precipitados próximo a barreira;
- A dificuldade da escavação em grandes profundidades, quando a contaminação se encontrava próxima à rocha e
- A necessidade de reciclar o material reativo disposto no sistema.

Visando reduzir estas limitações, Zhang et al. (1998) apresentou em seu trabalho a primeira aplicação de nano partículas de ferro zero valente (nZVI) como uma maneira de melhorar a descloração reductiva de TCE. Estas partículas possuem um tamanho menor que os poros do solo, exibem maior facilidade de movimentação na subsuperfície, podendo ser dispersas em suspensões aquosas e injetadas diretamente nas zonas específicas do subsolo visando o contaminante de interesse (VARADHI et al., 2005; TIRAFERRI et al., 2008; BERGE & RAMSBURG, 2010). A Figura 11 mostra o processo de injeção da suspensão nZVI em um local contaminado.

Figura 11: Processo de remediação de DNAPL usando suspensão de nZVI



Fonte: Adaptado de Tosco et al., 2014.

Outro aspecto observado na substituição de micro por nano partículas é o acréscimo da área superficial envolvida, chegando a valores de 10 a 50 m²/g (cerca de 10 vezes o valor obtido em escala macro), proporcionando um acréscimo significativo nos processos de degradação, bem como em áreas passíveis de adsorver contaminantes no meio (LIEN e ZHANG, 1999, ZHANG, 2003, SUN et al., 2007). Esta informação demonstrou que a área superficial do composto constituía um fator extremamente relevante na efetividade dos processos de degradação. Desta forma, estas constatações mostraram-se cruciais para o entendimento de que as nano partículas apresentavam uma oportunidade única para processos de recuperação de áreas contaminadas.

Liu et al (2005), descreve em seu trabalho que a maior dificuldade observada nas nZVI é a tendência que esta possui para se agregar quando dispersas em água. Os autores associam este efeito à forte atração magnética existente entre as partículas, que faz com que as mesmas se unam em estrutura de rede, apresentando deste modo, tamanhos superiores a micrômetros. Com a agregação de particulados, perde-se uma característica positiva das nZVI, que é a alta superfície específica, bem como sua alta reatividade (HE e ZHAO, 2005). Outra dificuldade de aplicação observada no uso de nZVI é a afinidade estas apresentam para com alguns minerais do solo, ocasionando a deposição das nano partículas sob os coloides do solo (TOSCO et al., 2014).

Mais de 50 aplicações em escala de campo foram realizadas utilizando nano ferro como agente redutor ao redor do mundo. Os principais países que testaram esta tecnologia foram os Estados Unidos, com mais de 20 aplicações em campo. Na Europa, cerca de 15 aplicações foram reportadas, sendo elas na República Tcheca, Alemanha, Itália e Eslováquia (YAN et al, 2013; TOSCO et al., 2014).

Os principais objetivos destas aplicações eram compreender como o nZVI, em diferentes formas de obtenção, reagiria com: tipos e concentrações variadas de contaminantes; tinha sua estabilidade alterada sob diferentes ambientes biogeoquímicos e; como se dava seu transporte sob os meios porosos.

2.7.1 Síntese e caracterização de partículas nZVI

Para o desenvolvimento do nZVI, diversas metodologias de produção já foram desenvolvidas (TOSCO et al, 2014). As formas de produção de nZVI podem ser classificadas em processos *botton-up* ou *top-down*:

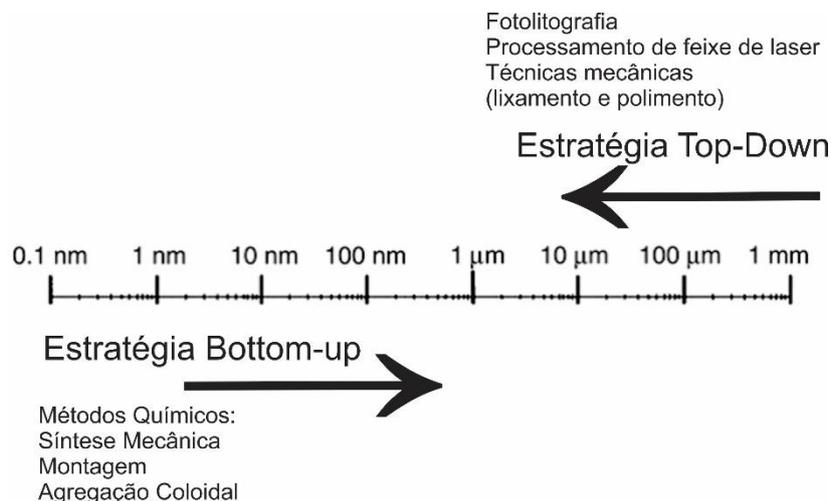
- Ascendentes (*bottom up*), nos quais íons de ferro são aglutinados e precipitados em escala nano, e:
- Descendentes (*top-down*), que se baseia na redução de partículas maiores (escala macro e micro) em partículas em escala nano através de moagem (CRANE e SCOTT, 2012).

Baseado nos dados obtidos na literatura, o método mais adotado para a produção de nZVI em escala nano é o *bottom-up*, utilizando:

- Ferro pentacarbóril ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) decomposto em processo de: condensação de vapor químico em solventes orgânicos (KARLSSON et al., 2005), utilizando atmosfera de argon (CHOI et al., 2001);
- Precipitação líquida de íons de ferro através de redução de borohidreto de sódio (WANG e ZHANG, 1997) e utilizando hidrogênio para reduzir goetita (FeOOH) e hematita (Fe_2O_3) (NURMI et al., 2005).

A Figura 12 apresenta de maneira esquemática os procedimentos de formação do nano ferro.

Figura 12: Estratégias de produção de nano ferro



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

A produção do nZVI apresenta-se como uma metodologia relativamente cara (US\$ 200,00/kg), tendo em vista o alto custo do borohidreto de sódio e da mão de obra especializada para a elaboração. De mesmo modo, a produção em escala industrial torna-

se complexa, devido às diversas fases envolvidas, bem como a grande produção de efluentes em sua produção.

Após estas etapas de obtenção de nZVI, alguns autores aplicam um passo adicional ao processo, promovendo a precipitação de outro metal sob a superfície das nano partículas, fazendo com estas ajam como um catalizador para as reações de interesse, bem como auxiliando na estabilidade química (USEPA, 2014; CHUN et al., 2010; SINHG et al., 2011; HOSSEINI & TOSCO., 2013). A reatividade do nZVI é passível de ser melhorada quando esta é combinada com algum metal catalizador (Paládio ou Níquel). Estas combinações possibilitam que a eletronegatividade do nZVI torne-se mais estável a efeitos adversos e não desejáveis nos processos de degradação, fazendo com que a reatividade com os contaminantes seja intensificada. Este passo adicional é realizado através de um processo pós-síntese, promovendo a precipitação de uma solução de um metal secundário (Paládio, níquel, cobre) sob a superfície do nZVI (CHUN et al., 2010; YAN et al., 2013).

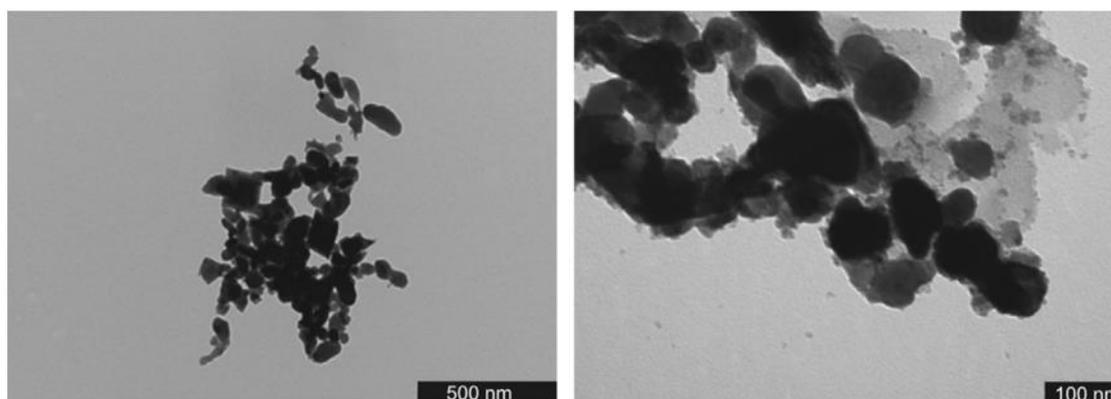
A formação de nano partículas bi-metálicas de Pd-Fe são formadas basicamente através da mistura de nZVI com uma solução de sal de paládio, fazendo com que os dois materiais reajam entre si (JU-NAM e LEAD 2008; BRAR et al., 2010; FAHLMAN, 2011; O'CAROLL, 2013). Considerando-se que o potencial de redução do paládio é mais positivo que a do Fe (0), este acaba reduzido pelo nano ferro, proporcionando a substituição metálica dos íons, fazendo com que o paládio se fixe nas superfícies das nano partículas de Fe (0) (PATIL, 2016). Já as nano partículas bi-metálicas de Ni-Fe são preparadas simultaneamente, utilizando sais de ferro e níquel, juntamente com uma solução de borohidreto como catalizador (processos de co-redução).

Após os processos de síntese das nZVI, observa-se uma distribuição granulométrica das partículas variando de 10-100 nm, o que corresponde a uma área superficial específica de entre 10 a 50 m²/g (SUN, 2007). Contudo, é possível verificar a existência de agregados de nZVI, formando um aglomerado com diâmetro muito superior ao valor médio das partículas, quando estas se encontrarem em suspensão aquosa (TIRAFERRI et al., 2008; MACHADO et al., 2013). Associa-se este efeito às fortes interações atrativas partícula-partícula, que promove uma redução considerável da área reativa disponível na suspensão, bem como a redução da mobilidade da partícula nos meios porosos do solo (TOSCO et al., 2014).

De acordo com Thomé et al. (2015), a morfologia, distribuição granulométrica, área superficial específica, carga superficial e caracterização cristalográfica são

características importantes que devem ser definidas. A morfologia da nZVI é determinada geralmente, através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Nurmi et al. (2005), Sun et al. (2007), Tiraferri et al (2008) e Eglal e Ramamurthy (2014) descreveram as partículas de nano ferro em forma de esferas com superfície lisa. A Figura 13 apresenta diferentes vistas do agregado de nano partículas.

Figura 13: Agregado de nano partículas de ferro



Através de análises de difração de raios-x realizados por Liu et al (2005), observou-se que o nZVI é composto por um núcleo de ferro de valência zero, recoberto por uma camada superficial de óxidos de ferro e hidróxido. O'Carrol et al (2013) demonstra em seus estudos que a camada de ferro oxidado não impossibilita a reatividade das partículas, permitindo que elétrons possam ser transferidos do núcleo para a superfície da partícula, promovendo reações de redução sob os contaminantes adsorvidos na camada de óxido ou no meio próximo.

Para a produção de nZVI no processo *Top-down* realiza-se a quebra das partículas em escala macro de ferro através de moinhos-de-bola, utilizando-se para isso bolas metálicas que fragmentam as partículas até dimensões inferiores a 100 nm (LI et al, 2006). Diversos estudos demonstraram que o nano ferro produzido através do método de moinho-de-bola apresenta características químicas muito semelhantes aos produzidos de maneira química. Desta forma, observa-se que é possível obter o mesmo tipo de material reagente com um custo significativamente menor de energia (JAMEI et al., 2013; JANG, et al., 2014). A maior desvantagem observada neste processo é a dificuldade de controle da distribuição granulométrica do material, o que pode ocasionar a obtenção de um material com qualidade inferior devido ao seu maior diâmetro.

Recentemente, novos estudos apontaram uma rota alternativa de produção natural de nano ferro, utilizando extratos polifenólicos derivados de extratos de folhas de chá e farelo de sorgo (YAN et al, 2013). Estes métodos apresentam a possibilidade de sintetizar nano partículas de ferro de maneira natural e *in situ*, inserindo estes compostos no solo contaminando e fazendo com que estes possam reagir com o ferro presente no meio, proporcionando a formação natural do nZVI. O uso destes polifenóis apresenta-se como uma alternativa muito mais ecológica de geração de nano ferro, haja vista a inexistência de compostos tóxicos e/ou alto consumo de energia.

Outra vantagem observada neste método é que os polifenóis agem como um sistema de revestimento nas nano partículas de ferro, tornando-as mais estáveis e menos tóxicas aos microrganismos nativos. Através de processos de caracterização, observou-se que as nano partículas de ferro produzidas através deste processo, apresentam em sua composição grandes quantidades de oxi-hidróxido de ferro e/ou Fe_2O_3 , o que torna-as menos eficientes em processos de redução, sendo necessário a utilização de catalizadores para favorece as reações.

Sabe-se que a forma, espessura e composição química da camada de óxido é diretamente dependente do tipo de síntese no qual a nano partícula foi obtida (TOSCO et al, 2014). nZVI obtido através de redução de borohidreto apresenta uma camada de óxido mas fina e regular e com núcleo de Fe^0 amorfo em seu interior (LIU e LOWRY, 2006) Por outro lado, as nZVI obtidas através da redução de geotita e hematita possuem uma camada de óxido mais espessa e um núcleo de Fe^0 com estrutura cristalina (YAN et al., 2013). Em seu trabalho, Laumann et al. (2013) conclui que o tamanho de obtenção das nano partículas tem efeitos diretos sob sua reatividade com o meio, bem como seu tempo de atividade, sendo que quanto menor seu tamanho, maior sua reatividade e conseqüentemente, menor seu tempo de vida (FREYRIA et al., 2011).

Os processos de oxidação do nZVI é rápido nos primeiros dias de sua síntese (TOSCO et al. 2014). Após a primeira camada de óxido ser formada sob a partícula de nZVI, a mesma passa a ser parcialmente protegida dos efeitos de oxidação, reduzindo a velocidade desta reação, bem como a reatividade como um todo (YAN et al., 2013). Segundo Crane e Scott (2012), a camada de óxido de ferro sob as nZVI apresenta uma espessura constante, independentemente do tamanho original da partícula. Contudo, quanto menor a partícula, menor será o seu núcleo de Fe^0 , visto que a mesma tende a reagir de maneira mais rápida com o meio.

Deste modo, observa-se uma correlação entre o tamanho da partícula, sua longevidade e sua aplicação em campo. Tosco et al (2014) recomenda uma análise de cenário para a decisão de qual tamanho de partícula obterá maior êxito em um sistema de remediação. Segundo o autor, em áreas com alto teor de contaminação, o uso de nZVI de granulometria menor (de preferência com partículas bi-metálicas) apresentaria uma melhor eficiência, observando-se uma rápida redução do contaminante, bem como uma rápida inativação do nZVI. Por outro lado, em áreas com teor de contaminação menor, ou com compostos facilmente degradáveis, o uso de nZVI de partículas maiores seria melhor aproveitado, pois degradaria os compostos em um tempo relativamente mais longo, mas consumiria um teor de nZVI menor.

Segundo Dalla Vecchia et al (2009), devido a sua conformação estrutural (camada de óxido e núcleo de Fe^0), as nZVI comerciais apresentam propriedades magnéticas peculiares. Estas propriedades proporcionam uma alta afinidade partícula-partícula resultando em uma agregação destas quando dispersas em água, o que ocasiona uma rápida sedimentação no meio (COISSON et al., 2009).

2.7.2 Estrutura núcleo-concha.

Tem-se que a superfície das nano partículas de ferro é, de maneira geral, o elemento-chave para os processos de remediação que a partícula venha a promover, tendo em vista que todos os processos de reatividade se darão em contato com ela. Deste modo, a avaliação dos processos de corrosão, adsorção e transformação redox do nZVI é diretamente ligada às características da superfície da partícula (SMULEAC et al. 2011; NJAGI et al, 2011)

Sabe-se que a superfície das nano-partículas de ferro é basicamente composta por óxido de ferro que se forma espontaneamente durante a manufatura do material e continua por toda a vida útil da nano partícula, aumentando gradativamente sua espessura (SHAHWAN et al, 2011; YAN et al, 2013;). A conformação desta camada está diretamente relacionada à forma de obtenção da nano partícula. O nZVI obtido através de redução por borohidreto de sódio apresenta uma camada amorfa de óxido de ferro em seu entorno. Já as nZVI obtidas pela redução de gás de hidrogênio apresenta uma estrutura cristalina e definida de óxido de ferro envolvendo a partícula (YAN et al, 2010).

Observa-se que no nano ferro produzido através de redução por borohidreto apresenta uma espessura média de óxido de ferro de cerca de 3 nm. Este valor é associado ao modelo teórico de oxidação de ferro, que prevê a formação de uma película de 2-3 nm de maneira instantânea quando este entra em contato com a atmosfera em temperatura ambiente (MARTIN et al, 2008). O crescimento desta camada é dependente do meio em que a partícula é submetida, podendo ser acelerado caso ocorra algum processo de degradação (LIU et al, 2014).

Sabe-se que a espessura da camada de óxido de ferro que recobre a partícula é diretamente dependente da forma com que este é obtido, tamanho da partícula e método de armazenamento (YAN et al, 2013).

Para o nZVI produzido através de reações de borohidreto, observa-se uma particularidade estrutural e química que recobre sua estrutura. A superfície da partícula obtida através deste método apresenta uma camada de óxido hidratado de (FeOOH) (GROSVENOR et al, 2004). Esta heterogeneidade química, confinada em uma escala nanométrica, acaba proporcionando uma desordem estrutural com uma alta reatividade química (KANEL et al, 2006). Deste modo, as partículas de nZVI obtidas através deste processo apresentam sob sua superfície grupos hidroxila que funcionam como sítios ativos que interagem diretamente com os contaminantes (YAN et al, 2013).

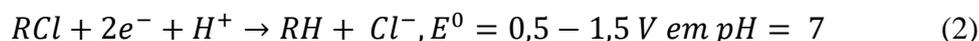
Deste modo, observa-se processos de redução, adsorção, co-precipitação e oxidação de contaminantes tem sido observado durante a aplicação de nano ferro como agente descontaminante.

2.7.3 Reatividade

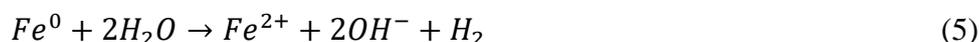
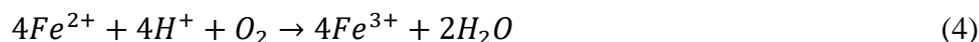
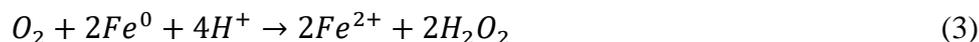
As aplicações de ferro metálico para a remediação ambiental têm sido bem aceitas pelas agências reguladoras por apresentarem baixos custos e ausência de toxicidade (USDHHS, 2006; YAN, 2013), fomentando pesquisas e análises que utilizam este metal (SHEN et al., 2011).

A aplicação de nano partículas de ferro como redutor de compostos orgânicos é apenas mais um dos usos do elemento ferro como um catalizador para reações com compostos orgânicos que vem sendo aplicado há mais de um século pela indústria química (URBANO e MARINAS, 2001; YAN et al 2013). O nZVI apresenta-se como um forte redutor, como apresentado na Equação 1. Parte da reação de redução de

compostos clorados alifáticos é apresentado na Equação 2, onde observa-se um potencial de redução variando de +0,5 a +1,5 V em pH neutro, demonstrando a grande aplicabilidade de nano ferro como agente redutor destes compostos.



O ferro zero valente apresenta-se como um componente altamente reativo e instável no meio. O mesmo é altamente suscetível à corrosão no meio aquoso, sendo oxidado na forma de Fe^{2+} (em processos rápidos) e em Fe^{3+} (processos mais lentos) (LI e FARREL 2000; ARNOLD e ROBERTS 2000). Na água, o Fe^0 utiliza o oxigênio dissolvido como principal oxidante, sendo transformado em Fe^{2+} (eq 3). Posteriormente, o Fe^{2+} pode reagir novamente com o oxigênio dissolvido, gerando um precipitado de Fe^{3+} (eq. 4). Em condições anaeróbicas, o Fe^0 utiliza a água como oxidante, produzindo, desta forma, hidrogênio molecular (H_2) (eq. 5).



O uso de ferro como agente redutor de contaminantes vem sendo explorada desde o início dos anos 90, tendo sua utilização voltada ao tratamento de águas contaminadas por compostos tóxicos persistentes (hidrocarbonetos alifáticos clorados) (O'HANNESIN e GILLHAM, 1998; BARDOS et al., 2011). As primeiras aplicações de ferro de valência zero em ensaios de campo, foi utilizando este como material de preenchimento em barreiras reativas permeáveis (ZANETTI e FIORE, 2005).

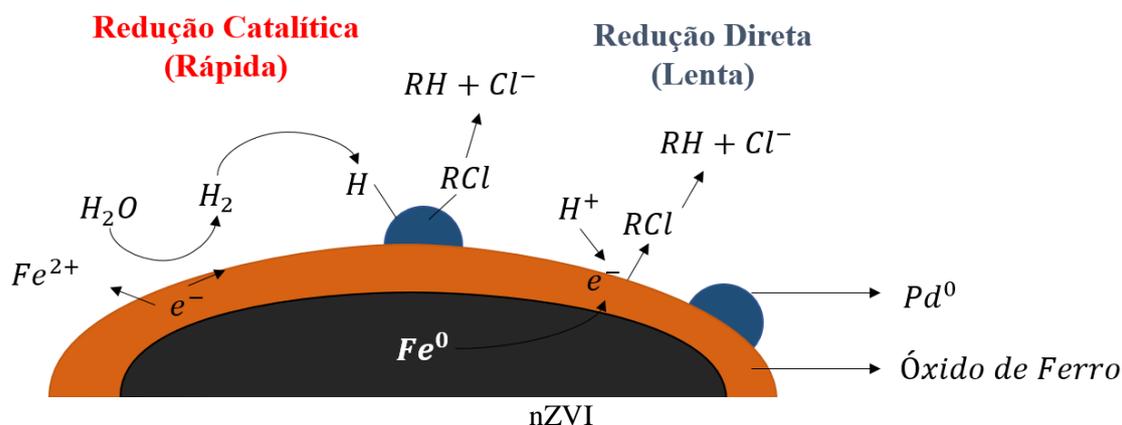
Diversos estudos envolvendo o uso de ferro zero como agente redutor, demonstraram uma grande variedade de aplicações, podendo ser usado na remediação de áreas contaminadas com halogenados, bifenilas policloradas, pesticidas, herbicidas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais (PONDER et al., 2000; ELLIOTT et al., 2003, LOWRY e JOHNSON, 2004, JOO et al., 2004, CHANG et al., 2005, LIU et al., 2005; DEVOR et al., 2006;). Atualmente sabe-se que a transformação de Fe^0 em tamanho nano aumenta significativamente sua área superficial específica, bem como sua reatividade (ELLIOTT et al., 2009; SAKULCHAICHAROEN et al., 2010).

Como o processo de redução das nano partículas de ferro se baseia na transferência de elétrons entre o núcleo e o contaminante, o uso de catalizadores deste processo vem sendo estudado. Nesse caso, estudos demonstraram que o uso de uma pequena quantidade de um segundo metal sob a superfície das nano partículas de ferro promove um aumento significativo na reatividade destas para com o meio (KANDEL et al, 2006; BRAR et al, 2010, LIU et al, 2012). Dentre estes metais, pode-se citar o paládio (Pd) como um dos melhores catalizadores desta reação, devido às suas propriedades químicas e estruturais, que promovem a formação de espécimes de hidrogênio ativado que promovem uma maior quebra de ligações entre os carbonos (YAN et al, 2013).

A vantagem da formação de nano partículas bimetálicas está no fato de que, quando comparadas às nano partículas de ferro comum, estas apresentam uma maior taxa de reatividade com compostos halogenados, bem como não promovem a formação de subprodutos clorados após sua aplicação (LIU et al. 2005; TIRAFERRI et al. 2008). Os processos de redução apresentam uma série de etapas, partindo da formação de H_2 , adsorção dissociativa de H_2 com a formação de hidrogênio ativo e a redução dos contaminantes halogenados adsorvidos na superfície da partícula (ELLIOTT et al., 2001, FU et al., 2014).

A sinergia existente entre os dois componentes de uma nano-partícula bimetalica pode ser observada na Figura 14. Observa-se que o paládio age como um catalizador entre o ferro presente na estrutura e o composto TCE, proporcionando uma fonte de hidrogênio através da redução de moléculas de água (SCHRICK et al, 2002; JOO e ZHAO, 2008; BARNES et al., 2012). Entretanto, embora esta ligação metálica possua alta energia, sua reatividade se reduz rapidamente em ambientes aquáticos, devido à rápida oxidação dos átomos de ferro e aprisionamento dos sítios ativos de paládio abaixo do escudo de óxido de ferro (ZONETTI, 2007; ZHANG et al, 2013). A Figura 14 apresenta as interações existentes entre a nano partícula de ferro e o radical clorado.

Figura 14: Mecanismos de descloração redutiva por monometálico nZVI e dopados com paládio



FONTE: Adaptado de Yan et al (2013)

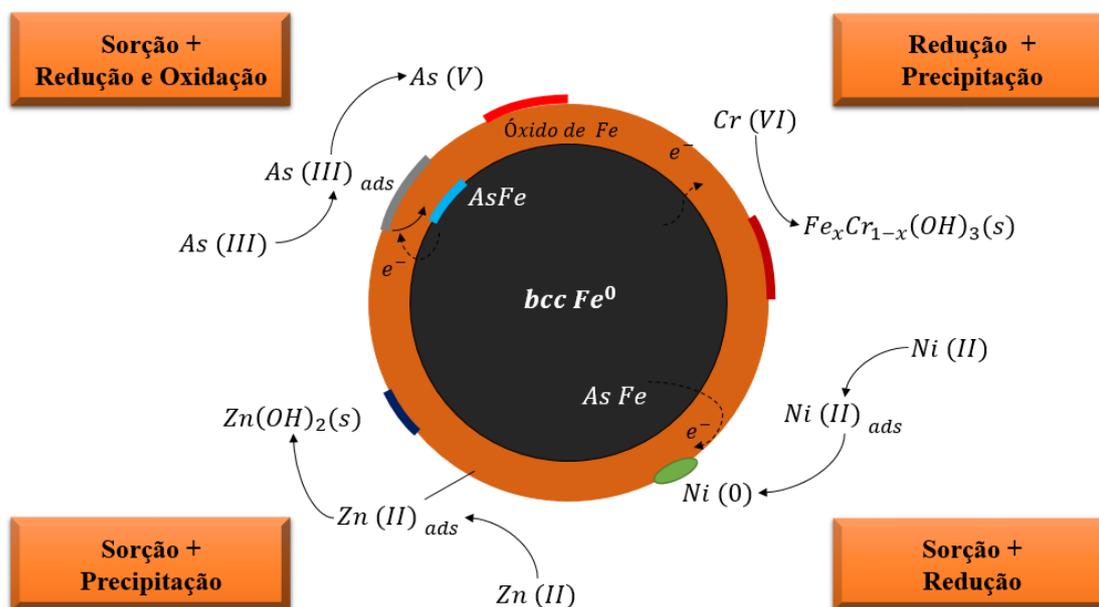
2.7.3.1 Aplicação em contaminantes inorgânicos

Um dos aspectos mais interessantes da aplicação das nZVI como agente remediador de áreas contaminadas é a versatilidade de aplicações que podem ser efetuadas, tanto com contaminantes orgânicos quanto inorgânicos. Já foram realizados diversos trabalhos verificando a eficiência de transformação e sorção de contaminantes inorgânicos como nitratos, Cromo, arsênico (III e VI, metais tóxicos e radionucléicos) (KANEL et al., 2007). Cabe ressaltar que em todos os casos analisados, a natureza do núcleo do nZVI teve papel fundamental para redução destes compostos (SARATHY et al, 2010, YAN, et al, 2013).

Estudos demonstraram que as reações do nZVI e cátions metálicos é diretamente dependente das propriedades eletroquímicas de cada metal em relação ao ferro. Espécies metálicas com potencial de redução superior ao ferro, tais como o cobre (Cu II) e prata (Ag I), são sequestrados em seu estado reduzido (PONDER et al, 2001; DEVOR et al, 2006). Por outro lado, em espécies metálicas com potencial de redução próxima ao do ferro a adsorção pela camada de óxido de ferro é o mecanismo de atenuação mais ativo em primeiro estágio (OKINAKA et al., 2005; CRANE et al, 2012). Posteriormente, tem-se a liberação de íons hidroxila pela superfície do nZVI, proporcionando a formação de co-precipitados destes metais (no caso do Zn II). Deste modo, a ação combinada da superfície adsorvente do óxido de ferro e a liberação de elétrons redutores do núcleo da partícula faz com que o nZVI apresente-se como uma ferramenta multifuncional para a degradação de contaminantes inorgânicos (CHUN et al, 2010, YAN et al, 2013). A Figura

15 apresenta diversas interações entre as nano partículas de ferro e diferentes contaminantes inorgânicos.

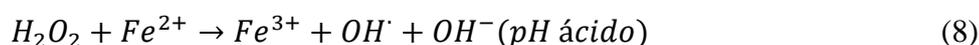
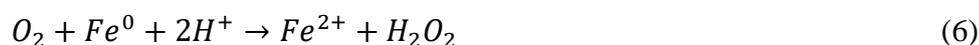
Figura 15: Papel da estrutura núcleo-concha no sequestro de contaminante

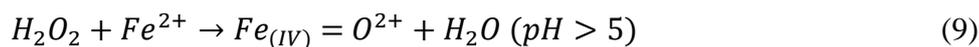


FONTE: Adaptado de Yan et al (2013)

2.7.3.2 Geração de Oxidantes Reativos

Como já apresentado anteriormente, as nano partículas de ferro são considerados grandes agentes redutores quando em ambiente anóxico. Entretanto, quando estas partículas são expostas a ambientes aeróbicos, o núcleo de Fe^0 interage com o meio, formando diferentes espécies reativas de oxigênio (ERO), tais como peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila. O processo inicia-se com a transferência de dois elétrons do Fe^0 para o oxigênio dissolvido, forçando a formação de uma molécula de peróxido de hidrogênio (Eq 6). Este peróxido, por sua vez, pode interagir novamente com o Fe^0 formando água (eq. 7), ou reagir com $Fe(II)$ para produzir o radical OH^\bullet quando em condições ácidas, ou ainda $Fe(IV)$ quando em condições neutras da pH.

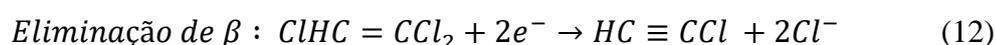
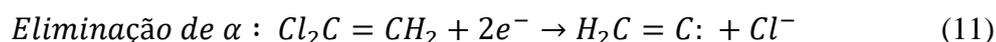




A maior quantidade de espécies reativas de oxigênio produzida pelas nano partículas de ferro quando comparada à partículas normais de ferro se dá devido a sua maior taxa de oxidação, associada à superfície altamente reativa de óxido de ferro existente. Deste modo, observa-se características de oxidação semelhantes às relatadas na aplicação de reagente Fenton. Entretanto, verifica-se que a produtividade de oxidantes por parte das nano-partículas de ferro tendem a diminuir com o tempo, tendo em vista a saturação superficial por subprodutos oxidados. Por outro lado, o rendimento de oxidantes formados pelo nZVI pode ser incrementada com a introdução de agentes quelantes, ou por vai e vem de elétrons proporcionado pela matéria orgânica presente no meio.

2.7.3.3 Aplicação em contaminantes halogenados

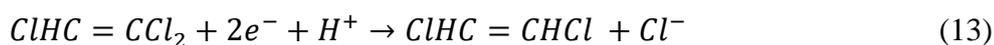
Dentre todos os compostos passíveis de tratamento com nZVI, destaca-se os compostos clorados, visto sua alta toxicidade e persistência, bem como a elevada reatividade sob a superfície do Nzvi (CHOI et al., 2012; RAMAMURTHY & EGLAL, 2014). Estes compostos são degradados em compostos menos nocivos à saúde através de processos de desalogenação redutora, agindo diretamente nas ligações de cloro da molécula (LIEN & ZHANG, 1999; ARNOLD e ROBERTS, 2000; CHENG et al., 2007). Os principais processos envolvidos na desalogenação redutiva é a dicloro-eliminação e a hidrogenólise. A Dicloro-eliminação se baseia na eliminação redutiva de pares de átomos de cloro sem a adição de hidrogênio no sistema, promovendo a ocorrência carbonos viciais e ligações carbono-carbono com um radical (MATHESON E TRATNYEK, 1994; LIU et al., 2005; LIU et al., 2015).



Segundo o trabalho realizado por Orth e Ghilham (1995) a cinética com maior probabilidade de ocorrência é a via de eliminação de β . Contudo, O'Carrol et al (2013)

ressalta que as duas formas de eliminação da ligação de cloro são importantes na descontaminação de compostos clorados.

Outra forma de descloração de compostos halogenados, é através do processo de hidrogenólise, no qual ocorre a substituição do átomo de cloro por um átomo de hidrogênio, juntamente com dois elétrons doados durante o processo de oxidação do Fe^0 (MATHESON e TRATNYEK, 1994; Li e Farrel 2000; Arnold e Robson 2000). A equação 13 apresenta a reação de hidrogenólise.



A reação e de hidrogenólise é favorecida pela reação de ferro de valência zero em sua escala nano e micro, fazendo com que a degradação de compostos clorados não gere sub-protudos ainda mais tóxicos, como o cloreto de vinila (quando na degradação de Tetracloro Etileno e Percloroetano) (MATHESON e TRATNYEK, 1994; CARUCCI et al., 2007; TOSCO et al, 2014)

De maneira geral, a reatividade do nZVI para com compostos inorgânicos está diretamente relacionada ao potencial redox que esta substância possui, seguindo 3 caminhos distintos (LI e ZHANG, 2007; O'CARROLL et al.,2013):

- Potencial redox superior ao do Fe^0 – O composto é removido por redução e posteriormente por precipitação.
- Potencial redox inferior ao do Fe^0 – Os efeitos de redução não podem ser estabelecidos, sendo assim, apenas os processos de adsorção promovem a disponibilidade do contaminante no meio.
- Potencial redox similar ao do Fe^0 – Os efeitos de redução e co-precipitação podem ser observados.

O'Carrol et al. (2013) realizou a classificação do tipo de contaminante inorgânicos, separando cada reação predominante. A Tabela 5 apresenta esta classificação.

Tabela 5: Diferentes Processos de redução de contaminante a partir de nZVI

Processo Predominante	Contaminante Atenuado
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	As, U, Se, Pb
Co-precipitação	Cr, As, Ni, Se
Precipitação	Cu, Pb, Cd, Co, Zn

2.7.4 Estabilidade coloidal

Devido a sua alta carga energética superficial e alta interatividade magnética, as nano-partículas de ferro acabam apresentando um efeito de agrupamento de coloides, fazendo com que ocorra um aumento significativo de tamanho, comprometendo a área de contato partícula/contaminante (HE et al, 2007; HE et al, 2009; HE et al, 2010).

Procedimentos que promovam a não ocorrência destes efeitos vem sendo desenvolvidos por diversos trabalhos, visando obter nano-partículas estáveis, não aglutinadas e bem dispersas em solução aquosa. Diversos materiais vêm sendo testados para este fim, tais como: Polímeros naturais e artificiais, tensoativo aniônicos dentre outros (SCHRICK et al., 2004; HE et al., 2005; CHOI et al., 2008; SALEH et al., 2005).

Alguns autores propõem o uso de emulsões óleo-água sob o nZVI, fazendo com que seja possível uma aplicação direta sob plumas de DNAPL, utilizando-se para isso óleos facilmente degradáveis tais como o óleo de soja e milho (QUINN et al., 2005; BERGE e RAMSBURG, 2009). Outros autores propõem a imobilização do nZVI em partículas sólidas maiores, tais como carbono, sílica, ácido poli-acrílico, argila, dentre outros (SCHRICK et al., 2004; CHOI et al., 2008; ZHAN et al., 2008; YUAN et al., 2009, YAN et al, 2013).

A fim de melhorar a mobilidade e aumentar a estabilidade e reatividade das nano partículas, diferentes revestimentos de superfície para as nano partículas foram desenvolvidos (SCHRICK et al. 2004). O uso de polímeros orgânicos inertes é mostrado como um método eficiente de estabilização de nano partículas, baseado em estudos utilizando carboximetilcelulose sódica (CMC), goma guar, lactato, entre outros (WEI et al 2010; JIEMVARANGKUL et al., 2011, PHENRAT et al. al., 2009, HYDUTSKY et al., 2007). O princípio de funcionamento destes polímeros é semelhante, baseado na cobertura superficial das partículas, criando uma camada eletronicamente negativa, que promove uma aversão das partículas entre si e com as partículas do solo, reduzindo assim

o processo de aglomeração e, assim, aumentando a migração de nano partículas no solo (HE e ZHAO 2005 PETOSA et al. 2010, REDDY et al, 2010; KAM et al., 2011).

Reddy et al. (2014a) mostraram que o uso de estabilizadores, como o lactato, aumenta substancialmente a mobilidade da suspensão nZVI (1 g/L e 4g/L) em solo arenoso contaminado com DNT. Os pesquisadores descobriram que a influência do estabilizador era mais evidente em altas concentrações de nZVI, considerando que os efeitos de aglutinação são mais intensos em um ambiente com mais partículas em suspensão. Outro estudo realizado por Reddy et al. (2014b) objetivou avaliar os efeitos do tamanho de partícula do solo para o transporte de suspensões de nZVI estabilizada e não estabilizada. Os pesquisadores observaram que, independentemente do tamanho das partículas do solo, o uso de estabilizadores promove um melhor transporte das nano partículas através dos vazios do solo.

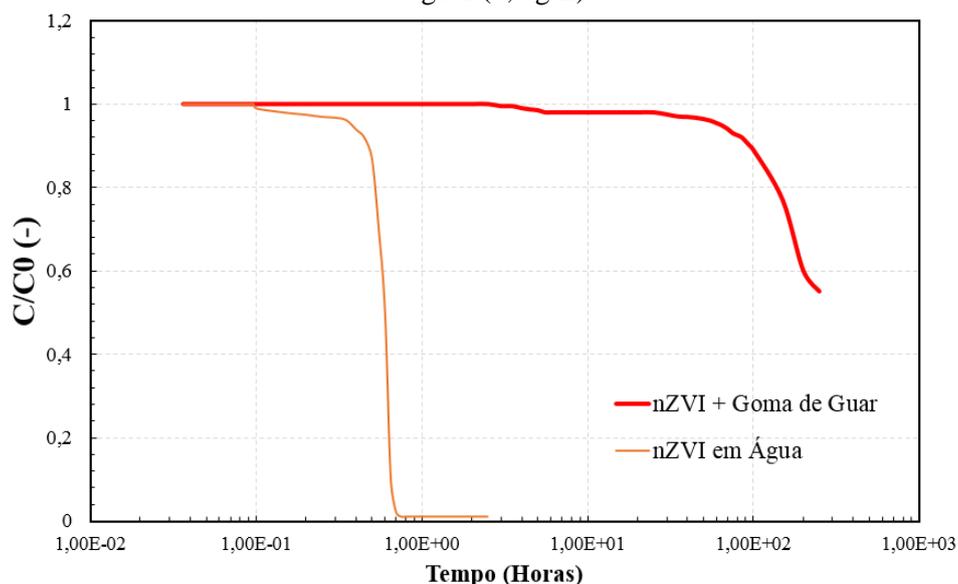
A aplicação dos polímeros pode ser realizada após a obtenção das nano partículas, realizando-se uma mistura das partículas e o polímero (método pós-síntese), ou aplicada juntamente com a solução inicial de ferro (método pré-síntese). O uso de biopolímeros também vem sendo bastante difundido no meio acadêmico, principalmente pela sua grande disponibilidade no mercado, baixo preço comercial e por este ser facilmente biodegradável (TOSCO et al., 2009; TOSCO et al 2014). Um dos fatores que estimula o uso destes biopolímeros como estabilizantes é a função secundária de servir como bioestimulante para microrganismos nativos, aumentando a biodegradação dos compostos tóxicos (SHANG, et al., 2009; KIRSCHLING et al., 2011).

A adição destes compostos pode ser realizada antes ou depois do processo de síntese no nZVI. Os estabilizantes podem ser inseridos à suspensão de nano ferro em baixas concentrações, tendo como objetivo modificar as propriedades de superfície das partículas, aumentando a energia de repulsão, evitando a agregação de partículas (SCHRICK et al., 2004, SUN et al, 2007).

Outra função que pode ser delegada aos polímeros, é sua aplicação em concentrações elevadas (g/L), onde o polímero não apenas irá se ligar a superfície do nZVI, mas também permanecerá dissolvido na suspensão, aumentando a viscosidade do meio. Com o aumento da viscosidade da suspensão, ocorre a redução dos processos de sedimentação bem como a agregação das partículas, fazendo com que a suspensão de nZVI se torne muito mais estável antes de sua aplicação (CANTRELL et al., 1997; TIRAFERRI, et al, 2008; COMBA & SETHI, 2009; XIU et al., 2010; TOSCO et al. 2014).

Esta metodologia se mostra bastante eficaz quando se deseja aplicar concentrações elevadas de nZVI (acima de 10 g/L), onde a estabilização superficial acaba sendo apenas parcialmente eficaz no sistema. A Figura 16 apresenta a curva de sedimentação de uma suspensão de nZVI em duas condições: Dispersa em água pura e; em uma solução com goma de guar.

Figura 16: Curva de sedimentação de nZVI (20g/L) suspensa em água e em solução com goma de guar (4,5 g/L)



Fonte: Tosco et al (2014)

A partir da Figura 16, Tosco et al (2014) analisou a variação da concentração de uma suspensão de nZVI ao longo do tempo. Observou-se que na suspensão realizada com apenas a adição de água, ocorria uma redução da concentração conforme incrementava-se o tempo de ensaio. Já para a suspensão com adição de goma de guar, verificou-se uma maior estabilidade na concentração ao longo do tempo. Ao final do ensaio, foi possível concluir que a maior viscosidade da suspensão proporcionada pela goma de guar fez com que os processos de sedimentação fossem menores neste experimento do que no que utilizava apenas água, mostrando que o uso do bio-estabilizante em excesso acabou tornando a suspensão estável por mais tempo (VELIMIROVIC et al., 2012).

Outro fato relevante que os autores destacam está relacionado com a questão de concentração de NPs, que é representada na modelagem através da viscosidade do líquido injetado; em muitos estudos foram adotados valores muito abaixo da real necessidade para reagir com o contaminante. Reddy (2010) já havia levantado esta questão e também apontava para a pouca representatividade dos solos reais nos ensaios de coluna, já que o

meio avaliado geralmente são areias limpas ou partículas de vidro, com pouca ou nenhuma reatividade com o líquido que está percolando. Além disso, a utilização de água destilada (ou deionizada) como líquido condutor das NPs não reproduz as reações que ocorrerão com a água subterrânea *in situ*.

2.7.5 Interação com o Solo.

Os processos de interação das nZVI com as partículas de solo e com a microbiota local apresenta-se como um desafio para pesquisas *in situ*, haja vista que o monitoramento destas reações acaba limitado pelo número de pontos de monitoramento necessários, bem como pelo tempo de duração dos parâmetros monitorados.

De forma geral, tem-se que os principais parâmetros monitorados durante a aplicação de um sistema de remediação se baseia na avaliação do potencial de oxi-redução que o nZVI apresenta ao longo do tempo, o oxigênio dissolvido (quando aplicado em águas subterrâneas), pH, condutividade elétrica e concentração de ferro no sistema (Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+}).

Kirschling et al (2010) apresentam em seu estudo que após a injeção de nZVI, observou-se uma grande redução no potencial de óxido redução no meio, o que pode ser justificado pela provável formação de átomos de hidrogênio. Quanto a variação de pH, embora a suspensão de nZVI apresente um pH naturalmente alcalino, não foram observadas alterações significativas, evento proporcionado pelo efeito tampão que as águas subterrâneas.

A microbiota presente no solo é diretamente relacionada às características de cada local, podendo apresentar espécies indígenas capazes de degradar o contaminante presente no meio. Nestes casos, o uso de nZVI estabilizado com polímeros orgânicos pode apresentar-se como um bioestimulante, proporcionando uma maior biodegradação de compostos tóxicos, ampliando a descontaminação do local (saleh ET AL, 2007; COMBA et al, 2011).

A interferência do nZVI sob as características minerais do solo vem sendo a muito estudada. As co-formações (Fe^{2+} , Fe^{3+}) após a injeção da suspensão de nano ferro são capazes de alterar quimicamente o ambiente sub superficial do meio. Estes compostos podem influenciar diretamente a microbiota local, podendo interferir na imobilização a longo prazo de contaminantes inorgânicos, tais como Cromo (VI) e Urânio (IV).

2.7.6 Mobilidade no meio poroso

Mesmo estabilizadas, a mobilidade das nano partículas de ferro ainda é um desafio. A sua migração vai depender de variáveis como velocidade de injeção, distribuição granulométrica do meio, concentração da solução injetada e reatividade do meio (água subterrânea e partículas de solo) (THOMÉ et al., 2015).

Diversos estudos abordando a mobilidade do nZVI têm sido realizados em escala de laboratório por diversos estudiosos, sendo predominantemente utilizado equipamentos de coluna para simular os processos de transporte (LI et al., 2010). Nestes estudos, observou-se que o nZVI não estabilizado acabava tendo um comportamento muito menos móvel do que as nano partículas estabilizadas com biopolímeros (SALEH et al., 2007; KANEL et al., 2008; HYDUTSKY et al., 2007).

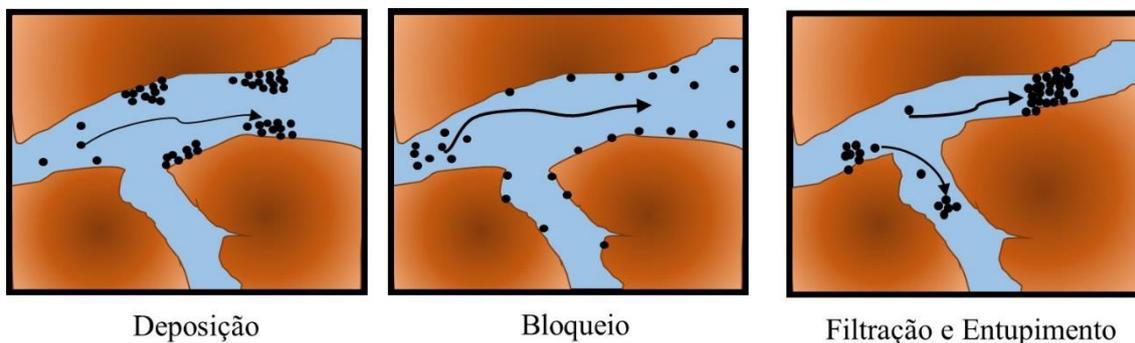
A menor mobilidade observada nas partículas sem o uso de estabilizantes pode ser atribuída à maior interação entre as partículas, o que favorece sua aglutinação, bloqueando os poros do solo e gerando uma filtração mecânica no meio (SALEH et al., 2007).

Desta forma, o uso de estabilizantes nas nZVI acaba culminando em dois efeitos positivos para o transporte das nano partículas: reduz as forças de atração partícula-partícula, impedindo a formação de aglomerados e; aumenta a repulsão entre as partículas e o meio poroso, fazendo com que estas abranjam uma distância maior de remediação (SALEH et al., 2007; TIRAFERRI e SETHI, 2009; KOCUR et al., 2013; TOSCO et al. 2014)

2.7.6.1 Mecanismos de transporte

Quando em um meio poroso, diversos processos físicos e químicos ocorrem simultaneamente sob o nZVI, fazendo com que este sofra processos de deposição na superfície das partículas do solo, bem como efeitos de filtração nos canais do solo (TOSCO et al 2014). Cabe ressaltar que os efeitos de retenção físico-química decorrente entre as nZVI e as partículas do solo são processos reversíveis, podendo ocorrer liberação no caso de alteração de alguns parâmetros do meio. Contudo, os processos de filtração mecânica acabam sendo irreversíveis, uma vez que o aglomerado de nZVI não são mais eliminados destes canais, interrompendo o fluxo. A Figura 17 apresenta os processos de retenção do nZVI no solo.

Figura 17: Mecanismos de limitação do movimento de NPs em solos



Fonte: Adaptado de Tosco et al., 2014.

A Figura 17 apresenta os 3 estágios de deposição das nZVI no solo, sendo elas: Processo de fixação inicial, reversível, no qual pode ocorrer a liberação da partícula depositada. Nesta fase a partícula em suspensão não sofre interferência da partícula deposta (KOCUR et al, 2014). O efeito de bloqueio ocorre no momento em que as partículas depostas acabam sendo acumuladas de tal modo que passam a atrair outras partículas em suspensão, fazendo com que cada vez mais sejam depositadas nanopartículas, bloqueando a passagem dos fluidos. Já o efeito de filtração ocorre como fase final da deposição, o qual acaba propiciando o “entupimento” dos canais do solo, não permitindo mais a passagem de partículas.

Sendo assim, o processo de filtração é um grande limitador da utilização de nZVI para remediação, visto que impedirá que as nano partículas cheguem até camadas mais profundas. Além disso, as nano-partículas são mais densas que a água, o que naturalmente já faz com que elas sedimentem no meio fluído (REDDY, 2010) e contribuam para ocorrência de tal efeito.

Segundo Tosco et al (2014), os efeitos de deposição apresentam-se como processos físico-químicos pouco interferentes em seu início, no qual algumas partículas se depositam sob a superfície dos canais do solo. Entretanto, com o passar do tempo, esta região de deposição passa a se tornar um coletor de partículas, aumentando gradativamente seu tamanho e, conseqüentemente, reduzindo o fluxo no sistema (KO e ELIMELECH, 2000; TOSCO e SETHI, 2010; TORKZABAN et al., 2012).

A composição do solo em termos de minerais reativos tais como óxido de Fe e Al, minerais de argila e matéria orgânica, provavelmente desempenha um papel importante na imobilização das nano partículas por promover adsorção ou agregação (CORNELIS

et al., 2011). Ainda, Cornelis et. al. (2011), concluíram a partir de ensaios em batelada que a adsorção em áreas de carga positiva de Al e Fe e bordas de argila controlam a imobilização das NPs no solo.

Recentemente, muitas críticas têm sido feitas a respeito da adequação de métodos para investigar o comportamento das nano partículas no meio (VON DER KAMMER et al., 2012; KLAINE et al., 2012). Métodos analíticos como *ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry)* e *ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)* depois da digestão, *DLS (dynamic light scattering)*, *ultracentrifugação*, e *SEM (scanning electron microscopy)* com *EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy)* são parcialmente limitados e diminuem a quantidade de partículas na dispersão (CORNELIS, 2011).

A dificuldade na compreensão do comportamento do nano ferro no solo pode ser justificada pelos inúmeros processos físicos, químicos e biológicos ocorrem na região limítrofe entre duas fases. A mudança na concentração de uma dada substância numa interface, quando comparada à concentração nas demais fases que a circundam, é entendida sob a denominação de adsorção e é considerada por Ford et al. (2001) e Choe et al. (2001), um importante processo no controle da geodisponibilidade e comportamento de metais no solo.

No caso das nano partículas, conhecer e mensurar a capacidade do solo de retê-las na sua superfície é fundamental para poder estimar a mobilidade, visto que seus atributos como alta reatividade e poder redutivo são insignificantes se o nano ferro não estiver disponível para reagir com o contaminante nas camadas mais profundas do solo.

Sendo assim, considera-se provável que o processo de adsorção seja maior em função do elevado número de locais de reações que estão disponíveis para interagir com o ambiente circundante, tornando-as mais reativas que materiais de mesma composição em escala macro.

2.7.7 Aplicações em campo.

A predisposição do nano ferro de valência zero (nZVI) na recuperação ambiental baseia-se na sua capacidade de capturar e reduzir uma variedade de contaminantes. Nos últimos 15 anos houve muito progresso nas pesquisas desta área, resultando no aprofundamento da compreensão sobre o mérito e as incertezas da aplicação desta tecnologia.

No trabalho de revisão apresentado por Karn et al (2009), o uso nZVI tem sido responsável por 90% das aplicações de nano materiais como agente descontaminante em solos e lençóis freáticos ao redor do mundo. Segundo Yan et al (2013), até o momento existem 58 áreas remediadas com a aplicação de nZVI ao redor do mundo. Dentre estas, 36 casos foram desenvolvidos nos Estados Unidos, incluindo 8 aplicações em grande escala de campo. Na Europa, foram reportados 17 casos de aplicação de nZVI, incluindo 3 aplicações em grande escala de execução.

Embora o nZVI tenha sido aplicado em diversas áreas contaminadas, as informações referentes a estas aplicações não são suficientemente claras para reproduções em outras situações. A Tabela 6 apresentada por Yan et al (2013) apresenta algumas aplicações as quais disponibilizaram informações relevantes sobre a aplicação em campo de nZVI.

Tabela 6: Diferentes aplicações de nZVI

Área Contaminada	Contaminante	Tipo de Nano partícula	Concentração usada (g/L)	Degradação do contaminante (%)
Estados Unidos	TCE	Emulsão de nZVI	-	57-99
	TCA, DCA, TCE, DCE, TCA, DCA	nZVI	24	40-99
	TCE, DCE, TCA, DCA	nZVI	<30	<90
	PCE, TCE, TCA, DCE, VC	nZVI +Pd	2	74
	PCE, TCE, TCA	nZVI + Pd	4,5-10	65-99
	TCE	nZVI	-	90-99
	TCE	Emulsão de nZVI	-	>99
	PCE, TCE, DCE, VC	nZVI + Pd	1,9	>90
	DCA, MC, DCP	nZVI	10-20	90
	CT	nZVI	-	60-75
Outros Países	PCE, TCE, DCE	nZVI	2,5	40-80
	TCE, DCE, VC	nZVI +Pd com estabilizante	--	98
	TCA, DCA, TCE, DCE, VC	nZVI +Pd com estabilizante	18	50-99

Analisando-se a Tabela 6, observa-se uma grande variação da concentração de nZVI utilizado para o processo de remediação estudado. Tem-se que margem de remoção de contaminante se encontra entre 40 e 99 %, valores estes dependentes de variáveis não expressas nos artigos analisados.

Visando avaliar efetivamente a eficiência de remediação de uma área contaminada, faz-se necessário a análise de relação contaminante/nZVI, bem como a área

em que a solução se mostrou efetiva. A Equação 14 apresenta uma proposta de avaliação da eficiência de degradação de compostos tóxicos pela quantidade de nZVI injetada.

$$Eficiência (\%) = \frac{Massa\ de\ contaminante\ degradado\ em\ unidade\ de\ tempo}{Massa\ de\ nZVI\ utilizada\ no\ processo.} \times 100 \quad (14)$$

Para uma melhor avaliação dos dados, considera-se ainda que, o resultado final da descontaminação depende de diversos fatores de controle, tais como o tipo de tratamento, características químicas e hidrogeológicas da área contaminada, tipo de dose utilizada e regime de injeção da suspensão. Diversos estudos já apontaram que a eficiência de remoção do nZVI acaba variando consideravelmente em ensaios de laboratório e aplicação em campo. Além disto, é de consenso acadêmico que a aplicação de nZVI em ambientes anaeróbicos apresenta melhores resultados de degradação, sendo estes intensificados pela presença de pH neutro a ácido.

A metodologia de injeção ainda é a forma de aplicação mais executada com o uso de nZVI, embora esta aplicação seja limitada pela ausência de informações precisas sobre as zonas de contaminação. Contudo, o entendimento de todos os processos de interação nZVI e a sub-superfície ainda é limitada, sendo que as próprias características do lençol freático podem ser alteradas com a injeção de nano ferro.

He et al (2007), utilizaram Pd-nZVI estabilizado com carboximetilcelulose em um processo de degradação de PCE e TCE. Os autores observaram processo de degradação abiótica de forma mais rápida em poucas semanas após a aplicação, sendo posteriormente estimulada uma degradação biológica mais lenta, mas prolongada. Quinn et al (2005), utilizando nZVI emulsionado para degradar TCE, observou efeitos semelhantes em seu experimento, concluindo que uma parte considerável da contaminação foi degradada devido a ação microbiana.

Analisando-se os trabalhos publicados até o momento, é possível afirmar que o nZVI apresenta uma baixa mobilidade no solo, embora ensaios de injeção por ruptura apresentem bons resultados de aplicação. Deste modo, observa-se uma dificuldade de simular em laboratório todos os efeitos que decorrem de uma aplicação em campo.

De um ponto de vista prático, surge a necessidade de desenvolver metodologias de aplicação em campo, visando controlar as variáveis específicas de cada área contaminada. Para tanto, Yan et al (2013) recomenda o uso não exclusivo de resultados da literatura para a definição da dose de nZVI, mas sim em testes prévios de laboratório,

usando como base a água e solo da área contaminada. Deste modo, será possível resultados mais próximos da realidade a ser aplicada, otimizando-se, assim, a eficiência de descontaminação.

