

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

KÁTIA LUCIENE MALTONI

**NANOPARTÍCULAS DE OCORRÊNCIA NATURAL EM LATOSSOLO VERMELHO:
CARACTERIZAÇÃO**

Ilha Solteira
2017

KÁTIA LUCIENE MALTONI

**NANOPARTÍCULAS DE OCORRÊNCIA NATURAL EM LATOSSOLO
VERMELHO: CARACTERIZAÇÃO**

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira – Unesp como
parte dos requisitos para obtenção do título
de Livre Docente em Pedologia.

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Maltoni, Kátia Luciene.

M261n Nanopartículas de ocorrência natural em latossolo vermelho: caracterização / Kátia Luciene Maltoni. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2017
45 f. : il.

Tese (Livre docente) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência do Solo, 2017

Orientador: Kátia Luciene Maltoni

Inclui bibliografia

1. Cerrado. 2. Hematita. 3. Caulinita. 4. Raios-x.

DEDICATÓRIA

À minha família...

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Engenharia, UNESP, *Campus* de Ilha Solteira, em especial ao Departamento de Fitossanidade, Engenharia Rural e Solos, pela liberdade garantida ao ofício de ensinar e pesquisar.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (CNPq) pelo suporte financeiro ao longo de parte do desenvolvimento do presente trabalho (Processo nº 238016/2012-9) e ao Museu de História Natural de Londres (NHM), pelo apoio técnico e suporte na realização de análises.

Aos pesquisadores Dr. William E. Dubbin e Dr. Agnieszka Dybowska pelo apoio e compartilhamento de conhecimentos.

Aos meus orientados, de graduação, mestrado e doutorado, por tomarem parte na jornada da pesquisa, sem a qual o ensino perderia sua qualidade.

Aos companheiros de ofício, que compartilharam comigo seus conhecimentos para o aprimoramento da pesquisa e conseqüentemente do ensino.

Aos funcionários que participaram das coletas e diferentes análises laboratoriais para pesquisa, e aos que me ajudaram em tantas aulas práticas, particularmente aquelas em que eram preparados perfis de solo para descrição morfológica.

Muito obrigado!

“Que nada nos limite, que nada nos defina, que nada nos sujeite. Que a liberdade seja nossa própria substância, já que viver é ser livre. Porque alguém disse e eu concordo que o tempo cura, que a mágoa passa, que decepção não mata. E que a vida sempre, sempre continua..”

Simone de Beauvoir

RESUMO

De ocorrência comum nos solos, as nanopartículas desempenham importante papel em processos relacionados à gênese, aos ciclos biogeoquímicos dos elementos, ao transporte e biodisponibilidade de elementos químicos e, em alguns casos, o destino final de nutrientes e contaminantes naturais ou antropogênicos dos solos. A percepção de que estes minerais tem seu tamanho em escala nano pressupõe superfície específica elevada, o que pode aumentar a adsorção de fósforo, carbono, em algumas situações de arsênio, entre outros compostos e ânions. Para estudar estas partículas é necessário separá-las do solo, o que foi feito, com sucesso, a partir de uma sequência de processos de dispersão e centrifugação. O mapeamento químico deste material realizado com MET e EDX, mostrou coincidência em vários mapas da presença do P associado à ocorrência dos óxidos de Fe e Ti, particularmente Hematita e Anatásio. A partir dos dados do DRX foi possível calcular o tamanho dos cristais de caulinita e hematita do material < 100 nm e na fração argila, isto é, < 2000 nm, 16,6 e 25,7 nm respectivamente. Para hematita as medidas foram 13,3 e 21,3 nm na fração nano e na fração argila respectivamente. O anatásio e a gibbsita só apareceram na fração entre 2000 e 100 nm, no DRX. Importante destacar que mesmo em escala nanométrica os óxidos de ferro, no caso a hematita apresentam estrutura interna bem definida. A distribuição do P, considerando as nanopartículas mostrou associação com óxidos de Fe e Ti, o que merece ser melhor avaliado.

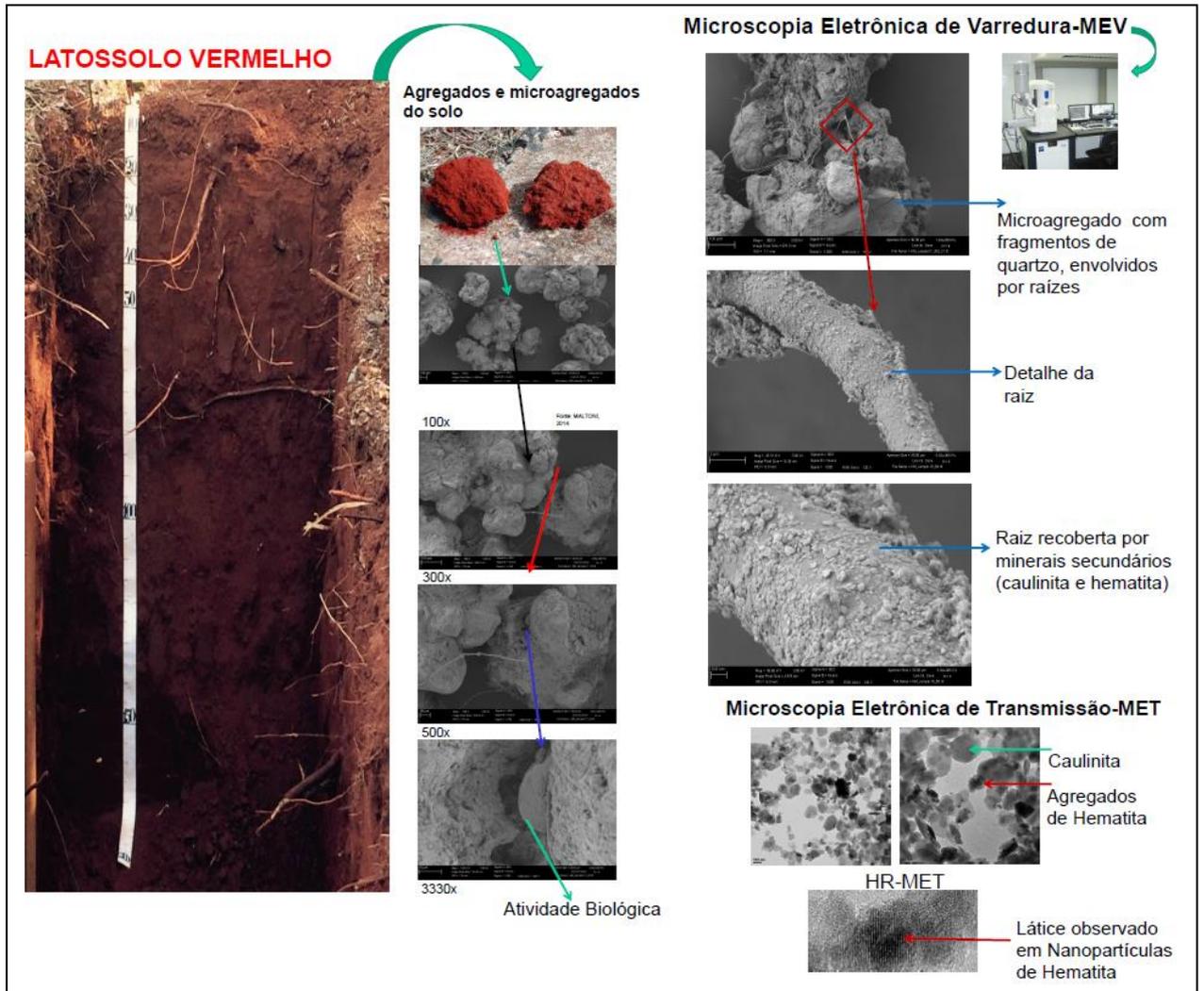
Palavras-chave: cerrado; hematita; caulinita; fósforo; MEV; HR-MET; raios-x.

ABSTRACT

Naturally occurring in soils, nanoparticles play an important role in processes related to genesis, biogeochemical cycles of the elements, transport and bioavailability of chemical elements and, in some cases, the final destination of nutrients and natural or anthropogenic contaminants of soils. The perception that these minerals have their size at nano scale presupposes high specific surface, which can increase the adsorption of phosphorus, carbon, in some arsenic situations, among other compounds and anions. To study these particles it is necessary to separate them from the soil, which has been successfully done from a sequence of dispersion and centrifugation processes. The chemical mapping of this material performed with TEM and EDS showed a coincidence in several maps of the presence of P associated with the occurrence of Fe and Ti oxides, particularly Hematite and Anatase. From the XRD data it was possible to calculate the size of the kaolinite and hematite crystals of the material <100 nm and in the clay fraction, that is <2000 nm, 16.6 and 25.7 nm, respectively. For hematite the measurements were 13.3 and 21.3 nm in the nano fraction and in the clay fraction respectively. Anatase and gibbsite only appeared in the fraction between 2000 and 100 nm, on XRD. It is important to note that even in nanometric scale the iron oxides, in the case the hematite has a well defined internal structure. The distribution of P, considering the nanoparticles, showed an association with Fe and Ti oxides, which deserves to be better evaluated.

Keywords: savannah; hematite; kaolinite; phosphorus; SEM; HR-TEM; x-ray.

RESUMO ESQUEMÁTICO



Fonte: Elaboração do próprio autor.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BET	Teoria de adsorção multimolecular
DLS	Dispersão dinâmica de luz
DRX	Difração de raios-X
XRD	X-ray diffraction
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EDX	Espectroscopia por energia dispersiva de raios-X
HR-TEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
TEM	Transmission electron microscopy
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SEM	Scanning electron microscopy
SE	Superfície específica
DBC	Ditionito-citrato-bicarbonato
ICP-OES	Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
POP	Poluentes orgânicos persistentes
PCZ	Ponto de carga zero
CTC	Capacidade de troca catiônica
pH	Reação do solo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	12
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	17
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
5	CONCLUSÃO.....	40
	REFERÊNCIAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

Durante o estágio de pós-doutoramento, realizado no Museu de História Natural de Londres (Natural History Museum-NHM), a observação detalhada do solo colocou em foco algumas questões relacionadas à sua mineralogia. Em análises morfológicas, conduzidas em microscopia eletrônica de varredura, realizadas em agregados e microagregados do solo (Latosolo Vermelho), foi possível observar a presença de caulinitas e sabendo que a cor do solo é vermelha, esperava-se observar também a presença dos óxidos de ferro, que num Latossolo Vermelho supostamente seriam hematitas e, a depender do material de origem poderiam ser encontrados cristais de maghemita. No entanto, nos difratogramas de raios – x identificou-se a presença de hematita e em alguns casos também de maghemita, porém, nas imagens produzidas na microscopia eletrônica de varredura (MEV), não foi possível identificar a presença dos mesmos nos agregados do solo.

Embora sabendo que seu tamanho seria inferior ao da caulinita, a completa ausência destes nas imagens obtidas na MEV nos levou a aprofundar as investigações para identificação morfológica destes óxidos de ferro, dentro da perspectiva da tentativa, decidiu-se pela remoção dos óxidos de ferro por meio de tratamento químico (ditionito-citrato-bicarbonato-DBC). Após remoção dos possíveis óxidos de ferro presentes, amostras tratadas com DBC e não tratadas foram examinadas em microscopia eletrônica de transmissão (MET), onde de fato constatou-se a presença dos óxidos de Fe, porém na forma de “agregados”. Estando os óxidos de Fe floculados não foi possível detalhar sua morfologia, nem avaliar suas dimensões corretamente.

Voltando ao processo de dispersão na tentativa de individualizá-los para estudo morfológico, observou-se que os óxidos de ferro, neste caso hematitas, acompanhados por outros óxidos, anatásio-TiO₂, por exemplo, e da caulinita (aluminossilicato), floculavam rapidamente, o que se atribuiu às cargas negativas e positivas presentes.

Outra tentativa, remover com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a matéria orgânica, e novamente observar as amostras no MET. No entanto, após remoção da matéria orgânica, a amostra ficou ainda mais floculada, não permitindo a montagem adequada, necessária à avaliação na MET.

Por fim, frente a minerais tão pequenos, passou-se a questionar sua cristalinidade e com auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HR-TEM FEI TECNAI operando em 200 kv) foi possível verificar que estes minerais apresentam tamanho na escala nano, tem estrutura cristalina bem definida, apenas o diâmetro de seus cristais é muito pequeno.

A percepção de que estes minerais tem seu tamanho em escala nano pressupõe superfície específica elevada, o que pode aumentar a adsorção de fósforo (fosfatos), de carbono, em algumas situações de arsênio, entre outros compostos orgânicos e ânions. Mapeando este material com EDX, para alguns elementos químicos, notou-se coincidência em vários mapas da ocorrência de fósforo associada à ocorrência dos óxidos de Fe e Ti, particularmente Hematita e Anatásio. É cedo para afirmativas, mas cabe dar continuidade à investigação, que neste projeto teve por objetivo caracterizar as nanopartículas de óxidos de ferro presentes no Latossolo Vermelho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

No sistema internacional de Unidades o prefixo **nano** significa 1×10^{-9} , isto é, um nanometro representa a bilionésima parte do metro, difícil de imaginar quão pequenas podem ser estas partículas (SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES - SI, 2012). O termo nanometro (nm) passou a ter grafia sem acentuação desde 2013 e sua pronúncia tem a sílaba tônica no mé (BRASIL, 2013) e o termo nanotecnologia é utilizado para descrever tecnologias que lidam com objetos cujos tamanhos variam de 1 a 100 nm, em pelo menos uma de suas dimensões (QAFOKU, 2010).

