Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS
Campus Erechim

Daiane Paula Baldissarelli

ESTUDO DE CONTAMINAÇÃO DE SOLO POR AGROTÓXICO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO

Erechim - RS
2017

Daiane Paula Baldissarelli

ESTUDO DE CONTAMINAÇÃO DE SOLO POR AGROTÓXICO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS – Campus de Erechim, como parte das exigências para obtenção do título Engenheira Ambiental e Sanitarista.

Orientadora: Profª. Drª. Gean Delise Leal Pasquali Vargas

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Pavan Korf

Erechim - RS

2017

PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Baldissarelli, Daiane Paula
Estudo de contaminação de solo por agrotóxico ácido 2,4-diclorofenoxiacético/ Daiane Paula Baldissarelli. -- 2017.
59 f.

Orientador: Gean Delise Leal Paquali Vargas.
Co-orientador: Eduardo Pavan Korf.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Engenharia Ambiental e sanitária , Erechim, RS , 2017.

1. Latossolo Vermelho Aluminoférrico. 2. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético. 3. Adsorção. 4. Microrganismos. I. Vargas, Gean Delise Leal Paquali, orient. II. Korf, Eduardo Pavan, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Daiane Paula Baldissarelli

ESTUDO DE CONTAMINAÇÃO DE SOLO POR AGROTÓXICO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS – Campus de Erechim, como parte das exigências para obtenção do título Engenheira Ambiental e Sanitarista.

Aprovada em ____/____/_____

Banca Examinadora:

Profª. Drª. Gean D. L. P. Vargas
UFFS – Erechim

Profº Drº. Eduardo Pavan Korf
UFFS - Erechim

Profº. Drº. Paulo Hartmann
UFFS – Erechim

Prof. Me. Deise Paludo
UFFS – Erechim

Dedico à minha família, que sempre me apoiou, deu forças e incentivo para continuar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, que não só neste momento, mas em toda a minha vida estiveram comigo, fornecendo incentivo, apoio, compreensão e que me deram forças para chegar ao final dessa trajetória.

Agradeço ao meu irmão, que mesmo pelos nossos “desentendimentos” bobos, deixou de lado seus jogos para me ajudar e que espera o diploma ansiosamente...

Agradeço a todos os meus familiares que prestaram, em algum momento, solidariedade e incentivo.

Agradeço a todos os meus amigos, as minhas amigas queridas e ao pessoal do “Porão” que deram um ombro amigo nos momentos de desânimo e que comemoram as conquistas.

A minha orientadora, Professora Gean, que me dizia: ”Dai, vai dar tudo certo!”. Obrigado por todos esses anos de aprendizado, companheirismo, compreensão e, principalmente, amizade.

Ao meu co-orientador, Professor Eduardo, que adorava zoar comigo, agradeço pela ajuda e dedicação nos últimos meses.

Agradeço a Cintia e Elvis, pois sozinha não conseguiria concluir este trabalho.

Agradeço a Diego, Isabeli, Ândria e demais técnicos-administrativos dos laboratórios pelo esforço em me ajudar no desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço a todos os meus professores, desde a Profe. Eluiza, que me ensinou a ler e escrever. Vocês têm um papel fundamental nesta conquista.

Agradeço a todos que de alguma forma colaboraram para realização do trabalho, lembrarei de vocês com respeito e carinho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 10
2. OBJETIVOS 12
2.1. OBJETIVO GERAL 12
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 12
3. METODOLOGIA 12
3.1. SOLO DE ESTUDO 12
3.2. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL 13
3.3. AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO 2,4-D COM APLICAÇÃO DE FENTON HETEROGÊNEO EM ATRIBUTOS DO SOLO 16
3.4. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA 13
3.5. EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE 2,4-D NOS EXTRATOS ENSAIADOS 20
3.6. ANÁLISES DE ATRIBUTOS DO SOLO 21
3.6.1. Análise de pH em cloreto de cálcio 21
3.6.2. Umidade do solo 21
3.6.3. Análise granulométrica e determinação da densidade do solo 21
3.6.4. Determinação de micronutrientes do solo: ferro, cobre, zinco e manganês 21
3.6.5. Análise de matéria orgânica 22
3.6.6. Análise microbiológica 23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 24
4.1. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA 24
4.1.1. Cinética de adsorção 24
4.1.2. Tratamento dos dados da cinética de adsorção 25
4.1.3. Isotermas de adsorção 32
4.2. AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO 2,4-D COM APLICAÇÃO DE PROCESSO DE FENTON HETEROGÊNEO EM ATRIBUTOS DO SOLO 34
4.2.1. Caracterização física, química e biológica do solo de estudo em condições naturais 34
4.2.2. Caracterização física, química e biológica do solo de estudo após a contaminação por 2,4-D e aplicação de Fenton heterogêneo 37
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS 47
6. REFERÊNCIAS 48
APÊNDICE I 55

ESTUDO DE CONTAMINAÇÃO DE SOLO POR AGROTÓXICO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO[1]

Daiane Paula Baldissarelli[2, 3], Eduardo Pavan Korf[3], Gean Delise L.P. Vargas[3, 4]

Resumo: A aplicação de agrotóxicos para aumentar o abastecimento de alimentos para a população tornou-se uma prática difundida, sendo o ácido 2,4-diclorofenoxiacético um dos produtos mais comercializados para esta finalidade. Contudo, esses contaminantes acumulam-se nos compartimentos ambientais, principalmente solo e águas, devido à sua aplicação inadequada. Neste estudo avaliou-se a adsorção do 2,4-D no solo Latossolo Vermelho Aluminoférrico húmico para três concentrações e realizou-se estudo cinético aplicando-se modelos cinéticos. Além disso, avaliou-se também os impactos causados pelo emprego de reações de Fenton heterogêneo na degradação do contaminante sobre as características físicas, químicas e microbiológicas no solo de estudo. O estudo cinético mostrou que a adsorção do 2,4-D pelo solo é descrita pelos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem e por difusão intrapartícula e que em concentrações menores é que ocorrem as maiores velocidades de adsorção, devido a saturação dos sítios de adsorção ativos presentes no solo. Avaliando-se os resultados das análises realizadas no experimento de remediação do solo contaminado com 2,4-D com tratamento de Fenton heterogêneo, não foram observados impactos na disponibilidade de micronutrientes, alterações na acidez do solo e na comunidade microbiológica no meio.

Palavras-chave: Latossolo Vermelho Aluminoférrico. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Adsorção. Microrganismos.

[1]Trabalho de conclusão do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária.
[2]Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária. Contato: daianebaldissarelli.db@gmail.com
[3]Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Erechim.
[4]Professora orientadora do trabalho.

ESTUDO DE CONTAMINAÇÃO DE SOLO POR AGROTÓXICO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO

Daiane Paula Baldissarelli, Eduardo Pavan Korf, Gean Delise Leal Pasquali Vargas

Abstract: The application of agrochemicals to increase the supply of food to the population has become a widespread practice, with 2,4-dichlorophenoxyacetic acid being one of the most commercialized products for this purpose. However, these contaminants accumulate in the environmental compartments, mainly soil and water, due to their inadequate application. In this study the adsorption of the 2,4-D in the soil Humic Aluminoferric Red Latosol was evaluated for three concentrations and a kinetic study was applied applying kinetic models. In addition, the impacts caused by the use of heterogeneous Fenton reactions on the degradation of the contaminant on the physical, chemical and microbiological characteristics in the study soil were also evaluated. The kinetic study showed that adsorption of 2,4-D by the soil is described by the kinetic models of pseudo-second order and by intraparticle diffusion and that at lower concentrations is that the higher adsorption rates occur due to the saturation of the adsorption sites Active in the soil. Evaluating the results of the analysis of the soil remediation experiment contaminated with 2,4-D with heterogeneous Fenton treatment, no impact was observed on the availability of micronutrients, changes in soil acidity and microbiological community in the environment.

Keywords: Aluminoferric Red Latosol. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid. Adsorption. Microorganisms.

1. INTRODUÇÃO

A demanda mundial por alimentos cresceu consideravelmente nas últimas décadas, fato este causado pelo crescimento populacional que intensificou a produção de alimentos, resultando em um aumento considerável do uso do solo (OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011). Afim de manter a produção de alimentos, o uso de fertilizantes e pesticidas no meio agrícola acentuou-se (PIAIA, et al., 2017). As plantas daninhas têm sua ocorrência cada vez maior nas monoculturas, o que tem tornado a aplicação de agrotóxicos uma prática difundida de manejo (MARTINS et al., 2014). Em campo, a evolução dos agrotóxicos é influenciada diretamente pelas condições ambientais, sendo elas mais dinâmicas e heterogêneas no espaço e ao longo do tempo (PINHEIRO et al., 2011).

O primeiro agrotóxico seletivo desenvolvido para o controle de plantas daninhas latifoliadas (folhas largas) foi o ácido 2,4-diclorofenoxiacético, popularmente chamado de 2,4-D ($C_8H_6Cl_2O_3$). É um ácido orgânico, pertencente à classe dos ácidos fenoxiacéticos, da família dos organoclorados, agrotóxico hormonal de toxicidade II e de extensa persistência e comercialmente distribuído em formulações amina, sais e éster (AMARANTE JUNIOR et al, 2003; SBANO et al., 2013). Possui ação sistêmica no crescimento das plantas, agindo no hormônio regulador de crescimento (RODRIGUES e ALMEIDA, 2011).

O sistema de uso de agrotóxicos de alguns produtores utiliza o controle de aplicação preestabelecido, não levando em consideração as condições locais, como o tipo de solo, o clima, o manejo, o tipo de cultivar ou o próprio sistema de cultivo (MANCUSO et al., 2011). Elevadas concentrações de poluentes advindos dos agrotóxicos foram identificadas em diversos compartimentos ambientais (PIAIA et al., 2017) e a degradação dos solos agrícolas pelo 2,4-D tornou-se, recentemente, preocupação para os pesquisadores da área (RISCO et al., 2016). Essa importância deve-se principalmente pelas características deste agrotóxico, a alta solubilidade (SOUZA et al., 2016) e baixa biodegradabilidade (BRILLAS et al., 2003; NETHAJI e SIVASAMY, 2017).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), são conhecidamente capazes de destruir de forma efetiva moléculas com característica orgânica recalcitrantes ou não, tendo capacidade de destruição total de muitos poluentes orgânicos (MORAVIA et al., 2011). Os processos baseados nas reações de Fenton tem demonstrado alto

potencial na remoção de moléculas de difícil degradação, aumentando em muitos casos a biodegradabilidade dos poluentes (CHENG et al., 2016b). As reações de Fenton são baseadas na formação dos radicais OH• a partir de um agente oxidante primário, geralmente o H_2O_2, que é decomposto por oxidação catalítica em presença de Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} (DANTAS et al., 2006; CHENG et al., 2016a). Uma variante do processo Fenton convencional é o Processo Fenton Heterogêneo que utiliza o ferro na sua forma oxidada de Fe^{3+} adsorvido em uma matriz sólida, que em contato com o H_2O_2, é reduzido a Fe^{2+} resultando na formação dos radicais hidroxil, responsáveis pela degradação do poluente, assim solos ricos em ferro (Fe^{2+}/ Fe^{3+}) podem ser utilizados para a realização destes processos (VICENTE et al., 2012; CAO et al., 2013).

O uso dos POAs é muito difundido na remoção de contaminantes em águas, entretanto seu uso em matrizes sólidas como solo tem sido pouco explorado (TIBURTIUS e ZAMORA, 2009). Na remoção de pesticidas, dentre os primeiros trabalhos encontrados pode-se citar o de Higarashi (1999), o qual avaliou diferentes processos oxidativos (dióxido de titânio, H_2O_2, dentre outros) na remoção de pesticidas organoclorados (Diurin Nortox®, Tordon® e Pentaclorofenol) e abordou o potencial de uso destes processos na remediação de solos contaminados.

Em estudos recentes tem se utilizado POAs para remediação de solos contaminados com agrotóxicos, como o de Vicente et al. (2012), em que a concentração de diuron no solo foi diminuída em 80% usando-se reação de Fenton com o agente oxidante sendo o H_2O_2, o reagente quelante o citrato trissódico e o catalisador o Fe^{+3}.

Este trabalho propõem uma avaliação da capacidade adsortiva e a mobilidade do contaminante no solo, bem como o impacto de 2,4-D no solo com relação às possíveis alterações nos atributos físico-químicos e biológicos, perante à aplicação do processo de remediação por POAs. Neste sentido, justifica-se a pesquisa uma vez que o agrotóxico 2,4-D alvo do estudo, é amplamente utilizado para aplicações em pós-emergência de plantas infestantes, em vários cultivos como soja, trigo, entre outras culturas (RODRIGUES e ALMEIDA, 2011). Além disso, o solo em estudo, o Latossolo Vermelho Aluminoférrico húmico, da Região Norte do estado do Rio Grande do Sul, é muito utilizado para o plantio de diversas culturas e rico em ferro (STRECK et al., 2008), que é necessário para que ocorram as reações de Fenton.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar o comportamento de Latossolo Vermelho Aluminoférrico húmico perante a contaminação por agrotóxico 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) e aplicação de processo de Fenton heterogêneo para remediação.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a capacidade adsortiva do solo, na redução da disponibilidade de 2,4-D em diferentes concentrações do agrotóxico.
- Realizar a caracterização de atributos físicos, químicos e microbiológicos do solo antes da contaminação por 2,4-D e depois da aplicação de processo de Fenton heterogêneo utilizando como variável a concentração do agente oxidante;

3. METODOLOGIA

3.1. SOLO DE ESTUDO

O solo investigado foi coletado na área experimental da UFFS - Campus Erechim – RS em um local que não recebeu agrotóxicos há mais de 5 anos, a fim de se evitar interferência de outras fontes contaminantes. Este solo é um material residual de basalto, com classificação pedológica de Latossolo Vermelho Aluminoférrico húmico (unidade Erechim). O solo apresenta baixo estoque de nutrientes, baixa matéria orgânica, alto teor de ferro, entre outras características (STRECK et al., 2008).