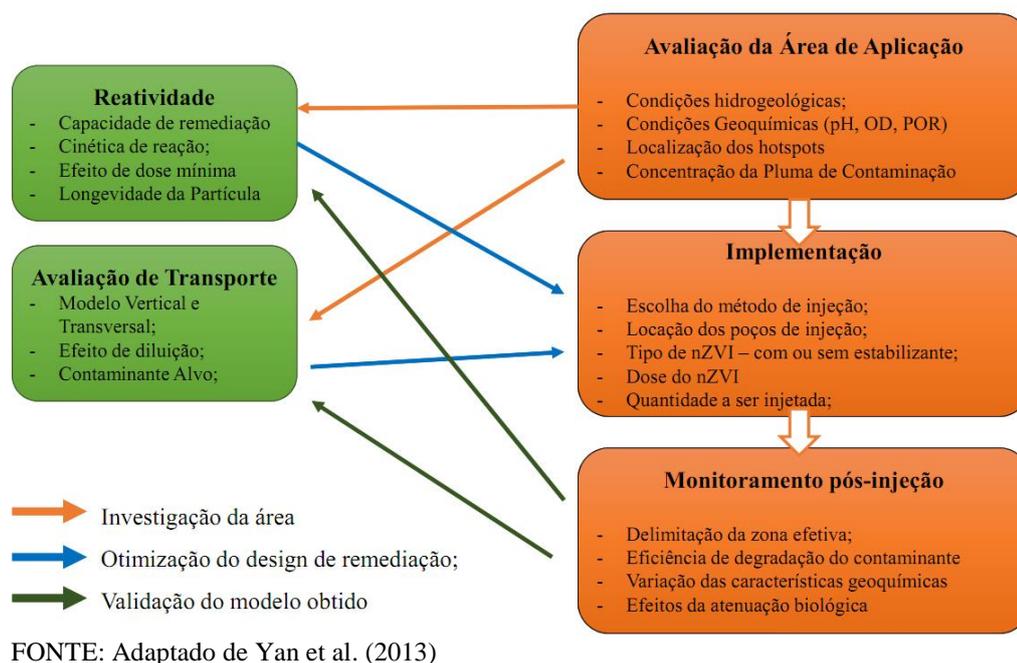
Da mesma maneira, a execução de modelagem matemática, visando obter a área de transporte do nZVI na área contaminada, bem como as reações entre as nano partículas e o meio de aplicação seria imensamente válida.

Outra etapa que se apresenta desafiadora para a aplicação de nZVI, é o monitoramento e definição da área de interesse na fase pós aplicação. O potencial redox é um parâmetro interessante a ser utilizado para este fim, entretanto, apenas seu uso não é suficiente para determinar a correta movimentação das partículas no meio. Deste modo, outros parâmetros complementares são utilizados a campo para uma melhor análise, tais como o total de sólidos suspensos na água subterrânea e a concentração de ferro total no meio, sendo este último o mais preciso de todos.

Como abordado por Yan et al (2013), o simples monitoramento da redução da pluma de contaminação não pode ser associado diretamente com processos de degradação, visto que a mesma pode apenas ter sido deslocada após a injeção do fluido (suspensão de nZVI) no meio. Sendo assim, para uma melhor análise da recuperação da área degradada, deve-se realizar uma correlação entre todos os aspectos envolvidos (físicos e biológicos) verificando efetivamente todos os caminhos realizados pela contaminação.

Sendo assim, observa-se uma linha direta entre a análise teórica (modelagem), laboratório, investigação da área contaminada e aplicação em escala piloto para que seja obtido os melhores resultados de remediação. A Figura 18 apresenta de maneira clara e objetiva estas interações.

Figura 18: Fluxograma de integração Laboratório/ Campo para aplicação de nZVI em áreas contaminadas



Dentre todas os nano-materiais que vem sendo estudados para a aplicação como remediador de áreas contaminadas, o nZVI destaca-se pelo grande número de trabalhos realizados visando sua aplicação, o que lhe confere uma maturidade técnica suficiente para ser o candidato mais promissor para aplicações em grande escala com finalidades ambientais (YAN et al, 2013; KOCUR et al., 2014).

Entretanto, embora o número de estudos realizados seja significativo, ainda existem diversas lacunas presentes entre suas propriedades químicas e coloidais, bem como sua interatividade com o meio em escala de campo. Metodologias que promovam uma maior durabilidade das reações de redução/degradação, assim como uma melhor seletividade do contaminante são de extrema importância para uma melhor aplicação da tecnologia de nZVI como agente descontaminante (LAUMANN et al., 2013; TOSCO et al, 2014).

Do ponto de vista prático, a necessidade de desenvolver métodos eficientes de modelar a movimentação das partículas por meios porosos, bem como evitar processos de agregação de partículas são, de certa forma, os elementos chave para o desenvolvimento da técnica (CORNELIS et al., 2012; TOSCO et al, 2014).

É de conhecimento comum que existem diversas incertezas sobre os resultados de remediação em solos utilizando nZVI devido à grande heterogeneidade dos

sistemas. Por este motivo, os processos de caracterização do meio constituem fator fundamental para um bom processo de remediação.

Outro obstáculo observado é a dificuldade de integrar os resultados de laboratório com a aplicação em campo. Estas divergências se dão pela grande dificuldade de reproduzir as condições de campo em laboratório, tendo em vista a grande variação das características hidrogeológicas do meio. Sendo assim, a elaboração de estudos que visem criar microcosmos em ambiente de laboratório, simulando as variações de campo são de fundamental interesse para os pesquisadores da área, visto que estes ensaios podem elevar significativamente a eficiência de remediação do nZVI (YAN et al, 2013).

Por ora, as aplicações dadas ao nZVI são predominantemente dirigidas à solventes clorados em áreas subsuperficiais (DNAPL). Entretanto, as possibilidades de aplicação são indeterminadas, haja vista a imensa gama de contaminantes em que o nZVI pode ser aplicado, que ficam, contudo, restritas a ensaios piloto de degradação.

Sendo assim, estudos visando à integração de nZVI com outros sistemas de descontaminação apresentam-se como o futuro dos processos de mitigação de áreas contaminadas, podendo não apenas utilizar técnicas físico-químicas como métodos complementares, mas também o uso de microrganismos, atingindo altos níveis de degradação.

Segundo Li e Farrel (2000), as reações envolvendo o nZVI e outros contaminantes são diretamente influenciadas pelas propriedades químicas e estruturais do nano ferro, se a reação de descontaminação é de mono ou multi-espécie e ainda pelas condições naturais do ambiente (pH, potencial redox, sais dissolvidos).

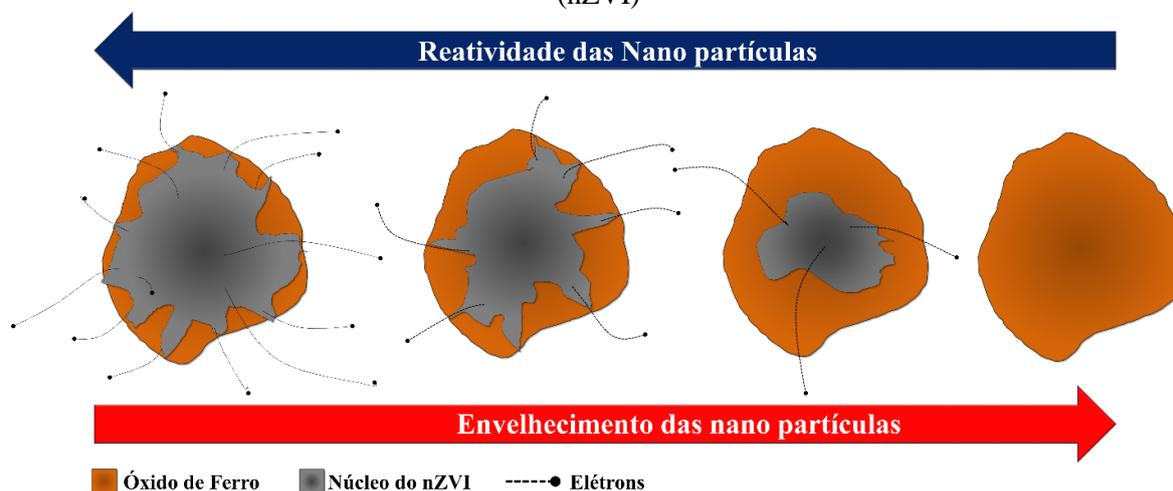
Embora o nZVI possua uma alta reatividade no solo, esse recurso por si só não é suficiente para uma aplicação bem-sucedida no campo. Controle de agregação de partículas, mobilidade em ambientes porosos, reatividade e longevidade no ambiente subsuperficial são os principais fatores de controle para a remediação eficiente de sítios contaminados sob condições de campo (Tosco et al., 2012 Tosco et al., 2014).

2.7.8 Desafios da Utilização de Nano partículas

Problemas envolvendo a reatividade, a vida útil e os processos de transporte in situ de nano partículas foram relatados em vários estudos (CUNDY et al, 2008; TOSCO et al 2014). A Figura 19 representa a perda de reatividade de nano partículas de ferro de valência zero com o envelhecimento. Além disso, vários pesquisadores observaram que

as nano partículas têm uma tendência de agrupamento quando aplicadas in-situ, acelerando a deposição de partículas do solo, dificultando o transporte através dos poros do solo até as zonas contaminadas alvo (REDDY, 2010; YAN et al, 2013).

Figura 19: Efeitos do envelhecimento na reatividade das nano partículas de ferro zero valente (nZVI)



Reddy et al. (2010), apresentam um estudo mostrando que o efeito de bloqueio do nZVI em solos ocorre quando as nano partículas começam a ser deitadas na superfície das partículas do solo, acumulando-se de tal forma que atraem outras partículas em suspensão, bloqueando a passagem de fluidos.

Tendo em vista que o efeito de filtro ocorre como estágio final de deposição, o mesmo acaba propiciando um "entupimento" dos poros do solo, não permitindo a passagem de partículas. Assim, o processo de filtração é uma limitação importante para o uso do nZVI em processos de remediação, pois impede que as nano partículas atinjam as camadas mais profundas. Além disso, as nano partículas são mais densas que a água, o que naturalmente faz com que elas sedimentem em um meio fluido e contribuam para a ocorrência desse efeito de entupimento (REDDY et al, 2010).

Sabe-se que devido a sua reatividade química e características estruturais as propriedades de degradação e compostos apresentada pelo nZVI é diretamente dependente do seu tempo de formação.

Reardon et al (2008) apresenta em seu trabalho que em condições sem a presença de oxigênio observa-se um processo de corrosão do NZVI em dois estágios distintos. O primeiro consiste em uma rápida oxidação superficial (~2 dias) seguido de um processo constante de corrosão da partícula lenta e constante.

Durante a formação das nano partículas de ferro, o controle de entrada de ar no processo influencia diretamente na reatividade das partículas produzidas. Se a entrada de ar no processo de formação for limitada, será propiciada a formação de Fe_3O_4 como um filme, recobrando a partícula de nZVI, que irá permitir a transição de elétrons entre as camadas e o contaminante de interesse. Entretanto, se a entrada de ar não for controlada, será propiciada a formação de óxidos de ferro não reativos, tornando todo o processo obsoleto (YAN et al, 2013).

Embora a eficácia da aplicação do nZVI tenha sido comprovada em vários estudos (NOVAK et al, 1998; BERGE & RAMSBURG et al, 2010; LIU & ZANG, 2010, REDDY et al, 2012), seus efeitos para a microbiota local ainda estão no início estágios de desenvolvimento. Essa falta de informação dificulta a tomada de decisão dos órgãos ambientais sobre a implementação de nano partículas, inclusive do nZVI, em escala de campo. Assim, a aplicabilidade das nano partículas depende das políticas e regulamentações prevalentes em cada país, por exemplo, o uso de nano partículas é limitado em países europeus, enquanto o nZVI tem sido amplamente utilizado nos EUA (WIESNER et al. 2006; LEE et al, 2008; MUELLER e NOWACK 2012).

Uma das principais preocupações com as nano partículas, são seus efeitos negativos sobre a microbiota. Vários estudos tentaram abordar a toxicidade de nano partículas com microrganismos. A grande maioria desses estudos concentrou-se em processos inibitórios de crescimento ou produção de enzimas em meios líquidos e sólidos, investigados principalmente em condições laboratoriais controladas (WILKIN et al, 2003; SONDI et al, 2004; MORONES et al, 2005; REIJNDERS, 2006; NEL et al. 2006; GRIEGER 2010). Resultados conflitantes têm sido relatados, alguns estudos demonstram capacidade inibitória e outros encontraram efeitos de bioestimulação nas comunidades microbianas (REARDON et al. 2008). Os microrganismos que sofrem efeitos negativos incluem *Escherichia coli* (LI & JIANG 2009; LEE & SEDLAK, 2008; AUFFAN & BOTTERO 2009), *Staphylococcus aureus* (GORDON & MARGEL 2011) e *Dehalococcoides spp.* (AUFFAN & BOTTERO 2009). Outros estudos, no entanto, mostram que as nanopartículas têm um efeito estimulante em diferentes tipos de microrganismos, como metanogênicos (XIU e ALVAREZ 2010), redutores de sulfato (XIU e ALVAREZ 2010; KIRSCHLING e TILTON 2010) e o total de populações bacterianas em aquíferos contaminados. (KIRSCHLING e TILTON 2010).

Assim, observa-se que os resultados existentes até o momento são controversos e limitados ao tipo de nano partícula e microrganismos testados (KHAN et al., 2011).

Evidentemente, a maioria dos estudos utilizou meios de cultura específicos em seus estudos, controlando as condições máximas de exposição e o desenvolvimento dos organismos na presença de nano partículas (LAMPROM et al, 2001). No entanto, os efeitos das condições *in situ* existentes no subsolo, tais como tamanho de partícula, umidade, pH, presença de nutrientes, matéria orgânica, microrganismo nativo, tipo de argila mineral, entre outros fatores na reação entre os microrganismos e a nano partícula não foram completamente exploradas. Há evidências de que os resultados de experimentos realizados *in vitro* podem ser diferentes daqueles encontrados em condições *in situ* (LIANG, et al, 2000; GREGORY et al., 2000; AUFFAN et al, 2008).

2.7.9 Toxicidade das nano partículas

Os microrganismos do solo são extremamente importantes para o ciclo natural de nutrientes no meio ambiente e também podem degradar naturalmente os contaminantes orgânicos, bem como reduzir e imobilizar metais pesados (BOKARE et al, 2012). Assim, a redução drástica da população microbiana pode resultar no enfraquecimento da resistência do solo à contaminação. O conceito de microrganismos resilientes e adaptáveis no ambiente acaba sendo relativamente redundante, como os processos evolutivos que eles passaram ao longo de milhões de anos no planeta Terra (DINESH et al, 2012). Entre os milhares de espécies e gêneros, os processos de adaptação, flexibilidade metabólica, sobrevivência em extremo e alto potencial para situações de crescimento e multiplicação podem permitir que esses microrganismos tenham uma extraordinária resiliência às mudanças em seu ambiente (HÄNSCH et al, 2010; DINESH et al, 2012). No entanto, apesar de sua excelente adaptabilidade apresentada pelos microrganismos em vários ambientes, a compreensão dos processos envolvendo estes na presença de nano materiais no solo ainda está em fase inicial de pesquisa. A capacidade das espécies sujeitas ao estresse gerado pela presença desses nano materiais bem como as mudanças enzimáticas e estruturais geradas para se protegerem, são considerações importantes em projetos de remediação no local *in situ*.

Em particular, como nano partículas de ferro zero valente (nZVI) são de grande importância para fins de remediação do local, seu comportamento e influência sob biogeoquímica variável do solo devem ser investigados. A principal preocupação é a relação entre o nZVI e os microrganismos do solo, pois alguns estudos demonstram que o nZVI pode ter um efeito bactericida.

Embora o uso do nZVI como tecnologia de recuperação de áreas contaminadas tenha se mostrado bastante versátil quanto ao tipo de contaminantes, seu custo de aplicação é relativamente alto em relação a outras tecnologias. Por outro lado, se houver muitos compostos orgânicos tóxicos, pode ter sua composição alterada para formar menos tóxicos e/ou inertes pela ação de microrganismos do solo. Assim, determinar a interação entre o nZVI e os microrganismos nativos do meio ambiente é de fundamental importância para alcançar resultados mais eficientes, rápidos e sustentáveis durante os processos de recuperação de áreas degradadas (WILKIN et al, 2003).

Constata-se ainda que, embora os mecanismos de reação do nZVI sejam relativamente bem conhecidos, eles podem produzir efeitos característicos no meio que pode diferir de um local para outro. Características como a geoquímica local, a mineralogia, a microbiota, os substratos, entre outros, podem induzir o nZVI a ter efeitos mais ou menos nocivos ao ambiente no qual se encontra. Estudos iniciais visando avaliar os efeitos do ferro com valência zero em microrganismos durante a remediação do local foram conduzidos com o ferro de microescala, como tipicamente usado em barreiras reativas permeáveis. Esses estudos mostraram que a degradação do ferro de valência zero em H^+ acaba sendo um bioestimulante para certas bactérias, tais como as metanogênicas, as redutoras de sulfato e dehalogênicas, que usam esse elemento como principal doador de elétrons (WEATHERS et al, 1997; DINH et al, 2004; LIU et al 2006).

O rompimento da membrana celular e o estresse oxidativo através da geração de espécies de Fe^{2+} e oxigênio reativo são os principais mecanismos que contribuem para a toxicidade do nano ferro. Sugere-se que a toxicidade do nZVI seja causada principalmente pelo contato direto com a parede celular do microrganismo (LEFREVE et al, 2016).

Segundo estudos realizados por Lee et al. (2008), o nZVI de alta potência redutiva pode desnaturar lipopolissacarídeos, bem como as proteínas de transporte iônico, prejudicando a permeabilidade da membrana e facilitando a entrada de Fe^{2+} na célula. Uma vez dentro da célula, o Fe^{2+} pode reagir com o peróxido de hidrogênio produzido pelas mitocôndrias, formando espécies reativas de oxigênio, promovendo estresse oxidativo e posterior morte celular (BARNET et al., 2010). Outra possível reação é a nZVI promover a complexação com ácidos lipoteicóicos (constituintes da parede celular de bactérias Gram positivas) ou estruturas aniônicas das paredes celulares bacterianas, podendo estimular a precipitação de óxidos de ferro. Esses processos têm o potencial de bloquear os poros da membrana externa da célula, comprometendo a absorção de nutrientes (CHEN et al, 2011; DIAO, YAO, 2009). Estudos realizados por Diao e Yao

(2009) demonstraram que esses efeitos não são observados na parede celular dos fungos, não havendo modificação estrutural ou redução do crescimento mesmo após a precipitação do ferro sobre os indivíduos. Os autores atribuíram essa resistência à presença de quitina na parede celular, atuando como um escudo para processos redutivos de nZVI (DIAO & YAO, 2009; OTERO-GONZÁLEZ et al, 2013;. SHAH et al, 2010)

Segundo Lefevre et al. (2016), a formação de espécies reativas de oxigênio no interior da célula, promove danos às macromoléculas e outras estruturas celulares. O estresse oxidativo pode ser causado diretamente por nano partículas de ferro quando penetram na célula, ou indiretamente, quando o nZVI adsorvido na superfície celular começa a liberar Fe^{2+} , aumentando a concentração ao redor da célula e promovendo a migração do íon para dentro da membrana (AUFFAN et al., 2008, FAJARDO et al., 2012).

Kim et al. (2010) sugere que a toxicidade do nZVI é aumentada na anaerobiose para essa condição, o íon Fe^{2+} é oxidado mais lentamente. Estudos mostraram uma inativação significativa de *Escherichia coli* por Fe^{2+} sob condições anaeróbicas, enquanto sob condições aeradas nenhum efeito foi observado na célula (LEE et al., 2008).

De acordo com os estudos apresentados até o momento, todos os mecanismos existentes implicam contato direto entre microrganismos e nZVI. Esse contato, por sua vez, pode promover reações redox e/ou formação de espécies reativas de oxigênio que danificam a célula. A partir disso, a taxa de inativação das células ocorre devido a essas reações e conexões entre nZVI e bactérias e pode ocorrer de acordo com a Equação 15 e pode ser descrita como um processo de transmissão sequencial de conexão e reação (BARTON et al., 2015).

$$K_T = \frac{K_{int} \alpha_{NB} \beta B}{K_{int} + \alpha_{NB} \beta B} \quad (15)$$

Onde:

β = taxa de colisão no que diz respeito ao transporte de nano partículas perto da célula;

α = ligações que refletem a afinidade de nano partículas para uma concentração de B e uma concentração de N de bactérias.

Vários estudos demonstraram que nano partículas revestidas com polímeros orgânicos possuem toxicidade reduzida a microrganismos, além de possuírem excelentes

características de transporte em solos. No entanto, a maioria dos estudos de toxicidade realizados foram executados *in vitro*, portanto, uma associação direta sobre o impacto do nZVI em populações microbianas de subsuperfície não é possível. Deve-se ressaltar que os efeitos das nano partículas revestidas com polímeros orgânicos causam bioestimulação dos microrganismos nativos do solo, indicando redução da toxicidade das nano partículas. Assim, uma melhor compreensão dos efeitos de diferentes tipos de nZVI e seus revestimentos com micróbios fornecerá opções para explorar os tratamentos biológicos subsequentes, como a atenuação natural ou a biorremediação.

Estudos utilizando *Bacillus subtilis*, bactérias gram positivas, demonstraram que estas passaram a apresentar mudanças na composição de sua membrana lipídica e no fluxo da mesma (FANG et al., 2007). Estudos realizados por Wu et al (2007) mostram que certas proteínas produzidas nas células microbianas acabam sendo modificadas após o contato com partículas nano metálicas. Os efeitos nocivos às células foram associados à emissão de elétrons provenientes das partículas, fazendo com que a sua entrada nos microrganismos alterasse o metabolismo destes, produzindo enzimas que neutralizam parte desses elétrons. Outro estudo de Khan et al. (2011) demonstraram que certas bactérias são capazes de biossintetizar exopolissacarídeos, que promovem a cobertura de partículas nano metálicas, reduzindo assim sua toxicidade quando comparadas a nano partículas que não são cobertas pelo material.

Visado analisar o comportamento e a toxicidade das nano partículas, vários parâmetros como morfologia, tamanho, forma, catalisador, se houver, devem ser conhecidos (HAN & GU, 2010). No entanto, a avaliação de todos esses parâmetros é muito complexa, fazendo com que os estudos de laboratório acabem não refletindo com precisão as condições do local *in situ*. Em alguns estudos, foram encontrados os efeitos antimicrobianos das nano partículas que variavam desde a ruptura da estrutura celular, efeitos na permeabilidade e respiração celular, até danos na estrutura do DNA e proteínas enzimáticas por elétrons emitidos pelas nano partículas STOIMENOV et al, 2002; MORONES et al., 2005, PANACEK et al., 2006).

Kirschling et al. (2010) realizaram um estudo comparativo, usando três solos de diferentes locais, e avaliaram as mudanças biogeoquímicas nesses solos quando submetidos a contaminação de tricloroetileno (TCE) e a presença de nZVI normal e modificado (revestida). O estudo foi conduzido durante um período de 250 dias, permitindo às espécies nativas do solo tempo suficiente para estabelecer um processo de adaptação ao novo ambiente. Ao final do experimento, os pesquisadores concluíram que

não apenas o nZVI não causou nenhum impacto negativo na população microbiana, mas as nano partículas revestidas com polímeros orgânicos resultaram em uma bioestimulação dos microrganismos existentes, causando um impacto positivo no meio ambiente.

Pawlett et al. (2013) realizaram estudos visando avaliar os impactos do nZVI na produção de biomassa, ácido fenotípico e respiração de microrganismos. O nZVI utilizado pelos pesquisadores foi estabilizado com polímero de CMC conhecido por reduzir a toxicidade das nano partículas no sistema. Para avaliar os efeitos do meio sólido no qual o nZVI seria aplicado, os pesquisadores usaram três tipos diferentes de solo (franco-arenoso, franco-argilo-arenoso e franco-argiloso) que possuem diferentes texturas, composições químicas e presença de matéria orgânica. Os pesquisadores observaram que os efeitos da inibição microbiana pelo nZVI dependem diretamente da mineralogia e do conteúdo orgânico do solo.

Para avaliar os efeitos do nZVI nas fases de crescimento de microrganismos, Chaithawiwat et al (2016) realizaram uma investigação experimental em laboratório usando duas cepas diferentes de *Escherichia coli* e duas linhagens diferentes de *Pseudomonas putida*. Ambas as espécies foram expostas a diferentes concentrações de nZVI (200, 800 e 1000 mg / L) em diferentes estágios de crescimento. Os pesquisadores observaram que a resistência dos microrganismos era dependente da fase de crescimento em que se encontravam, e a maior resistência era obtida na fase estacionária dos microrganismos, fase que estabelece um equilíbrio entre a reprodução e o consumo de nutrientes. Os pesquisadores também notaram que a falta de nutrientes causou um aumento significativo na toxicidade do nZVI, uma vez que os microrganismos não tinham mais as fontes de energia para a produção de mecanismos de defesa. Chaithawiwat et al. (2016) também notaram que as bactérias gram-positivas têm uma maior resistividade em relação ao nZVI. Outra conclusão feita pelos pesquisadores é que a dose de nZVI que os microrganismos são submetidos tem um efeito direto na sobrevivência e em todas as fases do crescimento.

Diao e Yao (2009) realizaram um estudo comparativo entre duas bactérias (*Bacillus subtilis* e *Pseudomonas fluorescens*) e um fungo (*Aspergillus versicolor*), para avaliar os efeitos que o nZVI pode exercer na sobrevivência dos microrganismos. Os pesquisadores avaliaram três doses diferentes de nZVI (100, 1.000 e 10.000 mg/L), submetendo a espécie a um contato de apenas 5 minutos com as suspensões de nZVI. Os pesquisadores obtiveram altas taxas de inativação, alcançando valores de sobrevivência abaixo de 20%, sendo a maior taxa de sobrevida associada ao *Aspergillus versicolor*. Com

a concentração de 10.000 mg/L, foi observada a inativação completa de *Bacillus subtilis*. Os pesquisadores concluíram que a dose de nZVI e o tipo de parede celular existente influenciam diretamente a inativação de microrganismos.

Chen et al. (2011) avaliaram a influência da presença de ácido húmico na toxicidade do nZVI em duas bactérias (*Bacillus Subtilis* e *Escherichia. Coli*). Os resultados obtidos pelos pesquisadores sugerem que a presença do ácido húmico proporcionou um encapsulamento nos microrganismos, protegendo-os dos processos redutivos das nano partículas, aumentando assim sua taxa de sobrevivência.

A Tabela 7 apresenta um resumo dos estudos selecionados que avaliaram a toxicidade do nZVI para os microrganismos. Fajardo et al. (2013) avaliaram os efeitos da toxicidade nZVI num período de 48 horas, utilizando o *Bacillus Cereus* como microrganismo de análise. As concentrações utilizadas pelos pesquisadores foram de 1.000, 5.000 e 10.000 mg/kg, e utilizaram solo arenoso como suporte para o experimento. Os pesquisadores descobriram que os efeitos mais nocivos do nZVI foram observados dentro de duas horas de exposição, durante o qual o nZVI possuía maior reatividade, atingindo o pico de liberação de elétrons no sistema. Após 24 horas de exposição, os pesquisadores observaram que os efeitos do nZVI não eram mais perceptíveis, e a resposta da população microbiana na presença de nano partículas foi similar àquela observada no experimento controle sem nZVI. Outro resultado deste estudo foi a visualização de uma estrutura semi-esporos nos microrganismos (2ª etapa de esporulação), indicando que os microrganismos naturalmente auto-iniciaram um sistema de proteção para suas células, visando promover melhores chances de sobrevivência, mesmo em um ambiente deletério.

Tabela 7: Estudos selecionados sobre avaliação da toxicidade do nZVI a microrganismos sob diferentes condições

Autor	Microrganismo	pH	Origem do nZVI	Método	nZVI (mg/L)	Meio	Tempo	Resultados	Conclusão
Chaithawiwat et al, (2016)	<i>Pseudomonas</i> ; <i>E. Coli</i>	8.0	TODA	Contagem em placas	200; 800; 1000	Caldo de soja Caldo de infusão de cérebro de coração	0, 5, 10, 15, 30, e 60 min	<p>Maior resistência em fase exponencial e estacionária</p> <p>Quando os nutrientes se tornam escassos, a toxicidade aumenta</p> <p>Bactérias Gan + são mais resistentes ao nzvi</p> <p>Quando a concentração de nzvi aumenta, a toxicidade também aumenta</p>	A toxicidade depende do estágio de desenvolvimento dos micróbios, o gênero deles e a concentração de nZVI
Chen et al, (2011)	<i>B. Subtilis</i> <i>E. Coli</i>	7.2	Sintetizado	Método de espalhamento em placa	1000	Caldo LB	1, 2 e 4 hrs	<p>Decaimento rápido de UFC no experimento</p> <p>Os A.H. encapsularam o micro. Trabalhando como uma proteção para os efeitos tóxicos nZVI</p> <p>O tempo de contato do nZVI tem uma forte influência na toxicidade</p>	<p>Ácidos húmicos atenuam a toxicidade do nZVI</p> <p>Alta toxicidade para ambas as espécies de Microrganismos</p>
Diao et al (2009)	<i>B. Subtilis – niger</i> <i>P. Fluorences</i> <i>Aspergillus versicolor</i>	-	TODA	Contagem em placas	100; 1000; 10.000	Agar De Soja Trypticase Agar De Soja Trypticase	5 min	<p>A maior taxa de sobrevivência foi de 20% para bactérias</p> <p>O melhor resultado foi obtido pelo <i>aspergillus</i> 80%</p> <p>Na concentração de 10.000 mg/L ocorreu a inativação completa de <i>B. Sub.</i></p>	<p>A dose teve influência na toxicidade</p> <p>Inativação completa em 5 min</p> <p>A parede celular tem influência na taxa de sobrevivência</p>
Fajardo et al, (2013)	<i>B. Cereus</i>	6.8 – 7.5	NANO IRON s.r.o.	Contagem em placas Análise de DND Análise Proteômica	1000; 5.000; 10.000	Caldo LB	48 hrs	<p>Revelou toxicidade significativa após 10 min e 2 h de exposição em todas as concentrações escolhidas.</p> <p>Após 24 horas de exposição, apenas as concentrações mais baixas causaram uma diminuição da viabilidade, ao passo que, após 48 horas, não se observou toxicidade.</p>	O <i>B. Cereus</i> apresentou um septo - típico de uma estrutura anterior do esporo (Estágio II de esporulação)
El-Temsah and Joner (2012)	<i>E. Fetida</i> <i>L. Rubellus</i>	6 - 7.3	Sintetizado	Teste de fuga CL50	100, 250, 500, 750, 1000 e 1500 mg/kg	Solo arenoso	28 dias	<p>Foi observado que o limite evitado pelos os vermes foi de 750 mg/kg</p> <p>A reprodução foi afetada na concentração de 100 mg/kg</p>	nZVI é tóxico para as minhocas. Embora seja muito menos problemático comparado a outros poluentes metálicos

2.7.10 Interação das nano partículas e a microbiota do solo

A caracterização detalhada das interações de nano partículas com as partículas do solo e a microbiota local em condições de escala de campo é uma tarefa desafiadora devido ao número limitado de pontos de monitoramento, bem como aos curtos períodos de monitoramento. Em geral, os principais parâmetros monitorados durante a aplicação de um sistema de remediação são o potencial de oxidação-redução que nZVI apresenta ao longo do tempo, oxigênio dissolvido (quando aplicado em águas subterrâneas), pH, condutividade elétrica e concentração de ferro no sistema (Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+}) (SALEH et al. 2007; CUNDY et al. 2008; COMBA et al., 2011. TOSCO et al., 2012). Kirschling et al (2010) mostraram em seu estudo que após a injeção do nZVI, houve uma grande redução no potencial redox na subsuperfície, o que pode ser justificado pela provável formação de hidrogênio. Embora a suspensão injetada de nZVI seja alcalina, não houve alteração significativa de pH na subsuperfície, devido ao tamponamento pela água subterrânea.

A microbiota presente no solo depende das características de cada área de interesse, podendo ser constituída de espécies nativas capazes de degradar o contaminante presente no solo. Nesses casos, o uso do nZVI estabilizado com polímeros orgânicos também pode servir como promotor de crescimento, proporcionando maior biodegradação de compostos tóxicos e potencializando a descontaminação do local (SALEH et al, 2007; COMBA et al, 2011).

A interferência do nZVI com os constituintes minerais do solo tem sido estudada por vários pesquisadores (por exemplo, CUNDY et al 2008, TOSCO et al, 2012). A co-formação de contaminantes com Fe^{2+} ou Fe^{3+} após a injeção da suspensão de nano ferro pode alterar quimicamente as superfícies das nano partículas sob o meio ambiente (YAN et al, 2013). Esses compostos podem influenciar diretamente a flora local e podem interferir na imobilização prolongada de contaminantes inorgânicos, como Cromo (VI) e urânio (IV).

2.8 Injeção sob Pressão - Técnica de Tratamento de Solos.

A técnica de *Injeção sob Pressão* é um dos métodos de melhoramento de solo mais utilizadas no mundo, consistindo na injeção de nata de cimento, juntamente com ar e/ou água em altas pressões. A aplicação desta nata ocorre através do cravamento de uma haste oca, dotada orifícios de pequeno diâmetro (2 a 4 mm) na sua extremidade, não necessitando de escavação prévia do terreno (RIBEIRO, 2010; BONATTO, 2013). Devido a um sistema rotacional de

velocidade constante, durante o processo de injeção, a haste é lentamente retirada do solo, dando origem a um corpo de prova de solo-cimento de formato cilíndrico.

O uso da técnica de Injeção sob pressão teve início nos Estados Unidos da América, sendo utilizado para desagregação de materiais em minas de carvão através da injeção de água sob pressão (RODRIGUES, 2009). A Tabela 8 apresenta um histórico de aplicação do Injeção sob pressão ao redor do mundo.

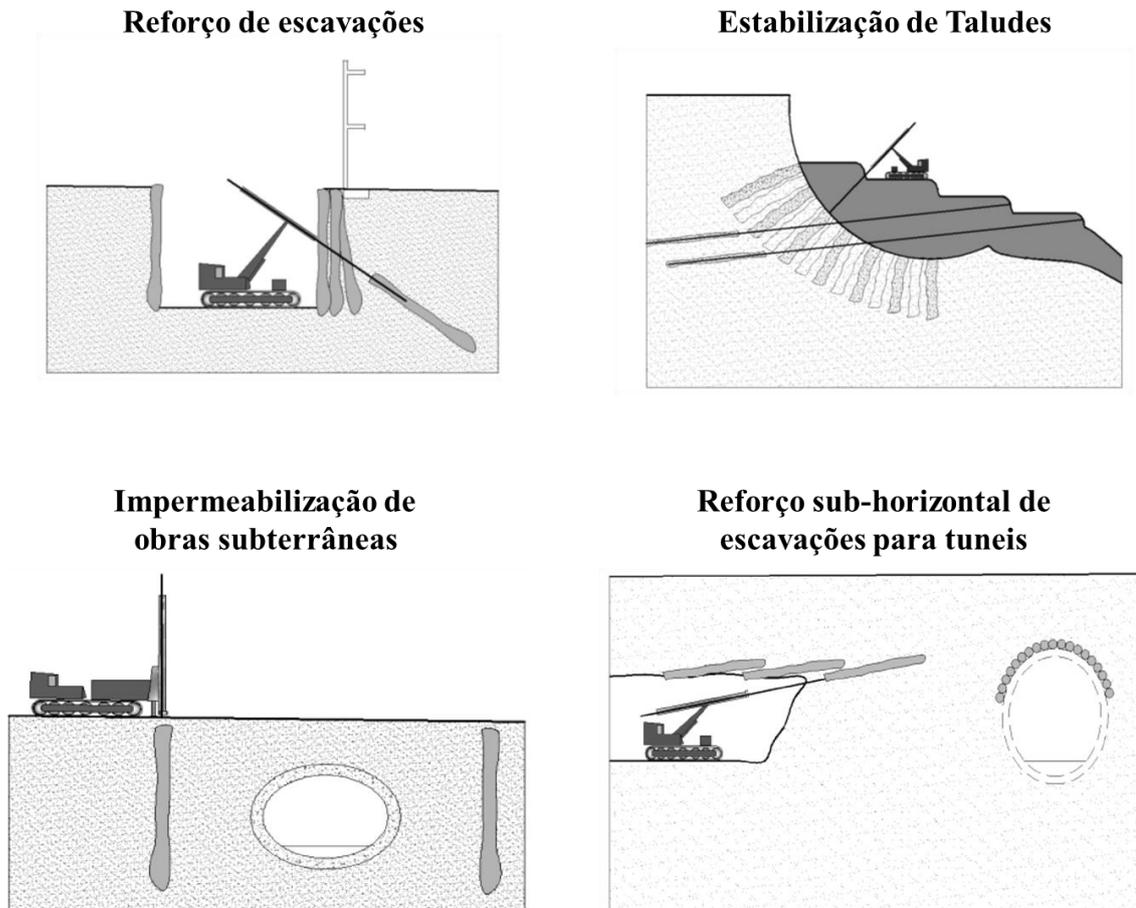
Tabela 8: Histórico de aplicação de Injeção sob pressão no mundo

Data	Acontecimento	Fonte
Anos 70	Desenvolvimento da técnica no Japão e implementação, por Nakanishi, de um método designado de <i>chemical churning pile</i> (CCP);	(COVIL & SKINNER, 1994; BOTTO, 2001)
1973	Desenvolvimento do método CCP, que se passou a designar de <i>jumbo special pile</i> (JSP) e posteriormente surgiu o <i>jet grout pile</i> (JGP);	(XANTHAKOS et al., 1994)
1975	Desenvolvimento de um novo método por um grupo de japoneses, designado de “Kajima” ou <i>Colum Injeção sob pressão</i> (CGC);	(COVIL & SKINNER, 1994; XANTHAKOS et al., 1994)
1979	Utilização da técnica <i>Injeção sob pressão</i> na Venezuela, na construção do metrô de Caracas;	
1980	Implementação da técnica no Brasil, Argentina, Urugui e EUA;	(XANTHAKOS et al., 1994)
Meados de 1980	Começou a ser utilizado em diversos países europeus, tais como França, Grã-Bretanha e Alemanha;	
2013	Aplicação da técnica para injeção de solução de nutrientes visando aumentar a biorremediação de solos contaminados com biodiesel	BONATTO (2013)

Atualmente, a técnica de Injeção sob pressão vem desempenhando um papel fundamental para a Engenharia Civil, nos mais diferentes aspectos de execução de obras (ABRAMENTO et al. 1998). Sua aplicação direta ou indireta em obras de contenção para viadutos, túneis, reforços de fundação, dentre outros, vem sendo largamente aplicado

(CARLETTO, 2009). A Figura 20 apresenta algumas aplicações da metodologia de Injeção sob pressão.

Figura 20: Exemplos de aplicação de Injeção sob pressão em obras



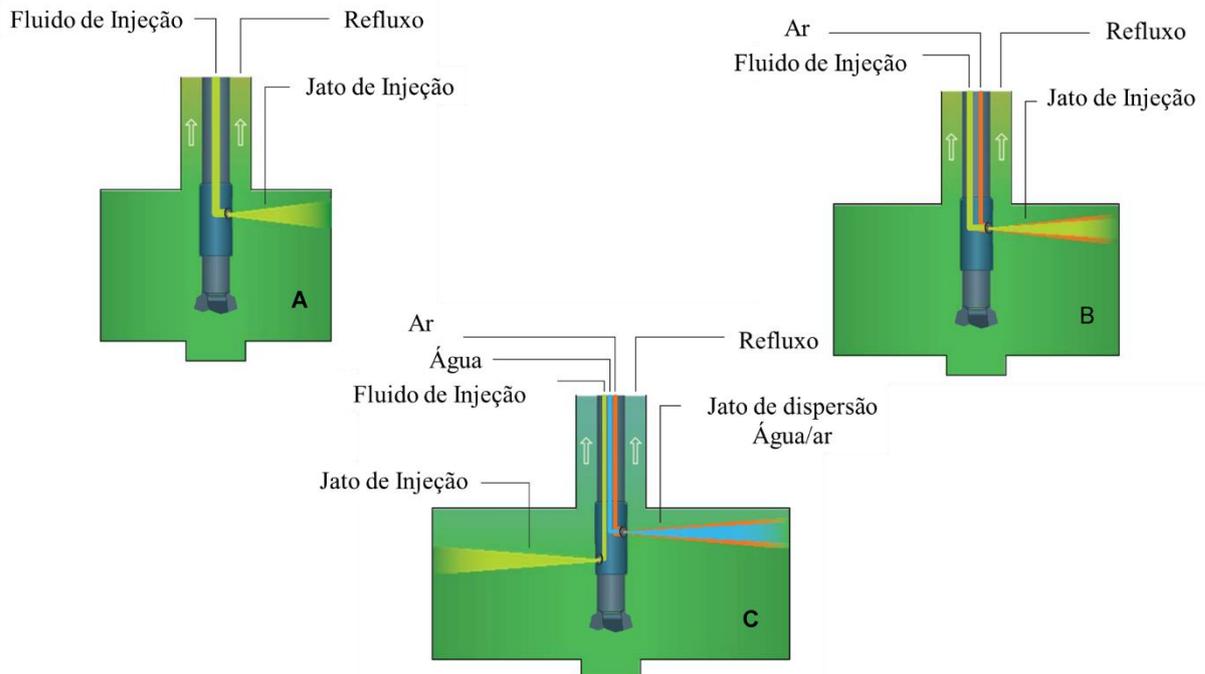
Fonte: Rodrigues (2009).

Segundo Carletto (2009), uma das vantagens características da Injeção sob pressão é a possibilidade de aplicação em volumes reduzidos, fazendo com que apenas uma área foco seja tratada, evitando assim, desperdícios de material.

Segundo Rodrigues (2009), a energia cinética inicial do fluido injetado, se dissipa rapidamente, se esgotando por completo à uma determinada distância do ponto de injeção, sendo esta condição determinada de “raio de influência”. Constata-se ainda que, devido ao processo de desagregação das partículas do solo durante sua mistura com o fluido, a ocorrência de refluxo no espaço entre a parede do solo e a estrutura da haste é comum. Na ocorrência de, por qualquer motivo, o fluido excedente não conseguir se mover até a superfície de aplicação, converte-se a energia cinética de injeção em energia potencial, fazendo com que o fluido “rompa” seu caminho no maciço, promovendo a formação de calcagens.

Durante a evolução da metodologia de Injeção sob pressão, diferentes métodos de aplicação foram desenvolvidos. Visando adaptar-se a diferentes condições de campo, propôs-se sistemas de injeção monofluido (calda), bifluido (calda+ar) e trifluido (calda+ar+água). A Figura 21 apresenta o modelo esquemático para cada processo de injeção.

Figura 21: Sistemas Injeção sob pressão: a) Monofluido, b) Bifluido e c) Trifluido



Fonte: Adaptado de Carletto (2009)

A diferença básica existente entre os diferentes métodos de injeção apresentados pela Figura 21, se dá à distância do raio de influência obtido. Tem-se que a eficiência da injeção monofluido será inferior bifluido, tendo em vista que este último terá o auxílio do ar comprimido envolto em calda de injeção, auxiliando na desagregação do solo. Em contrapartida, o sistema bifluido será menos eficiente que o sistema trifluido, tendo em vista que este injetará a calda em um solo já desagregado por um sistema prévio de injeção água/ar. A Tabela 9 desenvolvida por Carletto (2009), apresenta os diâmetros obtidos por cada tipo de injeção.

Tabela 9: Diâmetros de influência para diferentes tipos de Injeção sob pressão

	Diâmetros de Colunas de Jet [m]		
	Monofluido	Bifluido	Trifluido
Areia densa	1,6	2,1	3
Areia silto argilosa	1,1	1,4	1,8
Areia grosseira	1,4	1,6	2,8
Silte/Argila dura	1	1,3	1,6

Considerando que cada aplicação do sistema de Injeção sob pressão é diretamente dependente das condições do terreno a ser aplicado, diversas constatações empíricas foram obtidas para: Pressão da calda, velocidade de subida da haste, velocidade de rotação da haste, diâmetro dos furos, dentre outras. A Tabela 10 apresenta alguns parâmetros recomendados.

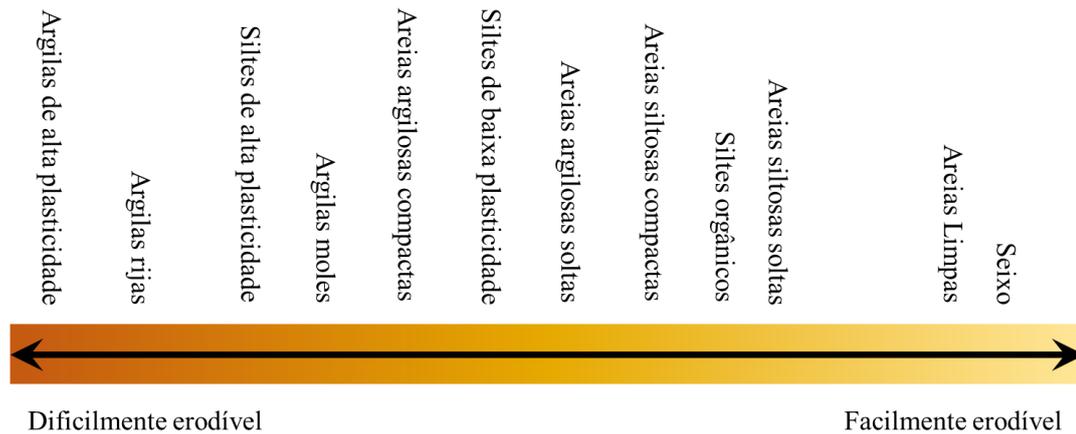
Tabela 10: Valores característicos dos parâmetros dos vários sistemas de Injeção sob pressão.

	Sistema simples		Sistema duplo		Sistema triplo		
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
Pressão de injeção da calda (MPa)	20	60	30	60	3	7	
Fluxo de calda (l/min)	40	120	70	150	70	150	
Pressão de injeção de ar (MPa)	-	-	0,6	1,2	0,6	1,2	
Fluxo de ar (l/min)	-	-	2000	6000	2000	6000	
Pressão de injeção de água (MPa)	-	-	-	-	20	50	
Fluxo de água (l/min)	-	-	-	-	70	150	
Diâmetro do bocal	Injeção de calda (mm)	1,5	3	1,5	3	4	8
	Injeção de água (mm)	-	-	1	2	1	2
	Injeção de ar (mm)	-	-	-	-	1,5	3
Velocidade de rotação (rpm)	10	25	5	10	5	10	
Velocidade de subida (rpm)	10	50	7	30	5	30	

Fonte: Bell (1993)

Segundo Fang et al. (2006) e Wang et al. (2013), as, as características do solo em que a técnica é aplicada interferem diretamente no raio de influência de injeção. Constata-se que solos de granulometria mais grosseira, apresentam raios de injeção maiores do que os observados em granulometrias mais finas. A Figura 22 apresenta uma escala de erodibilidade proposta por Croce & Flora (2000).

Figura 22: Escala de erodibilidade de materiais



Fonte: Croce e & Flora (2000)

Como pode ser observado na Figura 22, os solos que possuem um teor de finos (argilas e siltes) mais elevado, acabam apresentando maiores dificuldades para injeção da calda e, conseqüentemente, menores raios de influência. Segundo Wang et al. (2013), estes efeitos são associados à maior plasticidade presente nestes solos, bem como maior consistência e coesão, fazendo com que a desagregação das partículas seja dificultada, sendo necessário maiores pressões de injeção para a obtenção dos mesmos resultados.

2.8.1 Parâmetros de Execução do Injeção sob pressão

Para a execução de um processo de Injeção sob pressão, faz-se necessário a definição de uma série de parâmetros de projeto, tais como: velocidade de subida e rotação da haste, pressão de injeção de calda, volume injetado, diâmetro e número de injetores e relação água/cimento.

- **Velocidade de rotação da haste**

Consiste na determinação do número mínimo de rotações em um determinado tempo durante o processo de injeção. Esta velocidade é definida pela Equação 16:

(16)

Sendo:

V_r – Velocidade de rotação (rpm)

V_s – Velocidade de subida (m/min)

- **Velocidade de subida da haste**

A velocidade de subida é dependente da tipologia do solo. Como observado na Figura 19, em solos coesivos (finos) o jato tende a se concentrar, sendo necessário reduzir a velocidade de subida. Já em solos mais grosseiros, o jato tende a se dispersar, desagregando as partículas em uma área considerável. A Equação 17 apresenta a metodologia de obtenção da velocidade de subida:

$$V_s = \frac{Q \times \gamma_{calda}}{c \times (1 + \frac{a}{c})} \quad (17)$$

Sendo:

V_s – Velocidade de subida (m/min)

Q - Vazão da calda (m³/min)

γ - Densidade da calda (kg/m³)

C - Composição da Calda (kg/m)

a/c – Relação água cimento

- **Composição da Calda**

Um fator intrínseco na aplicação da técnica de Injeção sob pressão, é a determinação da viscosidade da calda. Esta viscosidade faz-se importante uma vez que sua passagem por entre a haste de injeção, bem como a infiltração nas partículas do solo, é diretamente dependente desta variável. Desta forma, diferentes relações de água/cimento acabam interferindo diretamente no raio de influência exercido em um mesmo solo e em uma mesma pressão. Para a determinação deste parâmetro, utiliza-se a Equação 18:

$$C = \frac{Q \times \left(\frac{1}{V_s}\right) \times \gamma_{calda}}{1 + a/c} \quad (18)$$

Sendo:

C- Composição da calda (kg/m)

V_s – Velocidade de subida (m/min)

Q- Vazão da calda (m³/min)

γ- Densidade da calda (kg/m³)

a/c – Relação água cimento

- **Pressão do fluido aglutinante**

Dentre os fatores interferentes na efetividade de Injeção sob pressão, a pressão do fluido é, sem sombra de dúvida, a mais importante. Isso se deve ao fato de que é a partir dela que o fluido poderá realizar o corte do maciço, bem como a erosão das partículas de solo. Sendo assim, a pressão a ser aplicada é diretamente relacionada ao tipo de solo em que a metodologia será aplicada, uma vez que solos finos apresentam maior resistência à erosão. A Equação 19 apresenta o método de definição da pressão:

$$P = \frac{2 \times I}{\pi \times D_0^2} \quad (19)$$

Sendo:

P- Pressão (Mpa)

D₀- Diâmetro de influência (m)

I – Impacto Dinâmico (m.Mpa)

- **Vazão de Injeção**

A vazão de injeção é diretamente dependente do tipo de sistema de Injeção sob pressão utilizado. Sua obtenção pode ser deduzida da Equação 20:

$$Q = \frac{V_s \times C \times \left(1 + \frac{a}{c}\right)}{\gamma_{calda}} \quad (20)$$

Sendo:

V_s – Velocidade de subida (m/min)

Q - Vazão da calda (m³/min)

C - Composição da calda (kg/m)

γ_{calda} - Densidade da calda (kg/m³)

a/c – Relação água cimento

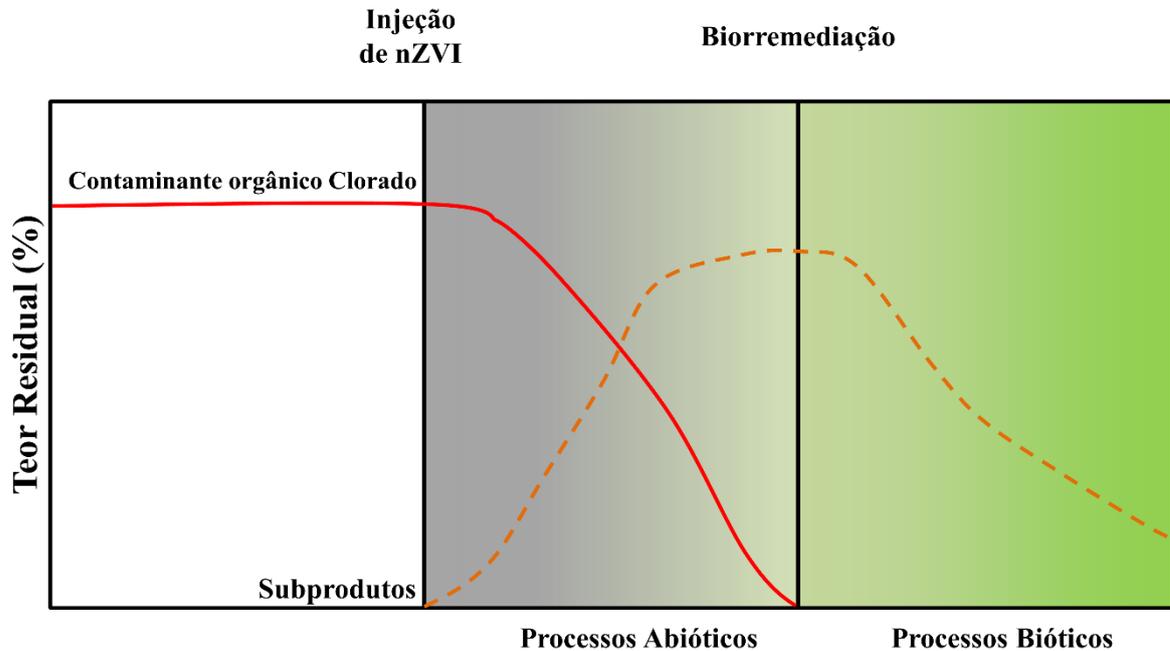
2.9 Nanobiorremediação – uso combinado de nano materiais e biorremediação

Ao selecionar uma tecnologia para remediar um local contaminado com contaminantes orgânicos, muitos fatores, como custos; eficiência, complexidade da tecnologia, tempo necessário para a recuperação, disponibilidade de recursos físicos e humanos para implementar, entre outros, são cuidadosamente avaliados. Embora muitas tecnologias estejam disponíveis para a remediação de áreas contaminadas, o uso de uma única tecnologia para remediação de contaminantes recalcitrantes pode ser caro e também pode não ser eficaz, eficiente ou sustentável (KIM et al, 2011; Le et al, 2015 NĚMEČEK et al., 2016). Assim, é necessário desenvolver e utilizar tecnologias combinadas que envolvam a aplicação de duas ou mais tecnologias em sequência para superar as deficiências em cada tecnologia e tornar o processo menos dispendioso (HE et al, 2006; DINESH et al., 2012; KOENIG et al. 2016).

Desta forma, a possibilidade de utilizar tecnologia físico-química (rápida, mas dispendiosa) para tratar as altas concentrações inicialmente seguidas pela tecnologia biológica (barata, mas relativamente lenta), apresenta-se como alternativa viável, prática e sustentável à aplicação *in situ*. A Figura 23 representa o modelo conceitual do processo de Nanobiorremediação.

Visando a combinação de degradação biótica e abiótica, Le et al (2015) realizaram um estudo para a degradação de uma solução contendo Aroclor 1248 (PCB) usando nZVI (1000 mg / L) e subsequente usando biodegradação com *Burkholderia xenovorans*. Os pesquisadores obtiveram degradação de 89% após a aplicação dos congêneres nZVI. Posteriormente, observou-se uma biodegradação de 90% das bifenilas produzidas após a decloração do PCB pelo metabolismo bacteriano. Neste estudo, não foram observados efeitos tóxicos para microrganismos pelo nZVI.

Figura 23: Conceito de Nanobiorremediação: Injeção inicial de nZVI para reduzir as concentrações da zona de origem e, em seguida, iniciar a biorremediação da contaminação da fonte residual (se houver) e quaisquer subprodutos produzidos

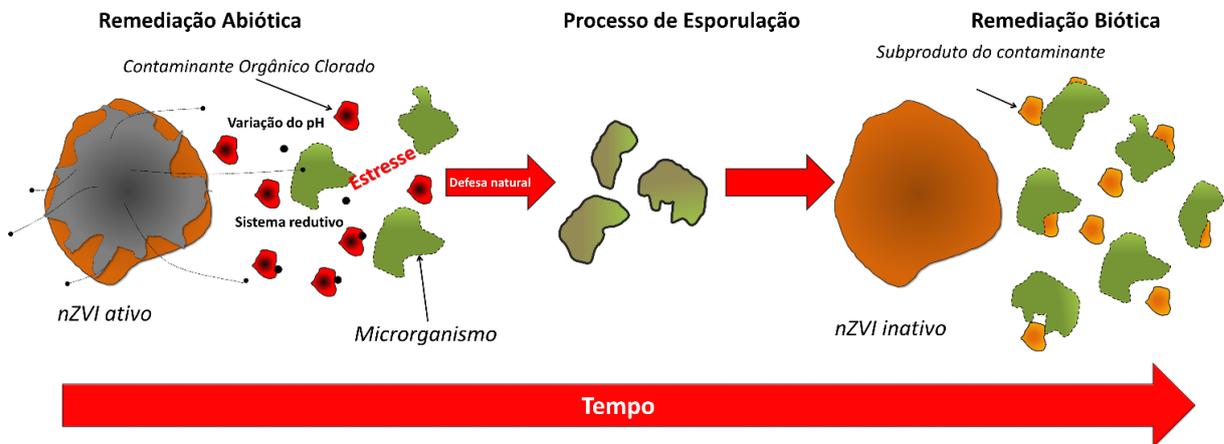


Bokare et al (2010) realizaram um estudo sobre a viabilidade de uma integração entre a biorremediação e processos de redução através de nano partículas em uma solução contaminada com triclosan (5 mg/L). Os pesquisadores promoveram a degradação sequencial do contaminante, submetendo-o a uma descloração anaeróbica através das nano partículas de Pd/Fe. Subsequentemente, uma nova remediação é alcançada, através da oxidação dos subprodutos através da aplicação da enzima produzida pela *Trametes versicolor* (lacase). Os resultados obtidos apresentaram a completa descloração do triclosan 20 minutos após a aplicação, sendo seus subprodutos totalmente oxidados pela enzima microbiana.

Bokare et al (2012) realizaram um estudo combinando processos de descloração por nano partículas de Pd/Fe e ação degradante de *Sphingomonas wittichii* para remediar uma solução contaminante de 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p dioxina. Considerando a alta persistência e a baixa biodegradabilidade do composto, realizou-se um processo de descloração em ambiente anaeróbico com 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina através das nano partículas de Pd/Fe, gerando 100% de descloração em apenas 10 horas de exposição. Após a descloração, o subproduto obtido (dibenzo-p-dioxina), que não passível de remediação pelas nano partículas, foi totalmente degradado pelo metabolismo microbiano. A Figura 24 mostra um modelo

esquemático de tais processos de Nanobiorremediação, avaliando os efeitos existentes na microbiota do solo.