Para se ter referências quanto ao tamanho pode-se fazer algumas comparações com objetos conhecidos, por exemplo, um fio de cabelo tem entre 50.000 e 100.000 nm de largura, uma folha de papel tem aproximadamente 100.000 nm de espessura, o diâmetro de uma estrutura de DNA tem 2,5 nm (National Nanotechnology Initiative - NNI, 2008). Partículas para serem inseridas nesta escala (nano) devem ter ao menos uma de suas dimensões em tamanho nanométrico (HOHELLA *et al.*, 2008).

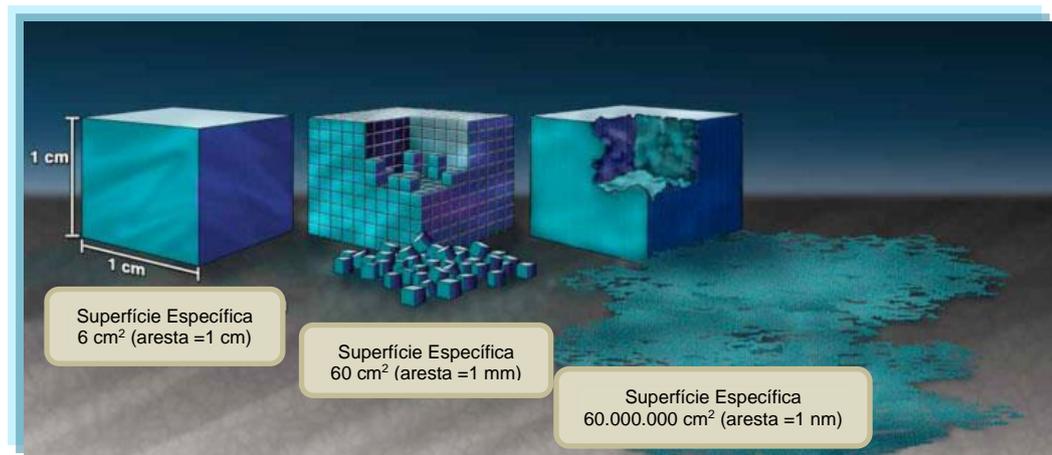
Materiais minerais fazem parte desta nanoescala e podem apresentar comportamento físico e químico únicos, os quais não podem ser descritos por meio de análises do sistema como um todo, uma vez que, esta escala de tamanho pode influenciar a estrutura cristalina, a estabilidade, a reatividade, propriedades óticas, magnéticas, entre outras, fazendo com que determinados materiais apresentem comportamento distinto, quando em tamanho maior (WAYCHUNAS; KIM; BANFIELD, 2005; MAURICE; HOHELLA, 2008; PLATHE *et al.*, 2010; TSAO; CHEN; WANG, 2011), o que pode ocorrer com os minerais encontrados nos solos, pois muitas de suas propriedades são influenciadas pela superfície específica -SE.

A SE influencia propriedades das nanopartículas e processos do solo, como adsorção de contaminantes, retenção de água, reações químicas, entre outros (PENNELL, 2016), indicando que estes processos e muitos outros variam com o tamanho das partículas presentes no solo (Figura 1).

Hochella *et al.* (2008) fazem distinção entre os termos nanopartículas minerais e nanominerais. Nanominerais é o termo utilizado para minerais que só existem no intervalo de tamanho de 1 a 100 nm, ou seja, os nanominerais não serão encontrados

em tamanhos maiores, enquanto as nanopartículas minerais representam espécies minerais que existem tanto na fração ≤ 100 nm quanto maior, este grupo inclui a maioria dos minerais conhecidos.

Figura 1. Representação esquemática do aumento da superfície específica em acordo com a redução no tamanho das partículas, para o mesmo volume (1 cm^3).



Fonte: Adaptado de National Nanotechnology Initiative - NNI (2017).

As nanopartículas coloidais inorgânicas e orgânicas (1-1000 nm) em sistemas naturais, como solos, águas subterrâneas, córregos, rios, lagos, oceanos, e na atmosfera desempenham papel importante no processo de circulação de nutrientes e poluentes, bem como no ecossistema (BUFFLE; PERRET; NEWMAN, 1992; SETA; KARATHANASIS, 1996; WAYCHUNAS, 2001; BISWAS; WU, 2005; HOHELLA *et al.*, 2008; NAVROTSKY; MAZEINA; MAJZLAN, 2008).

Nanopartículas naturais observadas por Hochella *et al.* (2005), possuem alta capacidade de sorção para Zn, As e Pb, incluindo os óxidos Al, Fe e Mn, enquanto Mayo *et al.* (2007) relataram que, em testes, partículas de magnetita de 12 nm foram, praticamente, 200 vezes mais eficazes na remoção de As (III) e As (V) da água do que partículas maiores (20 e 300 nm), indicando efeitos significativos dependentes do tamanho da partícula.

Com ocorrência comum nos solos, as nanopartículas desempenham papéis importantes aos ecossistemas (WIESNER *et al.*, 2009). Processos relacionados à

gênese dos solos, aos ciclos biogeoquímicos de elementos traços, especiação, transporte e biodisponibilidade de contaminantes dos solos controlam direta ou indiretamente a mobilidade e, em alguns casos, o destino final de espécies químicas aquosas (adsorvidas ou precipitadas), nutrientes e contaminantes naturais ou antropogênicos em ecossistemas terrestres (WILSON *et al.*, 2008; QAFOKU, 2010).

Esses processos podem alterar a mineralogia do solo, a superfície e/ou características morfológicas internas dos minerais, por meio da dissolução seguida da precipitação de uma neofase, pode modificar as propriedades químicas da superfície da matriz do solo (adsorção e dessorção) ou manipular a especiação química (gradientes de concentração) e a valência (oxidação e redução) de nutrientes ou contaminantes (QAFOKU, 2010). No solo também podem ser encontradas nanopartículas manufaturadas para aplicações ambientais, como as de óxidos de ferro, as quais se mostraram eficientes na descontaminação de poluentes orgânicos persistentes (POP) e arsênio (ZHANG, 2003; WAYCHUNAS; KIM; BANFIELD, 2005).

De um modo geral, os estudos de solos envolvem discussões sobre suas frações areia, silte e argila, definindo a fração argila como aquela que abriga partículas com diâmetro $\leq 0,002$ mm ou ≤ 2 μ m ou ≤ 2000 nm, dentro desta fração estão incluídas as nanopartículas (≤ 100 nm), que poderiam ser citadas como parte da fração coloidal (≤ 2000 nm), ou seja, da fração ≤ 1000 nm (THENG; YUAN, 2008).

Muito embora a mineralogia das argilas seja bastante estudada e conhecida, a caracterização das menores partículas dentro desta fração, isto é, a caracterização das nanopartículas é um desafio crescente, uma vez que estas são comuns no ambiente terrestre e são consideradas as componentes mais reativas em sistemas naturais (TSAO; CHEN; WANG, 2011). No entanto, muito precisa ser estudado para se ter pleno conhecimento sobre sua importância e comportamento. Nanopartículas de oxi-hidróxidos de Fe, Mn, de argilas silicatadas, tanto no estado cristalino como amorfas, além dos colóides orgânicos são comuns no solo (THENG; YUAN, 2008; PLATHE *et al.*, 2010).

A separação e a coleta de nanopartículas do solo são processos importantes na pesquisa sobre sua natureza e propriedades físico-químicas. No entanto, coletar nanopartículas em sistemas naturais, com alta eficiência é um desafio, pois geralmente estas floculam formando agregados muito rapidamente ou interagem com

outros minerais formando películas, como coberturas superficiais, comportamento atribuído a sua grande superfície específica e elevada reatividade (BUFFLE; PERRET; NEWMAN, 1992; WILSON *et al.*, 2008; TSAO; CHEN; WANG, 2011).

De um modo geral, dentre as nanopartículas do solo, as silicatadas têm sido as mais estudadas, no entanto os óxidos de ferro e hidróxidos de alumínio também precisam ser considerados, uma vez que são relevantes para a análise da estrutura e composição do solo (WILSON *et al.*, 2008), por sua associação com a matéria orgânica e em algumas situações pela liberação de Al (GIASUDDIN; KANEL; CHOI, 2007), bem como pela possibilidade de adsorver P, entre outros. WILSON *et al.*, (2008), relataram a importância das nanopartículas na retenção de enzimas no solo, e citam que mesmo em pequena quantidade (< 0,1 %), estas nanopartículas podem controlar processos, chamando atenção, mais uma vez, para a superfície específica como controladora de processos do solo.

Novos conhecimentos, gerados a partir do entendimento do comportamento das nanopartículas naturais do solo e de suas propriedades, irão adicionar contribuições ao entendimento de processos como ciclagem de nutrientes e contaminantes, adsorção e dessorção de elementos químicos importantes para nutrição de plantas ou poluentes, entre outros.

Para aumentar a compreensão da ocorrência, impacto e comportamento das nanopartículas no ambiente, muitas técnicas têm sido utilizadas para identificar e caracterizar a presença e os efeitos das nanopartículas nos solos. Esses parâmetros de caracterização incluem distribuição de tamanho, morfologia, área superficial, análises químicas e/ou identificação das fases minerais presentes nas nanopartículas, entre outras.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) combinada a outras técnicas analíticas mostrou-se eficiente no entendimento da distribuição de tamanho, estrutura e outras propriedades das nanopartículas naturais (HOHELLA *et al.*, 2005; YARON-MARCOVICH *et al.*, 2005; LEAD; WILKINSON, 2006; BAALOUSHA; LEAD JR., 2007; MAURICE; HOHELLA, 2008; WAYCHUNAS; ZHANG, 2008; WILSON *et al.*, 2008).

A estrutura atômica das nanopartículas cristalinas pode ser determinada na MET, acoplada à difração de raios-x, de uma área selecionada. Combinado com

informações químicas, isso permite a determinação direta da fase mineral de nanopartículas individuais. A MET, quando acoplada com o espectrômetro de raios-x (EDX) de energia dispersiva e outras análises, passa a ser uma das melhores opções à detecção de nanopartículas como o “black carbono” e as nanopartículas amorfas de composição mista nos solos (LU; SUN; ZONG, 2013).

Essa técnica (MET acoplada a espectrômetro de raios-x – EDX) são bastante utilizadas em ciências dos materiais, mas pouco utilizadas na nanogeociência (HOCELLA *et al.*, 2008), fazendo da análise das nanopartículas naturais do solo um desafio, ainda hoje, embora as nanopartículas do solo sejam abundantes e importantes o conhecimento de sua morfologia, composição química e estrutura ainda é limitado na literatura.

Não existem dados sobre a ocorrência de nanopartículas naturais em Latossolos do Cerrado, embora seja reconhecido o fato destes solos serem maduros, de ampla distribuição e apresentarem em sua composição mineralógica caulinas e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio, em estado cristalino. A análise da composição e estrutura das nanopartículas poderá contribuir para elucidar questões relativas à adsorção de P, manutenção da matéria orgânica no solo, estruturação, entre outras.

O objetivo deste trabalho foi determinar a estrutura, composição mineralógica e química de nanopartículas de óxidos de ferro de um Latossolo Vermelho.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O solo foi amostrado em locais de vegetação natural (Cerrado/Cerradão), no município de Selvíria (MS), sob coordenadas geográficas 20° 22' de latitude Sul e 51° 22' de longitude Oeste, onde o clima, segundo classificação de Köppen é do tipo Aw (inverno seco e verão chuvoso), com médias de temperatura e precipitação da ordem de 23,7 °C e 1352 mm, respectivamente (<http://www.agr.feis.unesp.br/clima.php>). A altitude média local é de 335 m e o solo foi classificado como Latossolo Vermelho Distrófico típico (MALTONI, 1994; atualizado em acordo com EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2013), com textura média.

As amostras de solo foram coletadas na camada de 0,0 a 0,05 m de profundidade, para coleta foram utilizadas 03 áreas experimentais previamente delimitadas na reserva de Cerrado (parcelas de 20 x 30 m). Dentro de cada uma destas áreas foram coletas amostras compostas (10 amostras simples) para realização das análises, onde o preparo do solo seguiu o padrão de secagem ao ar, e peneiramento em malha de 2 mm.

Amostras indeformadas, simples e com 10 repetições, foram coletadas nas áreas delimitadas e na mesma profundidade, que as anteriores, porém estas foram utilizadas para separação de agregados, seguida de avaliação de sua estabilidade (NIMMO; PERKINS, 2002). Os agregados separados foram reservados para observação ao microscópio eletrônico de varredura – MEV. Para isto as amostras foram recobertas com ouro e paladium (10 nm) e então analisadas em MEV no microscópio eletrônico “Carl Zeiss Ultra Plus Field Emission” para observação da morfologia (WHITE, 2008).

Nas amostras simples determinou-se:

O pH do solo com pHmetro na proporção 1:2,5 solo/água (EMBRAPA, 2011), a textura foi determinada pelo método da pipeta (EMBRAPA, 2011), o carbono orgânico foi determinado pelo método de oxidação úmida (Walkley Black), adaptado por Raij *et al.* (2001).

Os óxidos de Fe livres foram extraídos pelo método do ditionito-citrato-bicarbonato (SHANG; ZELAZNY, 2008) e o conteúdo de Fe foi determinado por

Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) em um Thermo iCap 6500 Duo.