Anterior à realização dos experimentos, o solo foi caracterizado com relação aos atributos físicos (umidade, distribuição granulométrica e densidade), físico-químicos (pH, Micronutrientes - Fe, Zn, Cu, Mn - e matéria-orgânica) e microbiológicos, com repetições em duplicata (umidade, densidade, pH e micronutrientes) e triplicata (matéria orgânica e microbiológica) conforme descrito no item 3.6.

3.2. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Foram realizados dois experimentos: o primeiro de avaliação da capacidade adsortiva do solo, buscando-se avaliar a mobilidade deste agrotóxico em contato com o meio físico e o segundo, a avaliação do impacto da aplicação de 2,4-D e Fenton heterogêneo em diferentes concentrações de agentes oxidantes, sobre as características do solo. No experimento 1, não houve variável de controle, sendo que foi apenas variada a concentração de contaminante em contato com o solo, afim de obter-se os parâmetros necessários para a adsorção, não sendo, portanto, a concentração uma variável de controle. Não foi objeto do experimento 2, o estudo da remoção de 2,4-D do solo, com o uso do processo de Fenton heterogêneo. As variáveis de controle investigadas no programa experimental do experimento 2, são apresentadas na Tabela 1. As principais variáveis de resposta dos experimentos 1 e 2 são: granulometria, caracterização física, físico-química e biológica do solo, concentração de 2,4-D no solo e extratos após ensaios de adsorção.

Tabela 1. Variáveis de controle do experimento de avaliação da remoção do contaminante.

Variável de controle	**Faixa de variação**
	Fixadas
Tipo de solo	Latossolo Vermelho Aluminoférrico húmico
Tipo de herbicida	ácido 2,4-diclorofenoxiacético
Dosagem do herbicida	1,5L/ha
Tempo de reação	2 horas
	Variados
Concentração de agente oxidante (mg/L)	0, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500

Fonte: Autora.

3.3. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA

A determinação da capacidade adsortiva do solo foi realizada através de método estático (ASTM, 2008). Em temperatura ambiente (23 ºC), foi avaliada a massa de 2,5 g de sólido com 50 mL de solução aquosa contendo diferentes concentrações iniciais do contaminante 2,4-D de 1.087,2 mg/L, 5.436 mg/L, 6.352,8 mg/L, avaliadas inicialmente a partir de análise cromatrográfica, resultantes dos volumes utilizados de 0,5, 1,0 e 1,5L/ha, afim de traçar-se a isoterma de adsorção e

realizar tratamento cinético. Após o tempo de contato de oito horas sob agitação (200 rpm) e temperatura constante, o líquido (extrato) foi centrifugado e submetido as análises cromatográficas (item 3.4.1) do sobrenadante a fim de verificar a quantidade de agrotóxico adsorvido pelo solo. Os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata. No item 3.5 está apresentado o método de determinação do contaminante no líquido.

A quantidade adsorvida pelo sólido (solo), qe (mg/g), será calculada através da Equação 1:

$$qe = (C_0 - C_e).\frac{V}{W} \qquad (1)$$

Onde:

C_0 = concentração inicial (mg/L);

C_e = concentração no equilíbrio contaminante na fase líquida - extrato (mg/L);

V = volume da solução (L);

W = massa de sólido (g).

O tratamento cinético desses resultados foi realizado a partir de modelos de difusão de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. O modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren (NOURMORADI et al., 2012; KHALED et al., 2009; ROY et al, 2013; XU et al., 2013; GULNAZ et al., 2005; HO e MCKAY, 1998) é a primeira equação conhecida que descreve a taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção. De acordo com alguns autores, o modelo de pseudo-primeira ordem pode estar relacionado à ocorrência de adsorção física, o que pode controlar a taxa de reação (HO e MCKAY, 1999; COONEY, 1999).

A equação de Lagergren expressa na Equação 2:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad (2)$$

Onde q_e e q_t são a capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg/g), k_1 é a constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (1/min). Integração da Eq. (2) para as condições de contorno t = 0 a t = t e q_t = 0 a $q_t = q_t$ se obtém a Equação 3:

$$log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k_1}{2.303}t \qquad (3)$$

Rearranjando a Equação 3 obtém-se a seguinte forma linear (Eq. 4):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (4)$$

Outra cinética de adsorção avaliada foi o modelo de pseudo-segunda ordem (KHALED et al., 2009; ROY et al., 2013; HO e MCKAY, 1999; XU et al., 2013; GULNAZ et al., 2005), que geralmente é dada como segue (Equação 5):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad (5)$$

Onde k_2 (g/mg.min) é a constante de adsorção de taxa de segunda. A integração da Eq. (5) para as condições de contorno $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ em t = 0 a t = t pode ser rearranjada e linearizada resultando na Equação 6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2 t} + \frac{1}{q_e} \qquad (6)$$

As constantes de taxa de segunda ordem foram utilizadas para calcular a taxa de sorção inicial, dada pela seguinte Eq. (7):

$$h = k_2 q_e^2 \qquad (7)$$

A difusão intra-particular é comumente expressa pela Equação 8 (KHALED et al., 2009; ROY et al., 2013; HO e MCKAY, 1998; KEITH et al., 2004), onde q_t é a capacidade de adsorção no tempo t:

$$q_t = k_{in} t^{\frac{1}{2}} \qquad (8)$$

Todos os resultados obtidos experimentalmente para o equilíbrio de adsorção dos compostos 2,4-D foram ajustados usando o método de mínimos quadrados com

o software STATISTICA 7.0, aplicando os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir (Eq. 9) e Freundlich (Eq. 10) aos compostos monocomponentes.

O modelo de Langmuir assume energia de adsorção sobre a superfície uniforme e nenhuma transmigração do adsorbato sobre a superfície, sendo assim temos a equação semi-empírica (Eq. 9) de Langmuir (MCKAY et al., 1982).

$$q_e = \frac{q_{max} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \qquad (9)$$

Onde q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida na fase sólida, C_e a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg/L), q_{max} (mg/g) e b_L (L/g) são os parâmetros de Langmuir, q_{max} representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada e b_L o parâmetro de afinidade.

A isoterma de Freundlich é dada pela Equação 10 que considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas e, em muitos casos, fornece uma representação do equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor do que a isoterma de Langmuir (FRITZ et al., 1981), sendo que o calor de adsorção depende da concentração na fase sólida.

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \qquad (10)$$

Onde k_F e n_F são os parâmetros empíricos de Freundlich.

3.4. AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO 2,4-D COM APLICAÇÃO DE FENTON HETEROGÊNEO EM ATRIBUTOS DO SOLO

O agrotóxico de estudo foi o 2,4-D (ácido 2,4 diclorofenoxiacético). Utilizou-se dosagem de 6.352,8 mg/L, sendo esta a dosagem recomendada para a maioria dos cultivos (soja, milho e trigo). A aplicação do agrotóxico foi realizada simulando o processo realizado em campo, com pulverizador costal de precisão, pressurizado com CO_2, em pressão constante de 2.010 kPa e velocidade de deslocamento de 3,6 km/h, equipado de barra com quatro pontas de pulverização tipo leque DG 110.02, permitindo a vazão de 150 L/ha. A aplicação foi realizada no início da manhã, com umidade relativa do ar de 47,5%, temperatura de 21ºC e com ventos de 15,6 km/h.

Os experimentos de aplicação de 2,4-D no solo foram executados em escala de campo na área experimental da UFFS – Campus Erechim, representando as

condições ambientais naturais, aplicando-se o processo Fenton heterogêneo como POA. Utilizaram-se tubos de PVC (100 mm), com camada de 50 cm de solo para aplicação das doses de 2,4-D e de agente oxidante (peróxido de hidrogênio), conforme planejamento experimental (item 3.2). Estes experimentos tiveram a função de simular a contaminação do solo pela aplicação de 2,4-D e diferentes concentrações de agente oxidante utilizado em um típico processo de remediação com o uso de Fenton heterogêneo. Não foram analisadores nestes experimentos, a concentração de 2,4-D e nem a possível eficiência de remoção pelo tratamento aplicado. Este trabalho foi desenvolvido como parte integrante de um estudo ampliado que vem sendo realizado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (mestrado), sendo que está em andamento na instituição, sendo as análises de concentração de 2,4-D e a eficiência do processo de Fenton heterogêneo serão objetos de análise posterior.

Em cada camada de solo manteve-se a densidade de campo, determinada pela análise física (item 3.6.3 e resultados em 4.2.1) a cada 10 cm de profundidade. Foram preparados 8 testes, um para cada concentração de peróxido do planejamento experimental (Figura 1). O ensaio sem a aplicação do tratamento (0mg/L de H_2O_2) foi considerado como amostra testemunha, contendo somente solo contaminado.

Figura 1. Ensaio sendo preparado simulando as condições naturais (A). Experimento preparado para os testes (B).

Fonte: Autora.

Após a aplicação do contaminante, os ensaios permaneceram em local aberto sob influência da variação das condições climáticas. Os ensaios foram realizados em Março de 2017, durante o outono, com acumulado de precipitação pluviométrica abaixo de 10 mm. Para a execução do tratamento, respeitou-se sete dias de carência como o indicado pela ficha técnica do produto utilizado. Depois deste período, adicionou-se a cada recipiente 330 mL de peróxido de hidrogênio (Figura 2) com sua respectiva concentração (Tabela 1). Este volume foi definido considerando-se a capacidade de campo do Latossolo Vermelho Aluminoférrico húmico de 0,42 m^3/m^3 estabelecido para a profundidade do solo de 0,1-0,2 metros e manejo de plantio direto (ZWIRTES et al., 2011).

Figura 2. Aplicação do tratamento oxidativo avançado.

Fonte: Autora.

Para as análises dos atributos após a contaminação do solo e aplicação do processo de Fenton heterogêneo, foram coletadas amostras em diferentes alturas (5, 10, 20 e 50 cm), as quais foram armazenadas (refrigeradas a 4ºC) e posteriormente encaminhadas para análise (Figura 3). Foram analisados atributos físico-químicos (pH, Micronutrientes - Fe, Zn, Cu, Mn e Matéria-Orgânica) e microbiológicos, com repetições em duplicata (pH e micronutrientes) e triplicata (matéria orgânica e microbiológicos) conforme descrito no item 3.6.

Figura 3. Coleta de amostras de solo em diferentes profundidas para análises.

Fonte: Autora.

3.5. EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE 2,4-D NOS EXTRATOS ENSAIADOS

A identificação cromatográfica do ácido 2,4 diclorofenoxiacético nos extratos líquidos após os ensaios de avaliação da capacidade adsortiva foi realizada em sistema de cromatográfica líquida de alta eficiência (HPLC) (Shimadzu, Prominence UFLC com detector PDA) e o processamento dos dados no software (LabSolutions 5.75), na Central Analítica da UFFS – Campus Erechim. Para as análises foi utilizada a metodologia proposta por Kashyap et al. (2005) modificada, com emprego da coluna C18 (250mm x 4,6 mm x 5 µm), temperatura de 25ºC, com uma taxa de fluxo de 1,2 mL e comprimento de onda λ= 233 nm, sendo o volume injetado de 10 µL. A fase móvel isocrática usada consiste de 60% de acetonitrila (grau de HPLC) e 40% de H_2O (Milli-Q). A solução usada para o procedimento foi previamente desgaseificada. A análise foi realizada durante 7 minutos, sendo que a obtenção dos dados foi realizada durante 5 minutos.

O cromatograma do analito no HPLC consistiu em um único pico. A identificação do agrotóxico foi realizada por comparação dos tempos de retenção das amostras com o padrão do 2,4-D. A análise quantitativa foi realizada após o estabelecimento da curva padrão do analito.

3.6. ANÁLISES DE ATRIBUTOS DO SOLO

As amostras de solo retiradas da área experimental da UFFS – Campus Erechim foram utilizadas para a caracterização do solo em condições naturais (antes) e após os tratamentos, afim de avaliar as mudanças nos atributos físicos, físico-químicos e microbiológicas. Na sequência apresentam-se os métodos das análises realizadas.

3.6.1. Análise de pH em cloreto de cálcio

A determinação do pH do solo seguiu o método descrito por Silva (2009), colocando-se 10 cm^3 de TFSA (terra fina seca ao ar) em 25 mL de solução de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) 0,01 mol/L. A solução foi agitada, deixada em repouso por 15 minutos e, após este intervalo, repetiu-se a operação, porém o repouso foi de 30 minutos. Após, procedeu-se a leitura com o potenciômetro calibrado.

3.6.2. Umidade do solo

O teor de umidade foi calculado através do Método Gravimétrico por diferença de pesagem, para o qual a amostra previamente pesada foi submetida a estufa a 105 ºC por 24 horas e, após este período, passou por nova pesagem (ABNT NBR 6457/2016).

3.6.3. Análise granulométrica e determinação da densidade do solo

Processou-se a análise granulométrica do solo com a finalidade avaliar a distribuição do tamanho das partículas e identificação das características do solo. A distribuição da granulométrica do solo estudado foi realizada segundo a NBR 7181 (ABNT, 1984). Também determinou-se a densidade aparente do solo em camadas de 0 a 50 cm de profundidade (SILVA, 2009).