Figura 24: Modelo conceitual das interações da Nanobiorremediação



2.10 Considerações

É bem reconhecido no mundo acadêmico que o solo não é apenas uma matriz sólida inerte e passiva, como foi assumido no passado em vários campos da engenharia e da biologia. O solo é um sistema extremamente complexo, afetado por muitos processos físicos, químicos e biológicos complexos. Cada um desses processos individualmente e seus efeitos acoplados são constantemente alterados por fatores bióticos e abióticos. Entre os componentes do solo, a microbiota acaba por ser o elo mais fraco do sistema, pois pode ser drasticamente afetado pela intervenção humana, alterando assim o ciclo biogeoquímico de vários elementos do solo.

No geral, a compreensão fundamental melhorada dos efeitos das nano partículas nos microrganismos em condições variáveis do solo é crucial para projetar os sistemas de remediação para otimizar a degradação dos contaminantes do solo sem afetar negativamente os microrganismos nativos. Além disso, a Nanobiorremediação que envolve o uso de nanomateriais inicialmente para reduzir os níveis de contaminantes que levam à biodegradação, bem como promover a degradação biológica dos contaminantes visando atingir os parâmetros seguros delimitados pelos órgãos responsáveis. Deste modo, seria possível obter uma forma de remediação eficiente, eficaz e sustentável para remediar tantos locais contaminados no mundo todo.

3 METODOLOGIA

3.1 Caracterização do Solo

Para a realização do experimento, foi utilizado um solo argiloso pertencente ao Campus Experimental de Geotecnia da Universidade de Passo Fundo, região sul do Brasil, sendo este coletado a 1,2 metros de profundidade (horizonte B) em uma trincheira aberta no local. As amostras de solo foram coletadas em estado deformado, sendo estas utilizadas para a caracterização físico-química do material, bem como a moldagem dos corpos de prova e posterior esterilização. Para a caracterização do solo foram realizadas análises de granulometria, limites de Atterberg (liquidez e plasticidade), massa específica, condutividade hidráulica, densidade dos grãos e porosidade, seguindo as orientações propostas pelas NBRs 6457 (1986); 6459 (1984); 7180 (1984); 7181 (1984) e 6508 (1984).

A caracterização físico-química foi realizada segundo a metodologia proposta por Tedesco et al. (1992), sendo definido o pH em água; teor de argila presente no solo; concentração de matéria orgânica; macrosais existentes (N, P, K, S, Ca, Mg); microsais (Mn, Zn, Cu, Fe, Mo, B, Cl); cátions trocáveis (Al, Na); acidez potencial (Al+H); capacidade de troca de cátions (CTC); saturação por bases; saturação por alumínio e; saturação por K.

O solo utilizado para a realização dos ensaios experimentais foi classificado pedologicamente como um Latossolo Vermelho Distrófico Húmico (STRECK et al. 2008). O mesmo é classificado geotecnicamente pela classificação unificada de solos como CH, ou argila de alta plasticidade. A Tabela 11 apresenta a caracterização geotécnica e física do solo de estudo. A Figura 25 apresenta a curva granulométrica do solo em estudo.

Figura 25: Curva granulométrica do solo estudado

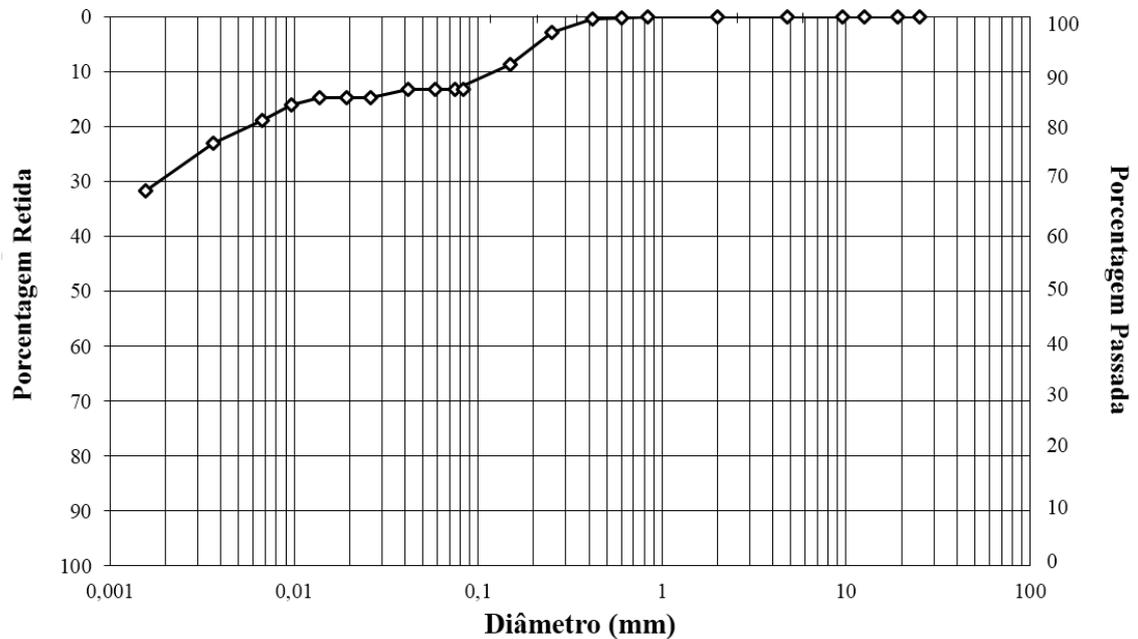


Tabela 11: Caracterização Geotécnica, física e química do solo de estudo.

Parâmetro	Valor
Argila (%)	72
Silte (%)	15
Areia (%)	13
Limite de Liquidez (%)	53,0
Limite de Plasticidade (%)	42,0
Peso Específico das Partículas (kN/m ³)	26,7
Índice de Vazios	1,19
Peso Específico Natural (kN/m ³)	16,3
Grau de Saturação (%)	75,7
Porosidade (%)	54
pH	5,1
Matéria Orgânica (%)	< 0,8
Condutividade Hidráulica (cm/s)	1,39 x10 ⁻³
Fósforo (mg/dm ³)	0,7
Potássio (mg/dm ³)	23
Alumínio (cmolc/dm ³)	2,7
Cálcio (cmolc/dm ³)	1,1
Magnésio (cmolc/dm ³)	0,7
H+Al (cmolc/dm ³)	10,9
CTC (cmolc/dm ³)	12,7
Saturação de Bases (%)	15
Saturação de Alumínio (%)	60

Conforme se observa na Tabela 11, o solo de estudo apresenta um pH ácido, um alto teor de argila e uma baixa CTC, sendo esta última, segundo Streck et al. (2009), uma característica típica e predominante em solos com predominância do argilomineral caulinita, haja vista a conformação estrutural apresentada por esta.

Segundo os dados expostos na tabela supra, o teor de matéria orgânica presente no solo é inferior a 0,8 %, tal resultado se deve a profundidade de coleta de solo adotada, sendo esta uma característica de solos de maior profundidade (MOREIRA e SIQUEIRA, 2002).

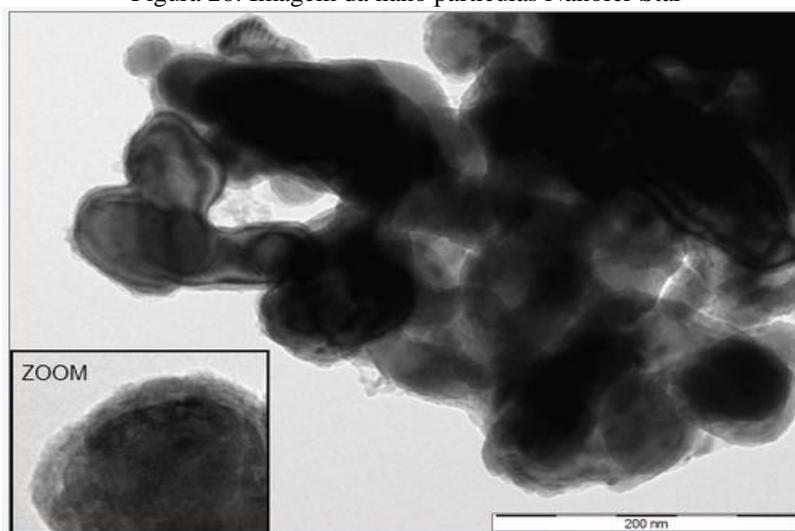
3.2 Nano ferro

Para os ensaios realizados da Tese, foi utilizado nano ferro em pó adquirido com a empresa NANO IRON s.r.o., originária da República Tcheca. O nano ferro utilizado possui estabilização coloidal, sendo, conseqüentemente, mais estável após ativado. A Tabela 12 apresenta as características do nano ferro utilizado e a Figura 26 apresenta a morfologia das nano partículas Nanofer Star, todas obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão.

Tabela 12: Composição do Nano ferro em pó

NanoFer Star	
Composição	Conteúdo em massa (%)
Ferro (Fe)	65 a 80
Magnetita (Fe₃O₄) e óxido de ferro	20 a 30

Figura 26: Imagem da nano partículas Nanofer Star



Fonte: NANOIRON s.r.o, (2014)

3.3 Delineamento Experimental

O Delineamento experimental foi dividido em 6 etapas sequencias e complementares. A sequência adotada foi: A determinação do método de extração e determinação do Pentaclorofenol; A verificação da toxicidade de diferentes concentrações de nano ferro, Pentaclorofenol e Cromo Hexavalente nos microrganismos nativos do solo, bem como a variação da concentração destes ao longo do tempo; A influência do nano ferro na degradação de diferentes contaminações de Pentaclorofenol e Cromo Hexavalente; O desenvolvimento da técnica de Injeção sob pressão, bem como a avaliação da efetividade de injeção da calda; Implementação da técnica de *Injeção sob pressão*, adaptada, para a injeção de nano ferro em solos contaminados com Cromo Hexavalente e Pentaclorofenol em contaminações simples e mistas; A aplicação da técnica Nanobiorremediação em solos contaminados com Pentaclorofenol e uma contaminação consorciada com Cromo Hexavalente; A Figura 27 apresenta o delineamento experimental proposto para cada atividade.

Figura 27: Delineamento experimental proposto



3.4 Processo de Ativação do Nano ferro

O processo de ativação do nano ferro foi realizado através de um disruptor de células da marca UNIQUE. A massa de nZVI correspondente para cada delineamento experimental era pesada e ativado com um volume de água equivalente a 4 vezes sua massa, assim como posposto pelo fabricante.

Após a ativação das nano partículas, realizou-se a vedação dos frascos de armazenamento, reduzindo assim a entrada de oxigênio no sistema, e conseqüentemente, os processos de oxidação do nano ferro ainda durante a ativação. O tempo de ativação foi padronizado como dois ciclos de 3 minutos, valor este obtido através de dados preliminares. A Figura 28 apresenta o processo de ativação das nano partículas.

Figura 28: Disruptor de Células utilizado para ativação do nZVI



3.5 Determinação do método de Extração do Pentaclorofenol

3.5.1 Delineamento experimental

Baseado em estudos preliminares executados por Tessaro (2018), os processos de extração de Pentaclorofenol no solo acabaram mostrando-se complexos de serem realizados com os equipamentos disponíveis. Desta forma, devido à complexidade observada na análise do Pentaclorofenol no solo, definiu-se um delineamento experimental que promovesse um melhor entendimento do processo de extração e determinação da contaminação através do método de espectrometria proposta por Nova-Quadry (1993) e Alves (1998). Segundo os autores, torna-se possível a identificação do Pentaclorofenol através da radiação UV (espectro não visível) no intervalo de comprimento de onda 200 a 320 nm.

Desta forma, definiu-se como variável fixa, o Pentaclorofenol (Sigma-Aldrich), o solvente – Metanol (Merck). Como variável de controle definiu-se a concentração do Pentaclorofenol (1, 3, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 mg/L), o comprimento de onda (λ) - (210, 230, 250, 270). A variável de resposta foi a absorbância obtida.

Como análise complementar, definiu-se a necessidade de realizar uma curva de calibração de extração. Este procedimento visa verificar se os processos físico-químicos do solo poderiam afetar o comportamento das leituras, quando comparados a curva de calibração pura (apenas com solvente). As variáveis fixas adotadas foram o solo (argiloso), o solvente (metanol), o volume de solvente (25 mL), massa de solo (5 g) e o melhor comprimento de onda (baseado nas curvas de solvente). A variável de controle foi a concentração de PCP inserido ao solo (0, 3, 20, 50, 100 mg/kg). A variável de resposta foi a absorbância obtida. A Figura 29 apresenta o delineamento experimental proposto.

Figura 29: Delineamento experimental do método de Extração do Pentaclorofenol



3.5.2 Montagem do experimento

Para o desenvolvimento do delineamento experimental, preparou-se inicialmente uma solução estoque de Pentaclorofenol na concentração de 1000 mg/L (1 mg/mL) e 100 mg/L (0,1 mg/mL), utilizando metanol como solvente padrão. Posteriormente, em balões volumétricos de 50 mL, iniciou-se o processo de diluição. Para cada unidade experimental, coletou-se o volume equivalente da solução de estoque, sendo que para as maiores concentrações, utilizou-se a solução estoque de 1000 mg/L e para as menores, a solução estoque de 100 mg/L.

Para a contaminação do solo, utilizou-se o método proposto por Reddy et al. (2014). Preparou-se 5 alíquotas de 100 g de solo (base seca). Posteriormente, contaminou-se as mesmas utilizando as soluções de estoque já preparadas com a devido volume correspondente. As amostras de solo contaminados foram deixadas para volatilizar em uma capela por 24 horas. Após este período, corrigiu-se a umidade do solo para 34 %. Foram realizadas análises em triplicada para cada uma das unidades experimentais. Coletou-se cerca de 5 gramas da amostra, inseriu-se a mesma em um vial rosqueável da marca Agilent e adicionou-se 25 mL de metanol para a extração. As amostras foram vedadas e colocadas em um agitador por 24 horas. A Figura 30 apresenta o agitador utilizado para a extração do contaminante.

Figura 30: Agitador orbital



Após o período da extração, as amostras foram centrifugadas a 3000 RPM durante 10 minutos. Posteriormente, coletou-se o material sobrenadante com uma seringa cirúrgica, sendo o material posteriormente filtrado com o auxílio de filtros PTFE (resistentes ao solvente de extração) da marca Analítica. O material filtrado foi armazenado em vials de 40 mL, vedados e protegidos da luz até o procedimento de leitura.

Para a determinação da curva de extração, utilizou-se o espectrofotômetro da marca PRO-TOOLS, modelo UV-1600. As leituras foram realizadas utilizando cubetas de quartzo, a qual permite leituras em comprimento de onda inferior a 320 nm. A Figura 31 apresenta o espectrofotômetro utilizado.

Figura 31: Espectrofotômetro UV-1600



3.6 Determinação da toxicidade à microbiota do solo

3.6.1 Delineamento experimental

Tendo em vista que a hipótese da presente tese visa aplicar um processo de Nanobiorremediação, os níveis de toxicidade dos agentes envolvidos (nano ferro, Cromo Hexavalente, Pentaclorofenol e a mistura destes) devem ser mensurados. Desta forma, o solo de estudo foi submetido a contaminações de diferentes concentrações de nZVI, Cr⁶⁺, PCP e Cr⁶⁺/PCP, as quais são apresentadas na Tabela 13. O método utilizado para avaliar os efeitos tóxicos destes elementos do o descrito pela NBR 14.283 (ABNT, 1999). A Figura 32 apresenta o delineamento experimental para o ensaio de toxicidade.

Tabela 13: Delineamento experimental para a determinação da toxicidade

Experimento	Teor de Nano ferro (g/kg)	Concentração PCP (mg/kg)	Concentração Cr VI (mg/kg)	Concentração Cr VI/PCP (mg/kg)
Branco	-	-	-	-
Controle	-	-	-	-
1	10	-	-	-
2	20	-	-	-
3	50	-	-	-
4	100	-	-	-
5	-	3	-	-
6	-	20	-	-
7	-	50	-	-
8	-	100	-	-
9	-	-	10	-
10	-	-	20	-
11	-	-	50	-
12	-	-	100	-
13	-	-	-	10/3
14	-	-	-	20/20
15	-	-	-	50/50
16	-	-	-	100/100

Figura 32: Delineamento da toxicidade dos elementos



3.6.2 Montagem do experimento

Após a coleta e classificação físico-química do solo, este foi passado em uma peneira nº 10 (2,00 mm) para evitar a presença de torrões no meio, tornando o solo o mais homogêneo possível e evitando áreas com variações excessivas de granulometria.

O solo foi posteriormente seco ao ar até atingir a umidade de 8%. Para cada unidade experimental, preparou-se uma alíquota de solo equivalente a 500 gramas (massa seca) e reservou-se. Para a contaminação das unidades experimentais de Pentaclorofenol, utilizou-se a

metodologia proposta por Darko-Kagya et al. (2010). Preparou-se inicialmente uma solução estoque na concentração de 1000 mg/L, utilizando hexano como solvente padrão. Posteriormente, coletou-se uma alíquota desta solução, sendo estes valores equivalentes à cada contaminação proposta. Após a coleta da alíquota, a mesma foi em 300 mL de hexano. A solução contaminante foi então misturada ao solo, promovendo a completa cobertura deste. Realizou-se a homogeneização da mistura por 10 minutos, visando uma melhor dispersão do contaminante em toda a amostra. Após este procedimento, o solo foi deixado dentro de uma capela por 24 horas, visando a total evaporação do solvente. Posteriormente, realizou-se a correção da umidade do solo.

Para a contaminação das amostras com Cromo Hexavalente, realizou-se uma pré-contaminação, submetendo o solo destinado a este delineamento a submersão em 350 mL de hexano, com posterior volatilização deste. Este procedimento foi tomado para reduzir efeitos adversos que a presença do solvente pudesse promover nas amostras contaminadas com PCP. Após a volatilização do hexano, preparou-se uma solução estoque de Cr^{6+} , na concentração de 1000 mg/L, utilizando dicromato de potássio como reagente base. Posteriormente, coletou-se uma alíquota desta solução, sendo estes valores equivalentes à cada contaminação proposta. Após esta etapa, diluiu-se esta alíquota no volume calculado para a correção da umidade do solo. Realizou-se então a mistura das amostras, visando uma melhor homogeneidade de contaminação.

Para as amostras com contaminação mista (Cromo/PCP), realizou-se o mesmo procedimento das contaminações anteriores, promovendo inicialmente a contaminação com PCP, e, após a volatilização do solvente, promoveu-se a contaminação com de Cr^{6+} juntamente com a água destinada a correção da umidade. Este procedimento foi adotado devido à complexidade promovida pela hidrofobicidade do solvente utilizado para a contaminação de PCP. A Figura 33 apresenta o experimento de toxicidade.

Figura 33: Reatores do ensaio de toxicidade dos elementos



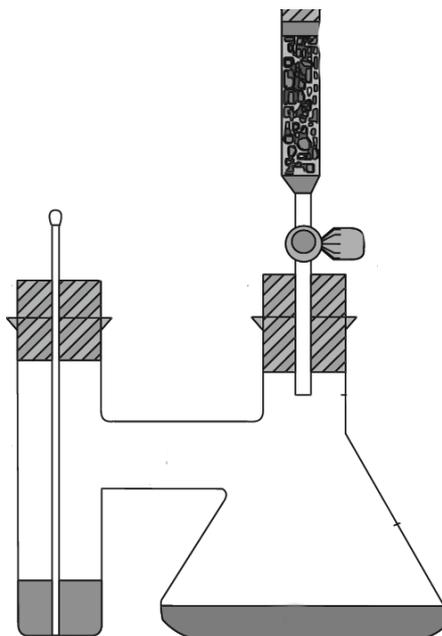
3.6.3 Teor da contaminação ao longo do tempo

Juntamente com o teste de toxicidade, realizou-se a separação de uma alíquota de 500 gramas (base seca) de cada contaminação, visando a determinação da variação da concentração ao longo do tempo. As análises foram realizadas nos tempos 0, 7, 15, 30, 45, 60 e 100 dias.

3.6.4 Determinação da produção de CO₂

De cada unidade experimental contaminada, coletou-se 50 gramas (base seca) em triplicata, sendo estas inseridas em frascos hermeticamente fechados, denominados “respirômetros” ou frascos de Bartha. Através destes recipientes, foi possível determinar a geração de dióxido de carbono (CO₂) oriundo da atividade microbiana. Os frascos são compostos por duas câmaras de armazenamento, sendo uma destinada a solo e/ou resíduo para análise e a outra para a inserção de 20 mL de hidróxido de sódio (0,5 mol/L), agente responsável pelo armazenamento do dióxido de carbono. A Figura 34 apresenta o modelo esquemático do Frasco de Bartha

Figura 34: Modelo esquemático do Frasco de Bartha



As determinações de dióxido de carbono produzidas foram realizadas a cada 2 dias, coletando uma alíquota de 10 mL do hidróxido de sódio, passando este para um Erlenmeyer (125 mL), ao qual foi 1 mL de Ba_2Cl_2 (1 mol/L) e duas gotas de fenolftaleína. Esta solução foi titulada com uma solução de HCl (0,2 mol/L), anotando o volume utilizado para regularização do pH à 7. Após esta etapa, 20 mL de uma nova solução de hidróxido de sódio era inserida nos respirômetros, sendo estes novamente vedados.

A determinação da concentração de dióxido de carbono gerado se deu através do volume de HCl utilizado para reduzir o pH da solução de hidróxido de sódio a +7, usando fenolftaleína como indicador. Compara-se assim, o volume de HCl utilizado na amostra real, com o utilizado em uma amostra “branca” (sem a presença de solo). O método consiste no aprisionamento do CO_2 produzido pelos microrganismos em uma solução de hidróxido de sódio, formando Na_2CO_3 . Visando o isolamento da reação de HCl apenas com as moléculas excedentes de NaOH, adiciona-se uma solução de BaCl_2 , a qual reage com o Na_2CO_3 , formando um precipitado de BaCO_3 , sequestrando assim o carbonato e isolando a reação de HCl. A Equação 21 e 22 apresentam a reação citada.



Com o volume de HCl utilizado para a neutralização do pH da solução de hidróxido de sódio, faz-se, através de estequiometria, a concentração de CO₂ produzida pelos microrganismos do solo em cada um dos tempos determinados. A Equação 23 apresenta este processo estequiométrico.

$$C - CO_2(mg) = (B - V) \times M \times f \times 6 \times (V_1 \times V_2) \quad (23)$$

B= Volume de HCl gasto no branco (mL);

V = Volume de HCl gasto na amostra (mol/L);

M = Concentração real do HCl (mol/L);

6 = Massa atômica do C(12) dividido pelo número de mols de CO₂ que reagem com o NaOH

V1 = Volume de NaOH usado na captura de CO₂ (mL);

V2 = Volume de NaOH usado na titulação (mL);

F = fator de correção do HCl;

3.6.5 Determinações analíticas

3.6.5.1 Análise de Pentaclorofenol

Para a determinação da concentração do Pentaclorofenol, utilizou-se a metodologia desenvolvida no item 3.5. Foram realizadas análises em triplicada para cada uma das unidades experimentais. Coletou-se cerca de 5 gramas da amostra, inseriu-se a mesma em um vial rosqueável da marca Agilent e adicionou-se 25 mL de metanol para a extração. As amostras foram vedadas e colocadas em um agitador por 24 horas.

Após o período da extração, as amostras foram centrifugadas a 3000 RPM durante 10 minutos. Posteriormente, coletou-se o material sobrenadante com uma seringa cirúrgica, sendo o material posteriormente filtrado com o auxílio de filtros PTFE (resistentes ao solvente de extração), com diâmetro de poro de 0,22 µm da marca Analítica. O material filtrado foi armazenado em vials de 40 mL, vedados e protegidos da luz até o procedimento de leitura.

Para a determinação do teor de contaminante, utilizou-se a metodologia idealizada por Novy-Quadri (1993), a qual promove a leitura de concentração do pentaclorofenol através do espectro UV, expresso no item 3.5. O espectrofotômetro utilizado foi da marca PRO-TOOLS, modelo UV-1600.

3.6.5.2 Análise de Cromo Hexavalente

Para extração do Cromo Hexavalente presente no solo, seguiu-se o procedimento descrito no método 3060a (USEPA, 1996). O método consiste na pesagem de aproximadamente 2,5 gramas de solo contaminado, a adição de cloreto de magnésio, uma solução tampão de fosfato, bem como 50 mL de uma solução alcalina, seguindo de uma digestão à 95°C por 1 hora. Este método visa transferir o Cromo presente no solo para a solução digestora, evitando assim que este seja reduzido em função do pH.

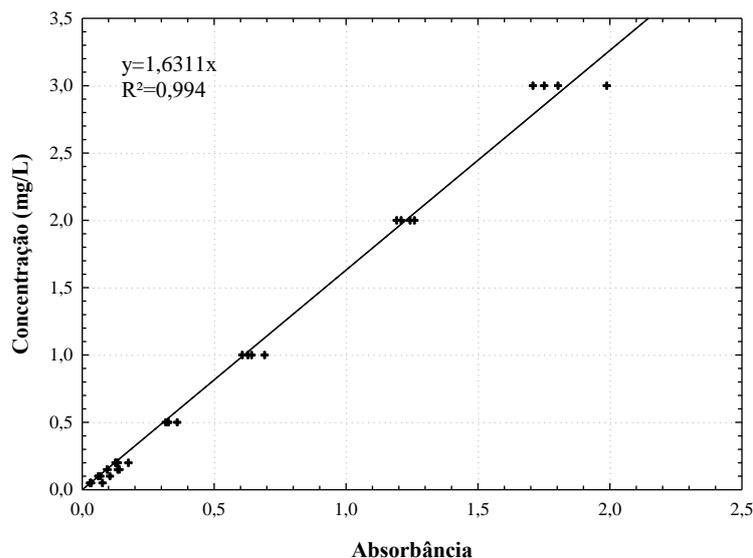
Após a digestão alcalina das amostras, as mesmas eram filtradas e submetidas a uma redução à pH 7,5, através de uma solução de ácido nítrico. Após esta redução de pH, ocorre a precipitação de um carbonato, fazendo-se necessário uma nova filtragem das amostras, sendo estas posteriormente avolumadas a 100 mL.

A determinação da concentração de Cromo Hexavalente existentes nas amostras, foi realizada através da metodologia descrita no método 7196a (USEPA, 1992) e NBR 13738 (ABNT, 1996). Este método consiste na determinação colorimétrica do Cromo Hexavalente através do método de absorção de espectro visível através da difenilcarbazida [DFC (C₁₃H₁₄N₄O)]. Nesta análise, ocorre a reação entre o Cromo solúvel e a DFC (H₄L), resultando na formação de quelatos de coloração violeta intensa ([Cr(HL)₂]⁺). A Equação 24 apresenta a reação existente.



Tendo em vista que esta reação ocorre em meio ácido, o método descreve a necessidade de adicionar 2 mL de uma solução de DFC à cada uma das amostras, sendo posteriormente realizado a acidificação até pH 2. Desta forma, o Cromo Hexavalente existente na amostra é reduzido e complexado pela DFC. Após a redução do pH, aguarda-se cerca de 10 minutos para que a coloração das amostras se estabilize, sendo estas encaminhadas para a leitura em um espectrofotômetro da marca PRO-TOOLS, modelo UV-1600, no espectro visível de comprimento de onda (λ) de 540 nm. Como recomendado pelo método, determinou-se uma curva padrão de calibração de 8 pontos de concentração conhecida, para cada solução de DFC preparada, apresentando em todas as ocasiões, valores de regressão acima de 0,99. A Figura 35 apresenta uma das curvas de calibração preparadas para o experimento.

Figura 35: Compilado de curvas de calibração (Cr^{6+}) utilizadas no experimento



3.7 Determinação da Eficiência de Degradação

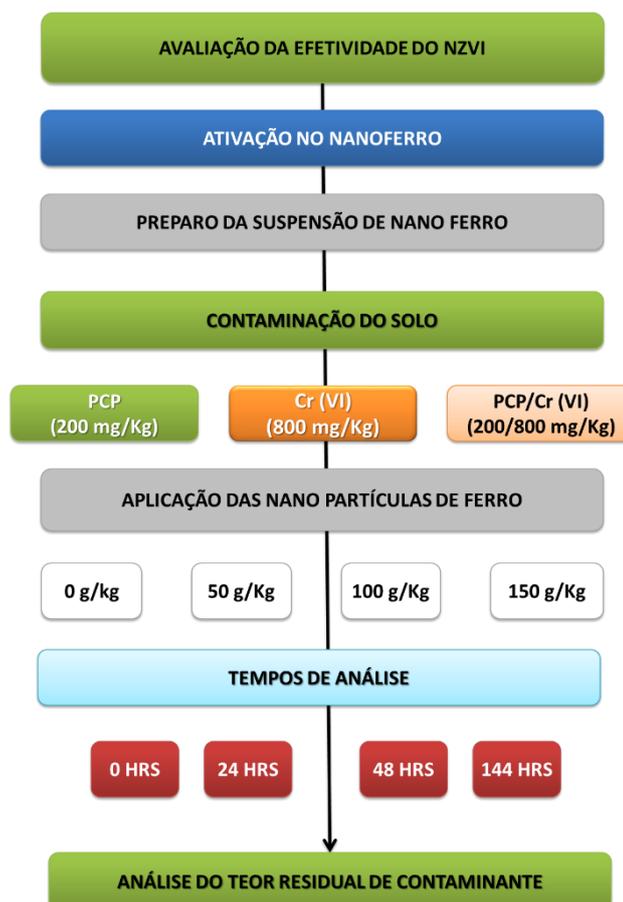
3.7.1 Delineamento experimental

Visando avaliar a efetividade de degradação de contaminantes orgânicos (PCP) e inorgânicos (Cr^{6+}), bem como uma possível seletividade em contaminações mistas, determinou-se um delineamento experimental composto ($2^2 \times 4^1$), sendo as variáveis fixas o tipo de solo (argiloso) e o tipo de nano ferro (NanoFer Star). As variáveis de controle foram as concentrações de nano ferro (0, 50, 100 e 150 g/kg); A concentração de Pentaclorofenol (0 e 200 mg/kg) e a concentração de Cromo Hexavalente (0 e 800 mg/kg). Com a finalidade de analisar a reatividade do nano ferro ao longo do tempo, determinou-se as concentrações nos tempos 0, 24, 48 e 144 horas. O experimento foi realizado com 3 repetições por combinação de variáveis, visando avaliar o erro experimental do ensaio, totalizando 16 combinações e 96 ensaios para cada tempo, visto que a determinação da concentração de cada contaminante é realizada de maneira distinta. Como variável de resposta foi considerado os teores de contaminante remanescentes no solo. A Tabela 14 os níveis codificados e reais das variáveis utilizadas. A Figura 36 apresenta o fluxograma experimental proposto

Tabela 14: Delineamento experimental para a análise da efetividade do nZVI

Experimento	Teor de nano ferro (g/kg)	Concentração Pentaclorofenol (mg/kg)	Concentração Cromo VI (mg/kg)
1	0 (-2)	0 (-1)	0 (-1)
2	0 (-2)	200 (+1)	0 (-1)
3	0 (-2)	0 (-1)	800 (+1)
4	0 (-2)	200 (+1)	800 (+1)
5	50 (-1)	0 (-1)	0 (-1)
6	50 (-1)	200 (+1)	0 (-1)
7	50 (-1)	0 (-1)	800 (+1)
8	50 (-1)	200 (+1)	800 (+1)
9	100 (+1)	0 (-1)	0 (-1)
10	100 (+1)	200 (+1)	0 (-1)
11	100 (+1)	0 (-1)	800 (+1)
12	100 (+1)	200 (+1)	800 (+1)
13	150 (+2)	0 (-1)	0 (-1)
14	150 (+2)	200 (+1)	0 (-1)
15	150 (+2)	0 (-1)	800 (+1)
16	150 (+2)	200 (+1)	800 (+1)

Figura 36: Delineamento da avaliação da análise da efetividade do nZVI



3.7.2 Montagem do experimento

Após a coleta e classificação físico-química do solo, este foi passado em uma peneira nº 10 (2,00 mm) para evitar a presença de torrões no meio, tornando o solo o mais homogêneo possível e evitando áreas com variações excessivas de granulometria.

O solo foi posteriormente seco ao ar até atingir a umidade de 8%. Para cada unidade experimental, preparou-se uma alíquota de solo equivalente a 200 gramas (massa seca) e reservou-se. Para a contaminação das unidades experimentais de Pentaclorofenol, utilizou-se a metodologia proposta por Reddy et al. (2014). Preparou-se inicialmente uma solução estoque na concentração de 1000 mg/L, utilizando hexano como solvente padrão. Posteriormente, coletou-se uma alíquota de 40 mL (equivalente a 40 mg de PCP) e diluiu-se a mesma em 100 mL de hexano. A solução contaminante foi então misturada ao solo, promovendo a completa cobertura deste. Realizou-se a homogeneização da mistura por 10 minutos, visando uma melhor dispersão do contaminante em toda a amostra. Após este procedimento, o solo foi deixado dentro de uma capela por 24 horas, visando a total evaporação do solvente. Posteriormente, realizou-se a correção da umidade do solo.

Para a contaminação das amostras com Cromo Hexavalente, realizou-se uma pré-contaminação, submetendo o solo destinado a este delineamento a submersão em 120 mL de hexano, com posterior volatilização deste. Este procedimento foi tomado para reduzir efeitos adversos que a presença do solvente pudesse promover nas amostras contaminadas com PCP. Após a volatilização do hexano, preparou-se uma solução estoque de Cr^{6+} , na concentração de 8000 mg/L, utilizando dicromato de potássio como reagente base. Desta solução de estoque, retirou-se uma alíquota de 20 mL (equivalente a 160 mg) e diluiu-se a mesma no volume calculado para a correção da umidade do solo. Posteriormente, realizou-se a mistura das amostras, visando uma melhor homogeneidade de contaminação.

Para as amostras com contaminação mista (Cromo/PCP), realizou-se o mesmo procedimento das contaminações anteriores, promovendo inicialmente a contaminação com PCP, e, após a volatilização do solvente, promoveu-se a contaminação com de Cr^{6+} juntamente com a água destinada a correção da umidade. Este procedimento foi adotado devido a complexidade promovida pela hidrofobicidade do solvente utilizado para a contaminação de PCP. As determinações analíticas seguiram o procedimento descrito no item 3.6.5

3.8 Determinação da eficiência do sistema de Injeção

3.8.1 Determinação das pressões de injeção

Para a determinação da pressão de aplicação nos corpos de prova, delimitou-se um pequeno delineamento experimental, avaliando a vazão de saída na haste para diferentes pressões. Para o delineamento adotou-se como variáveis fixas: o equipamento de injeção, o fluido (água- temperatura ambiente) e o compressor. Como variável de controle, adotou-se diferentes pressões (100, 200, 300, 400, 500 e 600 kPa). A variável de resposta obtida foi a vazão de saída ao longo do tempo.

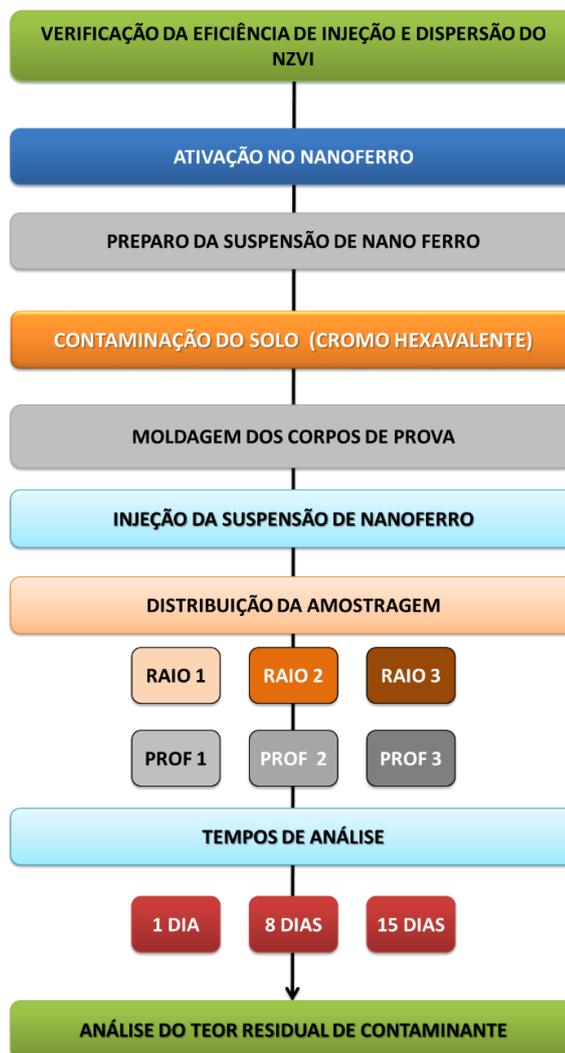
Posteriormente, determinou-se um novo delineamento experimental complementar, a fim de verificar a variação da vazão de saída com o acréscimo da concentração de nZVI. As variáveis fixas foram: O equipamento de injeção, o fluido, o compressor e a pressão aplicada. A variável de controle foi a concentração de nZVI (0, 10, 30, 60, 90, 120 e 150 g/L). Como variável de resposta, adotou-se a variação da vazão de saída ao longo do tempo.

Para a execução do delineamento experimental, avolumou-se 2 litros de água destilada em uma das câmaras pressurizadas para cada pressão adotada. Posteriormente, iniciou-se abertura do sistema, coletando o material injetado com o auxílio de uma proveta. Após a passagem dos primeiros 200 mL do fluido, e, conseqüentemente, estabilização da vazão, passou-se a contabilizar o tempo necessário para a passagem de 200 a 200 mL. Os testes foram realizados em triplicata, para cada pressão, sendo coletados 8 pontos por ensaio.

3.8.2 Delineamento Experimental

O delineamento experimental desta etapa tem como finalidade avaliar a eficácia e homogeneidade da dispersão do nZVI durante o processo de injeção nos corpos de prova. A Figura 37 apresenta o fluxograma experimental proposto

Figura 37: Fluxograma experimental da verificação da eficiência de injeção e dispersão no nZVI



No delineamento experimental proposto tem-se como variáveis fixas o tipo de solo (argiloso), a umidade do solo (34 %) e o índice de vazios (1,22), a contaminação utilizada (Cr^{6+} -100 mg/kg) e a concentração da suspensão de nano ferro (25 g/Kg). As variáveis de controle foram o tempo de ação do nano ferro no meio (0, 7, 15 dias), a distância do centro de injeção (4, 8, 12 cm) e as profundidades de coleta (2,5, 7,5 e 12,5 cm). A variável de resposta será o percentual de redução da contaminação, baseado em uma amostra de atenuação natural, mantida nas mesmas condições de controle.

3.8.3 Equipamento utilizado

O equipamento para injeção teve seu processo de desenvolvimento iniciado por Bonatto (2011), com a finalidade de promover um processo de bioaumentação em solos contaminados com biodiesel. A partir deste modelo inicial, realizou-se uma série de adaptações que pudesse compor a nova aplicação.

O sistema proposto apresenta um controle rotacional manual, que coordena a velocidade de subida da haste de injeção. A vazão de injeção através do controle de pressão aplicado sobre as câmaras de armazenamento. Estas câmaras são interligadas através de válvulas metálicas e mangueiras de pvc, sendo cada uma com capacidade de 2 litros. Este sistema pressurizado proporciona uma vazão uniforme da suspensão ao longo do tempo.

A haste de injeção foi idealizada a partir de modelos utilizados em aplicações *in situ* da técnica de *Injeção sob pressão*. A haste apresenta uma altura de 60 centímetros de altura e 12 milímetros de diâmetro interno. O baixo diâmetro da haste foi adotado visando evitar a ruptura lateral do corpo de prova, tendo em vista que este, diferentemente dos modelos *in situ*, apresenta um diâmetro limite de influência. A haste apresenta uma ponta cônica rosqueável para facilitar a penetração no solo, bem com a limpeza interna da haste. Para a liberação da suspensão de nZVI, 12 orifícios de 0,47 mm foram distribuídos na parte inferior da haste, distribuídos em 3 níveis, com um orifício por quadrante e uma rotação de 30° para cada nível. Esta composição foi idealizada para que a dispersão da suspensão fosse homogênea em todas as direções, dentro do corpo de prova. O sistema de controle de subida foi realizado com um sistema de rosca sem fim. A Figura 38 apresenta o modelo proposto para a haste de injeção, a Figura 39, Figura 40, Figura 41 apresenta o modelo do sistema de injeção.

Figura 38: Vista Detalhamento da Haste de Injeção

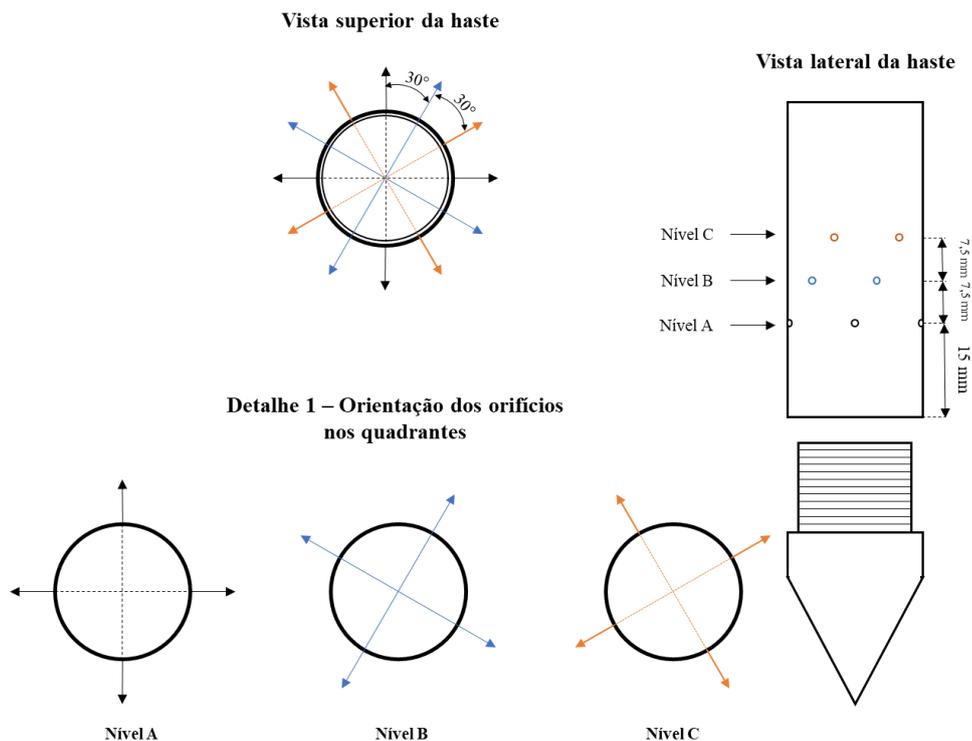


Figura 39: Detalhamento da câmara de pressurização

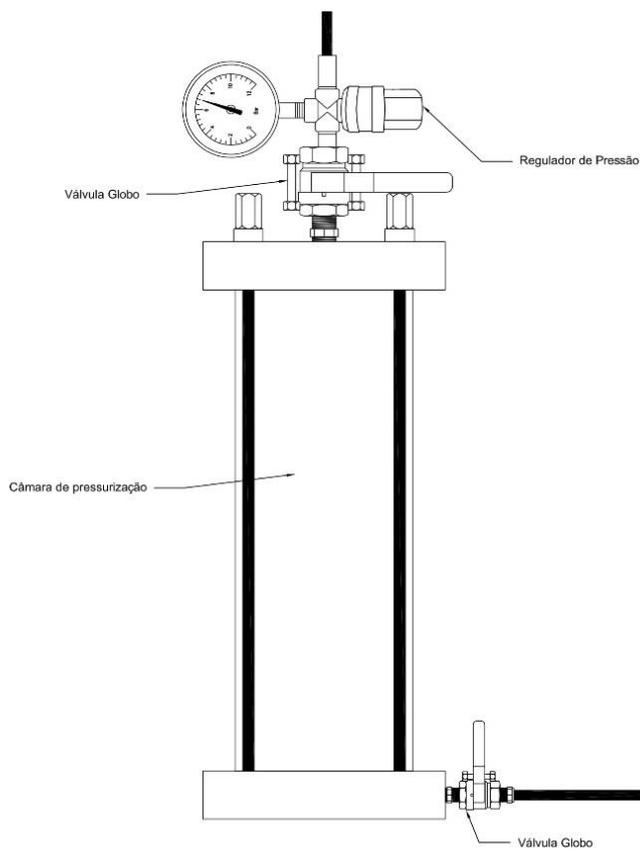
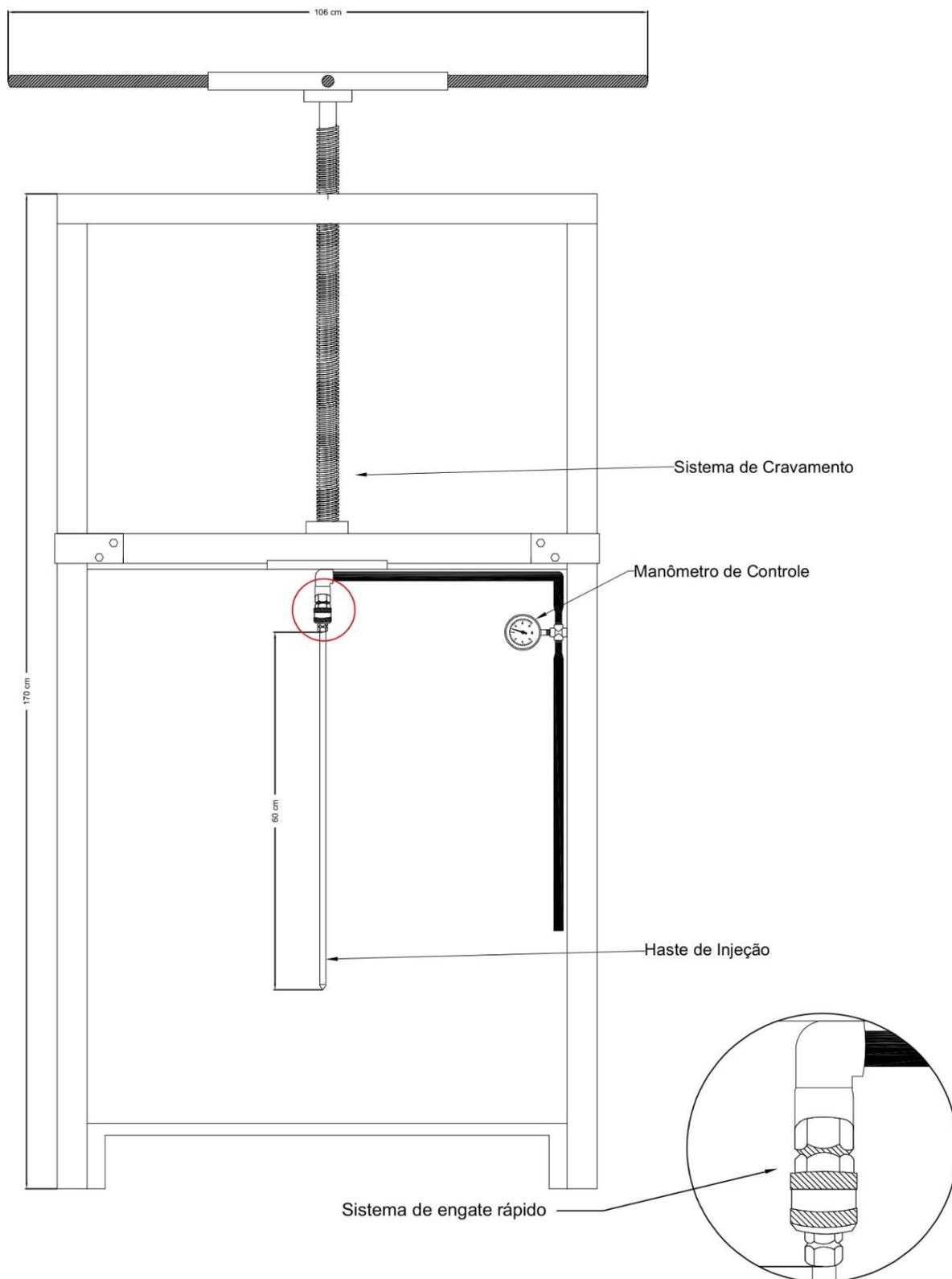


Figura 40: Vista Frontal Detalhada do sistema de Injeção



3.8.4 Moldagem dos corpos de Prova

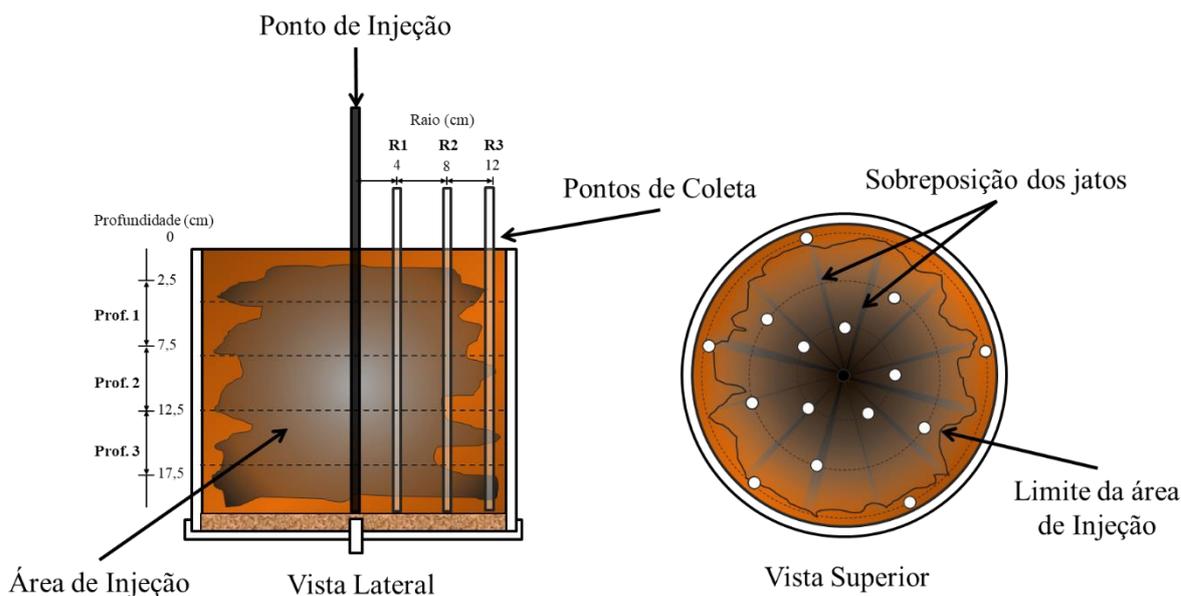
Os corpos de prova do experimento de injeção *ex situ* foram moldados com o mesmo solo utilizado para os experimentos anteriores. O solo foi seco até a umidade de 8%, visando facilitar o controle do volume de água e contaminante a ser inserido no mesmo. Na moldagem dos corpos de prova utilizou-se com os parâmetros de moldagem o índice de vazios e umidade naturais (1,22 e 34%). O Reator utilizado foi um tubo de PVC de parede rígida de 300 mm de altura e 300 mm de diâmetro. Entretanto, para facilitar o procedimento de injeção, adotou-se a altura de 200 mm para o corpo de prova, restando desta forma, 100 mm para o sistema de drenagem de fundo.

Visando obter uma melhor homogeneidade de compactação, o corpo de prova foi compactado em camadas de 4 centímetros, proporcionando maior coerência de densidade em todo o perfil de solo. O processo de contaminação adotado foi o mesmo seguido para os demais delineamentos experimentais. Contudo, devido a elevada massa de solo a ser contaminada, cerca de 22 kg (massa seca), realizou-se a contaminação por camadas individuais, sendo, no entanto, utilizado a mesma solução de estoque para tal, evitando assim variações entre as contaminações.

3.8.5 Processo de Amostragem

Para a determinação da dispersão do processo de injeção, definiu-se a coleta de amostras em 3 diferentes raios de injeção (4, 8 e 12), bem como de 3 diferentes profundidades (2,5-7,5; 7,5-12,5; 12,5-17,5 cm), desconsiderando-se os 2,5 cm iniciais e finais dos corpos de prova. O procedimento de extração e leitura dos contaminantes seguiu a metodologia proposta 3.6.5. A Figura 42 apresenta de maneira esquemática o procedimento de amostragem do solo contaminado.

Figura 42: Vista do reator de injeção



3.9 Avaliação da eficiência de degradação do processo de injeção

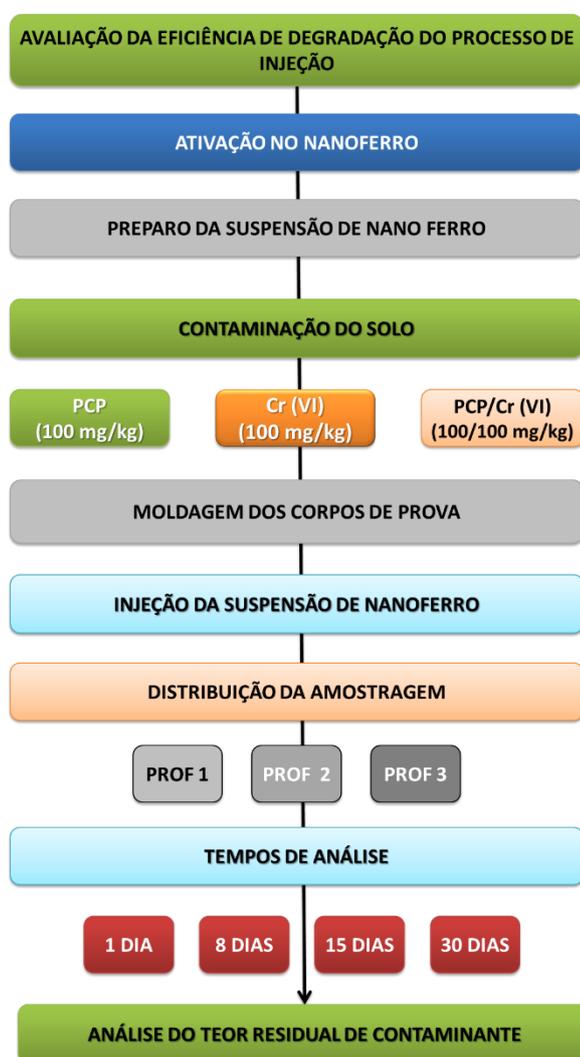
3.9.1 Delineamento Experimental

O delineamento experimental desta etapa tem como finalidade avaliar o processo de degradação do contaminante através do nano ferro através de processos de injeção nos corpos de prova. No delineamento experimental proposto tem-se como variáveis fixas o tipo de solo (argiloso), a umidade do solo (34 %) e o índice de vazios (1,22). As variáveis de controle a concentração da suspensão de nano ferro (12,5 e 25 g/Kg), o tempo de ação do nano ferro no meio (0, 7, 15, 30 dias), as profundidades de coleta (2,5, 7,5 e 12,5 cm) e o tipo de contaminação (PCP, Cr^{6+} e $\text{PCP}+\text{Cr}^{6+}$). A variável de resposta será o percentual de redução da contaminação, baseado em uma amostra de atenuação natural, mantida nas mesmas condições de controle. A Tabela 15 apresenta o delineamento experimental proposto. A Figura 43 apresenta o fluxograma experimental desenvolvido.

Tabela 15: Delineamento experimental dos corpos de prova para injeção

Reator	Técnicas de Remediação	Contaminante
1	Atenuação natural	PCP
2	Atenuação natural	Cr6+
3	Atenuação natural	PCP+Cr6+
4	Nanobioremediação	PCP
5	Nanoremediação	Cr6+
6	Nanobioremediação	PCP+Cr6+

Figura 43: Fluxograma experimental da avaliação da eficiência de degradação do processo de injeção



3.9.2 Moldagem dos corpos de Prova

Para este experimento, utilizou-se a mesma metodologia de moldagem disposta no item 3.8.4, descrito para a análise da eficiência de dispersão do nZVI.

3.9.3 Processo de Amostragem

Para a determinação da dispersão do processo de injeção, definiu-se a coleta de amostras em 3 diferentes profundidades (2,5-7,5; 7,5-12,5; 12,5-17,5 cm), desconsiderando-se os 2,5 cm iniciais e finais dos corpos de prova. Visando ainda observar a redução global da contaminação, realizou-se análises em 3 camadas do corpo de prova, coletando-se assim amostras compostas de toda a área do experimento. O procedimento de extração e leitura dos contaminantes seguiu a metodologia proposta no item 3.6.5.