O solo apresentou pH = 4,6; portanto um solo ácido, de textura média (608; 90 e 302 g kg⁻¹ de areia, silte e argila, respectivamente), conteúdo de matéria orgânica de 19 g kg⁻¹ e Fe_(DBC) = 52 mg kg⁻¹.

A fração argila foi separada do solo após tratamento com H₂O₂ (30%), em banho-maria, para remoção da matéria orgânica (SOUKUP *et al.*, 2008), passou por processo de dispersão em banho de ultrassom (frequência de 45 kv), durante 60 minutos, e peneiramento (53 µm) para retirada da fração areia.

A fração argila foi colocada em provetas de 1000 mL, de onde foi coletada pelo sifonamento do sobrenadante, seguindo os preceitos da Lei de Stocks (HARRIS; WHITE, 2008).

O sobrenadante coletado foi seco em estufa com circulação forçada de ar (60 °C). Após estar completamente seco, este material (fração argila) foi moído, manualmente em almofariz de ágata e passado em peneira de 0,25 mm, para armazenamento.

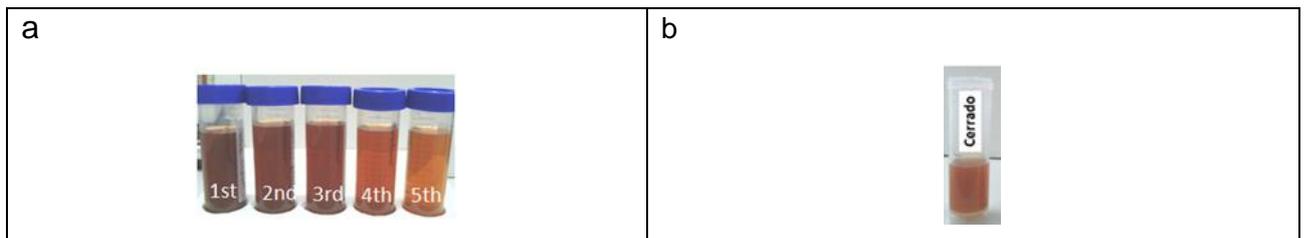
A partir deste material procedeu-se a análise de raios-x (HARRIS; WHITE, 2008), realizada a partir do pó, no equipamento “Enraf-Nonius Powder Diffraction System 120 (PDS 120)”, para identificação de fases.

Parte desta argila passou por processo de re-suspensão em água destilada (Temperatura da água = 20 °C). Para isto 1g 50 mL⁻¹ de argila foram levadas ao banho de ultrassom (45kv) por 60 minutos. Este material foi preparado para avaliação em microscopia eletrônica de transmissão (MET). A mesma quantidade de amostra foi levada ao banho-maria e tratada com ditionito-citrato-bicarbonato (DBC), para remoção dos óxidos de ferro livres de acordo com Shang e Zelazny (2008) e na sequência foi preparada para avaliação em MET (Hitachi H-7100, que permite aumentos de 1000 a 300.000 vezes).

Com as amostras de argila separadas, secas, pulverizadas, passou-se ao processo de preparo da amostra para separação das partículas ≤ 100 nm, o que foi feito por uma sequência de centrifugações (60 minutos a 4000 rpm ou 3230G) e re-

suspensões da amostra em água destilada (água ultra purificada – MilliQ water), em que foram feitas 10 extrações, para conseguir preparar as amostras para a MET e a suspensão mais estável foi obtida a partir do material sem tratamento com H_2O_2 (Figura 2).

Figura 2. Aspecto visual da suspensão (a) após 5 ciclos de centrifugação e (b) 09 meses depois.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Durante o processo de separação das partículas utilizou-se a técnica do Espalhamento Dinâmico de Luz-DLS (Dynamic Light Scattering, DLS), para checar se a separação havia sido bem sucedida. Assim, foram necessárias 10 sequências suspensão/extração para se ter na suspensão predomínio de partículas ≤ 100 nm.

O tamanho, a morfologia, a composição química e as fases minerais presentes nas nanopartículas foram determinadas em MET de alta resolução (HR-TEM) em FEI Tecnai F20 TEM/STEM, equipado com espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDX) da Oxford 1NCA, Oxford, UK.

Para preparo das amostras, uma gota da suspensão foi colocada sobre o porta amostra, no caso, um gride de cobre próprio para análise em MET (3 mm diâmetro e 100 quadriculas), coberto por Carbono, este permaneceu em capela de fluxo laminar até secar, sendo as imagens coletadas com o microscópio operando a 200 kV.

Para caracterização estrutural das nanopartículas foram selecionadas, no grid, áreas onde foi possível individualizar as partículas. O látice de resolução do equipamento utilizado é 0,19 nm e as imagens obtidas foram avaliadas com ajuda do software livre Image J (RASBAND, 1997).

Este material também foi analisado por difração de raios-x usando radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA), com varredura de $1^\circ\theta$ por minuto na região de 4 a $40^\circ\theta$ e, utilizando a equação de Scherrer, foi possível calcular o tamanho das partículas.

Equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Onde, D =diâmetro médio das partículas;

K =constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94);

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética;

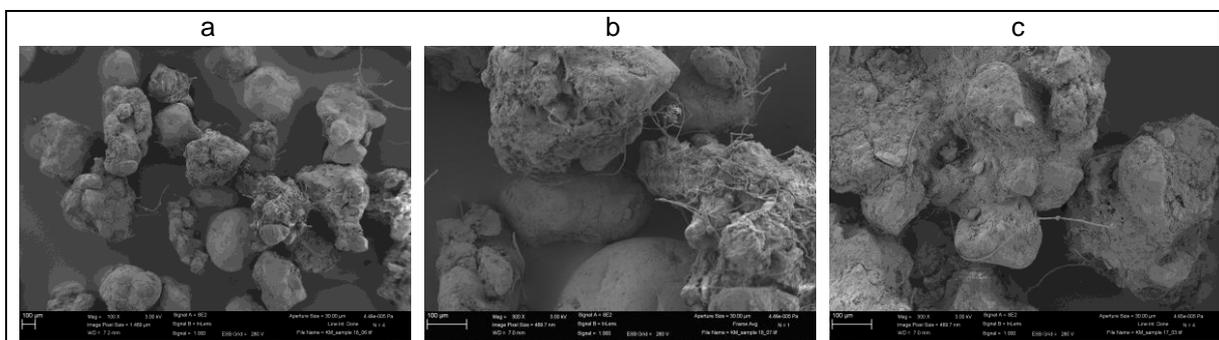
θ = ângulo de difração; e

$\beta = 2\theta$ = largura na metade da altura do pico de difração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Microagregados do solo (0,250 a 0,105 mm e 0,105 a 0,053 mm de diâmetro) e algumas feições observadas detalhadamente em MEV (Figuras 3 e 4) permitiram identificar a presença de grãos de tamanho areia isolados, bem como agregados envolvidos por raízes/hifas de fungos. O detalhamento de algumas imagens permitiu identificar a presença da caulinita, que é abundante neste solo, estando em torno de 74 %, seguida de 9 % de hematita, 5 % de gibbsita; 1 % de maghemita e 11 % de amorfos, com valores mais elevados nos agregados em relação ao solo com um todo. No solo foram relatados 76% de caulinita, 12 % de hematita, 3 % de gibbsita; 3 % de maghemita e 3 % de goethita, restando 3% de amorfos, apenas (MALTONI, 1994; MALTONI; MELLO; DUBBIN, 2017).

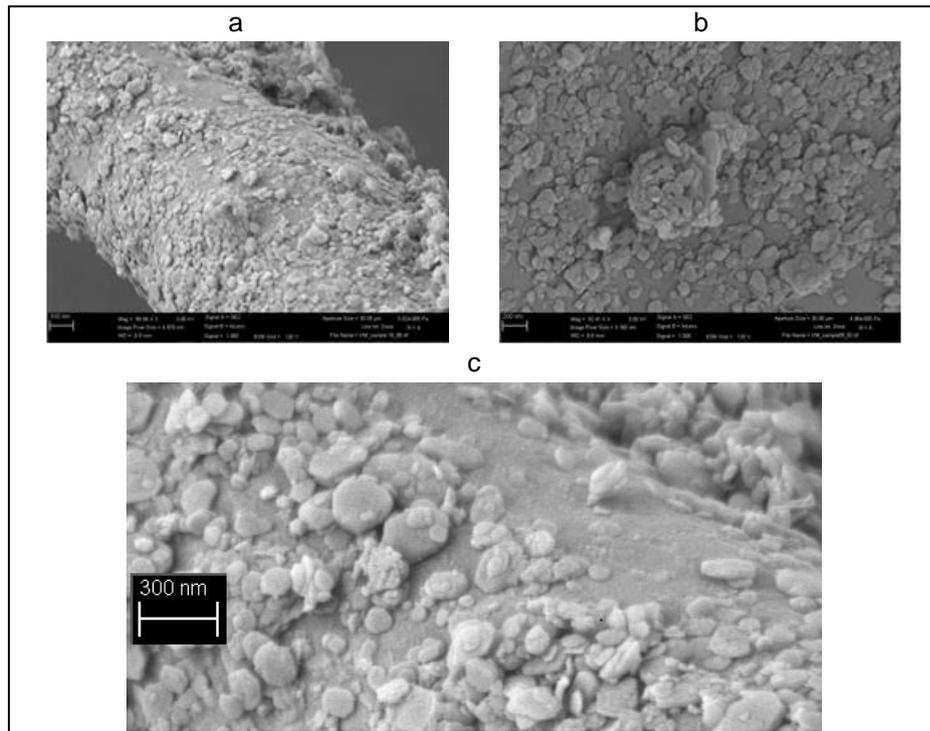
Figura 3. Imagens de agregados do solo (a) e (b) 0,105 a 0,053 mm de diâmetro e aumento de 100 e 300 vezes, respectivamente, e (c) 0,250 a 0,105 mm de diâmetro e aumento de 300 vezes, obtidas em microscopia eletrônica de varredura (MEV), com diferentes aumentos (Escala 100 μm).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

A abundância em caulinita no solo e sua morfologia bem conhecida, formato hexagonal e às vezes um pouco arredondada (MELO *et al.*, 2001), contribuíram para sua identificação (Figura 4), no entanto, o solo é vermelho e os óxidos de ferro não foram identificados nas imagens obtidas na MEV e dados coletados com auxílio do EDX mostraram a presença do Fe, mas o equipamento não permitia definir um ponto, e a área analisada sempre indicava a presença do Fe (dados não apresentados).

Figura 4. Imagens de detalhes dos agregados, com observação da presença de caulinita depositada sobre hifas/pelo radicular (a) escala 300 nm; (b) escala 300 nm.

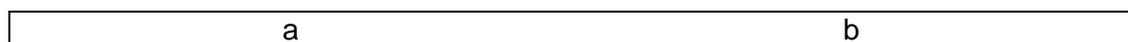


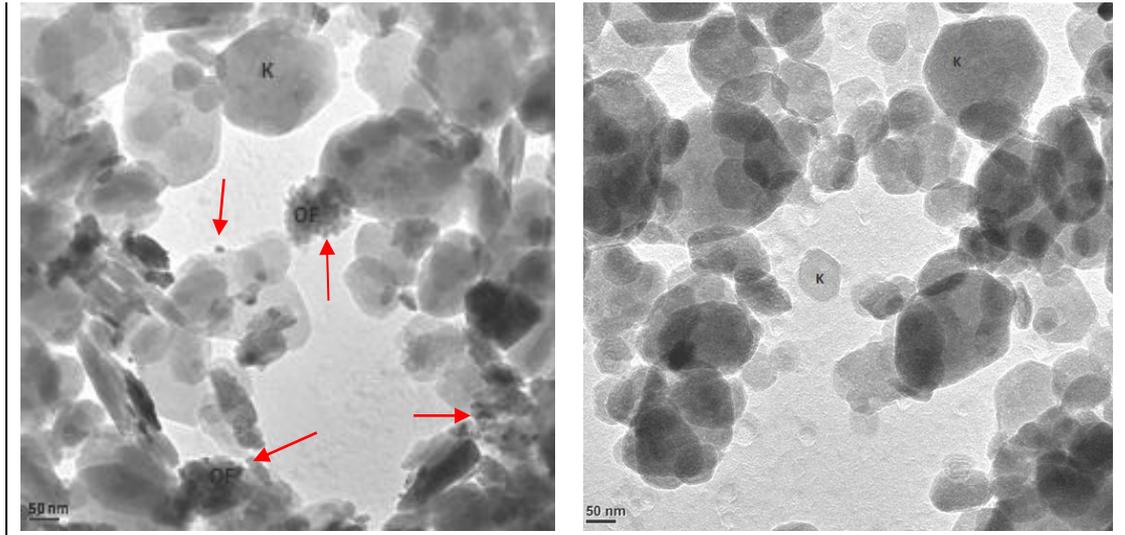
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Diante da impossibilidade de identificar os óxidos de ferro algumas amostras foram preparadas para observação em MET, e parte destas foram tratadas com DBC, para remoção dos óxidos de ferro, assim, por diferença na imagem foi possível identificar a presença dos óxidos de ferro, porém não como partículas individuais, mas floculados (Figura 5). Nesta composição não foi possível observar a morfologia dos óxidos, porém a ocorrência de “agregados” com diâmetro em torno de 100 nm sugere que os óxidos presentes sejam muito pequenos, a considerar que os pequenos pontos observados possam também ser óxidos, estes teriam dimensões diminutas estando dentro da escala nano (Figura 5a), bem como algumas caulinitas (Figura 5b) com dimensões próximas de 100 nm.

