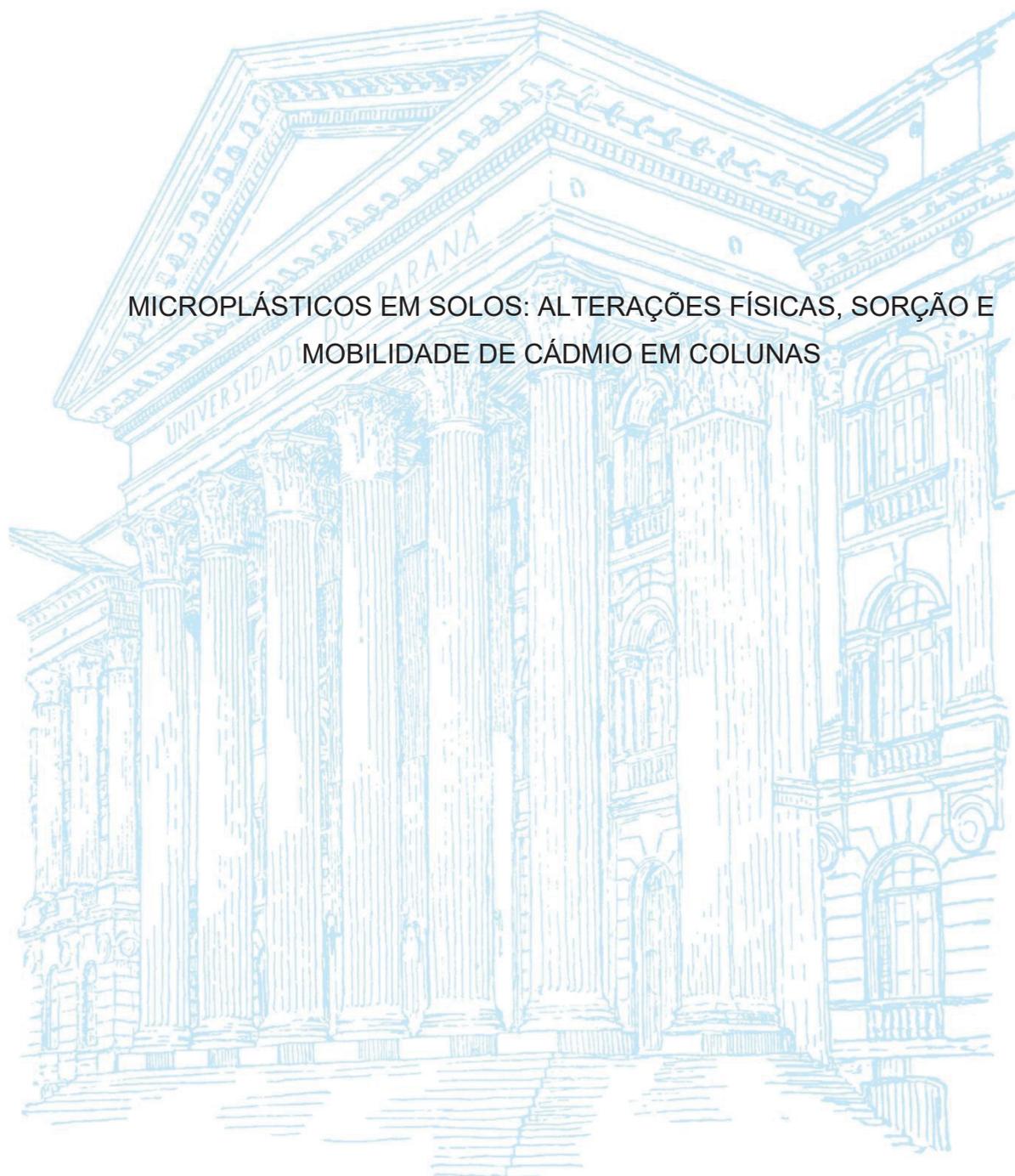


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GABRIEL DOS SANTOS DA CRUZ

MICROPLÁSTICOS EM SOLOS: ALTERAÇÕES FÍSICAS, SORÇÃO E
MOBILIDADE DE CÁDMIO EM COLUNAS



CURITIBA

2025

GABRIEL DOS SANTOS DA CRUZ

MICROPLÁSTICOS EM SOLOS: ALTERAÇÕES FÍSICAS, SORÇÃO E
MOBILIDADE DE CÁDMIO EM COLUNAS

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em
Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias,
Universidade Federal do Paraná, como requisito
parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência
do Solo, Área de Concentração Solo e Ambiente.

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Eloana Janice
Bonfleur

Coorientador: Prof. Dr. André Carlos Auler

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

Cruz, Gabriel dos Santos da
Microplásticos em solos: alterações físicas, sorção e mobilidade de cádmio em colunas / Gabriel dos Santos da Cruz. – Curitiba, 2025.
1 recurso online: PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo.

Orientadora: Profa. Dra. Eloana Janice Bonfleur
Coorientador: Prof. Dr. André Carlos Auler

1. Solos - Densidade. 2. Química do solo. 3. Cádmio. 4. Porosidade. I. Bonfleur, Eloana Janice. II. Auler, André Carlos. III. Universidade Federal do Paraná. Programa Pós-Graduação em Ciência do Solo. IV. Título.

Bibliotecária: Elizabeth de Almeida Licke da Luz CRB-9/1434



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIA DO SOLO -
40001016014P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação CIÊNCIA DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **GABRIEL DOS SANTOS DA CRUZ**, intitulada: **MICROPLÁSTICOS EM SOLOS: ALTERAÇÕES FÍSICAS, SORÇÃO E MOBILIDADE DE CÁDMIO EM COLUNAS**, sob orientação da Profa. Dra. ELOANA JANICE BONFLEUR, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 25 de Fevereiro de 2025.

Assinatura Eletrônica
28/02/2025 17:06:03.0
ELOANA JANICE BONFLEUR
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
25/02/2025 13:13:27.0
DANIEL VIDAL PEREZ
Avaliador Externo (EMBRAPA)

Assinatura Eletrônica
06/03/2025 16:04:13.0
DANIEL HANKE
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
25/02/2025 20:45:51.0
GABRIEL NUTO NÓBREGA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ)

Assinatura Eletrônica
25/02/2025 13:02:41.0
NERILDE FAVARETTO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

A todos os meus familiares que por infortúnio não tiveram o privilégio de ter uma educação formal, bem como a aqueles que buscando formas de atender as necessidades básicas da família, precocemente, abandonaram a escola e se viram entregues ao labor tendo sua infância interrompida.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A todos que contribuíram para minha educação, em especial a minha mãe adotiva, Deuzuite, que me incentivou a continuar estudando e é o alicerce para toda a família.

A todos os amigos que fiz nesta jornada, em especial a aqueles que cultivei nesses últimos, pois graças a eles uma caminha desafiadora, como esta que trilhei, tornou-se prazerosa.

A Universidade Federal do Paraná (UFPR), pela oportunidade de realização do curso.

A todos os professores do programa de pós-graduação em ciência do solo que sempre se mostraram solícitos a me auxiliar na resolução de problemas acadêmicos, bem como a se disporem a dar uma palavra amiga quando preciso.

A todos os funcionários do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR, que proporcionaram um ambiente profissional e igualmente acolhedor, assim, facilitando minha estadia.

Às técnicas de laboratório Fabiane, Carla e Maria, que me auxiliaram nas atividades exercidas ao longo desses anos. Em especial esta última, Maria Aparecida Carvalho, que sempre se dispôs a me ajudar no que fosse preciso e se mostrou ser uma grande amiga.

À minha orientadora, Eloana J. Bonfleur, pela confiança, respeito e incentivo depositado em mim, o que contribuiu para minha formação, amadurecimento e autoconfiança como pesquisador.

Ao meu co-orientador, André C. Auler, que por muitos momentos foi além do seu papel como orientador, mas sempre mostrou-se como um amigo querido mostrando-me alternativas para que eu pudesse continuar acreditando.

Por fim, deixo meu muitíssimo obrigado, ao Prof. Dr. Vander F. Melo que com seu brilhantismo acadêmico me conduziu da melhor forma em minha jornada científica, e com o seu bom humor, me fez rir em momentos difíceis.

RESUMO

A contaminação ambiental com microplásticos (MP) pode impactar tanto a dinâmica de sorção de cádmio (Cd^{2+}) quanto as propriedades físicas dos solos. Este estudo investigou os efeitos de MP de polietileno de alta densidade (HDPE), em dois tamanhos (150 μm e 40–48 μm), sobre: (i) alterações nas características físicas dos solos, incluindo porosidade (total, macro, meso e microporos), densidade aparente (D_s) e condutividade hidráulica, e como essas mudanças afetam a mobilidade de Cd^{2+} ; (ii) a adsorção de Cd na fração mineral do solo, considerando interações por esfera interna e externa. O experimento foi conduzido em colunas de lixiviação preenchidas com solos de três classes distintas: Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK), com textura, mineralogia e teores de matéria orgânica contrastantes. Foram preenchidas 27 colunas (três seções de 0,05 m de altura x 0,15 m de diâmetro) com amostras deformadas (< 2 mm) dos horizontes A e Bi (CX e CH) e A, E e Bh (EK). Na camada superior (0–0,05 m), foram adicionados 2% (m/m) de MP, e as colunas incubadas por 90 dias com 10 aplicações periódicas de solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aumentando a concentração a cada duas aplicações (92–1186 mg L^{-1}). Foram avaliados os atributos físicos porosidade, densidade aparente e condutividade hidráulica; concentração de Cd^{2+} no lixiviado (total e solúvel) e; os teores de Cd^{2+} nas formas pseudo-total, solúvel em água, trocável e adsorvida por esfera interna nos minerais de argila para cada camada das colunas. A presença de MP diminuiu a D_s apenas nas camadas mais profundas (0,10–0,15 m) do CX e CH, indicando descida de MP ao longo das colunas, mais intensa no CH. Isso resultou em redução de porosidade total (Pt), macro (Ma) e mesoporos (Me) nas camadas intermediárias do CH, enquanto no EK, os MPs foram confinados na camada superior devido à alta proporção de areia (886 g kg^{-1}). Apesar das mudanças físicas, a mobilidade de Cd^{2+} não foi afetada, mesmo com a presença de MPs na segunda camada do CH. Os resultados demonstram que os MPs afetam diferentemente solos com texturas e mineralogias contrastantes, alterando a biodisponibilidade de Cd^{2+} e propriedades físicas específicas, com potencial implicação para a dinâmica de poluentes em solos contaminados. Já na dinâmica de sorção de Cd^{2+} no solo, a presença de MP não alterou os teores de Cd pseudo-total em nenhum solo. Contudo, no CX, observou-se aumento nas frações trocáveis e solúveis em água do Cd, indicando maior biodisponibilidade e tornando este solo mais suscetível à dupla contaminação. No CH, o MP de 150 μm promoveu aumento do Cd trocável nas duas camadas superiores, devido à interação com as propriedades físicas, que restringiu a mobilidade do MP. A difusão dos íons metálicos e o tempo de residência influenciaram as alterações na sorção de Cd^{2+} no CH e EK, onde as cargas negativas predominantes inibiram mudanças significativas. No lixiviado do CX, o MP de menor diâmetro aumentou o Cd particulado, enquanto no CH ambos os MPs aumentaram o Cd solúvel.

Palavras-chave: densidade do solo, fracionamento químico do solo, macroporosidade, dinâmica de sorção, microporosidade.

ABSTRACT

Environmental contamination with microplastics (MP) can impact both the dynamics of cadmium (Cd) sorption and the physical properties of soils. This study investigated the effects of high-density polyethylene (HDPE) MP, in two sizes (150 μm and 40–48 μm), on: (i) changes in soil physical characteristics, including porosity (total, macro, meso and micropores), bulk density (Ds) and hydraulic conductivity, and how these changes affect Cd^{2+} mobility; (ii) the adsorption of Cd in soil organic and mineral fractions, considering internal and external sphere interactions. The experiment was conducted in leaching columns filled with soils of three distinct classes: Udic Inceptisols (KF), Humic Inceptisols (KA) and Orthods Spodosols (CA), with contrasting textures, mineralogy and organic matter contents. Twenty-seven columns (three sections of 0.05 m in height x 0.15 m in diameter) were filled with disturbed samples (< 2 mm) from the A and Bw (CX and CH) and A, E and Bh (EK) horizons. In the upper layer (0–0.05 m), 2% (w/w) of MP was added, and the columns were incubated for 90 days with 10 periodic applications of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solution (92–1186 mg L^{-1}). The physical parameters of the soils were evaluated, as well as the Cd fractions (pseudo-total, water-soluble, exchangeable and adsorbed by the inner sphere). Physically, the presence of MP negatively affected BD only in the deepest layers (0.10–0.15 m) of KF and KA, indicating a decrease in MP along the columns, more intense in KA. This resulted in a reduction in total porosity (TP), macropores (Ma) and mesopores (Me) in the intermediate layers of KA, while in CA, MPs were confined in the upper layer due to the high proportion of sand (886 g kg^{-1}). Despite the physical changes, Cd^{2+} mobility was not affected, even with the presence of MPs in the second layer of KA. The results demonstrate that MPs affect soils with contrasting textures and mineralogies differently, altering Cd^{2+} bioavailability and specific physical properties, with potential implications for the dynamics of pollutants in contaminated soils. Regarding the dynamics of Cd^{2+} sorption in soil, the presence of MP did not alter the pseudo-total Cd contents in any soil. However, in KF, an increase in the exchangeable and water-soluble fractions of Cd was observed, indicating greater bioavailability and making this soil more susceptible to double contamination. In KA, the 150 μm MP promoted an increase in exchangeable Cd in the two upper layers, due to the interaction with the physical properties, which restricted the mobility of the MP. The diffusion of metal ions and the residence time influenced the changes in Cd^{2+} sorption in KA and CA, where the predominant negative charges inhibited significant changes. In the KF leachate, the smaller diameter MP increased particulate Cd, while in KA both MPs increased soluble Cd.

Keywords: soil density, soil chemical fractionation, macroporosity, sorption dynamics, microporosity.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
REFERÊNCIAS	20
2 CAPÍTULO I: MICROPLÁSTICOS EM SOLOS COM TEXTURA E MINERALOGIA CONTRASTANTES: ALTERAÇÕES EM ATRIBUTOS FÍSICOS E SEUS EFEITOS NA MOBILIDADE DE CÁDMIO	23
RESUMO	23
ABSTRACT	24
2.1 INTRODUÇÃO	25
2.2 MATERIAL E MÉTODOS	27
2.2.1 Coleta e preparo das amostras de solos	27
2.2.2 Caracterização dos solos	27
2.2.2.1 Textura, área superficial específica e parâmetros da fertilidade.....	27
2.2.2.2 Análises mineralógicas	28
2.2.3 Montagem do ensaio em colunas.....	29
2.2.4 Análises físicas dos solos ao final do experimento	31
2.2.5 Análises estatísticas	32
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
2.3.1 Densidade de partículas (D_p), aparente (D_s) e Porosidade Total dos solos	33
2.3.2 Distribuição de poros dos solos.....	35
2.3.3 Mobilidade de Cd^{2+} nos solos.....	40
2.4 CONCLUSÕES	42
REFERÊNCIAS	43
3 CAPÍTULO II: MICROPLÁSTICOS EM SOLOS COM TEXTURA, TEOR DE CARBONO ORGÂNICO E MINERALOGIA CONTRASTANTES: ALTERAÇÕES NAS FORMAS DE ADSORÇÃO DE CÁDMIO E DA SUA MOBILIDADE EM COLUNAS DE SOLO.	48
RESUMO	48
ABSTRACT	49
3.1 INTRODUÇÃO	50
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	52
3.2.1 Coleta e preparo das amostras de solos	52
3.2.2 Ensaio em colunas de lixiviação.....	53

3.2.3 Análise Cádmio lixiviado.....	55
3.2.4 Teor pseudo-total de Cádmio	55
3.2.5 Análise Sequencial de Cádmio.....	55
3.2.6 Análises estatísticas	57
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
3.3.1 Cádmio pseudo-total	58
3.3.2 Análise sequencial de cádmio	60
3.3.2.1 Cádmio solúvel	60
3.3.2.2 Cádmio Trocável (esfera externa)	63
3.3.2.3 Cádmio Esfera Interna na fração argila	66
3.3.3 Cádmio lixiviado total, solúvel e particulado	69
3.4 CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS	73
4 CONCLUSÃO GERAL.....	78
REFERÊNCIAS.....	79
APÊNDICE 1 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA REFERENTE AOS ATRIBUTOS FÍSICOS DO CAPÍTULO I	89
APÊNDICE 2 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA REFERENTE AOS CÁDMIO LIXIVIADO DO CAPÍTULO I.....	90
APÊNDICE 3 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA REFERENTE A ANÁLISE SEQUENCIAL DE CÁDMIO DO CAPÍTULO II.....	91
APÊNDICE 4 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA REFERENTE A ANÁLISE SEQUENCIAL DE CÁDMIO DO CAPÍTULO II.....	92
APÊNDICE 5 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO TAMANHO 40-48 µM	93
ANEXO 1 – CROQUI DO ENSAIO EXPERIMENTAL EM CASA DE VEGETAÇÃO SOB DELINEAMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO	94
ANEXO 2 – INÍCIO DO PROCESSO DE SATURAÇÃO DAS COLUNAS DE SOLO POR CAPILARIDADE.	95
ANEXO 3 – COLUNAS MONTADAS, SATURADAS E CASUALIZADAS.	96
ANEXO 4 – FRASCOS E EQUIPOS COM SOLUÇÃO DE $CD(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.	97
ANEXO 5 – EXPERIMENTO EM EXECUÇÃO.	98
ANEXO 6 – COLUNAS DESMONTADAS E SECCIONADAS.	99

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é 4º país no ranking de maior produtor de resíduo plástico no mundo, atrás apenas dos EUA, China e Índia. Nossa produção é cerca de 11,3 milhões de toneladas, no entanto, apenas 145 mil toneladas são recicladas (Aguiar e Manning, 2020). O que é considerada uma taxa de reciclagem extremamente baixa (1,2%) tendo em vista a taxa de países como Alemanha (37,94%), EUA (34,60%), Reino Unido (31,45%), China (21,92%) e Canadá (21,25%) (Kaza et al., 2018).

Quando descartados de forma incorreta, os resíduos plásticos reagem com o meio, liberando substâncias químicas e polímeros, como resultado da sua degradação (Verma et al., 2016). E, tais produtos gerados a partir dessa degradação, são os fatores determinantes para o grau e extensão dos impactos tanto ao meio ambiente como a saúde humana. Assim, é de suma importância conhecermos os produtos químicos liberados, tipo de plástico e seu tamanho (Alabi et al., 2019; Pandey et al., 2023).

Os plásticos entraram em uso durante a segunda metade do século XX, mas devido a sua produção em larga escala, uso excessivo em várias indústrias e produtos, fazem com que esses materiais, embora relativamente novos, tornem-se uma ameaça a saúde humana e ao meio ambiente (Gündoğdu e Çevik 2017; Osman et al., 2020).