3.10 Ensaio de Nanobiorremediação

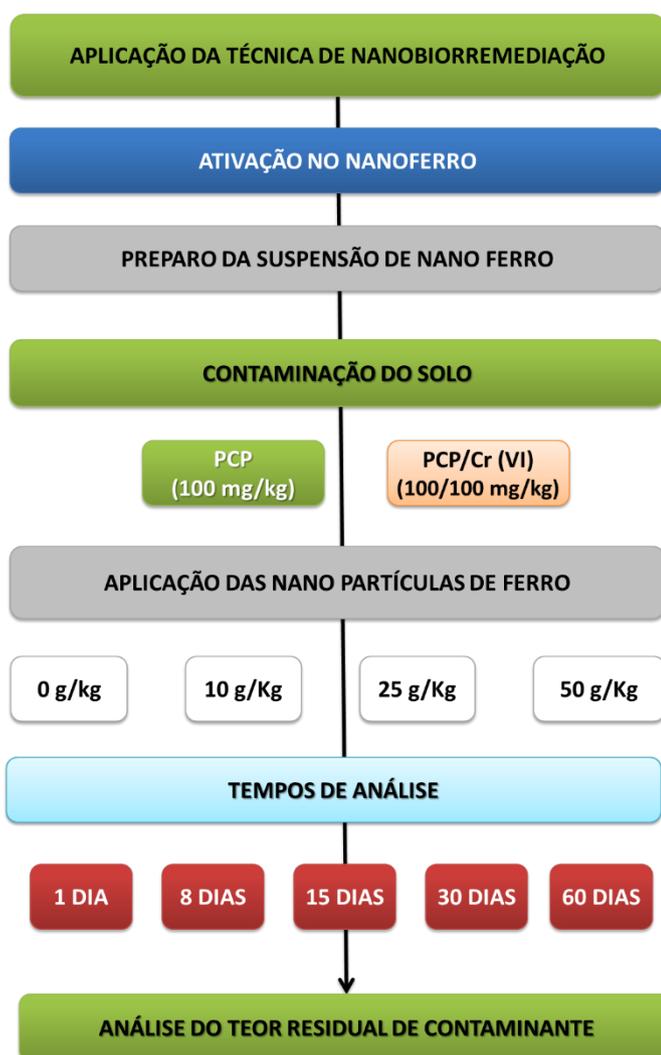
3.10.1 Delineamento Experimental

Com base nos resultados obtidos com os ensaios de toxicidade e de reações físico químicas, definiu-se o delineamento experimental desta etapa. Visou-se avaliar a eficácia da degradação química, oriunda dos processos redutivos do nZVI, associados com a ação microbiana dos microrganismos nativos do solo. Neste delineamento experimental, definiu-se como variáveis fixas, o tipo de solo (argiloso), o nano ferro utilizado (Nanofer Star). Como variáveis de controle, a contaminação [PCP (100 mg/kg) e Cr⁶⁺/PCP (100/100 mg/kg)], a concentração de nZVI (0, 10, 25 e 50 g/kg) e o tempo de análise (0, 7, 15, 30, 60). Como variável de resposta, utilizou-se o teor residual de contaminação do Pentaclorofenol e do Cromo Hexavalente. A Tabela 16 apresenta o delineamento experimental proposto. A Figura 44 apresenta o fluxograma experimental adotado.

Tabela 16: Delineamento dos experimentos de Nanobiorremediação

Reator	Teor nZVI (g/kg)	Contaminante inserido
1	0 (-2)	PCP (-1)
2	10 (-1)	PCP (-1)
3	25 (+1)	PCP (-1)
4	50 (+2)	PCP (-1)
5	0 (-2)	PCP+Cr ⁶⁺ (+1)
6	10 (-1)	PCP+Cr ⁶⁺ (+1)
7	25 (+1)	PCP+Cr ⁶⁺ (+1)
8	50 (+2)	PCP+Cr ⁶⁺ (+1)

Figura 44: Fluxograma experimental da aplicação da técnica de Nanobiorremediação



3.10.2 Montagem do experimento

Para a montagem do equipamento, o solo foi seco ao ar até atingir a umidade de 8%. Para cada unidade experimental, preparou-se uma alíquota de solo equivalente a 1000 gramas (massa seca) e reservou-se. Para a contaminação das unidades experimentais de Pentaclorofenol, utilizou-se a metodologia proposta por Darko-Kagya et al. (2010). Preparou-se inicialmente uma solução estoque na concentração de 1000 mg/L, utilizando hexano como solvente padrão. Posteriormente, coletou-se uma alíquota de 100 mL (equivalente a 100 mg de PCP) e diluiu-se a mesma em 500 mL de hexano. A solução contaminante foi então misturada ao solo, promovendo a completa cobertura deste. Realizou-se a homogeneização da mistura por 10 minutos, visando uma melhor dispersão do contaminante em toda a amostra. Após este procedimento, o solo foi deixado dentro de uma capela por 24 horas, visando a total evaporação do solvente. Posteriormente, realizou-se a correção da umidade do solo.

Do montante total de solo contaminado com PCP, retirou-se uma alíquota de 500 g (base seca) para ser contaminado com Cr^{6+} . Após a volatilização do hexano, preparou-se uma solução estoque de Cr^{6+} , na concentração de 1000 mg/L, utilizando dicromato de potássio como reagente base. Desta solução de estoque, retirou-se uma alíquota de 50 mL (equivalente a 50 mg) e diluiu-se a mesma no volume calculado para a correção da umidade do solo. Posteriormente, realizou-se a mistura das amostras, visando uma melhor homogeneidade de contaminação.

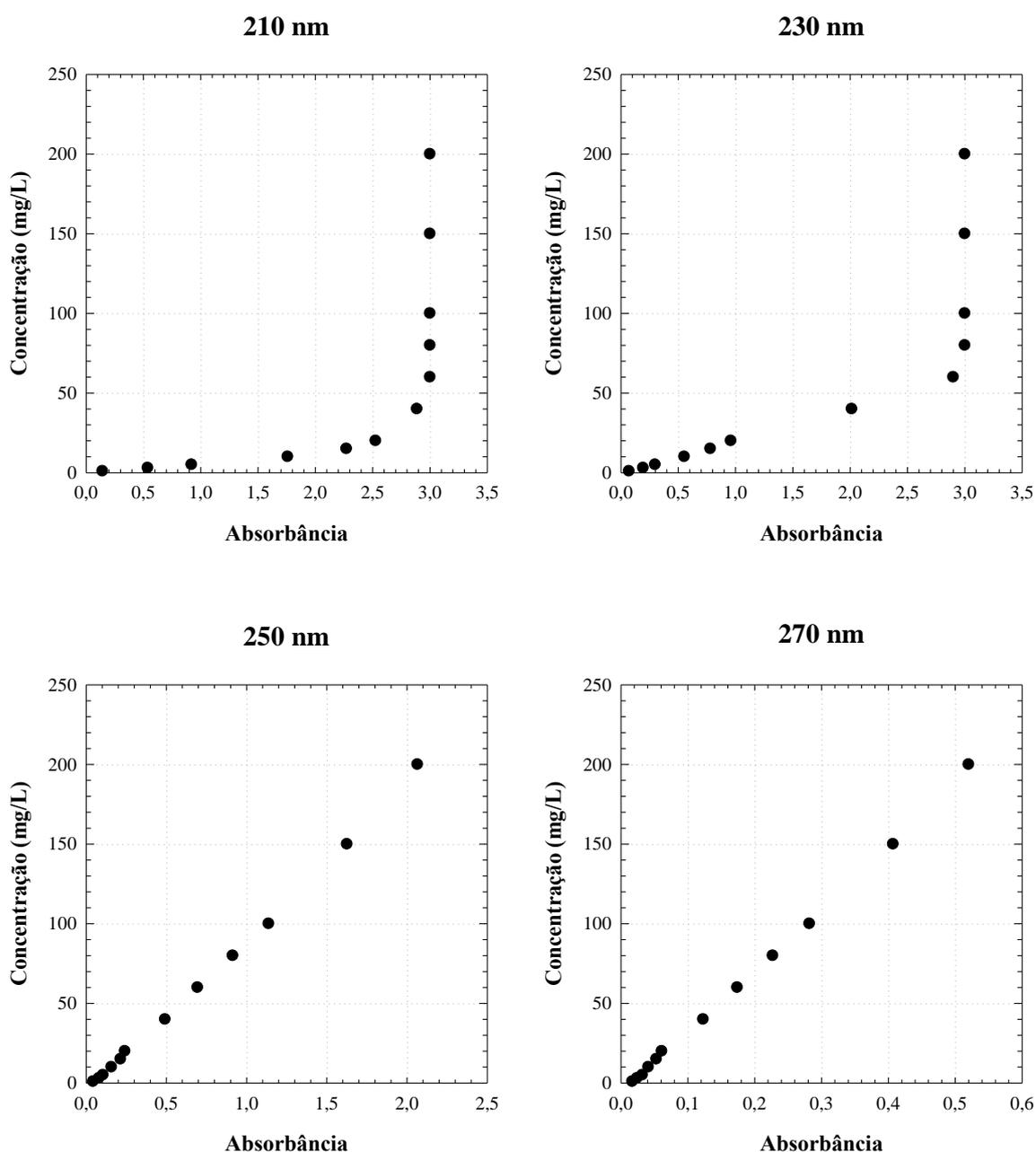
Após a correção da umidade para as amostras contaminadas com PCP e com PCP/ Cr^{6+} foram separadas em alíquotas de 100 g (base seca) e armazenados em frascos vedados e protegidos da luz. Para cada tempo de análise, um frasco de cada unidade experimental era retirado e determinado a concentração de cada um dos contaminantes. As determinações analíticas seguiram o procedimento descrito no item 3.6.5

4 RESULTADOS

4.1 Determinação do método de Extração do Pentaclorofenol

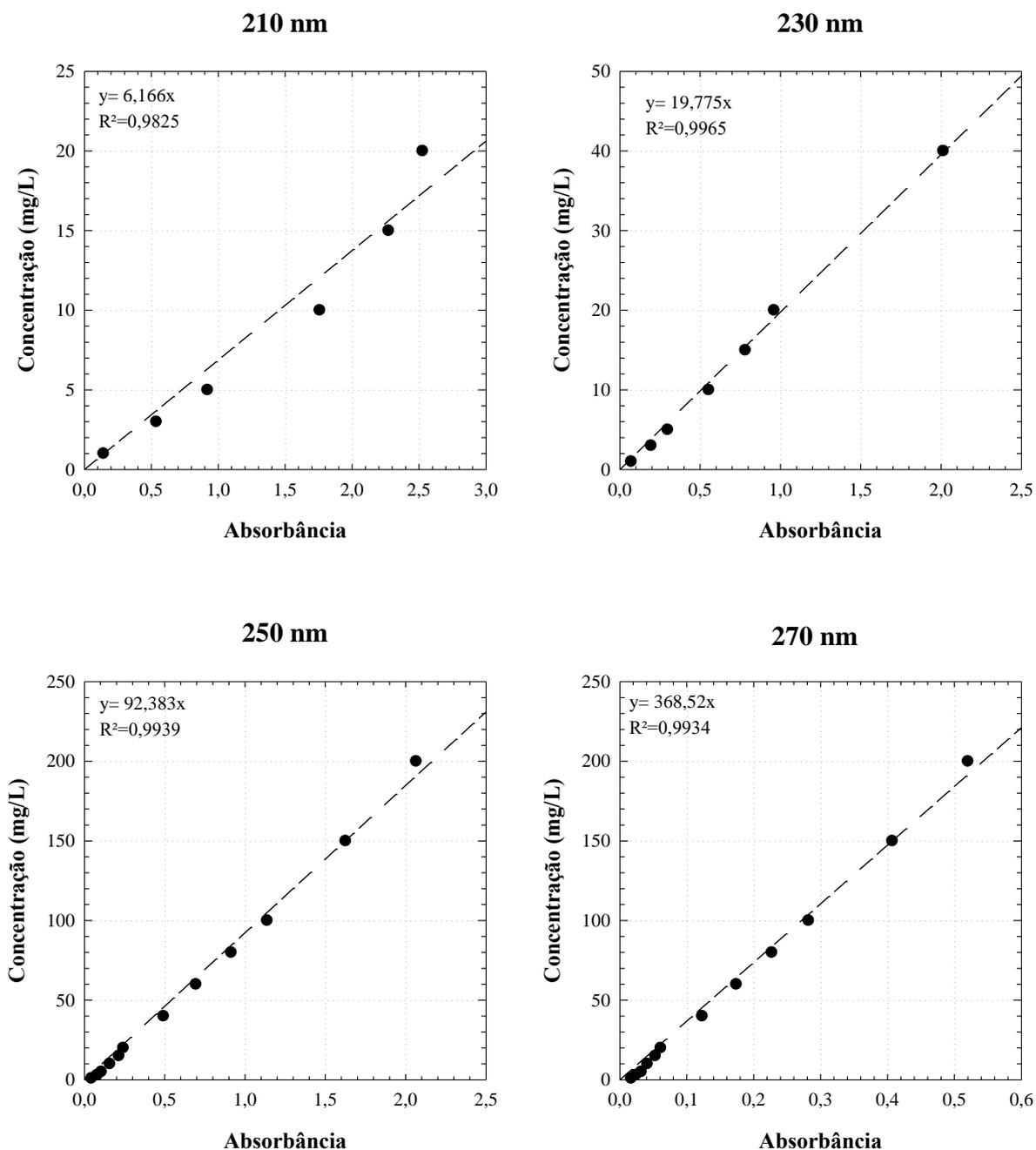
A Figura 45 apresenta os resultados obtidos para as curvas de calibração realizada nos diferentes comprimentos de onda (λ). Como pode-se observar, conforme incrementa-se o comprimento de onda, os valores de absorvância se tornam lineares. Este comportamento é associado ao fato de que a sensibilidade do sensor é reduzida conforme aumenta-se o comprimento de onda.

Figura 45: Valores de absorvância obtidos



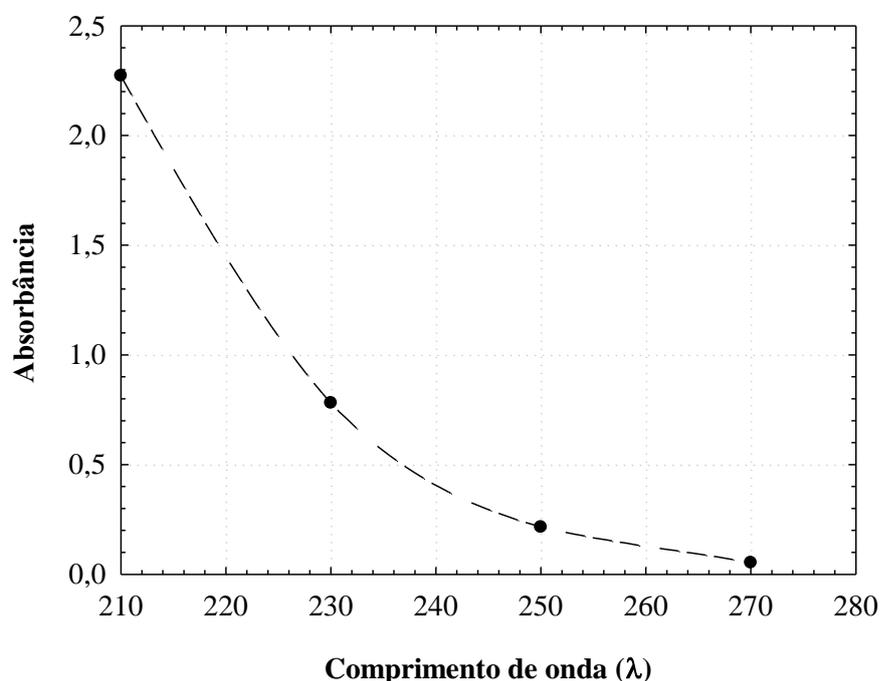
Entretanto, estabelecendo-se limites de concentração diferentes para cada comprimento de onda, observa-se que todos os dados obtidos se adequam ao modelo linear, apresentando coeficientes de regressão acima de 0,98. A Figura 46 apresenta as absorvâncias linearizadas para cada intervalo de interesse.

Figura 46: Curvas de calibração linearizadas



A fim de observar os comportamentos distintos da absorbância em cada comprimento de onda analisado, adotou-se a concentração referente a 15 mg/L como padrão de comparação. A Figura 47 apresenta a variação da absorbância obtida

Figura 47: Variação da absorbância conforme o comprimento de onda

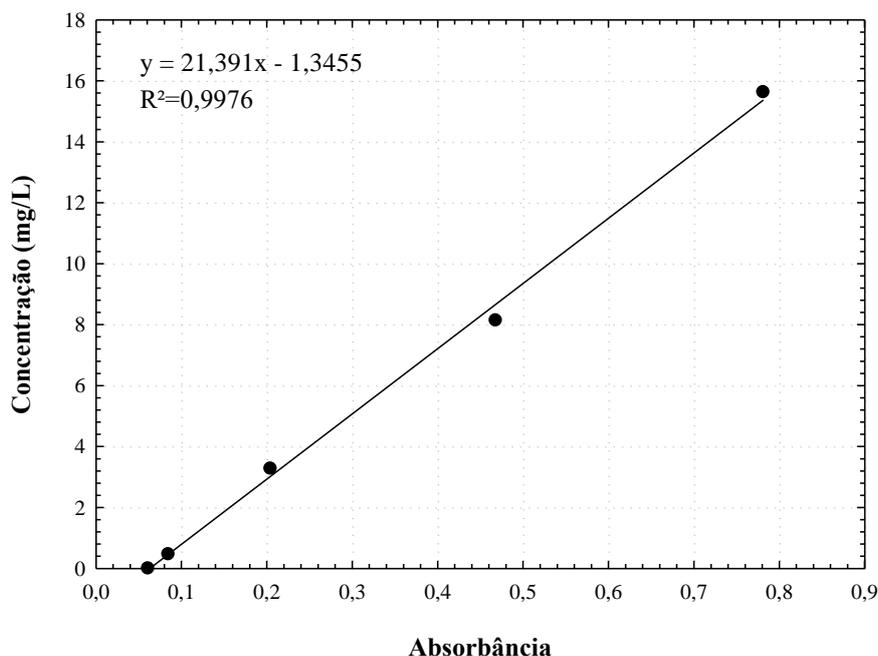


Observa-se que os maiores valores de absorbância são oriundos dos menores comprimentos de onda. Os valores obtidos variam de 2,272 (λ 210) até 0,053 (λ 270), valor cerca de 43 vezes menor. Este efeito se deve à maior sensibilidade do sensor do espectrofotômetro nos menores comprimentos de onda.

Visando avaliar as interferências dos elementos presentes no solo para o processo de leitura no espectrofotômetro, adotou-se um comprimento de onda padrão para a determinação da curva de efetividade de extração do Pentaclorofenol. O comprimento de onda escolhido foi o de 230 nm, em virtude da melhor adaptação dos dados para o intervalo de concentração utilizado. A Figura 48 apresenta a curva de calibração obtida.

Observa-se na Figura 48 que os dados obtidos para a curva de extração se adequaram ao modelo linear proposto, apresentando um coeficiente de regressão de 0,99. Quando comparado o coeficiente angular da curva de calibração em metanol puro e a curva de extração em solo, observa-se um comportamento similar entre as mesmas, demonstrando eficiência do processo de extração.

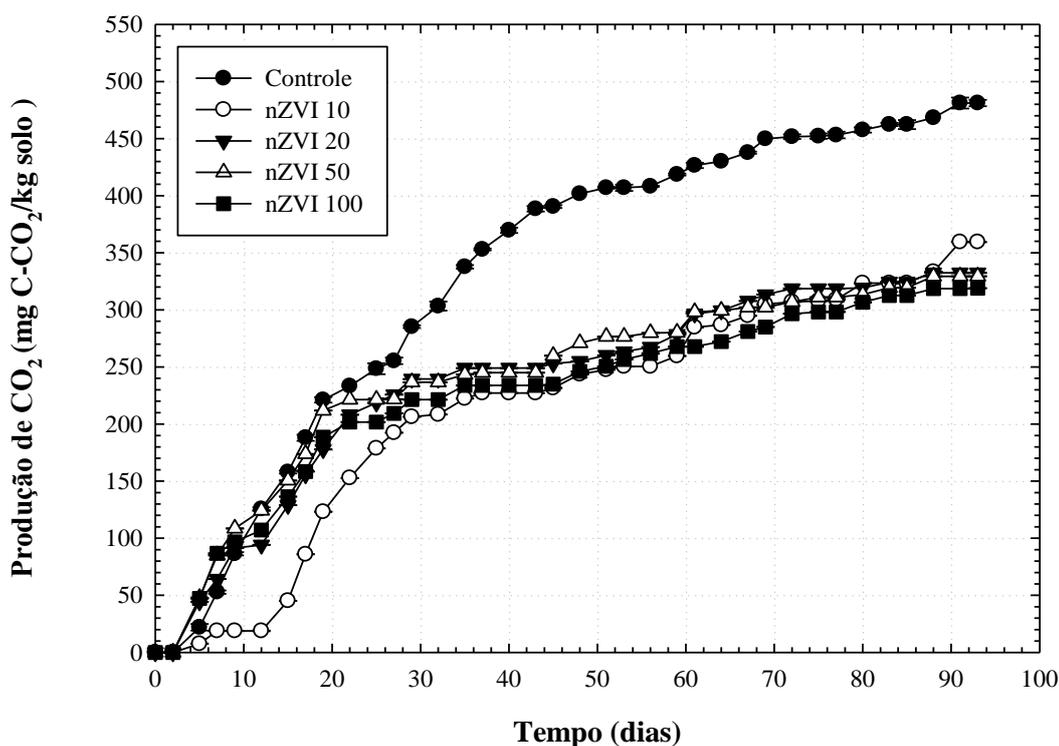
Figura 48: Curva de extração do Pentaclorofenol do solo



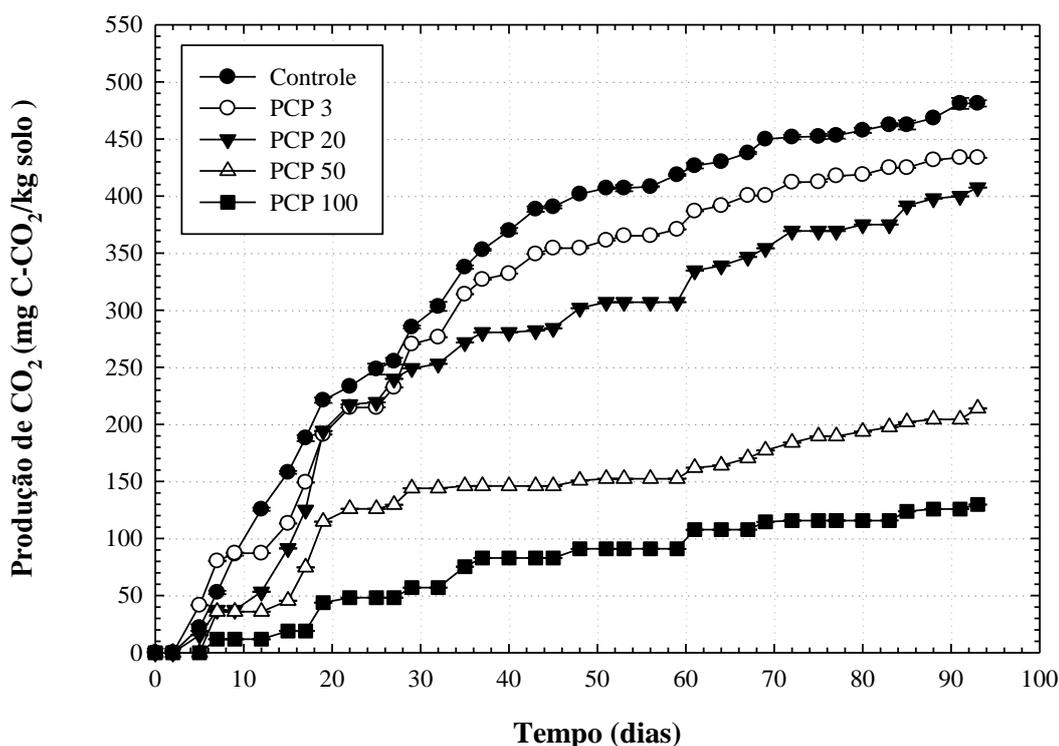
4.2 Determinação da toxicidade dos elementos

Visando facilitar o entendimento dos resultados obtidos para os testes de toxicidade, cada elemento testado será apresentado individualmente, fazendo com que melhores detalhamentos do comportamento possam ser efetuados. A Figura 49 apresenta a produção de dióxido de carbono gerado pelas unidades experimentais contaminadas com nZVI em diferentes concentrações.

Analisando a Figura 49, observa-se que durante os primeiros 21 dias de ensaio, as concentrações apresentaram um comportamento similar ao do controle, com uma alta taxa de produção de CO₂. A unidade experimental com 20 g/Kg (nZVI 20) demonstrou um comportamento singular as demais concentrações, tendo uma baixa taxa de geração de CO₂ para os primeiros 12 dias de ensaio. Contudo, a partir do tempo 14, observa-se um rápido crescimento da geração de CO₂, sendo igualado aos demais no tempo 26 dias.

Figura 49: Produção de CO₂ em contaminação com nZVI

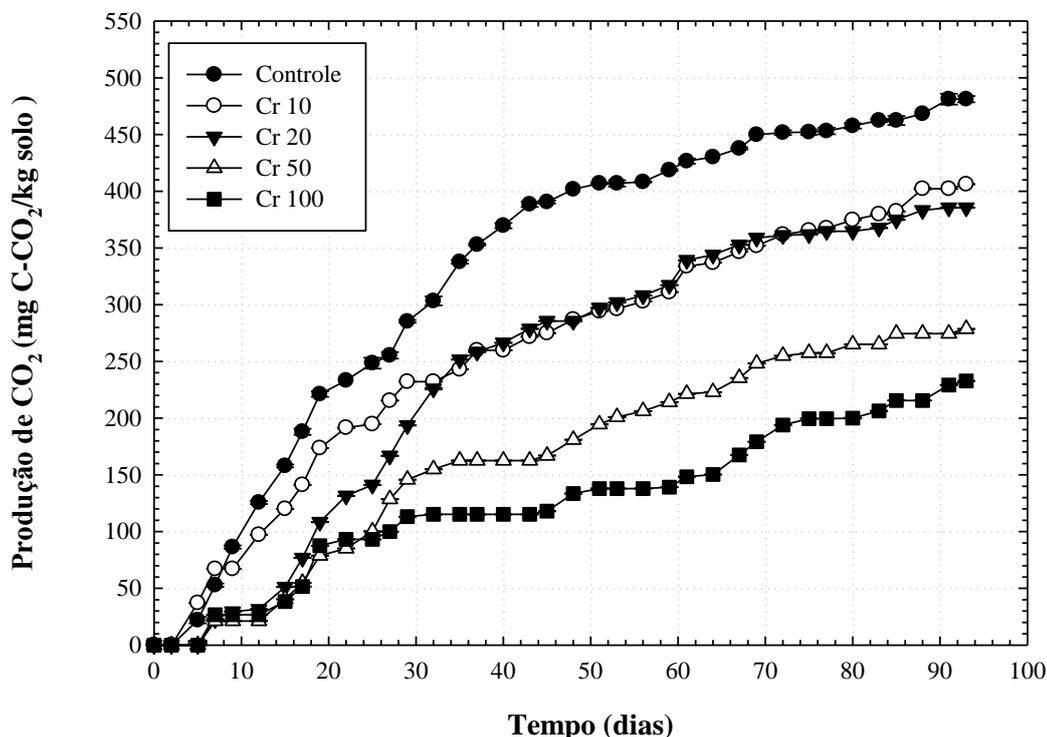
Observa-se, no entanto, que após 30 dias de ensaio, todas as concentrações analisadas apresentaram uma redução na produção de C-CO₂, distanciando-se gradativamente do controle (sem contaminação). Este efeito pode ser associado à degradação do sistema de *coating* que reveste as nano partículas de ferro. Com a eliminação desta camada de proteção, o ambiente passou a apresentar efeito deletérios nos microrganismos nativos do solo, inibindo seu metabolismo. Analisando a Figura 49, observa-se que, independente da concentração adotada, os efeitos de inibição foram similares, permanecendo todas em um intervalo de 50 mg/kg de C-CO₂. A Figura 50 apresenta a produção de dióxido de carbono gerado pelas unidades experimentais contaminadas com Pentaclorofenol em diferentes concentrações.

Figura 50: Produção de CO₂ em contaminação com Pentaclorofenol

Analisando a Figura 50, observa-se que a concentração de 3 mg/kg de Pentaclorofenol (PCP 3) apresentou um comportamento similar ao obtido na amostra controle, indicando poucos efeitos adversos aos microrganismos presentes no solo. Para a unidade experimental contaminada com 20 mg/kg (PCP 20), tem-se que a mesma apresentou uma produção similar à amostra PCP 3 até o tempo 25 dias, reduzindo sua produção de C-CO₂ a partir desta data. Este efeito pode ser associado a geração de sub-produtos oriundos da degradação do Pentaclorofenol, o qual apresenta uma toxicidade superior ao composto de origem (GRUIZ et al., 2015; RYBNIKOVA et al., 2017).

As concentrações de 50 e 100 mg/kg, foram, respectivamente, as unidades experimentais que mais apresentaram efeitos adversos à microbiota do solo. A amostra PCP 50 atingiu valores de 204 mg/kg de C-CO₂, equivalente a 43% do valor produzido pelo controle do experimento. Já a amostra PCP 100, apresentou apenas 23,7% do valor produzido pela amostra controle, indicando uma forte interferência no metabolismo microbiano nativo do solo.

A Figura 51 apresenta a produção de dióxido de carbono gerado pelas unidades experimentais contaminadas com Cromo Hexavalente em diferentes concentrações.

Figura 51: Produção de CO₂ em contaminação com Cromo Hexavalente

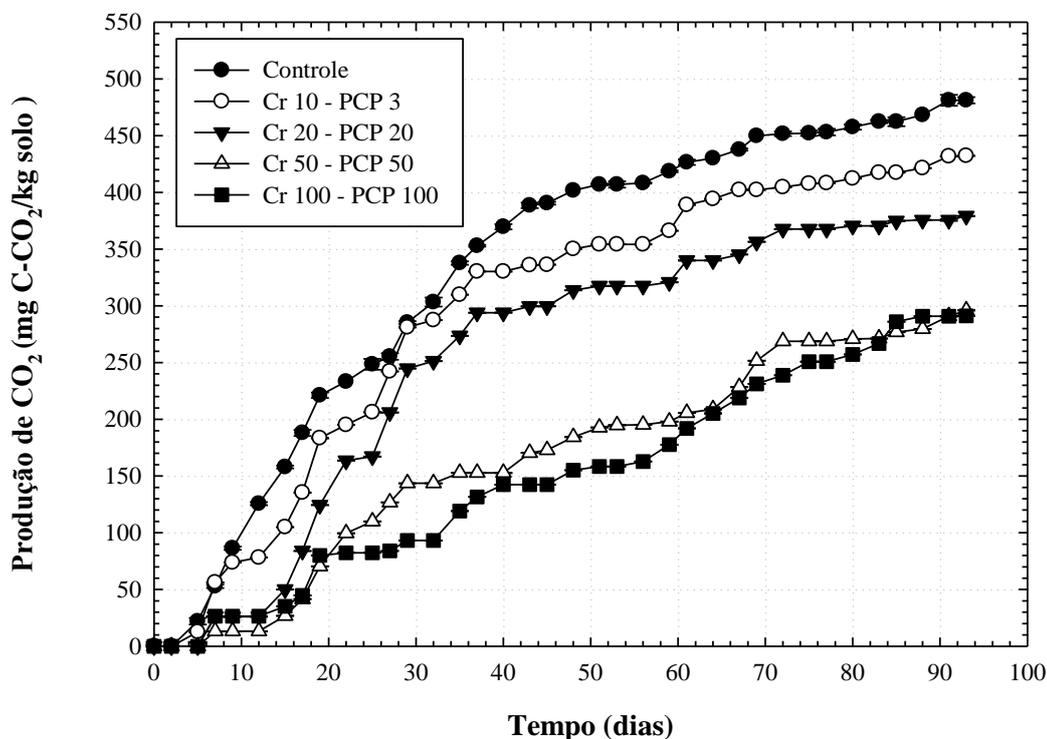
Analisando a Figura 51, observa-se que para todas as concentrações analisadas, houve efeitos adversos à produção de dióxido de carbono, dando indícios de toxicidade no meio. A unidade experimental contaminada com 10 mg/kg (Cr 10) apresentou a maior taxa de geração de C-CO₂ até o tempo 30 dias. A amostra Cr 20 apresentou um comportamento similar às unidades experimentais de maior concentração (Cr 50 e Cr 100) até o tempo 16 dias, passando posteriormente à um crescimento mais acentuado.

Este comportamento pode ser associado à uma adaptação dos microrganismos ao ambiente adverso. A partir do tempo 30 dias, a amostra Cr 20 igualou sua produção acumulada à amostra Cr 10, acompanhando posteriormente a mesma taxa de crescimento. Tem-se desta forma, que os efeitos de toxicidade existentes entre a concentração 10 e 20 mg/Kg apresentam as mesmas características.

As unidades experimentais Cr 50 e Cr 100 apresentaram comportamentos similares até o tempo 26 dias. Após este período, a amostra Cr 50 apresentou um pequeno crescimento na geração de C-CO₂, distanciando-se ao passar do tempo da amostra Cr 100. Este comportamento pode ser associado à adaptação dos microrganismos à contaminação do Cr 50, sendo, contudo, ainda tóxica o suficiente para mantê-la abaixo do Cr10 e Cr 20.

A Figura 52 apresenta a produção de dióxido de carbono gerado pelas unidades experimentais de contaminação mista com Cromo Hexavalente e Pentaclorofenol em diferentes concentrações.

Figura 52: Produção de CO₂ em contaminação com Cromo Hexavalente e Pentaclorofenol

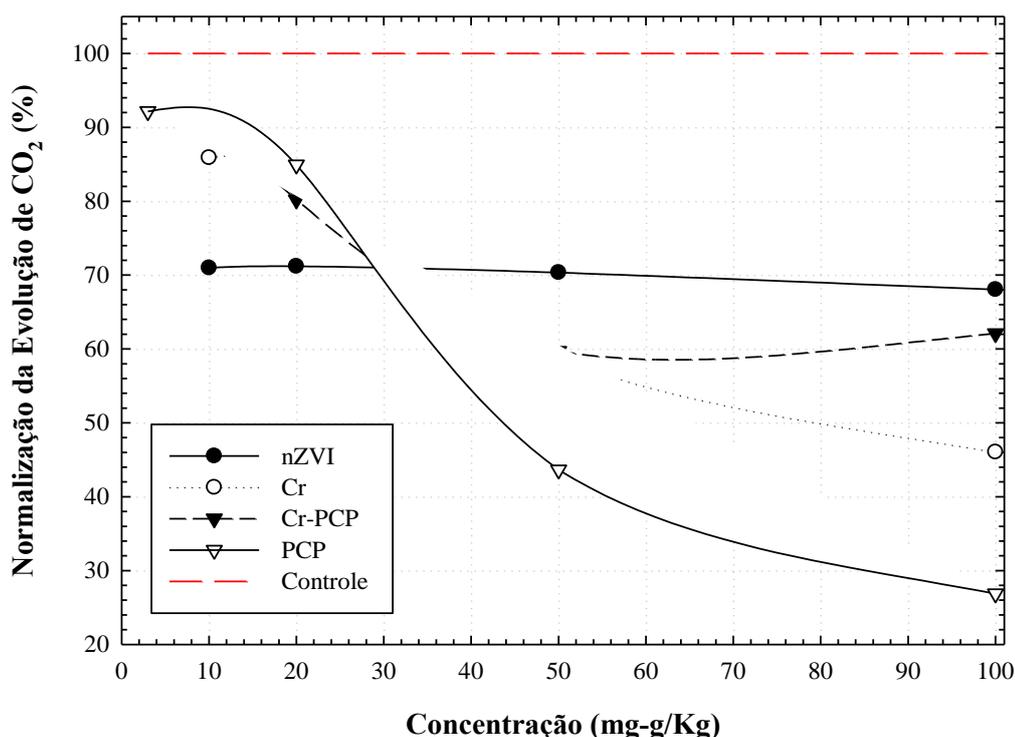


Observando a Figura 52, tem-se que os efeitos de toxicidade existentes na contaminação multi-espécie (orgânico e inorgânico) seguem um comportamento regular, sendo os efeitos tóxicos incrementados com a concentração dos contaminantes. Observa-se que a amostra Cr 10-PCP 3 (10 mg/kg Cr⁶⁺ e 3 mg/kg PCP) apresentou a maior produção de C-CO₂ dentre as amostras de contaminação multi-espécie. Contudo, pode-se observar que o comportamento da contaminação mista foi similar a observada na amostra PCP 3 apresentada na Figura 50 e superior à contaminação Cr 10, apresentada na Figura 51. Este comportamento demonstra uma interferência na toxicidade multi-espécie, a qual proporciona uma redução da toxicidade frente a contaminações mono-espécie. O mesmo pode ser observado para a unidade experimental Cr 20-PCP20, a qual apresentou um comportamento similar ao PCP 20 e superior ao Cr 20.

Contudo, observa-se que para as amostras Cr50-PCP50 e Cr100-PCP100, a taxa de produção de C-CO₂ se apresenta similar até tempo 20 dias. Após este período, verificou-se algumas singularidades entre as amostras, afastando e aproximando-se as taxas de produção ao

longo do tempo. Contudo, observou-se que, ao contrário das amostras Cr10-PCP3 e Cr20-PCP20, que apresentaram o comportamento similar à contaminação mono-espécie do PCP, as unidades experimentais Cr50-PCP50 e Cr100-PCP100, apresentaram um comportamento próximo às amostras mono-espécie contaminadas com Cr^{6+} . A Figura 53 apresenta a compilação dos valores finais acumulados de produção de CO_2 para as contaminações analisadas.

Figura 53: Normalização da produção de CO_2 para as amostras no tempo 100 dias



Observa-se pela Figura 53 que todas as contaminações analisadas apresentaram uma produção de C- CO_2 inferior ao controle, indicando que para todas as combinações, efeitos tóxicos estavam presentes. Tem-se que para as amostras contaminadas com nZVI, todas as concentrações testadas apresentaram um comportamento similar, produzindo cerca de $70 \pm 1,2\%$ do C- CO_2 gerado na amostra controle. Deste modo, verifica-se que a concentração de nano ferro no solo não apresenta variação para a microbiota, sendo sua presença, no entanto, adversa ao metabolismo dos microrganismos nativos.

Para as amostras contaminadas com Pentaclorofenol (PCP), observou-se ao mesmo tempo a menor e a maior ação tóxica dentre todas as amostras analisadas no experimento. A concentração 3 mg/Kg apresentou uma geração de cerca de 92% da geração de C- CO_2 produzida pelo controle, indicando uma baixa ação inibitória. Já para a concentração 100

mg/kg, a geração produzida equivaleu a 26,8% da quantidade gerada pelo controle, demonstrando uma forte ação deletéria nos microrganismos nativos do solo.

Analisando a Figura 53, observa-se que o incremento da concentração de Cromo Hexavalente apresenta um decréscimo significativo na geração de C-CO₂ das amostras. Tem-se que a concentração 10 mg/kg apresenta uma toxicidade superior à menor concentração de Pentaclorofenol (3 mg/kg), apresentando uma geração total de C-CO₂ de 406 mg/kg, equivalente a 86 % da produzida pela amostra controle. Já para a maior concentração de Cr⁶⁺ (100 mg/kg), o efeito adverso observado foi menor do que o obtido para a mesma concentração de PCP, atingindo 232 mg/kg, equivalente a 46% da produção de C-CO₂ gerada pela amostra controle.

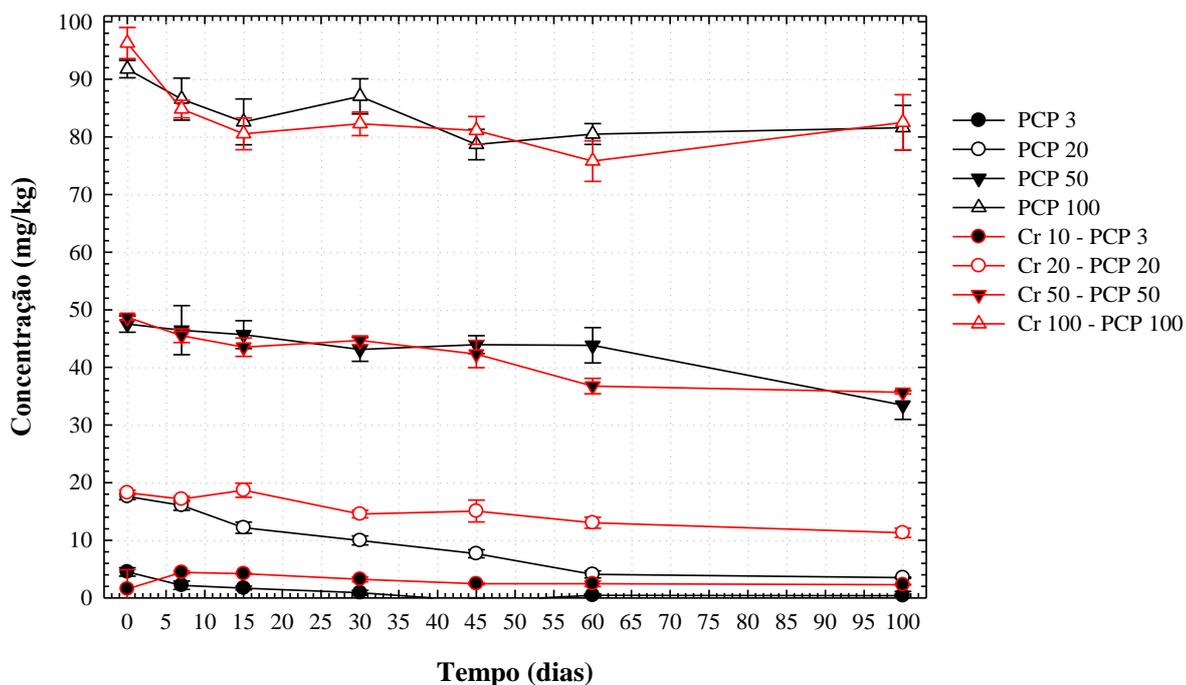
Para as amostras contaminadas com Pentaclorofenol e Cromo Hexavalente, também se observou um acréscimo da toxicidade conforme incrementou-se a contaminação. Os resultados de produção de C-CO₂ foram similares ao obtido nas amostras contaminadas apenas com Cromo Hexavalente, com exceção da amostra de maior contaminação (100 mg/kg) a qual apresentou uma menor ação adversa aos microrganismos. Obteve-se nesta concentração o montante de 291,2 mg/kg de C-CO₂, equivalente a 59,7% do total produzido na amostra controle, porém, valor 30% superior ao obtido na amostra Cr 100 e 130% superior ao obtido na amostra PCP 100.

Pode-se observar que a toxicidade apresentada pela mistura dos contaminantes (orgânico + inorgânico) foi inferior à obtida para os compostos individuais, tanto para as amostras contaminadas com Cromo Hexavalente, quanto por Pentaclorofenol. Este comportamento pode ser associado a formação de complexos organo-metálicos entre o Cromo e o Pentaclorofenol presentes no solo. Elovitz & Fish (1995) apresentam em seu estudo a interação entre o Cromo Hexavalente e compostos fenólicos, sendo esta reação podendo ser influenciada pelo pH do solo, matéria orgânica e tempo de contato. Ju et al. (2017) realizou um estudo no qual comprovou que a redução da temperatura pode acelerar os processos de reação para horas ao invés de dias ou semanas, indicando uma forte influência desta no potencial redox do sistema

4.2.1 Variação da concentração

A Figura 54 apresenta a variação da concentração de Pentaclorofenol no experimento mono e multi-espécie.

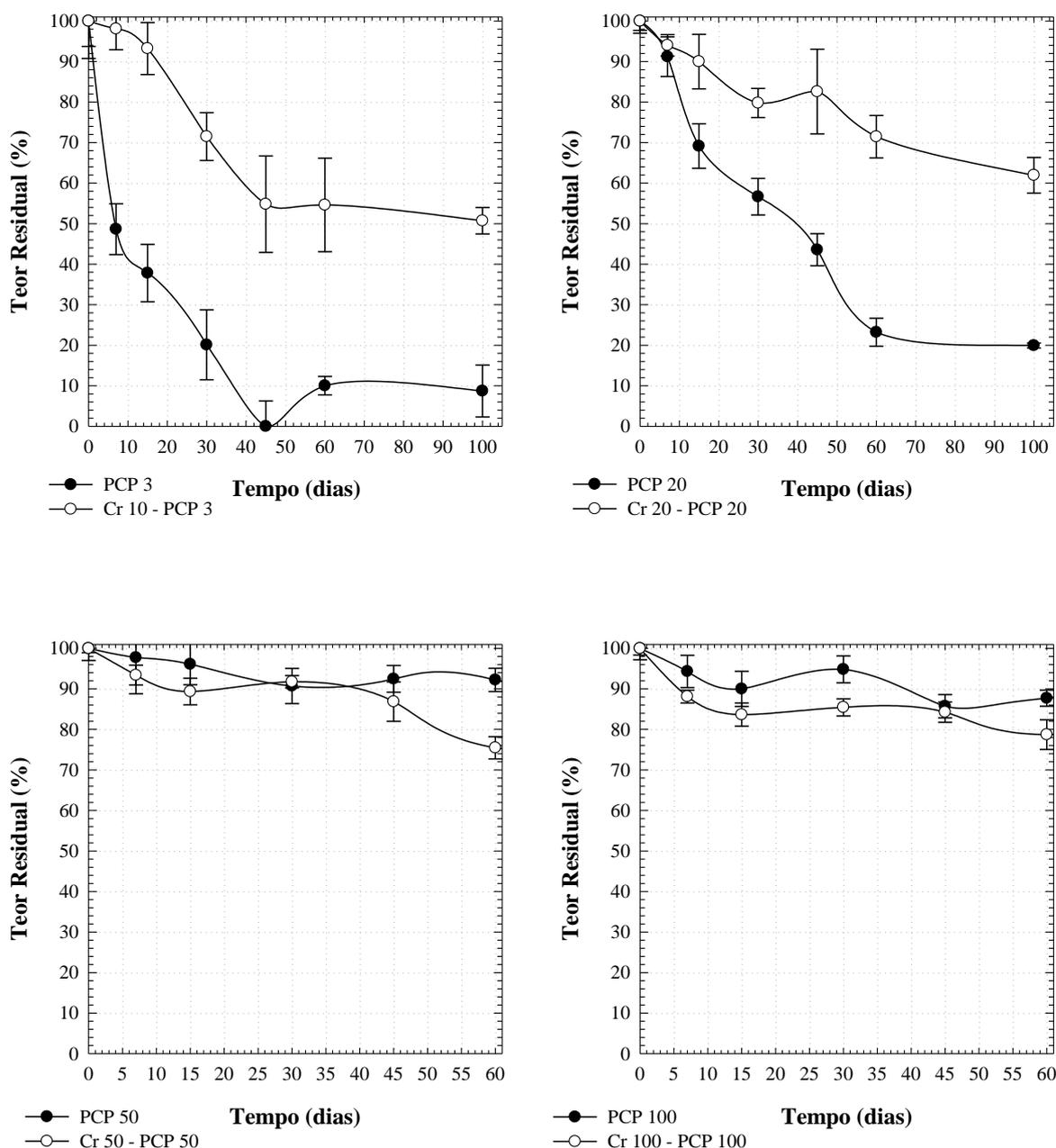
Figura 54: Variação da concentração de Pentaclorofenol



Pode-se observar na Figura 54 que para as menores concentrações de Pentaclorofenol (3 e 20 mg/kg), ocorreram reduções graduais ao longo do tempo. Tem-se ainda, o teor residual de PCP não sofreu alteração quando em condições mono e multi-espécie, indicando pouca interferência da presença de Cromo Hexavalente na redução/degradação do PCP.

Visando realizar uma análise global das reduções da concentração de Pentaclorofenol durante o ensaio de toxicidade, promoveu-se a sumarização dos dados obtidos em percentuais, tornando possível a obtenção da Figura 55.

Figura 55: Variação global da redução do Pentaclorofenol



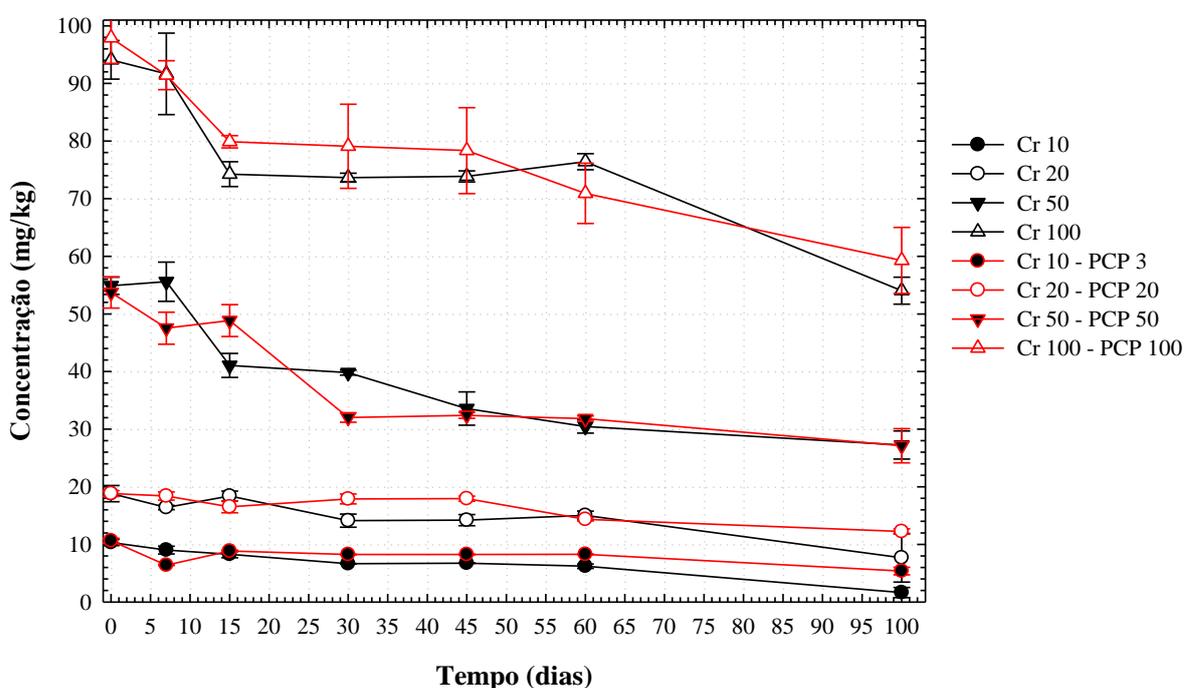
A partir da Figura 55, observa-se que para as amostras contaminadas com 3 mg/kg de Pentaclorofenol (PCP 3 e Cr 10- PCP3), houve interferência do teor de Cromo Hexavalente para a redução do contaminante orgânico. Na unidade experimental mono-espécie, obteve-se uma redução de $90\pm 8\%$ da contaminação inicial, podendo ser considerada totalmente reduzida, visto a possibilidade de interferências de leitura e a baixa concentração existente. Já a unidade

experimental multi-espécie, observou-se valores de redução de $50\pm 2\%$, permanecendo aparentemente estável a partir do tempo 45 dias.

Observa-se também uma redução da contaminação inicial para as unidades experimentais contaminadas com 20 mg/kg (PCP 20 e Cr20 -PCP20). Para estas amostras, assim como na concentração de 3 mg/kg, observou-se a influência do teor de Cromo Hexavalente no sistema. A partir do tempo 15 dias, as unidades experimentais mono e multi-espécie passaram a apresentar diferenças consideráveis na redução da contaminação, chegando ao tempo 100 dias com uma redução de 80% da contaminação inicial para as amostras mono espécie e de apenas 38% para as amostras multi-espécie. Desta forma, tem-se que a presença de Cromo Hexavalente acaba tendo uma influência direta nos processos de degradação do Pentaclorofenol. Consta-se ainda, que conforme observado por Tessaro (2018), a concentração de 20 mg/kg de Pentaclorofenol é passível de degradação microbiológica.

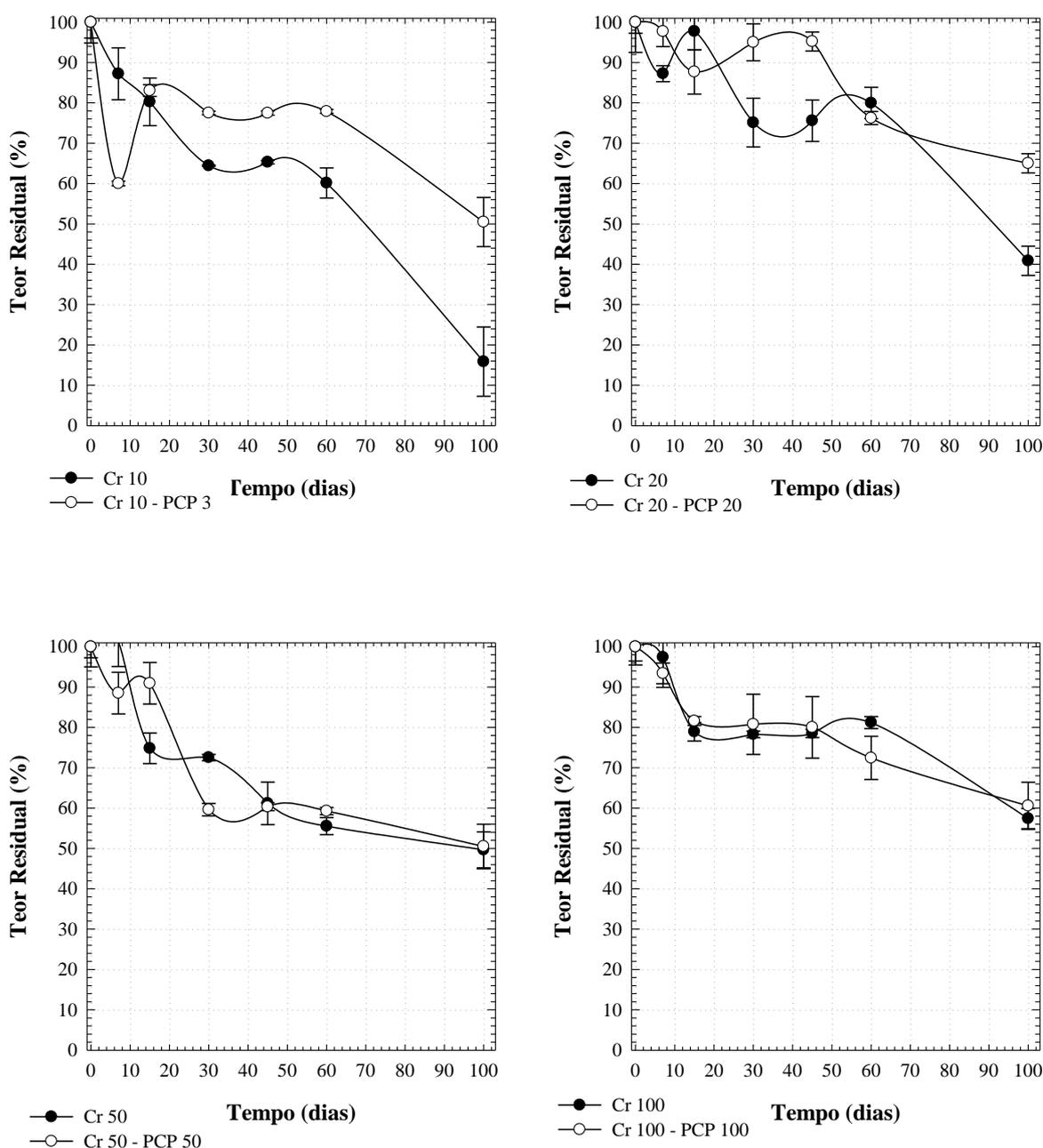
Para as amostras contaminadas com 50 e 100 mg/Kg de Pentaclorofenol, observou-se um comportamento similar para as contaminações mono e multi-espécie, indicando a não influencia da contaminação de Cromo Hexavalente no sistema. A Figura 56 apresenta a variação da concentração de Cromo Hexavalente no experimento mono e multi-espécie.

Figura 56: Variação da concentração de Cromo Hexavalente



Como pode ser observado na Figura 56, não foi possível verificar variações entre as amostras mono e multi-espécie para a redução da contaminação inicial do Cromo Hexavalente. Pode se identificar uma redução gradativa na contaminação para as amostras de 50 e 100 mg/kg, não sendo observado um comportamento em mesma escala para as amostras de 10 e 20 mg/kg em condições mono e multi-espécie. Visando realizar uma análise global das reduções da concentração de Cromo Hexavalente durante o ensaio de toxicidade, promoveu-se a sumarização dos dados obtidos em percentuais, tornando possível a obtenção da Figura 57.

Figura 57: Variação da concentração global de Cromo Hexavalente

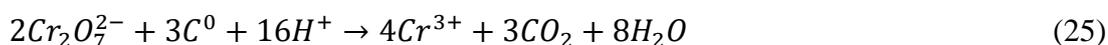


Como pode ser observado na Figura 57, ao final de 60 dias de análise, todas as unidades experimentais apresentaram redução da contaminação inicial. Esta redução pode ser associada a reações físico-químicas existentes entre o contaminante e os óxidos presentes no solo de estudo, causando desta forma a redução do Cromo Hexavalente para o Cromo trivalente.

Para as unidades experimentais contaminadas com 10 mg/kg (Cr 10 e Cr10 -PCP 3) obteve-se uma redução de 40% para as amostras mono-espécie e de 20% para as amostras multi-espécie. Contudo, este comportamento distinto entre mono e multi-espécie foi unicamente observado nas amostras de menor contaminação, sendo os resultados obtidos para as demais concentrações similares tanto para mono quanto para multi-espécie.

Observa-se desta forma que, naturalmente, ocorreram reduções no teor inicial de Cromo Hexavalente no solo natural, sem a adição de agentes redutores. Segundo estudos realizados por Dias et al. (2017), indica que o pH do solo de interesse promove uma interação significativa na redução natural do Cromo Hexavalente. Segundo o Autor, solos com pH ácido aceleram a redução do Cromo Hexavalente, transformando-o em sua forma mais estável, o trivalente. Em concomitância a estes resultados, Singh et al. (2012) e Di Palma et al. (2015) também apresentam resultados interessantes de redução natural de Cromo Hexavalente, chegando a valores de até 95% de redução do teor inicial em diferentes solos de estudo.