3.6.4. Determinação de micronutrientes do solo: ferro, cobre, zinco e manganês

Os metais ferro, cobre, zinco e manganês foram quantificados seguindo o procedimento da Embrapa (SILVA, 2009). A amostra de solo foi preparada com uma

solução extratora (DTPA+TEA+cloreto de cálcio), centrifugada e filtrada para a realização da leitura no espectrofotômetro de absorção atômica. A concentração dos minerais foi definida pela Equação 11:

$$Concentração\ de\ Cu, Fe, Mn, Zn\ \left(\frac{mg}{dm^3}\right) = [Metal]\ \left(\frac{mg}{L}\right) * 2 \qquad (11)$$

3.6.5. Análise de matéria orgânica

A matéria orgânica presente no solo foi determinada através da quantificação do teor de carbono orgânico por meio do método volumétrico descrito por Tedesco (1995), no qual considera-se que na composição média do húmus, o carbono participa com 58% da massa.

A titulação ocorreu com solução de sulfato ferroso 0,25 mol/L em uma solução contendo solo (0,5 g), dicromato de potássio (0,2 mol/L), ácido sulfúrico concentrado e difenilamina como indicador. O volume gasto de sulfato ferroso na titulação para que a cor verde ceda lugar a coloração vermelha (Figura 4), foi usado na Equação 12 para determinar o carbono orgânico presente na amostra.

$$\%C\left(\frac{m}{m}\right) = \frac{\left(\frac{mmol}{L} Cr_2O_7^{2-} - \frac{mmol}{L} Fe^{2+}\right) x\ 0{,}003x100x1{,}724}{g\ de\ solo} \qquad (12)$$

Em que:

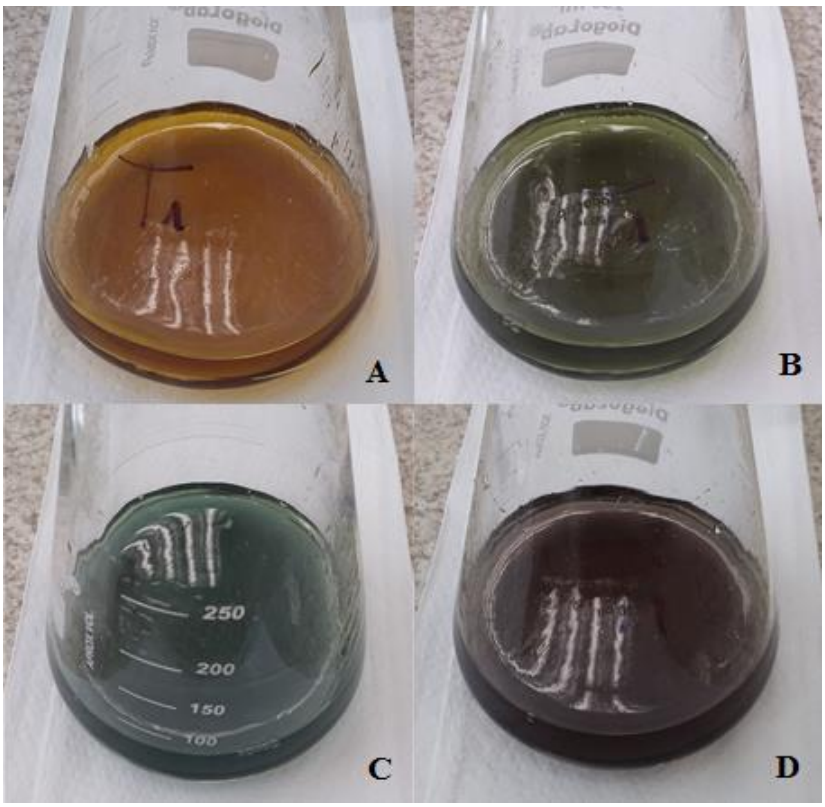
$\frac{mmol}{L} Cr_2O_7^{2-}$ = 12,5 (se foram utilizados 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,2 mol/L;

$\frac{mmol}{L} Fe^{2+}$ = (mL de $FeSO_4$ gastos na titulação da amostra x 2) (mol/L $FeSO_4$);

O número de mol/L do sulfato ferroso é calculado na titulação da prova em branco (Eq. 13):

$$\frac{mol}{L} = \frac{12{,}5}{mL\ FeSO_4 x2} \qquad (13)$$

Figura 4. Transformação da coloração da solução de solo de laranja (A), verde oliva (B), verde escuro (C) para vermelho (D) a fim de determinar a matéria orgânica.



Fonte: Autora.

3.6.6. Análise microbiológica

A diversidade microbiológica foi determinada segundo o método utilizado por Silva et al. (2011) modificado. Para tanto, uma mistura de 25 g de solo em 100 mL de água destilada foi agitada durante 15 minutos a 150 rpm e deixada em repouso por 15 minutos para decantação. Uma alíquota de 1 mL do sobrenadante foi adicionada à 9 mL de uma solução salina (0,85%), sendo uma diluição de 1:10, e espalha-se na placa de Petri 0,2 mL da solução de solo diluída. Incuba-se a placa a 35ºC e realiza-se observação do crescimento dos microrganismos ao longo de sete dias.

O crescimento dos microrganismos foi realizado no meio Potato Dextrose Agar e todos os materiais utilizados foram autoclavados à 121ºC a 1 atm por 15 minutos. Os fungos que se desenvolveram no meio de cultura foram identificados em nível de gênero segundo o Illustrated Genera of Imperfect Fungi (BARNETT e HUNTER, 1998) e o Guia prático para a identificação de fungos mais frequentes em sementes de soja (HENNING, 2015).

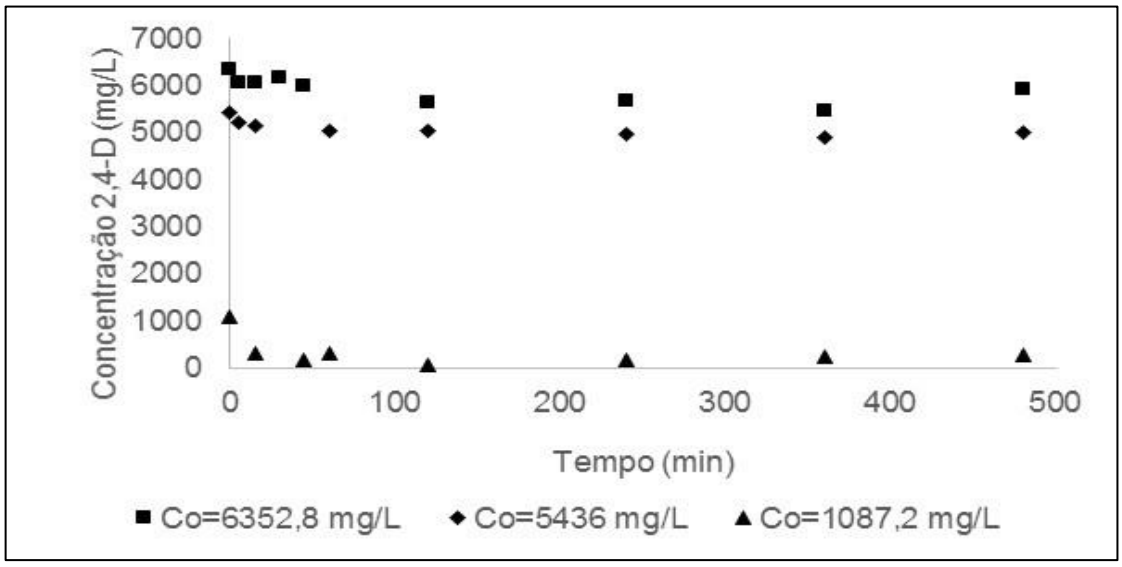
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA

4.1.1. Cinética de adsorção

A capacidade adsortiva do Latossolo Vermelho Aluminoférrico húmico para o agrotóxico 2,4-D foi investigada a partir de três diferentes concentrações de 1.087,2 mg/L, 5.436,0 mg/L e 6.352,8 mg/L. Os resultados obtidos da concentração do contaminante (C) no extrato ao longo de oito horas de cinética estão representados na Figura 5.

Figura 5. Cinética de adsorção do solo de estudo para as concentrações de 1.087,2 mg/L, 5.436,0 mg/L e 6.352,8 mg/L de 2,4-D.



Fonte: Autora.

Analisando-se a Figura 5, percebe-se que os melhores valores de adsorção ocorreram na menor concentração do contaminante. As maiores velocidades de adsorção ocorreram durante os primeiros 60 minutos de cinética e depois desse tempo a adsorção do 2,4-D pelo solo se estabilizou. Atingindo o equilíbrio após 120 minutos de contato do adsorvente (solo) com o adsorbato (solução de 2,4-D).

A adsorção do 2,4-D pelo solo pode ser explicada pela ligação da espécie iônica do composto com os minerais do solo carregados negativamente e com a superfície da matéria orgânica com carga positiva. Essas interações entre os agrotóxicos e o solo são resultado da força de van der Waals, as cargas positivas no solo e troca iônica (PRADO et al., 2016).

Devido à natureza aniônica do 2,4-D, em Latossolos, a adsorção é dependente das características mineralógicas do meio e de fatores físico-químicos, como o pH. Por isso, em solos acidificados a adsorção de agrotóxicos aniônicos aumenta, que é o caso de 2,4-D (BARRIUSO et al., 1992). A matéria orgânica e os cátions presentes no solo também interferem na mobilidade do contaminante estudado, sendo que em solos com baixo teor de matéria orgânica um fator que deve ser considerado é a associação entre a adsorção e o manganês e cálcio extratíveis disponíveis (REDDY e GAMBRELL,1987). As interferências da matéria orgânica e de íons presentes no solo foram constatadas em estudos com o 2,4-D nos resultados obtidos por Boivin et al. (2005) e para 2,4-diclorofenol e pentaclorofenol (CEA et al., 2007) que são espécies químicas derivadas e semelhantes ao 2,4-D, para as propriedades de matéria orgânica, pH e teor de argila.

Neste estudo, devido ao baixo teor de matéria orgânica, solo acidificado e alta fração de material argiloso, a concentração de 2,4-D no extrato teve redução, no equilíbrio, de 11,48% em ensaio com 6.352,8 mg/L, 7,24% para 5.436,0 mg/L e 95% para a concentração de 1.087,2 mg/L. Além dos fatores citados anteriormente, percebe-se que em menores concentrações ocorrem os maiores valores de remoção, o que pode ser explicado pois em menores concentrações os sítios ativos de adsorção presentes no solo conseguem remover de forma efetiva o contaminante, entretanto com o aumento da concentração estes sítios são rapidamente ocupados reduzindo assim o efeito adsortivo do solo.

4.1.2. Tratamento dos dados da cinética de adsorção

Os resultados da cinética de adsorção descrevem a taxa de remoção de soluto, dependendo das características físicas e químicas do adsorvente e do sistema experimental. O mecanismo de adsorção em adsorventes porosos pode envolver os seguintes passos (RUTHVEN, 1984): difusão das moléculas de adsorvente da solução para a superfície externa do adsorvente (chamada camada limite); adsorção das moléculas de adsorvente na superfície externa da partícula através de interações moleculares; difusão das moléculas de adsorvente da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva); adsorção dentro da partícula.

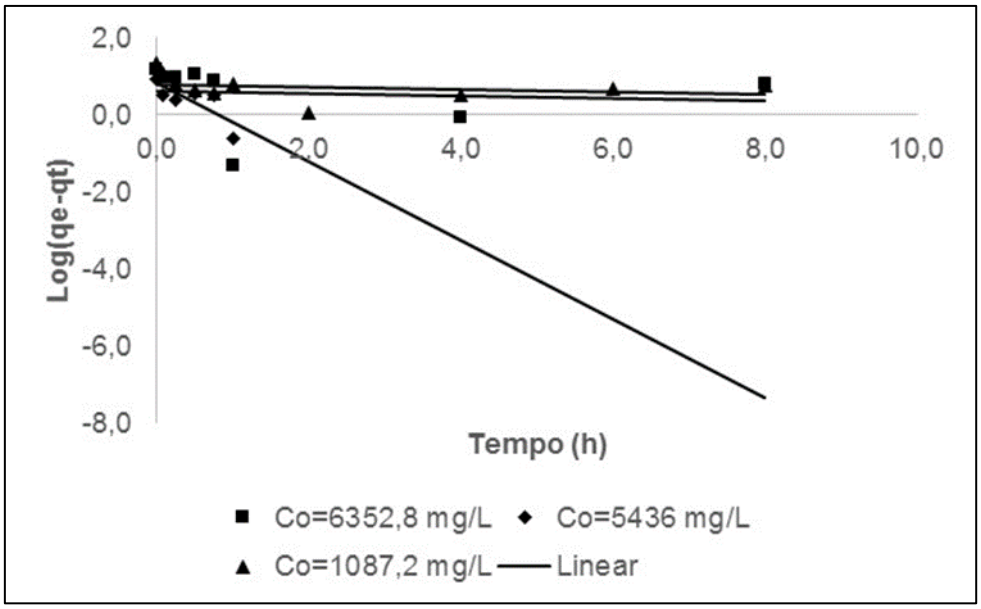
De acordo com Sun e Xiangjing (1997), a primeira fase da adsorção pode ser afetada pela concentração de adsorvente e agitação. Um aumento na concentração do adsorvente pode acelerar a difusão de adsorvidos da solução para a superfície sólida. O segundo estágio de adsorção é dependente da natureza das moléculas de adsorvente e o terceiro estágio geralmente é considerado o passo determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

Os modelos cinéticos de adsorção podem ser úteis para determinar o mecanismo de adsorção e a eficiência dos adsorventes para remoção de contaminantes. Neste estudo, os dados de adsorção de 2,4-D pelo solo foram analisados considerando de três modelos cinéticos, (1) difusão de pseudo-primeira ordem, (2) pseudo-segunda ordem e (3) difusão intrapartícula.