Após a sua fragmentação os resíduos plásticos podem ter seus fragmentos classificados de acordo com o seu tamanho: macrolásticos (> 2 cm), mesoplásticos (5 mm a 2 cm), microlásticos (<5 mm) e nanoplásticos (<1 µm) (Blettler et al., 2017; Van Cauwenberghe et al., 2015). Em estudo realizado por Thompson et al. (2004), que teve por objetivo o estudo da poluição plástica oceânica no Reino Unido, cunhou-se pela primeira vez o termo “microlástico”, que foi, e é, usado para descrever partículas plásticas como tamanho inferior a 5 mm (Sa’adu e Farsang 2023).

Os microlásticos (MPs) podem ser classificados em 2 categorias, microlásticos primários e secundários, em que os MPs primários são fabricados intencionalmente e adicionados em produtos como cosméticos, detergentes, tintas, medicamentos, fraldas e inseticidas. Já os MPs secundários se formam involuntariamente como resultado da degradação de polímeros maiores, o que pode ocorrer devido a fatores físicos, químicos ou biológicos (Andrady 2017; Duis e Coors 2016).

Além disso, os MPs podem ser também categorizados de acordo com a sua forma, sendo divididos em 5 grupos principais: fragmentos, fibras, espuma, pellets e filmes. Ou ainda ser classificados com base na sua constituição química, sendo dividido em 6 categorias: polietileno, poliestireno, polipropileno, poliuretano, cloreto de polivinila e tereftalato de polietileno (He et al., 2022; Anderson et al., 2017).

Estudos recentes têm mostrado que os MPs são um risco a saúde humana, devido a biomagnificação que acontece quando espécies de níveis tróficos superiores se alimentam de espécies contaminadas por MPs, levando assim a contaminação até a cadeia alimentar humana (Clarke e Smith 2011; Miller et al., 2020).

Esses MPs podem permanecer no trato digestivo ou migrar para a corrente sanguínea dos animais, quando isso acontece ele carrega consigo outros contaminantes e produtos químicos que ligam-se a eles durante seu processo de produção ou descarte (Huang et al., 2023). Recentemente, em um estudo realizado com placentas humanas encontrou-se 12 fragmentos de MPs em 4 das 6 placentas analisadas (Ragusa et al., 2021).

Devido as suas características diferentes, os MPs percorrem caminhos distintos até o solo. Os MPs primários chegam no solo através de drenos individuais, sistemas de drenagem padrão e sistemas de tratamento de efluentes de águas residuais (Surendran et al., 2023). Já os MPs secundários encontram seu caminho ao solo através de mecanismos naturais, como carreamento de ventos e/ou enxurradas (Surendran et al., 2023).

Além disso, eles também podem ser transportados por mecanismos antrópicos como o processo de coleta de resíduos sólidos urbanos e seu processamento e transporte (Surendran et al., 2023). Já em regiões rurais as atividades agrícolas, como o uso coberturas plásticas de polietileno, túneis de polietileno, contêineres, materiais de embalagem e rede, fardos de silagem etc. introduzem esses MPs no solo (Horton et al., 2017).

A migração de MPs sofre influência dos fatores bióticos e abióticos do solo. Dentre os bióticos pode-se citar os microrganismos do solo e as raízes das plantas. Já os fatores abióticos incluem as propriedades físicas e químicas do solo, como espaço poroso, fraturas, textura, pH, teor de matéria orgânica e mineralogia do solo, lixiviação, ciclos de secagem e de umedecimento, ação eólica, escoamento

superficial, cultivo agrícola e propriedades microplásticas (tamanho, forma, densidade, carga química e superfície) (Huang et al., 2022; Zhao et al., 2022a, b).

A co-migração, isto é, o carreamento de poluentes juntamente com os processos de movimentação dos MPs não tem recebido atenção nas pesquisas recentes. A co-migração acontece devido a capacidade das partículas de MPs envelhecidas adsorverem contaminantes diversos, durante a migração, como metais pesados e poluentes orgânicos. Com isso, esses contaminantes são transportados entre os horizontes do solo (Cao et al., 2021). Essa co-migração leva uma contaminação complexa do solo, o que gera dificultada na sua mitigação e, ou remediação (Zhao e Zhang, 2023).

A fragmentação dos MPs no solo, atenua a atividade microbiana, e infere no sistema solo-planta (Souza Machado et al., 2019). Anualmente toneladas de MPs são dispostos nos agroecossistemas, sem uma quantificação exata e pouquíssimos estudos sobre a totalidade dos efeitos negativos no solo (Welden e Lusher, 2020). A principal fonte de entrada de MPs em solos agrícolas, são provenientes de fertilizantes orgânicos, esterco e biofósforos (Stubenrauch e Ekardt, 2020).

Em estudo realizado por Crossman et al. (2020) em solo fertilizado por biofósforos, foi detectada a presença de MPs em camadas superficiais (0–0,05, 0,05–0,1 cm e 0,1–0,15 m) e acúmulo gradativo em maiores profundidades, confirmando a ocorrência de movimento descendente das partículas. Supostamente, outra via de entrada de MPs no solo, parte da hipótese de polímeros presos em folhas presentes na serapilheira advindas do transporte eólico ou por precipitação (Bi et al., 2020).

A hipótese do presente trabalho é que a presença, distribuição e tamanho dos microplásticos de polietileno de alta densidade (HDPE) em diferentes solos, altera os atributos físicos e a mobilidade de cádmio (Cd^{2+}) em colunas de solo. O objetivo deste trabalho foram: i) avaliar as influências de MP de polietileno de alta densidade (HDPE) de dois tamanhos (150 μm e 40-48 μm) sobre a distribuição de poros (porosidade total (Pt), macro (Ma), meso (Me) e microporosidade (Mi)), densidade aparente do solo (Ds) e condutividade hidráulica de diferentes classes de solo com texturas e mineralogia contrastantes; (ii) avaliar se as possíveis alterações físicas dos solos pela contaminação com MP afetam a mobilidade de um segundo poluente (Cd^{2+}); (iii) identificar possíveis alterações induzidas pelos MP de HDPE na quantidade de adsorção de Cd por esfera externa na CTC dos colóides

minerais e por esfera interna na superfície dos minerais de solos com textura, teor de matéria orgânica e mineralogia da fração argila contrastantes. Para isso, desenvolvemos dois capítulos: 1) Microplásticos em solos com textura e mineralogia contrastantes: alterações em atributos físicos e seus efeitos na mobilidade de cádmio (Cd^{2+}); e 2) Microplásticos em solos com textura, teor de carbono orgânico e mineralogia contrastantes: alterações nas formas de adsorção de cádmio (Cd^{2+}) e da sua mobilidade em colunas de solo.

REFERÊNCIAS

Aguiar, L. K., & Manning, L. (2020). The role of informal and semi-formal waste recycling activities in a reverse logistics model of alternative food networks. **Food Supply Chains in Cities: Modern Tools for Circularity and Sustainability**, 145–169.

Alabi, O. A., Ologbonjaye, K. I., Awosolu, O., & Alalade, O. E. (2019). Public and environmental health effects of plastic wastes disposal: A review. **Journal of Toxicology and Risk Assessment**, 5(21), 1–13.

Anderson, P. J., Warrack, S., Langen, V., Challis, J. K., Hanson, M. L., & Rennie, M. D. (2017). Microplastic contamination in Lake Winnipeg, Canada. **Environmental Pollution**, 225, 223–231.

Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. **Marine Pollution Bulletin**, 119(1), 12–22.

Bi, M., He, Q., & Chen, Y. (2020). What roles are terrestrial plants playing in global microplastic cycling? **Environmental Science & Technology**, 54, 5325–5327.

Blettler, M. C., Ulla, M. A., Rabuffetti, A. P., & Garello, N. (2017). Plastic pollution in freshwater ecosystems: Macro-, meso-, and microplastic debris in a floodplain lake. **Environmental Monitoring and Assessment**, 189, 1–13.

Cao, Y., Zhao, M., Ma, X., Song, Y., Zuo, S., Li, H., & Deng, W. (2021). A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: Mechanism and their combined effect on organisms and humans. **Science of the Total Environment**, 788, 147620.

Clarke, B. O., & Smith, S. R. (2011). Review of ‘emerging’ organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. **Environment International**, 37(1), 226–247.

Crossman, J., Hurley, R. R., Futter, M., & Nizzetto, L. (2020). Transfer and transport of microplastics from biosolids to agricultural soils and the wider environment. **Science of the Total Environment**, 724, 138334.

Duis, K., & Coors, A. (2016). Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: Sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. **Environmental Sciences Europe**, 28(1), 1–25.

Gündoğdu, S., & Çevik, C. (2017). Micro-and mesoplastics in Northeast Levantine coast of Turkey: The preliminary results from surface samples. **Marine Pollution Bulletin**, 118(1–2), 341–347.

He, S., Jia, M., Xiang, Y., Song, B., Xiong, W., Cao, J., ... & Zeng, G. (2022). Biofilm on microplastics in aqueous environment: Physicochemical properties and environmental implications. **Journal of Hazardous Materials**, 424, 127286.

- Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., & Svendsen, C. (2017). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. **Science of the Total Environment**, 586, 127–141.
- Huang, D., Chen, H., Shen, M., Tao, J., Chen, S., Yin, L., ... & Li, R. (2022). Recent advances on the transport of microplastics/nanoplastics in abiotic and biotic compartments. **Journal of Hazardous Materials**, 129515.
- Huang, H., Mohamed, B. A., & Li, L. Y. (2023). Accumulation and fate of microplastics in soils after application of biosolids on land: A review. **Environmental Chemistry Letters**, 1–15.
- Kaza, S., Yao, L. C., Bhada-Tata, P., & Van Woerden, F. (2018). **What a waste 2.0: A global snapshot of solid waste management to 2050**. World Bank. Retrieved from <https://openknowledge.worldbank.org/bitstream/handle/10986/30317/9781464813290.pdf>. Accessed 18 May 2023.
- Miller, M. E., Hamann, M., & Kroon, F. J. (2020). Bioaccumulation and biomagnification of microplastics in marine organisms: A review and meta-analysis of current data. **PLoS ONE**, 15(10), e0240792.
- Osman, A. I., Farrell, C., Al-Muhtaseb, A. H., Al-Fatesh, A. S., Harrison, J., & Rooney, D. W. (2020). Pyrolysis kinetic modelling of abundant plastic waste (PET) and in-situ emission monitoring. **Environmental Sciences Europe**, 32, 1–12.
- Pandey, P., Dhiman, M., Kansal, A., & Subudhi, S. P. (2023). Plastic waste management for sustainable environment: Techniques and approaches. **Waste Disposal & Sustainable Energy**, 1–18.
- Ragusa, A., Svelato, A., Santacroce, C., Catalano, P., Notarstefano, V., Carnevali, O., ... & Giorgini, E. (2021). Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. **Environment International**, 146, 106274.
- Sa'adu, I., & Farsang, A. (2023). Plastic contamination in agricultural soils: A review. **Environmental Sciences Europe**, 35, 1–13.
- Souza Machado, A. A. de., Lau, C. W., Kloas, W., Bergmann, J., Bachelier, J. B., Faltin, E., ... & Rillig, M. C. (2019). Microplastics can change soil properties and affect plant performance. **Environmental Science & Technology**, 53(10), 6044–6052.
- Stubenrauch, J., & Ekardt, F. (2020). Plastic pollution in soils: Governance approaches to foster soil health and closed nutrient cycles. **Environments**, 7(5), 38.
- Surendran, U., Jayakumar, M., Raja, P., Gopinath, G., & Chellam, P. V. (2023). Microplastics in terrestrial ecosystem: Sources and migration in soil environment. **Chemosphere**, 137946.

Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W., ... & Russell, A. E. (2004). Lost at sea: Where is all the plastic? **Science**, 304(5672), 838–838.

Van Cauwenberghe, L., Claessens, M., Vandegehuchte, M. B., & Janssen, C. R. (2015). Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. **Environmental Pollution**, 199, 10–17.

Verma, R., Vinoda, K. S., Papireddy, M., & Gowda, A. N. S. (2016). Toxic pollutants from plastic waste: A review. **Procedia Environmental Sciences**, 35, 701–708.

Welden, N. A., & Lusher, A. (2020). Microplastics: From origin to impacts. In **Plastic, Waste and Recycling: Environmental Impact, Societal Issues, Prevention, and Solutions** (pp. 223–249).

Zhao, M., Liu, R., Wang, X., Zhang, J., Wang, J., Cao, B., ... & Zou, G. (2022a). Controlled-release fertilizer-coated microplastics can dynamically affect the availability of cadmium by regulating the soil environment. **Available at SSRN**, 4075806.

Zhao, S., & Zhang, J. (2023). Microplastics in soils during the COVID-19 pandemic: Sources, migration and transformations, and remediation technologies. **Science of the Total Environment**, 163700.

Zhao, S., Zhang, Z., Chen, L., Cui, Q., Cui, Y., Song, D., & Fang, L. (2022b). Review on migration, transformation and ecological impacts of microplastics in soil. **Applied Soil Ecology**, 176, 104486.

2 CAPÍTULO I: MICROPLÁSTICOS EM SOLOS COM TEXTURA E MINERALOGIA CONTRASTANTES: ALTERAÇÕES EM ATRIBUTOS FÍSICOS E SEUS EFEITOS NA MOBILIDADE DE CÁDMIO

RESUMO

A contaminação ambiental com microplásticos (MP) podem alterar as características físicas dos solos. Os objetivos do presente estudo foram: i) avaliar as influências de MP de polietileno de alta densidade (HDPE) de dois tamanhos (150 μm e 40-48 μm) sobre a distribuição de poros (porosidade total (Pt), macro (Ma), meso (Me) e microporosidade), densidade aparente do solo (Ds) e condutividade hidráulica de diferentes classes de solo com texturas e mineralogia contrastantes; (ii) avaliar se as possíveis alterações físicas dos solos pela contaminação com MP afetam a mobilidade de um segundo poluente (Cd^{2+}). Colunas de lixiviação (três seções de 0,05 m de altura x 0,15 m de diâmetro) foram preenchidas com amostras deformadas (< 2 mm) dos horizontes A e Bi de Cambissolo Háplico (CX) e Cambissolo Húmico (CH) e A, E e Bh de Espodossolo Humilúvico (EK). O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com tratamentos em arranjo fatorial (3 solos \times 3 condições de microplásticos) e com três repetições, totalizando 27 colunas. Ao solo de preenchimento da primeira camada (0-0,05 m) foi misturado 2 % (m/m) de MP. As colunas de solo foram incubadas por 90 dias, com 10 aplicações periódicas, com intervalos de 10 dias entre aplicações consecutivas, de 1 L de solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (concentrações de 92, 185, 231, 527, 1186 mg L^{-1}). O lixiviado de cada evento de aplicação de solução de Cd foi coletado e os teores de Cd^{2+} determinados por espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Para ambos os Cambissolos, a simulação de poluição com MP (2% m/m) afetou negativamente a Ds apenas na camada mais profunda da coluna (0,10-0,15 m). Esse comportamento indica a descida de MP ao longo das colunas do CH e do CX. Contudo, a descida de MP foi mais intensa na coluna do CH, pois com aplicação do MP houve também a redução da Pt, Ma e Me em sua camada intermediária. A descida de MP nas colunas deve ocorrer preferencialmente no volume de macroporos dos horizontes. Contudo, a queda brusca de continuidade de Ma na segunda camada do EK (teor de areia de 886 g kg^{-1}), promoveu um confinamento das partículas de MP na primeira camada de aplicação desse poluente. A descida e concentração de MP em camadas inferiores dos Cambissolos não alterou a velocidade do fluxo de água em suas colunas. O efeito negativo nas características físicas das camadas inferiores com a descida mais intensa de MP no CH não afetaram a lixiviação de Cd^{2+} . A presença de MP na segunda camada do CH reduziu seu volume de macroporos, mas isso não interferiu na intensidade de lixiviação de Cd^{2+} .

Palavras-chave: densidade do solo, porosidade total, macroporosidade, mesoporosidade, poluição do solo.

ABSTRACT

Environmental contamination by microplastics (MP) can alter the physical characteristics of soils. This study sought to: i) evaluate the influence of two sizes of high-density polyethylene (HDPE) MP (150 μm and 40-48 μm) on the distribution of soil pores (total porosity [Pt], macro- [Ma], meso- [Me], and microporosity), bulk soil density (Ds), and hydraulic conductivity of different soil classes with contrasting textures and mineralogies; and (ii) evaluate whether physical soil changes due to MP contamination will affect the mobility of a second pollutant (Cd^{2+}). Leaching columns (three column sections 0.05 m tall x 0.15 m diameter) were filled with disturbed soil samples (< 2 mm) from the A and Bw horizons of Udic Inceptisols (KF) and Humic Inceptisols (KA), and the A, E and Bh horizons of Orthods Spodosols (CA). The experiment was conducted using a completely randomized design, with treatments in a factorial arrangement (3 soils \times 3 microplastic conditions) with three replicates each, totaling 27 columns. The soils filling the first column layer (0-0.05 m) were mixed with 2% (w/w) of MP. The soil columns were then incubated for 90 days with 10 periodic applications of 1 L of a $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solution (concentrations of 92, 185, 231, 527, 1186 mg L^{-1}), with 10-day intervals between applications. The leachate from each Cd solution application event was collected and their Cd^{2+} contents determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). For both Inceptisols, the simulation of pollution with MP (2% w/w) negatively affected Ds only in the deepest layer of the column (0.10-0.15 m). This behavior indicates a decrease in MP along the KA and KF columns. However, the decrease in MP was more intense in the KA column, with reductions in Pt, Ma, and Me in the intermediate column layer. The descent of MP in the columns should preferentially occur in the macropore volume of those horizons. However, the sudden drop in the continuity of Ma in the second layer of the CA (sand content of 886 g kg^{-1}) promoted confinement of the MP particles in the first application layer of this pollutant. The descent and concentration of MP in the lower layers of the Inceptisols did not alter the speed of the water flow. The negative effect on the physical characteristics of the lower layers, with the more intense descent of MP in the CH, did not affect Cd^{2+} leaching. The presence of MP in the second KA layer reduced its macropore volume but did not interfere with Cd^{2+} leaching intensity.

Keywords: soil density, total porosity, macroporosity, mesoporosity, soil pollution.

2.1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o quarto maior país produtor de resíduo plástico no mundo, atrás apenas dos EUA, China e Índia. Apesar desta alta produção, a taxa de reciclagem é extremamente baixa (1,2%) em comparação com outros países: Alemanha (37,9%), EUA (34,6%), Reino Unido (31,4%), China (21,9%) e Canadá (21,2%) (Kaza et al., 2018; Aguiar & Manning, 2020).

Os plásticos sofrem decomposição e processos de degradação quando expostos à luz ultravioleta (Avinash et al., 2023). Após a desintegração, os resíduos plásticos são classificados de acordo com o seu tamanho: macroplásticos (MP) (> 2 cm), mesoplásticos (5 mm a 2 cm), microplásticos (1 µm - 5 mm) e nanoplásticos (<1 µm) (Blettler et al., 2017; Van Cauwenberghe et al., 2015; Sa'adu & Farsang, 2023). Os MPs, sendo pequenos em tamanho, abundantes em quantidade e amplamente distribuídos, representam uma ameaça duradoura à qualidade funcional do solo, pois são difíceis de degradar e podem persistir nos solos por longos períodos (Xing et al., 2024).