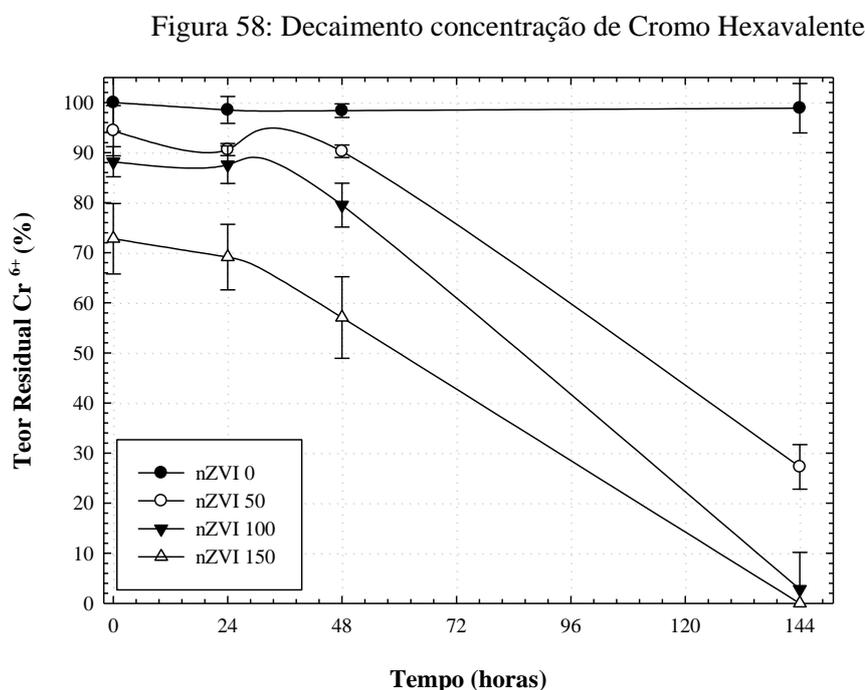
Contudo, com a sequência de ensaios realizados, observou-se que embora a redução do Cromo Hexavalente no solo natural se apresentasse como um efeito recorrente, em nenhum outro experimento obteve-se uma redução tão acentuada do Cromo Hexavalente. Constatou-se que a única variável existente neste delineamento experimental, foi o acréscimo de glicose no meio, como um bioestimulante microbiano. Segundo Palmer e Wittbrodt (1991), o carbono orgânico presente no solo apresenta uma alta influencia na redução do Cromo Hexavalente. Segundo o mesmo autor, esta reação ocorre de maneira mais rápida em ambientes ácidos, podendo também ocorrer em ambientes alcalinos. Sendo assim, com o acréscimo de carbono orgânico presente no solo de estudo com a adição da glicose, promoveu-se a transformação do Cr^{6+} em Cr^{3+} , como apresentado na Equação 25.



4.3 Efetividade de degradação de nano ferro zero valente

4.3.1 Decaimento da contaminação mono-espécie - Cromo Hexavalente

A Figura 58 apresenta o decaimento da concentração de Cromo Hexavalente em contaminação mono-espécie ao longo do tempo.

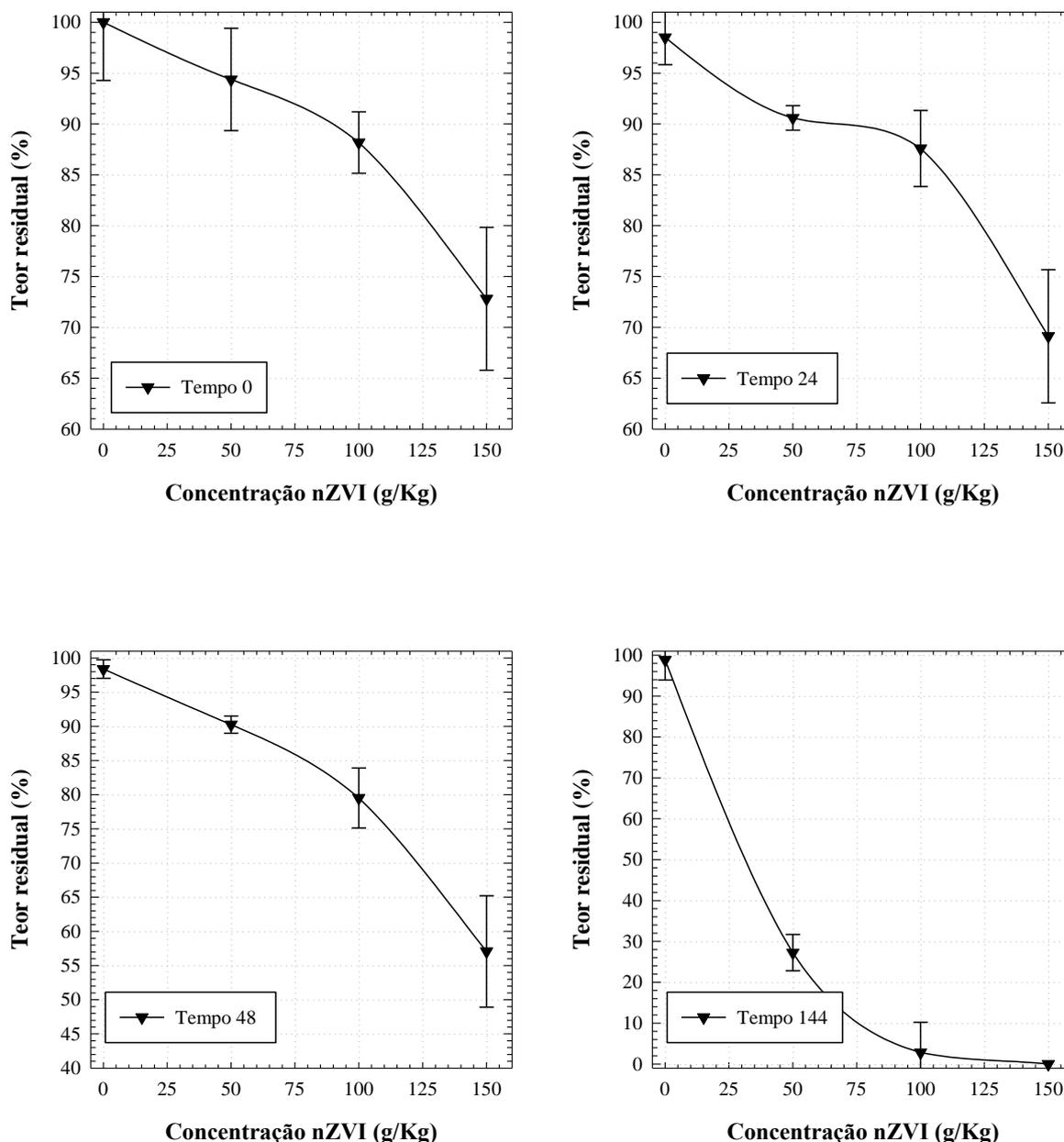


Segundo a Figura 58, observa-se que o teor residual da unidade experimental sem a adição de nZVI permaneceu constante ao longo de todo o experimento, indicando uma baixa interferência do solo no meio. Para as unidades experimentais com adição de nZVI, observa-se um decaimento similar ao longo do período analisado. Tem-se que a maior concentração (150 mg/kg) apresentou 100% de degradação no tempo 144 horas.

Contudo, tem-se que a concentração 100 g/kg de nZVI também apresentou uma degradação virtual próxima a 100% no mesmo período, indicando uma eficiência similar para ambas as concentrações. A unidade experimental 50 g/kg apresentou o menor resultado de degradação dentre as amostras com a adição de nZVI. Entretanto, obteve-se uma redução de $73 \pm 4\%$ da contaminação inicial durante 144 horas, podendo este valor ser acrescido em tempos posteriores.

Visando um melhor entendimento dos dados obtidos, apresenta-se a Figura 59, a qual demonstra a variação da contaminação para cada tempo analisado em função do incremento de nZVI.

Figura 59: Decaimento da concentração de Cromo Hexavalente em diferentes concentrações de nZVI



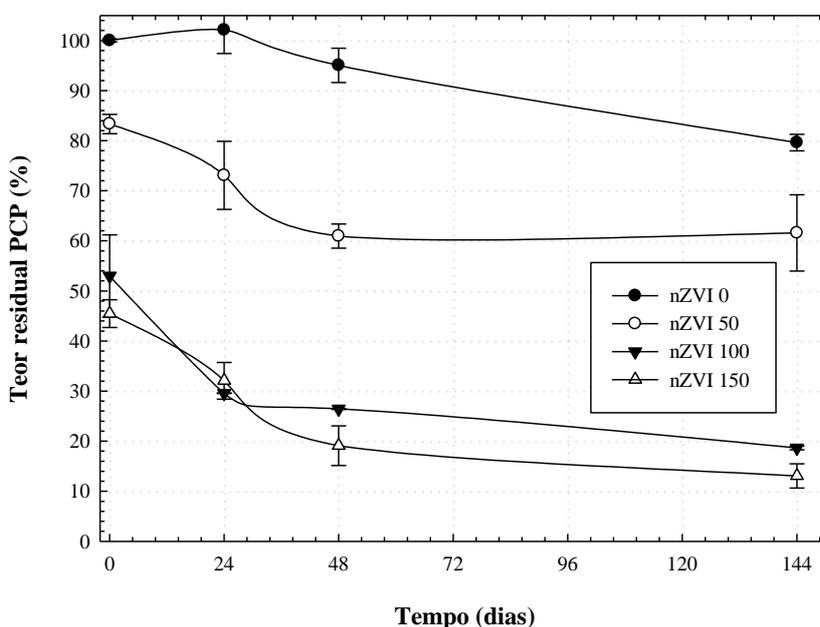
Observando a Figura 59, percebe-se que a concentração 150 g/kg apresentou os melhores resultados de degradação do contaminante em todos os tempos analisados, reduzindo totalmente a contaminação do solo no tempo 144 horas.

Através das curvas apresentadas na Figura 59, observa-se uma similaridade no comportamento reativo de todas as contaminações nos tempos 0, 24 e 48 horas, demonstrando um decaimento característico aproximado durante os períodos citados. Contudo, no tempo 144 horas, este comportamento muda drasticamente, tendo em vista a maior diferença de degradação existente entre as amostras 50 e 100 g/kg. Pode-se associar esta mudança à possível degradação do sistema de *coating* que recobre as nano partículas. Com o desaparecimento desta, os processos reativos se acentuam, promovendo uma degradação acelerada do contaminante.

4.3.2 Decaimento da contaminação mono-espécie - Pentaclorofenol

A Figura 60 apresenta o decaimento da concentração de Pentaclorofenol em contaminação mono-espécie ao longo do tempo.

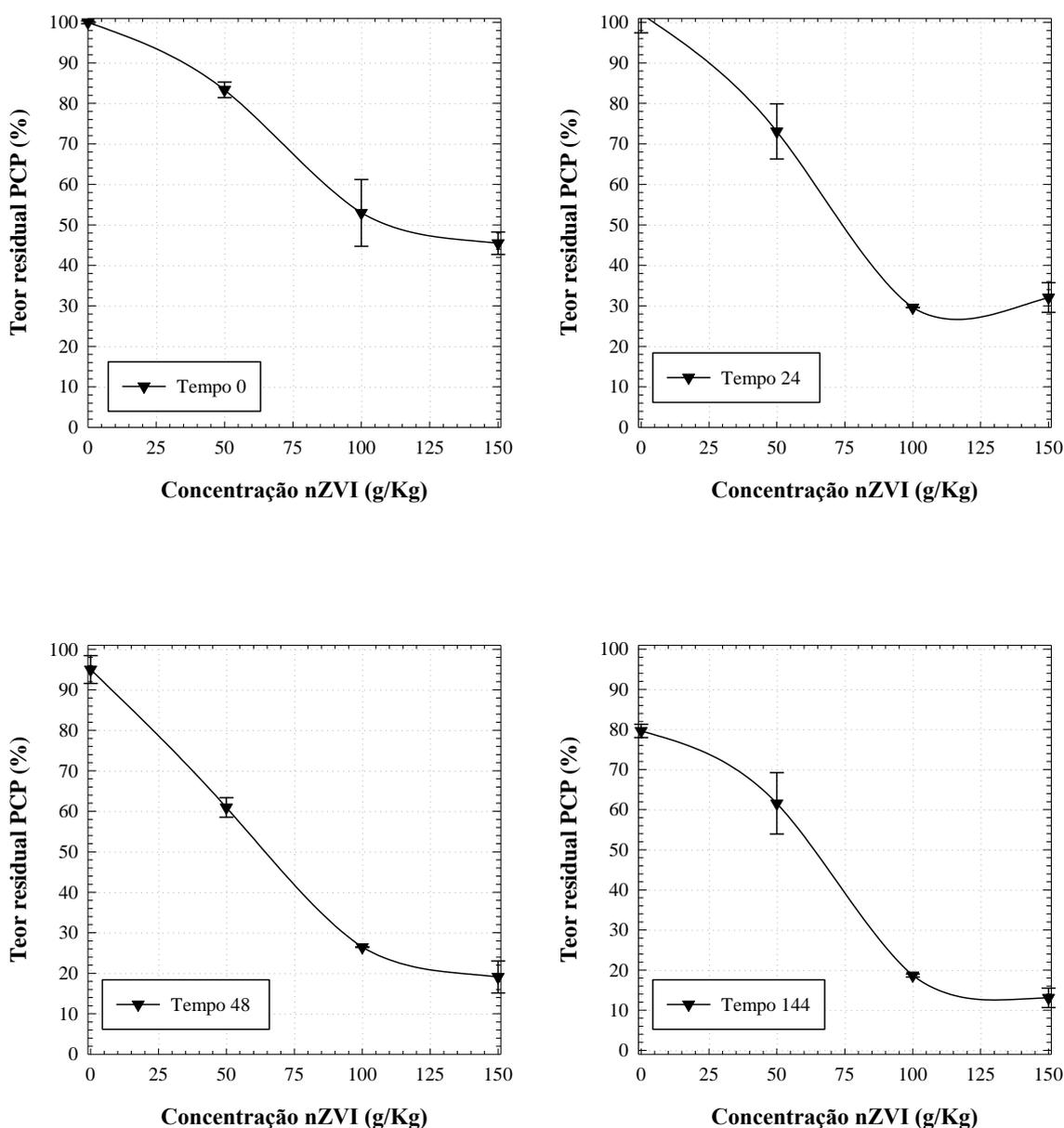
Figura 60: Decaimento concentração de Pentaclorofenol



Na Figura 60, observa-se a existência de uma redução considerável no tempo 0 dias para as concentrações 100 e 150 g/kg de nZVI, atingindo valores de 52 e 45%, respectivamente. Tem-se ainda que o comportamento das concentrações permaneceu similar ao longo de todo o experimento, não indicando uma variação equivalente a acréscimo de 50 na concentração de nZVI.

Para a concentração 50 g/kg, observou-se uma redução da contaminação inicial de 17%, atingindo posteriormente cerca de 39%, não havendo alterações entre os tempos de análise 48 e 144 horas. Diversos autores apresentam em seus estudos que a reatividade das nano partículas com compostos orgânicos clorados é dependente da dosagem de nZVI, da concentração inicial do contaminante e do tempo de reação existente (CHOE *et al.*, 2001; OKINAKA *et al.*, 2005; YANG & LEE, 2005). A Figura 61, a qual demonstra a variação da contaminação para cada tempo analisado em função do incremento de nZVI.

Figura 61: Decaimento da concentração de Pentaclorofenol em diferentes concentrações de nZVI



Analisando a Figura 61, observa-se que a concentração 100 e 150 g/kg apresentou resultados de redução de contaminação muito próximas em todos os tempos analisados. Desta

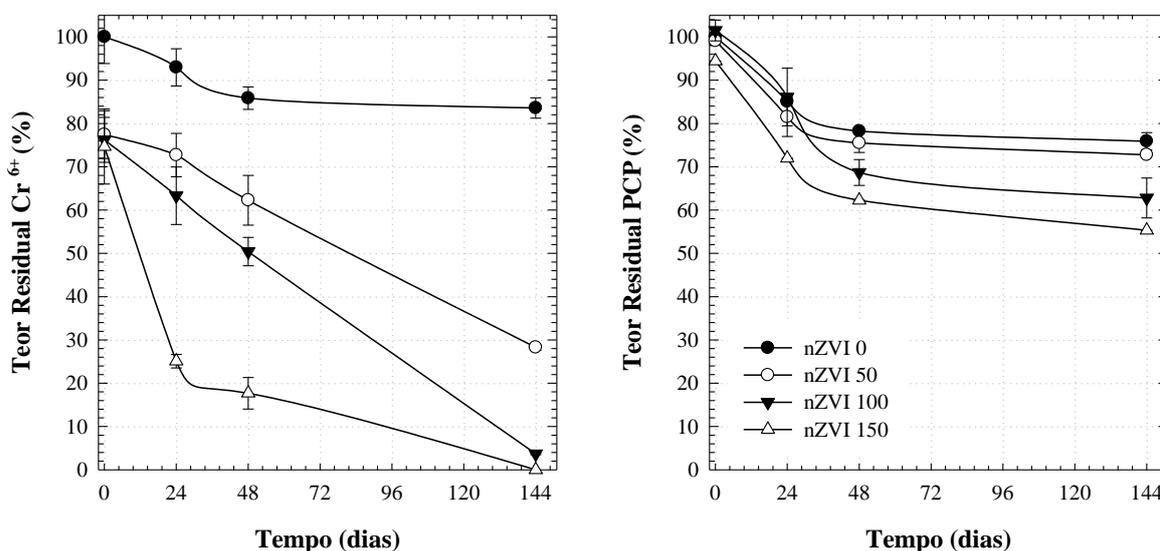
forma, o acréscimo de 50 g/kg de nZVI acaba não sendo justificado, visto que ambas as concentrações atingem a mesma eficiência de degradação.

Observa-se, no entanto, que diferentemente dos resultados obtidos na contaminação mono-espécie de Cromo Hexavalente, a velocidade de degradação do Pentaclorofenol ocorreu nas primeiras horas do experimento, havendo um acréscimo de apenas 10% para a unidade experimental 150 g/kg entre o tempo 24 e 144 horas. Este comportamento também foi observado para as amostras 50 e 100 g/kg, as quais apresentaram uma pequena variação do teor residual ao longo do tempo.

4.3.3 Decaimento da contaminação multi-espécie – Cromo hexavalente e Pentaclorofenol

A Figura 62 apresenta o decaimento da concentração na contaminação multi-espécie de Cromo Hexavalente e Pentaclorofenol ao longo do tempo.

Figura 62: Decaimento concentração do Cromo Hexavalente e Pentaclorofenol

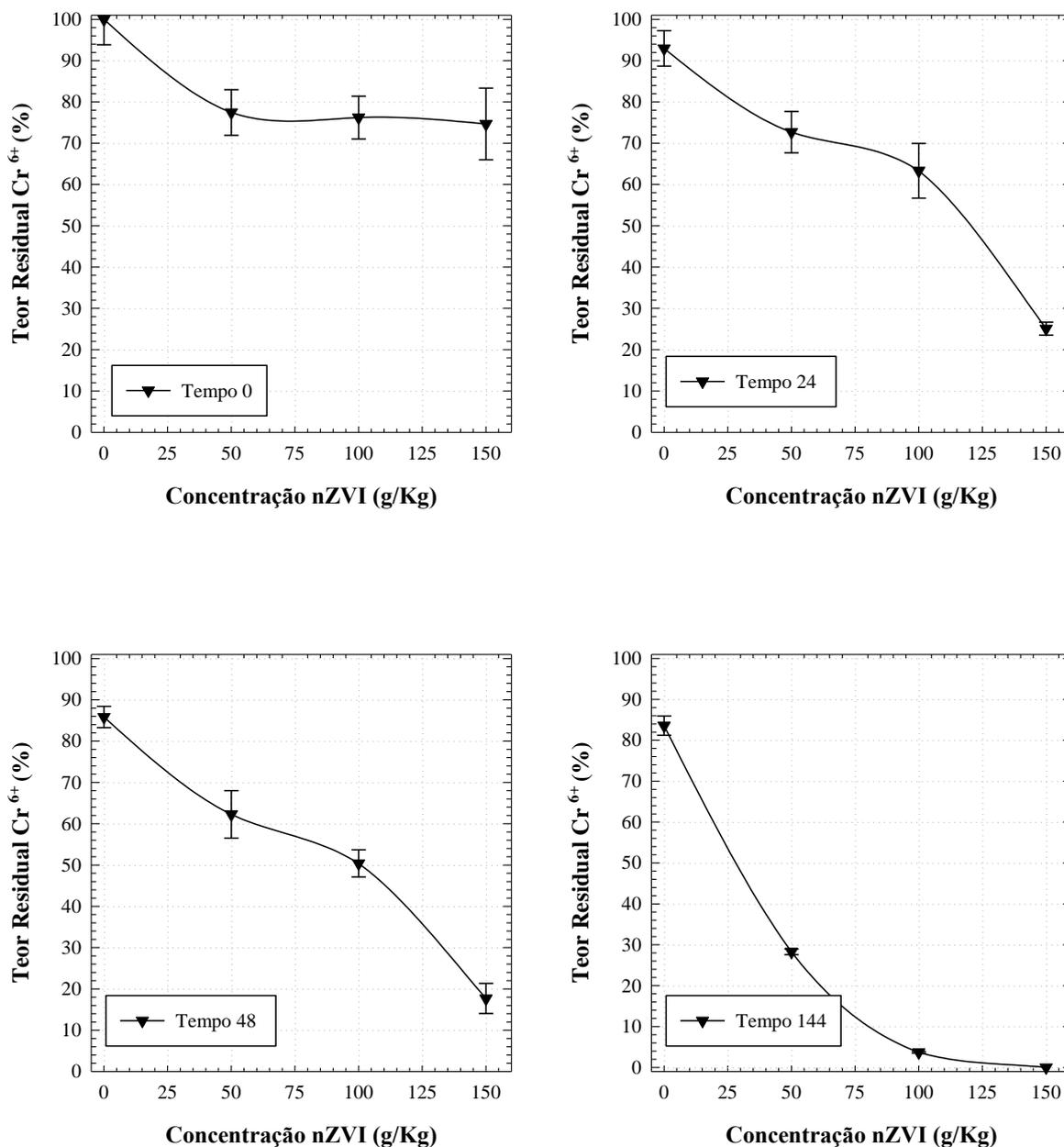


Analisando a Figura 62, observa-se que os processos de degradação de Cromo Hexavalente foram similares nos experimentos mono e multi-espécie, atingindo 100% de degradação na concentração 150 g/kg de nZVI. Tem-se ainda que assim como no experimento mono-espécie, a unidade experimental 100 g/kg de nZVI quase atingiu 100 % de degradação, tendo virtualmente descontaminado o solo do experimento, assim como a amostra 150g/kg.

Por outro lado, observa-se, embora exista uma redução considerável da contaminação de Pentaclorofenol com o incremento da concentração de nZVI, os valores obtidos em

contaminação multi-espécie são inferiores aos observados na contaminação mono-espécie. A Figura 63, a qual demonstra a variação da contaminação multi-espécie de Cromo Hexavalente para cada tempo analisado em função do incremento de nZVI.

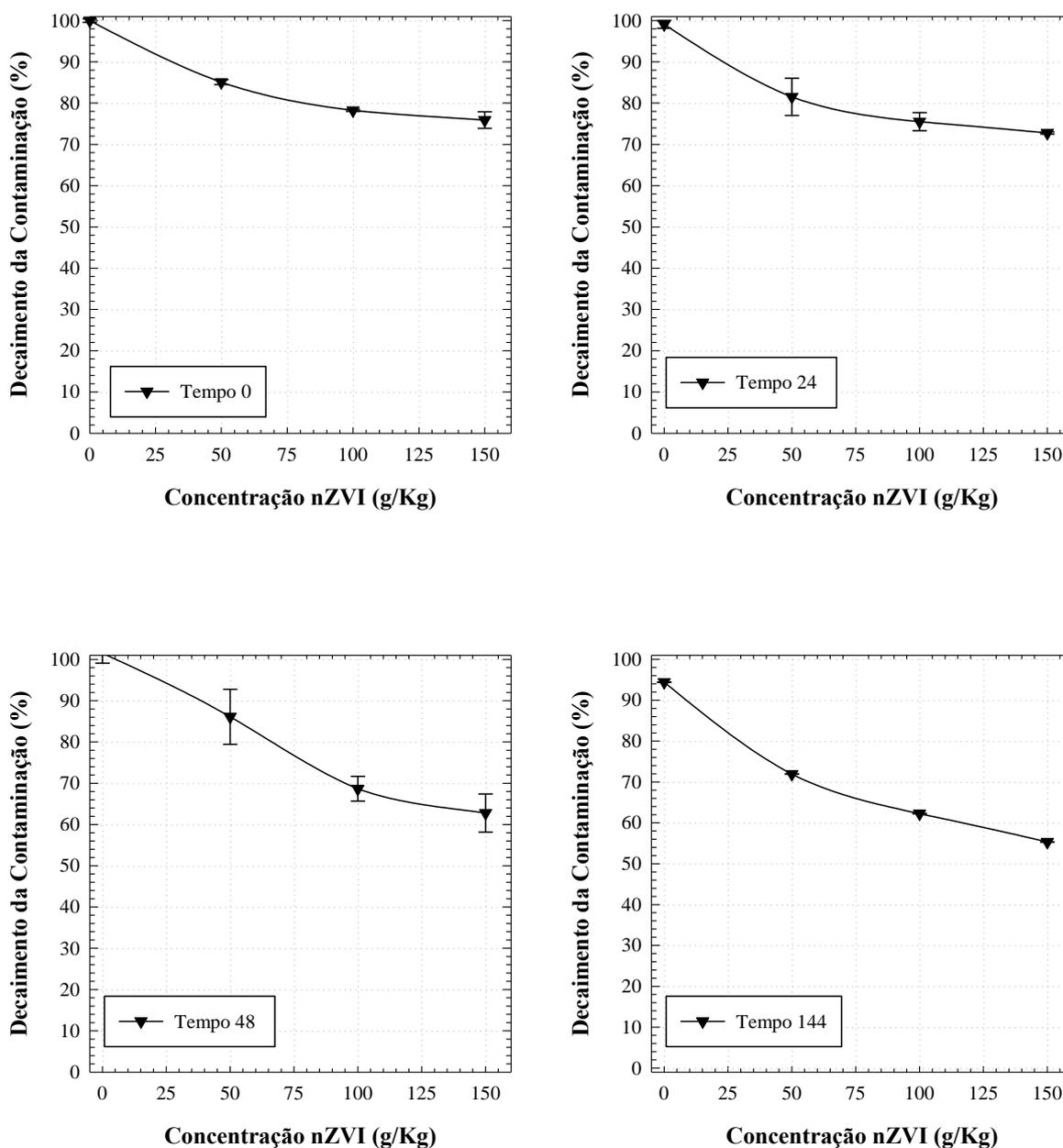
Figura 63: Decaimento da concentração de Cromo Hexavalente em diferentes concentrações de nZVI



Analisando a Figura 63, tem-se que a degradação no tempo 0 horas demonstrou-se constante para todas as adições de nZVI (50, 100 e 150). Após 24 horas de ensaio, observou-se um decaimento considerável da contaminação para a concentração de 150 g/kg de nZVI, atingindo valores de 75%. Após 144 horas de ensaio, os valores resultantes de degradação foram similares aos obtidos no ensaio mono-espécie. Constata-se desta forma, que a presença de

Pentaclorofenol não afetou os processos de redução do Cromo Hexavalente, indicando que em caso de contaminações múltiplas, os processos de degradação do nZVI permanecem constantes. A Figura 64, a qual demonstra a variação da contaminação multi-espécie de Pentaclorofenol para cada tempo analisado em função do incremento de nZVI.

Figura 64: Decaimento da concentração de Pentaclorofenol em diferentes concentrações de nZVI

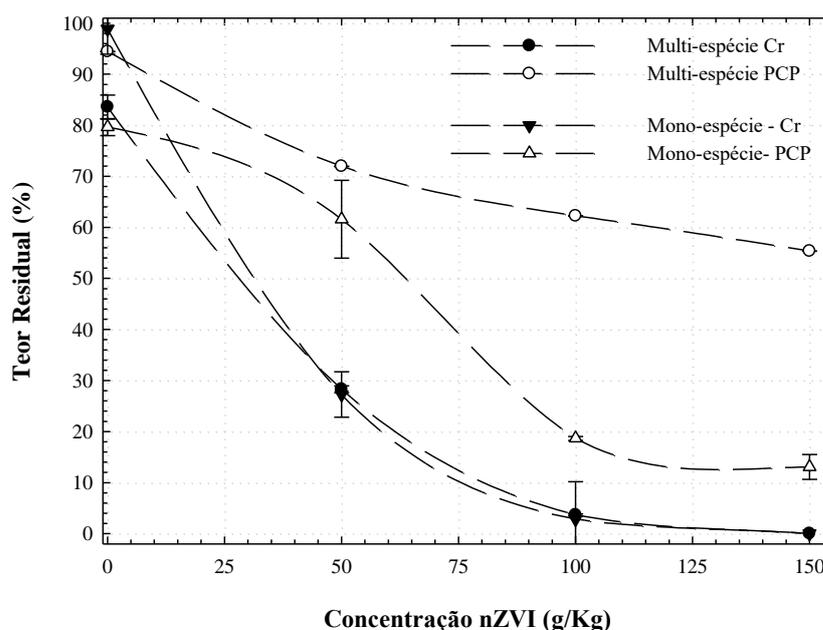


Analisando a Figura 64, observa-se que o processo de degradação do Pentaclorofenol não sofreu modificações drásticas ao longo do tempo. Observou-se um decaimento máximo de

45% para a concentração de 150 g/kg de nZVI. Contudo, cabe ressaltar que a redução da contaminação do tempo 0 horas para a mesma concentração de nZVI foi de cerca de 25%, indicando que ao longo de 144 horas, incrementou-se a degradação em apenas 20%.

Para as demais concentrações de nZVI, observou-se comportamentos similares, nos quais observa-se uma rápida degradação ao tempo 0 horas, seguida de um decaimento lento ao longo do tempo. A Figura 65 apresenta a comparação das contaminações mono e multi-espécie no tempo 144 horas.

Figura 65: Variação do teor residual em contaminações mono e multi-espécie



Analisando a Figura 65, é possível observar uma clara similaridade para a redução do teor residual na contaminação de Cromo Hexavalente mono e multi-espécie. Nos dois experimentos conduzidos, tem-se um decaimento mais acentuado conforme incrementa-se o teor de nZVI.

Quando observado o comportamento da curva de decaimento do Pentaclorofenol, percebe-se um comportamento inverso ao decorrente nas amostras de Cromo Hexavalente. Enquanto as reduções da contaminação para as amostras mono-espécie atingiram valores de degradação de $87 \pm 2\%$, a redução no experimento multi-espécie chegou a valores máximos de degradação de $45 \pm 1\%$.

Esta variação de eficiência para a contaminação de Pentaclorofenol, associada a similaridade de decaimento para a contaminação de Cromo Hexavalente, demonstra uma seletividade evidente para os processos redutivos promovidos pelo nZVI.

Observa-se que em contaminações multi-espécie (contaminantes orgânicos e inorgânicos), os elétrons emitidos no processo de oxidação das nano partículas de ferro acaba tendo uma maior afinidade para compostos inorgânicos. Esta seletividade pode ser associada devido a maior complexidade da reação existente para a descloração da molécula de Pentaclorofenol, frente a simples reação de redução existente para a molécula de Cromo Hexavalente (RICHARD & BOURG, 1991; QUINTELAS et al., 2006).

A energia necessária para o processo de quebra da ligação de cloro e o anel aromático é significativamente superior à entrada do elétron na camada de valência do Cr^{6+} . Cabe ressaltar também, que a afinidade eletrônica existente entre os dois compostos inorgânicos acaba interferindo na reação, fazendo com que a transferência de elétrons seja prioritária entre os compostos. Desta forma, tem-se que os elétrons excedentes a esta reação, entram em contato com as moléculas de Pentaclorofenol, promovendo a descloração deste.

4.3.4 Análise estatística da efetividade de descontaminação

4.3.4.1 Cromo Hexavalente

Para uma análise mais detalhada do comportamento da dispersão das nano partículas no corpo de prova analisado, realizou-se uma análise de variância para o modelo de regressão proposto, sendo que os resultados de significância de cada fator são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Análise de variância dos resultados de Cromo Hexavalente mono e multi espécie

Variável	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Media dos Quadrados	F	p
Tempo (horas) (1)	41364,6	3	13788,2	913,86	0,000000
Mono vs Multi espécie (2)	7285,7	1	7285,7	482,88	0,000000
Concentração de nZVI (g/Kg) (3)	30457,7	3	10152,6	672,89	0,000000
1 vs 2	4949,8	3	1649,9	109,35	0,000000
1 vs 3	11599,8	9	1288,9	85,42	0,000000
2 vs 3	343,5	3	114,5	7,59	0,000203
1 vs 2 vs 3	2206,9	9	245,2	16,25	0,000000
Erro	965,6	64	15,1		
Soma dos quadrados totais	99173,7				

Segundo os resultados obtidos no teste ANOVA, o fator tempo apresentou os efeitos mais interferentes para a variável de resposta obtida, apresentando o maior coeficiente F do experimento. Analisando a soma dos quadrados obtidos para a variável tempo, é possível

atribuir a ela cerca de 41% dos efeitos observados na variável de resposta. Estes resultados podem ser associados à necessidade das nano partículas de permanecerem no meio para interagirem com o contaminante em questão, sendo que, para o período analisado, apresentou uma significância evidente.

A segunda variável que apresentou mais efeitos sob a variável de resposta no experimento, foi a concentração de nZVI utilizada. Para esta variável, através da soma dos quadrados obtida, pode-se associar a ela a responsabilidade por cerca de 31 % dos efeitos observados. Esta influência pode ser associada ao fato de que quanto maior a concentração de nZVI disponível no meio, mais forte serão os efeitos redutivos existentes no meio, fazendo com que a descontaminação seja acentuada. A Tabela 18 apresenta a validação do modelo para os experimentos de Cromo Hexavalente.

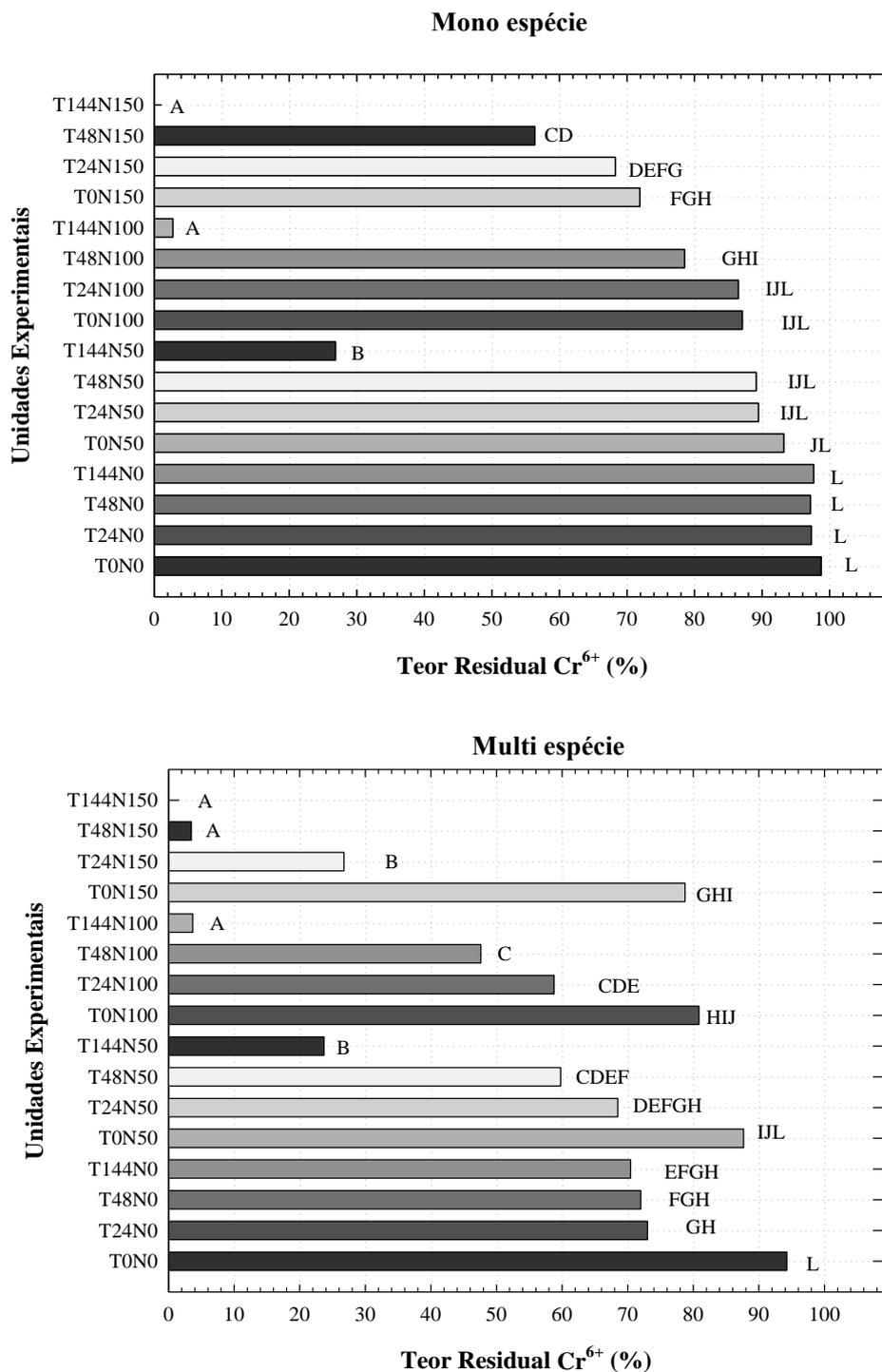
Tabela 18: Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Cromo Hexavalente

R² = 0,886	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calc.	F crít.
Regressão	78022,44	3	26007,48	113,1230	3,096
Resíduos	21151,21	92	229,90		
SQ Total	99173,65				

Analisando a Tabela 18, é possível 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 experimento. Observa-se que o coeficiente de Fisher calculado (113,12) é maior do que o F crítico tabelado, indicando que não é possível aceitar a hipótese nula, confirmando assim o modelo obtido. A fim de buscar uma análise mais profunda dos efeitos das variáveis ao longo do experimento, realizou-se a verificação das médias obtidas, submetendo-as ao teste de Tukey, expresso na Figura 66.

Como pode ser observado na Figura 66, embora ao final do tempo 144 horas os resultados obtidos serem estatisticamente iguais para os experimentos mono e multi espécie, observa-se um comportamento diferente nos demais tempos. Tem-se que para os tempos 0, 24 e 48 horas, com exceção do T0N50 (tempo zero e 50 g/kg de nZVI), e T0N0, as unidades experimentais com contaminação multi espécie apresentaram um decaimento superior ao observado nas amostras mono espécie.

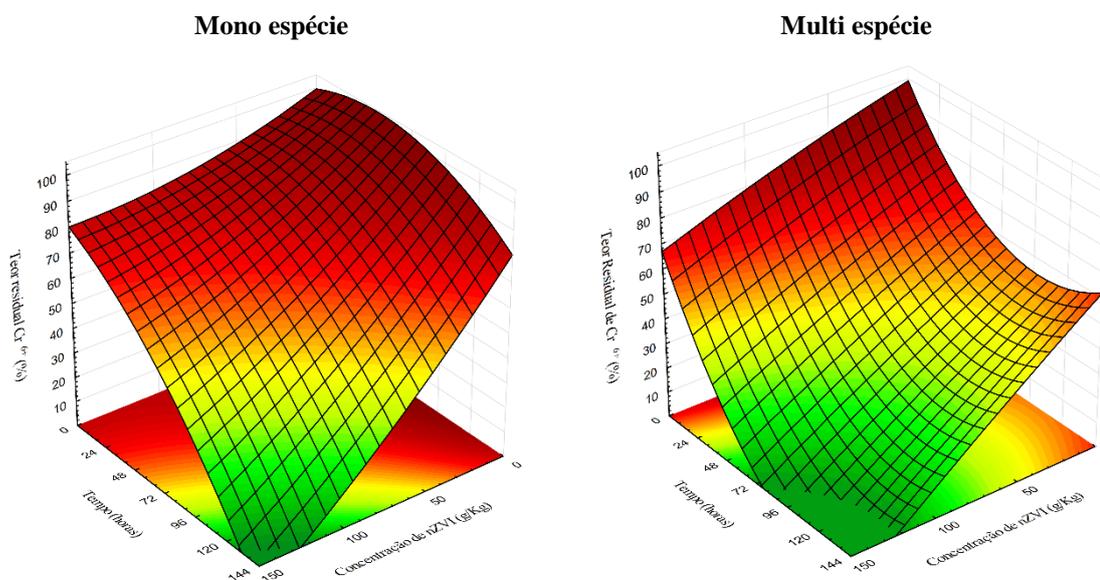
Figura 66: Avaliação das médias através do Teste de Tukey para Cromo Hexavalente



*Mesmas letras indicam médias iguais

A aplicação da metodologia de superfície de resposta é baseada nos efeitos estimados dos parâmetros em uma relação empírica, através de modelos matemáticos, promovida pelo modelo obtido. A Figura 67 apresenta as superfícies de resposta obtidas para o comportamento estimado das amostras analisadas

Figura 67: Variação do teor residual em contaminações mono e multi-espécie



Analisando a Figura 67, observa-se que o tempo efetivamente apresenta uma influência considerável na eficiência do processo de remediação para ambas as contaminações. Contudo, constata-se uma maior angulação da superfície para as amostras multi espécie, indicando através do modelo matemático que seria obtido a redução completa do contaminante em aproximadamente 72 horas, para a concentração de 150 g/kg de nZVI. O mesmo fenômeno também é observado para as amostras mono espécie, porém apenas no tempo 130 horas para a mesma concentração de nZVI.

Quando analisado a variação da concentração de nZVI, observa-se que para o tempo 144 horas, ambos os blocos apresentam um comportamento similar, atingindo 100% de redução em aproximadamente 125 g/kg. Os efeitos mais evidentes ocorrem nos tempos intermediários, nos quais atinge-se para a contaminação multi espécie uma redução do teor residual consideravelmente superior à observada no bloco mono espécie.

4.3.4.2 Pentaclorofenol

Assim como realizado para as análises contaminadas com Cromo Hexavalente, realizou-se uma análise de variância para o modelo de regressão proposto, sendo que os resultados de significância de cada fator são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Análise de variância dos resultados de Pentaclorofenol em mono e multi espécie

Variável	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Media dos Quadrados	F	p
Tempo (horas) (1)	35118,1	3	11706,0	882,13	0,000000
Mono vs Multi espécie (2)	11991,2	1	11991,2	903,62	0,000000
Concentração de nZVI (g/Kg) (3)	4726,6	3	1575,5	118,73	0,000000
1 vs 2	4822,7	3	1607,6	121,14	0,000000
1 vs 3	1010,6	9	112,3	8,46	0,000000
2 vs 3	797,0	3	265,7	20,02	0,000000
1 vs 2 vs 3	505,8	9	56,2	4,24	0,000248
Erro	849,3	64	13,3		
Soma dos quadrados totais	59821,2				

Segundo os resultados obtidos no teste ANOVA, assim como nas análises de Cromo Hexavalente, o fator tempo apresentou os efeitos mais interferentes para a variável de resposta obtida, apresentando o maior coeficiente F do experimento. Analisando a soma dos quadrados obtidos para a variável tempo, é possível atribuir a ela cerca de 58,7% dos efeitos observados na variável de resposta, superando os valores observados para Cromo. De posse destes dados, corrobora-se a hipótese de que o tempo de reatividade é fundamental para a remediação de áreas contaminadas, utilizando nZVI.

Contudo, ao contrário dos resultados obtidos para a análise das amostras contaminadas com Cromo Hexavalente, o segundo efeito mais significativo observado no experimento é associado à presença do segundo contaminante, no caso o Cr VI. A variação mono e multi espécie correspondeu a cerca de 20% dos efeitos observados no experimento, enquanto a concentração de nZVI foi responsável por apenas 7,9% destes, o valor este inferior ao obtido pela interação Tempo X Mono-Multi espécie, que correspondeu a 8% dos efeitos.

Desta forma, constata-se uma clara seletividade das nano partículas de ferro zero valente, fazendo com que maiores concentrações de nZVI não apresentem a mesma efetividade quando em uma contaminação múltipla de orgânicos e inorgânicos. A Tabela 20 apresenta a validação do modelo para os experimentos de Cromo Hexavalente.

Tabela 20: Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Pentaclorofenol

R² = 0,822	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calc.	F crít.
Regressão	40514,14	3	13504,71	64,35129	3,096
Resíduos	19307,05	92	209,86		
SQ Total	59821,19				

Analisando a Tabela 20, é possível 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 experimento. Observa-se que o coeficiente de Fisher calculado (64,351) é maior do que o F crítico tabelado, indicando que não é possível aceitar a hipótese nula, confirmando assim o modelo obtido.

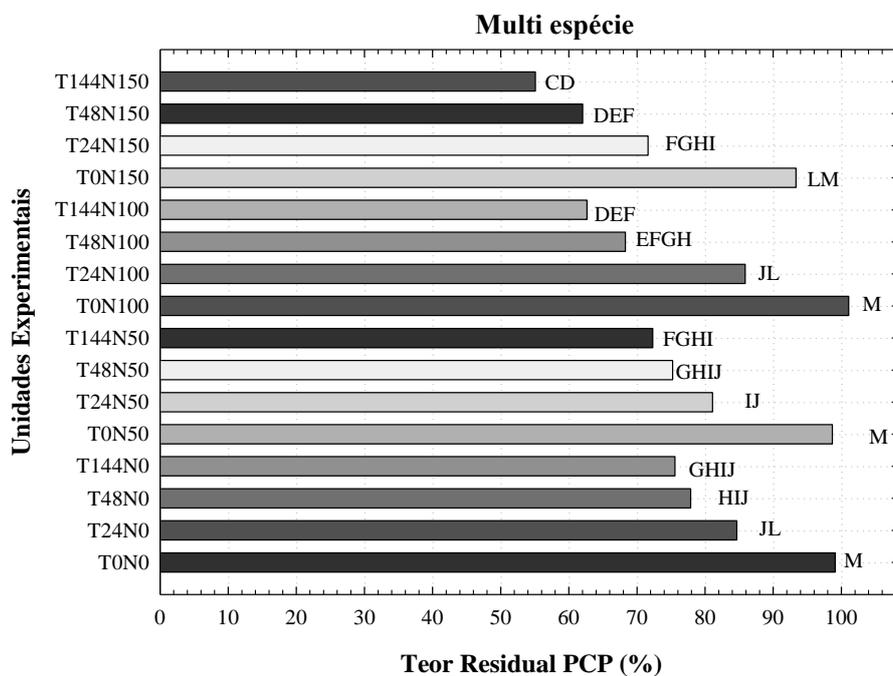
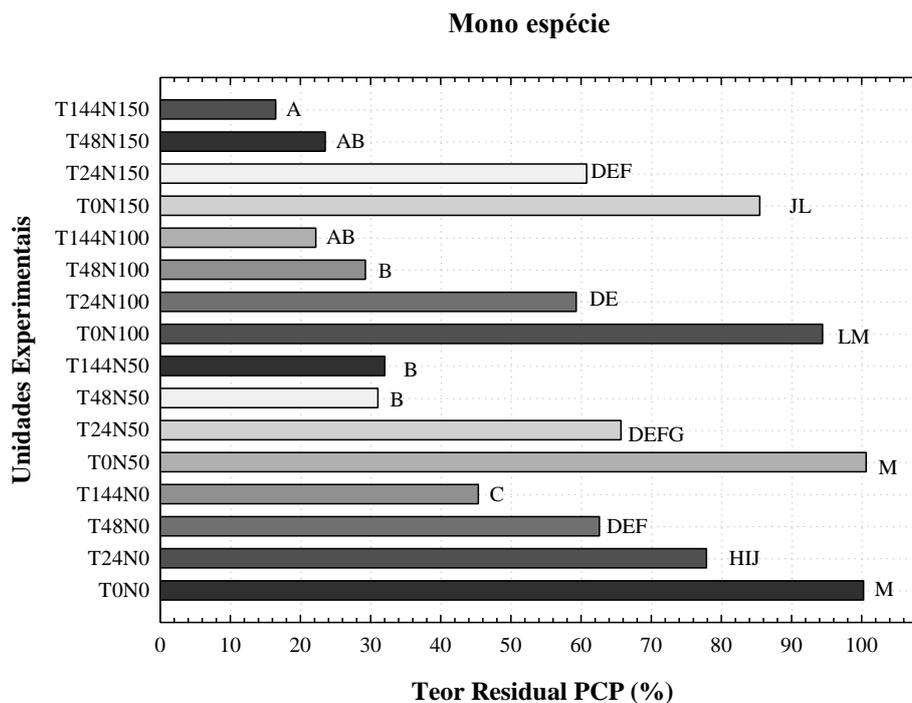
A fim de buscar uma análise mais profunda dos efeitos das variáveis ao longo do experimento, realizou-se a verificação das médias obtidas, submetendo-as ao teste de Tukey, expresso na Figura 68.

De posse da Figura 68, constata-se que os teores residuais apresentaram uma grande variação entre as amostras mono e multi espécie. As amostras apresentam um comportamento estatisticamente igual para o tempo 0 nos dois blocos experimentais, diferentemente do observado nas amostras contaminadas com Cromo Hexavalente. Esta variação pode ser associada a necessidade de uma maior energia despendida pelas nano partículas de ferro, em virtude de que as moléculas de Pentaclorofenol não apresentam carga elétrica definida, fazendo com que seja necessário um tempo mais longo para a descontaminação.

Observa-se que as amostras que apresentaram o menor teor residual de contaminação, foram as amostras mono espécie (sem a presença de contaminante orgânico) nos tempos 48 e 144 horas para as concentrações 50, 100 e 150 g/Kg. Verifica-se ainda que, com exceção da amostra T144N150, todas as amostras acima citadas foram consideradas estatisticamente iguais.

Para as amostras multi espécie (presença de contaminante orgânico e inorgânico), ocorreram reduções de contaminações menores da observada nos experimentos mono espécie. Constata-se que a amostra T144N150, relativa ao maior tempo e maior concentração, apresentou um comportamento similar ao obtido nas amostras de menor tempo e menor concentração de nZVI no experimento mono espécie. Isto confirma os resultados obtidos na análise de variância, a qual indica que a presença de Cromo Hexavalente interfere na eficácia da descontaminação de Pentaclorofenol, independente da concentração utilizada. A Figura 69 apresenta as superfícies de resposta obtidas para o comportamento estimado no delineamento experimental proposto

Figura 68: Avaliação das médias através do Teste de Tukey



*Mesmas letras indicam médias iguais

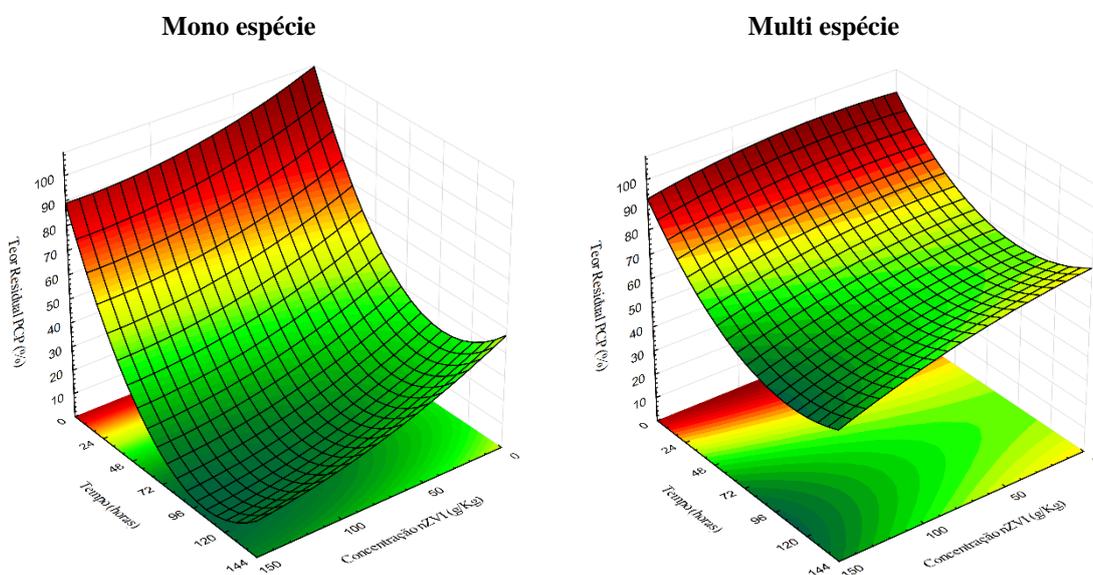
Através da Figura 69, observa-se que o tempo apresenta uma significativa influência em ambos delineamentos experimentais. Constata-se, no entanto, que a superfície de resposta apresentada pelo modelo, indica a formação de uma parábola próximo ao tempo 100 horas, havendo um decaimento a partir de 96 horas e um incremento no teor residual no tempo 144

horas. Este comportamento pode ser ignorado, tendo em vista que, segundo o Teste de Tukey, indica que estes são estatisticamente iguais.

Quando analisado a variação da concentração de nZVI, observa-se um comportamento similar da mesma em ambas as contaminações. Constata-se, no entanto, que para as amostras mono espécie, a variação da concentração apresenta uma angulação superior a observada nas amostras multi espécie, corroborando com os resultados obtidos na análise de variância.

A verificação mais evidente obtida através da Figura 69, é a influência do tipo de contaminação (mono e multi espécie) para os teores residuais de Pentaclorofenol. Observa-se que para as amostras sem a presença de Cromo Hexavalente, a degradação do Pentaclorofenol é consideravelmente mais efetiva, modificando elevando a superfície de resposta obtida. Desta forma, este resultado contribui para a concordância da análise de variância realizada.

Figura 69: Variação do teor residual em contaminações mono e multi-espécie

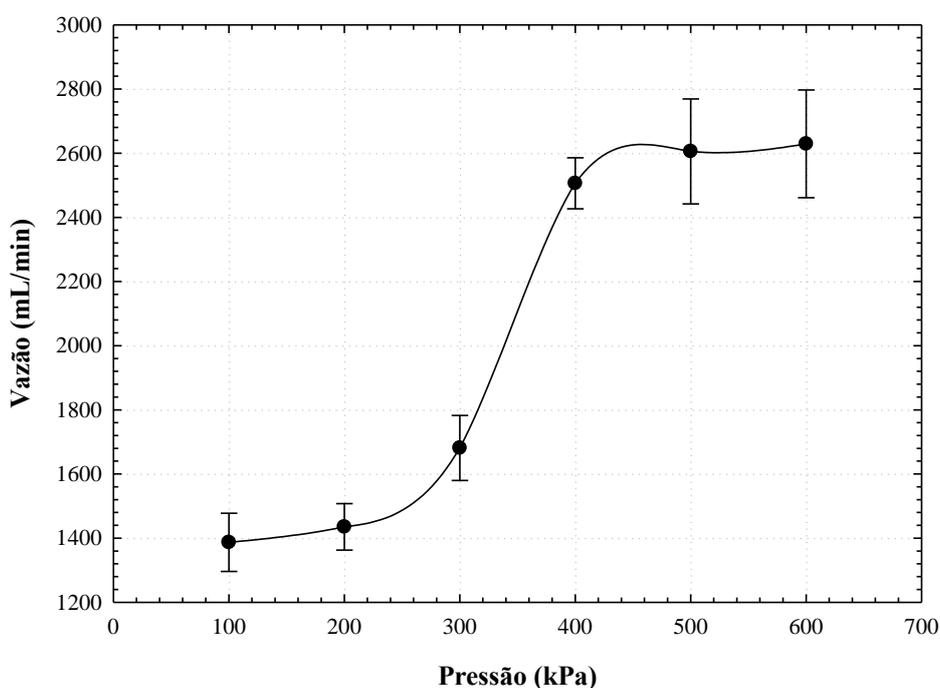


4.4 Avaliação da eficiência dispersão do processo de injeção de nZVI

4.4.1 Testes de Vazão e pressão

Como apresentado no delineamento experimental proposto, realizou-se os testes de pressão e vazão com o equipamento idealizado para a injeção nas nano partículas de ferro. Os testes de pressão foram realizados utilizando água como fluido padrão, sendo os resultados obtidos expostos na Figura 70.

Figura 70: Testes de vazão do equipamento em função da vazão

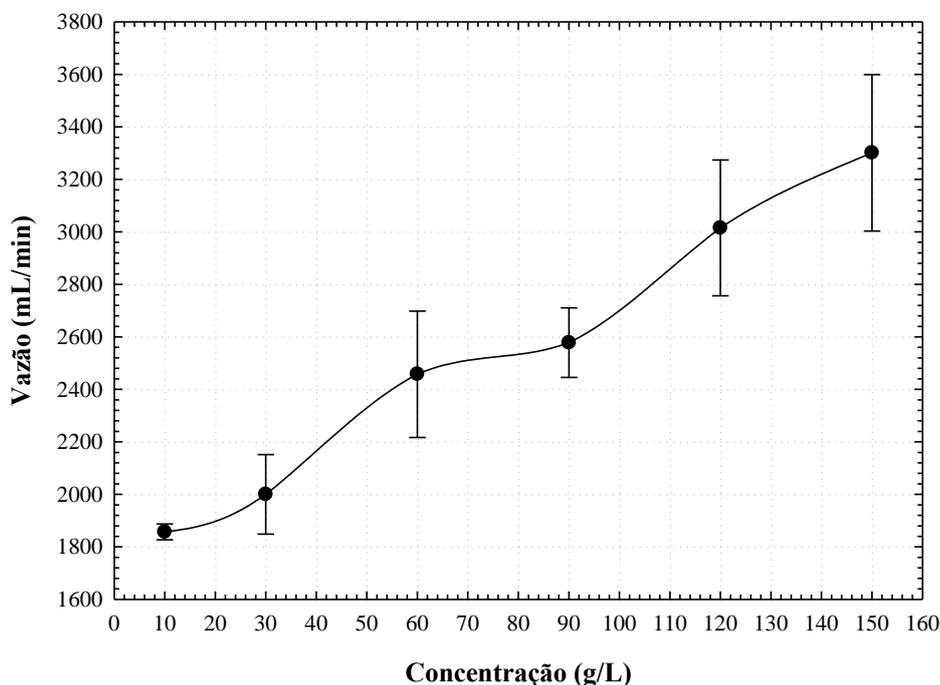


Conforme observado na Figura 70, observa-se pequenos acréscimos de vazão nas pressões 100, 200 e 300 kPa, tendo variações 1400 a 1640 mL/min. Contudo, um comportamento peculiar é observado após a pressão de 400 kPa, na qual observa-se um incremento 49% nos valores de vazão. Após esta alteração, as vazões de 500 e 600 kPa permaneceram estatisticamente iguais à de 400 kPa.