A difração de raios-x realizada para checar a amostra de solo tratada com DBC confirmou a remoção dos óxidos de ferro (Hematita), corroborando que as diferentes formas observadas na Figura 5a poderiam ser dos óxidos de Fe. (Figura 6).

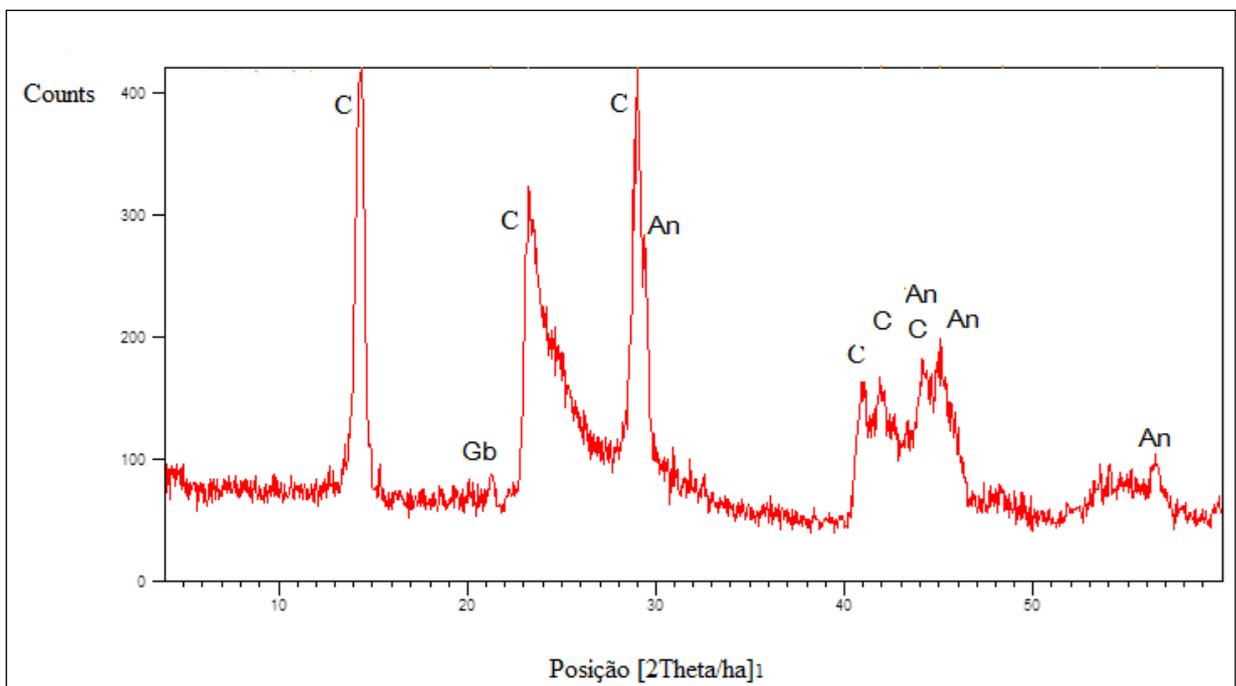
Figura 5. Imagens da fração argila (a) antes e (b) depois da remoção dos óxidos de ferro com ditionito-citrato-bicarbonato. K=caulinita e OF=óxidos de ferro.





Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 6. Difratoograma de raios-X da amostra da fração argila tratada com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. C=caulinita; Gb=gibbsita; An=anatásio.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

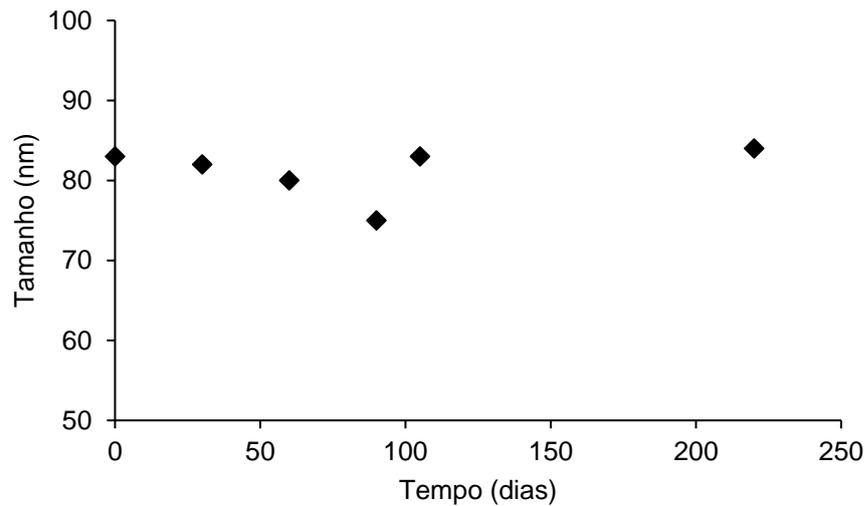
Os “agregados” observados podem ser resultado da união entre nanopartículas de caulinita e óxidos de ferro uma vez que, mesmo em pH ácido, as caulinitas podem apresentar cargas variáveis negativas da ordem de $50 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (KHAWMEE *et al.*, 2013) explicando a floculação do material e manutenção dos “agregados”, uma vez

que em pH ácido os óxidos apresentam carga de superfície positiva. Chekli *et al.* (2013) analisando o comportamento de nanopartículas naturais de Fe_2O_3 (200 mg L^{-1}) identificaram que em pH ácido (3,0 a 5,0) estavam positivamente carregadas, enquanto caulinitas tem ponto de carga zero-PCZ entre pH 2,0 e 3,1 e com a elevação do pH em uma unidade acima do PCZ pode elevar a CTC da caulinita em $21 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (KHAWMEE *et al.*, 2013).

Literatura essa que corrobora a justificativa da presença de cargas positivas e negativas como uma das causas para a baixa estabilidade da suspensão das nanopartículas do solo e também uma justificativa para a maior estabilidade da suspensão, quando a amostra não teve a matéria orgânica removida, isto é, parte das cargas promotoras da floculação estão, supostamente, envolvidas na manutenção da matéria orgânica na superfície das partículas, evitando a atração entre as mesmas. Diante da baixa estabilidade da suspensão nas amostras tratadas com H_2O_2 , e consequente dificuldade em preparar o material para análise, decidiu-se trabalhar com as amostras não tratadas.

A suspensão, em água, obtida com partículas $\leq 100 \text{ nm}$ continuou estável após nove meses de armazenamento no laboratório (Figura 7). As medidas feitas com DLS permitem afirmar que a metodologia adotada para separação das nanopartículas do solo foi satisfatória (Figura 8 a, b), mas evidencia a quase inexistência de partículas com diâmetro próximo de 2000 nm , mostrando predomínio de partículas com diâmetro $\leq 1000 \text{ nm}$ na fração argila do solo em avaliação.

Figura 7. Tamanho médio das nanopartículas em suspensão (MilliQ water) medidas com DLS (espalhamento dinâmico da luz) ao longo de 7 meses.



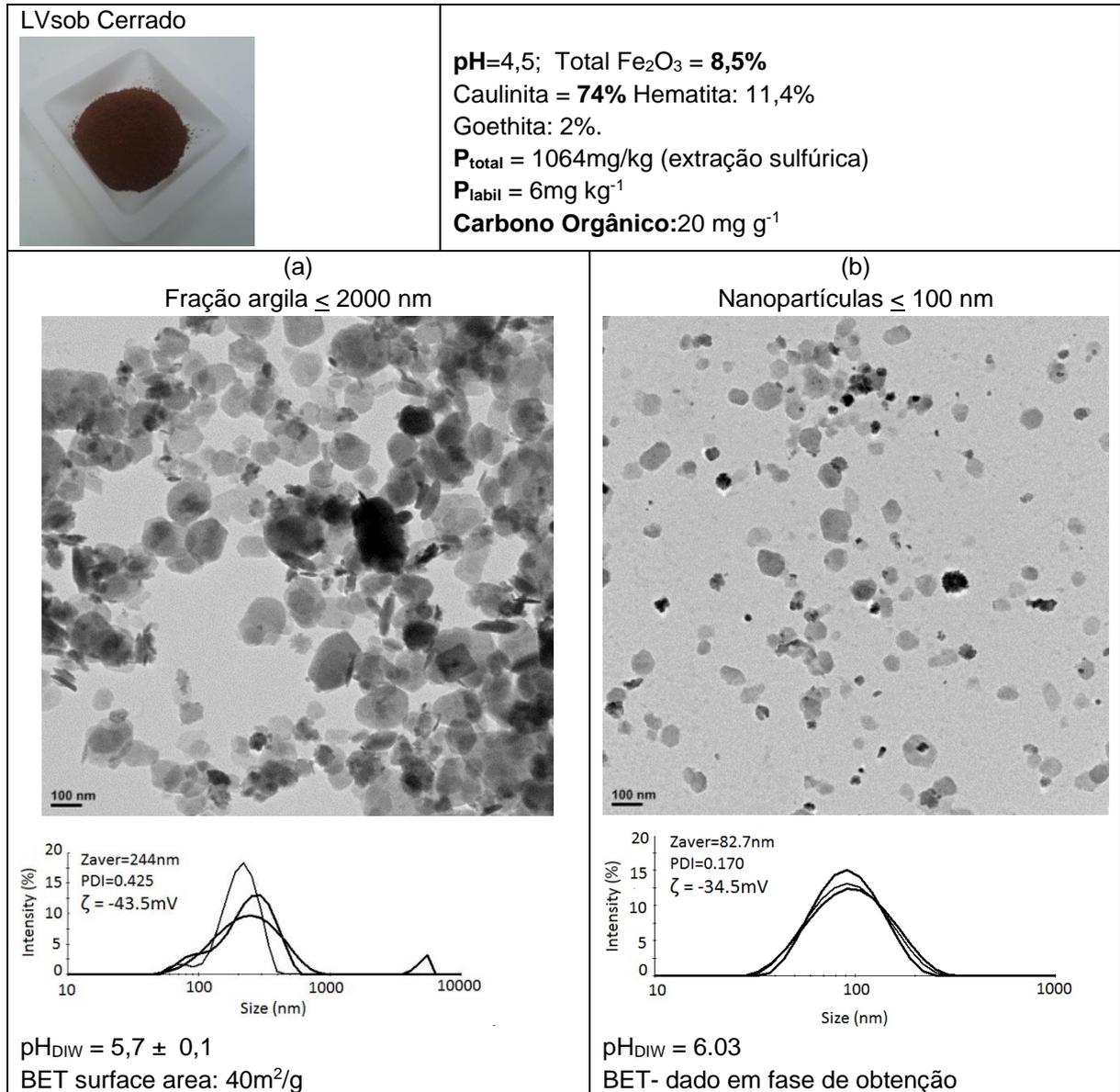
Fonte: Elaboração do próprio autor.

A identificação de fases, das duas frações de diâmetro, mostra diferenças na composição por tamanho, tendo as nanopartículas ≤ 100 nm menor diversidade mineralógica (Figura 9), onde não há ocorrência de anatásio e nem de gibbsita, ocorrendo entre as nanopartículas apenas caulinita e hematita (Figura 9 a). A redução nas fases identificadas, ou na diversidade mineralógica da fração nanométrica, pode estar relacionada à estabilidade estrutural dos minerais nesta faixa de diâmetro (Tabela 1). O pico característico da gibbsita foi observado ($18,30 \theta$) somente na fração de maior tamanho.

A mineralogia pouco diversificada observada nas duas frações em avaliação, foi relatada como monótona por Schaefer; Fabris e Ker, (2008), para os latossolos brasileiros, que recobrem praticamente 60% do território nacional. Este citam ainda a ocorrência de caulinita, hematita, gibbsita, goethita, maghemita e óxidos de titânio, como ilmenita e anatásio.

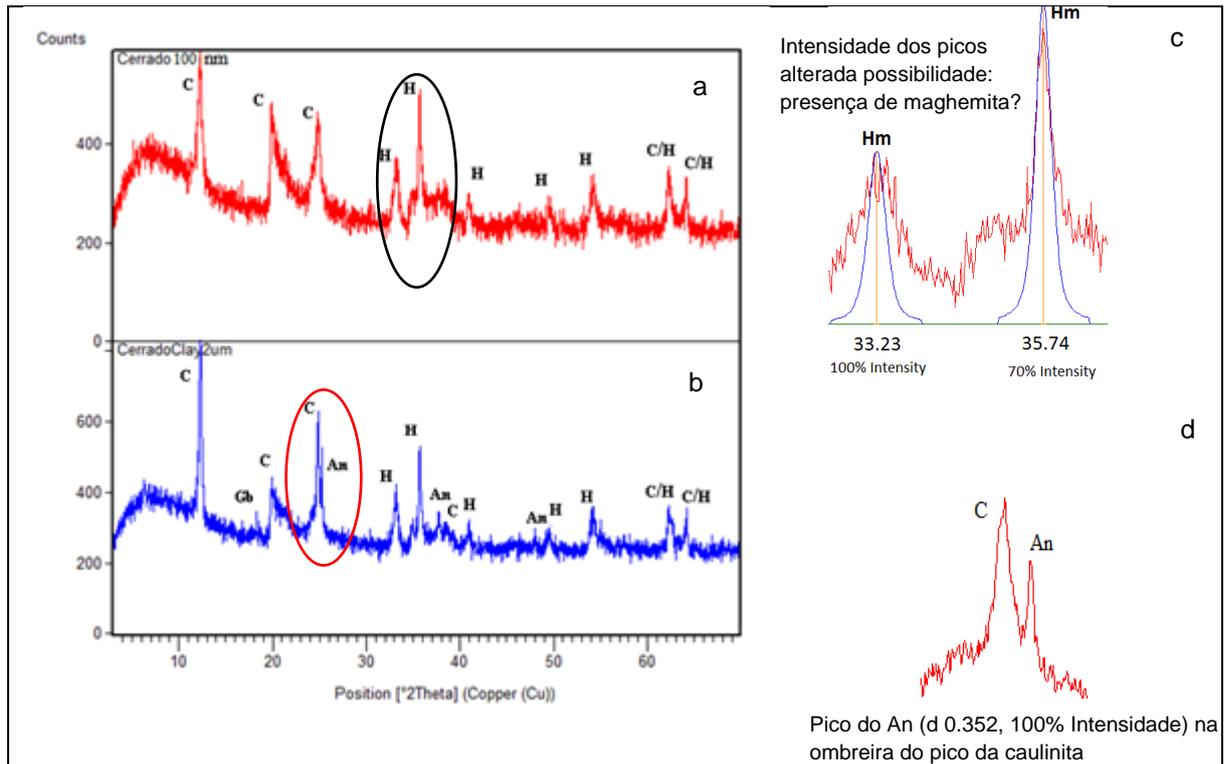
Vale comentar que a presença de anatásio é comum em solos formados a partir de rochas alcalinas, mas também pode estar relacionada a materiais detríticos, caso do solo em avaliação (LADEIRA; CELARINO, 2009), mas podem não apresentar estabilidade estrutural em tamanhos muito diminutos, explicando a ausência do mesmo na fração ≤ 100 nm do solo.