Os estudos sobre os efeitos da poluição dos MP sobre os atributos físicos do solo são ainda incipientes, e muitas vezes restritos aos ambientes agrícolas (Dogra et al., 2024; Rezki et al., 2024; Palazot et al., 2024; Medyńska-Juraszek et al., 2023; Steensgaard et al., 2017). As propriedades hidráulicas do solo e as características dos poros desempenham um papel crítico no crescimento das raízes, na absorção de água e nutrientes, bem como na migração de água e soluto no solo. Portanto, os impactos negativos nas propriedades físicas do solo devido aos MPs se tornaram uma ameaça potencial à saúde do solo, levando a preocupações generalizadas (Xing et al., 2024). Uma vez inserido ao solo, os microplásticos (MP) podem causar danos na estrutura e redução da macroporosidade, limitando a infiltração de água (Xuguang et al., 2024; Qi et al., 2020; Mbachu et al., 2021) e o crescimento das plantas (Muhammad et al., 2024).

Em ambientes agrícolas e urbanos pode ocorrer contaminação dupla de solos com MP e metais pesados. Portanto, é importante associar a possível deterioração física dos solos pela presença de MP com a dinâmica de movimentação vertical de metais pesados no perfil de solos. No presente estudo, tomou-se o Cd como representante dos metais pesados. A espécie Cd^{2+} corresponde a totalidade do metal em solos com pH até 7,8 (Lindsay, 1979). Solos mais argilosos e com predomínio de argilas filossilicatadas (esmectita e caulinita) e com maiores teores de matéria

orgânica apresentam maiores CTC e potencial de adsorção de Cd^{2+} (Angove et al., 1997; Chen et al., 2022). Já solos com maior ocorrência de óxidos de Fe (hematita e goethita) e Al (gibbsita) são eletropositivos e apresentam preferência de adsorção de poluentes inorgânicos aniônicos (Gavelaki et al., 2024; Masscheleyn et al., 1991; Jain et al., 1999).

Portanto, este estudo foi construído sobre a hipótese de que a presença, distribuição e tamanho dos MP de polietileno de alta densidade (HDPE) altera os atributos físicos de solos com diferenças texturais e mineralógicas, ao longo de seu perfil. Como consequência dessa deterioração física, a movimentação vertical de Cd^{2+} será comprometida. Para verificar essa hipótese, os objetivos do estudo foram: (i) avaliar as influências de MP de dois tamanhos (40-48 μm e 150 μm) sobre a distribuição de poros (macro, meso e microporosidade), densidade e condutividade hidráulica de diferentes classes de solos com texturas e mineralogias contrastantes; (ii) avaliar se os efeitos dos MP nessas propriedades físicas comprometem a mobilidade de Cd^{2+} , adicionado como um segundo poluente nas colunas de solos.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Coleta e preparo das amostras de solos

Os solos utilizados, classificados de acordo com Santos et al. (2018), foram: Cambissolo Háplico (CX), material de origem diabásio, coletado no município de Rio Branco-PR (25°02'03.2"S 49°25'50.1"O), Cambissolo Húmico (CH), material de origem granito/gnaiss, coletado no município de São José dos Pinhais-PR (25°32'21.1"S 49°04'02.9"O) e Espodossolo Humilúvico (EK), material de origem sedimentos arenosos marinhos e coletado no município de Paranaguá-PR (25°35'12.37"S 48° 33' 51.86"O). Foram coletados cerca de 30 kg de amostras deformadas dos horizontes A e Bi do CX e CH e dos horizontes A, E e Bh do EK. As amostras foram secas a temperatura ambiente, maceradas e passadas em peneira de malha de 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

Tabela 1. Características químicas, granulométricas e mineralógicas dos horizontes dos solos e microplásticos.

Solo	Hor.	Prof	pH CaCl ₂	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC pH 7	CO	Areia	Silte	Argila	OA		DCB	ASE
															Fe	Al	Fe	
		m	cmolc kg ⁻¹							g kg ⁻¹					m ² g ⁻¹			
CX	A	0-0,10	5	0,1	0,1	3,3	0,9	0	2,7	7	9,4	325	250	425	2,1	0,7	66,1	27,1
	Bi	0,1-1,0	4,4	0,1	0,1	1,5	0,5	1	5,8	7,8	3,5	300	188	513	1,8	0,8	92,9	34,1
CH	A	0-0,45	4,2	0,1	0,1	1,1	0,2	3,3	15,2	16,5	21,6	375	75	550	8,2	6,2	9,2	43,9
	Bi	0,45-0,7	4,2	0,1	0,1	0,7	0,1	1,9	7,2	8	2,8	313	163	525	1,8	1,5	16	30,0
EK	A	0-0,2	4,1	0,2	0,1	1,2	0,4	3,6	8,2	10	18,2	500	75	425	5,6	4,3	10,2	19,2
	E	0,2-0,4	4,3	0,1	0,1	0,7	0,1	0,1	2,2	2,9	1,2	886	84	30	0,1	0	0,2	2,0
	Bh	0,4-0,7	4,4	0,1	0,1	0,7	0,1	0,8	6,7	7,4	2,1	830	99	71	0,6	2,5	0,5	3,9
MP 40-48 µm																		1,1
MP 150 µm																		0,6

Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK). CTC pH 7 -capacidade de troca catiônica a pH 7,0; Fe e Al (OA) – óxidos de Fe e Al amorfos extraídos com oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹; Fe (DCB) - Fe livre ou pedogenético extraído com ditionito-citrato-bicarbonato; CO – carbono orgânico. ASE – Área Superficial Específica.

2.2.2 Caracterização dos solos

2.2.2.1 Textura, área superficial específica e parâmetros da fertilidade

Os seguintes parâmetros de fertilidade dos horizontes dos solos (TFSA) foram determinados (Marques e Motta, 2003) (Tabela 1): pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ - relação

amostra: solução de 1:2,5 (m/v); acidez potencial ($H+Al^{3+}$) – acetato de cálcio 0.5 mol L^{-1} pH 7 e determinado por titulação; Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} trocáveis - extraídos com KCl 1 mol L^{-1} e determinados por espectrofotometria de absorção atômica; K^+ e Na^+ trocáveis - extraídos com Mehlich-1 e determinados por fotometria de chama. A partir dos dados de fertilidade foi realizado o cálculo da capacidade de troca catiônica a pH 7.0 ($CTC_{pH 7} = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+ + (H + Al^{3+})$).

O teor de carbono orgânico total foi determinado por combustão seca (Vario EL III). O teor de areia foi determinado por peneiramento (0,053 mm) e de silte e argila pelo método da pipeta (Embrapa, 2007) (Tabela 1).

A área superficial específica da TFSA foi determinada pelos métodos BET (Brunauer, Emmett, Teller) por adsorção de N_2 a 77 K, no equipamento Quantachrome modelo Nova 4000e Surface Area e Pore Analyzer, software Nova Win.

2.2.2.2 Análises mineralógicas

Os óxidos de Fe livres ou pedogenéticos (ferrihidrita+goethita+hematita) foram solubilizados por meio de quatro extrações sucessivas (30 min cada extração) com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) em banho-maria a $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Em tubos de centrífuga foram adicionados 2,00 g de TFSA, 40 mL de citrato de sódio $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, 5 mL de bicarbonato de sódio 1 mol L^{-1} e 1 g de ditionito de sódio em pó no início do aquecimento e mais 1 g após 15 min (Mehra & Jackson, 1960). Os extratos das quatro extrações foram combinados e o teor de Fe foi determinado por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

A solubilização dos óxidos de Fe e Al amorfos da TFSA foi realizada pelo método do oxalato de amônio (OA) na ausência de luz (McKeague, 1978): 0,4 g de amostra e 10 mL de OA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3. Após agitação por duas horas, a suspensão foi centrifugada a 3000 rpm por 15 min e os extratos utilizados para determinação dos teores de Fe e Al por ICP-OES.

Para determinação qualitativa da mineralogia da fração argila dos horizontes dos solos, a matéria orgânica foi eliminada com adições sucessivas de H_2O_2 30% (v/v) em banho-maria a $65 \text{ }^\circ\text{C}$, até o término da efervescência das amostras. As frações do solo foram dispersadas com NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, a areia foi retida em peneira com malha de 0,053 mm e as frações silte e argila separadas por sedimentação com base na lei de Stokes (Jackson, 1979).

A fração argila foi analisada por difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó. O difratômetro de raios X, modelo Panalytical X'Pert3 Powder, dotado de Detector Xcelerator Scientific e com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$, foi operado a 40 mA e 40 kV numa amplitude de 3 a $45^\circ 2\theta$. O software de leitura e de tratamento de dados foi o XRD Data Collection Software e High Score Plus (PAN Analytical), respectivamente.

Tabela 2 – Mineralogia da fração argila dos horizontes dos solos

Solo	Horizonte	2:1	Ct	Gb	Gt	Hm	Qz
CX	A	-	XX	X	X	XX	x
	Bi	-	XX	X	x	XX	x
CH	A	x	XXXX	X	x	x	x
	Bi	x	XXXX	X	xx	x	x
EK	A	-	XXXX	X	-	x	xx
	Bh	-	XX	-	-	-	XX

Cambissolo Háptico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK). 2:1 – mineral secundário do tipo 2:1; Ct – caulinita; Gb – gibbsita. Gt – goethita; Hm – hematita; Qz – quartzo. A letra X maiúscula representa o predomínio do mineral (p. ex. CX, horizonte A, Ct-XX e Hm-XX, predomínio de Ct e Hm, contudo expectativa de quantidades equivalentes) e a quantidade de letras x minúscula e X maiúscula representa o predomínio relativo do mineral dentro da mesma categoria (p. ex., EK, horizonte A, Qz-xx, dentro dos minerais minoritários, tem-se um destaque de Qz); - ausência de reflexões do mineral nos padrões de DRX.

2.2.3 Montagem do ensaio em colunas

O ensaio experimental foi conduzido em colunas de lixiviação, em casa de vegetação, no Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da Universidade Federal do Paraná ($25^\circ 24' 46.89''\text{S}$; $49^\circ 14' 52.82''\text{O}$). O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com tratamentos em arranjo fatorial (3 solos \times 3 condições de microplástico), com três repetições, totalizando 27 colunas: CX + MP diâmetro 150 μm ; CX + MP diâmetro 40-48 μm ; CX + 0 MP; CH + MP diâmetro 150 μm ; CH + MP diâmetro 40-48 μm ; CH + 0 MP; EK + MP diâmetro 150 μm ; EK + MP diâmetro 40-48 μm ; EK + 0 MP.

As colunas de PVC (0,15 de diâmetro interno \times 0,25 m altura) foram seccionadas em duas camadas de 0,05 m e uma de 0,10 m de altura (borda de 0,05 m na camada superior) (Figura 1). A base das colunas foi envolta com lã de vidro, para evitar a perda de partículas de solo durante os eventos de lixiviações.

As colunas foram gentilmente preenchidas com amostras deformadas de solo (< 2 mm), de modo a representar a presença e a contribuição relativa dos horizontes no perfil do solo em campo (Tabela 1): (i) CX - primeira camada (0-0,05 m) com horizonte A e as demais (0,05-0,10 e 0,10- 0,15 m) com horizonte B; (ii) CH – primeira e segunda camadas com horizonte A e a terceira com horizonte B; (iii) EK - primeira camada com horizonte A, segunda com o horizonte E e terceira com o horizonte Bh.

Cada camada (0-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,15 m) foi montada individualmente com base no volume da seção de PVC (0,000294 m³) e na densidade da TFSA de cada horizonte dos solos.

Ao solo de preenchimento da primeira camada (0-0,05 m) foi misturado 2 % (m/m) de microplásticos (MPs) de polietileno de alta densidade (HDPE), em duas granulometrias (150 µm e 40-48 µm). Essa proporção de aplicação de MP teve o objetivo de simular elevados níveis de contaminação de solos em condições de campo (Qi et al., 2018; Xing et al., 2024). A área superficial específica do MP foi determinada pelo método BET (Tabela 2).

Posteriormente, as camadas foram unidas com fita adesiva para montagem da coluna de lixiviação e os solos foram saturadas por capilaridade com água deionizada colocada em bandeja na base da coluna.

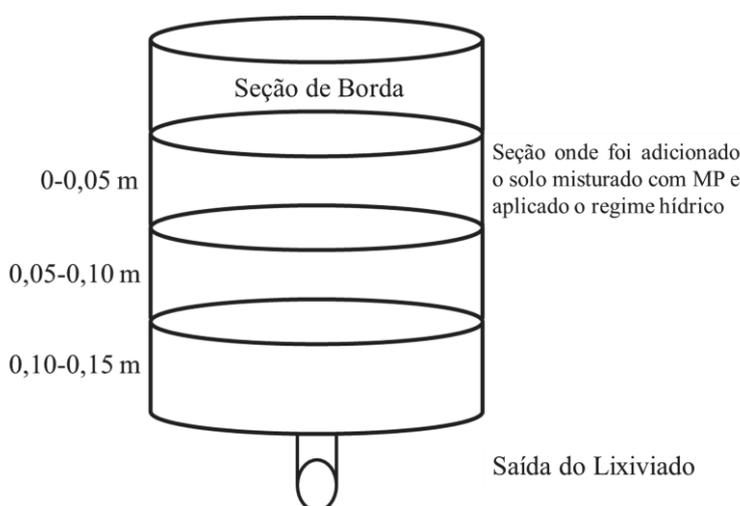


Figura 1. Representação gráfica da coluna de PVC.

As colunas de solos saturados com água foram incubadas por 90 dias, com 10 aplicações periódicas, com intervalos de 10 dias entre aplicações consecutivas, de 1 L de solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, usado como segundo poluente para testar os efeitos

de possíveis alterações físicas promovidas pelo MP na lixiviação das colunas. A dispensação do volume total de cada aplicação foi por meio de gotejadores plásticos, sobre um papel-filtro colocado na superfície do solo da primeira seção, com o intuito de oferecer proteção física e melhor distribuição da solução.

As concentrações de Cd aplicadas foram de 92, 185, 231, 527, 1186 mg L⁻¹, tendo como fonte Cd(NO₃)₂·4H₂O. A escolha dessas concentrações de Cd foram com base nos volumes de soluções aplicados e na capacidade máxima de adsorção do metal de classes similares de solos (Colzato et al., 2018). Cada concentração foi aplicada duas vezes, totalizando 10 aplicações. Para evitar perda de água por evaporação, após cada aplicação de 1 L de solução de Cd, as colunas foram protegidas com sacos plásticos até a aplicação seguinte.

Todo o lixiviado de cada evento de aplicação de solução de Cd foi coletado com mangueiras para direcionar o volume de líquido percolado para reservatórios plásticos. O volume de lixiviado foi determinado e alíquotas de cada evento de percolação foram caracterizadas quanto aos seus teores de Cd. Inicialmente, o teor de Cd solúvel foi determinado em amostras filtradas em malha de 0,45 µm. O Cd total (solúvel + particulado) foi extraído das alíquotas de lixiviado não filtradas e determinado por digestão com HNO₃ e HCl concentrados em sistema de micro-ondas (EPA 3015A - USEPA, 2007). As concentrações de Cd nas frações solúvel e total foram determinadas por ICP-OES.

Após 90 dias de aplicações de soluções de Cd, as colunas foram desmontadas e seccionadas nas três seções pré-determinadas. Foram realizadas amostragens indeformadas de solo, com anéis volumétricos de 0.068 m de diâmetro em cada seção para determinações físicas. Mesmo que o MP tenha sido misturado apenas a primeira camada, a amostragem das demais camadas mais profundas teve o objetivo de detectar possíveis efeitos nas características físicas dos solos pela percolação de parte do MP nas colunas.

2.2.4 Análises físicas dos solos ao final do experimento

As amostras indeformadas coletadas nos anéis de aço foram pesadas após saturação de 36 horas por capilaridade para determinação do conteúdo de água saturada do solo (Song et al., 2022). Em seguida, teve-se início a condutividade hidráulica saturada (KSAT), determinada pelo método de carga constante (Youngs, 2000; Zhu et al., 2022). Para isso, um anel volumétrico vazio foi fixado, com auxílio de

fita impermeável, ao anel volumétrico que continha a amostra indeformada, após isso, iniciou-se a aplicação de uma carga hidráulica no anel de aço vazio superior usando um frasco de Mariote (Ma et al., 2024). De forma concomitante, os volumes cumulativos de água percolados das amostras de solo foram medidos com proveta em intervalos de 10 minutos até atingir um estado estável (Li e Shao, 2006; Wang et al., 2018).

Após determinação da KSAT, as amostras foram encaminhadas para mesa de tensão, na qual aplicou-se os potenciais mátricos (Ψ_m) de -3, -6 e -10 kPa para separação da macroporosidade (\emptyset eq. $> 100 \mu\text{m}$), mesoporosidade (\emptyset eq. $50\text{-}100 \mu\text{m}$) e microporosidade (\emptyset eq. $< 50 \mu\text{m}$), respectivamente. Foi adotado valor de umidade do solo na saturação como determinante da porosidade total. Após a aplicação das tensões, as amostras foram secas em estufa (105° por 48 h), para determinação da densidade do solo (D_s). E, a densidade de partículas do solo (D_p) foi determinada pelo método do balão volumétrico (Teixeira, 2017).

2.2.5 Análises estatísticas

Os dados foram submetidos a análise de variância, empregando o modelo estatístico de experimento inteiramente casualizado, com tratamentos em arranjo fatorial (3×3), com três repetições. As pressuposições de normalidade dos resíduos e homoscedasticidade foram verificadas através dos testes de Shapiro-Wilk e Bartlett, respectivamente. Após verificadas as pressuposições, o teste F foi aplicado. Em casos de interação significativas, foram realizadas análises de desdobramento e o teste Tukey foi aplicado para comparações múltiplas. Complementarmente aos casos de F significativo, foram realizadas análises de correlações lineares de Pearson, para verificar o grau de dependência entre os atributos físicos do solo com os atributos químicos. Todas as análises estatísticas foram submetidas realizadas ao software R, versão R, versão 4.0.1 (Team, R. Core, 2020).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Densidade de partículas (Dp), aparente (Ds) e Porosidade Total dos solos

A presença de MPs não resultou de modificações na Dp dos solos. Para o horizonte A dos solos (primeira camada da coluna), sem a adição de MP (tratamento controle), obteve-se a seguinte sequência decrescente de Dp: CX ($2,60 \text{ g cm}^{-3}$) > EK ($2,36 \text{ g cm}^{-3}$) > CH ($2,22 \text{ g cm}^{-3}$). O maior teor de carbono orgânico (CO) no horizonte A do CH e EK (Tabela 1) justifica seus menores valores de Dp. O maior valor de Dp do CX também foi fortemente influenciado por sua mineralogia mais hematítica (Tabela 2). O teor de Fe pedogenético estimado pela extração com DCB foi muito superior no CX (horizonte A e B = 66 e 92 g kg^{-1} , respectivamente) em relação aos demais solos (Tabela 1). Minerais silicatados, como o quartzo, normalmente apresentam uma densidade média de partículas de aproximadamente $2,6 \text{ g cm}^{-3}$, e a densidade de partículas de óxidos de ferro se aproxima de $3,0 \text{ g cm}^{-3}$ (Embrapa, 1997).