Este comportamento irregular da vazão em relação à pressão pode ser associado à perda de carga existente no interior da haste de injeção, a qual acaba interferindo de forma considerável nas primeiras vazões utilizadas. O acréscimo acentuado da vazão para a pressão de 400 kPa pode ser associado ao vencimento da resistência imposta pela estrutura da haste,

facilitando a saída do fluido. A Figura 71 apresenta a variação da vazão em função da concentração de nZVI para a pressão de 600 kPa.

Figura 71: Testes de vazão do equipamento em função da concentração



Conforme observado na Figura 71, a vazão do fluido de injeção apresentou acréscimo contínuo conforme incrementou-se a concentração de nZVI. Este efeito pode ser associado ao aumento da densidade do fluido, fazendo com que a velocidade de saída fosse incrementada, aumentando desta forma a vazão do sistema.

A partir dos dados obtidos nos testes de vazão, determinou-se a velocidade de subida da haste de injeção. Definiu-se 4 litros de suspensão como o volume padrão a ser injetado nos corpos de prova, visando proporcionar a completa saturação do corpo de prova, permitindo assim a percolação da suspensão nos vazios do solo. Desta forma, para proporcionar a injeção de 4 litros de suspensão, adotou-se um tempo de subida de 15 cm/min, totalizando um tempo de injeção de 80 segundos.

4.4.2 Análise de dispersão do Injeção sob pressão

Para a execução do ensaio de injeção, realizou-se testes preliminares visando observar visualmente o comportamento da do fluido nos corpos de prova. Para tal, moldou-se inicialmente corpos de prova arenosos, em compactidade de 50%, e umidade inicial de 6%.

Como fluido de injeção, utilizou-se um corante alimentício de tom arroxeadado, para que fosse possível observar de maneira clara o alcance dos jatos. A Figura 72, apresenta o procedimento de moldagem do corpo de prova, bem como o equipamento de injeção utilizado. Na Figura 73, é apresentado a retirada do corpo de prova do reator e a área de influência de injeção.

Figura 72: A) Moldagem do corpo de prova arenoso, B) Fixação do sistema de drenagem, C) Sistema de cravamento da haste, D) Câmaras de pressurização do fluido

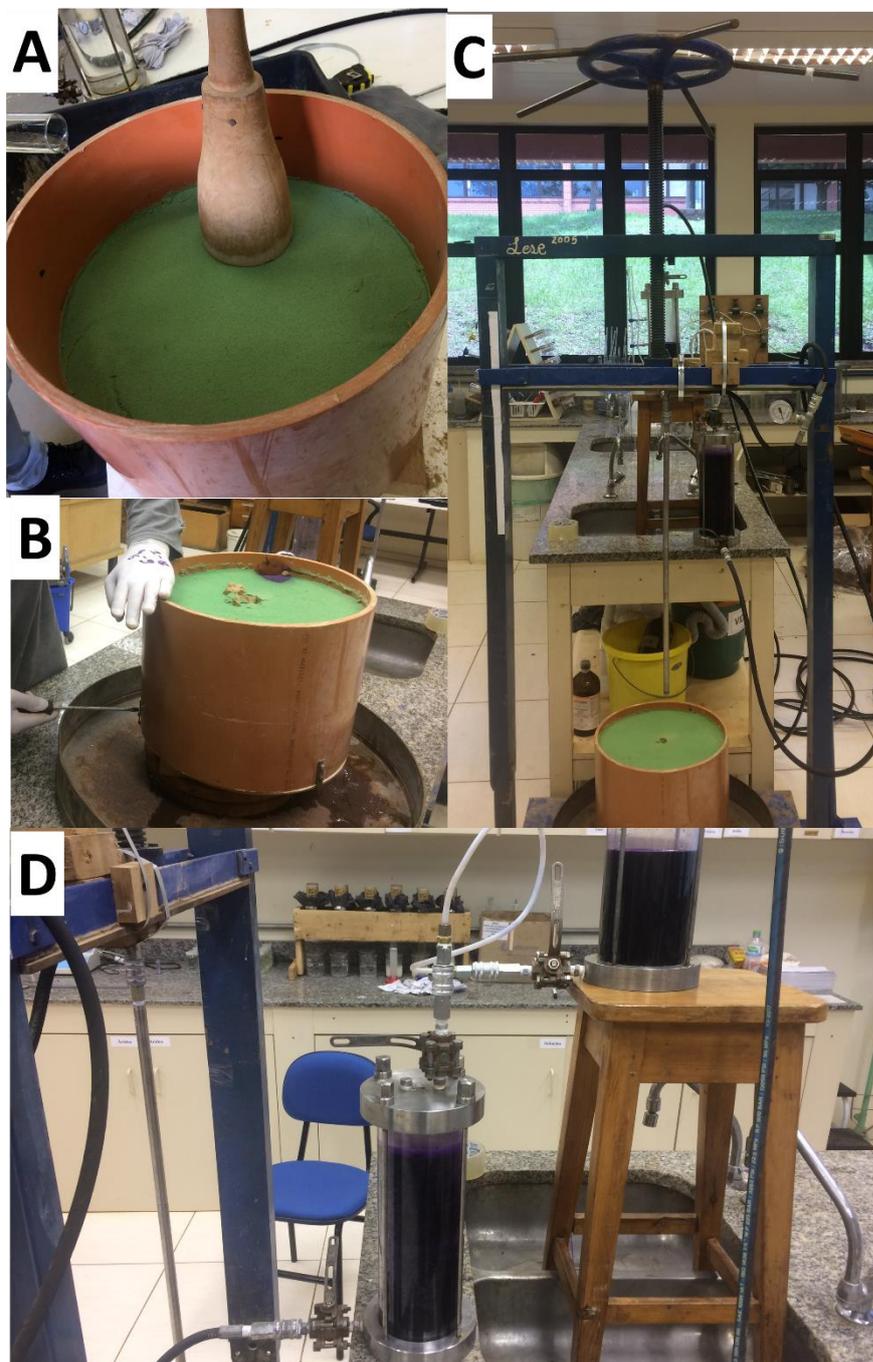
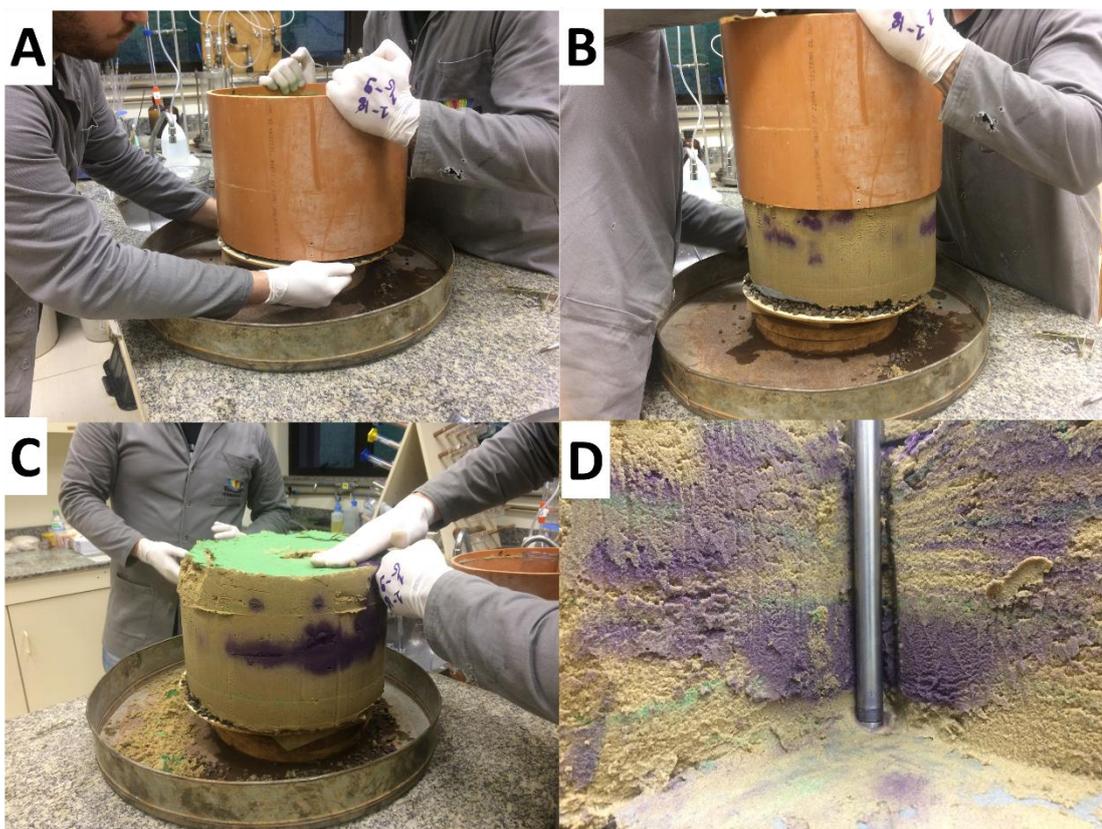


Figura 73: A) Retirada do sistema de drenagem, B) Remoção do reator, C) Exumação do Corpo de Prova, D) Area de Influência de Injeção

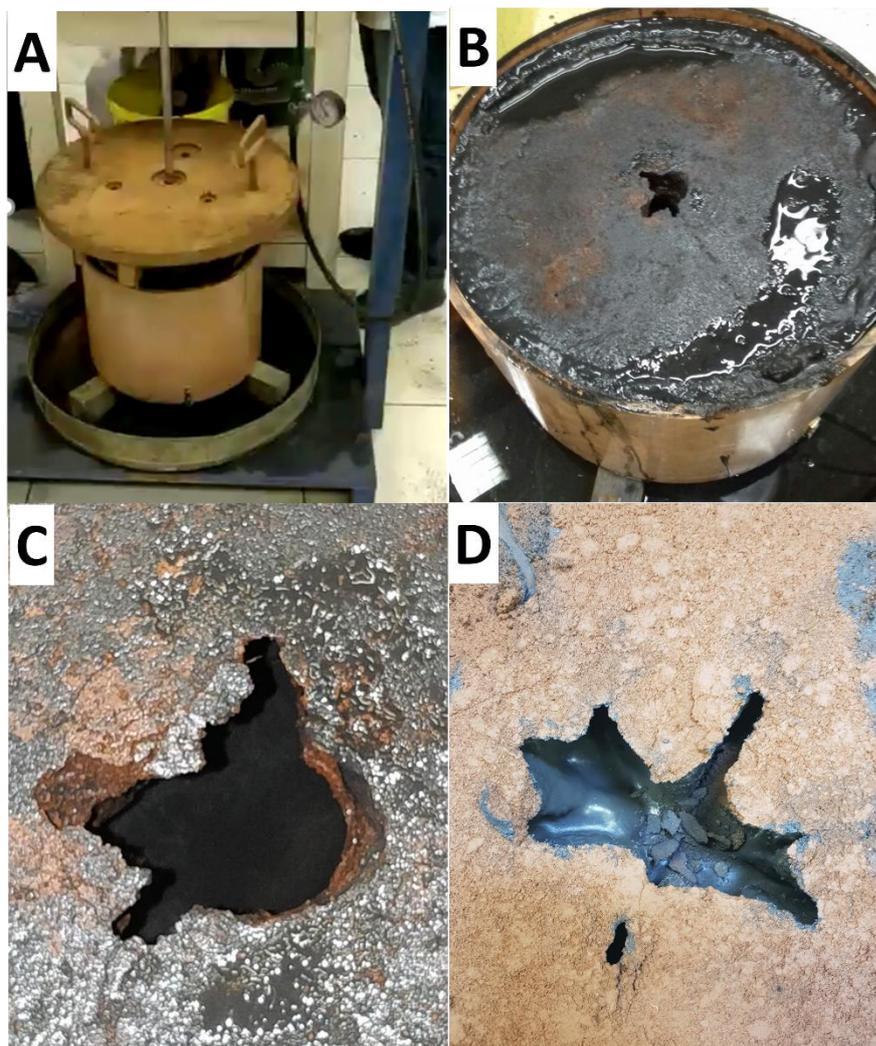


Como pode ser observado na Figura 73 B, devido ao solo utilizado para o teste piloto ser de origem arenosa, o processo de exumação foi realizado sem complicações, fazendo com que o tubo do reator fosse retirado completamente.

Analisando a Figura 73 C, observa-se que o fluido injetado atingiu a parede do corpo de prova na pressão de 600 kPa. Esta informação demonstra que nesta pressão e para este solo, o processo de injeção atinge o raio de influência desejado, abrangendo todo o corpo de prova. Na Figura 73 D, observa-se que a solução de corante atingiu todas as áreas do corpo de prova arenoso, indicando demonstrando a efetividade do processo

Após os testes com o solo arenoso, realizou-se testes preliminares em corpos de prova argilosos não contaminados. As execuções destes ensaios ocorreram devido à inúmeros autores relatarem a maior resistência de solos argilosos na aplicação de fluidos sob pressão. Desta forma, utilizando o procedimento metodológico de moldagem descrito no delineamento experimental, realizou-se a injeção de nano partículas de ferro zero valente. A Figura 74 apresenta o procedimento de injeção.

Figura 74: A) Simulação de confinamento no corpo de prova, B) Detalhamento do refluxo no corpo de prova, C) Detalhamento do furo realizado pela haste de injeção, D) Furo de injeção após a retirada da camada de refluxo



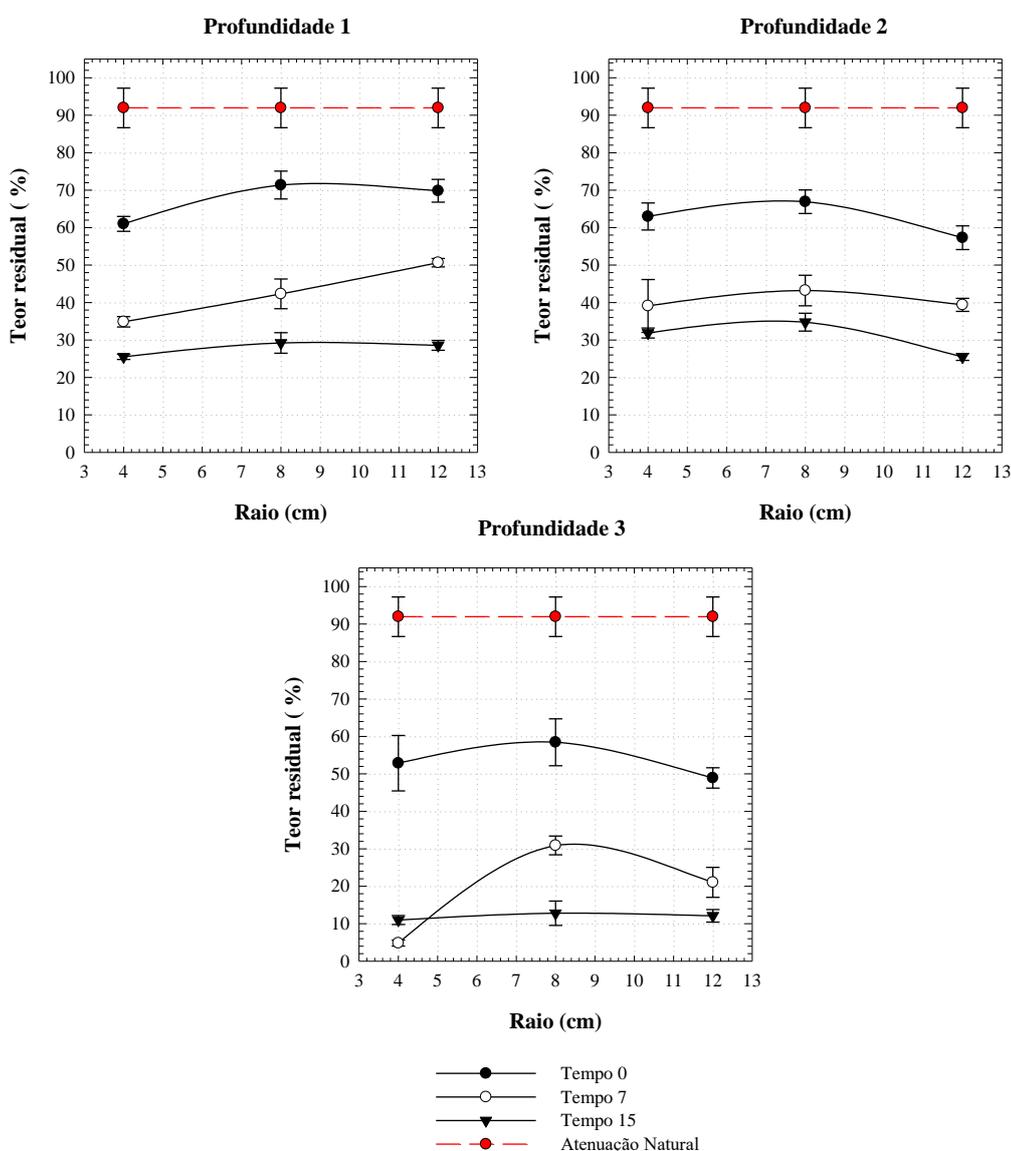
Como pode ser observado da Figura 74 A, visando simular condições reais de campo, acoplou-se à superfície do corpo de prova um sistema de carga que simulasse a pressão exercida por cerca de 50 cm de solo natural. Este procedimento foi adotado em virtude de que a tecnologia de injeção sob pressão não é aplicada na superfície do solo, mas sim, em áreas subsuperficiais.

Na Figura 74 B é possível observar o fenômeno de refluxo, comumente relatado em estudos de aplicação de injeção de fluidos sob pressão. Este fenômeno ocorre em virtude da pressão aplicada não conseguir erodir o solo em tempo hábil, fazendo com que parte do fluido retorne à superfície. (FONTES). Na Figura 74 C e D, é possível observar o orifício oriundo do

cravamento da haste de injeção. É possível observar claramente os efeitos de erosão proporcionados pelos jatos de nZVI.

Visando observar a área de influência do processo de injeção, realizou-se análises em diferentes raios e profundidades do corpo de prova, como determinado no delineamento experimental. A Figura 75 apresenta a variação do teor residual em função da distância do ponto de injeção

Figura 75: Variação o teor residual em função do raio de influência

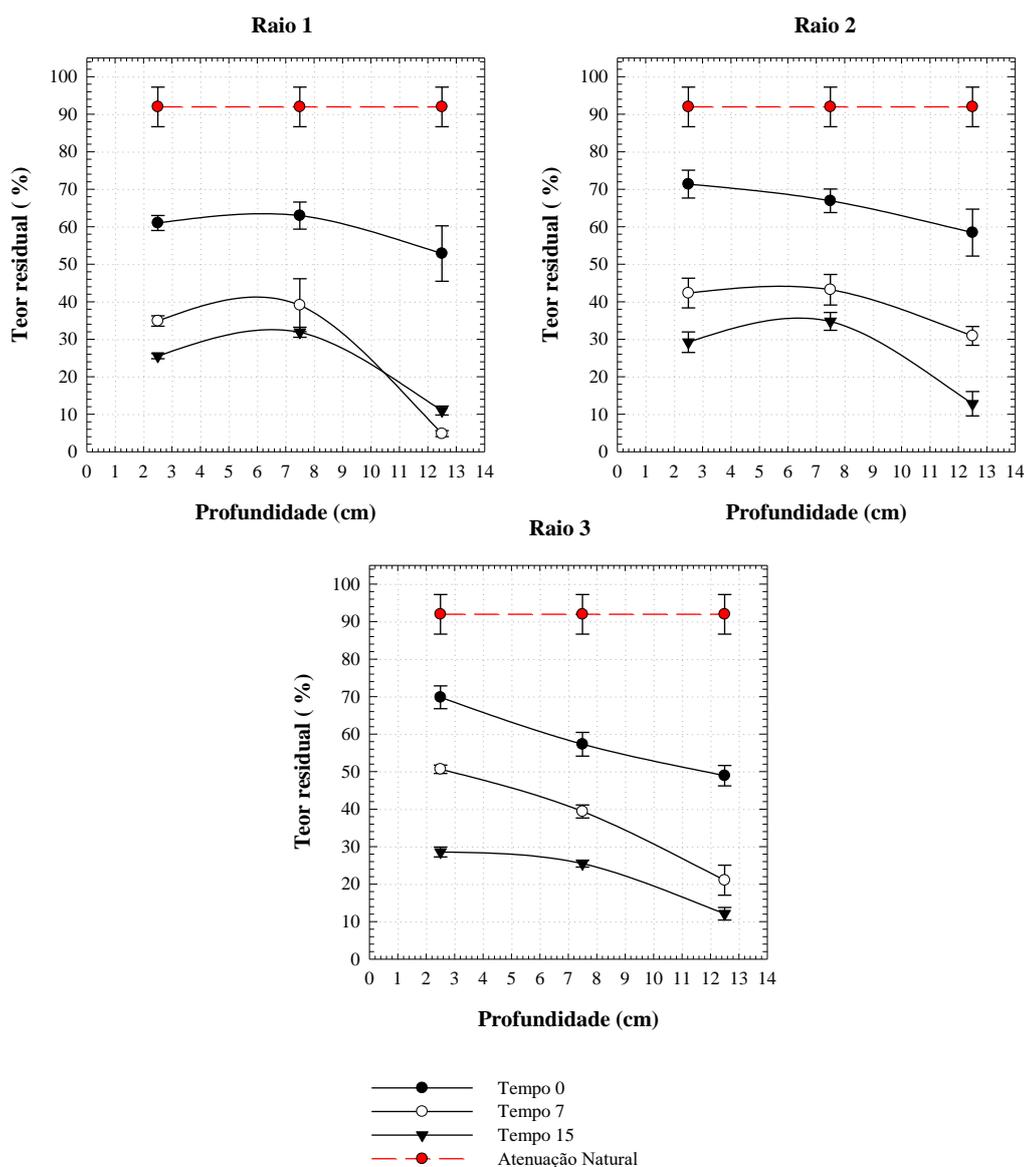


Como pode ser observado na Figura 75, os valores de teor residual de Cromo Hexavalente permaneceu constante nas profundidades analisadas, considerando os desvios existentes nos dados. Contudo, observou-se um comportamento isolado na profundidade 1 no tempo 7 dias, no qual observa-se um maior decaimento no raio mais próximo ao ponto de injeção. Este comportamento pode ser associado a uma variação no processo de injeção,

fazendo com que um maior teor de umidade tenha favorecido as reações iniciais de redução do Cromo Hexavalente. Esta afirmação se comprova com o fato de que no tempo 15 dias para a mesma profundidade, não se observa variações significativas da redução do contaminante.

A partir da Figura 75, observa-se que as maiores variações do teor residual ocorrem ao longo da profundidade de coleta e ao longo do tempo de análise. A Figura 76 apresenta o teor residual de Cromo Hexavalente em função da profundidade do corpo de prova

Figura 76: Variação o teor residual em função da profundidade de injeção

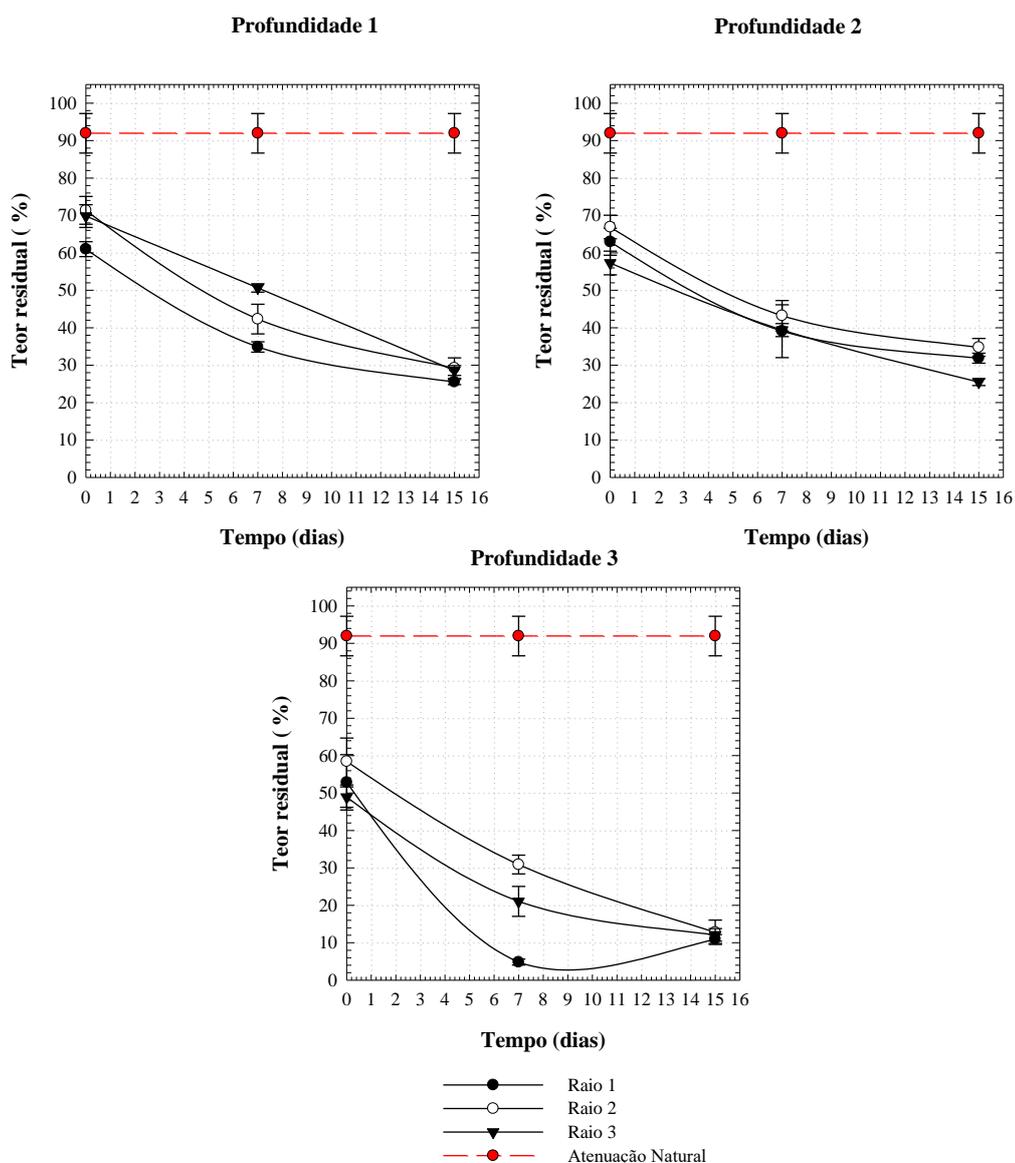


Analisando a Figura 76, observa-se que para todos os raios analisados, o teor residual é menor nas camadas mais profundas do corpo de prova. Este comportamento pode ser associado à migração das nano partículas por entre os poros do solo após o processo de injeção.

Considerando que o volume injetado promove a saturação do corpo de prova, fica evidente que uma parcela do fluido injetado irá se misturar com a água presente no solo, sendo esta posteriormente direcionada ao sistema de drenagem de fundo.

Deste modo, uma maior concentração das nano partículas acaba ocorrendo nas camadas mais profundas do corpo de prova, favorecendo assim, uma maior redução do Cromo Hexavalente. A Figura 77 apresenta a variação do teor residual ao longo do tempo.

Figura 77: Variação o teor residual em função do tempo



Analisando a Figura 77, observa-se que para todas as profundidades de raios analisados, o fator tempo foi significativo para a redução do teor residual de contaminante. Este comportamento demonstra que ao longo de 15 dias de monitoramento, as nano partículas de ferro zero valente permaneceram ativas, promovendo a transformação de Cromo IV em Cromo

III. Outra possível verificação, é a corroboração da análise realizada na Figura 76, onde se observa a não influência do raio de dispersão no corpo de prova, no qual observa-se um comportamento similar para todas as profundidades.

4.4.2.1 Análises estatísticas do modelo

Para uma análise mais detalhada do comportamento da dispersão das nano partículas no corpo de prova analisado, realizou-se uma análise de variância para o modelo de regressão proposto, sendo que os resultados de significância de cada fator são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Análise de variância da influência das variáveis do delineamento experimental no teor residual do contaminante

Variável	Soma dos Quadrados	Media dos Quadrados	F	p	Efeito	Erro
(1)Tempo (dias)(L)	19078,79	19078,79	1168,05	0,000	-37,59	1,10
Tempo (dias)(Q)	1852,48	1852,48	113,41	0,000	-10,15	0,95
(2)Profundidade (cm)(L)	4294,64	4294,64	262,93	0,000	-17,84	1,10
Profundidade (cm)(Q)	877,07	877,07	53,70	0,000	6,98	0,95
(3)Raio (cm)(L)	206,54	206,54	12,65	0,001	3,91	1,10
Raio (cm)(Q)	644,80	644,80	39,48	0,000	5,99	0,95
1L by 2L	7,40	7,40	0,45	0,503	-0,91	1,35
1L by 2Q	234,79	234,79	14,37	0,000	4,42	1,17
1Q by 2L	234,50	234,50	14,36	0,000	-4,42	1,17
1Q by 2Q	11,57	11,57	0,71	0,403	0,85	1,01
1L by 3L	0,49	0,49	0,03	0,862	-0,23	1,35
1L by 3Q	38,62	38,62	2,36	0,129	-1,79	1,17
1Q by 3L	523,02	523,02	32,02	0,000	6,61	1,17
1Q by 3Q	37,47	37,47	2,29	0,135	1,53	1,01
2L by 3L	50,84	50,84	3,11	0,083	-2,38	1,35
2L by 3Q	121,67	121,67	7,45	0,008	3,18	1,17
2Q by 3L	231,75	231,75	14,19	0,000	-4,39	1,17
2Q by 3Q	2,92	2,92	0,18	0,674	0,43	1,01
Erro	1012,70	16,33				
Soma dos quadrados totais	29013,05					

Segundo a análise de variância, observa-se que o fator *tempo* apresentou os efeitos mais interferentes na variável de resposta obtida. Este resultado era esperado tendo em vista que, um maior tempo de contato entre as nano partículas e o contaminante proporcionaria um maior percentual de redução. Cabe ressaltar ainda que, baseado na soma dos quadrados obtidos na

análise de variância, o tempo é responsável por responder 72% do comportamento da variável de resposta.

Constata-se que a profundidade do corpo de prova e o raio de injeção, embora em menor escala, também tem influência na eficácia da descontaminação. Através da análise da soma dos quadrados, tem-se que a profundidade apresentou o segundo maior efeito na descontaminação do solo, sendo responsável por explicar 17,8% do comportamento do experimento. Os raios, por sua vez, embora tenham sido classificados como interferentes no experimento, são responsáveis por apenas 2,9% do comportamento analisado, indicando uma homogeneidade nos processos de injeção. A Tabela 22 apresenta a validação dos modelos propostos.

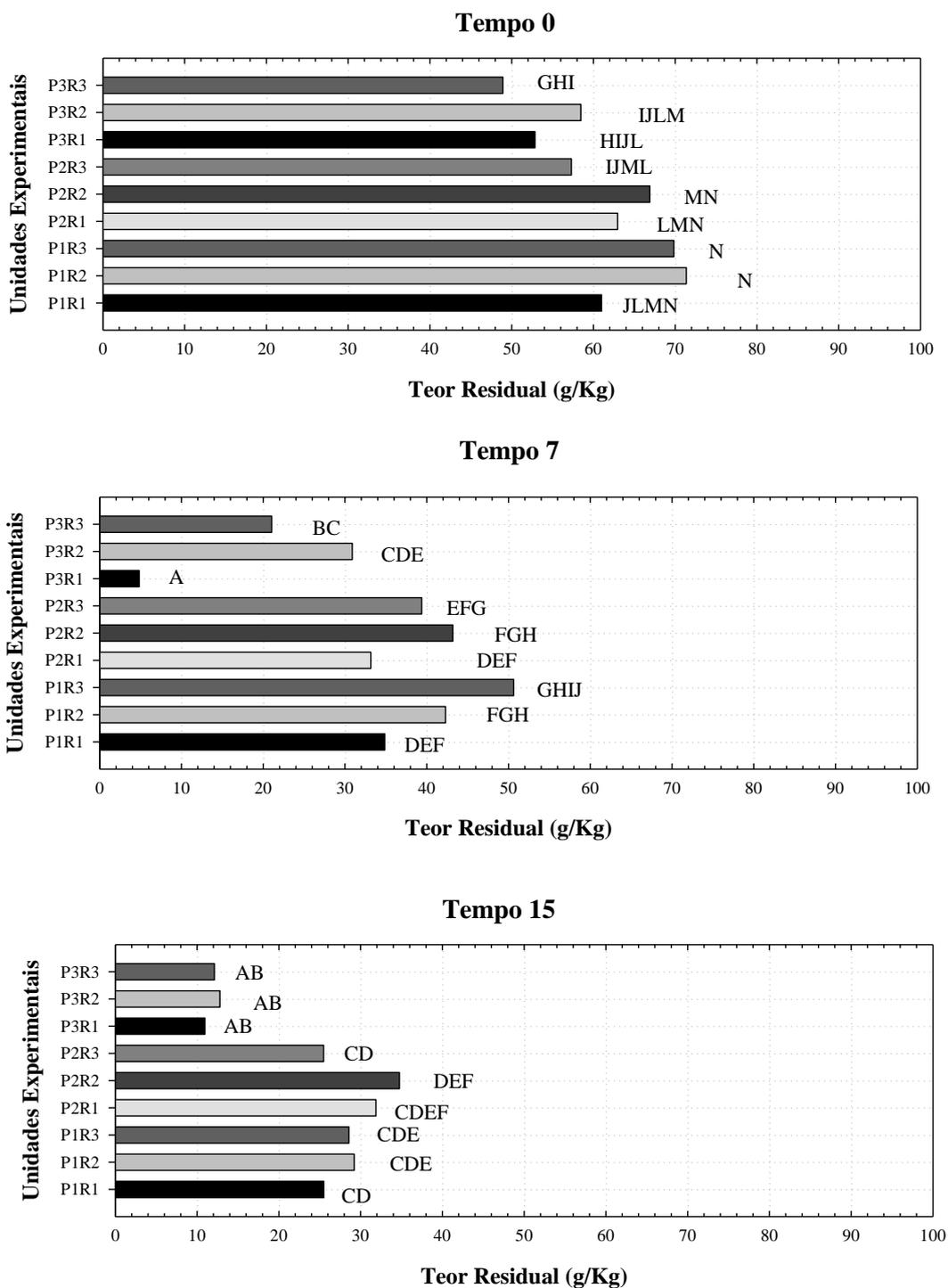
Tabela 22: Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA)

R² = 0,893	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calc.	F crít.
Regressão	23147,18	3	7715,73	101,28	3,113
Resíduos	5865,86	77	76,18		
SQ Total	29013,05				

Analisando a Tabela 22, pode-se verificar a análise de regressão obtida através da avaliação da soma dos quadrados dos fatores estabelecidos no delineamento experimental, bem como nos resíduos existentes. Observa-se que o coeficiente de Fisher calculado (valor F calc.) apresentou-se superior ao F crítico, indicando que a rejeição da hipótese nula, e confirmando a representatividade do modelo. A Figura 78 apresenta a verificação das médias obtidas no experimento, submetendo-as ao teste de Tukey.

Como pode ser observada na Figura 78, raios e profundidades apresentaram um comportamento similar, sendo considerados idênticos através do teste de Tuckey. Realizou-se a organização crescente de letras a partir dos maiores aos menores resultados de descontaminação (partindo de A a N).

Figura 78: Verificação das médias através do teste de Tukey



*Mesmas letras indicam médias iguais

Os melhores resultados de degradação de Cromo Hexavalente foram observados no tempo 15, na profundidade 3 para todos os raios, sendo estes, considerados iguais ao teor residual obtido no tempo 7, para a profundidade 3 no raio 1. Considerando que todas estas amostras se encontram nas partes mais profundas do corpo de prova, este comportamento pode

ser associado a possível migração das nano partículas de ferro, fazendo com que efetivamente, houvesse uma maior disponibilidade destas no meio.

Desconsiderando as amostras da camada mais profunda do corpo de prova, observa-se que no tempo 15, a unidade experimental oriunda da profundidade 2 e raio 2, é a única amostra que mais se difere das demais, apresentando os piores resultados de eficiência. Este resultado pode ser associado à uma falha no processo de injeção, indicando uma redução no teor de nZVI inserido no sistema.

Para o tempo 7 dias, constata-se um comportamento distinto para a amostra P3R3, a qual apresenta uma eficiência acima de 95% para este tempo. Este comportamento acaba destoando das demais amostras analisadas no mesmo tempo, bem como com as analisadas no tempo 15 dias. Deste modo, pode-se assumir que ocorreu algum erro de análise para esta unidade experimental, mascarando a real concentração.

Para o tempo 0, constata-se os piores resultados de eficiência para a primeira camada do corpo de prova, em todos os raios analisados. A maior eficiência observada neste tempo é associada à profundidade 3- raio 3, a qual pode ser considerada estatisticamente igual ao P3R1, P3R2 e P2R3.

A aplicação da metodologia de superfície de resposta é baseada nos efeitos estimados dos parâmetros em uma relação empírica, através de modelos matemáticos, promovida pelo modelo obtido. A Figura 79 apresenta as superfícies de resposta obtidas para o comportamento estimado do corpo de prova.

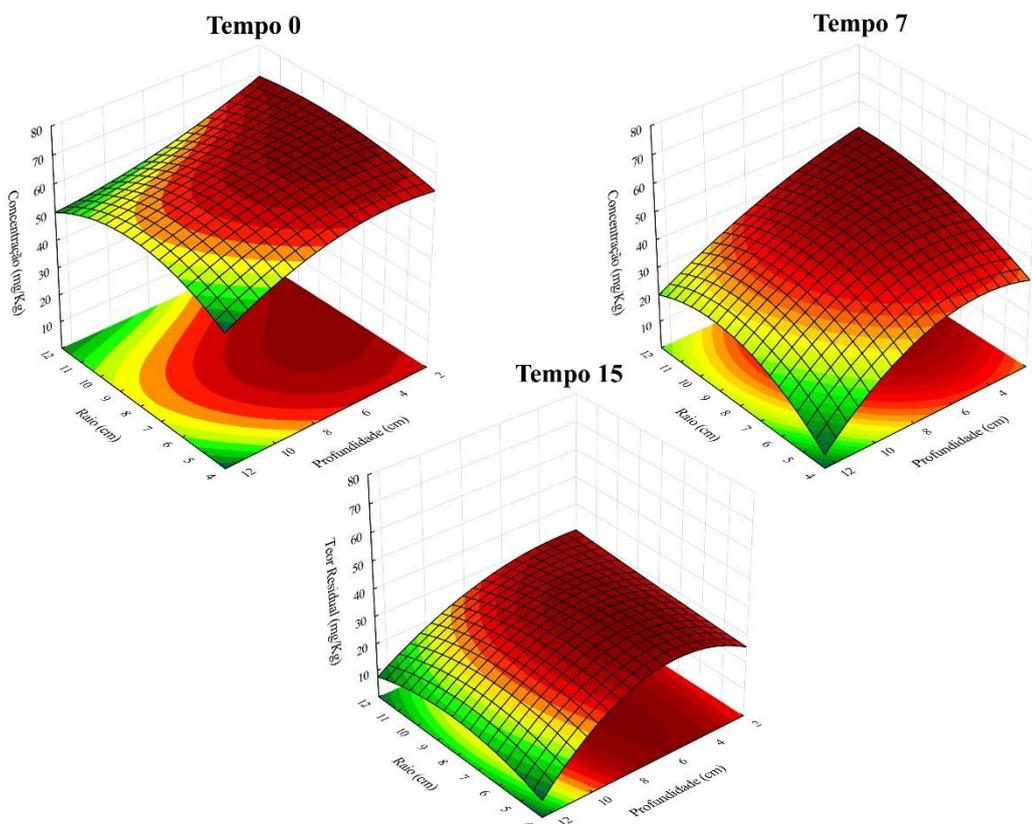
Analisando a Figura 79, observa-se que o tempo efetivamente apresenta uma influência considerável na eficiência do processo de remediação. Para cada tempo analisado, percebe-se a redução do teor residual de Cromo Hexavalente, corroborando com as análises anteriores.

Constata-se ainda que em todos os tempos analisados, os maiores teores residuais se encontram nas camadas superiores do corpo de prova, sendo estes reduzidos conforme aprofundam-se na amostra. Este comportamento pode ser evidenciado com mais clareza nos tempos 7 e 15, a qual é possível analisar a curvatura apresentada pelo modelo.

Quanto ao raio de influência, observa-se que para o tempo 0 e 15 dias, existe uma pequena variação entre as distâncias analisadas para as camadas mais profundas. Este comportamento se altera para o tempo 7 dias, no qual identifica-se um decaimento significativo para o raio 4 cm na maior profundidade. Este evento, como constatado anteriormente, destoa dos demais, podendo indicar uma anomalia no processo de extração, sendo passível de desconsideração efetiva. Desta forma, embora a análise de variância tenha indicado que a

variação dos raios possui influência nos resultados de teor residual, esta constatação pode ser desconsiderada na prática, em virtude desta diferença ser muito baixa.

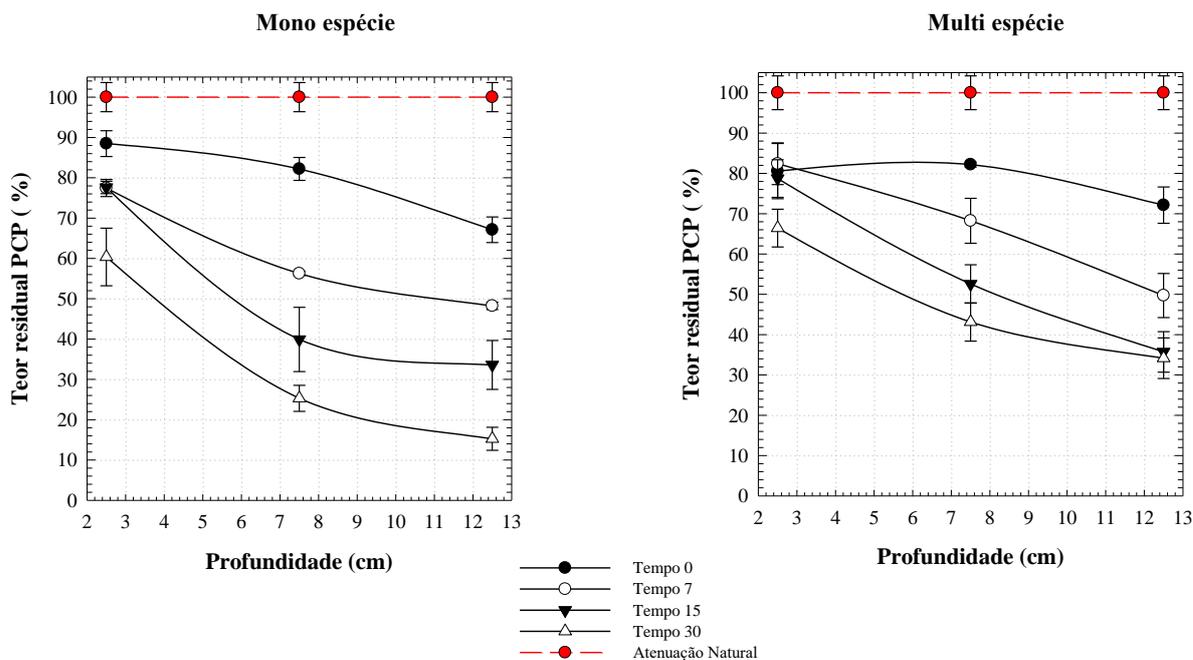
Figura 79: Modelo de superfície de resposta para a verificação do sistema de injeção de nZVI



4.5 Eficácia do processo de injeção em contaminações mono e multi-espécie

Visando avaliar a influência de contaminações mistas com contaminantes orgânicos e inorgânicos, realizou-se a comparação entre os corpos de prova contaminados com unicamente com Pentaclorofenol e Cromo Hexavalente (100 mg/kg) com corpos de prova com a mistura destes dois contaminantes. A Figura 80 apresenta o teor residual do Pentaclorofenol em contaminações mono e multi-espécie em função da profundidade do corpo de prova.

Figura 80: Variação de degradação de Pentaclorofenol em mono e multi-espécie em função da profundidade



Observa-se na Figura 80 que para todos os tempos analisados em ambas contaminações, o teor residual reduziu conforme incrementamos a profundidade do corpo de prova. Esta observação corrobora com os efeitos observados na análise de dispersão da injeção sob pressão, a qual indica a migração das nano partículas de ferro para as camadas inferiores do corpo de prova, favorecendo assim a degradação do contaminante.

Analisando a Figura 80, percebe-se a variação existente entre as amostras mono e multi espécie, na qual a presença de Cromo Hexavalente virtualmente interfere na degradação do Pentaclorofenol. A Figura 81 apresenta a variação da degradação de Pentaclorofenol ao longo do tempo.

Como pode ser observado na Figura 81, tem-se um comportamento similar na redução do Pentaclorofenol para as profundidades 2 e 3 em todos os tempos analisados. Ao final de 30 dias de monitoramento, obteve-se uma redução de 83% da contaminação inicial na profundidade 3 e de 72% para a camada 2.

Contudo, o corpo de prova com contaminantes multi espécie apresentaram uma redução bem inferior à observada na contaminação exclusiva de PCP. Os valores máximos de degradação obtidos aos 30 dias foram de apenas 65% na camada 3. A Figura 82 apresenta os resultados de redução de Cromo Hexavalente em mono e multi espécie.

Figura 81: Variação de degradação de Pentaclorofenol em mono e multi-espécie em função do tempo

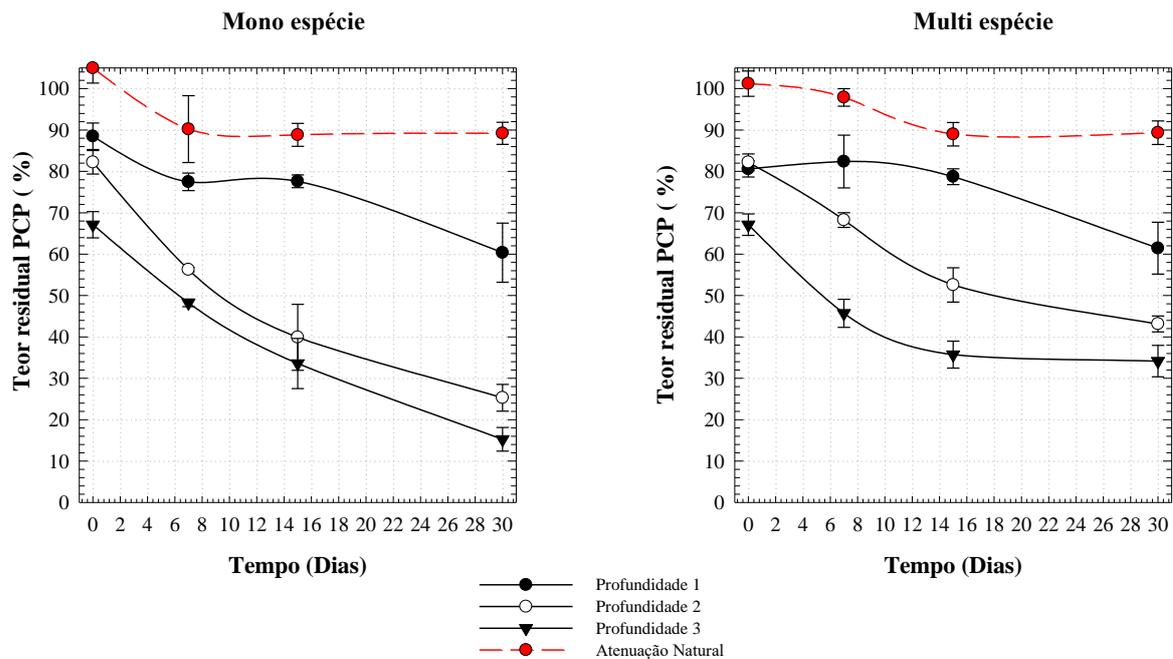
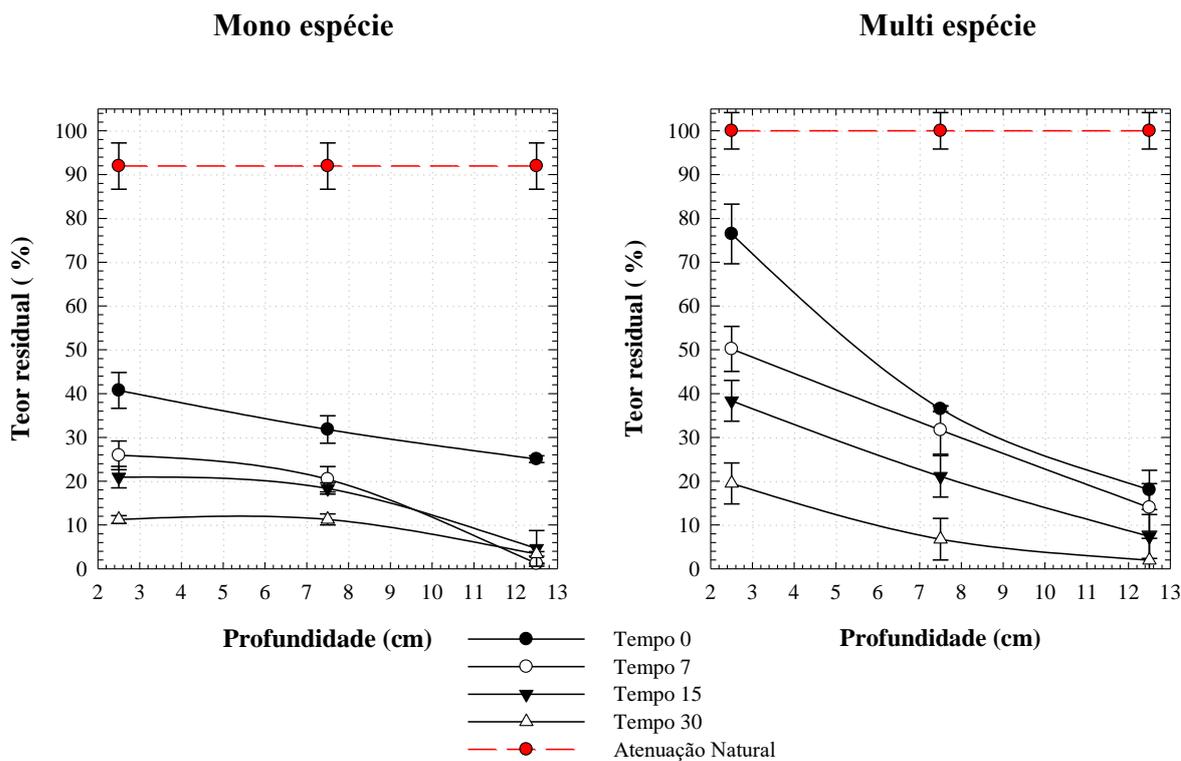
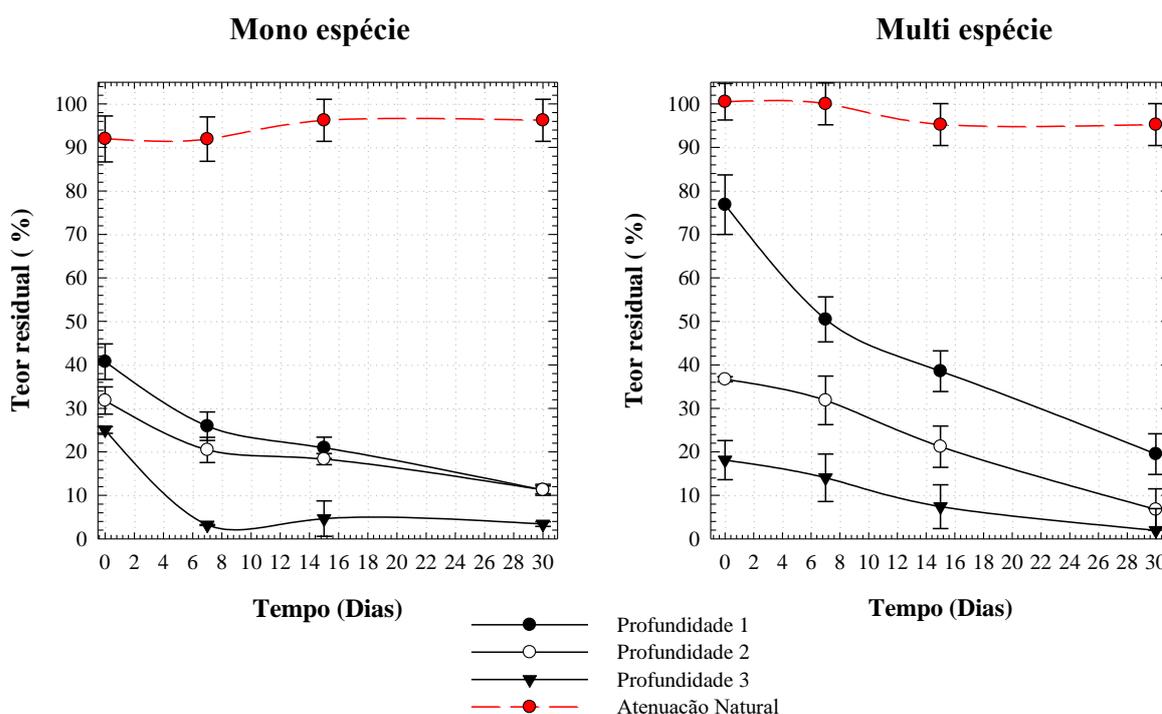


Figura 82: Variação de redução de Cromo Hexavalente em mono e multi-espécie em função da profundidade



Entre os experimentos mono e multi espécie, observa-se uma clara interferência nos valores de reatividade inicial quando a existência de Pentaclorofenol. Este efeito, no entanto, acaba sendo suprimido ao longo do tempo, atingindo valores similares de redução ao tempo 30 dias. Tem-se ainda que, assim como observado nos corpos de prova contaminados com Pentaclorofenol, os valores de degradação foram superiores nas camadas de inferiores do corpo de prova, reiterando os efeitos de migração das nano partículas de ferro zero valente. A Figura 83 apresenta a redução do teor de Cromo Hexavalente em função do tempo de análise.

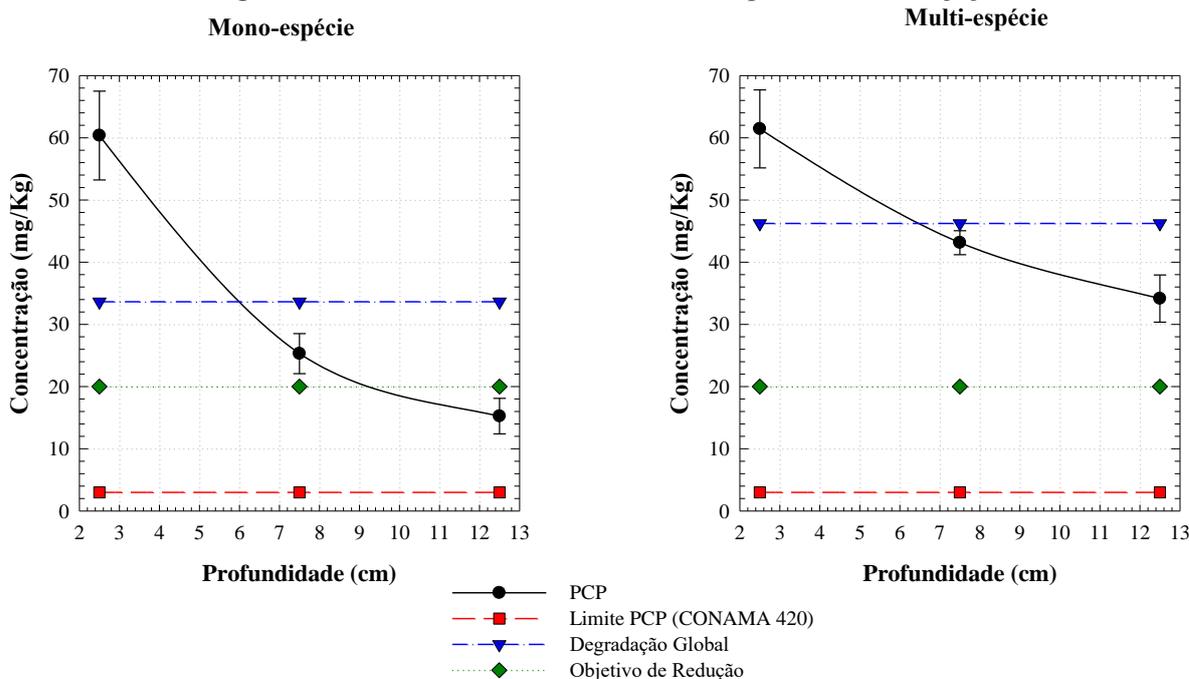
Figura 83: Variação de degradação de Cromo Hexavalente em mono e multi-espécie em função do tempo



Como pode ser observado na Figura 83, embora os resultados de teor residual de Cromo Hexavalente no corpo de prova multi espécie seja superior ao obtido no corpo de prova mono espécie, este resultado se altera ao final de 30 dias de experimento, não havendo grandes variações entre as contaminações.

Observa-se ainda, uma tendência em quase todos os corpos de prova analisados, na qual às camadas superiores apresentam uma menor eficiência de descontaminação, sendo esta incrementada ao longo da profundidade. A Figura 84 apresenta os valores de degradação global do Pentaclorofenol.