Na cinética de pseudo-primeira ordem, os valores de log (q_e – q_t) versus t podem ser traçados para dar uma relação linear a partir da qual k_1 e q_e podem ser determinados a partir da inclinação e interceptação, respectivamente (Figura 6 e Figura 7). Se a intercepção não é igual a q_e, então é provável que não seja uma reação de primeira ordem, mesmo essa curva tendo alto coeficiente de correlação com os dados experimentais (KHALED et al., 2009; CRINI et al., 2007). A variação na taxa deve ser proporcional ao primeiro poder de concentração para adsorção superficial estrita. No entanto, a relação entre a concentração inicial de soluto e a taxa de adsorção não será linear quando a difusão dos poros limita o processo de adsorção.

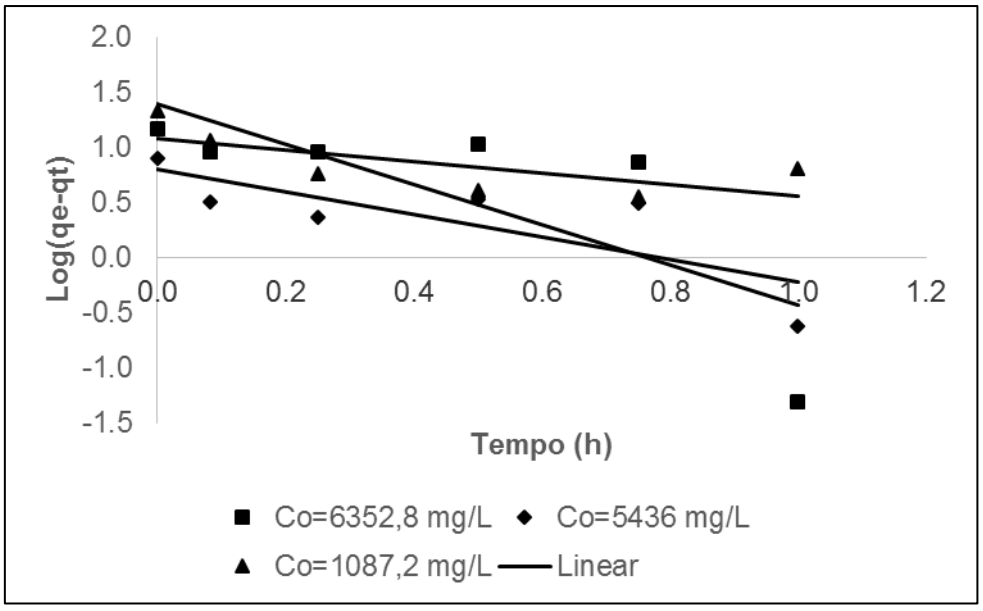
A Figura 6 mostra os ajustes da cinética de adsorção da pseudo-primeira ordem, obtida para o solo. Na primeira hora (Figura 7), os dados se encaixam bem no modelo Lagergren e, posteriormente, os dados de adsorção se desviam da teoria. Assim, o modelo representa os estágios iniciais em que a adsorção rápida ocorre bem, mas não pode ser aplicada para todo o processo de adsorção. Além disso, os valores de q_e calculados são muito baixos em comparação com os valores de q_e experimentais e o coeficiente de correlação R^2 é relativamente baixo para a maioria dos dados de adsorção (Tabela 2), o que indica que a adsorção do 2,4-D no solo não é uma reação de primeira- ordem.

Figura 6. Cinética de pseudo-primeira ordem para o solo: massa de adsorvente 2,5 g, volume 50 mL, temperatura 23 ± 1 ° C.



Fonte: Autora.

Figura 7. Cinética de pseudo-priemira ordem para o solo durante a primeira hora: massa de adsorvente 2,5 g, volume 50 mL, temperatura 23 ± 1°C.

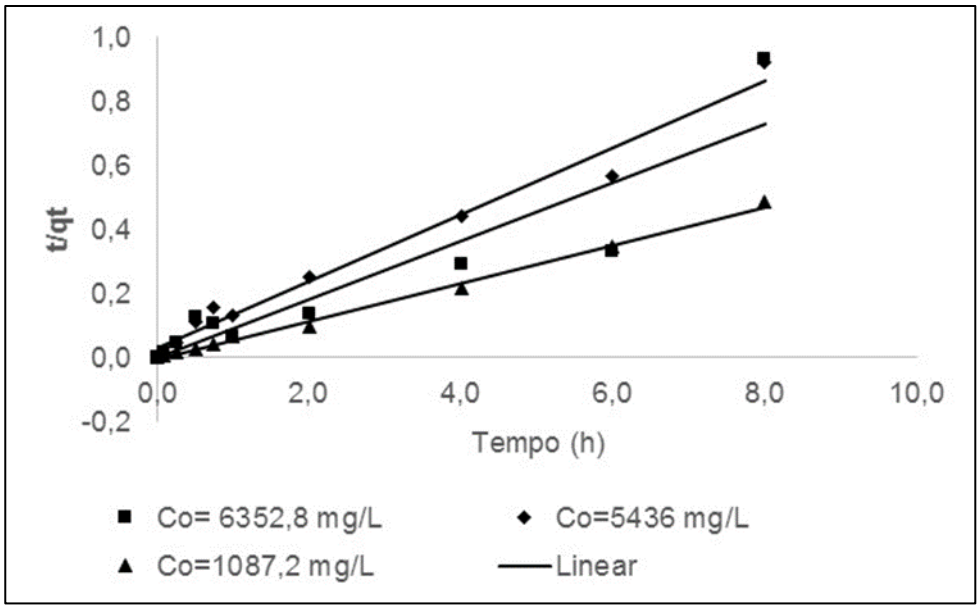


Fonte: Autora.

Foi mencionado acima que as parcelas de ajuste de curva de log (q_e – q_t) versus t não apresentam bons resultados para todo o período de sorção, enquanto as parcelas de t/qt versus t dão uma linha reta para todas as concentrações iniciais

de solo estudadas como mostrado na Figura 8, confirmando a aplicabilidade da equação de pseudo-segunda ordem. Os valores de k_2 e a capacidade de adsorção de equilíbrio q_e foram calculados a partir da intercepção e inclinação das parcelas de t/qt versus t, respectivamente.

Figura 8. Cinética de pseudo-segunda ordem para o solo: massa de adsorvente 2,5 g, volume 50 mL, temperatura 23 ± 1 ° C.



Fonte: Autora.

O maior coeficiente de correlação linear (R^2) (entre 0,85 e 0,99) do modelo de pseudo-segunda ordem mostra que este modelo cinético ajustou os dados melhor que outro modelo cinético descrito anteriormente (entre 0,07 e 0,61). Além disso, o q_e calculado (mg/g) usando este modelo cinético é razoavelmente semelhante ao q_e experimental (mg/g), obtido a partir de dados experimentais. Os parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Comparação das constantes de taxa de adsorção de primeira e segunda ordem e valores q_e calculados e experimentais para diferentes concentrações iniciais de 2,4-D: massa de adsorvente: 2,5 g, volume: 50 mL, temperatura: 23 ± 1 ° C

$C_{2,4-D}$ (mg/L)	q_e experimental (mg/g)	Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem			Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem			
		k_1 (1/h)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.h)	q_e (mg/g)	h (mg/g.h)	R^2
6352.8	14,59	0.70	6.24	0.22	9.25	10.96	1111.10	0.85
5436.0	7,87	2.35	6.32	0.61	0.37	9.60	34.12	0.98
1087.2	20,69	0.08	6.01	0.07	1.00	16.83	283.64	0.99

Fonte: Autora.

No estudo de cinética de adsorção da atrazina em três solos realizado por Yue et al. (2016), os resultados também foram descritos por um modelo cinético de pseudo-segunda ordem para uma adsorção inicial rápida seguida de uma adsorção lenta, com os coeficientes de determinação (R^2) variando de 0,96-0,99. Valores semelhantes foram observados para os fungicidas não iônicos metalaxyl e fludioxonil em amostras de argila natural (RODRÍGUEZ-LIÉBANA et al., 2016).

Além disso, de acordo com alguns autores, o modelo de pseudo-segunda ordem pode estar relacionado à ocorrência de adsorção química, que pode controlar a taxa de reação (HO e MCKAY, 1998), além de propor que a disponibilidade de locais de sorção no solo governa o processo em vez da concentração do contaminante na solução (YUE et al., 2016).

De maneira geral, conclui-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é adequado para descrever o processo de adsorção em questão, porém, por meio de um estudo detalhado dos ensaios cinéticos, é possível identificar o estágio que controla o processo de adsorção do adsorvente. Este estudo é feito por meio do ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados de cinética obtidos experimentalmente.

A adsorção é um processo de vários passos que envolve o transporte das moléculas de adsorvente da fase aquosa até a superfície das partículas sólidas (do solo), seguidas da difusão das moléculas de soluto no interior dos poros. Se o experimento for um sistema com agitação rápida, existe a possibilidade de que o transporte do adsorvido a partir da solução em poros (em massa) do adsorvente seja o passo de controle de velocidade (MCKAY, 1983). Esta possibilidade foi testada em termos de uma relação gráfica entre a quantidade de 2,4-D adsorvida e a raiz

quadrada do tempo (WEBER e MORRIS, 1963). Uma vez que o 2,4-D provavelmente é transportado da sua solução aquosa para o adsorvente por difusão intrapartícula, então a difusão intrapartícula é outro modelo cinético que deve ser usado para estudar o passo de limitação da taxa de adsorção 2,4-D no solo.

A velocidade de difusão intraparticula (k_{in}) também conhecida por constante de Weber e Morris (mg/g.$h^{1/2}$) é obtida por linearização da curva obtida pela Eq. 8. Tais figuras podem apresentar uma multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas podem limitar o processo de adsorção, sendo elas:

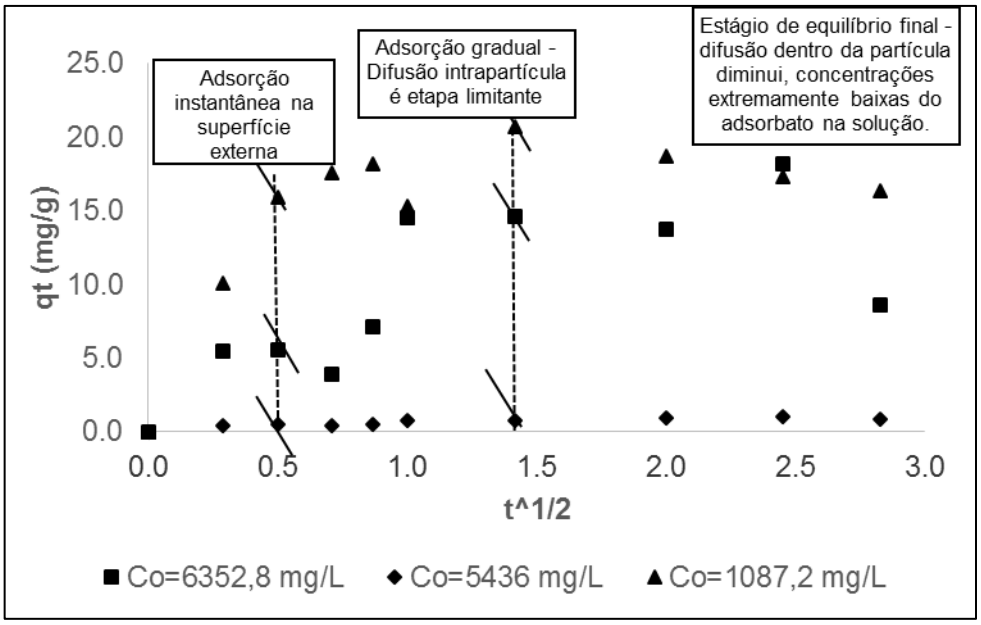
1 - estágio linear que começa com uma rápida difusão na superfície externa da partícula;

2 - estágio linear que começa com um estágio de adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a taxa limitante; e

3 - estágio de equilíbrio na qual a difusão intrapartícula começa a decair devido à baixa concentração de soluto na solução, bem como uma menor disponibilidade de sítios para adsorção (CHEN et al., 2003).

Em todos os casos, a qualidade dos ajustes obtidos é dada pelo coeficiente de correlação R^2. A Figura 9 apresenta as curvas de q_t versus $t^{1/2}$ para o modelo de difusão intraparticula incluindo as três etapas citadas anteriormente, para o 2,4-D a Tabela 3 apresenta as constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão intrapartícula obtidas para o 2,4-D.

Figura 9. Ajuste das cinéticas de difusão intrapartícula para o 2,4-D; massa do adsorvente: 2.5 g, volume: 50 mL, temperatura: 23ºC ±1°C.



Fonte: Autora.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos de adsorção do modelo de difusão intrapartícula obtidas para o 2,4-D; massa de adsorvente: 2.5 g, volume: 50 mL, temperatura: 23ºC ±1°C.

$C_{2,4\text{-}D}$ (mg/L)	k_{in} (mg/g.h$^{1/2}$)	R^2
6352,8	12.36	0.87
5436,0	1.48	0.92
1087,2	4.42	0.99

Fonte: Autora.

A partir da Tabela 3 observa-se que a velocidade de adsorção intrapartícula (k_{in}) aumenta com o aumento da concentração. Esta ordem de velocidade pode ser atribuída a uma massa e a uma configuração molecular do 2,4-D.

A taxa de difusão intrapartícula constante, estava na faixa de 4,42 - 12,36 mg/g.min$^{1/2}$. Os altos valores dos coeficientes de regressão linear, obtidos para a segunda etapa, indicam que o processo é fortemente controlado pela difusão intrapartícula no segundo estágio para todas as concentrações estudadas.