O CX sem adição de MP (tratamento controle) também apresentou o maior valor de Ds no horizonte A (camada 0-0,05 m), enquanto o EK e o CH apresentaram valores similares entre si (Figura 2A). Esse comportamento também pode ser atribuído ao menor teor de CO e maior teor Fe-DCB do horizonte A do CX (Tabela 1). Outra comparação possível é os valores de Ds da terceira camada preenchida com o horizonte B dos três solos. Para essa camada, o CX e o EK apresentaram os maiores valores de Ds (Figura 2C). A textura mais arenosa do horizonte Bh do EK e a mineralogia mais hematítica do CX (Tabela 1 e Tabela 2) explicam seus maiores valores de Ds (Figura 2C). As partículas de areia, abundantes no EK, apresentam tamanhos similares às estruturas < 2 mm usadas para preenchimento das colunas, contudo, não apresentam microporos em seu interior. Essa natureza compacta da fração areia aumenta a Ds de solos arenosos (Bockheim, 2024). O valor de área superficial específica do horizonte Bh ($3,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) foi muito inferior em relação aos horizontes Bi dos Cambissolos (CX – $34,0$ e CH – $30,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Tabela 1).

Na discussão dos valores de Ds, excluiu-se o efeito do tipo e tamanho das estruturas dos horizontes (morfologia de campo), pois o preenchimento das colunas foi com amostras deformadas (< 2mm). Os resíduos plásticos reduzem significativamente a proporção de macroagregados (>0,25 mm), enquanto aumentam a de microagregados (0,1-0,25 mm) dos solos (Zhao et al., 2021).

Para ambos os Cambissolos, a simulação de poluição com MP (2% m/m) de dois tamanhos (150 μm e 40-48 μm) afetou a Ds apenas na camada mais profunda de 0,10-0,15 m (Figura 2C). Esse comportamento indica a descida das partículas de MP ao longo das colunas de Cambissolos. A adição de MP de 40-48 μm no CX reduziu a Ds em relação ao tratamento controle. A redução da Ds ocorreu devido a menor densidade das partículas plásticas em relação aos minerais do solo (Souza Machado et al., 2018; Xing et al., 2024). Essa diferença de Dp entre o MP e as partículas do solo foi destacadamente importante no CX por sua mineralogia da fração argila hematítica. A Ds é uma propriedade física do solo intimamente relacionada ao risco de erosão do solo (Gohlami et al., 2020). Em geral, a presença de MPs diminui a Ds do solo (Mbachu et al., 2021; Yu et al., 2023).

Já a adição de MP de maior tamanho no CH aumentou a Ds em relação ao tratamento com MP de menor diâmetro (Figura 2C). A morfologia das partículas também demonstrou influenciar a densidade aparente do solo. Souza Machado et al. (2018) relataram que o poliéster fibroso diminuiu a densidade aparente do solo em maior extensão do que fragmentos e esferas.

A camada de 0-0,05 m (horizontes A) do CH e o EK, sem a poluição com MPs (tratamento controle), apresentou as maiores médias de porosidade total do solo (Pt) (Figura 2D). Na comparação entre horizontes B (camada 0,10-0,15 m), não houve diferença na Pt entre os solos (Figura 2F).

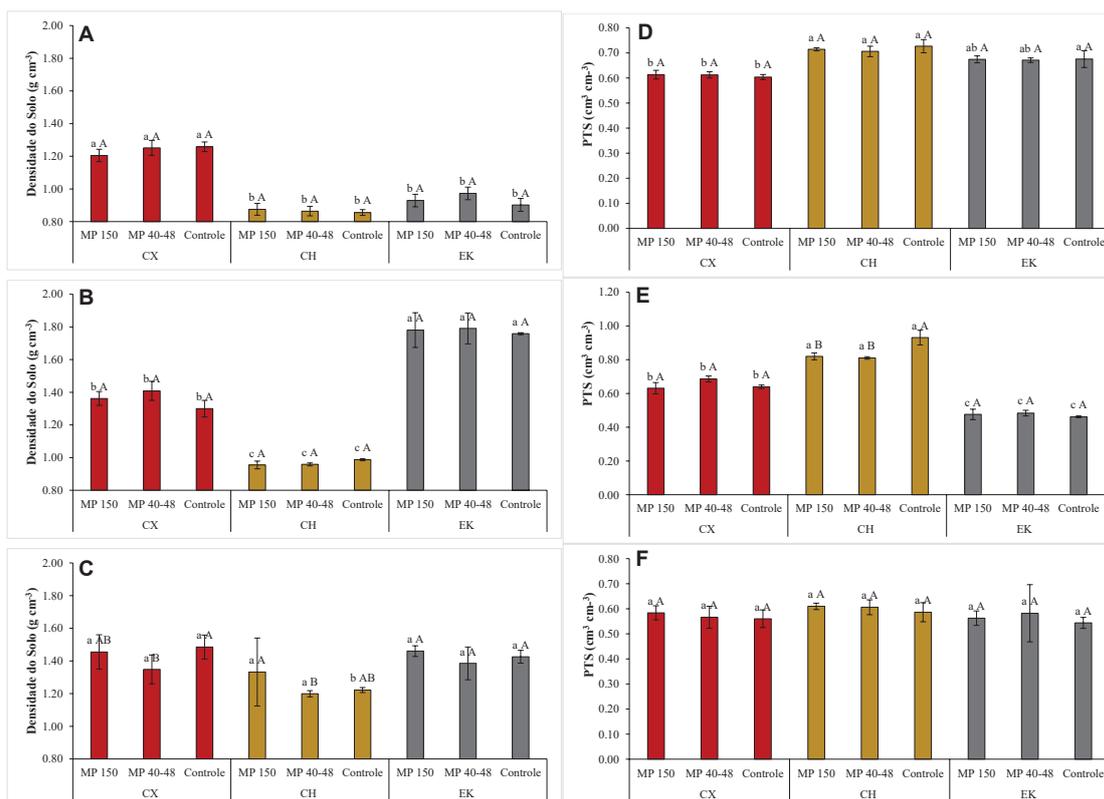


Figura 2 – Densidade aparente (Ds) e Porosidade Total (PTS) do Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK) em função da profundidade (Camada 0-0,05 m = A e D; Camada 0,05-0,10 m = B e E; Camada 0,10-0,15 m = C e F) e presença e ausência de microplásticos (MP). Médias seguidas de letra minúscula comparam os MPs entre as classes de solo, e seguidas de letras maiúsculas comparam a presença (dois tamanhos) e a ausência de MPs dentro de uma mesma classe de solo, conforme teste de Tukey ($p < 0.05$). Coeficiente de variação 5,31 e 5,14 %, respectivamente. As barras de erro representam desvios padrão ($n = 3$).

2.3.2 Distribuição de poros dos solos

A camada mais superficial da coluna do EK, sem adição de MP (comparação entre os tratamentos controles), apresentou a maior macroporosidade (Ma) (Figura 3A). O ajuste das partículas de quartzo do tamanho areia deve ter sido mais imperfeito no horizonte A do EK em relação aos ajustes agregados < 2 mm do mesmo horizonte do CX. A descida de MP nas colunas ocorre preferencialmente no volume de macroporos dos horizontes. Nesse sentido, a maior facilidade de migração vertical de MP da camada superficial onde foram aplicados seria para o EK e para o CH (Figura 3A). Contudo, analisando a segunda camada do EK (Figura 3B), há uma queda brusca

da continuidade de Ma. O horizonte E do EK apresenta 885 g kg^{-1} de areia (Tabela 1), o que, em tese, confere alta Ma ao horizonte. Contudo, o ambiente sedimentar marinho de formação de Espodossolos depende muito da energia da água no momento da deposição das camadas de areia (Pilar et al., 2024). Possivelmente, a formação da base arenosa do horizonte E do EK deve ter ocorrido em ambiente de baixa energia, o que facilita a deposição de diferentes classes de tamanho das partículas de quartzo. Esse ambiente heterogêneo de tamanhos de partículas de areia é favorável ao entupimento hierárquico dos macroporos do solo. Essas diferenças são coerentes com a inferência de descida de MP até a camada inferior (0,10 - 0,15 m) apenas nos Camsissolos, de acordo com base nos valores de Ds dos tratamentos com e sem MP (Figura 2C). Essa justaposição de grãos de areia de diferentes tamanhos foi importante também para promover o adensamento e perda significativa da macroporosidade dos solos coesos dos Tabuleiros Costeiros do litoral Brasileiro (Giarola et al., 2003); Ramos et al., 2015).

As duas primeiras seções da coluna do CH foram preenchidas com horizonte A, que com base em suas características químicas, apresenta o maior potencial de desenvolver cargas negativas em seus coloides (Tabelas 1 e 3): i) maior teor de carbono orgânico ($21,6 \text{ g gkg}^{-1}$). A matéria orgânica do solo apresenta intenso predomínio de cargas negativas para valores pH acima 4,0 (CTC \gg CTA) (Schmitt et al., 2018); ii) presença de minerais 2:1 secundário na fração argila. Essa classe de minerais (p. ex., grupo das esmectitas) apresentam elevada CTC (da ordem de $100 \text{ cmolc kg}^{-1}$), independente de variações de pH do meio; iii) predomínio de caulinita e baixos teores de óxidos de Fe na fração argila (teor de Fe-DCB apenas $9,1 \text{ g kg}^{-1}$ e de Fe+Al-OA com menores valores entre os horizontes A ($2,8 \text{ g kg}^{-1}$) dos solos). A formação de cargas na caulinita é em função de variações de pH do meio, e valores acima 3,5 haverá predomínio de cargas negativas na superfície do mineral (CTC \gg CTA) (Tari et al., 1999); iv) essa expectativa de maior ocorrência de cargas negativas no horizonte A do CH foi materializada por seu maior valor de CTC a pH 7,0 ($16,2 \text{ cmolc kg}^{-1}$) entre todas as amostras. O MP também apresenta cargas negativas para valores de pH superiores a 1,7 (Nguyen et al., 2021). Nesse ambiente mais eletronegativo do horizonte A do CH haverá maior repulsão entre os coloides dos agregados $< 2 \text{ mm}$ e o MPs, mantendo-os nos macroporos e facilitando a migração dessas partículas até as seções inferiores da coluna.

A camada 0-0,05 m do CH, seguido da mesma camada do EK e CX, apresentou a maior mesoporosidade (Me) (Figura 3D). Já na camada 0,10-0,15 m (horizontes B), os valores de Me seguiu o mesmo comportamento da Ma da camada superficial (Figura 3F).

Por fim, as camadas de 0-0,05 m (horizontes A) e 0,10-0,15 m (horizontes B) do CH e o CX apresentaram os maiores valores de microporosidade (Mi). A ausência de Mi no interior das partículas de quartzo fez com que o EK apresentasse os menores valores desse parâmetro para os horizontes A e B (Figura 3G, H e I).

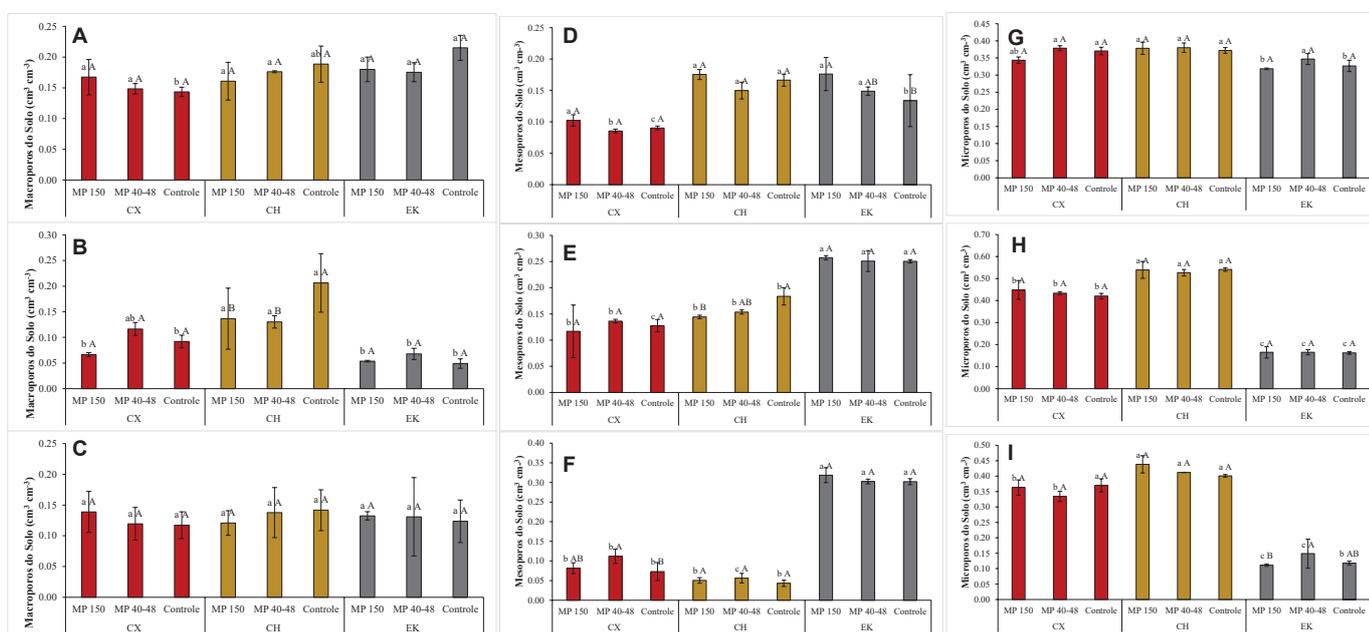


Figura 3 – Macroporosidade, mesoporosidade e microporosidade do Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodosolo Humilúvico (EK) em função da profundidade (Camada 0-0,05 m = A e D; Camada 0,05-0,10 m = B e E; Camada 0,10-0,15 m = C e F) e presença e ausência de microplásticos (MP). Médias seguidas de letra minúscula comparam os MP entre as classes de solo, e seguidas de letras maiúsculas comparam a presença (dois tamanhos) e a ausência de MP dentro de uma mesma classe de solo, conforme teste de Tukey ($p < 0.05$). Coeficiente de variação 21,16, 11,02 e 5,59 %, respectivamente. As barras de erro representam desvios padrão ($n = 3$).

A adição de ambos os tamanhos MPs causou redução na Pt somente na camada intermediária (0,05-0,10 m) do CH (Figura 2E). A redução da Pt foi acompanhada pela redução da Ma e Me nesta mesma camada do CH (Figura 3B e E). Esse comportamento é mais uma evidência da descida de MP no CH e entupimento parcial

dos poros de maior diâmetro da camada intermediária da coluna. As propriedades hidráulicas do solo e as características dos poros desempenham um papel crítico no crescimento das raízes, na absorção de água e nutrientes, bem como na migração de água e soluto no solo (Wan et al., 2019). O ciclo de secagem-umedecimento pode intensificar o efeito negativo do MP na redução de Pt (Xing et al., 2024).

Devido a barreira física da segunda camada do EK para a descida do MP, a concentração dessas partículas na camada superficial causou um aumento da Me (Figura 3D). Mesmo não sendo significativo, a maior presença de MP causou uma redução na Ma da camada de 0-0,05 m, o que deve ter contribuído para o ajuste das partículas do MP e formação de maior volume de Me. Ainda com relação aos valores de Me, a descida mais intensa de MP no CH promoveu uma redução no volume dessa classe de poros em sua camada intermediária (Figura 3E).

Mesmo que os dados de Ds evidenciem a descida de MP também no CX, essa migração não deve ter sido tão intensa ao ponto de mudar a distribuição de poros nas camadas desse solo. No tratamento controle, a Ma da camada intermediária do CH é maior que do CX (Figura 3B).

Para a condutividade hidráulica saturada dos solos (KSAT) sem a simulação de poluição plástica (tratamentos controle), não houve diferença dentre os solos nas camadas 0-0,05 (camada onde o MP foi aplicado - 2%, m/m) e de 0,05-0,10 m (Figura 4a, b). O EK apresentou a maior KSAT na camada 0,10-0,15 m (Figura 4c). A dinâmica da movimentação de MP nos Cambissolos não afetou a KSAT nas três camadas desses solos (Figura 4), ou seja, a descida e concentração de MP em camadas inferiores não alterou a velocidade do fluxo de água nas colunas dos solos. Os dados disponíveis pela revisão de literatura de Mbachu et al. (2021) indicam que a incorporação de MP em solos não tem efeito significativo sobre condutividade hidráulica, independentemente do tipo e concentração de polímero.

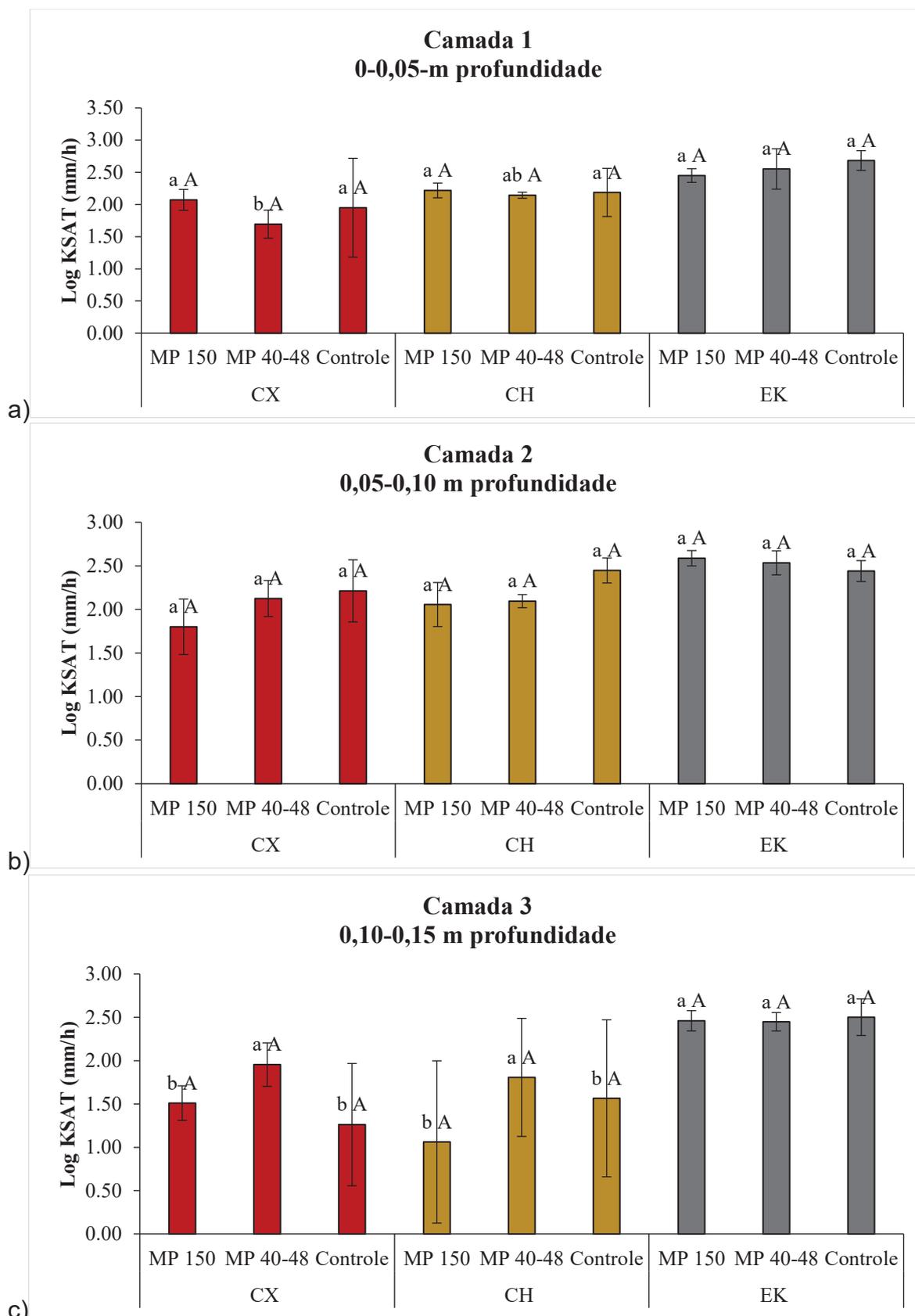


Figura 4 - Condutividade Hidráulica Saturada (KSAT) do Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK) em função da profundidade e presença e ausência de microplásticos (MP). Médias seguidas de

letra minúscula comparam os MP entre as classes de solo, e seguidas de letras maiúsculas comparam a presença (dois tamanhos) e a ausência de MP dentro de uma mesma classe de solo, conforme teste de Tukey ($p < 0.05$). Coeficiente de variação 18,73 %. As barras de erro representam desvios padrão ($n = 3$).