Figura 84: Teor residual de Pentaclorofenol após 30 dias de injeção

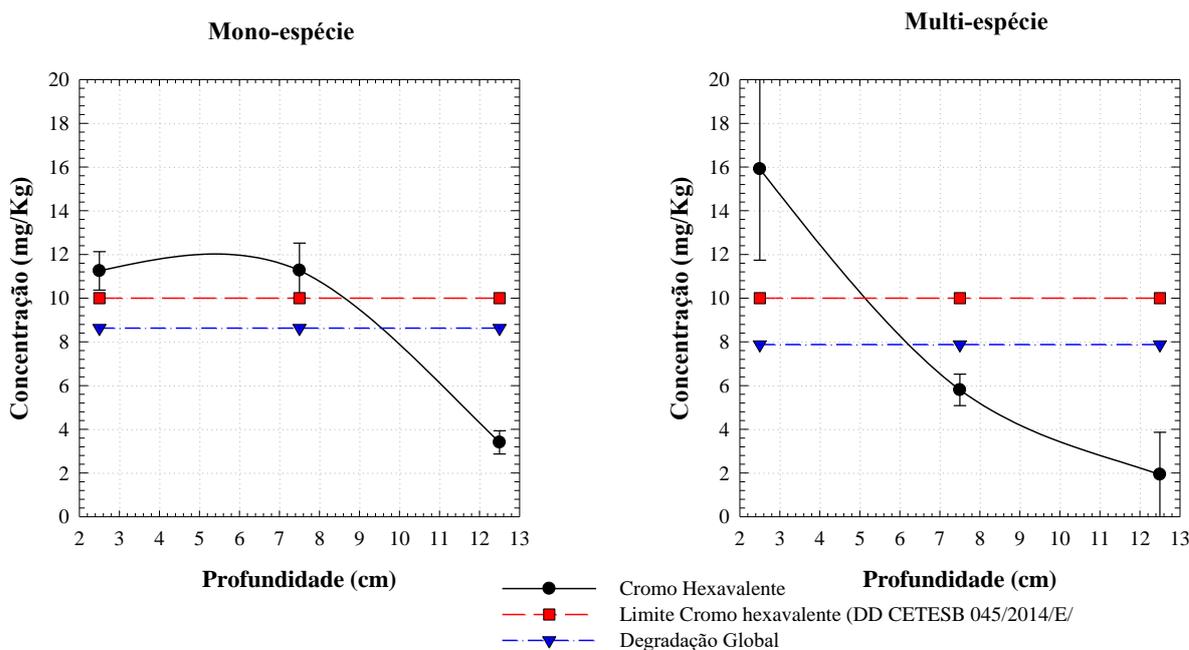


Na Figura 84 é apresentado os resultados de degradação no tempo 30 dias de experimento. Conforme observado no ensaio de toxicidade do Pentaclorofenol, a concentração de 20 mg/kg apresentou poucos efeitos adversos no metabolismo microbiano, indicando a possibilidade de biodegradabilidade deste ao longo do tempo. Desta forma, definiu-se este valor como concentração objetivo nos processos de injeção.

Deste modo, observa-se que no corpo de prova com contaminação mono espécie, apenas as camadas mais profundas atingiram a concentração objetivo (20 mg/kg), ficando as demais com $25,29 \pm 3,2$ g/kg e $60,36 \pm 7,13$ g/kg, respectivamente. Sendo assim, a degradação global do corpo de prova mono espécie atingiu uma concentração final de 33,63 g/kg, valor 68% superior ao esperado.

Para o corpo de prova multi espécie, observou-se um comportamento similar ao mono espécie, sendo que a eficácia de degradação foi reduzida, na qual nenhuma profundidade analisada atingiu o objetivo de degradação. Constata-se uma degradação global de 46,23 g/kg, valor superior a 131% da concentração objetivo (20 mg/kg) e 37% superior ao valor obtido no corpo de prova mono espécie. A Figura 85 apresenta os valores de degradação global do Cromo Hexavalente.

Figura 85: Teor residual Cromo Hexavalente após 30 dias de injeção



Na Figura 85 é apresentado os resultados de redução de contaminação no tempo 30 dias de experimento. Observa-se que para ambas as contaminações, mono e multi espécie, os valores de redução global obtidos foram inferiores ao limite estabelecido pela Decisão de Diretoria da CETESB 045/2014/E/C/I, a qual estabelece 10 mg/Kg como limite de Cromo Hexavalente para solos em áreas industriais. Constata-se pequena variação de comportamento entre as amostras mono e multi espécie, principalmente nas camadas iniciais das amostras multi espécie. Contudo, devido ao erro experimental existente, as concentrações podem ser consideradas iguais.

4.5.1 Análise estatística dos ensaios de injeção mono e multi espécie

4.5.1.1 Pentaclorofenol

Visando avaliar mais criteriosamente os efeitos observados nos corpos de prova contaminados com Pentaclorofenol, realizou-se uma análise de variância para o modelo de regressão proposto, sendo que os resultados de significância de cada fator são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23: Análise de variância dos resultados de Pentaclorofenol mono e multi espécie

Variável	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Media dos Quadrados	F	p
Tempo (dias) (1)	14007,2	3	4669,1	251,77	0,000000
Mono vs Multi espécie (2)	407,5	1	407,5	21,97	0,000023
Profundidade (cm) (3)	12725,7	2	6362,8	343,11	0,000000
1 vs 2	528,6	3	176,2	9,50	0,000049
1 vs 3	1789,0	6	298,2	16,08	0,000000
2 vs 3	326,9	2	163,4	8,81	0,000549
1 vs 2 vs 3	313,6	6	52,3	2,82	0,019737
Erro	890,1	48	18,5		
Soma dos quadrados totais	30989				

Segundo os resultados obtidos no teste ANOVA, para a análise de Pentaclorofenol, observou-se que o tempo novamente se apresenta como um fator interferente no experimento, sendo, no entanto, superado pela variável *profundidade*, a qual apresentou o maior coeficiente F do experimento. Analisando a soma dos quadrados obtidos para as variável tempo e profundidade, é possível atribuir a elas cerca de 45 e 41%, respectivamente, dos efeitos associados à variável de resposta. Desta forma, observa-se que os efeitos de decaimento podem ser respondidos pela profundidade da contaminação e pelo tempo total de reatividade

Quanto a variável mono e multi espécie, observou-se que, apesar da mesma apresentar significância estatística ($p=0,000023$), os efeitos atribuídos a ela são baixos, sendo responsável por apenas 1,31% destes. Constata-se ainda, baseado nas análises anteriores, que a eficiência de degradação do Pentaclorofenol nos ensaios de injeção foram inferiores aos observados em ensaios anteriores, indicando a necessidade de um maior teor de nZVI em aplicação de campo, em virtude de possíveis lacunas de homogeneização. A Tabela 24 apresenta a validação do modelo para os experimentos de Cromo Hexavalente.

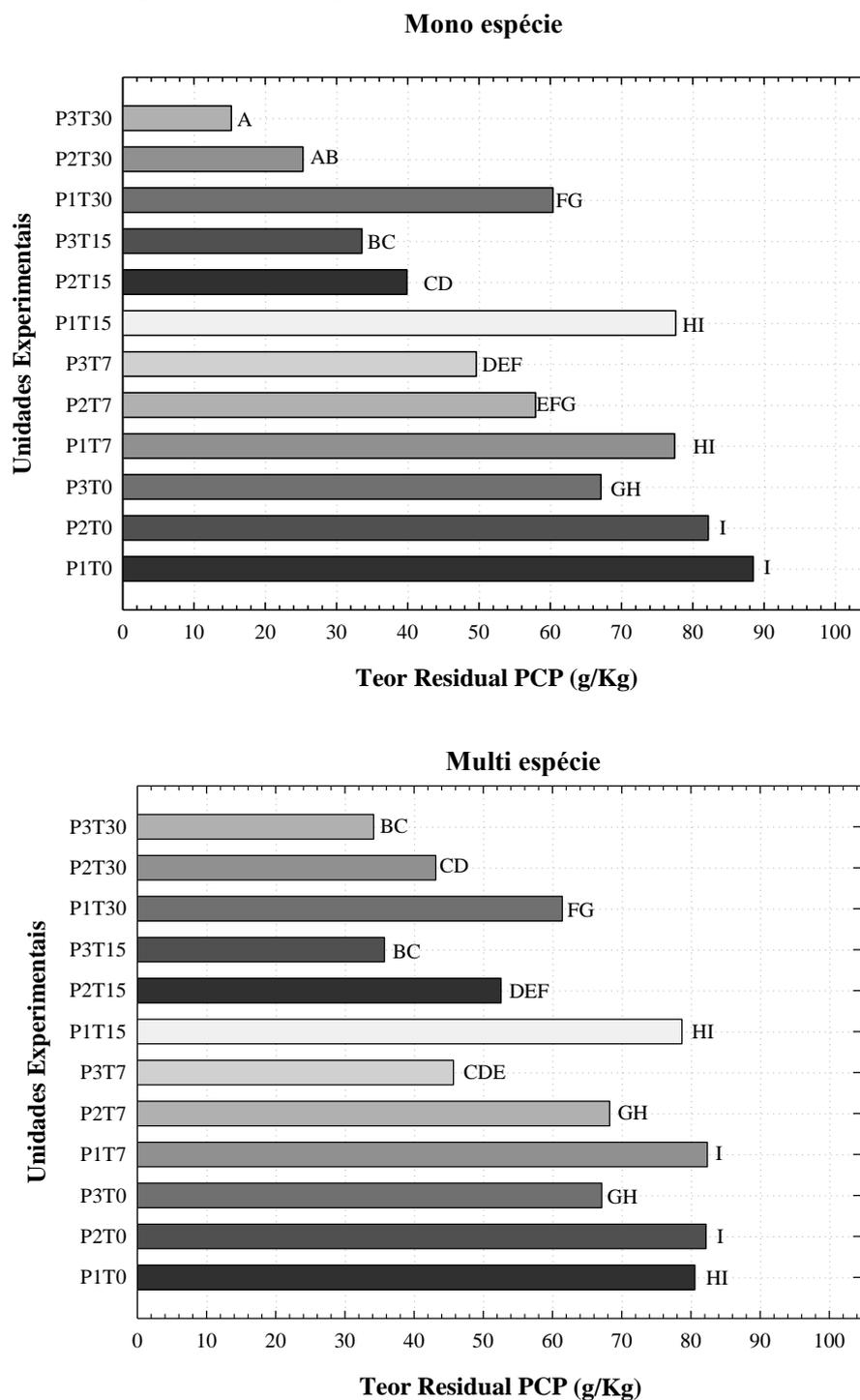
Tabela 24: Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Pentaclorofenol

R² = 0,851	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calc.	F crít.
Regressão	26394,98	3	8798,328	130,2414	2.739
Resíduos	4593,67	68	67,554		
SQ Total	30988,66				

Analisando a Tabela 24, é possível 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 experimento. Observa-se que o coeficiente de Fisher calculado (130,241) é maior do que o F crítico tabelado, indicando que não é possível aceitar a hipótese nula, confirmando assim o modelo obtido. A fim de buscar uma análise mais profunda dos efeitos das variáveis ao longo do experimento, realizou-se a verificação das médias obtidas, submetendo-as ao teste de Tukey, expresso na Figura 86.

Figura 86: Verificação das médias através do teste de Tukey

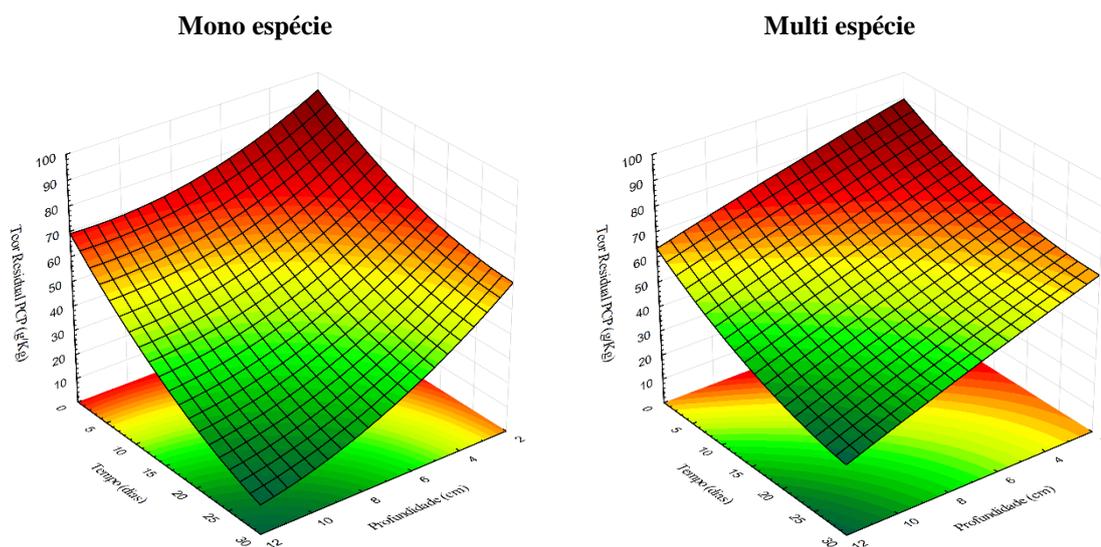


*Mesmas letras indicam médias iguais

Como pode ser observado na Figura 86, embora tenha ocorrido algumas variações significativa entre as contaminações mono e multi espécie (P2T30 e P3T30), a maioria das amostras analisadas, em profundidade e tempo, apresentaram comportamentos estatisticamente iguais. Desta forma, tendo em vista que as variações estatísticas entre os modelos de contaminações apenas apareceram 30 dias após o procedimento de injeção. Pode-se associar a necessidade de um tempo maior de contato entre o contaminante e as nano partículas de ferro zero valente. Sendo assim, proporcionaria assim melhores resultados de degradação, bem como a diferenciação mais efetiva da influência da presença de contaminantes inorgânicos no meio.

Quanto aos efeitos de da profundidade dos corpos de prova, observa-se que, os dois blocos de contaminação testados, a camada 1 apresentou os menores teores residuais, sendo também estatisticamente diferentes das demais, com exceção do tempo 0 dias. A Figura 87 apresenta as superfícies de resposta obtidas para o comportamento estimado das amostras analisadas

Figura 87: Modelo de superfície de resposta para as amostras mono e multi espécie na contaminação de Pentaclorofenol



Analisando a Figura 87, observa-se que, assim como destacado pela análise de variância, a variável tempo apresenta efeitos significativos ambos blocos experimentais, mono e multi espécie. Contata-se ainda, que a interação entre o tempo e a profundidade apresentam comportamentos similares em ambas as análises, corroborando com o teste de Tukey realizado.

Assim como observado anteriormente, é possível verificar que, efetivamente, o teor residual de Pentaclorofenol foi menor na contaminação mono espécie, atingindo valores de 15,25 g/Kg, valor cerca de 50% inferior ao observado na contaminação multi espécie.

4.5.1.2 Cromo Hexavalente

Visando avaliar mais criteriosamente os efeitos observados nos corpos de prova contaminados com Cromo Hexavalente, realizou-se uma análise de variância para o modelo de regressão proposto, sendo que os resultados de significância de cada fator são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25: Análise de variância dos resultados de Cromo Hexavalente mono e multi espécie

Variável	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Media dos Quadrados	F	p
Tempo (dias) (1)	8274,84	3	2758,28	67,6164	0,000000
Mono vs Multi espécie (2)	1347,12	1	1347,12	33,0233	0,000001
Profundidade (cm) (3)	5690,84	2	2845,42	69,7526	0,000000
1 vs 2	677,75	3	225,92	5,5382	0,002396
1 vs 3	803,59	6	133,93	3,2832	0,008696
2 vs 3	2302,21	2	1151,10	28,2181	0,000000
1 vs 2 vs 3	2298,61	6	383,10	9,3913	0,000001
Erro	1958,07	48	40,79		
Soma dos quadrados totais	23353,03				

Segundo os resultados obtidos no teste ANOVA, novamente o fator tempo apresentou os valores mais interferentes na para o teor residual observado, apresentando um coeficiente F elevado, mas inferior ao observado na variável profundidade. Associa-se esta variação ao fato de que os efeitos apresentados pelo tempo apresentam uma maior variabilidade entre os itens avaliados, fazendo com que a média dos quadrados (ou efeito médio) resulte em um valor F de 67,61. A variável profundidade acaba apresentando uma soma dos quadrados 5690,84, valor inferior ao observado na variável tempo. Estes efeitos, por outro lado, mostraram-se mais constantes na variável profundidade, tendo em vista que a média de quadrados desta se mostrou superior à apresentada pelo tempo, resultando, conseqüentemente, em um coeficiente de Fisher superior (68,75).

Segundo os resultados obtidos na análise de variância, o tempo foi associada a cerca de 35% dos efeitos observados na variável de resposta (teor residual). Posteriormente, associou-se à variável profundidade cerca de 24% dos efeitos observados. Estes resultados apresentam um

comportamento similar ao observado nas análises realizadas para o contaminante Pentaclorofenol. Contudo, observa-se que os efeitos individuais foram inferiores aos observados no contaminante orgânico, sendo que as interações entre os fatores representam 26% dos efeitos observados. Cabe ressaltar que entre as alterações analisadas, às que apresentavam a variável *profundidade e mono – multi espécie* apresentaram os maiores efeitos observados. Nota-se que na interação profundidade vs mono multi espécie, a soma dos quadrados atingiu o valor de 2302,21, quando na interação entre as 3 variáveis (incluindo o tempo) obteve-se o valor de 2298,61. Deste modo, identifica-se uma clara influência destas variáveis no comportamento das nano partículas nos corpos de prova. A Tabela 26 apresenta a validação do modelo para os experimentos de Cromo Hexavalente.

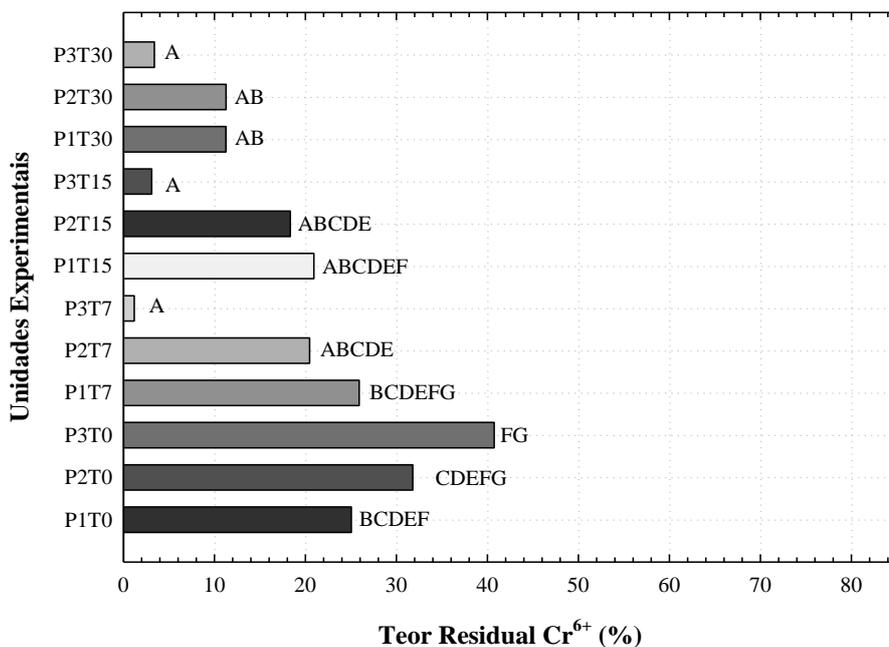
Tabela 26: Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Cromo Hexavalente

R² = 0,792	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calc.	F crít.
Regressão	14674,19	3	4891,396	38,32481	2.739
Resíduos	8678,84	68	127,630		
SQ Total	23353,03				

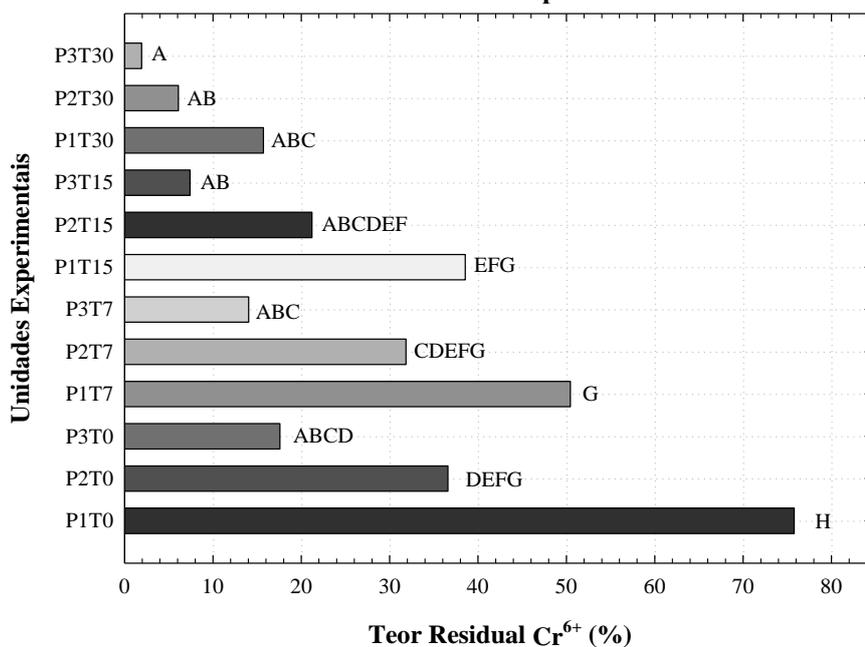
Analisando a Tabela 26, é possível observar a análise da regressão obtida através da soma dos quadrados de todos os fatores e suas interações, bem como a soma dos quadrados dos resíduos existentes no experimento. Observa-se que o coeficiente de Fisher calculado (113,12) é maior do que o F crítico tabelado, indicando que não é possível aceitar a hipótese nula, confirmando assim o modelo obtido. A fim de buscar uma análise mais profunda dos efeitos das variáveis ao longo do experimento, realizou-se a verificação das médias obtidas, submetendo-as ao teste de Tukey, expresso na Figura 88.

Através da Figura 88, pode-se constatar que, embora a análise de variância tenha apresentado diferença significativa entre as contaminações mono e multi espécie, as unidades experimentais apresentaram-se similares entre si, com a exceção do TOP1. Verifica-se que, em geral, a média dos teores residuais de Cromo Hexavalente são inferiores nas amostras mono espécie. Contudo, os erros e as variações experimentais entre os blocos acabaram intercalando seus valores médios, tornando-as assim, iguais. A Figura 89 apresenta as superfícies de resposta obtidas para o comportamento estimado das amostras analisadas

Figura 88: Verificação das médias através do teste de Tukey
Mono espécie



Multi espécie



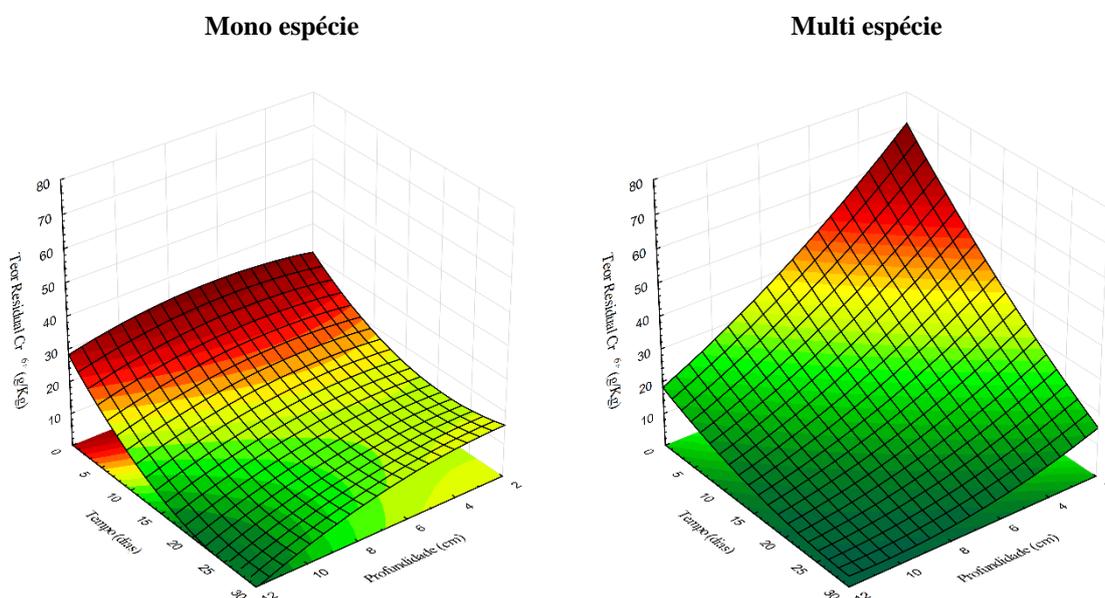
*Mesmas letras indicam médias iguais

Analisando a Figura 89, observa-se que para as amostras mono espécie, o tempo apresentou uma redução gradual do teor de contaminação em todas as profundidades analisadas. Contudo, observa-se uma eficiência acentuada para as maiores profundidades, atingindo valores próximos a zero a partir do tempo 25 dias. Para a variável profundidade, observa-se que em

toda a superfície de resposta gerada, sua influência parece não ter sido modificada, sendo o teor residual afetado unicamente com a interação do tempo. Esta constatação corrobora com a análise de variância obtida, na qual verifica-se que os efeitos da variável profundidade apresenta uma média constante, enquanto para a variável *tempo*, as maiores variações ocorrem nos tempos iniciais, reduzindo sua influência ao final do experimento.

Para o experimento multi espécie, observa-se uma influência ainda maior da variável profundidade, principalmente para o tempo inicial, qual os valores de teor residual de Cromo Hexavalente variam de 75,77 mg/kg na profundidade 1, para 17,59 mg/kg para a profundidade 3. Observa-se ainda, que a maior interferência do variável tempo ocorre justamente na profundidade 1, a qual apresentou o maior teor residual inicial. Esta variação pode ser associada ao nível de saturação observada no corpo de prova.

Figura 89: Modelo de superfície de resposta para as amostras mono e multi espécie na contaminação de Cromo Hexavalente

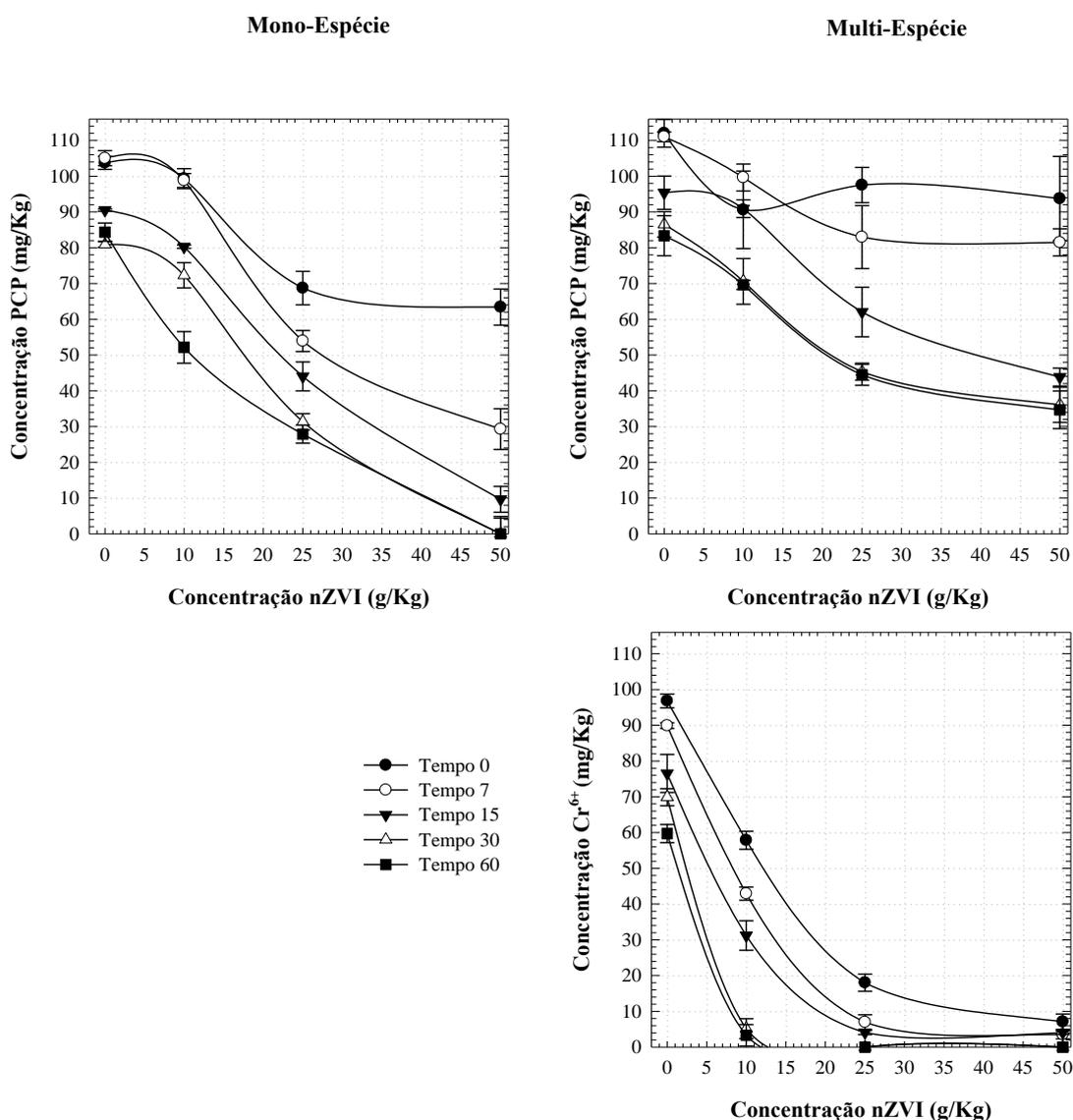


Considerando a necessidade determinar a massa de solo seco para a definição do teor residual, realizou-se a avaliação do teor de umidade para todas as amostras. Nesta análise, verificou-se que o teor de umidade presente na camada superior do corpo de prova era inferior à observada nas camadas mais profundas. Desta forma, com a redução da fase líquida do ambiente do solo, a interação das nano partículas acabou sendo restringida, fazendo com que seu processo de redução solicitasse um maior tempo para obter determinada eficiência.

4.6 Experimento de Nanobiorremediação

Para os ensaios de Nanobiorremediação, visou-se utilizar diferentes concentrações de nZVI para reduzir o teor inicial de Pentaclorofenol e favorecer o desenvolvimento microbiano. Assim como para os demais experimentos, visou-se avaliar o comportamento existente em contaminações mono e multi espécie. A Figura 90 apresenta os resultados obtidos em função da concentração de nZVI.

Figura 90: Teor residual do Pentaclorofenol em função do tempo nos experimentos de Nanobiorremediação



Analisando a Figura 90, constatou-se que as amostras mono espécie apresentaram um decaimento gradativo conforme incrementou-se a concentração de nZVI no solo. Observa-se que para as concentrações 0 e 10 g/kg de nZVI, os processos de degradação foram mais lentos, permanecendo constantes nos primeiros 7 dias de experimento. Contudo, para as concentrações superiores (25 e 50 g/kg), observou-se uma queda significativa na contaminação dos tempos iniciais, atingindo degradações de 33 e 38% no tempo 0 e de 48 e 72% para o tempo 7 dias.

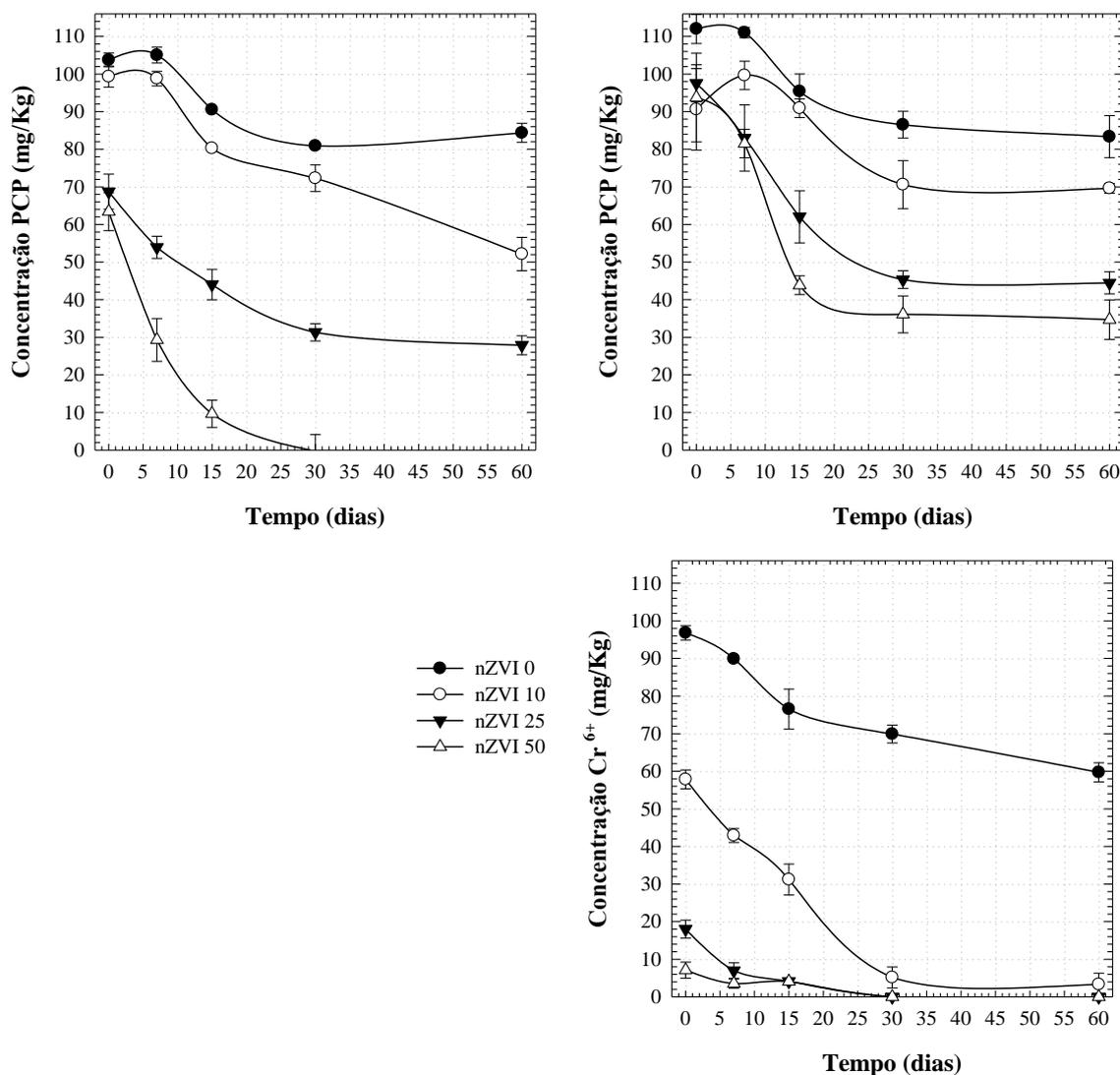
Para as unidades experimentais com contaminação multi espécie, verificou-se um comportamento similar ao obtido nos demais experimentos. Para todas as concentrações analisadas foi constatada a redução da eficiência, com exceção do tempo 0, o qual apresentou um comportamento próximo das amostras mono espécie. Para o decaimento da contaminação em função da concentração de nZVI, observou-se um comportamento similar ao obtido nas amostras mono espécie, na qual o decaimento foi incrementado conforme se aumentou a concentração das nano partículas.

Quanto à redução do Cromo Hexavalente, percebe-se um comportamento similar ao obtido nos demais experimentos, no qual a eficácia da redução é dependente do tempo analisado e da concentração de nZVI testada. A Figura 91 apresenta os resultados obtidos em função do tempo.

De posse da Figura 91, é possível evidenciar a influência da presença de Cromo Hexavalente na degradação do Pentaclorofenol. Nas amostras mono espécie, a concentração 50 g/Kg atingiu-se 90% de degradação no tempo 15 dias e 100% de degradação no tempo 30 dias, sendo esta degradação associada à efeitos abióticos presentes no meio. Para a concentração 25 g/Kg a eficiência de degradação foi reduzida, atingindo valores máximos de degradação de 71% ao final do experimento, não havendo decaimentos consideráveis a partir dos 30 dias de análise.

Para as unidades experimentais multi espécie, observou-se valores máximos de degradação de 64% e 66% para as concentrações de 25 e 50 g/Kg, respectivamente. Tem-se ainda que os efeitos de degradação exercidos pelas nano partículas de ferro se deram até os 15 dias de experimento, sendo que nos 45 dias subsequentes, ocorreram uma redução de apenas 10% da degradação.

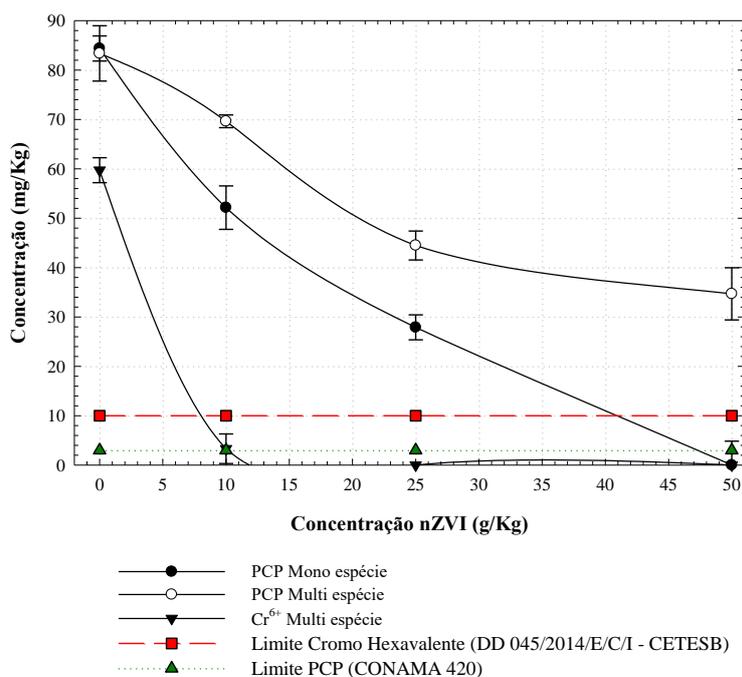
Figura 91: Teor residual em função do tempo nos experimentos de Nanobiorremediação



Na contaminação de Cromo Hexavalente, nas concentrações de 25 e 50 g/kg, atingiu-se 100% de redução do contaminante aos 30 dias de monitoramento. Para a concentração de 10 g/kg, os processos de decaimento foram mais lentos, porém, obteve-se uma eficiência de remoção de Cromo Hexavalente de 97% no tempo 60 dias. A Figura 92 apresenta os valores de concentração de contaminante ao final do experimento.

Como pode ser observado na Figura 92, o teor de Cromo Hexavalente do solo atingiu os valores delimitados na legislação a partir da concentração de 10 g/kg de nZVI. Deste modo, percebe-se que mesmo na presença de contaminantes orgânicos, a reatividade das nano partículas permanece altamente eficiente para este contaminante.

Figura 92: Teor residual dos contaminantes após 60 dias



Para as amostras contaminadas unicamente com PCP, constata-se que se atingiu os limites propostos para a legislação unicamente na concentração de 50 g/kg de nZVI. É possível observar uma complexidade no processo de descloração do Pentaclorofenol em ambientes semissólidos, como no solo natural. A eficácia da ação das nano partículas acaba sendo variável conforme o ambiente a qual é submetida, sendo que quanto maior o teor de umidade, maior é o percentual de remoção do contaminante.

Para as amostras contaminadas com PCP e Cromo Hexavalente, observou-se que, embora tenha ocorrido reduções de cerca de 65% do teor inicial do contaminante, nenhuma concentração atingiu os limites dispostos na CONAMA 420 (BRASIL, 2009). Demonstrando assim, a redução da eficiência do nZVI para contaminações orgânicas, quando na presença de compostos inorgânicos reativos.

Observou-se ainda um processo de redução do contaminante na amostra controle, sem adição de nZVI, a qual obteve uma redução da contaminação inicial de 41%. Estes efeitos também foram observados em outros capítulos desta tese. Considerando que os valores de pH monitorados a longo do tempo permaneceram entre 4,5 e 5,1, bem como a presença de óxidos de ferro e alumínio presentes no solo natural, podem proporcionar uma reação com o Cr⁶⁺, fazendo com que este seja reduzido e transformado em Cr³⁺ (PALMER & WITTBROT,1991; BOUROTTE et al. 2009)

4.6.1 Análise estatística dos ensaios de Nanobiorremediação

Para um melhor entendimento dos efeitos obtidos no experimento de Nanobiorremediação, realizou-se uma análise de variância para o modelo de regressão proposto, sendo que os resultados de significância de cada fator são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27: Análise de variância dos resultados de Cromo Hexavalente mono e multi espécie

Variável	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Media dos Quadrados	F	p
Tempo (dias) (1)	32464,4	4	8116,1	418,93	0,000000
Mono vs Multi espécie (2)	8620,0	1	8620,0	444,94	0,000000
Concentração nZVI (g/kg) (3)	58285,4	3	19428,5	1002,85	0,000000
1 vs 2	240,1	4	60,0	3,10	0,020053
1 vs 3	4460,5	12	371,7	19,19	0,000000
2 vs 3	5530,0	3	1843,3	95,15	0,000000
1 vs 2 vs 3	1275,4	12	106,3	5,49	0,000001
Erro	1549,9	80	19,4		
Soma dos quadrados totais	112425,6				

Segundo os resultados obtidos no teste ANOVA, observa-se ao contrário dos demais experimentos, o tempo foi classificado apenas como a segunda variável mais interferente, representando 28,9% dos efeitos interferentes para a variável de resposta. Constatou-se que, para o experimento de Nanobiorremediação, a variável concentração de nZVI representou cerca de metade (51,8%) dos efeitos observados no teor residual. Esta influência pode ser associada ao maior tempo de duração do experimento, fazendo com que o contato contaminante/partícula fosse acrescido. Constata-se ainda, que, contrapondo as análises iniciais, medidas em horas, a concentração de 50g/kg foi a maior utilizada em experimentos de longo prazo, fazendo com que a influência do teor de nZVI apresentasse.

Quanto aos efeitos mono e multi espécie, embora a análise de variância tenha indicado significância estatística, os efeitos da presença de Cromo Hexavalente no meio apresentou apenas 7,7% dos efeitos obtidos na variável de resposta. Esta menor significância pode ser associada não a um menor efeito, mas sim à sobreposição dos efeitos da concentração de nZVI, que acabam interferindo na soma dos quadrados totais. A Tabela 28 apresenta a validação do modelo para os experimentos de Cromo Hexavalente. A fim de buscar uma análise mais profunda dos efeitos das variáveis ao longo do experimento, realizou-se a verificação das médias obtidas, submetendo-as ao teste de Tukey, expresso na Figura 93.

Tabela 28: Validação do modelo obtido através da análise de variância (ANOVA) para as amostras contaminadas com Pentaclorofenol

R² = 0,89	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calc.	F crít.
Regressão	89164,4	3	29721,47	148,2165	2,682
Resíduos	23261,2	116	200,53		
SQ Total	112425,6				

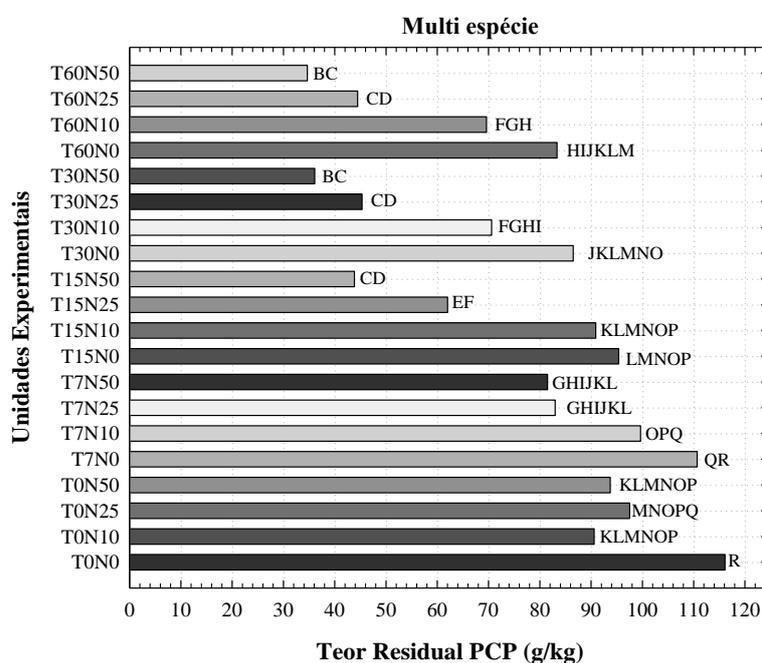
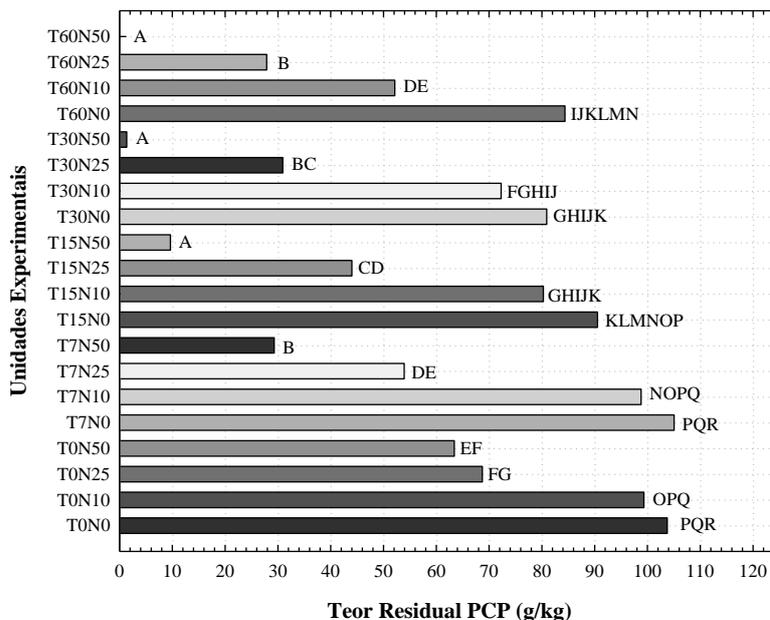
Analisando a Tabela 28, é possível observar a análise da regressão obtida através da soma dos quadrados de todos os fatores e suas interações, bem como a soma dos quadrados dos resíduos existentes no experimento. Observa-se que o coeficiente de Fisher calculado (148,21) é maior do que o F crítico tabelado, indicando que não é possível aceitar a hipótese nula, confirmando assim o modelo obtido.

Segundo a Figura 93, observa-se que a concentração de nZVI 50 g/kg, no bloco de contaminação mono espécie, demonstrou-se diferente de todas as outras concentrações, tanto em mono quanto em multi espécie, com exceção da amostras mono espécie T0N25, na qual ambos apresentaram as mesmas médias.

Para o delineamento experimental mono espécie, observou-se que para as concentrações 0 e 10 g/kg, os resultados de teor residual foram estatisticamente iguais, até o tempo 30 dias, havendo uma redução significativa para a concentração 10 g/kg no tempo 60 dias. A concentração 25g/kg apresentou-se como a segunda concentração mais eficiente nos processos de degradação no delineamento experimental mono espécie. A mesma apresentou diferenças significativas dentre as demais, atingindo valores de 28,32 mg/kg de Pentaclorofenol no tempo 60 dias. Contudo, este valor apresentou-se estatisticamente igual ao obtido para a mesma concentração no tempo 30 dias, bem como o obtido na concentração 50 g/kg non tempo 7 dias. Deste modo, verifica-se que a concentração necessária para a redução da contaminação abaixo de 20 mg/kg, se encontra em algum ponto entre a concentração 25 e 50 g/kg. De posse deste resultado, seria possível designar a concentração ideal para a degradação biológica do Pentaclorofenol.

No delineamento experimental multi espécie, verifica-se que o decaimento do teor residual foi inferior ao observado no delineamento mono espécie, sendo que, com exceção das amostras com 0 g/kg de nZVI, todas as amostras apresentaram-se estatisticamente iguais até o tempo 7 dias. Posteriormente, observa-se que as amostras 0 e 10 g/kg demonstraram-se estatisticamente iguais em todos os tempos analisados.

Figura 93: Verificação das médias através do teste de Tukey
Mono espécie

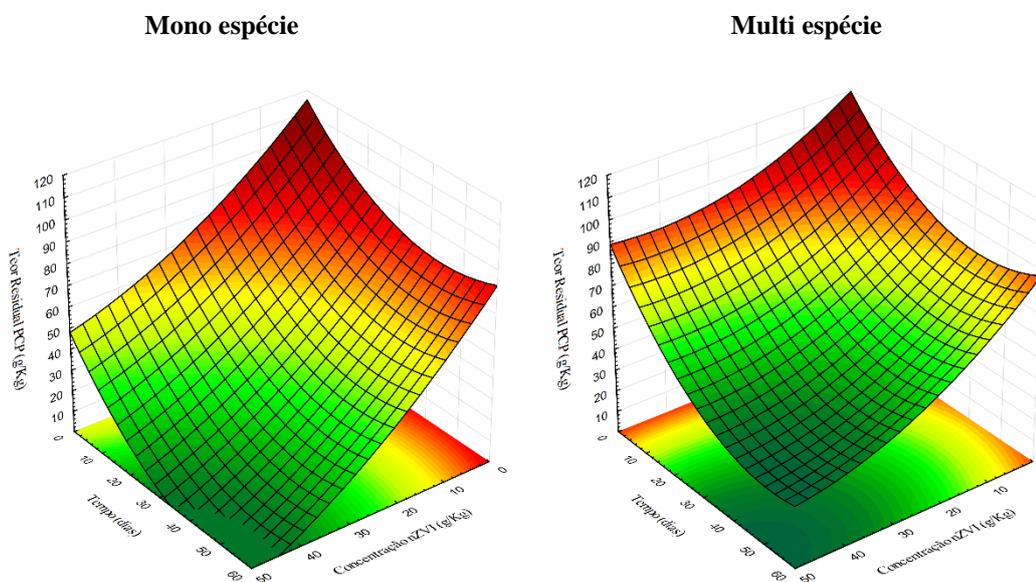


*Mesmas letras indicam médias iguais

Para a concentração 50 g/kg, a qual atingiu 100% de degradação do contaminante no delineamento mono espécie, observou-se um comportamento estatisticamente igual à concentração 25 g/kg (mono e multi espécie), atingindo valores máximos de degradação de 66% no tempo 60 dias. Isto corrobora para a hipótese que a mistura de diferentes contaminantes (orgânicos vs inorgânicos) podem influenciar na efetividade dos processos de degradação a

partir do nano ferro zero valente. A Figura 94 apresenta as superfícies de resposta obtidas para o comportamento estimado das amostras analisadas

Figura 94: Modelo de superfície de resposta para o experimento de Nanobiorremediação



Analisando a Figura 94, pode-se observar um comportamento similar no decaimento do teor residual para as concentrações 0 e 10g/kg ao longo do tempo nos dois delineamentos experimentais. Constata-se que, para estas concentrações, a presença de um contaminante inorgânico (Cromo Hexavalente) em um dos delineamentos, não afetou significativamente os resultados de teor residual.

Entretanto, observa-se que as demais concentrações de nZVI proporcionaram um decaimento mais acentuado nas amostras mono espécie, atingindo 100% de degradação a partir de 45 g/kg no tempo 40 dias. Nas amostras multi espécie, observa-se um comportamento similar, na qual os menores teores residuais são obtidos na concentração 50 g/kg a partir do tempo 40 dias.

A variável tempo, por sua vez, apresenta uma taxa de decaimento similar para os dois delineamentos propostos, corroborando com a análise de variância, na qual o tempo demonstrava-se significativo, porém, a variável dominante neste experimento era o teor de nZVI.

5 CONCLUSÕES

- O método de extração e determinação química do Pentaclorofenol se mostrou eficaz em solos residuais de basalto. Em todas os comprimentos de onda analisados, todos apresentaram um comportamento linear, dentro das respectivas faixas de sensibilidade.
- As concentrações de nZVI testadas apresentaram um baixo efeito tóxico à microbiota nativa do solo, sendo este efeito não influenciado pela variação da concentração, indicando uma grande faixa de aplicação no solo, sem impactos significativos.
- Quanto a toxicidade dos elementos Cromo Hexavalente e Pentaclorofenol, constatou-se que para ambos, a toxicidade era incrementada conforme o aumento da concentração do contaminante. Contudo, para a microbiota do solo de estudo, o Pentaclorofenol apresentou uma toxicidade superior ao Cromo Hexavalente em todas as concentrações analisadas. Nos testes realizados, constatou-se, no entanto, que a concentração de 20 mg/Kg apresentou efeitos deletérios aceitáveis, sendo considerada a concentração objetivo para ensaios de Nanobiorremediação.
- Para a contaminação multi espécie, os efeitos tóxicos apresentam-se menos evidentes do que nas contaminações mono espécie, indicando uma interação entre os contaminantes, reduzindo os efeitos deletérios nos microrganismos.
- O tempo de contato do contaminante com o solo proporciona reduções consideráveis tanto nos contaminantes orgânicos quanto inorgânicos. A interação solo contaminante proporciona reações de descloração, no Pentaclorofenol, sendo este efeito melhor observado nas menores concentrações do contaminante. Quanto ao Cromo Hexavalente, o pH do solo de estudo, bem como os efeitos com os óxidos naturalmente presentes, promove a redução do composto para seu estado mais estável e menos tóxico, o Cromo trivalente.
- Nas contaminações mono e multi espécie observou-se comportamentos distintos nas menores concentrações, indicando uma leve seletividade pelos elementos do solo. Este efeito, no entanto, não foi observado em concentrações superiores, indicando uma seletividade limitada.

- As nano partículas de ferro zero valente apresentam seletividade pelo tipo de contaminante presente no meio, tendo preferência pelo Cromo Hexavalente ao Pentaclorofenol em condições de múltipla contaminação.
- A técnica de injeção sob pressão apresenta um comportamento homogêneo de dispersão no corpo de prova, para uma pressão de injeção de 600 kPa com um diâmetro efetivo de 33 cm em solo residual de basalto.
- A efetividade de degradação do contaminante após o processo de injeção é superior nas camadas mais profundas do corpo de prova, devido a migração das nano partículas em função da percolação da suspensão.
- A presença de contaminação múltipla não influencia a redução do Cromo Hexavalente nos processos de injeção de nZVI, sendo que a taxa de decaimento permanece estatisticamente igual para os tratamentos realizados
- A presença de contaminação múltipla influencia na efetividade de degradação dos contaminantes orgânicos (Pentaclorofenol) nos tempos iniciais de reação, sendo esta diferença reduzida ao longo do tempo em virtude da extinção do contaminante inorgânico paralelo
- A redução do Cromo Hexavalente atingiu o valor limite proposto na legislação em todas as concentrações testadas no tempo 60 dias, com exceção do controle. Este comportamento comprova a efetividade da técnica para contaminações inorgânicas.
- Não foi possível isolar os efeitos abióticos e a ação microbiana do solo, sendo observado uma redução de cerca de 20% da contaminação nas amostras controle, indicando efeitos de descloração natural.
- A presença de contaminação múltipla influencia na aplicação da técnica de Nanobiorremediação devido à seletividade apresentada pelas nano partículas de ferro zero valente.
- A aplicação de 50 g/kg atingiu os melhores resultados de degradação do Pentaclorofenol no ensaio de Nanobiorremediação, promovendo a degradação completa do contaminante em 30 dias de ensaio.
- Não foi possível verificar influências biológicas na degradação de Pentaclorofenol, uma vez que a concentração 50 g/kg de nZVI promoveu a completa descloração do contaminante e nenhuma outra concentração.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a finalização deste trabalho, observou-se algumas lacunas a serem respondidas, visando uma melhor compreensão do processo de degradação e seletividade das nano partículas de ferro zero valente. Sendo assim, recomenda-se para a continuidade deste trabalho:

- Realizar testes com concentrações intermediárias a 20 e 50 mg/kg de Pentaclorofenol e Cromo Hexavalente, visando obter níveis de toxicidade superiores ao deste trabalho.
- Realizar ensaios com solo estéril, visando isolar os efeitos bióticos e abióticos existentes no experimento.
- Promover ensaios mais longos, a fim de avaliar a degradação biológica dos compostos orgânicos de maneira mais eficiente.
- Avaliar os sub-produtos gerados a partir da descloração biótica e abiótica dos compostos orgânicos.
- Avaliar o processo de seletividade das nano partículas em diferentes compostos orgânicos e inorgânicos.
- Aplicar o sistema de injeção sob pressão de nZVI em contaminações *in situ*, avaliando a efetividade de dispersão e degradação dos contaminantes.

REFERÊNCIAS

ABRAMENTO, M.; KOSHIMA, A.; ZIRLIS, A. C. Reforço do terreno. **In: Hachich, W. et al. Fundações: teoria e prática.** p. 41-56, 1998.

ABREU, M. A. **Reciclagem do resíduo de Cromo da indústria de cortume como pigmentos cerâmicos.** Tese de doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 41-44, 2006.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. **Toxicological Profile For Polychlorinated Biphenyls (PCBs).** Atlanta, Georgia, 2000. 948p. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp17.pdf>>. Acesso em: 10 de Julho de 2015.

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.

ALLOWAY, B. **Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability.** Ontario: Springer. 3. ed. , 613 p., 2010.

ALMEIDA, F.V.; CAETANO, A.J.; BISINOTI, M.C.; JARDIM, W.F. Substâncias tóxicas persistentes (STP). *Brasil. Química Nova*, v. 30, p. 1976-1985, 2007.