Figura 8. Tamanho de partículas da fração argila (a) antes da separação e (b) após separação das nanopartículas, pelo método do DLS – Espalhamento Dinâmico de Luz (Dynamic Light Scattering, DLS). DIW – água ultra purificada (MilliQ water).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 9. Difração de raios-x (a) da fração ≤ 100 nm; (b) da amostra de argila (≤ 2000 nm); (c) Picos de maior intensidade da hematita e (d) Pico do anatásio (An) na ombreira da caulinita. C=caulinita; H=hematita; Gb=gibbsita; An=anatásio.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Tabela 1. Tamanho dos cristais minerais presentes nas duas suspensões em avaliação, determinados a partir da DRX com o uso da Equação de Scherrer.

Mineral	Ângulo 2θ	FWHM*	Tamanho do cristal (nm)
Nanopartículas ≤ 100 nm			
Caulinita	12,31	0,5570	16,6
Hematita	33,26	0,6625	13,3
Fração argila ≤ 2000 nm			
Caulinita	12,31	0,3259	25,7
Hematita	33,26	0,4299	21,3
Anatásio	25,31	0,0986	149,1

Nota: *parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração e a largura à meia altura da reflexão.

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Nas amostras avaliadas os cristais de caulinita observados estavam presentes em sua maioria como cristais individuais, enquanto os óxidos de Fe ocorreram principalmente como agregados (Figura 8), em que pouco se mostram como partículas individuais, com tamanho estimado pela equação de Scherrer que corrobora a dificuldade em sua identificação morfológica. As nanopartículas de óxidos

de titânio foram encontradas, e identificadas na difração de raios-x como anatásio e com cristais de tamanho quase 10 vezes maior do que os de hematita. Ambas nanopartículas, caulinita e óxidos de ferro, se mostram no estado cristalino, como observado na difração de raios-x, nas duas frações de tamanho em que estão sendo analisadas (Figura 9).

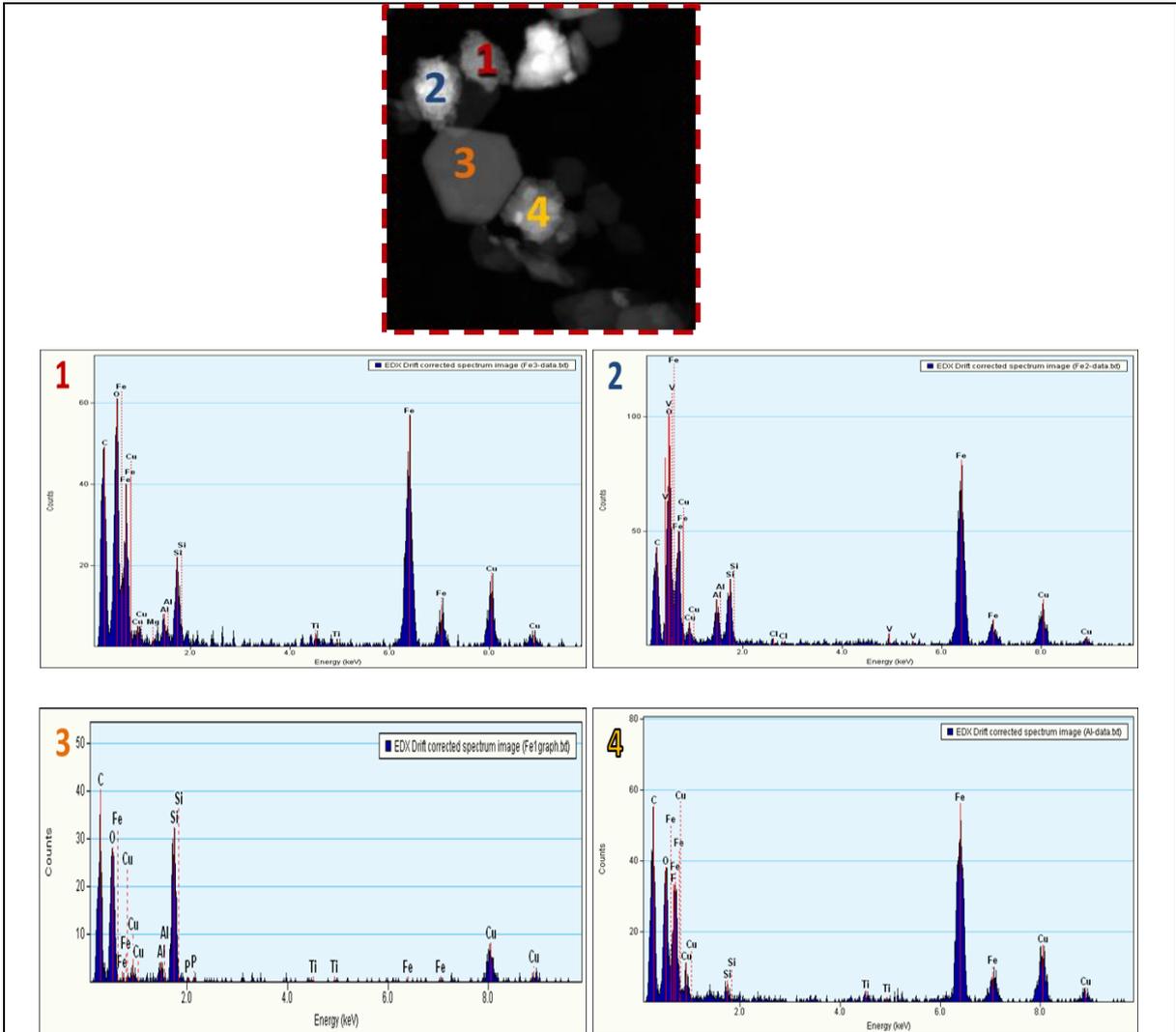
Em termos de identificação morfológica os óxidos de ferro tiveram sua presença confirmada nas imagens do MET-S com mapeamento dos elementos realizado no EDX (Figuras 10 e 11).

A observação das amostras ≤ 100 nm em MET associada à técnica de EDX permitiu avaliar a composição química de alguns pontos selecionados via imagem. Nestas observou-se a ocorrência de Ti, V, e P, além dos naturalmente esperados Fe, Al e Si (Cu e C fazem parte do porta amostra).

Embora não identificado nos DRX desta fração o titânio aparece no EDX, sugerindo ocorrência em tamanho e quantidade bem pequenos.

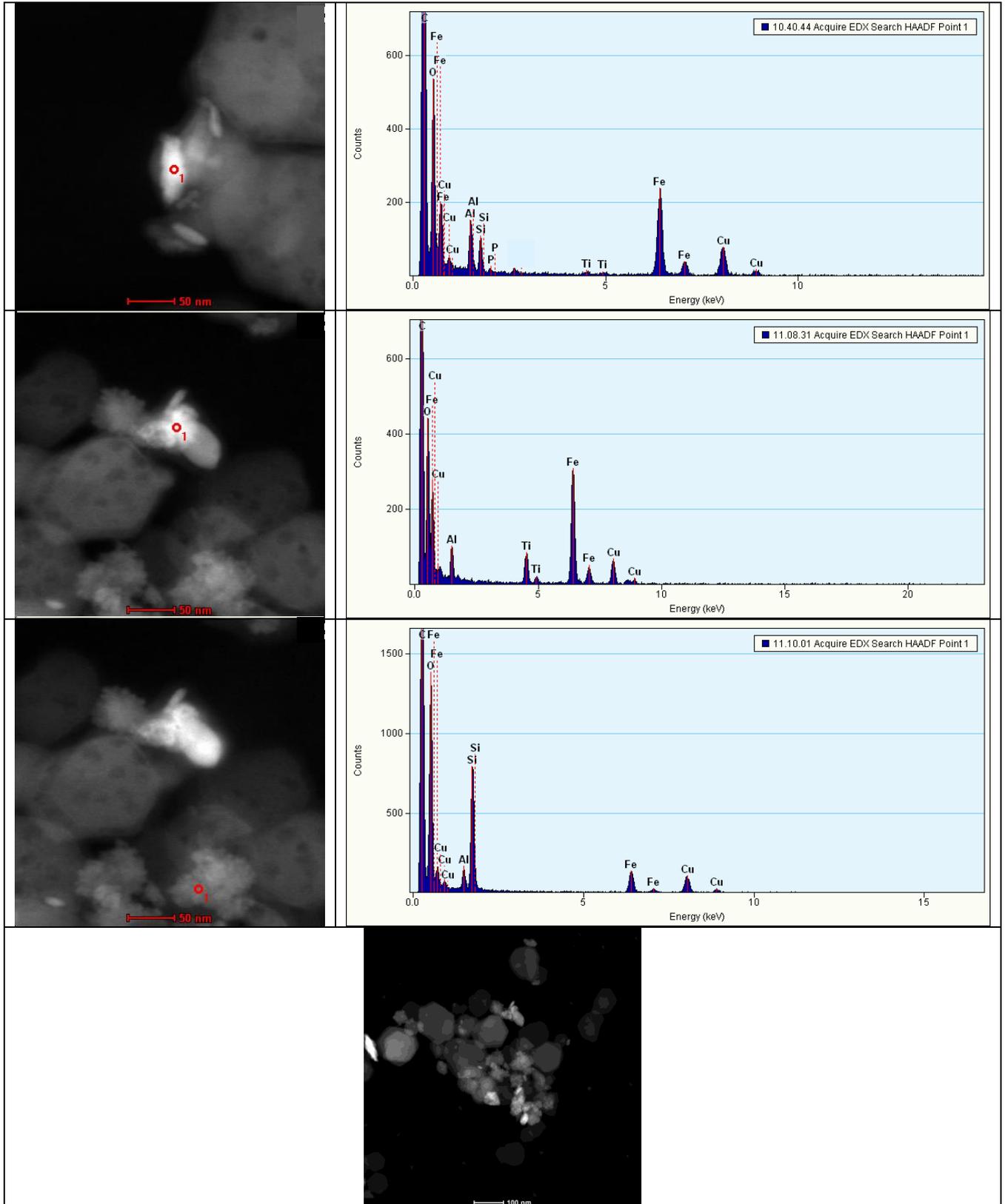
As amostras foram então mapeadas para obtenção de dados mais abrangentes (Figuras 12 e 13).

Figura 10. Imagens obtidas em MET e análise química por EDX dos pontos selecionados (1, 2, 3, e 4). Fe=ferro; Al=alumínio; Ti=titânio; Si=silício, Cu= Cobre (recobrimento do grid Cu e C), em amostra de nanopartículas (≤ 100 nm).



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 11. Imagens obtidas em MET e análise química por EDX de pontos selecionados. Fe=ferro; Al=alumínio; Ti=titânio; Si=silício, P=fósforo, Cu=Cobre (recobrimento do grid Cu e C) em amostra de nanopartículas (≤ 100 nm).