2.3.3 Mobilidade de Cd^{2+} nos solos

A sequência de lixiviação de Cd^{2+} solúvel foi: $EK > CX > CH$ (Figura 5). A menor intensidade de lixiviação de Cd^{2+} solúvel na coluna do CH pode ser explicada pelo maior valor de CTC pH 7,0 desse solo (presença de esmectita e predomínio de caulinita na fração argila) (Tabelas 1 e 3).

Não houve efeito da adição de MP na lixiviação de Cd^{2+} solúvel para ambos os Cambissolos (Figura 5). Para o EK, a presença do MP 150 μm , levou a redução do Cd^{2+} solúvel no lixiviado. Uma vez que o EK é o solo mais arenoso (menor ocorrência de cargas elétricas), a presença de MP (2% m/m), que possui cargas negativas, foi significativa para retenção de Cd^{2+} .

O Cd^{2+} também pode ser lixiviado nas colunas na forma particulada (associado a coloides orgânicos e minerais), por isso, além das formas solúveis, determinou-se o conteúdo total do metal pesado (solúvel + particulado) (Figura 5). Também não houve efeito da poluição simulado de MP sobre os conteúdos de Cd^{2+} total do lixiviado para os três solos. Os conteúdos de Cd^{2+} total seguiram ordem similar à do solúvel: $EK (676 - 712 \text{ mg coluna}^{-1}) > CX (345 - 367 \text{ mg coluna}^{-1}) > CH (200 - 234 \text{ mg coluna}^{-1})$.

Teve-se uma dissociação entre as características de porosidade dos horizontes (amostra deformada - $< 2 \text{ mm}$) nas seções das colunas com a intensidade de lixiviação de Cd^{2+} no EK. O horizonte E desse solo, com alto teor de areia (Tabela 1), apresentou o menor volume de macroporos (Figura 3), contudo o conteúdo de Cd^{2+} solúvel e total no lixiviado nessa coluna foi superior entre todos os tratamentos (Figura 5). O efeito negativo nas características físicas das camadas inferiores com a descida mais intensa de MP no CH não afetaram a lixiviação de Cd^{2+} . A presença de MP na segunda camada do CH reduziu seu volume de macroporos, mas isso não interferiu na intensidade de lixiviação de Cd^{2+} .

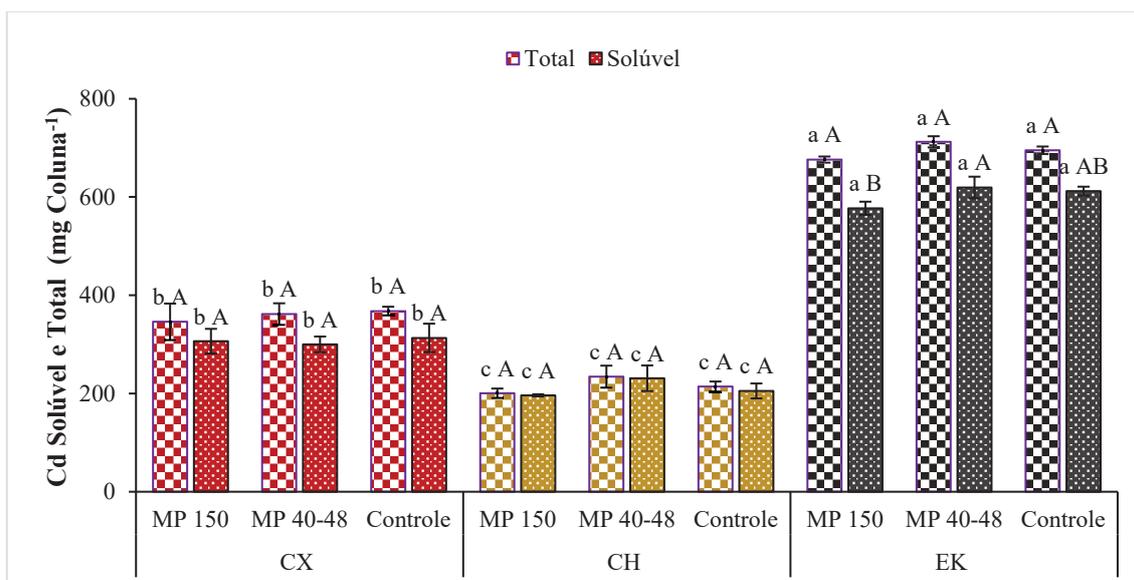


Figura 5 – Conteúdos de Cd solúvel (a) e total (b) no lixiviado do Cambissolo Háplico (CX), Camissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK) com e sem a adição de microplásticos (MP). Médias seguidas de letra minúscula comparam os MP entre as classes de solo, e seguidas de letras maiúsculas comparam a presença (dois tamanhos) e a ausência de MP dentro de uma mesma classe de solo, conforme teste de Tukey ($p < 0.05$). Coeficiente de variação 5,2 e 4,22 %, respectivamente. As barras de erro representam desvios padrão ($n = 3$).

2.4 CONCLUSÕES

A migração de microplástico (MP) é dependente das características originais de volume de macroporos dos perfis de solos. Os dados dos parâmetros físicos indicam que a descida do MP aplicado na primeira camada ocorreu apenas nas colunas dos Cambissolos. A descida de MP no Espodossolo, mesmo com maiores teores de areia, foi inibida pela quebra de macroporosidade da camada intermediária de sua coluna. O excesso de cargas negativas nos coloides orgânicos e minerais cria um ambiente de repulsão eletrostática e também facilita a descida dos MP no perfil dos solos.

Em uma situação prática de contaminação dupla com MP e metal pesado, verificou-se uma dissociação entre descida de MP nas colunas dos solos e lixiviação de Cd^{2+} . Apesar dos efeitos deletérios da descida de MP sobre as características físicas do Cambissolo Háplico (redução da porosidade total e da macroporosidade), a lixiviação de Cd^{2+} não foi afetada.

REFERÊNCIAS

- Aguiar, L. K., & Manning, L. (2020). The role of informal and semi-formal waste recycling activities in a reverse logistics model of alternative food networks. **Food Supply Chains in Cities: Modern Tools for Circularity and Sustainability**, 145–169.
- Angove, M. J., Johnson, B. B., & Wells, J. D. (1997). Adsorption of cadmium (II) on kaolinite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 126(2–3), 137–147.
- Avinash, G. P., Namasivayam, S. K. R., & Bharani, R. (2023). A critical review on occurrence, distribution, environmental impacts and biodegradation of microplastics. **Journal of Environmental Biology**, 44(5), 655–664.
- Blettler, M. C., Ulla, M. A., Rabuffetti, A. P., & Garello, N. (2017). Plastic pollution in freshwater ecosystems: Macro-, meso-, and microplastic debris in a floodplain lake. **Environmental Monitoring and Assessment**, 189, 1–13.
- Bockheim, J. G. (2024). Sandy soils of the world: Taxonomy, geography, and soil conditions. In **Sandy Soils** (pp. 3–10). Cham: Springer Nature Switzerland.
- Chen, G., Zhao, H., Li, X., & Xia, S. (2022). Theoretical insights into the adsorption mechanism of Cd(II) on the basal surfaces of kaolinite. **Journal of Hazardous Materials**, 422, 126795.
- Colzato, M., Alleoni, L. R. F., & Kamogawa, M. Y. (2018). Cadmium sorption and extractability in tropical soils with variable charge. **Environmental Monitoring and Assessment**, 190(6), 1–10.
- Dogra, K., Kumar, M., Bahukhandi, K. D., & Zang, J. (2024). Traversing the prevalence of microplastics in soil-agro ecosystems: Origin, occurrence, and pollutants synergies. **Journal of Contaminant Hydrology**, 266, 104398.
- Element, C. A. S. (2007). Method 3015A microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. **Environmental Protection Agency**, Washington, DC.
- Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. (1997). **Manual de métodos de análise de solo** (2ª ed.). Rio de Janeiro.
- Gavelaki, F., Albuquerque, C. G., Melo, V. F., Pauletti, V., Zarbin, A. J. G., & Ferreira, C. M. (2024). Inner sphere adsorption mechanisms for arsenate and lead on goethite: Theoretical implications in contaminated soil recovery. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, 1–17.
- Giarola, N. F. B., Silva, A. P., Imhoff, S., & Dexter, A. R. (2003). Contribution of natural soil compaction on cohesive behavior. **Geoderma**, 113, 95–108.

Jain, A., Raven, K. P., & Loeppert, R. H. (1999). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. **Environmental Science & Technology**, 33(8), 1179–1184.

Jackson, M. L. (1979). **Soil chemical analysis-advanced course**. Madison.

Kaza, S., Yao, L. C., Bhada-Tata, P., & Van Woerden, F. (2018). **What a waste 2.0: A global snapshot of solid waste management to 2050**. Retrieved from <https://openknowledge.worldbank.org/bitstream/handle/10986/30317/9781464813290.pdf>.

Lindsay, W.L. (1979) **Chemical Equilibria in Soils**, 1st edn. Wiley, New York

Ma, J., Li, Z., Li, P., Ma, B., Xiao, L., Cui, Z., & Min, Z. (2024). Effect of mixed plant roots on saturated hydraulic conductivity and saturated water content of soil in the loess region. **Agricultural Water Management**, 295, 108784.

Marques, R., & Motta, A. C. V. (2003). Análise química do solo para fins de fertilidade. In M. R. de Lima (Ed.), **Manual de diagnóstico da fertilidade e manejo dos solos agrícolas** (2^a ed.). Departamento de Solos e Engenharia Agrícola.

Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., & Patrick, W. H. (1991). Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. **Environmental Science & Technology**, 25(8), 1414–1419.

Mbachu, O., Jenkins, G., Kaparaju, P., & Pratt, C. (2021). The rise of artificial soil carbon inputs: Reviewing microplastic pollution effects in the soil environment. **Science of the Total Environment**, 780, 146569.

McKeague, J. A. (1978). **Manual on soil sampling and methods of analysis**. Canadian Society of Soil Science.

Medyńska-Juraszek, A., & Szczepańska, A. (2023). Microplastic pollution in EU farmland soils: Preliminary findings from agricultural soils (southwestern Poland). **Agriculture**, 13(9), 1733.

Mehra, O. P., & Jackson, M. L. (1960). Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In **National Conference on Clays and Clay Minerals** (pp. 317–327). Pergamon Press.

Muhammad, T., Syed, S. U. H., Kazmi, H., Pastorino, P., Ahmed, H. S., Yaseen, Z. M., Hanif, M. S., & Islam, W. (2024). Microplastics in agroecosystems: Commentary on soil-plant dynamics and effective remediation approaches. **Chemosphere**, 142641. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142641>

Nguyen, T. B., Ho, T. B. C., Huang, C. P., Chen, C. W., Hsieh, S. L., Tsai, W. P., & Dong, C. D. (2021). Adsorption characteristics of tetracycline onto particulate polyethylene in dilute aqueous solutions. **Environmental Pollution**, 285, 117398.

Palazot, M., Soccalingame, L., Froger, C., Jolivet, C., Bispo, A., Kedzierski, M., & Bruzaud, S. (2024). First national reference of microplastic contamination of French soils. **Science of the Total Environment**, 918, 170564.

Pilar, M. R., Roveda, L. F., Lima, M. R., & de Oliveira Junior, J. C. (2024). Organic carbon and short-range order minerals responsible for cementation of the spodic horizon (ortstein): A new proposal of chemical extractions in undisturbed samples. **Soil Research**, 62(4).

Qi, R., Jones, D. L., Li, Z., Liu, Q., & Yan, C. (2020a). Behavior of microplastics and plastic film residues in the soil environment: A critical review. **Science of the Total Environment**, 703, 134722.

Qi, Y., Ossowicki, A., Yang, X., Lwanga, E. H., Dini-Andreote, F., Geissen, V., & Garbeva, P. (2020b). Effects of plastic mulch film residues on wheat rhizosphere and soil properties. **Journal of Hazardous Materials**, 387, 121711.

Qi, Y., Yang, X., Pelaez, A. M., Lwanga, E. H., Berjot, N., Gertsen, H., Garbeva, P., & Geissen, V. (2018). Macro- and microplastics in soil-plant system: Effects of plastic mulch film residues on wheat (*Triticum aestivum*) growth. **Science of the Total Environment**, 645, 1048–1056.

Ramos, M. R., Melo, V. F., Uhlmann, A., Dedecek, R. A., & Curcio, G. R. (2015). Clay mineralogy and genesis of fragipan in soils from Southeast Brazil. **Catena**, 135, 22–28.

Rezki, D., Maulana, A., Prasetyo, T. B., Tanjung, E. T. A. P., Dwipa, I., & Herviyanti, H. (2024). Correlation of contamination/pollution from microplastics with physical properties of inceptisols. In **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science** (Vol. 1315, No. 1, p. 012034).

Sa'adu, I., & Farsang, A. (2023). Plastic contamination in agricultural soils: A review. **Environmental Sciences Europe**, 35, 1–13.

Santos, H. G., Jacomine, P. K. T., Dos Anjos, L. H. C., De Oliveira, V. A., Lumberras, J. F., Coelho, M. R., & Cunha, T. J. F. (2018). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa.

Schmitt, D. E., Gatiboni, L. C., Orsoletta, D. J. D., & Brunetto, G. (2018). Formation of ternary organic acids-Fe-P complexes on the growth of wheat (*Triticum aestivum*). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 22, 702–706.

Song, T., An, Y., Wen, B., Tong, S., & Jiang, L. (2022). Very fine roots contribute to improved soil water storage capacity in semi-arid wetlands in Northeast China. **Catena**, 211, 105966.

Souza Machado, A. A., Lau, C. W., Till, J., Kloas, W., Lehmann, A., Becker, R., & Rillig, M. C. (2018). Impacts of microplastics on the soil biophysical environment. **Environmental Science & Technology**, 52(17), 9656–9665.

Steensgaard, I. M., Syberg, K., Rist, S., Hartmann, N. B., Boldrin, A., & Hansen, S. F. (2017). From macro-to microplastics: Analysis of EU regulation along the life cycle of plastic bags. **Environmental Pollution**, 224, 289–299.

Tari, G., Bobos, I. I., Gomes, C. S. F., & Ferreira, J. M. F. (1999). Modification of surface charge properties during kaolinite to halloysite-7Å transformation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 210, 360–366.

Teixeira, P. C., Donagemma, G. K., Fontana, A., & Teixeira, W. G. (2017). **Manual de métodos de análise de solo**.

TEAM, R. Core. (2020). **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W., & Russell, A. E. (2004). Lost at sea: Where is all the plastic? **Science**, 304(5672), 838–838.

Van Cauwenberghe, L., Claessens, M., Vandegehuchte, M. B., & Janssen, C. R. (2015). Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. **Environmental Pollution**, 199, 10–17.

Wan, Y., Wu, C., Xue, Q., & Hui, X. (2019). Effects of plastic contamination on water evaporation and desiccation cracking in soil. **Science of the Total Environment**, 654, 576–582.

Wang, H., Zhang, G. H., Li, N. N., Zhang, B. J., & Yang, H. Y. (2018). Soil erodibility influenced by natural restoration time of abandoned farmland on the Loess Plateau of China. **Geoderma**, 325, 18–27.

Xing, X., Jing, X., Zhao, F., Jiao, S., Su, L., Yu, M., & Zhao, L. (2024). Dry-wet alternation and microplastics particle size effects on and contributions to soil water and soil pore properties. **European Journal of Soil Science**, 75(3), e13522.

Xue, B., Huang, L., Li, X., Lu, J., Gao, R., Kamran, M., & Fahad, S. (2022). Effect of clay mineralogy and soil organic carbon in aggregates under straw incorporation. **Agronomy**, 12(2), 534.

Youngs, E. G. (2000). Hydraulic conductivity of saturated soils. In **Soil and Environmental Analysis** (pp. 153–194). CRC Press.

Yu, Y., Battu, A. K., Varga, T., Denny, A. C., Zahid, T. M., Chowdhury, I., & Flury, M. (2023). Minimal impacts of microplastics on soil physical properties under environmentally relevant concentrations. **Environmental Science & Technology**, 57, 5296–5304.

Zhao, Z., Wang, P., Wang, Y., Zhou, R., Koskei, K., Munyasya, A. N., Liu, S., Wang, W., Su, Y., & Xiong, Y. (2021). Fate of plastic film residues in agro-ecosystem and its effects on aggregate-associated soil carbon and nitrogen stocks. **Journal of Hazardous Materials**, 416, 125954.

Zhu, P., Zhang, G., & Zhang, B. (2022). Soil saturated hydraulic conductivity of typical revegetated plants on steep gully slopes of Chinese Loess Plateau. **Geoderma**, 412, 115717.

3 CAPÍTULO II: MICROPLÁSTICOS EM SOLOS COM TEXTURA, TEOR DE CARBONO ORGÂNICO E MINERALOGIA CONTRASTANTES: ALTERAÇÕES NAS FORMAS DE ADSORÇÃO DE CÁDMIO E DA SUA MOBILIDADE EM COLUNAS DE SOLO.