ALMODOVAR, M. N. **A origem natural da poluição por Cromo no Aquífero Adamantina, município de Urânia SP.** Tese de doutorado - Instituto de Geociências - USP, São Paulo, 214, 2000.

ALONSO, F.; BELETSKAYA, I. P.; YUS, M. Metal-mediated reductive hydrodehalogenation of organic halides. *Chem. Rev.* v. 102, p. 4009-4091, 2012.

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

AMBASHTA, R.D.; REPO, E.; SILLANPÄÄ, M. Degradation of tributyl phosphate using nanopowders of iron and iron-nickel under influence of static magnetic field. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 50, p. 11771-11777, 2011.

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.

ANVISA, 2006 apud ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Register. Toxicological Profile of Pentachlorophenol, 2001.

ARFSTEN, D.P.; AYLWARD, L.L.; KARCH, N.J. **Immunotoxicology of chromium. Immunotoxicology Of Environmental And Occupation Metals.** Taylor e Francis, London, p. 63-92, 1998.

ARNOLD, W.A.; ROBERTS, A.L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe (0) particles. **Environ Sci Technol.** v.34, p. 1794–1805. 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 13738: *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.

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 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.

AUFFAN M, BOTTERO J. Chemical stability of metallic nanoparticles: a parameter controlling their potential cellular toxicity in vitro. **Environ Pollut.** v. 4, n. 157, 1127–1133, 2009.

AUFFAN, M.; ACHOUAK, W.; ROSE, J.; RONCATO, M.-A.; CHANEAC, C.; WAITE, D.T.; MASON, A.; WOICIK, J.C.; WIESNER, M.R.; BOTTERO, J.-V. Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward *Escherichia coli*, *Environ. Sci. Technol.* v. 17, n. 42, p. 6730-6735, 2008.

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.

BALLAMINUT N.; MATHEUS, D. R. Caracterização de inóculo fúngico em biorremediação de solo, *Braz. J. Microbiol.* v. 38, n. 2. 2007

BARDOS, P.; BONE, B.; ELLIOTT, D.; HARTOG, N.; JOHN H.; PAUL, N. **A Risk/Benefit Approach to the Application of Iron Nanoparticles for the Remediation of Contaminated Sites in the Environment.** Defra Research Project Final Report, 2011. Disponível em: <<http://randd.defra.gov.uk/Default.aspx?Menu=Menu&Module=More&Location=None&Co>> Acesso em 15/06/2017.

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.

BARNETT, B.R.; EVANS, A.L.; ROBERTS, C.C.; FRITSCH, J.M. Batch reactor kinetic studies on the reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by tetrakis-(4-sulfonatophenyl)porphyrin cobalt. **Chemosphere**. v. 82, p. 592–596, 2010.

BARTON, L.E.; AUFFAN, M.; OLIVI, L.; BOTTERO, J.-Y.; WIESNER, M.R. Heteroaggregation, transformation and fate of CeO₂ nanoparticles in wastewater treatment. **Environ. Pollut.** v. 203, 122–129, 2015.

BEAULIEU, M. The use of risk assessment and risk management in revitalization of brownfields in North America: Controlled opening. Contaminated Soil'98, Edinburg, 1998. Proceedings. London, Netherlands Organization for Applied Scientific Research TNO and Scottish Enterprise, 1998.

BELL, A.L. **Jet grouting. Ground Improvement (First Edition)**. Blackie, p. 149-174, 1993.

BERGE, N.D.; RAMSBURG, C.A. Iron-mediated trichloroethene reduction within nonaqueous phase liquid. **J Contam Hydrol**. v.118, p. 105-116, 2010.

BERGE, N.D.; RAMSBURG, C.A. Oil-in-water emulsions for encapsulated delivery of reactive iron particles. **Environ. Sci. Technol.** v. 43, n.13, p. 5060-5066, 2009.

BERTOLO, R.; MARCOLAN, L.; BOUROTTE, C. Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea em Urânia, SP. Relatório Científico Final de Projeto de Auxílio Pesquisa da FAPESP, processo n° 05/60502-3.161p, 2006.

BOKARE, V.; MURUGESAN, K.; KIM, J.-H.; KIM, E.-J.; CHANG, Y.-S. Integrated hybrid treatment for the remediation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. **Science of the Total Environment** p.435–436, p.563–566, 2012.

BOKARE, V.; MURUGESAN, K.; KIM, Y.-M.; JEON, J.-R.; KIM, E.-J.; CHANG, Y.-S. Degradation of triclosan by an integrated nano-bio redox process. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6354–6360, 2010.

BONATTO, J. **Bioaumentação in situ em solo residual de basalto contaminado com biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo-RS, 117 p. 2013.

BORGES, A. F. **Avaliação dos Mecanismos de Transporte de Hexaclorociclo-hexano (HCH) no Solo da Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ**. 182 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1996.

BOTTO, R. *“Instrumentação geotécnica de obras subterrâneas. O jet grouting na execução de obras subterrâneas em maciços terrosos”*. Relatório de estágio. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2001.

- BOUROTTE, C.; BERTOLO, R.; ALMODOVAR, M.; HIRATA, R. Natural occurrence of Hexavalente chromium in a sedimentary aquifer in Urânia, State of São Paulo, Brazil. *Annals of The Brazilian Academy of Sciences*. v. 81 n. 2, p. 227-242, 2009.
- BOZKURT, S., MORENO, L.; NERETNIEKS, I. Long-Term processes in waste deposits. **The science of the total environmental**. v 250. n. 1-3 , 101-121, 2000.
- BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. *Química e Sociedade*, v.34, n. 1, p. 10-15, 2012.].
- BRAR,S.K.; VERMA, M.; TYAGI, R.D.; SURAMPALLI R.Y. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – evidence and impacts. **Waste Manag.** v.30, 2010. p. 504–520.
- CAI, M.; XUN, L. Organization and Regulation of Pentachlorophenol-Degrading Genes in *Sphingobium chlorophenicum* ATCC 39723. **Journal Bactriology**. v. 184 (17), p. 4672-4680, 2002.
- CALDER, L. M. Chromium in Groundwater. *In: NRIAGU, J., NIERBOER, E. Chromium in the natural and human environments-advances in environmental science and technology*. Ontario, John Wiley & Sons, p.31, 1988.
- CANARIO, P.G.G. **Processo de investigação de áreas contaminadas: análise crítica e estudo de caso**. Dissertação (mestrado). Pontificia Universidade Católica de Campinas, Campinas-SP. p.120, 2018.
- CANTRELL, K.J.; KAPLAN, D.I.; GILMORE, T.J. Injection of colloidal Fe₀ particles in sand with shear-thinning fluids. **J. Environ. Eng.** v. 123, n. 8, p. 786-791. 1997.
- CARLETTO, M. F. **Jet Grouting (sistema monofluido): um método teórico simplificado para a previsão do diâmetro das colunas**. Tese de Doutorado apresentado a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo , p.5-20, 2009.
- CARMO, D. F. *Avaliação da presença de clorofenóis no reservatório de Salto Grande, situado na região de Americana, Estado de São Paulo*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- CARSON, R. **Primavera Silenciosa**. São Paulo: Editora Melhoramentos, 1969.
- 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.
- CASIDA, J. E.; QUISTAD, G. B. Golden Age of Insecticide research: Past, Present, or Future? *Annu. Rev. Entomol.* v.43, p.1–16. 1998.
- CAVALLET, L.; CARVALHO, S., FORTES, N. Metais pesados no rejeito e na água em área de descarte de resíduos sólidos urbanos. **Ambient. Água**, Taubaté v. 8, .n. 3, p.229-238, 2013.

CEA M.; JORQUERA, M.; RUBILAR, O.; LANGER, H.; TORTELLA, G.; DIEZ, M. C. Bioremediation of soil contaminated with pentachlorophenol by *Anthracyllum discolor* and its effect on soil microbial community, *J.Hazard. Mater.* v. 181, p. 315–323, 2010.

CHAITHAWIWAT, K.; VANGNAI, A.; MCEVOY, J.M.; PRUESS, B.; KRAJANGPAN, S.; KHAN, E. Impact of nanoscale zero valent iron on bacteria is growth phase dependent. *Chemosphere* 144, p.352–359, 2016.

CHANG, M.C.; SHU, H.Y.; HSIEH, W.P.; WANG, M.C. Using nanoscale zero-valent iron for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil. *J. Air Waste Manage. Assoc.* v 55 n. 8, p. 1200-1207. 2005.

CHAVES, E. V. **Absorção de metais pesados de solos contaminados do aterro sanitário e pólo industrial de Manaus pelas espécies de plantas *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata*.** Tese de Doutorado em Biotecnologia da Universidade Federal do Amazonas , 5-25, 2008.

CHEN, P.-J.; SU, C.-H.; TSENG, C.-Y.; TAN, S.-W.; CHENG, C.-H. Toxicity assessments of nanoscale zerovalent iron and its oxidation products in medaka (*Oryzias latipes*) fish. *Marine Pollution Bulletin*, v. 63, p. 339-346, 2011.

CHENG, R.; WANG, J.-L.; ZHANG, W.-X. Comparison of reductive dechlorination of p-chlorophenol using Fe⁰ and nanosized Fe⁰, *J. Hazardous Material* v. 144 p. 334-339, 2007

CHIOU, C. T. **Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems.** Publish by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2002.

CHIOU, C. T.; MALCOLM, R. L.; BRINTON, T. I.; KILE, D.E. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environmental Science and Technology*, v. 20, p. 502-508, 1986.

CHOE, S.; LEE, S.; CHANG, Y.; HWANG, K.; KHIM, J. Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe⁰. *Chemosphere*, v. 42, p. 367-372, 2001.

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

CHOI, H.; AGARWAL, S.; AL-ABED, S.R. Adsorption and simultaneous dechlorination of PCBs on GAC/Fe/Pd: mechanistic aspects and reactive capping barrier concept. *Environ. Sci. Technol.* v 43 (2), p. 488-493. 2008.

CHOI, K.; LEE, W. Enhanced degradation of trichloroethylene in nano-scale zero-valent iron Fenton system with Cu(II). *J. Hazard. Mater.* n. 211–212, p. 146-153, 2012.

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. *Environ. Sci. Technol.* v. 44, n. 13, p. 5079-5085, 2010.

COISSON, M.; CELEGATO, F.; VECCHIA, E.D.; SETHI, R.; TIBERTO, P.; VINAI, F. Temperature dependence of magnetic properties in Fe/Fe-O nanoparticles dispersed in water. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 321 (14), p. 2276-2278. 2009.

COMBA, S.; MOLFETTA, A.D.; SETHI, R. A comparison between field applications of nano-, micro-, and millimetric zero-valent iron for the remediation of contaminated aquifers. **Water Air Soil Pollut.** 215 (1-4), p. 595–607, 2011.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. Procedimento para a proteção da qualidade do solo e das águas subterrâneas. p. 65, 2017. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/DD-038-2017-C.pdf>> Acesso em 26 de maio de 2018,

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de SP. 2003. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2013/texto-explicativo.pdf>> Acesso em 23 de junho de 2017.

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.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução N° 313 de 29 de outubro de 2002.** Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=335>>. Acesso Abr. 2017.

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 Mar. 2015.

CONTRERAS, M. G. L.; ARGUMEDO, J. J. Identificación de enemigos naturales de *Diaphorina citri kuwayama* (hemiptera: psyllidae) en el estado de Yucatán, México. **Fitosanidad**, v. 16, n. 1, p. 5-11, 2012.

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.

COSTA, J. B. **Caracterização e Constituição do Solo.** Fundação Calouste GuiBenkian. #Ed. Lisboa, Portugal , p. 527, 1973.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Advanced inorganic chemistry.* 6ª ed. New York, John Wiley & Sons, 1999.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Pesticidas: mecanismo de ação, degradação e toxidez. *Pesticidas*, v. 15, p. 65-72, 2005.

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.

COVIL, C.S.; SKINNER, A.E. Jet grouting—a review of some of the operating parameters that form the basis of the jet grouting process. In *Grouting in the ground*. Institution of Civil Engineers, 1994.

CRACKER, F.H.; GUERIN, W. F.; BOYD, S.A. Bioavailability of naphthalene sorbed to cationic surfactant-modified smectite clay. **Environmental Science Technology**. v. 29, p. 2953-2958. 1995.

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.

CROCE, P.; FLORA, A. "Analysis of single-fluid jet grouting". **Géotechnique**, v. 50 (6), p. 739-748, 2000.

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.

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.

DABDOUB, M. J.; BROZEL, J. L.; RAMPIN, M. Biodiesel: Visão Crítica do Status Atual e Perspectivas na Academia e na Indústria. **Química Nova**. v. 32 N° 3, p 776 – 792, 2009.

DALLA VECCHIA, E.; COISSON, M.; APPINO, C.; VINAI, F.; SETHI, R. Magnetic characterization and interaction modeling of zerovalent iron nanoparticles for the remediation of contaminated aquifers. **J. Nanosci. Nanotechnol.** v. 9 (5), p. 3210- 3218. 2009a

DALLA VECCHIA, E.; LUNA, M.; SETHI, R. Transport in porous media of highly concentrated iron micro- and nanoparticles in the presence of xanthan gum. **Environ. Sci. Technol.** v. 43 (23), p 8942- 8947. 2009b

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.

DEL GRANDE, M; REZENDE, M. O. O.; ROCHA, O. Distribuição de compostos organoclorados nas águas e sedimentos da bacia do rio Piracicaba/SP - Brasil. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5., 2003.

DEVOR, R.; GEIGER, C.L.; CLAUSEN, C.A.; QUINN, J.; MILUM, K.M. Emulsified nanoscale iron particles for environmental remediation of heavy metals. **Abst. Papers Am. Chem. Soc.** s. 231. 2006.

DIAO, M.; YAO, M. Use of zero-valent iron nanoparticles in inactivating microbes. **Water Research**, v. 43 (20), p. 5243–5251, 2009.

DINESH, R.; ANANDARAJ, M.; SRINIVASAN, V.; HAMZA, S. Engineered nanoparticles in the soil and their potential implications to microbial activity. **Geoderma**, p. 173–174, p. 19–27, 2012.

DINH, H.T.; KUEVER, J.; MUSZMANN, M.; HASSEL, A.W.; STRATMANN, M.; WIDDEL, F. Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms. **Nature** 427 (6977), p. 829–832, 2004.

DOMINGUES, M.R. **Investigação Sobre A Diversidade Microbiana E A Filogenia De Arquéias E Bactérias Em Consórcios Anaeróbios Metanogênicos, Originados De Sedimentos Estuarinos Enriquecidos Com Clorofenóis**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, p. 173, 2007.

DONG, H.; LO, I.M.C. Influence of humic acid on the colloidal stability of surface-modified nano zero-valent iron. *Water Research*. v. 47, n. 1, p. 419-427, 2013.

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

EGLAL, M. M.; RAMAMURTHY, A.S. Nanofer ZVI: Morphology, Particle Characteristics, Kinetics, and Applications. **Journal of Nanomaterials**. v. 2014, Article ID 152824. p. 11, 2014.

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

ELLIOTT, D.W.; CAO, J.S.; ZHANG, W.X.; SPEAR, S.T. Degradation of aqueous hexachlorocyclohexanes by iron nanoparticles. **Abst. Papers Am. Chem. Soc.** 225, U803. 2003.

ELLIOTT, D.W.; LIEN, H.L.; ZHANG, W.-X. Degradation of lindane by zero-valent iron nanoparticles. **J. Environmental. Engineering**. v. 135, p. 317-325, 2009.

ELLIOTT, D.W.; ZHANG W-X. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. **Environmental Science Technol.** v. 35, n. 4922, 2001. p. 6.

ELOVITZ, M.S. & FISH, W. Redox Interactions of Cr(VI) and Substituted Phenols: Products and Mechanism. **Environ. Sci. Technol.** 29. p 1933-1943. 1995

ENGLAND A.J. Jr; GUARINO, C.F. Toxics management in the chemicals and petrochemicals industries. *Water Science Technology*. v. 26, p. 263-274, 1992.

ENGWAL, M. A.; PIGNATELLO, J.J; GRASSO, D. Degradation and Detoxication of Wood Preservatives Creosote and Pentachlorophenol in Wather by Photo-Fenton Reaction. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1151-1158, 1999

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. *About pesticides*. Washington, 2012. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pesticides/about/types.htm>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective**

Action Plan Reviewers. Chapter IX - Monitored Natural Attenuation, EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007 and EPA 510-R-04-002. Washington, p. 77, 2004.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. *Toxicological Review of Pentachlorophenol.* Washington, 2010. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0086tr.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2018.

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.

FAHLMAN. B. D. *Material Chemistry.* Springer. v. 2, p. 748, 2011.

FAJARDO, C.; ORTÍZ, L.T.; RODRÍGUEZ-MEMBIBRE, M.L.; NANDE, M.; LOBO, M.C.; MARTIN, M. Assessing the impact of zero-valent iron (ZVI) nanotechnology on soil microbial structure and functionality: A molecular approach. **Chemosphere**, v. 86, p. 802–808, 2012.

FAJARDO, C.; SACCÀ, M.L.; MARTINEZ-GOMARIZ, M.; COSTA, G.; NANDE, M.; MARTIN, M. Transcriptional and proteomic stress responses of a soil bacterium *Bacillus cereus* to nanosized zero-valent iron (nZVI) particles. **Chemosphere**, v. 93, p. 1077–1083, 2013.

FANG, Y. S.; KAO, C. C.; CHOU, J.; CHAIN, K. F.; WANG, D. R.; LIN, C. T. “ *Jet grouting with the superjet-midi method*”. In *Ground Improvement*. v. 10. n. 2, p. 69-76, 2006.

FANG, Z.; CHEN, J.; QIU, X.; CHENG, W.; ZHU, L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. **Desalination**, v. 268, p. 60-67, 2011.

FETTER, C. **Contaminant Hydrogeology.** Macmillan Publishing Company, U.S, p. 458, 1992.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas.** 3º Ed. Rio de Janeiro: LTC. p. 744-756, 2002.

FOLKES, D. J. Fifth Canadian Geotechnical Colloquium: Control of contaminant migration by the of liners. **Canadian Geotechnical Journal.** v. 19, 1982, p. 320-344.

FORD, R.G.; SCHEINOST, A.C.; SPARKS, D.L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, v. 74 , p. 41-62, 2001.

FRANCO, D. **Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados com Cromo Hexavalente.** Tese (Doutorado). Universidade de Campinas, Campinas-SP, p.183 2008

FREYRIA, F.S.; BONELLI, B.; SETHI, R.; ARMANDI, M.; BELLUSO, E.; GARRONE, E., Reactions of acid orange 7 with iron nanoparticles in aqueous solutions. **J. Phys. Chem. C** 115 (49), 24143e24152, 2011.

- 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.
- GAVRILESCU, M. Fate of Pesticides in the Environment and its Biorremediation. *Engineering in Life Sciences*, v. 5, n. 6, p. 497-526, 2005.
- GILLHAM, R.W.; O'HANNESIN, S.F., Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. **Ground Water**. v. 32 (6), p. 958-967, 1994.
- GORDON, T.; MARGEL, S. Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties. **Colloids Surf. Physicochem Eng. Aspects**, v. 374(1-3) p. 1-8, 2011.
- 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.
- GREGORY, K.B.; MASON, M.G.; PICKEN, H. D.; WEATHERS, L.J.; PARKIN, G. F. Bioaugmentation of Fe(0) for the remediation of chlorinated aliphatic hydrocarbons. **Environ. Eng. Sci.**, v. 17 (3), p. 169-181, 2000.
- 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?. **J. Contam. Hydrol.**, v. 118(3-4), p. 165-183, 2010.
- GROSVENOR, A.P.; KOBE, B.A.; MCINTYRE, N.S. Studies of the oxidation of iron by water vapour using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES. **Surface Science**, v 572, p. 217-227, 2004.
- GRUIZ, K.; MEGGYES, T.; FENYVESI, E. **Engineering Tools for environmental risk management: 2**. Environmental Toxicology. CRC Press. 566 p. 2015.
- GUIGUER, N. **Poluição das Águas Subterrâneas e do Solo Causada por Vazamentos em Postos de Abastecimento**. Waterloo Hydrogeologic, Inc. 356p, 2000.
- HAGGBLOM, M. M.; YOUNG, L. Y. Chlorophenol degradation coupled to sulfate reduction. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 56, p. 3255 - 3260, 1995.
- HAIGH, S.D. A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. **The Science of the Total Environment**. v. 186, p. 161-170. 1996.
- HAN, X.; GU, J.-D. Sorption and transformation of toxic metals by microorganisms, In: MITCHELL, R., GU, J.-D. (Eds.), **Environmental Microbiology**, Second edition. John Wiley & Sons, Inc., p. 153-176, 2010.
- HÄNSCH, M.; EMMERLING, C. Effects of silver nanoparticles on the microbiota and enzyme activity in soil. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 173, p. 554-558, 2010.

HE, F.; ZHANG, M.; QIAN, T.; ZHAO, D. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. **J. Colloid Interface Sci.** v. 334. n. 1, p. 96-102, 2009.

HE, F.; ZHAO, D. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers. **Environ Sci Technol.** v. 41, p. 6216–6221, 2007.

HE, F.; ZHAO, D. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. **Environmental Science Technol.** v. 39, p. 3314-3320, 2005.

HE, F.; ZHAO, D. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. **Environmental Science Technol.** v. 39, p. 3314-3320, 2005.

HE, F.; ZHAO, D.; PAUL, C. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. **Water Research.** v. 44, p. 2360-2370, 2010.

HE, N.; LI, P.; ZHOU, Y.; FAN, S.; REN, W. Degradation of pentachlorobiphenyl by a sequential treatment using Pd coating iron and aerobic bacterium (H1). **Chemosphere**, v. 76, p. 1491–1497, 2006.

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.

HINCHEE, R.E.; REISINGER, H.J. A practical application of multiphase transport theory to ground- water contamination problems, **Ground Water Monitoring Review.** v. 84, p. 84-92. 1987.

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 ins agricultural soils near a copper smelter in South China. **Environmental Geochemistry and Health**, 28 p. 19-26, 2006.

HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, L. Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel. **Energy Procedia**, v. 16, p. 1874-1885, 2012

HYDUTSKY, B.; MACK, E. J.; BECKERMAN, B. B.; SKLUZACEH, J.; MALLOW, 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. **InterfacEHS**, p. 1-12, 2006.

JAMEI, M. R.; KHOSRAVI, M. R.; ANVARIPOUR, B. Investigation of ultrasonic effect on synthesis of nano-zero valent-iron particles and comparison with conventional

method: ultrasonic effect on synthesis of nZVI particles, **Asia-Pac. J. Chem. Eng.** 8 , p. 767-774, 2013.

JANG, M.; LIM, M.; HWANG, Y. S. Potential environmental implications of nanoscale zero-valent iron particles for environmental remediation. **Environmental Health and Toxicology**, Berlim, v. 29, p 1-9, 2014.

JIEMVARANGKUL, P.; ZHANG, W.-X.; LIEN, H.-L. Enhanced transport of polyelectrolyte stabilized nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media. **Chemical Engineering Journal**, v.170, (2-3) p. 482-491, 2011.

JOO, S.H.; FEITZ, A.J.; WAITE, T.D. Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron. **Environ. Sci. Technol.**, v 38 (7), p. p. 2242-2247, 2004.

JOO, S.H.; ZHAO, D. Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions: effects of catalyst and stabilizer. **Chemosphere**. v. 70, p. 418-425, 2008.

JU, J.; KIM, J.; VETRAKOVA, L.; SEO, J.; HEGER, D.; LEE, C.; YOON, H.; KIM, K.; KIM, J. Accelerated redox reaction between chromate and phenolic pollutants during freezing. **J. Hazar. Mater.** 319, p 330-338. 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.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press. 4. ed. 505p, 2011.

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

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.

KANEL, S. R.; MANNING, B.; CHARLET L.; CHOI H. Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation. **J. Nanopart. Research**. v. 9,2007. p. 725-735.

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.

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: Mater. Sci. 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. **Environ Health Perspect.** v. 117(12): p. 1813–1831, 2009.

KHAN, S.; MUKHERJEE, A.; CHANDRASEKARAN, N. Silver nanoparticles tolerant bacteria from sewage environment. *Journal of Environmental Sciences.* v. 23(2).p.346-352, 2011.

KHAN, S.S.; KUMAR, E. B.; MUKHERJEE, A.; CHANDRASEKARAN, N. Bacterial tolerance to silver nanoparticles (SNPs): *Aeromonas punctata* isolated from sewage environment. **Journal of Basic Microbiology** v. 51, p. 183–190, 2011

KILE, D.E.; CHIOU, C.T.; ZHOU, H.; LI, H.; XU, O. Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. **Environ. Sci. Technol.** v 29, p. 1401-1406, 1995.

KIM, H.; HONG, H.; JUNG, J; KIM, S.; YANG, J. Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead. **Journal of Hazardous Materials,** v. 176, p. 1038–1043, 2010.

KIM, Y.M.; MURUGESAN K.; CHANG, Y.Y.; KIM, E.J.; CHANG, Y.S. Degradation of polybrominated diphenyl ethers by a sequential treatment with nanoscale zero valent iron and aerobic biodegradation. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** v. 87, p. 216–224, 2011.

KIRSCHLING, T.L; GREGORY, K.B.; MINKLEY E.G.; LOWRY, G.V., TILTON, R.D. Impact of nanoscale zero valent iron on geochemistry and microbial populations in trichloroethylene contaminated aquifer materials. *Environ Sci Technol.* v. 44, p. 3474-3480, 2010.

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.

KNAEBEL, D.B.; FEDERLE, T.W.; MCAVOY, D.C.; VESTAL, J.R. Effect of mineral and organic soil constituents on microbial mineralization of organic compounds in a natural soil. **Applied Environmental Microbiology.** v. 60, p. 4500-4508, 1994.

KO, C.-H.; ELIMELECH, M. The shadow effect in colloid transport and deposition dynamics in granular porous media: measurements and mechanisms. **Environ. Sci. Technol.** v. 34, p. 3681-3689. 2000.

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, 2014. p. 2862–2869.

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.

KOENIG, J.C.; BOPARAI, H.K.; LEE, M.J.; O'CARROLL, D.M.; BARNES, R.J.; MANEFIELD, M.J. Particles and enzymes: Combining nanoscale zero valent iron

and organochlorine respiring bacteria for the detoxification of chloroethane mixtures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 308, p. 106-112, 2016.

KONRADSEN, F.; VAN DER HOEK, W.; AMERASINGHE, F.P.; MUTERO, C. & BOELEEE, 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.

KUEPPER, B.H.; WEALTHALL, G.P.; SMITH, J.W.N.; LEHARNE, S.A.; LERNER, D.N. An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in subsurface. **Environment Agency R&D Publication**, v. 133, UK, 2003.

LAKE, D. J. Sludge disposal to land. Heavy metals in wastewater a sludge treatment process. CRC. **Treatment and disposal**, v. 2, p. 92-124, 1987.

LAMPRON, K. J.; CHIU, P. C.; CHA, D. K. Reductive dehalogenation of chlorinated ethenes with elemental iron: The role of microorganisms. **Water Res.** v. 35, 2001.

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

LAUMANN, S.; MICIC, V.; LOWRY, G.V.; HOFMANN, T. Carbonate minerals in porous media decrease mobility of polyacrylic acid modified zero-valent iron nanoparticles used for groundwater remediation. **Environ. Pollut.** v 179, p. 53-60. 2013.

LE, T.T.; NGUYEN, K-H.; JEON, J-R.; FRANCIS, A.J.; CHANG, Y-S. Nano/bio treatment of polychlorinated biphenyls with evaluation of comparative toxicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 335–341, 2015.

LEE C.L.; SEDLAK D.L. Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on *Escherichia coli*. **Environ Sci Technol**, v. 42, p. 4927–4933, 2008.

LEE, C.; KIM, J. Y.; LEE, W. I.; NELSON, K. L.; YOON, J.; SEDLAK, D. L. Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on *Escherichia coli*. **Environ. Sci. Technol.** v. 42 (13), p. 4927–4933, 2008.

LEFEVRE, E.; BOSSA, N.; WIESNER M.; GUNSCH, C. A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): Behavior, transport and impacts on microbial communities. **Science of the Total Environment**, v. 15 p. 889–901, 2016.

LI, H.; JIANG, G. Effects of waterborne nano-iron on medaka (*oryzias latipes*): antioxidant enzymatic activity, lipid peroxidation and histopathology. **Ecotoxicol Environ Saf**, v. 72(3), p. 684–692, 2009.

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.-Q.; ELLIOTT, D. W.; ZHANG, W.-X. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. v. 31, n. 4, p. 111-122, 2006.

LI, X.-Q.; ZHANG, W.-X. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles: a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *J. Phys. Chem.* v. 111, p. 6939-6946, 2007.

LI, Z.; GREDEEN, K.; ALVAREZ, P.J.J.; GREGORY, K.B.; LOWRY, G.V. Adsorbed polymer and NOM limits adhesion and toxicity of nano scale zerovalent iron to *E. coli*. **Environ Sci. Technol.** v 44 (9), p. 3462-3467. 2010

LIANG, L.; KORTE, N.; GU, B.; PULS, R.; REETER, C. Geochemical and microbial reactions affecting the long term performance of in situ 'iron barriers'. **Adv. Environ. Res.**, v. 4, p. 273–386, 2000.

LIEN, H.; ZHANG, W. Reactions of chlorinated methanes with nanoscale metal particles in aqueous solutions. *J. Environ. Eng.* v.125, n. 11, p. 1042–1047, 1999.

LIU, A.; ZHANG, W.X. Fine structural features of nanoscale zero-valent iron characterized by spherical aberration corrected scanning transmission electron microscopy (Cs-STEM). **Analyst.** v. 139, p. 4512-4518, 2014.

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, p. 205–211, 2012.

LIU, W. J.; QIAN, T. T.; JIANG, H. Bimetallic Fe nanoparticles: recent advances in synthesis and application in catalytic elimination of environmental pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p.448-463, 2015.

LIU, Y. Q.; MAJETICH, S. A.; TILTON, R. D.; SHOLL, D. S.; LOWRY, G. V. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. **Environ. Sci. Technol**, v. 39, n. 5, p. 1338-1345, 2005.

LIU, Y. Q.; MAJETICH, S.A.; TILTON, R.D.; SHOLL, D.S.; LOWRY, G.V. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. **Environ. Sci. Technol.** v. 39, n. 5, p. 1338-1345, 2005.

LIU, Y.; LOWRY, G.V. Effect of particle age (Fe₀ content) and solution pH on NZVI reactivity: H₂ evolution and TCE dechlorination. **Environ. Sci. Technol.** v 40 (19), p. 6085 – 6090, 2006.

LIU, Z.G.; ZHANG, F.S. Nano-zerovalent iron contained porous carbons developed from waste biomass for the adsorption and dechlorination of PCBs. **Bioresource Technol.** v. 101, p. 2562–2564, 2010.

LOWRY, G.V.; JOHNSON, K.M. Congener specific dechlorination of dissolved PCBs by nanoscale zero-valent iron at ambient pressure and temperature. **Abst. Papers Am. Chem. Soc.** v. 228, U607, 2004.

LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. B.; LENZI, E. **Fundamentos da Química do Solo. Teoria e Prática.** Editora Freitas Bastos, Rio de Janeiro, 2 ed., 2002.

MACHADO, S.; PINTO, S. L.; GROSSO, J. P.; NOUWS, H. A.; ALBERGARIA, J. T.; DELERUE-MATOS, C. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree lead extracts. **Sci. Total Environ**, p. 445-446, 2013.

MAGDALINIUK, S.; BLOCK, J.C.; LEYVAL, C.; BOTTERO, J.Y.; VILLEMIN, G.; BABUT, M. Biodegradation of naphthalene in montmorillonite /polyacryamide suspensions. **Water Science Technology**. v. 31, p. 85-94. 1995.

MANZOORI, J. L.; SOROURADDIN, M. H.; SHEMIRAN, F. **Anal. Lett** . 2007 (1998).

MARCOLAN, L. O. **Investigação hidrogeoquímica do Cromo no Aquífero Adamantina no município de Urania SP.** Dissertação de Mestrado - PPGRMH - São Paulo, 118p, 2009.

MARIANO, A. P. **Avaliação do Potencial de Biorremediação de Solos e de Águas subterrâneas contaminadas com Óleo Diesel.** Rio Claro: UNESP, 2006. 162 f. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

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

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

MATOS, WLADIANA O. *Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras Sólidas.* Dissertação (programa de pós-graduação em química). Universidade Federal de São Carlos, São Paulo-SP, 2006.

MESQUITA, A. C. **Uso das Técnicas de Oxidação Química e Biodegradação na Remoção de Alguns Compostos Orgânicos Recalcitrantes.** 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MILLER, M. E.; ALEXANDER, M. Kinetics of bacterial degradation of benzylamine in a montmorillonite suspension. **Environmental Science Technology**. v. 25, p. 240-245. 1991, 2010.

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.

MONTIEL, A. M.; FERN, ANDEZ, F. J.; MARCIAL, J.; SORIANO, J.; BARRIOS GONZALEZ, J.; TOMASINI, A. A fungal phenoloxidase (tyrosinase) involved in pentachlorophenol degradation. **Biotechnology Letters**, v. 26, p. 1353-1357, 2004.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo.** Lavras: Ed. UFLA, 2002.

MORITA, D. M. **Prevenção e poluição da água e do solo causada por resíduos industriais perigosos.** D.M Morita - São Paulo , 527, 2011.

MORONES, J.R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; HOLT, K.; KOURI, J.B.; RAMÍREZ, J.T.; YACAMAN, M.J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, p. 2346–2353, 2005.

MURUGESAN, K.; BOKARE, V.; JEON, J.R.; KIM, E.J.; KIM, J.H.; CHANG, Y.S. Effect of Fe–Pd bimetallic nanoparticles on *Sphingomonas sp.* PH-07 and a nano-bio hybrid process for triclosan degradation. **Bioresour. Technol.** v. 102, p. 6019–6025, 2011.

NADIM, F.; HOAG, G.E.; LIU, S.L.; CARLEY, R.J.; ZACK, P. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview. **Journal of Petroleum Science Engineer.** v. 26, p. 169–178. 2000.

NANOIRON s.r.o. **Nanoiron, Future technology.** Disponível em <<http://www.nanoiron.cz/en/nanofer-25s>>. Acesso em 25. Jul. 2015.

NANOREM. **Nanotechnological Remediation Processes from Lab Scale to End User Applications for the Restoration of a Clean Environment.** 2013. Disponível em : <<http://www.nanorem.eu/index.aspx> >. Acesso em 31 Jul. 2014.

NASCENTES, R. D. **Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG. 174 p., 2006.

NEL, A.; XIA, T.; MADLER, L.; LI, N. Toxic potential of materials at the nanolevel. **Science**, v. 311, p. 622–627, 2006.

ŇEMEČEK, J.; POKORNÝ, P.; LHOTSKÝ, O.; KNYTL, V.; NAJMANOVÁ, P.; STEINOVÁ J.; ČERNÍK, M.; FILIPOVÁ, A.; FILIP, J., CAJTHAML, T. Combined nano-biotechnology for in-situ remediation of mixed contamination of groundwater by hexavalent chromium and chlorinated solvents. **Science of the Total Environment**, v. 563–564, p. 822–834, 2016.

NJAGI, E.C.; HUANG, H.; STAFFORD, L.; GENUINO, H.; GALINDO, H.M.; COLLINS, J.B.; HOAG, G.E.; SUIB, S.L. Biosynthesis of Iron and Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Aqueous Sorghum Bran Extracts. *Langmuir*, v. 27 (1), p. 264–271

NOVAK, P. J.; DANIELS, L.; PARKIN, G. F. Enhanced dechlorination of carbon tetrachloride and chloroform in the presence of elemental iron and *Methanosarcina barkeri*, *Methanosarcina thermophila*, or *Methanosaeta concillii*. **Environ. Sci. Technol.** v. 32 (10), p. 1438–1443, 1998.

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. M. Nanotechnology Applications for Clean Water Solutions for Improving Water Quality. **A volume in Micro and Nano Technologies**. p. 441-456, 2014.

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.

O'HANNESIN, S.F.; GILLHAM, R.W. Long-term performance of an in situ 'ironwall' for remediation of VOCs. **Ground Water** v. 36 (1), p. 164-170. 1998.

OKINAKA, K.; JAZDANIAN, A.D.; DAHMANI, A.N.; NAKANO, J.; OKITA, T.; KAKUYA, K. Degradation of trichloroethene with reactive nanoscale iron particles in simulated groundwater. In: *Proceedings of Environmental Nanotechnology*. Symposia Papers presented before the Division of Environmental Chemistry American Chemical Society, Washington, DC, 2005.

ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE - OPAS. Manual De Vigilância Da Saúde De Populações Expostas A Agrotóxicos. Brasília. 72p., 1996.

ORTEGA-CALVO, J.J.; LAHLOU, M.; SAIZ-JIMENEZ, C. Effect of Organic Matter and Clays on the Biodegradation of Phenanthrene in Soils. **International Biodegradation and Biodeterioration**, v. 40, p. 101-106, 1997.

ORTEGA-CALVO, J.J.; TEJEDA-AGREDANO, M.C.; JIMENEZ-SANCHES, C.; CONGIU, E.; SUNGTHONG, R.; NIQUI-ARROYO, J.L; CANTOS, M. Is Possible to Increase Bioavailability but not environmental Risk of PAHs in Bioremediation?. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 733-745, 2013.

ORTH, W.S.; GILLHAM, R.W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe-O. **Environ. Sci. Technol.**, v. 30, p. 66-71, 1996.

OTERO-GONZÁLEZ, L.; GARCÍA-SAUCEDO, C.; FIELD, J.A.; SIERRA-ÁLVAREZ, R. Toxicity of TiO₂, ZrO₂, Fe₀, Fe₂O₃, and Mn₂O₃ nanoparticles to the yeast, *Saccharomyces cerevisiae*. **Chemosphere**, v. 93, p. 1201-1206, 2013.

PALMER, C. D.; WITTBROT, P. R. Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites. **Environmental Health Perspectives**. v. 92, p. 25-40, 1991.

PANACEK, A.; KVÍTEK, L.; PRUCEK R.; KOLAR, M.; VECEROVA, R.; PIZUROVA, N.; SHARMA V.K.; TATJANA, N.; ZBORIL, Z. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *J Phys Chem B* v110(33) p. 16248-16243, 2006.

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.

PATIL S, S. Nanoparticles for environmental clean-up : a review of potential risks and emerging solutions. **Environmental Technology & Innovation**, v. 5 , p. 10-21, 2016.

PAWLETT, M.; RITZ, K.; DOREY, R.A.; ROCKS, S.; RAMSDEN, J. R.; HARRIS, A. H. The impact of zero-valent iron nanoparticles upon soil microbial communities is context dependent. **Environ. Sci. Pollut. Int.**, 2012.

PETOSA, A.R.; JAISI, D.P.; QUEVEDO, I.R.; ELIMELECH, M.; TUFENKJI, N. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions. **Environ. Sci. Technol.** v. 44, p. 6532–6549, 2010.

PHENRAT, T.; LIU, Y.; TILTON, R.D.; LOWRY, G.V. Adsorbed polyelectrolyte coatings decrease Fe⁰ nanoparticle reactivity with TCE in water: conceptual model and mechanisms. **Environ. Sci. Technol.** v. 43, p. 1507–1514, 2009.

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.; BUCHER, J.; CAULDER, D.; CRAIG, I.; DAVIS, L.; EDELSTEIN, N.; LUKENS, W.; NITSCHKE, H.; RAO, L.F.; SHUH, D.K.; MALLOUK, T.E. Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants. **Chem. Mater.** v. 13, 2001. p. 479-486.

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

PROUDFOOT, A. T. Pentachlorophenol poisoning. *Toxicological Reviews*, v. 22, p. 3-11, 2003.

QUINN, J.; GEIGER, C.; CLAUSEN, C.; BROOKS, K.; COON, C.; O'HARA, S.; KRUG, T.; MAJOR, D.; YOON, W. S.; GAVASKAR, A.; HOLDSWORTH T. Field Demonstration of DNAPL Dehalogenation Using Emulsified Zero-Valent Iron. **Environ. Sci. Technol.** v. 39, p. 1209-1218, 2005.

QUINTELAS, C.; SOUSA, E.; SILVA, E.; NETO, S.; TAVARES, T. Competitive biosorption of ortho-cresol, phenol, chlorophenol and chromium(VI) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon. **Proc. Bioch.** p. 2087 -2091. 2006.

RAMAMURTHY, A.S.; EGLAL, M.M. Degradation of TCE by TEOS Coated nZVI in the Presence of Cu(II) for Groundwater Remediation. **Journal of Nanomaterials.** p. 1-9, 2014.

REARDON, E. J.; R. FAGAN, J. L.; VOGAN, A. P. Anaerobic corrosion reaction kinetics of nano-sized iron. **Environ. Sci. Technol.**, v 42(7): p. 2420-2425, 2008.

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

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. v.1, p. 163-180, 2010.

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

REIJNDERS, L. Cleaner nanotechnology and hazard reduction of manufactured nanoparticles. **J. Clean. Prod.** v. 14 (2) p. 124-133, 2006.

RIBEIRO, A. L. **Técnica de tratamento de solos - Jet Grouting. Acompanhamento de um caso real de estudo - Cais de Santa Apolónia e Jardim do Tabaco**. Dissertação (Mestrado). Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa. 119p., 2010.

RICHARD, F.; BOURG, A. M. Aqueous geochemistry of chromium: a review. **Water Research**, v. 25, p. 808-816, 1991.

RICHARD, F.C.; BOURG, A.C.M. Aqueous Geochemistry Of Chromium: A Review. **Wat. Res.** V.25. p. 807-816. 1991.

RIVETT, M. O.; WEALTHALL, G. P.; DEARDEN, R. A.; McALARY, T. A. Review of Unsaturated-Zone Transport and Attenuation of Volatile Organic Compound (VOC) Plumes Leached From Shallow Sources Zones. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 123. p. 130-156. 2011.

RODRIGUES, D.F.N. Jet Grouting – Controlo De Qualidade Em Terrenos Do Miocénico De Lisboa. Dissertação (Mestrado). Universidade Nova de Lisboa. Monte Caparica. 131 p., 2009.

RODRIGUES, N. M. **Avaliação do Efeito da Lavagem na Biodegradação de um Solo Contaminado por Óleo Diesel**. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

RYBNIKOVA, V.; SINGHAL, N.; HANNA, K. Remediation of an aged PCP-Contaminated soil by chemical oxidation under flow-through conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 202-211, 2017.

SAHA, R.; NANDI, R.; SAHA, B. Sources and toxicity of hexavalent chromium. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 64 (10), p. 1782-1806, 2011

SAKULCHAICHAROEN, N.; O'CARROLL D.M.; HERRERA JE. Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale FePd particles. **J Contam Hydrol**. v. 118, p. 117–127. 2010.

SALEH, N.; PHENRAT, T.; SIRK, K.; DUFOUR, B.; OK, J.; SARBU, T., MATYJASZEWSKI, K.; TILTON, R.D.; LOWRY, G.V. Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface. **Nano Letters**. v. 5, p. 2489–2494, 2005.

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 (1), p. 45-57, 2007.

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.

SANTOSH, 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.

SARATHY, V.; SALTER, A.J.; NURMI J.T.; JOHNSON G.O.; JOHNSON, R.L.; TRATNYEK P.G. Degradation of 1,2,3-trichloropropane (TCP): hydrolysis, elimination, and reduction by iron and zinc. **Environ Sci Technol**, v. 44, p. 787–793, 2010.

SCHMIDT, C. A. B. **Aplicação da Técnica de Eletrocinética em Laboratório a dois tipos de Solos Argilosos**. 333 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

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.

SCHRICK, B.; HYDUTSKY, B. W.; BLOUGH, J. L.; MALLOUK, T. E. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. **Chem. Mater**. v. 16, n. 11, p 2187–2193, 2004.

SEABRA, P. N. C. **Uso de Tensoativos na Mobilização e Biodegradação de Óleo Diesel em Solos Impactados**. 1997. Tese (Mestrado em Engenharia Química) COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 1997.

SEMPLE, K. T.; REID, B. J.; FERMOR, T. R. Impact of Composting Strategies on Treatment of Soils Contaminated with Organic Pollutants. **Environmental Pollution**, v. 112, p. 269- 283, 2001.

SHAH, V.; SEAL, S. Influence of iron and copper nanoparticle powder on the production of lignocellulose degrading enzymes in the fungus *trametes versicolor*. **J Hazard Mater**, v. 178(1–3) p. 1141– 1145, 2010.

SHAHWAN, S.T.; SIRRIAH, A.; NAIRAT, M.; BOYACI, E; EROGLU, A.E. SCOTT, T. B.; HALLAM, K. R. Green Synthesis of iron nanoparticles and their application as Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous acationic and anionic dyes. **Chem. Eng. J.**, v. 172, p. 258–266, 2011.

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

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.

SHEN, X.; ZHAO, L.; DING, Y.; LIU, B.; ZENG, H.; ZHONG, L.; LI, X. Foam, a promising vehicle to deliver nanoparticles for vadose zone remediation. **Journal of Hazardous Materials**. v. 186, p.1773-1780, 2011.

SILVA, D. N. **Remediação de Solos Impactados com Poluentes Orgânicos Usando os Reagentes de Fenton**. 124 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2007.

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

SINGH, R. P.; SINGH, R.; MISRA, V. Remediation of Cr(VI) contaminated soil by Zero-Valent Iron Nanoparticles (nZVI) entrapped in Calcium Alginate Beads. 2nd International Conference on Environmental Science and Development. **IPCBE**, v. 4 IACSIT Press, Singapore, 2011.

SINGH, R.; MANICKAM, N.; MUDIAM, M.K.R.; MURTHY, R.C.; MISRA, V. An integrated (nano-bio) technique for degradation of -HCH contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 258–259, p. 35–41, 2013.

SINGH, S.; SINGH, B. B.; CHANDRA, R.; PATEL, D. K.; RAI, V. Synergistic biodegradation of pentachlorophenol by *Bacillus cereus* (DQ002384), *Serratia marcescens* (AY927692) and *Serratia marcescens* (DQ002385). **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 25, p. 1821 - 1828, 2009.

SMULEAC, V.; VARMA, R; SIKDAR, S.; BHATTACHARYYA, D. Green Synthesis of Fe and Fe/Pd Bimetallic Nanoparticles in Membranes for Reductive Degradation of Chlorinated Organics. **Journal of membrane science**. v. 379(1-2) p. 131-137, 2011.

- SONDI, I.; SALOPEK-SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. **J. Colloid Interface Sci.** v. 275, p. 177–182, 2004.
- SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry.** Academic Press, San Diego, 1996.
- STANIN, F. The transport and fate of chromium (VI) in the environment. **In: GUERTIN, J., JACOBS, J.A., AVAKIAN, C.P. Cr (VI) Handbook.** p. 156-214, 2005.
- STOIMENOV, P. K.; KLINGER, R. L., MARCHIN, G. L., KLABUNDE, K. J. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. **Langmuir,** v. 18, p. 6679–6686, 2002.
- STRECK, E. V. **Solos do Rio Grande do Sul.** 2. ed. Porto Alegre: EMATER/RS, Brasil, 2008.
- SUN, Y.-P.; LI, X.-Q.; CAO, J.; ZHANG, W.-X.; WANG, H.P. Characterization of zerovalent iron nanoparticles. **Adv. Colloid Interface Sci.** v. 120, p. 47-56, 2006.
- SUN, Y.-P.; LI, X.-Q.; CAO, J.; ZHANG, W.-X.; WANG, H.P. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.** v. 308, p. 60–66, 2007.
- SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. Determinação de Cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré- concentração no ponto nuvem. **Eclética Química,** v.31, n. 1, 2006.
- TANG, S.C.; LO, I.M. Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications. **Water Res.** v. 72, p. 372–380, 2013.
- 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.
- THUAN, N. T.; CHANG, M. B. Investigation of the degradation of pentachlorophenol in sandy soil via low-temperature pyrolysis. **Journal of Hazardous Materials,** v. 229, p. 411-418, 2012.
- 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.
- TIRAFERRI, A.; SETHI, R. Enhanced transport of zerovalent iron nanoparticles insaturated porous media by guar gum. **J. Nanopart. Res.** v. 11, n. 3, p. 635-645, 2009.
- TORDOIR, W. F.; SITTERT, N. J. Organochlorines. **Toxicology,** v. 91, p. 51 – 57, 1994.
- TORKZABAN, S.; WAN, J.; TOKUNAGA, T.K.; BRADFORD, S.A. Impacts of bridging complexation on the transport of surface-modified nanoparticles in saturated sand. **J. Contam. Hydrol,** v. 136-137, p. 86-95, 2012.

TOSCO, T.; COISSON, M.; XUE, D.; SETHI, R. Zerovalent iron nanoparticles for groundwater remediation: surface and magnetic properties, colloidal stability, and perspectives for field application. In: CHIOLERIO, A., A.P. (Eds.), *Nanoparticles Featuring Electromagnetic Properties: From Science to Engineering*. Research Signpost, Kerala, p. 201-223, 2012.

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.

TOSCO, T.; SETHI, R. MNM1D: A numerical code for colloid transport in porous media: implementation and validation. **Am. J. Environ. Sci.** v. 5, n. 4, p. 517-525, 2004.

TOSCO, T.; SETHI, R. Transport of non-newtonian suspensions of highly concentrated micro- and nanoscale iron particles in porous media: a modeling approach. **Environ. Sci. Technol.** v. 44, n. 23, p. 9062-9068, 2010.

TREBIEN, D. P. **Influência dos teores de matéria orgânica, óxidos de manganês facilmente reduzíveis e umidade na oxidação de Cromo no solo**. Tese de doutorado - Faculdade de Agronomia - UFRGS - Porto Alegre , 84p, 1994.

UNITED STATES DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES - USDHHS. *Centers for Disease Control and Prevention. Approaches to Safe Nanotechnology: An Information Exchange with NIOSH*. 2006. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/>>. Acesso em 31.Mar.2018

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA- Program Fate - **Office Solid Waste and Emergency Response**. 2010. Disponível em : <<http://www.epa.gov/oust/pubs/ustfacts.pdf>> . Acesso em Mai 2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA *Method 3060A*. Chromium, Hexavalent (Colorimetric), 1992. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/7196a.pdf>>. Acesso em 20. Jul. 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA *Method 7196A*. Alkaline Digestion For Hexavalent Chromium, 1996. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3060a.pdf>>. Acesso em 20. Jul. 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA **Contaminants and remedial options at selected metal-contaminated sites**. EPA /540R-95/512. Office of Research and Development, Washington, D.C, 1995.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Emerging Contaminants - Nanomaterials Fact Sheet. Solid Waste and Emergency Response**. EPA 505-F-11-009, 2012. Disponível em: <http://www.epa.gov/fedfac/pdf/emerging_contaminants_nanomaterials.pdf>. Acesso em 25. Mar.2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **EPA's Cleaning Up the Nation's Waste Sites: Markets and Technology Trends 2004**

Edition. Disponível: <<http://www.epa.gov/superfund/accomp/news/30years.htm>>. Acesso em 26.Jul.2014.

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. **Nanotechnology: Applications for Environmental Remediation.** Disponível em: <http://www.cluin.org/techfocus/default.focus/sec/Nanotechnology:_Applications_for_Environmental_Remediation/cat/Application/#3>. Acesso em 06.Dez. 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Selected Sites Using or Testing Nanoparticles for Remediation,** 2014. Disponível em: <<http://www.clu-in.org/remediation/nano-site-list.pdf>>. Acesso em 29.Mai.2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Supplemental Guidance For Developing Soil Screening Levels For Superfund Sites.** Washington DC, 187 p. 2002

URBANO F.J.; MARINAS, J.M. Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts". **J MOL CAT A**, v. 173(1-2), p. 329-345. 2001.

VARADHI, S.N.; GILL, H.; APOLDO, L. J.; LIAO, K.; BLACKMAN, R.A.; WITTMAN, W. K.. Full-scale nanoiron injection for treatment of groundwater contaminated with chlorinated hydrocarbons. **In: Proceedings of GTI Natural Gas Technologies 2005: What's New and What's Next,** Orlando, FL, p. 13. 2005.

VELIMIROVIC, M.; CHEN, H.; SIMONS, Q.; BASTIAENS, L. Reactivity recovery of guar gum coupled mZVI by means of enzymatic breakdown and rinsing. **J. Contam. Hydrol.** v. 1, n. 10. p. 142-143.2012.

VIRGA, R. H.; GRALDO, L. P.; SANTOS, F. H. Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis. **Instituto de pesquisas científicas – IPECI,** p. 1-7, 2007.

VON DER KAMMER, F.; FERGUNSON, P.L.; HOLDEN, P.A.; MANSION, A.; ROGERS, K.R.; KLAINE, S.J.; KOELMANS, A.A.; HORNE, N.; UNRINE, J.M. Analysis of engineered nanomaterials in complex matrices (environment and biota): General considerations and conceptual case studies. **Environmental Toxicology and Chemistry,** v. 31(1), p. 32-49, 2012.

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, Z. F.; SHEN, S. L.; HO, C. E.; KIM, Y. H. Jet Grouting Practice: an Overview. **Geotechnical Engineering Journal of the SEAGS & AGSSEA.** v. 44 (4). p. 88-96, 2013.

WEATHERS, L. J.; PARKIN, G.F.; ALVAREZ, P. J. Utilization of cathodic hydrogen as electron donor for chloroform cometabolism by a mixed, methanogenic culture. **Environ. Sci. Technol.** v. 31 (3), p. 880–885, 1997.

WEI, Y.T.; WU, S.C.; CHOU, C.M.; CHE, C.H.; TSAI, S.M.; LIEN, H.L. Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: a field case study. **Water Research**, v. 44, p. 131-140, 2010.

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

WIBERG, K. B. Oxidation by chromic acid and chromyl compounds. **In: Oxidation in Organic Chemistry** (K. B. Wiberg, Ed.) Academic Press, New York, p. 69-185, 1965.

WIESNER, M.R.; LOWRY, G.V.; ALVAREZ, P.; DIONYSIOU, D.; BISWAS, P. Assessing the risks of manufactured nanomaterials. **Environ. Sci. Technol.** v. 40 (14), p. 4336 – 4345, 2006.

WILKIN, R.T.; PULS, R., W.; SEWELL, G. W. Long-term performance of permeable reactive barriers using zero-valent iron: Geochemical and microbiological effects. **Ground Water**. v. 41 (4), p. 493–503, 2003.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **World Health Organization Chromium**. Geneva, 1988.

WU, D.; SHEN, Y.; DING, A.; MAHMOOD, Q.; LIU, S.; TU, Q. Effects of nanoscale zerovalent iron particles on biological nitrogen and phosphorus removal and microorganisms in activated sludge. **J. Hazard. Mater.** v. 262, p. 649–655, 2013.

XANTHAKOS, P.P.; ABRAMSON, L.W.; BRUCE, D.A. Ground Control And Improvement. John Wiley & sons, New York, p. 580-683, 1994

XIU Z.; ALVAREZ, P. J. J. Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene. **Bioresour Technol**, v. 101(4): p. 1141–1146, 2010.

XIU, Z-M; GREGORY, K.B.; LOWRY, G.V.; ALVAREZ P. J. J. Effect of bare and coated nano-scale zero-valent iron on tceA and vcrA gene expression in *Dehalococcoides* spp. **Environ. Sci. Technol.**, v. 44, p. 7647-7651, 2010.

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.

YARON, B.; DROR, I.; BERKOWITZ, B. **Soil-Subsurface Change - Chemical Pollutant Impacts**. Springer, 378 p. 2012.

YARON, B.; DROR, Y.; GRABER, E.R.; GERSTL, Z.; FINE, P.; JARSJO, J. Behavior of Volatile Organic Liquid Mixtures in the Soil Environment. **In: Soil and Aquifer Pollution**, Ch. 3. (H. Rubin, N. Narkis, and J. Carberry, eds.) p.37-58. 1998.

- 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.
- YU, Z.; ZENG, G. M.; CHEN, Y. N.; ZHANG, J. C.; YU, Y **et al.** Effects of inoculation with *Phanerochaete chrysosporium* on remediation of pentachlorophenol contaminated soil waste by composting. *Process Biochemistry*, v. 46, p. 1285-1291, 2011.
- YUAN, P.; FAN, M.; YANG, D.; HE, H.; LIU, D.; YUAN, A.; ZHU, J.; CHEN, T. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions. **J. Hazard. Mater.** v.166 (2-3), p. 821-829. 2009.
- ZANETTI, M. C.; FIORE, S. Evaluation of mutual connections between zero-valent iron reactivity and groundwater composition in trichloroethylene degradation. **Annali di Chim.** v. 95 (11-12), p. 779-789, 2005.
- ZHAN, J.; ZHENG, T.; PIRINGER, G.; DAY, C.; MCPHERSON, G. L.; LU, Y.; PAPAPOPOULOS, K.; JOHN, V.T. Transport characteristics of nanoscale functional zerovalent Iron/Silica composites for in situ remediation of trichloroethylene. **Environ. Sci. Technol.** v 42 (23), p. 8871-8876. 2008.
- 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.; WANG, B.; MA, H. Studies on chromium (VI) adsorption on sulfonated lignite. **Desalination**, v. 255, n. 1-3, p. 61-66, 2010.
- ZHANG, W.; WANG, C.; LIEN, H. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. **Catalysis Today**, v. 40 p. 387-395, 1998.
- ZHANG, W.-X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*. v. 5, p. 323-332, 2003.
- ZONETTI, P.C. **Influência Das Condições De Preparação Sobre O Desempenho De Catalisadores Pd/TiO₂ Para A Hidrodescloração Do Pentaclorofenol.** Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo. 186 p., 2007.
- ZYTNER, R.G Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes to various media. **Journal of Hazardous Materials.** v.38. p. 113-126. 1994.