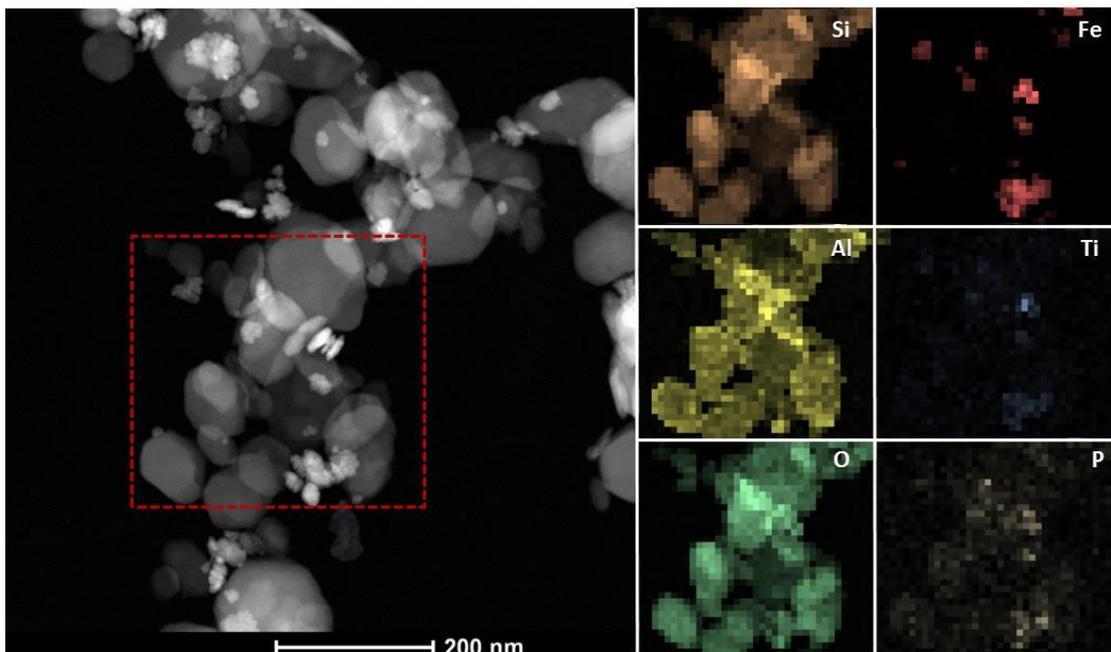


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Diferente da análise dos pontos, o mapeamento permite verificar a sobreposição dos elementos químicos na área selecionada para análise (Figuras 12

e 13), neste caso os mapas foram feitos a partir da fração argila (≤ 2000 nm) e permitiram verificar a presença de fósforo (P) onde Fe e Ti também foram encontrados. As duas amostras que seguem apresentadas mostram esta tendência e outras áreas e amostras avaliadas (não apresentadas) também mostraram o mesmo comportamento, sugerindo que não só os óxidos de Fe, mas também os óxidos de Ti podem estar participando do processo de adsorção do P ao solo, mas outras avaliações precisam ser realizadas para se concluir a respeito.

Figura 12. Imagens da fração argila (≤ 2000 nm) obtidas em MET e mapeamento de uma área, para análise da composição química, por meio de EDX, acoplado ao MET (área selecionada 250 x 250 nm, delimitada pelo quadrado vermelho)

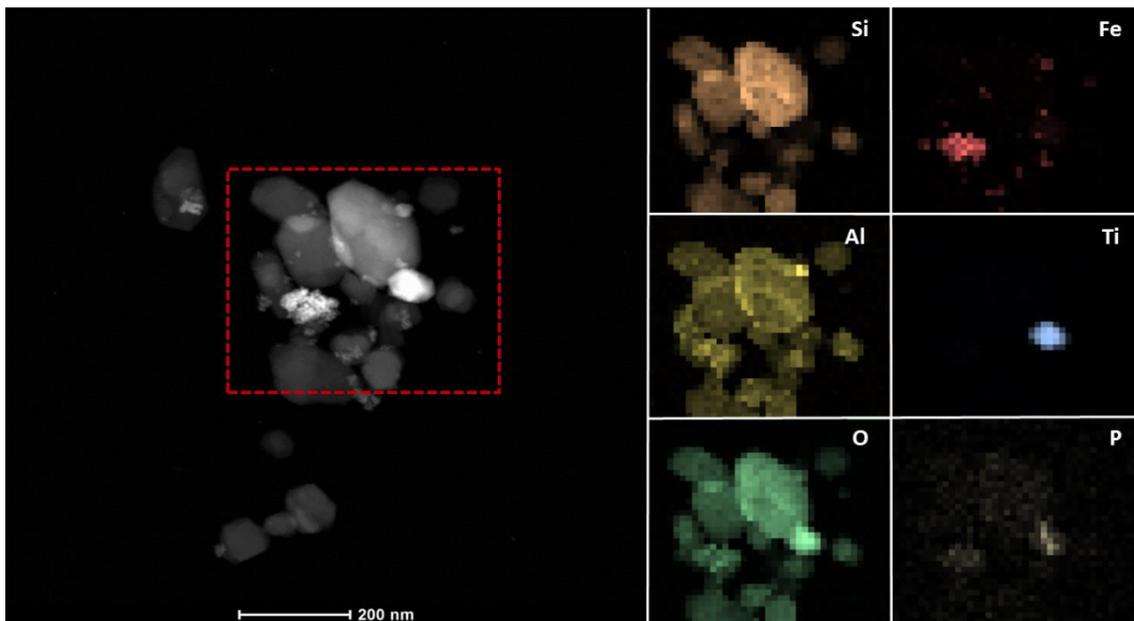


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Está bem estabelecido que a sorção de P nos solos está intimamente relacionada ao conteúdo de óxidos de Fe cristalinos e amorfos (hematita e goethita) e oxi-hidróxidos (ferrihidrite) (WAYCHUNAS; KIM; BANFIELD, 2005). Memon *et al.* (2009) discutem a capacidade de sorção de fósforo em relação à cristalinidade dos mesmos, à morfologia (COLOMBO; BARRÓN; TORRENT, 1994) e ao tipo de óxido de ferro presente (FONTES; WEED, 1996). O efeito do tamanho de partícula de óxidos de Fe sobre a sorção de P ainda não foi investigado e os processos de sorção de P

estudados se basearam principalmente em evidência indiretas, portanto, novas pesquisas precisam ser conduzidas.

Figura 13. Imagens obtidas em MET –S da fração argila (≤ 2000 nm) e mapeamento de uma área para análise da composição química, por meio do EDX, acoplado ao MET (área selecionada 250 x 250 nm, delimitada pelo quadrado vermelho)

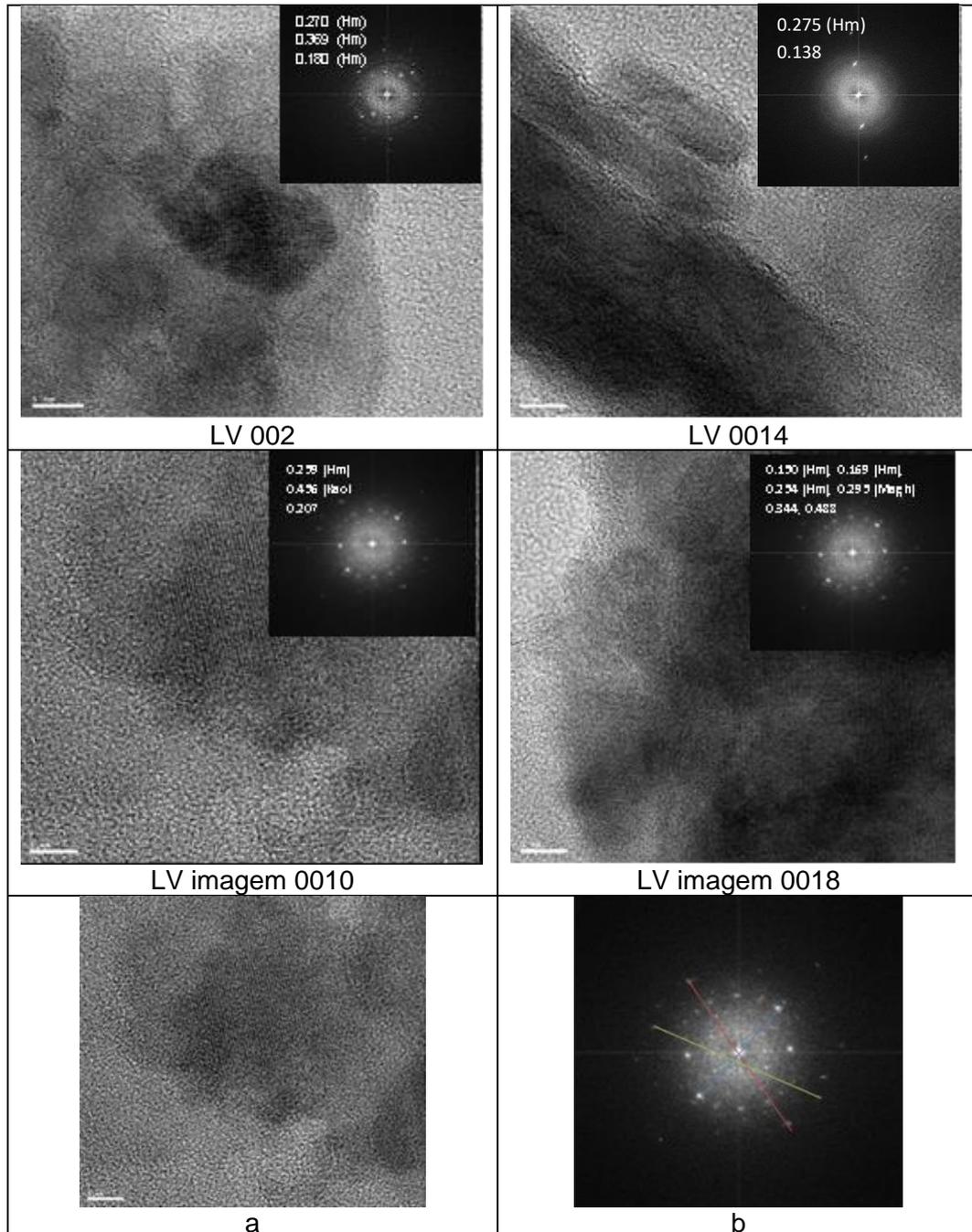


Fonte: Elaboração do próprio autor.

O comportamento das nanopartículas naturais do solo precisa ser levado em consideração em estudos futuros, pois mesmo em escala nano, os óxidos de ferro do Latossolo Vermelho em estudo se encontram no estado cristalino (Figuras 14, 15 e 16). Estas trazem imagens coletadas em microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução HR-TEM e permitem identificar claramente os planos atômicos dos minerais e padrões bem definidos nas difrações de raios-x acopladas (Figura 14).

Figura 14. Imagens obtidas em HR-MET, de nanopartículas selecionadas, e medidas de DRX com espaçamento d (espaço inter-atômico) obtidos a partir da imagem do DRX. **Escala: barra=5nm.** LV 002 (espaçamento (Å) $d=0,270$ (Hm); $d=0,360$ (Hm);

$d=0,180$ (Hm)); LV0014 ($d=0,275$ (Hm); $0,138$ (?)); LV 0010 ($0,259$ (Hm); $0,456$ (Hm); $0,207$ (Hm)); LV 0018 ($0,150$ (Hm); $0,254$ (Hm); $0,344$ (Hm); $0,169$ (Hm); $0,295$ (Magh)) Medidas feitas com o software Image J. (a) área submetida a análise de raios-x; e (b) resultado da análise, onde o comprimento de cada linha representa o dobro do espaçamento d (plano atômico do mineral).

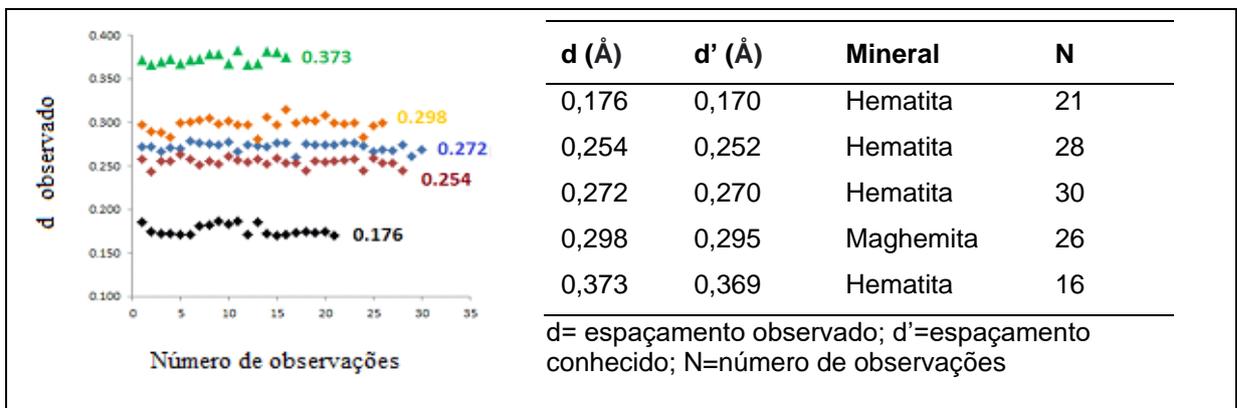


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os espaçamentos entre os planos atômicos foram medidos em várias imagens de HR-TEM da amostra e foram encontradas (dispostas de maior a menor frequência

de ocorrência): 0,272; 0,254; 0,298; 0,176 e 0,373 Å. Com base nas informações relativas à mineralogia da fração argila, conforme revelado pelas medidas DRX, esses espaçamentos podem ser indexados da seguinte forma: 0,176; 0,272; 0,254 e 0,373 Å - hematita, enquanto 0,298 Å está, possivelmente, indicando a ocorrência de maghemita (Figura 15). Na Figura 14 (LV002) é possível com a barra da escala avaliar o tamanho do cristal de hematita presente com dimensões de 10 a 15 nm.