RESUMO

A contaminação ambiental com microplásticos (MP) pode alterar a dinâmica de sorção de cádmio (Cd^{2+}) no solo. Os objetivos do presente estudo foram identificar possíveis alterações induzidas pelos microplásticos de polietileno de alta densidade (HDPE) na quantidade de adsorção de Cd por esfera externa na CTC dos colóides minerais e por esfera interna na superfície dos minerais de solos com textura, teor de matéria orgânica e mineralogia da fração argila contrastantes. Colunas de lixiviação (três seções de 0,05 m de altura x 0,15 m de diâmetro) foram preenchidas com amostras deformadas (< 2 mm) dos horizontes A e Bi de Cambissolo Háplico (CX) e Cambissolo Húmico (CH) e A, E e Bh de Espodossolo Humilúvico (EK). O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com tratamentos em arranjo fatorial (3 solos x 3 condições de microplásticos) e com três repetições, totalizando 27 colunas. Ao solo de preenchimento da primeira camada (0-0,05 m) foi misturado 2 % (m/m) de MP. As colunas de solo foram incubadas por 90 dias, com 10 aplicações periódicas, com intervalos de 10 dias entre aplicações consecutivas, de 1 L de solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (concentrações de 92, 185, 231, 527, 1186 mg L^{-1}). As frações Cd pseudo-total, solúvel em água, trocável e esfera interna da matéria mineral foram extraídas e determinados por espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Para todos os solos avaliados, a simulação de poluição com MP (2% m/m) não resultou em impactos no Cd pseudo-total. No CX, em todas as camadas, as demais formas de Cd sofreram aumento em seus conteúdos. Esse aumento indica maior biodisponibilidade Cd^{2+} neste solo, apontando que este como o solo mais susceptível a dupla contaminação. Para o CH, o MP 150 μm levou aumento no conteúdo da fração trocável do Cd^{2+} para as duas primeiras camadas, o que deve-se a interações com as propriedades físicas, que restringiu a mobilidade deste MP a estas camadas. A predominância de cargas negativas no CH e no EK inibiu possíveis alterações na dinâmica de sorção do Cd^{2+} , assim, tais alterações são dependentes da difusão dos íons metálicos e do tempo de permanência destes na coluna de solo. Os impactos na biodisponibilidade do Cd^{2+} refletiram-se no lixiviado do CX, em que o MP de menor diâmetro levou ao aumento do Cd Particulado, já para o CH, ambos os MPs aumentaram o teor de Cd Solúvel.

Palavras-chave: fracionamento químico do solo, solos tropicais, dinâmica de sorção, poluição do solo.

ABSTRACT

Environmental contamination with microplastics (MP) can alter the dynamics of cadmium sorption in soil. The objectives of this study were to identify possible changes induced by high-density polyethylene (HDPE) microplastics in the amount of Cd adsorption by the external sphere on the CEC of mineral colloids and by the internal sphere on the surface of minerals in soils with contrasting texture, organic matter content and clay fraction mineralogy. Leaching columns (three sections of 0.05 m in height x 0.15 m in diameter) were filled with disturbed samples (< 2 mm) of horizons A and Bw of Udic Inceptisols (KF) and Humic Inceptisols (KA) and A, E and Bh of Orthods Spodosols (CA). The experiment was conducted in a completely randomized design, with treatments in a factorial arrangement (3 soils × 3 microplastic conditions) and with three replicates, totaling 27 columns. The soil filling of the first layer (0-0.05 m) was mixed with 2% (w/w) of MP. The soil columns were incubated for 90 days, with 10 periodic applications, with 10-day intervals between consecutive applications, of 1 L of Cd(NO₃)₂·4H₂O solution (concentrations of 92, 185, 231, 527, 1186 mg L⁻¹). The pseudo-total, water-soluble, exchangeable and inner sphere Cd fractions of the mineral matter were extracted and determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). For all soils evaluated, the simulation of pollution with MP (2% w/w) did not result in impacts on the pseudo-total Cd. In KF, in all layers, the other forms of Cd increased in their contents. This increase indicates greater Cd²⁺ bioavailability in this soil, indicating that it is the soil most susceptible to double contamination. For KA, the 150 μm MP led to an increase in the content of the exchangeable fraction of Cd²⁺ for the first two layers, which is due to interactions with the physical properties, which restricted the mobility of this MP to these layers. The predominance of negative charges in KA and CA inhibited possible changes in the sorption dynamics of Cd²⁺, thus, such changes are dependent on the diffusion of metal ions and their residence time in the soil column. The impacts on the bioavailability of Cd²⁺ were reflected in the KF leachate, in which the smaller diameter MP led to an increase in Particulate Cd, while for KA, both MPs increased the Soluble Cd content.

Keywords: Chemical fractionation of soil, tropical soils, sorption dynamics, soil pollution.

3.1 INTRODUÇÃO

As fontes antropogênicas são as principais rotas de entrada de Cd nos solos, como emissões por combustões, lodo de esgoto, aterros sanitários, tráfego de veículos e indústria de metalúrgica e mineração (Bigalke et al., 2017; Zhao et al., 2020). Entre 80-90 % do Cd oriundo de fontes antropogênicas tem como destino os solos (Zhang et al., 2015).

Em solos agrícolas a contaminação por Cd pode ser agravada pelo uso de fertilizantes fosfatados, uma vez que este é uma impureza comum em minerais de fosfato e rochas fosfáticas; fertilizantes fosfatados apresentam teores de Cd que podem ser vestigiais ou $>130 \text{ mg kg}^{-1}$, conforme a origem do material (Li et al., 2020).

A disponibilidade de Cd no solo é dependente de várias propriedades como pH, textura, teor de matéria orgânica e proporção entre os óxidos de Fe e Al e minerais aluminossilicatados na fração argila (Huang et al., 2023; Liu et al., 2021). Na faixa normal de pH dos solos (4 ~6.5), a totalidade do Cd se encontra na forma catiônica bivalente (Cd^{2+}) (Lindsay, 1979). Apenas para valores de pH superiores a 9,8 as formas hidroxiladas do metal se tornam preponderantes nos solos. Portanto, a adsorção por esfera externa será dependente da presença de cargas negativas (CTC) na superfície dos coloides orgânicos e minerais. Para valores de pH superior a ~ 4,0 haverá a desprotonação dos grupos carboxílicos da matéria orgânica, formando alta densidade de cargas negativas nos solos (Schmitt et al., 2018). Em relação a fração mineral, a caulinita é o mais importante mineral da fração argila para formação de cargas negativas nos solos (Muljadi et al., 1966; Chuang et al., 1992). Já os óxidos de Fe e Al, importantes constituintes da fração argila de solos desenvolvidos em clima tropical e subtropical úmidos, para valores de pH $< 7,5-8,0$ apresentam intenso predomínio de cargas positivas (CTA) (Qu & Cwiern, 2013; Gaigeot et al., 2012) e baixo potencial de adsorção de elementos catiônicos por esfera externa.

Contudo, os minerais da fração argila apresentam elevado potencial de adsorção de metais pesados catiônicos por esfera interna (Bocardi et al., 2020). Nos óxidos de Fe e Al, nos grupos ferrol e aluminol biprotonados com carga positiva ($-\text{Fe}$ e $\text{Al} - \text{OH}_2^{+0.5}$), haverá a troca de um ou dois átomos de H^+ pelo Cd^{2+} da Camada Stern e compartilhamento de par eletrônico na ligação O-Cd ou OH-Cd⁺ (Gavelaki et al., 2024). Essa definição de ligação por esfera interna de alta estabilidade se deve à ausência de moléculas de água entre o adsorvente e o adsorvato (Albuquerque et al., 2022). Na caulinita, a ocorrência de grupos aluminol e silanol também torna esse

constituente importante para adsorção por esfera interna de metais pesados catiônicos (Muljadi et al., 1966; Chuang et al., 1992).

No ambiente agrícola e urbano pode ser comum a ocorrência de contaminação dupla dos solos por metais pesados (Cd^{2+}) e resíduos plásticos (microplásticos). Nessa situação, além dos efeitos deletérios individuais de cada contaminante, poderá ocorrer reações de sinergismo negativo ou positivo entre eles, resultando em alterações na mobilidade de Cd^{2+} nos solos (An et al., 2023; Li et al., 2023). A presença de MPs aumentou a biodisponibilidade do Cd no solo (Wang et al., 2021). Estudos específicos de adsorção de Cd em solos com contaminação dupla com MP podem ser destacados: i) microplásticos de polipropileno aumentaram a concentração de Cd biodisponível nos solos por meio da diminuição da retenção de Cd no solo pela fração de complexos organominerais (Cao et al., 2023); ii) a sorção de Cd^{2+} em MPs foi relacionada ao tipo de MPs presentes, ao valor de pH da solução, à força iônica dos participantes e à presença de ácido húmico (Guo et al., 2020); iii) análises de difração de raios X, espectroscopia de fotoelétrons de raios X e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier sugeriram que os MPs reduziram a quimissorção de Cd, cobrindo os sítios ativos do solo e, assim, bloqueando a complexação de Cd com os sítios ativos de oxigênio (Guo et al., 2023).

A grande maioria dos estudos publicados sobre a interação de MP e Cd no ambiente trata dos efeitos negativos na toxidez, absorção e crescimento de plantas. Menor atenção tem sido dada a avaliação dos efeitos primários dessa interação na adsorção de Cd nos coloides dos solos. O presente estudo teve o objetivo de identificar possíveis alterações induzidas pelos microplásticos de polietileno de alta densidade (HDPE) na quantidade de adsorção de Cd por esfera externa na CTC dos coloides minerais e por esfera interna na superfície dos minerais de solos com textura, teor de matéria orgânica e mineralogia da fração argila contrastantes. Pela elevada estabilidade da adsorção por esfera interna na superfície dos minerais (ligação química com forte caráter covalente), priorizou-se essa fração sobre os eventuais processos de complexação de Cd nos compostos orgânicos. A condução do presente experimento em colunas de lixiviação também permitiu a avaliação da migração em profundidade do Cd aplicado na camada superficial.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Coleta e preparo das amostras de solos

Os solos utilizados foram: Cambissolo Háplico (CX), material de origem diabásio, coletado no município de Rio Branco-PR (25°02'03.2"S 49°25'50.1"O); Cambissolo Húmico (CH), material de origem granito/gnaiss, coletado no município de São José dos Pinhais-PR (25°32'21.1"S 49°04'02.9"O) e; Espodossolo Humilúvico (EK), material de origem sedimentos arenosos marinhos e coletado no município de Paranaguá-PR (25°35' 12.37"S 48° 33' 51.86"O). Foram coletados cerca de 30 kg de amostras deformadas dos horizontes A e Bi dos Cambissolos e dos horizontes A, E e Bh do Espodossolo. As amostras foram secas a temperatura ambiente, maceradas e passadas em peneira de malha de 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). As características químicas, granulométricas e mineralógicas e a área superficial específica dos horizontes dos solos (TFSA) são apresentadas nas Tabelas 1 e 2. A mineralogia qualitativa da fração argila dos horizontes dos solos é sumarizada na Tabela 3.

Tabela 1. Características químicas, granulométricas e mineralógicas dos horizontes dos solos

Solo	Hor.	pH CaCl ₂	Cd	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC pH 7	CO	Areia	Silte	Argila	OA		DCB
															Fe	Al	
		mg kg ⁻¹			cmoc kg ⁻¹					g kg ⁻¹							
CX	A 0-0,10	5,0	0,1	0,1	0,1	3,3	0,9	0,0	2,7	7,0	9,4	325	250	425	2,1	0,7	66,1
	Bi 0,10-1,00	4,4	nd	0,1	0,1	1,5	0,5	1,0	5,8	7,8	3,5	300	188	513	1,8	0,8	92,9
CH	A 0-0,45	4,2	0,7	0,1	0,1	1,1	0,2	3,3	15,2	16,5	21,6	375	75	550	8,2	6,2	9,2
	Bi 0,45-0,70	4,2	0,4	0,1	0,1	0,7	0,1	1,9	7,2	8,0	2,8	313	163	525	1,8	1,5	16,0
EK	A 0-0,20	4,1	0,7	0,2	0,1	1,2	0,4	3,6	8,2	10,0	18,2	500	75	425	5,6	4,3	10,2
	E 0,20-0,40	4,3	0,1	0,1	0,1	0,7	0,1	0,1	2,2	2,9	1,2	886	84	30	0,1	0,0	0,2
	Bh 0,40-0,70	4,4	nd	0,1	0,1	0,7	0,1	0,8	6,7	7,4	2,1	830	99	71	0,6	2,5	0,5

Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK). Cd – teor pseudo-total de Cd extraído pelo método EPA 3051A (USEPA, 2013) (nd – teor de Cd abaixo do nível de detecção 0,001 mg L⁻¹ do aparelho de absorção atômica com forno de grafite); CTC pH 7 - capacidade de troca catiônica a pH 7,0; CO – carbono orgânico; Fe e Al (OA) – óxidos de Fe e Al amorfos extraídos com oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹; Fe (DCB) - Fe livre ou pedogenético extraído com ditionito-citrato-bicarbonato.

Tabela 2 – Área superficial específica (ASE) dos horizontes dos solos e dos microplásticos (MP)

Solo	Horizonte	ASE (m ² g ⁻¹)
CX	A	27,1
	Bi	34,1
CH	A	43,9
	Bi	30,0

EK	A	19,2
	E	2,0
	Bh	3,9
MP 40-48 μm		1,1
MP 150 μm		0,6

Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK)

Tabela 3 – Mineralogia da fração argila dos horizontes dos solos

Solo	Horizonte	2:1	Ct	Gb	Gt	Hm	Qz
CX	A	-	XX	x	x	XX	x
	Bi	-	XX	x	x	XX	x
CH	A	x	XXXX	x	x	X	x
	Bi	x	XXXX	x	xx	X	x
EK	A	-	XXXX	x	x	-	xx
	Bh	-	XX	-	-	-	XX

Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK). 2:1 – mineral secundário do tipo 2:1; Ct – caulinita; Gb -gibbsita. Gt – goethita; Hm – hematita; Qz – quartzo. A letra X maiúscula representa o predomínio do mineral (p. ex. CX, horizonte A, Ct -XX e Hm-XX, predomínio de Ct e Hm, contudo expectativa de quantidades equivalentes) e a quantidade de letras x minúscula e X maiúscula representa o predomínio relativo do mineral dentro da mesma categoria (p. ex., EK, horizonte A, Qz-xx, dentro dos minerais minoritários, tem-se um destaque de Qz); - ausência de reflexões do mineral nos padrões de DRX.

3.2.2 Ensaio em colunas de lixiviação

O ensaio experimental foi conduzido em colunas de lixiviação, em casa de vegetação. O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com tratamentos em arranjo fatorial (3 solos \times 3 condições de microplástico), com três repetições, totalizando 27 colunas: CX + MP diâmetro 150 μm ; CX + MP diâmetro 40-48 μm ; CX + 0 MP; CH + MP diâmetro 150 μm ; CH + MP diâmetro 40-48 μm ; CH + 0 MP; EK + MP diâmetro 150 μm ; EK + MP diâmetro 40-48 μm ; EK + 0 MP.

As colunas de PVC (0,15 de diâmetro interno \times 0,25 m altura) foram seccionadas em duas camadas de 0,05 m e uma de 0,10 m de altura (borda de 0,05 m na camada superior). A base das colunas foi envolta com lã de vidro, para evitar a perda de partículas de solo durante os eventos de lixiviações.

As colunas foram gentilmente preenchidas com amostras deformadas de solo (< 2 mm), de modo a representar a presença e a contribuição relativa dos horizontes no perfil do solo em campo (Tabela 1): (i) CX - primeira camada (0-0,05 m) com horizonte A e as demais (0,05-0,10 e 0,10- 0,15 m) com horizonte B; (ii) CH - primeiras camadas

com horizonte A e a terceira com horizonte B; (iii) EK - primeira camada com horizonte A, a segunda com o horizonte E e a terceira com o horizonte Bh. Cada camada (0-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,15 m) foi montada individualmente com base no volume de cada seção ($0,000294 \text{ m}^3$) e na densidade da TFSA de cada horizonte do solo. A massa total (preenchimento do volume total de 0-15 cm) de cada solo nas colunas em função de suas densidades foi: CX = 3,045 kg; CH = 3,265 kg; EK = 3,599 kg.

Ao solo de preenchimento da primeira camada (0-0,05 m) foi misturado 2 % (m/m) de microplásticos (MPs) de polietileno de alta densidade (HDPE), em duas granulometrias (150 μm e 40-48 μm). Essa proporção de aplicação de MP teve o objetivo de simular elevados níveis de contaminação de solos em condições de campo (Xing et al., 2024). A área superficial específica do MP foi determinada pelo método BET (Tabela 2).

Posteriormente, as camadas foram unidas com fita adesiva para montagem da coluna de lixiviação e os solos foram saturadas por capilaridade com água deionizada colocada em bandeja na base da coluna.

As colunas de solos saturados com água foram incubadas por 90 dias, com 10 aplicações periódicas, com intervalos de 10 dias entre aplicações consecutivas, de 1 L de solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A dispensação do volume total de cada aplicação foi por meio de gotejadores plásticos, sobre um papel-filtro colocado na superfície do solo da primeira seção, com o intuito de oferecer proteção física e melhor distribuição da solução.

As concentrações de Cd aplicadas foram de 92, 185, 231, 527, 1186 mg L^{-1} , tendo como fonte $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A escolha dessas concentrações de Cd foi com base nos volumes de soluções aplicados e na capacidade máxima de adsorção do metal de classes similares de solos (Colzato et al., 2018). Cada concentração foi aplicada duas vezes, totalizando 10 aplicações. Para evitar perda de água por evaporação, após cada aplicação de 1 L de solução de Cd, as colunas foram protegidas com sacos plásticos até a aplicação seguinte. O volume médio total lixiviado em cada tratamento foi: CX + MP 150 μm - 9,2 L; CX + MP 40-48 μm - 9,2 L; CX + 0 MP - 9,2 L; CH + MP 150 μm - 9,0 L; CH + MP 40-48 μm - 9,1 L; CH + 0 MP - 9,1 L; EK + MP 150 μm - 9,2 L; EK + MP 40-48 μm - 9,2 L; EK + 0 MP - 9,2 L.

Após 90 dias de aplicações de soluções de Cd, as colunas foram desmontadas e seccionadas nas três seções pré-determinadas. Amostras deformadas de solo de cada

secção foram tomadas para determinação das formas de Cd. As amostras de solo foram secas em estufa a 40 °C por 48 h, moídas e peneiradas em malha de 0,2 mm.

3.2.3 Análise Cádmio lixiviado

Todo o lixiviado de cada evento de aplicação de solução de Cd foi coletado com mangueiras para direcionar o volume de líquido percolado para reservatórios plásticos. O volume de lixiviado foi determinado e alíquotas de cada evento de percolação foram caracterizadas quanto aos seus teores de Cd. Inicialmente, o teor de Cd solúvel foi determinado em amostras filtradas em malha de 0,45 µm. O Cd total (solúvel + particulado) foi extraído das alíquotas de lixiviado não filtradas e determinado por digestão com HNO₃ e HCl concentrados em sistema de micro-ondas (EPA 3015A - USEPA, 2007). As concentrações de Cd nas frações solúvel e total foram determinadas por ICP-OES.

3.2.4 Teor pseudo-total de Cádmio

Utilizou-se a mistura de 0,3000 g de amostra, 9 mL de HNO₃ concentrado e 3 mL de HCl concentrado (EPA 3051A – USEPA, 2013). As suspensões foram submetidas a radiação microondas no aparelho Mars Xpress 6, por 5,5 min para alcançar 175 °C, mantendo a pressão máxima de 16 atm para digestão com temperatura e pressão constantes por 4,5 min. Após filtragem lenta (papel de filtro Whatman n° 542), os teores de Cd foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Varian 720-ES).

3.2.5 Análise Sequencial de Cádmio

A análise química sequencial ou fracionamento químico de Cd dos solos com suas respectivas camadas foi realizado como descrito na Tabela 4 (três repetições). Os detalhes da extração das frações trocáveis (esfera externa) e adsorvidas por esfera interna nos minerais podem ser obtidos em Andrade et al. (2009) e Melo et al. (2016), respectivamente. Em relação ao método proposto por Melo et al. (2016) para estimativa de formas não-trocáveis de metais (esfera interna) optou-se no presente estudo na redução da concentração de HNO₃ de 1 mol L⁻¹ para 0,5 mol L⁻¹ visando limitar a solubilização de minerais da fração argila dos solos (Guedes et al., 2020).