Em geral, os resultados experimentais obtidos para adsorção do 2,4-D no solo apresentaram uma boa remoção (concentração média na fase sólida de 20,70, 7,87 e 14,5 mg/g para 6.352,8, 5.436,0 e 1.087,2 mg/L respectivamente) para as três

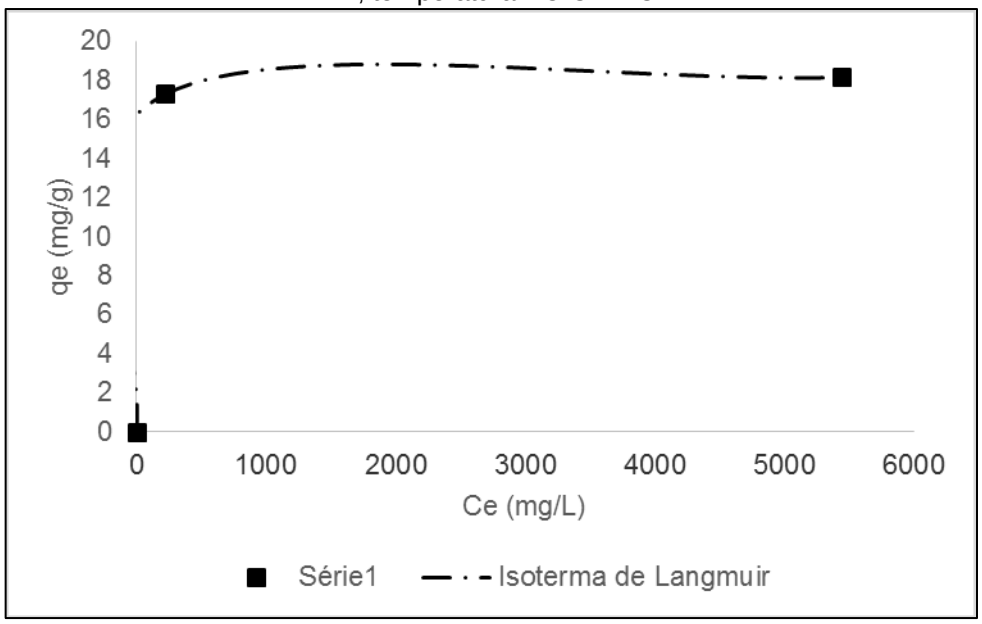
concentrações estudadas, sendo os melhores resultados obtidos na menor concentração.

O estudo de cinética de adsorção foi realizado para determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção, condições em que não há variação na capacidade de adsorção, além de conhecer o mecanismo ou a etapa limitante do processo de adsorção. Assim, modelos cinéticos foram empregados para descrever o mecanismo de adsorção sendo que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem descreveu melhor a velocidade de adsorção devido ao elevado coeficiente de correlação (R^2) e além do q_e experimental se encontrar próximo do q_e calculado. Por meio de um estudo detalhado dos ensaios cinéticos, foi possível identificar o estágio controlador do processo, sendo que os altos valores dos coeficientes de correlação relativo ao modelo de difusão intrapartícula indicaram que o processo é fortemente controlado pela difusão intrapartícula no segundo estágio para as três concentrações estudadas.

4.1.3. Isotermas de adsorção

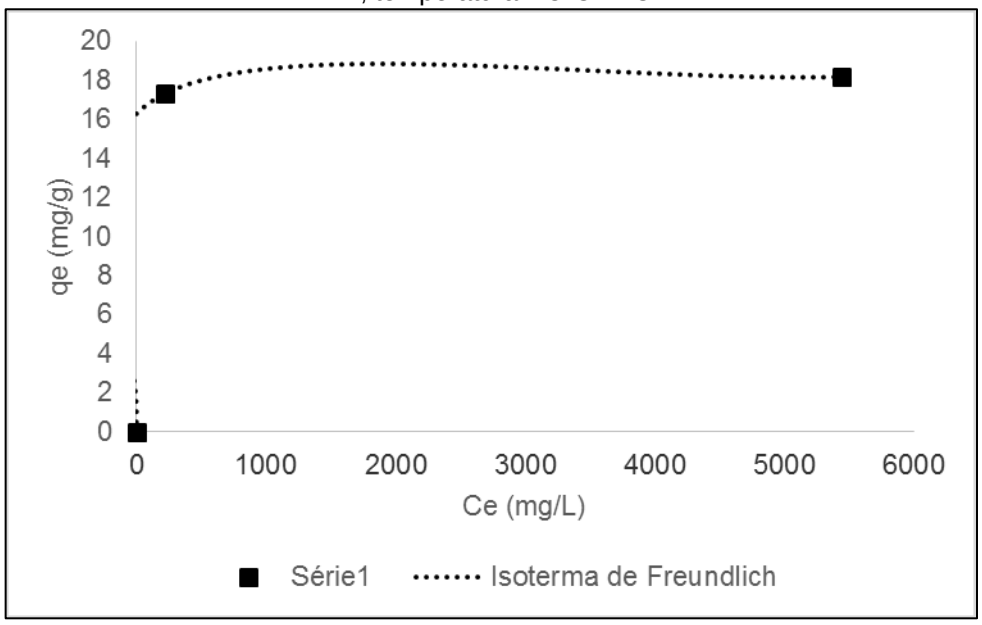
Com os ensaios de adsorção realizados a partir de três concentrações de 2,4-D é possível realizar uma prévia das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. O limite de confiança adotado para ajustar os dados experimentais aos modelos foi de 95%. A Figura 10 mostra os resultados das isotermas de adsorção experimental de Langmuir e a Figura 11, a isoterma de Freundlich, ajustadas usando os dois modelos de isotermas de adsorção monocomponente para 2,4-D, respectivamente. Os parâmetros dos modelos estão na Tabela 4.

Figura 10. Isoterma de adsorção de Langmuir para o 2,4-D; massa de adsorvente: 2.5 g, volume: 50 mL, temperatura: 23ºC ±1°C.



Fonte: Autora.

Figura 11. Isoterma de adsorção de Freundlich para o 2,4-D; massa de adsorvente: 2.5 g, volume: 50 mL, temperatura: 23°C±1°C.



Fonte: Autora.

Tabela 4. Parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção do 2,4-D.

Langmuir	**$q_{máx}$ (mg/g)**	**b_L (L/g)**	**R^2**
	18.18	0.086	1.0
Freundlich	**n_F**	**K_F**	**R^2**
	65.77	15.916	1.0

Fonte: Autora.

Em estudo realizado por Bekbölet et al. (1999), a adsorção de 2,4-D em solos argilosos, com pouca matéria orgânica e pH relativamente neutro correlacionou-se positivamente com o teor de matéria orgânica e com a quantidade de fração de argila e silte, sendo os dados experimentais analisados pela equação de Freundlich (k_F entre 0,0026 a 7,4 mg/kg).

Alfonso et al. (2017) avaliaram a adsorção de quatro pesticidas organosfosforados – diazinon, dimetoato, parathion e sulfotepina – em solos de quatro locais de Yucatán, no México, após serem detectados nas águas subterrâneas. Os resultados do estudo apontaram que todos os agrotóxicos são pouco adsorvidos no solo estudado e, consequentemente, possuem alta mobilidade. O modelo de Freundlich forneceu as melhores correlações, com k_F na faixa de 1,62 e 2,35 para sulfotep, 2,43 a 3,25 para dimetoato, 5,54 a 9,27 para parathion e 3,22 a 5,17 para diazinon.

Para uma análise mais profunda sobre as isotermas e o significado dos seus parâmetros precisa-se estabelecer mais concentrações de equilíbrio a partir de mais concentrações do contaminante a serem ensaiadas. Essa análise será realizada posteriormente, na continuidade deste trabalho como parte integrante de uma dissertação de mestrado.

4.2. AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO 2,4-D COM APLICAÇÃO DE PROCESSO DE FENTON HETEROGÊNEO EM ATRIBUTOS DO SOLO

4.2.1. Caracterização física, química e biológica do solo de estudo em condições naturais

Para a realização dos experimentos envolvendo contaminação com agrotóxico e aplicação do peróxido de hidrogênio, caracterizou-se as condições físicas, químicas e biológicas do solo na sua condição natural. Na Tabela 5 são apresentados os resultados dos parâmetros de umidade e densidade das camadas de 10, 20, 30, 40 e 50 cm. A camada de 0-10 cm apresenta o maior percentual de umidade por se tratar da camada superficial e, nos dias antecedentes a coleta de solo para os experimentos, ocorreu precipitação pluviométrica de baixa intensidade.

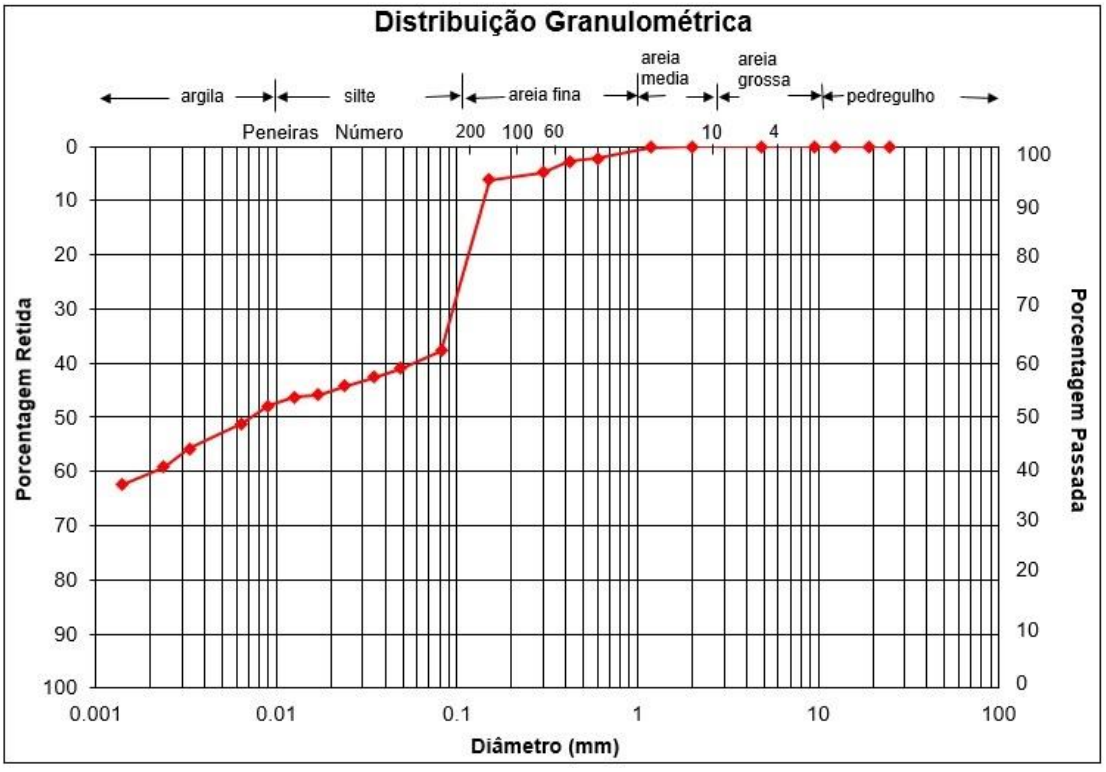
Tabela 5. Resultados da caracterização física do solo utilizado na pesquisa.

Profundidade (cm)	Umidade do solo (%)	Densidade (g/cm^3)
0-10	50,85±4,88	1,22
10-20	25,02±0,54	1,27
20-30	25,11±2,86	1,28
30-40	29,33±0,35	1,34
40-50	27,80±3,30	1,13

Fonte: Autora.

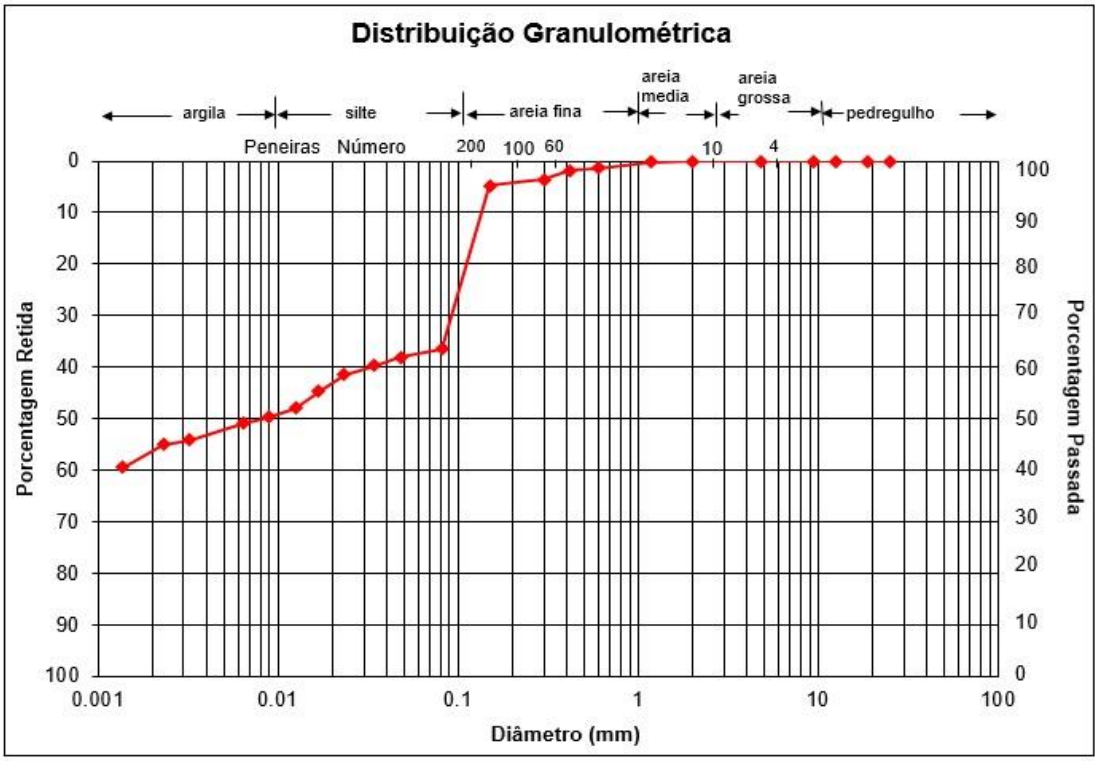
Os ensaios granulométricos foram realizados para as camadas de solo de 0-10 cm e 10-20 cm sendo apresentados os resultados nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

Figura 12. Distribuição granulométrica do solo na profundidade de 10 cm.