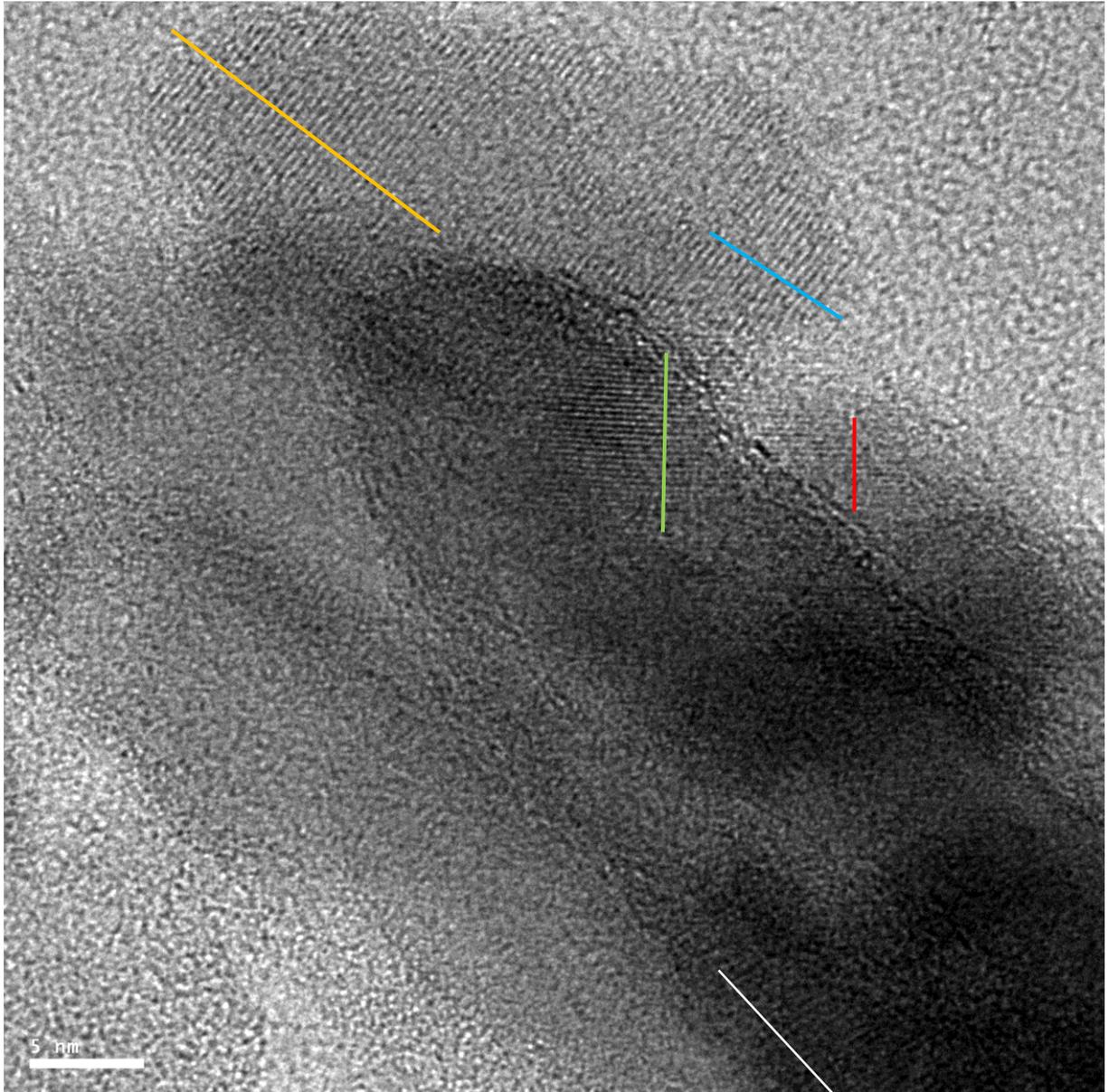
Figura 15. Número de observações feitas para a amostra LV 0018



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Na figura 16, as linhas coloridas foram colocadas para mostrar os cristais minerais e onde se pode medir o espaçamento do plano atômico, com a ajuda do software Image J. No entanto o DRX permite a identificação também, com a medida do diâmetro dos halos divididos por 2 para obtenção do espaçamento entre os planos atômicos e a identificação do mineral (Figura 14).

Figura 16. Exemplo de como foram feitas as medidas do espaçamento atômico para identificação dos minerais presentes na área observada. As linhas coloridas indicam áreas utilizadas para análise do espaçamento atômico (d space).

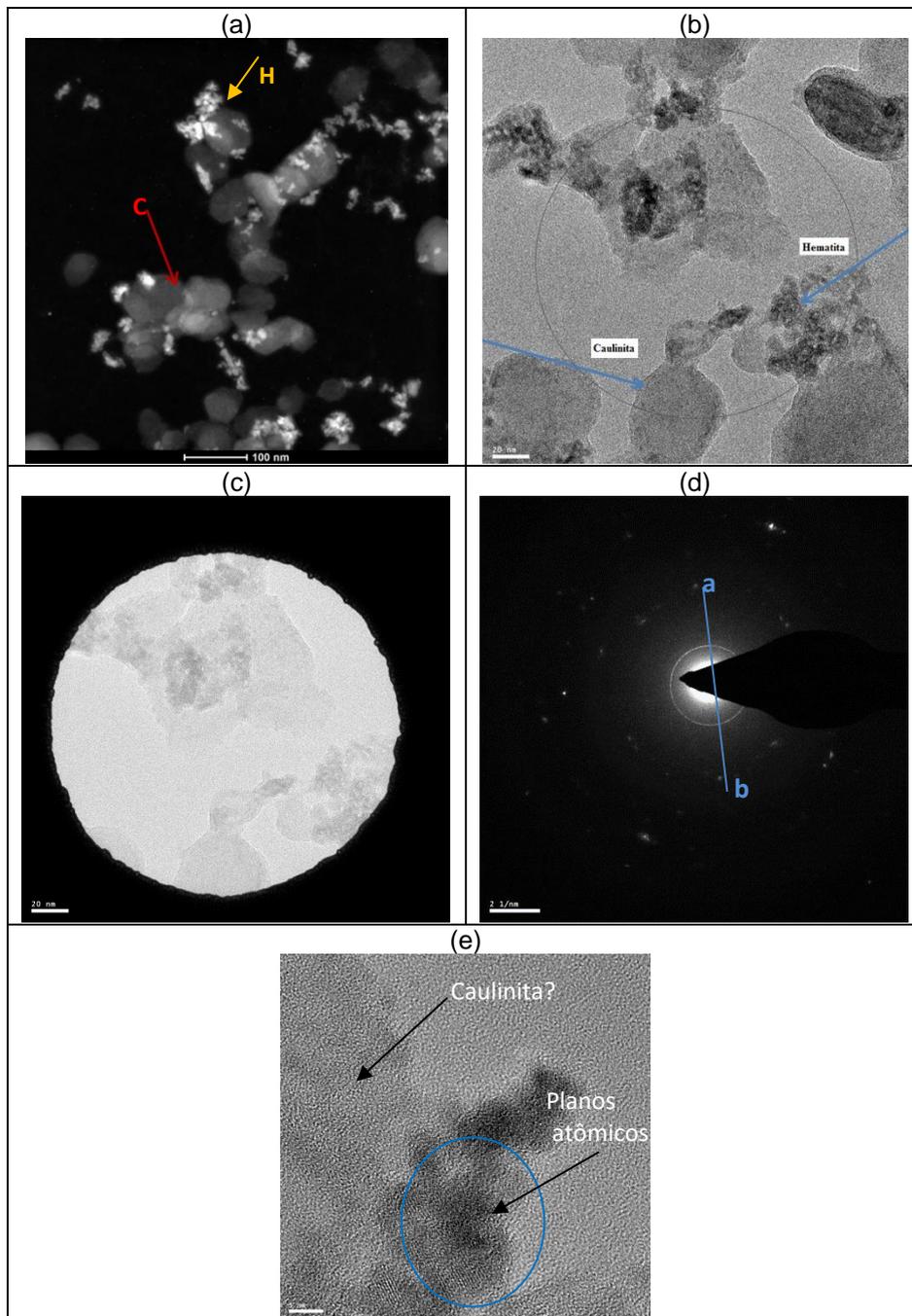


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Durante todas as observações feitas ao longo deste trabalho, a caulinita sempre foi identificada com um mineral no estado cristalino, no entanto, as imagens de alta resolução obtidas para caulinita sugerem a presença de caulinitas no estado amorfo (Figura 17) entre as nanopartículas.

Figura 17. Imagens de microscópio eletrônico de transmissão (MET) de alta resolução de caulinita sem estrutura cristalina, hematita cristalina, e demais informações. (a) imagem do campo em observação, presença de caulinita-C e hematita-H da fração < 100 nm; (b) (c) campo menor, em alta resolução; (d) análise de raios-x ($ab/2 = d =$

espaçamento entre planos atômicos); (e) estrutura cristalina da hematita e ausência de estrutura na “caulinita”.

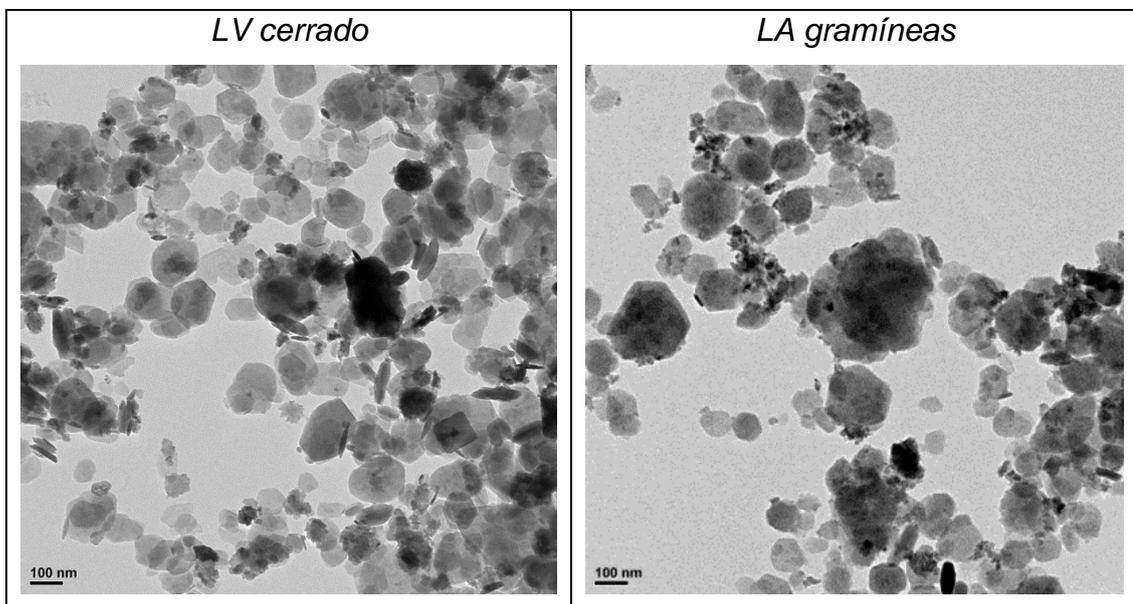


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Como ilustração seguem apresentadas na Figura 18, duas imagens obtidas em MET da fração argila do Latossolo Vermelho apresentado até agora e para efeitos comparativos uma imagem de um Latossolo Amarelo, sob gramíneas, onde foram contabilizados 74% de caulinita, 17 % de goethita, 4% de hematita, 5% de gibbsita e ausência de maghemita (MALTONI, 1994), para simples observação da diferença

morfológica promovida pela variação nos conteúdos dos óxidos de ferro, uma vez que no LV foram quantificados 76 % de caulinita e 3% de gibbsita, estando as maiores variações vinculadas aos óxidos de ferro (hematita, goethita, e maghemita), mostrando que mesmo em quantidades não muito elevadas estes óxidos alteram a morfologia da fração argila.

Figura 18. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), mostrando os óxidos de ferro agregados/floculados na fração argila completa no solo em estudo (LV cerrado) e em outro com 17 % de goethita (LA gramíneas).

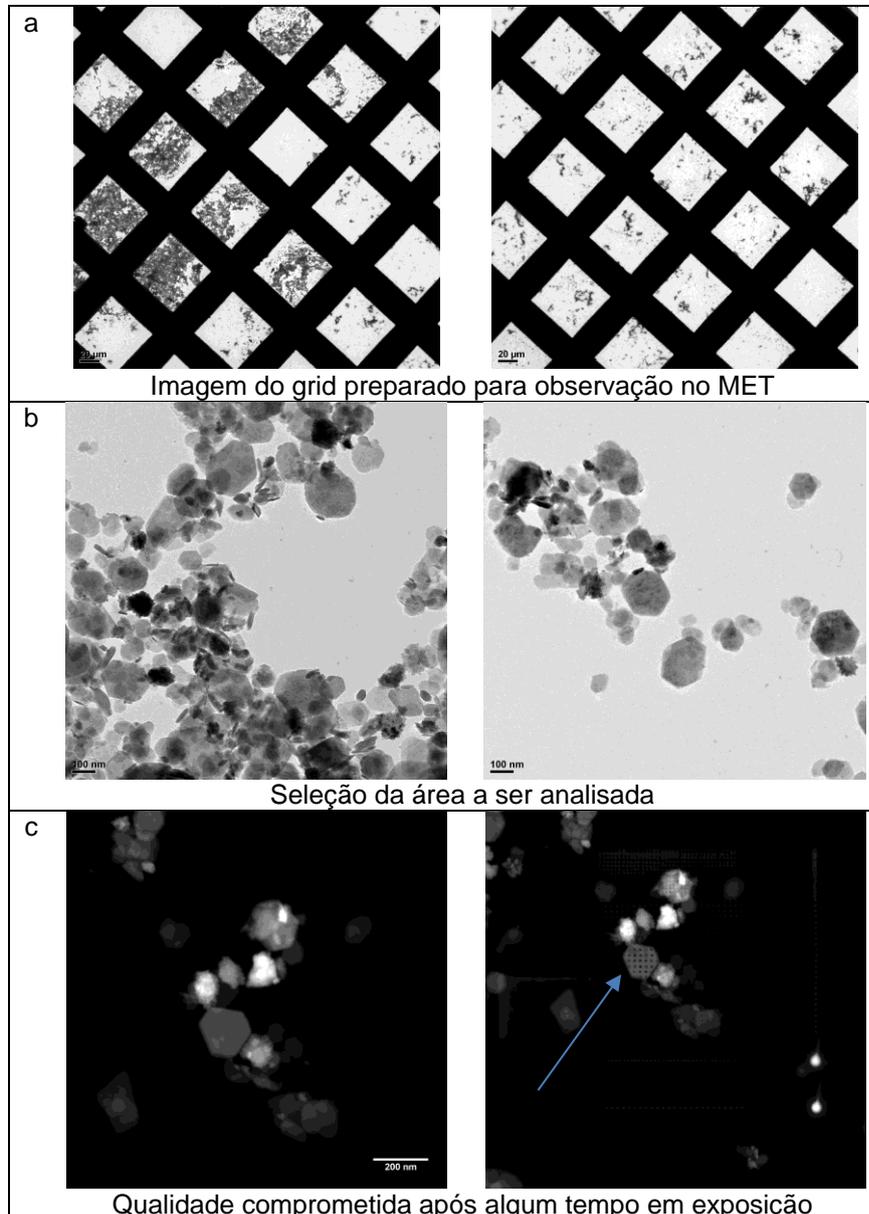


Fonte: Elaboração do próprio autor.