Para evitar a interferência da matéria orgânica na extração do Cd adsorvido por esfera interna nos minerais (objetivo do presente trabalho), após a extração das

formas trocáveis (etapa 2), as amostras foram tratadas com agente oxidante para remoção parcial da fase orgânica dos solos. A solução de HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (etapa 3) para estimar o Cd adsorvido por esfera interna nos minerais é um forte agente oxidante (Knudsen et al. 1986), o que, inevitavelmente, promoveria a solubilização de compostos orgânicos e a liberação de Cd complexado na matéria orgânica (superestimação do Cd esfera interna nos minerais).

A remoção parcial da matéria orgânica seguiu os procedimentos detalhados por Ramalho et al. (2022). Alíquota de 2,0000 g de solo (resíduo da etapa 2) foi pesada em tubo de centrífuga e após a adição de 24 mL de hipoclorito de Na $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ (relação solo:solução 1:6), a suspensão foi colocada em banho-maria a 60°C por 30 min. Após centrifugação a 3000 rpm por 15 min, o excesso de sais do resíduo sólido foi removido por lavagem com 30 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Por outro lado, a remoção total da matéria orgânica com tratamentos mais agressivos, como a adição contínua de solução de H_2O_2 30 % (v/v), foi descartada para não se ter esfoliação da superfície de minerais filossilicatados da fração argila (Gee e Bauder, 1989). Esse ataque de camadas da superfície de minerais levaria a remoção e subestimação do Cd adsorvido por esfera interna nos minerais.

Os seguintes procedimentos foram padronizados nas etapas de extração sequencial: i) as amostras de solo após cada etapa de extração foram secas em estufa a 40°C por 48 h, moídas e passadas em peneira de 0,2 mm de malha; ii) todas as soluções foram preparadas com água ultrapura ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 25°C - Sistema Millipore Direct-Q); iii) após cada etapa de extração, as suspensões amostra/solução foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 min; iv) a concentração de Cd foi quantificada após filtragem lenta do sobrenadante (papel de filtro Whatman n° 542) por ICP-OES.

Tabela 4. Fração, extrator, relação solo:solução e condições de extração do fracionamento sequencial de Cd das amostras de solo.

Etapa	Fração ⁽¹⁾	Extrator	Solo:Solução (g:mL)	Condições de Extração
1	Solúvel	H_2O	1:10	Agitação a 100 rpm por 30 min.
2	Trocável	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	1:10	Agitação a 100 rpm por 30 min.
3	EI matéria mineral	HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	1:10	Tubos contendo a amostra e a solução diluída de ácido nítrico foram submetidos a radiação microondas no aparelho Mars Xpress 6, por 5,5 min para alcançar 100°C , mantendo a pressão máxima de 16 atm para digestão com temperatura e pressão constantes por 4,5 min.

(1) Trocável – Cd adsorvido por esfera externa na CTC dos colides orgânicos e minerais dos solos; El matéria mineral (amostra previamente tratada com hipoclorito de Na para remoção parcial da matéria orgânica) – Cd adsorvido por esfera interna nos coloides minerais dos solos.

3.2.6 Análises estatísticas

Os dados foram submetidos a análise de variância, empregando o modelo estatístico de experimento inteiramente casualizado, com tratamentos em arranjo fatorial (3×3), com três repetições. As pressuposições de normalidade dos resíduos e homoscedasticidade foram verificadas através dos testes de Shapiro-Wilk e Bartlett, respectivamente. Após verificadas as pressuposições, o teste F foi aplicado. Em casos de interação significativas, foram realizadas análises de desdobramento e o teste Tukey foi aplicado para comparações múltiplas. Complementarmente aos casos de F significativo, foram realizadas análises de correlações lineares de Pearson, para verificar o grau de dependência entre os atributos físicos do solo com os atributos químicos. Todas as análises estatísticas foram submetidas realizadas ao software R, versão 4.0.1 (Team, R. Core, 2020).

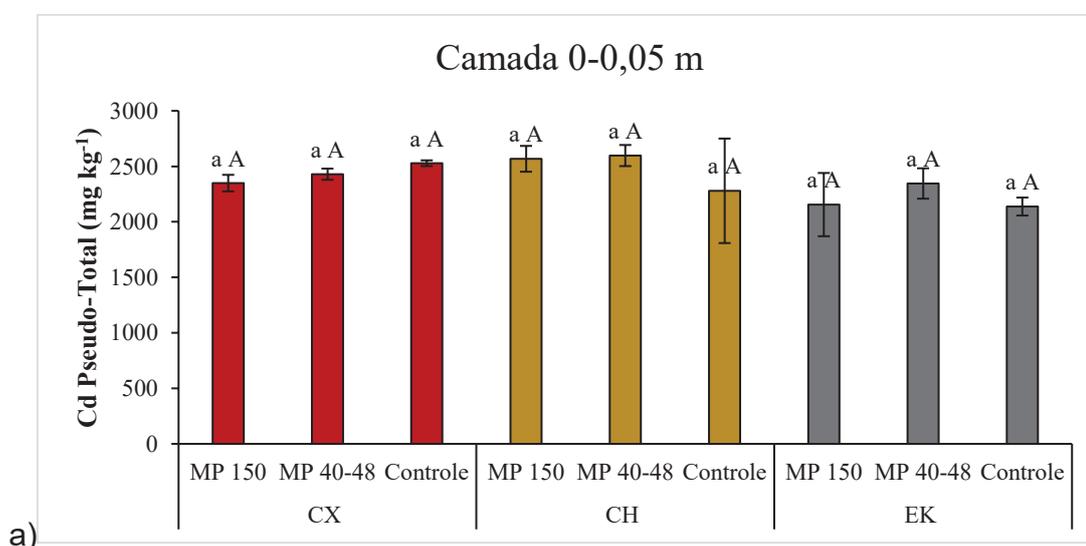
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Cádmiu pseudo-total

A presença de MPs não resultou em modificações no teor pseudo-total de Cd dos horizontes A e Bi dos Cambissolos e dos horizontes A, E e Bh do EK (Figura 1). No CX houve decréscimo consistente do teor pseudo-total de Cd em função da profundidade da camada de preenchimento da coluna de lixiviação: 0-0,05 m > 0,05-0,1 m > 0,1-0,15 m (Figura 1). As duas camadas mais superficiais preenchidas com horizonte A húmico do CH retiveram mais Cd nos tratamentos controle e MP de maior tamanho (150 µm). Para o tratamento MP 40-48 µm, a primeira camada (0-0,05) adsorveu mais Cd em relação a segunda camada. O MP de menor tamanho apresenta maior área superficial específica (ASE) (Tabela 2), o que lhe confere maior potencial de interação com Cd aplicado por gotejamento sobre a superfície da coluna.

Para o solo mais arenoso EK (teor de argila < 100 g kg⁻¹ – Tabela 1), a totalidade do Cd ficou retido na primeira camada preenchida com horizonte A (Figura 1) (alto teor de carbono orgânico = 18,2 g kg⁻¹ (Tabela 1) e maior ASE em relação aos horizontes subsuperficiais = 19,2 m² g⁻¹ (Tabela 2)).

Não houve diferença significativa na adsorção total de Cd entre as colunas preenchidas com CX ou CH (comparação feita no tratamento controle – Figura 2). Apesar do maior teor de areia do EK, não houve diferença significativa na adsorção de Cd na primeira camada em relação aos Cambissolos.



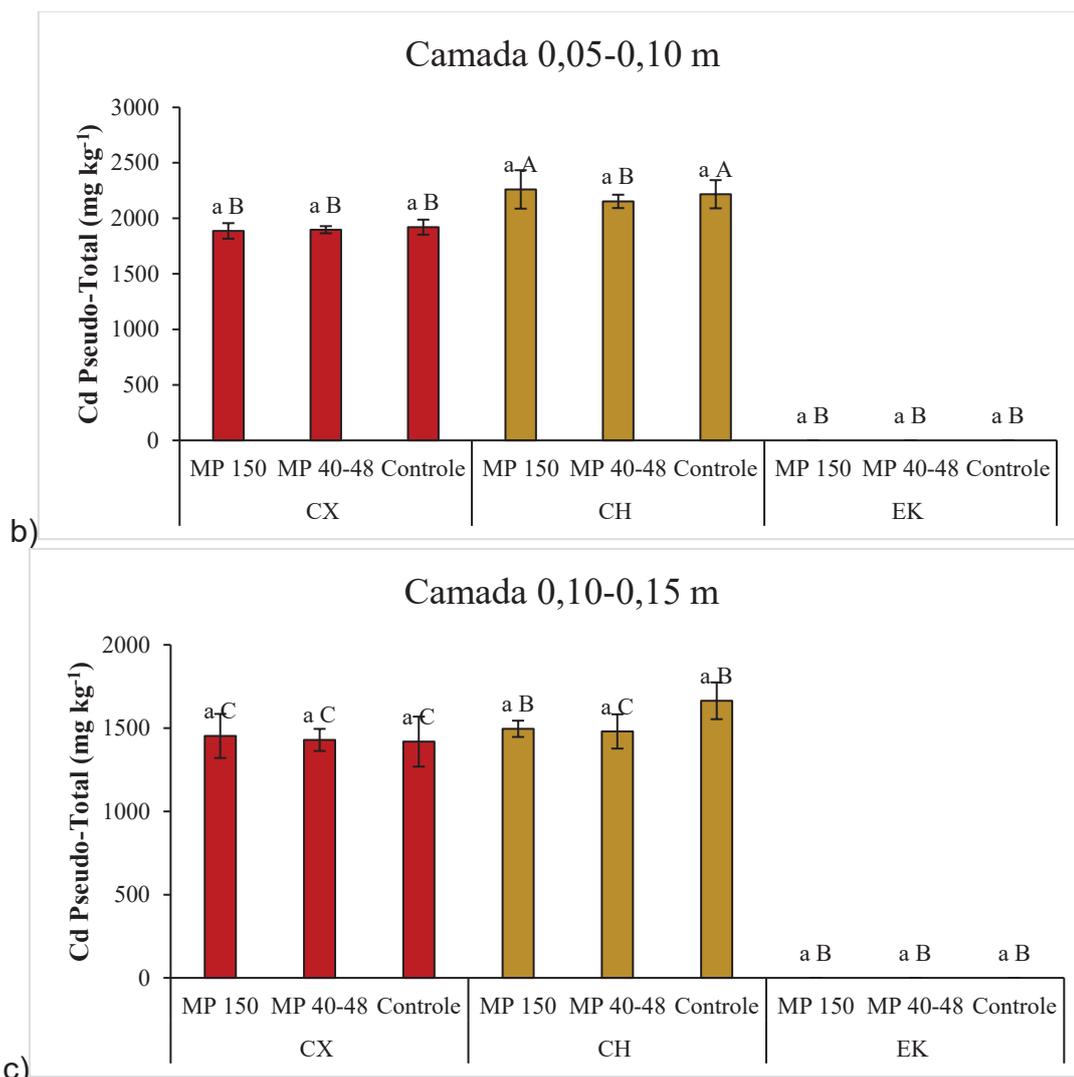


Figura 1 – Teor de Cd pseudo-total do Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK) em função da profundidade e presença e ausência de microplásticos (MP). Médias seguidas de letra minúscula comparam a presença (dois tamanhos) e a ausência de MP dentro de uma mesma classe de solo, e seguidas de letras maiúsculas comparam MP entre as camadas dentro de um mesmo tratamento, conforme teste de Tukey ($p < 0.05$). Coeficiente de variação 10,65 %. As barras de erro representam desvios padrão ($n = 3$).

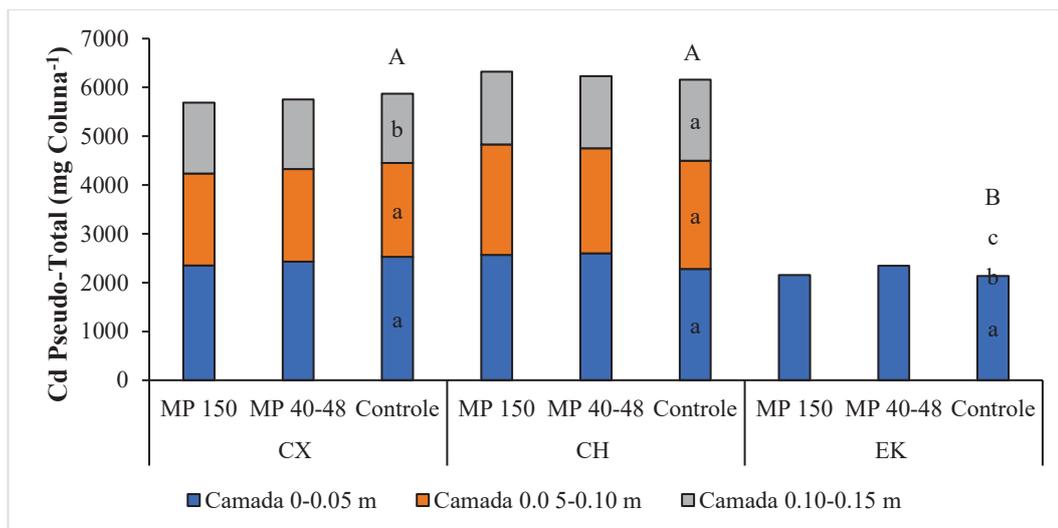


Figura 2 – Conteúdo por coluna de Cd pseudo-total no Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodosolo Humilúvico (EK). Médias seguidas de letra minúscula nos tratamentos controles (sem aplicação de microplástico – MP) comparam a contribuição da mesma camada de solos diferentes na composição do conteúdo total de Cd pseudo-total por coluna e médias seguidas de letra maiúscula no topo das barras comparam o conteúdo total de Cd pseudo-total na coluna em função da classe de solo, conforme teste de Tukey ($p < 0.05$). Coeficiente de variação 10,65 %.

3.3.2 Análise sequencial de cádmio

3.3.2.1 Cádmio solúvel

Diferentemente do pseudo-total adsorvido (Figura 1), houve efeitos significativos da presença de MP nas formas de Cd nos solos (Figuras 3 a 8).

Na primeira etapa do fracionamento, referente a fração solúvel do Cd, a presença de MP de menor tamanho causou aumento dos teores de Cd solúvel nas três camadas da coluna do CX (Figura 3). De acordo com os dados das características físicas dos solos apresentados no capítulo 1, tem-se forte evidência da descida de MP aplicado na camada superficial até a camada mais profunda de 0,1-0,15 m nos Cambissolos. Devido ao aumento expressivo de densidade aparente e redução do volume de macroporosidade no horizonte E do EK, os MPs ficaram confinados em sua primeira camada. O CX apresenta menor teor de carbono orgânico e maior teor de Fe-DCB (Tabela 1) e presença de picos mais expressivos de hematita (Tabela 3). Essa mineralogia mais oxidídica do CX resultou em menores valores de CTC pH 7,0 em

relação ao CH (Tabela 1). A menor ocorrência de cargas negativas nos óxidos de Fe e Al se deve aos seus elevados valores de pH do ponto de carga zero (pHPCZ ~7,5-8,0) (Qu & Cwiern, 2013; Gaigeot et al., 2012). O pH CaCl₂ dos horizontes A e Bi do CX foram 5,0 e 4,4, respectivamente (Tabela 1), valores inferiores ao pHPCZ desses minerais, o que favorece a protonação dos grupos ferrol e aluminol (-OH₂^{+0,5}). O pHPCZ para MP está em torno de 1,7 (Nguyen et al., 2021). Essas condições de cargas opostas entre os óxidos de Fe e os MPs favorece o bloqueio de cargas dos grupos Fe-OH₂^{+0,5} (Guo et al., 2023).

Devido ao ambiente muito favorável a formação de cargas negativas no CH (alto teor de matéria orgânica, caulínítico e quantidade residual de minerais secundários do tipo 2:1 – Tabelas 1 e 3), as cargas do MPs apresentam menor potencial de interferência na dinâmica de adsorção de Cd nesse solo (Figura 3). O pHPCZ da caulinita e dos grupos carboxílicos da matéria orgânica é inferior a 4,0 (Schmitt et al., 2018).

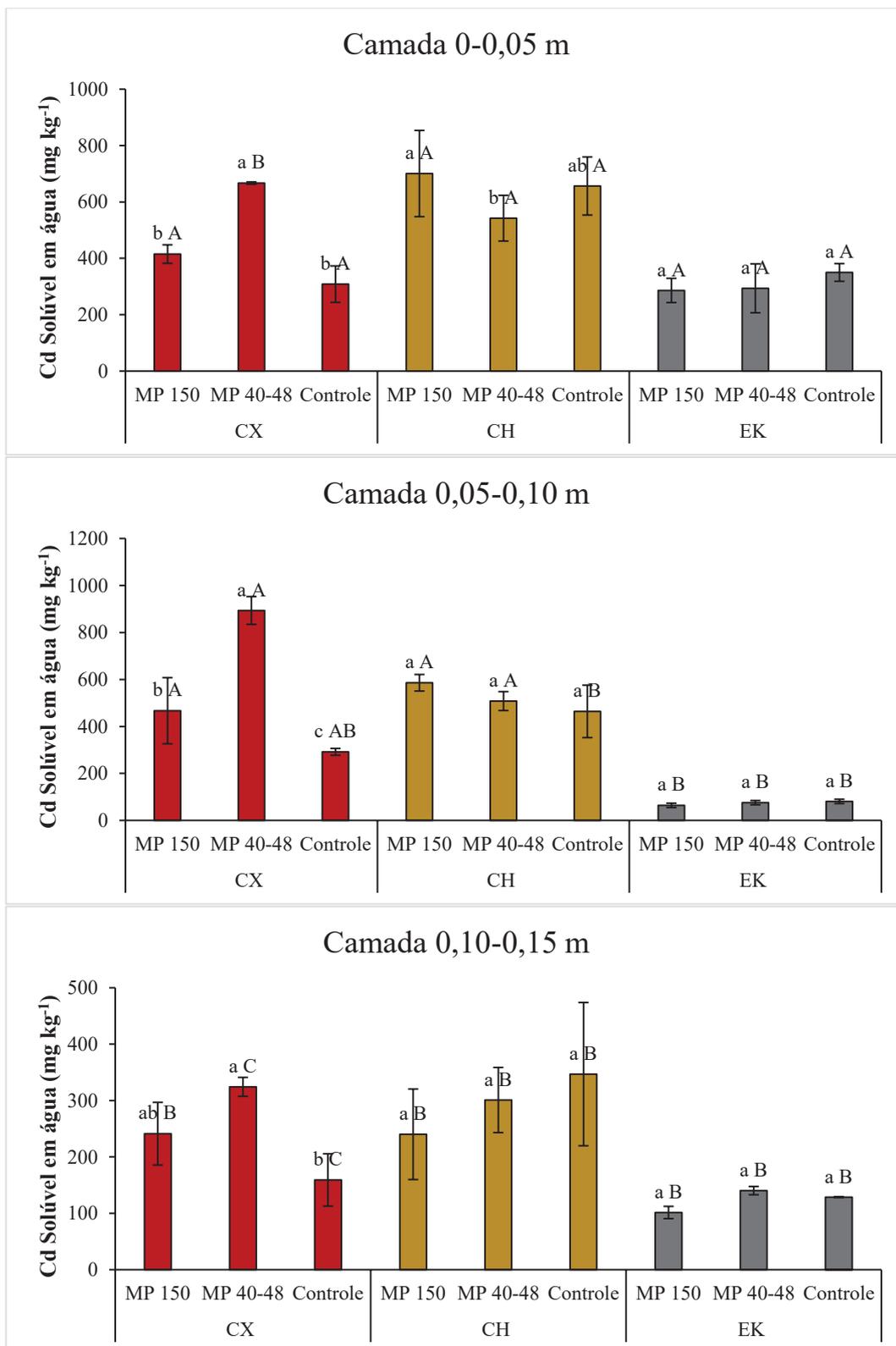


Figura 3 – Teor de Cd Solúvel em água do Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK) em função da profundidade e presença e ausência de microplásticos (MP). Médias seguidas de letra minúscula comparam a presença (dois tamanhos) e a ausência de MP dentro de uma mesma classe de solo, e seguidas de letras maiúsculas comparam MP entre as camadas dentro de um

mesmo tratamento, conforme teste de Tukey ($p < 0.05$). Coeficiente de variação 19,21 %. As barras de erro representam desvios padrão ($n = 3$).