Fonte: Autora.

Figura 13. Distribuição granulométrica do solo na profundidade de 20 cm.



Fonte: Autora.

O solo de estudo é classificado como Latossolo Vermelho Aluminoférrico húmico caracterizado por uma textura argilosa. Os gráficos de distribuição granulométrica das duas amostras de solo confirmam a classificação, pois os teores estabelecidos de argila estão entre 44,18 e 45,85%, de silte entre 14,82 e 16,04% e de areia fina 38,29 e 36,28% que são as menores frações de partículas e predominantes no meio analisado. A diferença granulométrica entre as camadas de 0-10 cm (Figura 12) e 0-20 cm (Figura 13) é baixa, com as camadas asemelhando-se entre si e com aumento da profundidade há com pouco acréscimo de argila (STRECK et al., 2008). O solo utilizado para os experimentos foi o da camada de 0-10 cm de profundidade.

As análises dos micronutrientes ferro, cobre, manganês e zinco, pH e matéria orgânica do solo de estudo são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados das análises químicas do Latossolo Vermelho Aluminoférrico húmico coletado na UFFS - campus Erechim.

pH	Ferro	Cobre	Manganês	Zinco	Matéria orgânica
	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	mg/dm^3	
4,21±0,11	7,58±0,50	1,52±0,20	1,47±0,01	0,36±0,03	3,17%±0,71

Fonte: Autora.

Segundo Streck et al. (2008), os Latossolos possuem a característica de baixa quantidade de nutrientes, elevada quantidade de alumínio, causando toxicidade para as plantas, e serem solos com acidez elevada, com pH abaixo de 4,9 na camada superficial e em profundidades maiores com valores próximos a 5,5 (BRASIL, 1973).

No Brasil, Latossolos estão sendo utilizados para a aplicação de peróxido de hidrogênio na degradação de contaminantes devido aos altos teores de ferro, no Latossolo Vermelho Aluminoférrico os teores de ferro na forma de Fe_2O_3 estão entre 180 e 360 g/kg (EMBRAPA, 2013). A degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com processo de Fenton teve elevada eficiência ao ser realizada em um Latossolo Vermelho no estudo desenvolvido por Pereira e colaboradores (2009).

Fernandes (2015) avaliou a degradação de clorobenzeno e 1,2-dicloroetano com diferentes fontes de ferro, dentre eles o Latossolo Vermelho. Apesar da eficiência de remoção ser de 47%, menor que o emprego de uma solução de Fe(II) (cerca de 63%), o solo produziu menor quantidade de subprodutos tóxicos, como bifenilas policloradas.

4.2.2. Caracterização física, química e biológica do solo de estudo após a contaminação por 2,4-D e aplicação de Fenton heterogêneo

O estudo do impacto sobre os atributos do solo causado pela adição do agrotóxico 2,4-D e de peróxido de hidrogênio tem a finalidade de elucidar as consequências de um processo de tratamento, neste caso um processo de Fenton heterogêneo, para a remoção do contaminante do solo. Para isso, foi aplicada uma concentração de 6.352,8 mg/L, de 2,4-D e diversas concentrações do composto remediador, apresentadas na Tabela 7:

Tabela 7. Valores de concentração aplicados nos testes para degradar o ácido 2,4-diclorofonoxiacético do solo.

Concentração de H_2O_2 (mg/L)	Número do ensaio
0	Ensaio 1
25	Ensaio 2
50	Ensaio 3
100	Ensaio 4
200	Ensaio 5
300	Ensaio 6
400	Ensaio 7
500	Ensaio 8

Fonte: Autora.

Vale ressaltar que o agente oxidante foi aplicado após o período de carência do agrotóxico estipulado pelo fabricante na sua ficha técnica que foi de 7 dias. Para realização dos ensaios foi utilizado o solo extraído da camada de 0 a 10 cm.

Os resultados das análises físico-químicas da camada de 10 cm dos ensaios são apresentados na Tabela 8. A camada de 10 cm foi utilizada por se tratar da porção de solo superficial e na qual sofre ação direta dos compostos aplicados no estudo. As análises de ferro, cobre, zinco e manganês foram realizadas somente para os ensaios sem (Ensaio 1), com a menor (Ensaio 2) e maior (Ensaio 8) concentração de peróxido a fim de avaliar os efeitos dos experimentos que proporcionam condições distintas entre si.

Tabela 8. Valores de pH, micronutrientes e matéria orgânica da camada de 10 cm dos ensaios realizados com Latossolo Vermelho Aluminoférrico húmico, coletado da UFFS – *campus* Erechim.

		Micronutrientes (mg/dm^3)				**Matéria**
	pH	*Ferro (Fe)*	*Cobre (Cu)*	*Zinco (Zn)*	*Manganês (Mn)*	**Orgânica (%)**
Solo Natural	4,21±0,11	7,58±0,50	1,52±0,20	0,36±0,03	1,47±0,01	3,17±0,71
Ensaio 1	4,62±0,09	7,51±0,30	1,61±0,26	0,37±0,02	1,65±0,07	2,71±0,48
Ensaio 2	4,31±0,15	7,03±0,68	1,62±0,28	0,40±0,04	1,66±0,05	2,80±0,11
Ensaio 3	4,46±0,10	-	-	-	-	3,35±0,14

Ensaio 4	4,71±0,11	-	-	-	-	3,41±0,35
Ensaio 5	4,68±0,17	-	-	-	-	3,12±0,15
Ensaio 6	4,64±0,08	-	-	-	-	2,78±0,22
Ensaio 7	4,44±0,09	-	-	-	-	3,55±0,24
Ensaio 8	4,45±0,13	7,38±0,02	1,68±0,21	0,34±0,05	1,82±0,03	3,60±0,15

Fonte: Autora.

O pH manteve-se ácido em todos os experimentos, variando na faixa de 4,31 a 4,68, sendo que este aumento não foi crescente com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio no solo. Para a ocorrência das reações de Fenton na degradação de contaminantes do solo é necessário a acidificação do meio. Em solos com pH 3,0, favorece-se a realização de processos de Fenton homogêneo e em meios com pH próximo ao neutro, os processos de Fenton heterogêneo são favorecidos (SANTOS et al., 2016).

Os principais impactos da aplicação de processos de Fenton para remediar solos contaminados são a lixiviação dos metais, degradação da matéria orgânica e sobre os microrganismos presentes no solo (SANTOS et al., 2016).

A presença do 2,4-D e o H_2O_2 não afetaram significativamente a disponibilidade do ferro, cobre, zinco e manganês na forma de micronutrientes. Analisando-se os ensaios que houve incremento do agente oxidante (Ensaio 2 a Ensaio 8) percebe-se que o zinco teve a sua disponibilidade reduzida de 0,40 para 0,34 mg/dm^3 e um desvio padrão baixo de 0,02. Os valores de cobre e manganês tiveram os maiores desvios padrões de todas as análises, 0,72 e 0,75 respectivamente.

Estudos têm revelado que a aplicação de altas concentrações de peróxido de hidrogênio para o tratamento de solo e águas subterrâneas solubiliza metais como zinco, cobre, cádmio, níquel e chumbo adsorvidos em caulinita e em baixas concentrações esses metais são imperceptíveis (MONAHAN et al., 2005). A lixiviação desses metais pode ser resultado da formação de radicais superóxidos e a interação dessas moléculas com esses íons aderidos nas partículas do solo (dos SANTOS et al., 2016). Neste estudo, as concentrações do agente oxidante aplicado para a remediação do agrotóxico foram baixas (25 a 500 mg/L), não favorecendo a formação do íon superóxido pelo excesso de moléculas no solo e, com isso, não

interferindo negativamente sobre os micronutrientes, indisponibilizando-os para a vegetação.

Outro impacto da adição de peróxido de hidrogênio no solo é sobre a matéria orgânica, que nos ensaios teve variação de 2,71% (Ensaio 2) a 3,60% (Ensaio 8). Segundo Santos et al. (2016), a deterioração da matéria orgânica pelo agente oxidante depende do pH, sendo que em solos neutros a destruição da matéria orgânica é desprezível e em solo acidificados (pH 3,0) foram observados percentuais próximos a 87% com concentrações de 5 a 10 mol/L de H_2O_2 (VILLA et al., 2010). Outro fator que interfere na matéria orgânica é a concentração de peróxido de hidrogênio, em que a quantidade de matéria orgânica degradada é proporcional à concentração de H_2O_2 (WANG et al., 2015).

Por outro lado, em solos com alto teor de matéria orgânica a concentração de peróxido de hidrogênio e de matéria orgânica é reduzida, pois o oxidante reage com a matéria orgânica no solo, impedindo a degradação do contaminante (PETIGARA et al., 2002). Por isso, a formação do radical hidroxila é favorecida em solo com baixa fração de matéria orgânica (SANTOS et al., 2016). No solo de estudo, o baixo teor de matéria orgânica e a baixa concentração de peróxido de hidrogênio adicionados no meio possibilitam a ocorrência de menos interações e reações paralelas entre as moléculas orgânicas e o agente oxidante, permitindo maior probabilidade de acesso do radical hidroxila com a molécula de 2,4-D.

Com relação a biota do solo, as análises foram realizadas para a camada superficial do solo (5 cm de profundidade) de cada ensaio, e observou-se que ocorreu crescimento microbiano em todas as placas, mas com diferenças consideráveis entre si. Na Tabela 9 é exposta uma classificação do crescimento, onde representa-se: - Pouco crescimento; - + Crescimento razoável; + Crescimento satisfatório, e; ++ Ótimo crescimento.

Tabela 9. Resultados da observação do desenvolvimento dos microrganismos das amostras de solo (camada 5 cm) com 2,4-D e peróxido de hidrogênio e do solo natural.

Ensaio	**Crescimento microbiano**		
	48 h	72h	7 dias
Solo Natural	- +	+	+
Ensaio 1	- +	- +	+
Ensaio 2	-	-	-

Ensaio 3	- +	+	+
Ensaio 4	-	- +	++
Ensaio 5	- +	+	++
Ensaio 6	-	- +	- +
Ensaio 7	- +	- +	+
Ensaio 8	- +	- +	- +

Fonte: Autora.

No Apêndice I são apresentas imagens dos resultados mais significativos da análise microbiológica.

Observando-se a Tabela 9, percebe-se que o crescimento de fungos e bactérias foi afetado pelos agentes químicos adicionados no solo. Duas peculiaridades são identificadas, a primeira é que o ensaio com menor concentração de H_2O_2 (Ensaio 2, 25 mg/L) ocorreu baixo desenvolvimento microbiano e o segundo caso é o maior crescimento dos microrganismos terem ocorrido em concentrações de 100 e 200 mg/L, que são experimentos com concentrações intermediárias.

A interferência do peróxido de hidrogênio sobre a comunidade biológica do solo já foi relatada por pesquisadores para a remediação de solo contaminado por outros compostos. A população microbiana teve perda significativa ao realizar um pré-tratamento com Fenton para remediar solo contaminado com petróleo, mas que pode ser recuperada com um consórcio de microrganismos utilizado sequencialmente na biorremediação (LU et al., 2010).

Por outro lado, bioensaios de germinação com sementes de azevém mostraram que a aplicação de peróxido de hidrogênio para as reações de Fenton não comprometeu a toxicidade do solo ao ponto de prejudicar a sua qualidade (SIRGUEY et al., 2008). Pardo et al. (2015) avaliaram a toxicidade (com bactéria *Vibrio fischeri*) de extrato aquoso retirado de um solo com etilbenzeno a partir de um tratamento com reagente de Fenton e obtiveram resultados semelhantes ao trabalho anterior.

No ensaio 1, o crescimento dos microrganismos teve interferência do 2,4-D, as colônias microbianas apresentaram pequeno desenvolvimento. Em estudo realizado por Zhang et al. (2010), constatou-se que o herbicida 2,4-D éster butílico afetou a população microbiana em solos agrícolas, com o crescimento de bactérias e actinobactérias diminuindo com aumento da concentração do contaminante de 10

a 1000 µg/g em solo com baixa matéria orgânica. Resultados semelhantes foram encontrados para o herbicida Oxyfluorfen e o inseticida Clorpirifós, em que mesmo em solo irrigados, a atividade enzimática e a biodiversidade microbiana foram afetadas negativamente (FRANCO-ANDREU et al., 2016).

A identificação dos gêneros dos fungos presentes nas placas de Petri de cada ensaio está apresentada na Tabela 10.

Tabela 10. Gêneros fúngicos presentes nas amostras de solo obtidas dos ensaios com peróxido de hidrogênio e 2,4-D.