Os trabalhos em microscopia eletrônica de transmissão são promissores, não só por caracterizar uma fração do solo, mas por contribuir para o entendimento de processos que ocorrem no solo, colocando novos conhecimentos nas discussões, caso da adsorção de P, e de outros ânions, e da retenção de carbono, dois temas muito importantes na ciência do solo. No entanto, trabalhar com estes equipamentos tem suas dificuldades/limitações.

A preparação de um grid de nanopartículas naturais pode demandar testes de diluições que chegam a produzir várias dezenas de amostras, para que apenas algumas possam ser utilizadas de modo satisfatório (Figura 19a),

Figura 19. Algumas dificuldades enfrentadas (a) grid com problema, a amostra não está bem distribuída, (b) poucas possibilidades para avaliar partículas individuais e (c) tempo de exposição da amostra no microscópio, promove danos irreparáveis à mesma.



Fonte: Elaboração do próprio autor.

Em amostras prontas, nem sempre se consegue vários locais repetidos para avaliar partículas isoladas (Figura 19b), e em se tratando de nanopartículas naturais, às vezes é necessário voltar ao laboratório e preparar novas amostras. Por fim, o tempo de permanência da amostra sob a fonte de elétrons, nos microscópios de transmissão, pode destruir parte da sua amostra (Figura 19 c).

5 CONCLUSÃO

- ✓ Os óxidos de Ferro presentes em amostras de Latossolo Vermelho sob Cerrado nativo, foram identificados como hematita;
- ✓ As medidas de tamanho da hematita indicam a existência de minerais com tamanho variando de 10 a 15 nm;
- ✓ A hematita tem estrutura cristalina bem definida, mesmo quando com poucos nanômetros;
- ✓ A identificação destas nanopartículas naturais do solo podem ajudar a melhor entender processos como adsorção de P e retenção de C;
- ✓ O protocolo desenvolvido para extrair as nanopartículas do solo foi eficiente;
- ✓ A distribuição do P, considerando as nanopartículas mostrou associação deste com óxidos de Fe e Ti;

REFERÊNCIAS

BAALOUSHA, M.; LEAD, J. R. Size fractionation and characterization of natural aquatic colloids and nanoparticles. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 1.386, n. 1-3, p. 93-102, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.05.039>

BISWAS, P.; WU, C. Y. Nanoparticles and the environment. **Journal of the Air & Waste Management Association**, Pittsburgh, v. 55, p. 708-746, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464656>

BRASIL. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Inmetro. **Portaria nº 590, de 02 de dezembro de 2013**. Atualiza o Quadro Geral de Unidades de Medida adotado pelo Brasil, na forma do Anexo a esta Resolução, disponibilizado no sitio www.inmetro.gov.br. Brasília, DF, 2013. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/unidLegaisMed.asp>. Acesso em: 10 jan. 2017.

BUFFLE, J.; PERRET, D.; NEWMAN, M. The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids, and macromolecules. *In*: BUFFLE, J.; van LEEUWEN (ed.) **Environmental particles**. Chelsea: Lewis Publ., 1992. P. 171-231. v. 1. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780429286223>

CHEKLI *et al.* Characterisation of Fe-oxide nanoparticles coated with humic acid and Suwannee River natural organic matter. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 461, p. 19-27, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.083>

COLOMBO, C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 58, p. 1261–1269, 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90380-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90380-8)

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2011. 230 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Brasília, DF: EMBRAPA, 2013. 353 p.

FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 72, p. 37-51, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(96\)00010-9](https://doi.org/10.1016/0016-7061(96)00010-9)

GIASUDDIN, A. B. M.; KANEL, S. R.; CHOI, H. Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal. **Environmental Science and Technology**, Dordrecht, v. 41, p. 2022–2027, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/es0616534>.

HARRIS, W.; WHITE, G. N. X-ray diffraction techniques for soil mineral identification. *In*: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (ed.) **Methods of soil analysis**, Hoboken, Mineralogical methods: Madison: Wisconsin, Soil Science Society of America, p. 81-115, 2008. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c4>

HOCELLA, M. F. *et al.*, Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork river superfund complex: Implication for metal transport and bioavailability. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 69, p. 1651-1663, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.038>

HOCELLA, M. F. *et al.*, Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems. **Science**, Washington, v. 319, p. 1631–1635, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1141134>

KHAWMEE, K. *et al.* Surface charge properties of kaolinite from Thai soils. **Geoderma**, Washington, v. 192, p. 120–131, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.07.010>

LADEIRA, F. S. B.; CELARINO, A. L. S. Mineralogia da fração argila dos solos de uma topossequência na transição vertente-sedimentos aluviais quaternários do rio Mogi Guaçu na estação ecológica de Jataí, Luis Antônio-SP. *In*: CONGRESSO ARGENTINO DE CUATERNÁRIO Y GEOMORFOLOGÍA, 4.; CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ESTUDOS DO QUATERNÁRIO, 12.; REUNIÓN SOBRE EL CUATERNÁRIO DE AMÉRICA DEL SUR, 2., 2009, La Plata, Argentina. **Anais** [...] La Plata, 2009. v.1, p. 200-211.

LEAD, J. R.; WILKINSON, K. J. Aquatic colloids and nanoparticles: Current knowledge and future trends. **Environmental Chemistry**, Cambridge, v. 3, p. 159–171, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1071/EN06025>

LU, S. G.; SUN, F. F.; ZONG, Y. T. Occurrence, Structure and Mineral Phases of Nanoparticles in an Anthrosol. **Pedosphere**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 273–280, 2013. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(13\)60016-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(13)60016-8).

MALTONI, K. L. **Estudo da compactação e, ou, adensamento em subsuperfície de latossolos sob diferentes usos**. 1994. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1994.

MALTONI, K. L.; MELLO, L. M. M.; DUBBIN, W. E. The effect of Ferralsol mineralogy on the distribution of organic C across aggregate size fractions under native vegetation and no-tillage agriculture. **Soil Use and Management**, Chichester, v. 33, p. 1-11, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1111/sum.12339>

MAURICE, P. A., HOCELLA, M. F. Nanoscale particles and processes: A new dimension in soil science. **Advances in Agronomy**, Maryland Heights, v. 100, p. 123–153. 2008. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)00605-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)00605-6).

MAYO, J. T. *et al.*, The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. **Science and Technology of Advanced Materials**, Abingdon, v. 8, p. 71-75, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.10.005>

MELO, V. F. *et al.* Chemical and Mineralogical Properties of Kaolinite-Rich Brazilian Soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 65, p. 1324-1333, 2001. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.6541324x>

MEMON, M. *et al.*, Characterization and quantification of iron oxides occurring in low concentration in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 40, p. 1625-178, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1080/00103620802649005>

NAVROTSKY, A.; MAZEINA, L.; MAJZLAN, J. Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. **Science**, Washington, v. 319, p. 1635-1638. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1148614>

NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE – NNI. **What's so special about the nanoscale?**. Alexandria: NNI, 2017. Disponível em: <https://www.nano.gov/nanotech-101/special>. Acesso em: 10 jan. 2017.

NATIONAL NANOTECHNOLOGY INITIATIVE - NNI. **Nanotechnology**: big things from a tiny world. Alexandria: NNI, 2008. 12 p. Disponível em: http://www.nano.gov/sites/default/files/pub_resource/nanotechnology_bigthingsfroma_tinyworld-print.pdf. Acesso em: 10 jan. 2017.

NIMMO, J. R.; PERKINS, K. S. Aggregate stability and size distribution. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (ed). **Methods of soil analysis**, Part 4, physical methods: Madison: Wisconsin, Soil Science Society of America, 2002. p. 317-328. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.4.c14>

PENNELL, K. D. Specific surface area. In: ELIAS, S. A. (ed.) **Reference module in earth systems and environmental sciences**. Amsterdam: Elsevier, 2016. p. 13-19. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09583-X>.

PLATHE, K. L.; von der KAMMER, F.; HASSELLÖV, M.; MOORE, J.; MURAYAMA, M.; HOFMANN, T.; HOHELLA, M. F. Using FIFFF and aTEM to determine trace metal–nanoparticle associations in riverbed sediment. **Environmental Chemistry**, Cambridge, v. 7, p. 82–93. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1071/EN09111>

QAFOKU, N. P. Terrestrial nanoparticles and their controls on soil-/geo-processes and reactions. In: SPARKS, D. L. (ed.) **Advances in agronomy**. London: Academic Press, 2010. v. 107, p. 33-91. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)07002-1](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)07002-1).

RAIJ, B. van. *et al.*, **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas - IAC, 2001. 285 p.

RASBAND, W. S. **Image J**: image processing and analysis in Java. Bethesda: U.S. National Institutes of Health, 1997. Disponível em: <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 1997. Acesso em: 10 jan. 2017.

SETA, A. K.; KARATHANASIS, A. D. Water dispersible colloids and factors influencing their dispersibility from soil aggregates. **Geoderma**, Washington, v. 74, p. 255 – 266, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(96\)00066-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(96)00066-3).

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, F. C. Mineral in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay minerals**, Cambridge, v. 43, p. 137 – 154, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.1.11>

SHANG, C.; ZELAZNY, L. W. Selective dissolution techniques for mineral analysis of soils and sediments. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (ed.). **Methods of soil analysis**, Part 5, mineralogical methods. Madison: Wisconsin, Soil Science Society of America, 2008. p. 33-80. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c3>

SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES - SI. Duque de Caxias (RJ): INMETRO/CICMA/SEPIN, 2012. 94 p.

SOUKUP, D. A. *et al.* Preparing soil for mineralogical analyses. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (ed.) **Methods of soil analysis**, Part 5, mineralogical methods. Madison: Wisconsin, Soil Science Society of America, 2008. p. 13-31. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c2>

THENG, B. K. G.; YUAN, G. Nanoparticles in the soil environment. **Elements**, [s. l.], v. 4, p. 395–399, 2008. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.6.395>

TSAO, T. M.; CHEN, Y. M.; WANG, M. K. Structural transformation and physicochemical properties of environmental nanoparticles by comparison of various particle-size fractions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 75, p. 531-541, 2011. <https://doi.org/10.2136/sssaj2010.0098>

WAYCHUNAS, G. A. Structure, aggregation and characterization of nanoparticles. In: BANFIELD, J.F.; NAVROTSKY, A. (ed.). **Nanoparticles and environment: reviews in mineralogy and geochemistry**. [S. l.]: Miner. Soc. Am. and Geochem. Soc., 2001. v. 44, p. 105 - 166. DOI: <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.44.04>

WAYCHUNAS, G. A.; KIM, C. S.; AND BANFIELD, J. F. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: Unique properties and contaminant scavenging mechanisms. **Journal of Nanobiotechnology**, London v. 7, p. 409–433. 2005. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-6931-x>

WAYCHUNAS, G. A.; ZHANG, H. Z. Structure, chemistry, and properties of mineral nanoparticles. **Elements**, [s. l.], v. 4, p. 381–387. 2008. DOI: <https://doi.org/10.2113/gselements.4.6.381>

WHITE, G. N. Scanning electron microscopy. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (ed.) **Methods of soil analysis: Part 5, Mineralogical methods**. Madison: Wisconsin, Soil Science Society of America, 2008, p. 269-297.

WIESNER, M. R. *et al.* Decreasing uncertainties in assessing environmental exposure, risk, and ecological implications of nanomaterials. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 43, p. 6458-6462, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/es803621k>

WILSON, M. A. *et al.*, Nanomaterials in soils. **Geoderma**, Washington, v. 146, p. 291–302, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.06.004>

YARON- MARCOVICH, D. *et al.* High resolution electron microscopy (HRTEM) structural studies of organo-clay nanocomposites. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 39, p. 1231- 1238, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/es049020h>

ZHANG, W. X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. **Journal of Nanoparticle Research**, Dordrecht, v. 5, p. 323–332. 2003. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1025520116015>