Ensaios	Gêneros fúngicos identificados		
Solo Natural	*Penicillium sp.*		
Ensaio 1	*Penicillium sp.*		
Ensaio 2	*Penicillium sp.*		
Ensaio 3	*Penicillium sp.*	*Fusarium sp.*	
Ensaio 4	*Penicillium sp.*		
Ensaio 5	*Penicillium sp.*	*Geotrichum sp.*	*Fusarium sp.*
Ensaio 6	*Penicillium sp.*	*Aspergillus sp.*	
Ensaio 7	*Penicillium sp.*		
Ensaio 8	*Penicillium sp.*		

Fonte: Autora.

Foram detectados os fungos filamentosos de quatro gêneros: *Penicillium sp*., *Fusarium sp*., *Aspergilius sp.* e *Geotrichum sp*. A baixa diversidade do solo pode ser justificada pela pequena variedade de espécies vegetais e florísticas na área de coleta, o que pode direcionar o desenvolvimento de habitats no solo para uma pequena quantidade de espécies microbiológicas (BORGES et al., 2011). Além disso, a falta de manejo do solo e aspectos abióticos também podem influenciar a predominância de espécies com potencial antagônico (BERGAMIN et al., 1995), ou seja, com ação fitopatogênica para as culturas.

Percebe-se que o gênero *Penicillium sp.* (Figura 14) é predominante nos ensaios e pode estar ligado a elevada capacidade de crescimento no meio de cultura e a grande quantidade de esporos produzidos (BORGES, et al., 2011). Este fungo consegue sobreviver em ambientes com condições adversas devido a

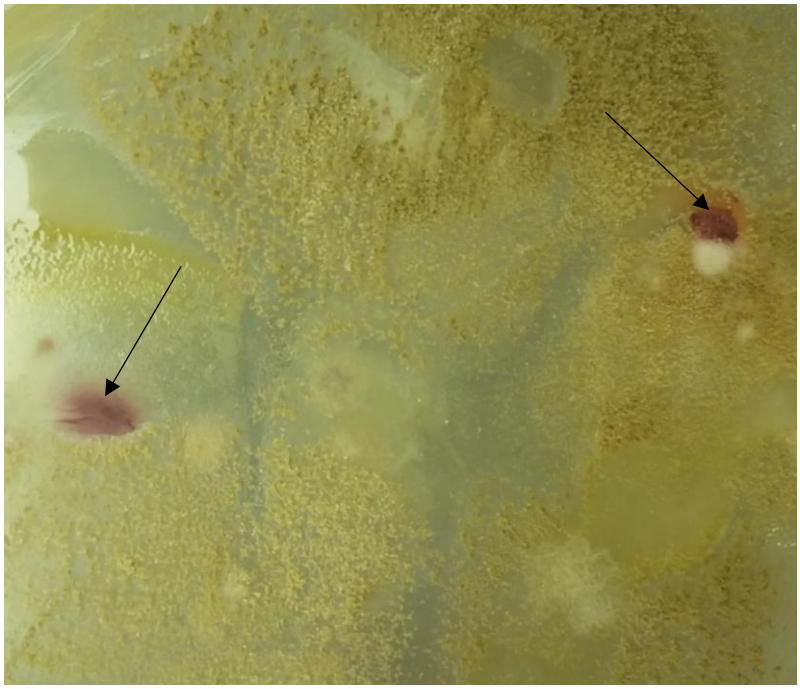
produção de metabólitos secundários e que podem conferir uma capacidade antagônica perante a outras espécies (MONTEIRO, 2012).

Figura 14. Esporos do fungo *Penicillium sp*. encontrado no solo em todas as análises microbiológicas realizadas.

Fonte: Autora.

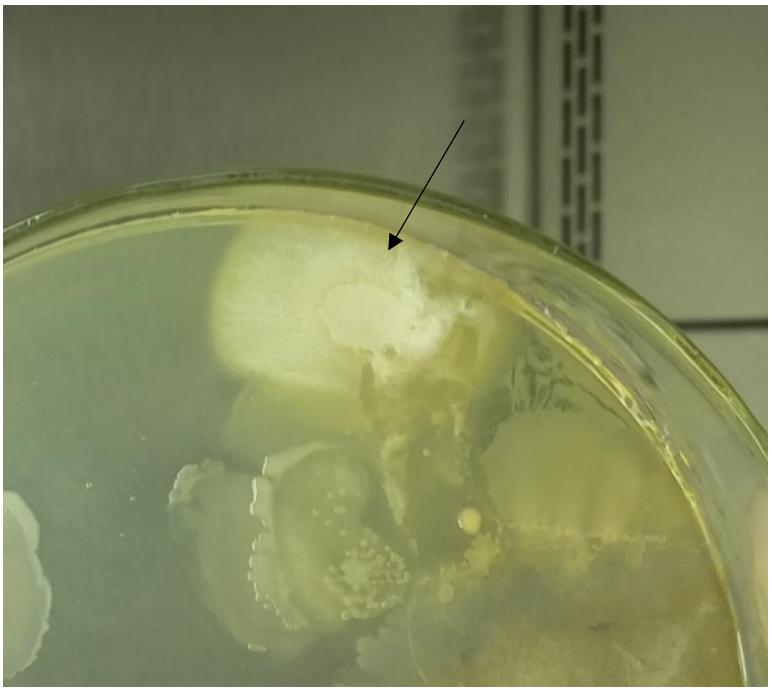
Fusarium sp. (Figura 15) é comumente encontrado no solo associado a raízes e detritos de plantas, na matéria orgânica e no solo rizosférico, um gênero capaz de sobreviver em ambientes inóspitos com a formação de clamidósporos e de permanecer dormente no solo por longo período de tempo na ausência de um hospedeiro (ETHUR et al., 2008; JIMÉNEZ-FERNÁNDEZ et al., 2010). Geralmente, ocupam certos habitats em específicas plantas hospedeiras, mas há algumas espécies do gênero podem ser encontradas em diversos solos (LAZAROTTO, 2013). *Aspergillus sp*. (Figura 16) é encontrado em áreas florestais e cultivadas (BORGES et al., 2011). Diversas espécies do gênero são consideradas patógenas para diversas culturas, contaminando os produtos agrícolas através de metabólitos secundários tóxicos (MONTEIRO, 2012).

Figura 15. Setas indicando colônias do fungo *Fusarium sp*. em meio aos esporos de *Penicillium sp.*



Fonte: Autora.

Figura 16. Seta indicando a colônia de *Aspergillus sp.* que se desenvolveu no Ensaio 6.



Fonte: Autora.

Os três gêneros citados anteriormente são fungos filamentosos, importantes no meio ambiente por serem microrganismos decompositores, presentes em todos os ambientes (VECCHIA e CASTILHOS-FORTES, 2007). Segundo Borges et al.

(2011), a presença e ação desses fungos estão sendo analisados nas culturas agrícolas de girassol, soja, algodão, goiaba, milho, dentre outras e culturais florestais, como serapilheira de pinus e uva-do-japão.

Geotrichum sp. (Figura 17) causa doenças em plantas e animais (DEMICHELLI, 2016).

Figura 17. Fungo Geotrichum sp. (seta) detectado no solo do Ensaio 5.

Fonte: Autora.

No trabalho realizado por Demichelli (2016), os gêneros *Aspergillus sp*., *Fusarium sp*., *Penicillium sp*. e *Geotrichum sp*. foram isolados de um solo com uso intensivo de glifosato com possibilidade de aplicação dos inóculos para a degradação do agrotóxico.

O desenvolvimento de bactérias nas placas de Petri da análise microbiológica também ocorreu, ao se observar uma superfície brilhosa sobre o meio de cultura com a presença de colônias com coloração (Figura 18). Contudo, para a identificação de gênero, espécie e a coloração de gram (positivas ou negativas) são necessários novos testes e análises.

Figura 18. Colônias de bactérias presentes em uma das amostras de solo submetidas ao tratamento com processo de Fenton heterogêneo.

Fonte: Autora.

Em 1996, Miller e colaboradores avaliaram os efeitos químicos e a resposta microbiana do solo contaminado com o agrotóxico pendimetalina após aplicação do tratamento com Fenton. O estudo demostrou que a diversidade microbiológica diminui, mas ocorreu um aumento no número de colônias e espécies de bactérias gram-negativas *Pseudomonas*.

Através da analise microbiológica constatou-se o crescimento de fungos e diversas espécies de bactérias. O principal fungo foi o *Penicillium sp*., que tornou-se dominante no meio de desenvolvimento. Segundo Silva (2013), esse gênero tem importância significativa na natureza por estar presente no ciclo de matéria orgânica no solo e, algumas espécies, produzirem compostos de interesse farmacêutico, alimentar e industrial.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os ensaios de cinética de adsorção do 2,4-D mostraram que em concentrações menores é que ocorrem as maiores velocidades de adsorção, devido a saturação dos sítios de adsorção ativos presentes no solo. Também mostrou que o equilíbrio é atingido após 120 minutos de contato entre o adsorvente e adsorbato. O modelo cinético que melhor representou os resultados experimentais foi o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, indicando que adsorção do 2,4-D pelo Latossolo Vermelho Aluminoférrico húmico é resultado de reações químicas, para todas as concentrações estudadas. Ficou estabelecido que o limitante da adsorção é a difusão intrapartícula, ou seja, o transporte do contaminante adsorvido nas partículas do solo para o interior dos poros.

Os experimentos realizados com a aplicação de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio para degradar o 2,4-D demonstraram que é viável a aplicação deste método. Os impactos na matéria orgânica, solubilização de metais e na biota do solo detectados em outros estudos são menores do que os encontrados na literatura (PETIGARA et al., 2002; VILLA et al., 2010; WANG et al., 2015; SANTOS et al., 2016). Esse baixo impacto deve-se, principalmente, pelas baixas concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas para a realização das análises de caracterização.

Avaliando-se os resultados das análises realizadas no experimento de remediação do solo contaminado com 2,4-D com tratamento de Fenton heterogêneo, não foram observados impactos na disponibilidade de micronutrientes, alterações na acidez do solo e na comunidade microbiológica no meio. Geralmente, esses impactos foram relatados em estudos com concentrações elevadas dos agentes oxidantes. Na literatura, a aplicação de agentes oxidantes para a degradação de contaminantes apresenta bons resultados, com eficiência elevadas, inclusive em solos com alta disponibilidade de ferro, como é o caso do solo da região de estudo.

O Latossolo Vermelho Aluminoférrico húmico pode ser utilizado para a aplicação de processos de Fenton heterogêneo devido a sua natural disponibilidade de ferro. Contudo as condições do tratamento devem ser determinadas conforme as características do solo, observando-se principalmente a matéria orgânica e o teor de ferro devido as reações que ocorrem entre essas moléculas. Por isso, a adequada

concentração do agente oxidante na degradação do agrotóxico no solo deve ser determinada a partir de mais ensaios e análises, que serão executados na continuidade deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

ALFONSO, L. F. et al. Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: The case of karst landscape of northwestern Yucatan. **Chemosphere,** [s.l.], v. 166, p.292-299, jan. 2017.

AMARANTE JUNIOR, O. P. et al. Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Revista Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 223-229, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Designation D4646: Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments. Philadelphia, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. 1984. NBR 7181: Solo – Análise Granulométrica – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. 2016. NBR 6457: Amostras de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 2016.

BARNET, H. C.; HUNTER, B. B. **Illustrated genera of imperfect fungi**. New York: Burg. Pub., 4 ed., 1998.

BARRIUSO, E. et al., Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian Oxisols. **Geoderma**, v. 53, p. 155-167, 1992.

BEKBÖLET, M. et al. Sorption studies of 2,4-D on selected soils. **Water, Air, And Soil Pollution,** [s.l.], v. 111, n. 1/4, p.75-88, 1999.

BERGAMIN, A. et al. **Manual de fitopatologia: princípios e conceitos**. 3. ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 1995.

BOIVIN, A. et al. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) sorption and degradation dynamics in three agricultural soils. **Environmental Pollution,** [s.l.], v. 138, n. 1, p.92-99, nov. 2005.

BORGES, L. R. et al. Diversidadede fungos filamentosos em solo de monocultivo de erva-mate, Ilex paraguariensis St. Hil. **Revista Acadêmica: Ciências Agrárias e Ambientais (Online)**, Curitiba, v. 9, n. 2, p. 185-194, 2011.

BRASIL. **Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisa

Agropecuária. Divisão de Pesquisa Pedológica, Recife, 431 p., Boletim Técnico, 30, 1973.

BRILLAS, E. et al. Degradation of the herbicida 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 46, p. 381-391, 2003.
CAO, M. et al. Remediation of DDTs contaminated soil in a novel Fenton-like system with zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 90, p. 2303-2308, 2013.

CEA, M. et al. Adsorption behavior of 2,4-dichlorophenol and pentachlorophenol in an allophanic soil. **Chemosphere,** [s.l.], v. 67, n. 7, p.1354-1360, abr. 2007.

CHEN, J. P. et al. Surface Modification of a Granular Activated Carbon by Citric Acid Enhancement of Copper Adsorption, **Carbon**, v. 41, p. 1979-1986, 2003.

CHENG, M. et al. Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment the influence on the treated soil. **Journal of Hazaedous Materials**, v. 312, p. 184-191, 2016a.

CHENG, M. et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016b.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**, Lewis Publishers, USA. 1999.

CRINI, G. et al. Removal of C.I. Basic Green 4(Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin based adsorbent: kinetic and equilibrium studies*,* **Sep. Purif. Technol***.*, v. 53, p. 97–110, 2007.

DANTAS, T. L. P. et al. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe2O3/carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, p. 77-82, 2006.

DEMICHELLI, F. N. Isolamento, seleção e avaliação do potencial de biodegradação de glifosato (n-(fosfonometil)glicina) por microrganismos isolados de solo de lavoura, em Laranjeiras do Sul,PR. **Dissertação de mestrado**, UFFS, Laranjeiras do Sul, 90 f., 2016.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3. ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2013.

ETHUR, L. Z. et al. Presença dos gêneros Trichoderma e Fusarium em solo rizosférico e não rizosférico cultivado com tomateiro e pepineiro, em horta e estufa. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, p. 19-26, 2008.

FERNANDES, D. L. de S. Estudo da formação de sub-produtos da degradação de clrobenzeno e 1,2-dicloroetano a partir de reação com reagente de Fenton em solução aquosa utilizando diferentes fontes de ferro. **Dissertação de mestrado**, UFRJ, Rio de Janeiro, 116 f., 2015.

FRANCO-ANDREU, L. et al. Behavior of two pesticides in a soil subjected to severe drought. Effects on soil biology. **Applied Soil Ecology,** [s.l.], v. 105, p.17-24, set. 2016.

FRITZ, W. et al. Competitive Adsorption of two Dissolved Organics onto Activated Carbon – II. Adsorption Kinetics in Batch Reactors. **Chemical Engineering Science.**, v. 36, p. 721-730, 1981.

GULNAZ, O. et al. Study of Cu(II) Biosorption by Dried Activated Sludge: Effect of Physico-Chemical Environment and Kinetics Study, **J. Hazard. Mater***,* v. 120, p. 193–200, 2005.

HENNING, A. A. **Guia prático para identificação de fungos mais frequentes em sementes de soja**. Brasília: Embrapa, 2015.

HIGARASHI, M. M. Processos oxidativos avançados aplicados a remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas. **Tese de doutorado**, UNICAMP, 1999.

HO, S. Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry,** v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, S.Y.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chem. Eng. J.**, v. 70, p. 115-124, 1998.

JIMÉNEZ-FERNÁNDEZ, D. et al. Identification and quantification of *Fusarium oxysporum* in planta and soil by means of an improved specific and quantitative PCR assay. **Applied Soil Ecology,** [s.l.], v. 46, n. 3, p.372-382, nov. 2010.

KASHYAP, S. M. et al. Rapid analysis of 2,4-D in soil samples by modified soxhlet apparatus using HPLC with UV detection. **Journal of Chromatographic Science**, v. 43, p. 81-86, 2005.

KEITH, K. H. et al. Intraparticle Diffusion in Single and Multicomponent Acid Dye Adsorption from Waster onto Carbon. **Chem. Eng. J**., v. 103, p. 133-145, 2004.

KHALED, A. et al. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. **J. Hazard. Mater.,** v. 165, p. 100–110, 2009.

LAZAROTTO, M. Identificação e caracterização de *Fusarium spp*. e *Pestalotiopsis spp*. associados a *Carya illinoinensis* no Rio Grande do Sul. **Tese de doutorado**, UFSM, 2013.

LU, M. et al. Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation. **Bioresource Technology,** [s.l.], v. 101, n. 7, p.2106-2113, abr. 2010.

MANCUSO, M. A. C. et al. Residual effect of herbicides in soil (Carryover). **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.10, n. 2, p.151-164, 2011.

MARTINS, C. X. et al. Análise de atrazina em amostras de água e solo por cromatografia gasosa (GC-ECD). **Bioenergia em revista: diálogos**, v.1, p. 128-138, 2014.

MCKAY, G. et al. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies, **Journal of applied Polymer Science**. v. 27, p. 3043-3057, 1982.

MCKAY. G. The adsorption of dyestuff from aqueous solution using activated carbon: analytical solution for batchadsorption basedonexternal mass transfer and pore diffusion, **Chem. Eng. J.,** v. 27, p. 187–195, 1983.

MILLER, C. M. et al. Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton's reagent. **Water Research,** [s.l.], v. 30, n. 11, p.2579-2586, nov. 1996.

MONAHAN, M. J. et al. Displacement of five metals sorbed on kaolinite during treatment with modified Fenton's reagent. **Water Research,** [s.l.], v. 39, n. 13, p.2955-2963, ago. 2005.

MONTEIRO, M. C. P. Identificação de fungos dos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium* em solos preservados do cerrado. **Dissertação de mestrado**. UFLA, Lavras, 2012.

MORAVIA, W. G. et al. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Revista Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1370-1377, 2011.

NETHAJI, S.; SIVASAMY, A. Graphene oxide coated with porous iron oxide ribbons for 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 138, p. 292-297, 2017.

NOURMORADI, H. et al. Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Chem. Eng. J**., v. 191, p. 341– 348, 2012.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI. Comportamento dos herbicidas no ambiente. **Biologia e Manejo de Plantas Daninhas**, capitulo 11, 2011.

PARDO, F. et al. Remediation of soil contaminated by NAPLs using modified Fenton reagente: application to gasoline type compounds. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 90, p. 754-764, 2015.

PEREIRA, C. A. et al. Avaliação da potencialidade de processos pseudo-fenton para remediação de solos contaminados por diesel. **Química Nova,** [s.l.], v. 32, n. 8, p.2200-2202, 2009.

PETIGARA, B. R. et al. Mechanisms of hydrogen peroxide decomposition in soils. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 639-645, 2002.

PIAIA, B. R. et al. Fitorremediação dos herbicida 2,4-diclorofenoxiacético e propanil em solo cultivado por erva cidreira (*Melissa officinalis*). **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas**, Santa Maria, v. 39, n. 1, p. 91-98, 2017.

PINHEIRO, A. et al. Pesticidas no perfil de solos em áreas de plantação de cebolas em Ituporanga, SC. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 5, p. 533-538, 2011.

PRADO, B. et al. 2,4-D mobility in clay soils: Impact of macrofauna abundance on soil porosity. **Geoderma,** [s.l.], v. 279, p.87-96, out. 2016.

REDDY, K. S.; GAMBRELL, R.P. Factors affecting the adsorption of 2,4-D and methyl parathion in soils and sediments. **Agric. Ecosystems Environ.**, v. 18, p. 231-241, 1987.

RISCO, C. et al. Remediation of soils polluted with 2,4-D by electrokinetic soil flushing with facing rows of electrodes: A case study in a pilot plant. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 128-136, 2016.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de Herbicidas**. 6 ed. Londrina: Grafmarke, 2011.

RODRÍGUEZ-LIÉBANA, J. A. et al. Adsorption/desorption of fungicides in natural clays from Southeastern Spain. **Applied Clay Science,** [s.l.], v. 132-133, p.402-411, nov. 2016.

ROY, A. et al. Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies of Azo Dye Adsorption from Aqueous Solution by Chemically Modified Lignocellulosic Jute Fiber. **Ind. Eng. Chem. Res**., v. 52, p. 6502−6512, 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.

SANTOS, A. et al. Remediação de solos contaminados por processos Fenton: uma revisão crítica. **Química Nova,** [s.l.], p.327-333, nov. 2016.

SBANO, A. et al. Otimização de método cromatográfico para quantificação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Acta Scientiae & Technicae**, v. 1, n. 2, dez., 2013.

SILVA, A. R. et al. Seleção de consórcio de microrganismos para estudo da biorremediação de solo contaminado**. Anais do II Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo**. São Paulo, out. 2011.

SILVA, F. C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. **EMBRAPA** – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2a Ed. Revisão Ampliada, Brasília, DF, 2009.

SILVA, L. R. C. da. Espécies de *Penicillium* em solos de caatinga e Mata Atlântica, produção de tanase e detecção do potencial micotoxicológico. **Tese de doutorado**, UFPE, 202 f., 2013.

SIRGUEY, C. et al. Impact of chemical oxidation on soil quality. **Chemosphere,** [s.l.], v. 72, n. 2, p.282-289, maio 2008.

SOUZA, F. L. et al. Solar-powered electrokinetic remediation for the treatment of soil polluted with the herbicide 2,4-D. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 371-377, 2016.

STRECK, E. V. et al. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2 ed. 222 p. Porto Alegre: EMATER/RS – ASCAR, 2008.

SUN, G.; XIANGJING, X. U. Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater, **Ind. Eng. Chem. Res.,** v. 36, p. 808-812, 1997.

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed rev. e amp. 174 p. Porto Alegre: Departamento de solos. UFRGS, 1995.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-fenton. **Revista Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2058-2063, 2009.

VECCHIA, A. D.; CASTILHOS-FORTES, R. de. Contaminação fúngica em granola comercial. **Ciência. Tecnol. Aliment.,** Campinas, v. 27, p. 324-327, abr.-jun., 2007.

VICENTE, F. et al. Diuron abatement in contaminated soil using Fenton-like process. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 357-364, 2012.

VILLA, R. D. et al. Diesel degradation in soil by fenton process. **Journal Of The Brazilian Chemical Society,** [s.l.], v. 21, n. 6, p.1089-1095, 2010.

WANG, W. et al. Hydrogen peroxide (H2O2) requirement for the oxidation of crude oil in contaminated soils by a modified Fenton's reagent. **Toxicological & Environmental Chemistry,** [s.l.], v. 97, n. 3-4, p.275-281, 21 abr. 2015.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **J. Sanity Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng**., v. 89, p. 31–59, 1963.

XU, M. et al. Preparation, Characterization, Adsorption Equilibrium, and Kinetics for Gold-Ion Adsorption of Spent Buckwheat Hulls Modified by Organodiphosphonic Acid. **Ind. Eng. Chem. Res**., v. 52, p. 8114−8124, 2013.

YUE, L. et al. Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. **Journal Of Environmental Sciences,** [s.l.], v. 57, p.180-189, jul. 2016.

ZHANG, C. et al. Soil microbial communities response to herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid butyl ester. **European Journal Of Soil Biology,** [s.l.], v. 46, n. 2, p.175-180, mar. 2010.

ZWIRTES, A. L. et al. Carcaterização físico-hídrica de solos submetidos a diferentes manejos. **Revista Brasileira de Tecnologia Aplicada nas Ciências Agrárias**, v. 4, n. 3, p. 51-66, 2011.

APÊNDICE I

Figura 19. Amostra da análise microbiológica após 7 dias de crescimento do solo natural.

Figura 20. Crescimento biológico do solo (camada de 5 cm) do Ensaio 1 após 7 dias de incubação.

Figura 21. Crescimento microbiano do Ensaio 2 após 48 horas de incubação.

Figura 22. Análise microbiológica após 7 dias do solo coletado da camada de 5 cm do Ensaio 2.

Figura 23. Amostra 1 de solo do Ensaio 3 após 72 horas de crescimento.

Figura 24. Análise do solo do Ensaio 4 (Amostra 2) da camada de 5 cm após 7 dias.

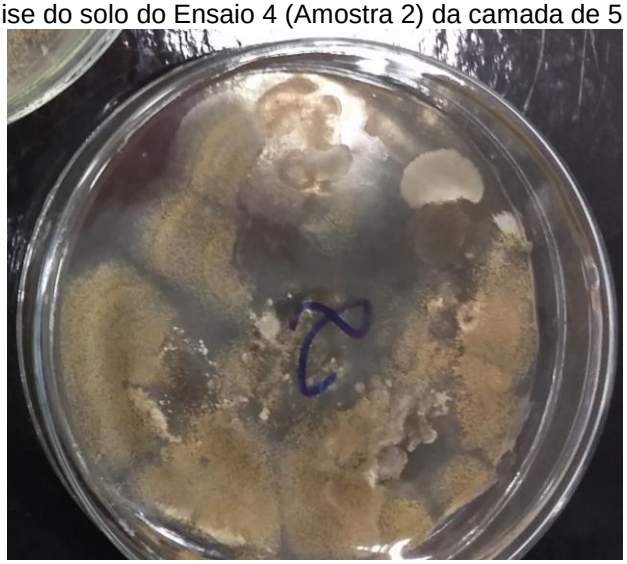


Figura 25. Resultado da incubação de 7 dias do solo da amostra 3 do Ensaio 5.

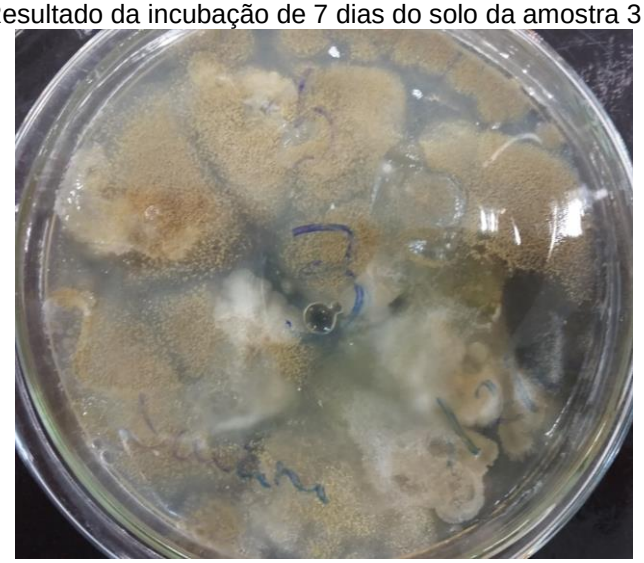


Figura 26. Crescimento microbiológico do Ensaio 6 após 48 h de incubação.

Figura 27. Análise microbiológica do Ensaio 7, camada de 5 cm, 72 horas.

Figura 28. Crescimento microbiológico após 72 horas do solo retirado do Ensaio 8.

ESTUDO DE CONTAMINAÇÃO DE SOLO POR AGROTÓXICO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS – Campus de Erechim, como parte das exigências para obtenção do título Engenheira Ambiental e Sanitarista.

Profª. Drª. Gean D. L. P. Vargas
Orientadora

Profº Drº. Eduardo Pavan Korf
Co-orientador

Daiane Paula Baldissarelli
Orientanda