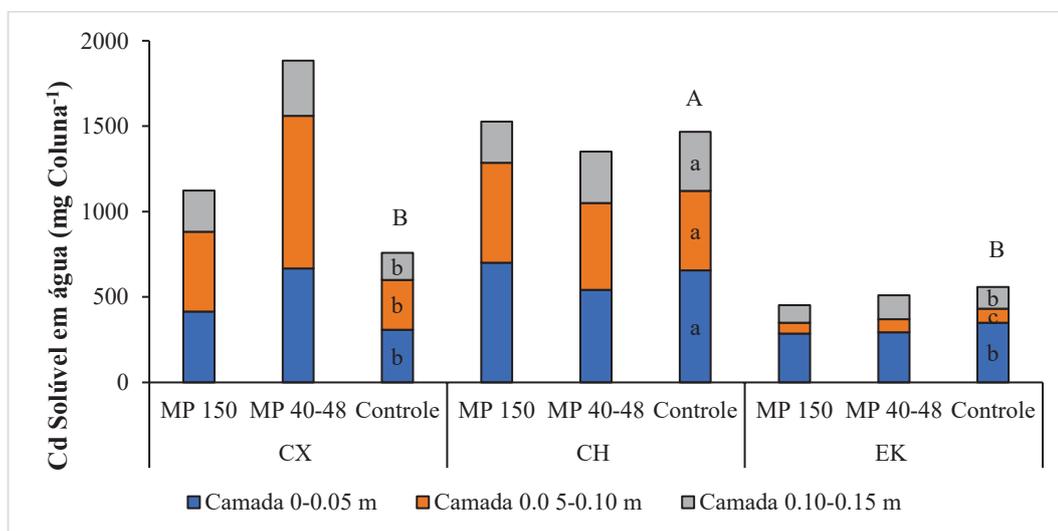


Figura 4 – Conteúdo por coluna de Cd solúvel em água no Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK). Médias seguidas de letra minúscula nos tratamentos controles (sem aplicação de microplástico – MP) comparam a contribuição da mesma camada de solos diferentes na composição do conteúdo total de Cd solúvel por coluna e médias seguidas de letra maiúscula no topo das barras comparam o conteúdo total de Cd solúvel na coluna em função da classe de solo, conforme teste de Tukey ($p < 0.05$). Coeficiente de variação 19,21 %.

3.3.2.2 Cádmio Trocável (esfera externa)

Na segunda etapa do fracionamento, referente a fração trocável do Cd, a incorporação de MPs na camada 0-0,05 m aumentou a adsorção por esfera externa do metal pesado nas duas camadas inferiores do CX (Figura 5). Esse efeito positivo em aumentar a adsorção por esfera externa de Cd nas camadas inferiores da coluna do CX foi observado para os dois tamanhos de MPs. No ambiente mais eletropositivo do CX, principalmente no horizonte Bi com apenas 3,4 g kg⁻¹ de carbono orgânico (Tabela 1), as cargas negativas dos MPs foram significativas para ampliar a adsorção por esfera externa de Cd (Figura 5). A adsorção de Cd em MPs é relacionada ao tipo de MPs, ao valor de pH da solução, à força iônica dos participantes e à presença de ácido húmico (Guo et al., 2020).

Verificou-se efeito positivo apenas do MP de maior tamanho na adsorção de Cd nas duas primeiras camadas do CH (Figura 5). Muito provavelmente esse efeito foi de

natureza física por obstrução pelo MP de tamanho 150 μm de canais preferenciais de descida da solução de Cd nas camadas mais profundas do CH. A permanência por mais tempo das soluções de Cd nas camadas mais superficiais da coluna deve ter favorecido a difusão do metal pesado para o interior dos microagregados < 2 mm e ao acesso às cargas negativas dos coloides orgânicos e minerais (caulinita e 2:1 secundário) do CH. A adsorção por esfera externa quando os cátions atingem a camada Stern das partículas coloidais é considerada instantânea (Alleoni et al., 2009). Já os processos de difusão é a entrada da solução por meio de microporos no interior dos agregados < 2 mm não são instantâneos e são dependentes do tempo. O valor da condutividade hidráulica saturada ($\log K_{\text{sat}}$) do tratamento com MP 150 μm da terceira camada do CH foi significativamente inferior ao tratamento com MP 40-48 μm e controle (dados apresentados no capítulo 1).

A contribuição da primeira camada no conteúdo total de Cd adsorvido por esfera externa na coluna do EK foi significativamente superior em relação a primeira camada dos Cambissolos (Figura 6), o que reforça a dependência do componente orgânico desse solo.

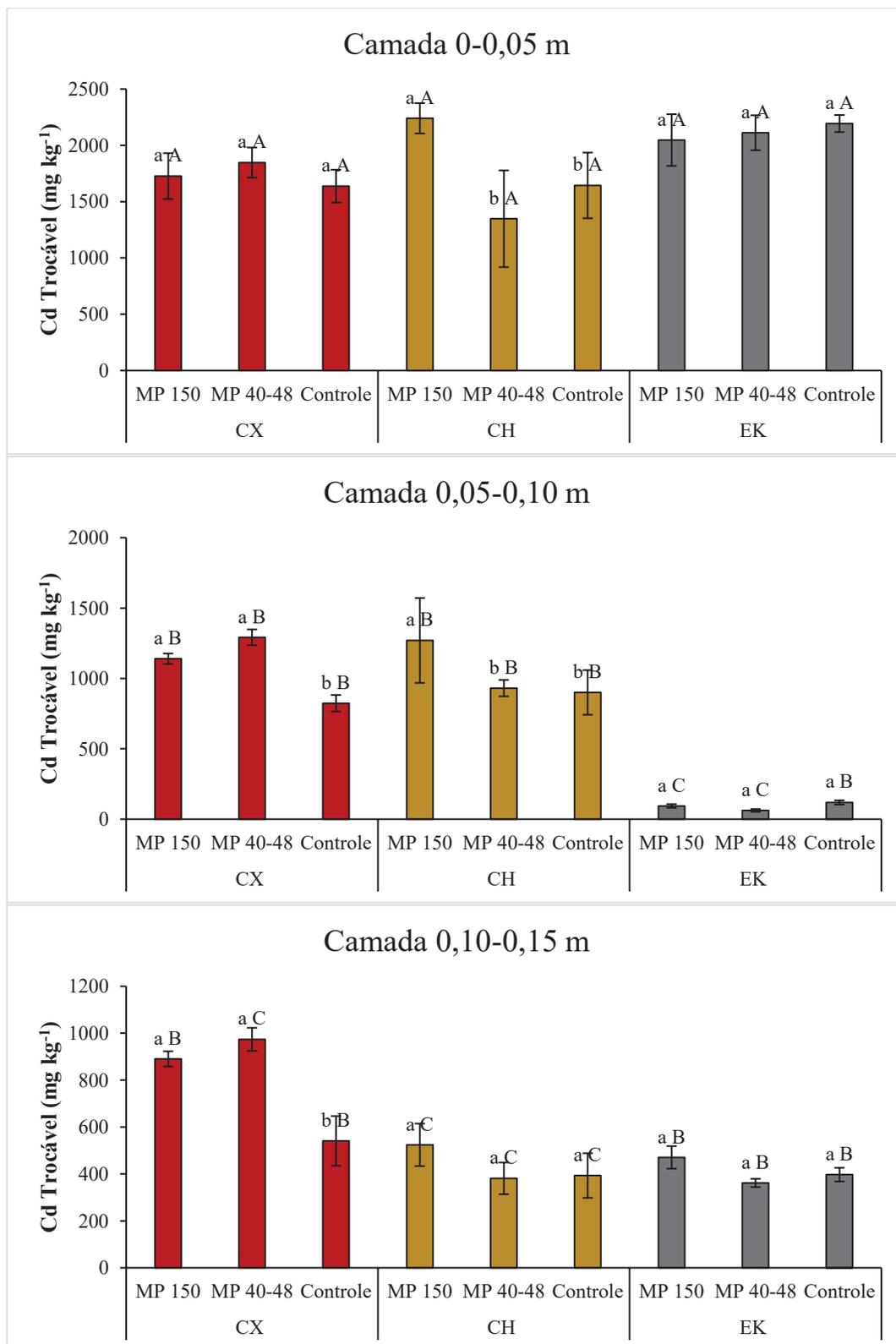


Figura 5 – Teor de Cd Trocável do Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK) em função da profundidade e presença e ausência de microplásticos (MP). Médias seguidas de letra minúscula comparam a presença (dois tamanhos) e a ausência de MP dentro de uma mesma classe de solo, e seguidas de letras maiúsculas comparam MP entre as camadas dentro de um mesmo tratamento,

conforme teste de Tukey ($p < 0.05$). Coeficiente de variação 14,41 %. As barras de erro representam desvios padrão ($n = 3$).

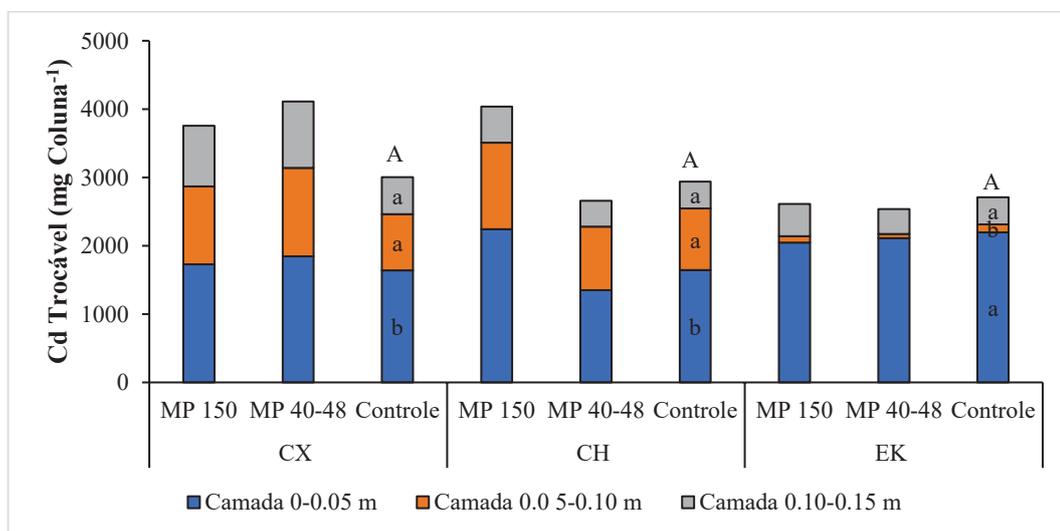


Figura 6 – Conteúdo por coluna de Cd trocável (adsorvido por esfera externa) no Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK). Médias seguidas de letra minúscula nos tratamentos controles (sem aplicação de microplástico – MP) comparam a contribuição da mesma camada de solos diferentes na composição do conteúdo total de Cd trocável por coluna e médias seguidas de letra maiúscula no topo das barras comparam o conteúdo total de Cd trocável na coluna em função da classe de solo, conforme teste de Tukey ($p < 0.05$). Coeficiente de variação 14,41 %.

3.3.2.3 Cádmiio Esfera Interna na fração argila

Nas três camadas da coluna do CX a presença de ambos os tamanhos MP resultou no aumento da adsorção por esfera interna nos minerais da fração argila em relação ao tratamento controle (Figura 7). Não se espera que esse efeito seja direto, devido à ausência de sítios de adsorção específica ou esfera interna de Cd nas partículas de MP. Análises de difração de raios X, espectroscopia de fotoelétrons de raios X e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier sugeriram que os MPs reduziram a quimissorção (esfera interna) de Cd, cobrindo os sítios ativos do solo e, assim, bloqueando a complexação de Cd com os sítios ativos de oxigênio (Guo et al., 2023). No CX esse bloqueio de sítios de adsorção por esfera interna foi preferencialmente dos grupos ferrol biprotonados ($-\text{FeOH}_2^{+0,5}$) pela carga oposta do MP^- . De acordo com Gavelaki et al. (2024) o grupo ferrol biprotonado apresenta menor

potencial de adsorção de metais pesados catiônicos por esfera interna; nessa situação, é necessário a troca de um ou dois ligantes (1H ou 2H) pelo Cd^{2+} ($-\text{FeOH}_2^{+0,5} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow -\text{FeOHCd}^+$ ou $-\text{FeOCd} + \text{H}^+$ ou 2H^+). A situação mais favorável termodinamicamente para adsorção por esfera interna de metais pesados catiônicos é nos grupos ferrol mono ($-\text{FeOH}^{-0,5}$) ou totalmente desprotonado ($-\text{FeO}^{-1,5}$) pela não necessidade de troca de ligantes ($-\text{FeOH}^{-0,5} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow -\text{FeOHCd}^{+1,5}$ ou $-\text{FeO}^{-1,5} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow -\text{FeOCd}^{+0,5}$). Portanto, o bloqueio preferencial dos grupos ferrol biprotonado pelo MP^- reduziu a repulsão do Cd^{2+} pela superfície dos óxidos de Fe, o que permitiu a maior presença do metal na camada Stern da partícula mineral. A presença física do metal pesado na camada Stern de contato com a superfície do mineral é uma das condições para que o cátion perca sua água de hidratação e passe para a esfera interna da partícula (Alleoni et al., 2009).

Já no CH, a presença de MP não interferiu consistentemente na adsorção de Cd nos minerais da fração argila (Figura 8). A ocorrência de grupos silanol nas bordas das lâminas tetraédricas da caulinita em maior quantidade no CH permite a adsorção por esfera interna direta sem a necessidade de troca de ligantes ($-\text{SiO}^- + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow -\text{SiOCd}^+$). O grupo silanol apresenta elevada acidez em relação aos grupos aluminol e ferrol; o pHPCZ do grupo silanol está em torno de 2,0 (Tarì et al., 1999). Não se espera interação ou recobrimento de grupos silanol pelas partículas de MP.

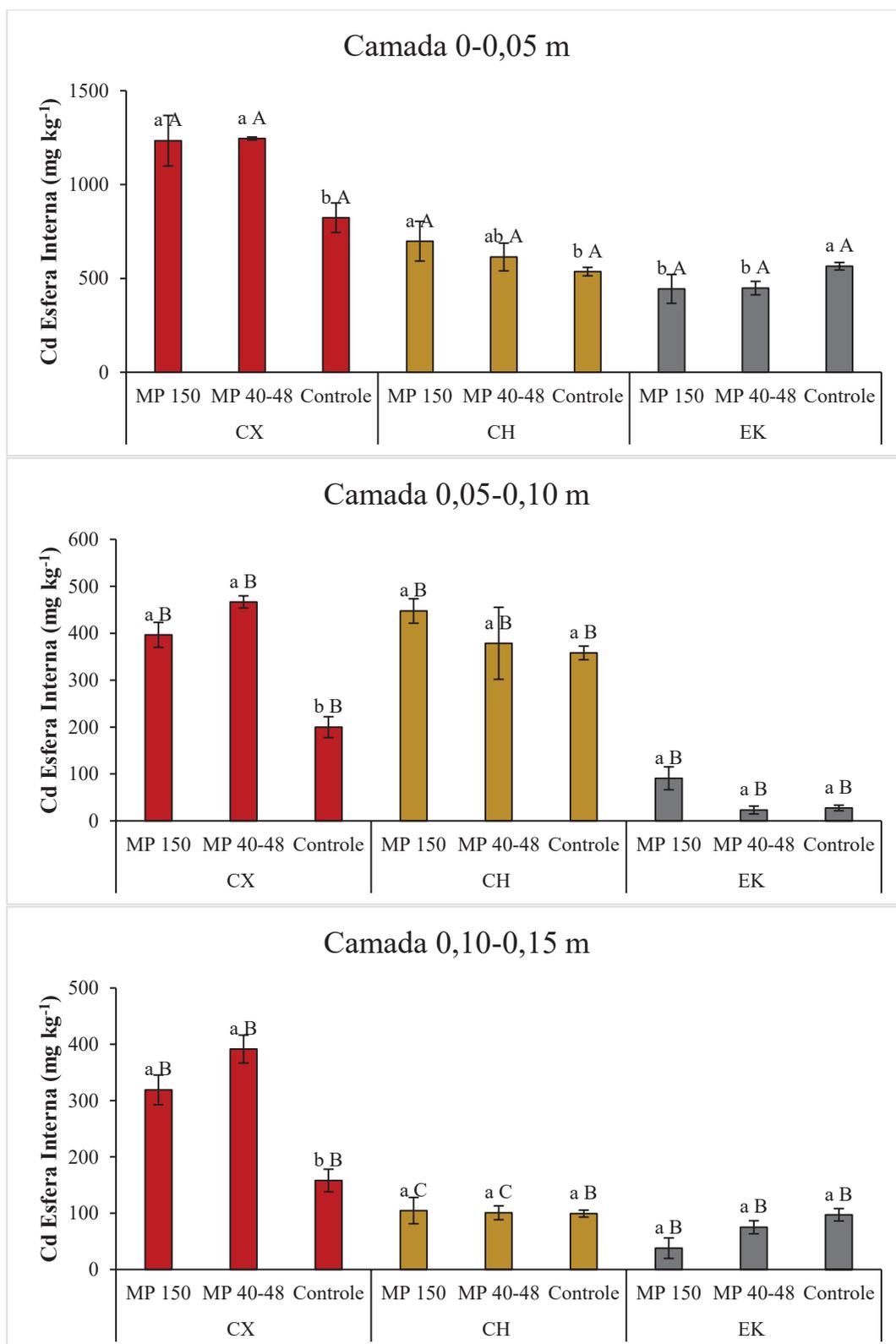


Figura 7 – Teor de Cd adsorvido por esfera interna nos minerais da fração argila do Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK) em função da profundidade e presença e ausência de microplásticos (MP). Médias seguidas de letra minúscula comparam a presença (dois tamanhos) e a ausência de MP dentro de uma mesma classe de solo, e seguidas de letras

maiúsculas comparam MP entre as camadas dentro de um mesmo tratamento, conforme teste de Tukey ($p < 0.05$). Coeficiente de variação 12,37 %. As barras de erro representam desvios padrão ($n = 3$).

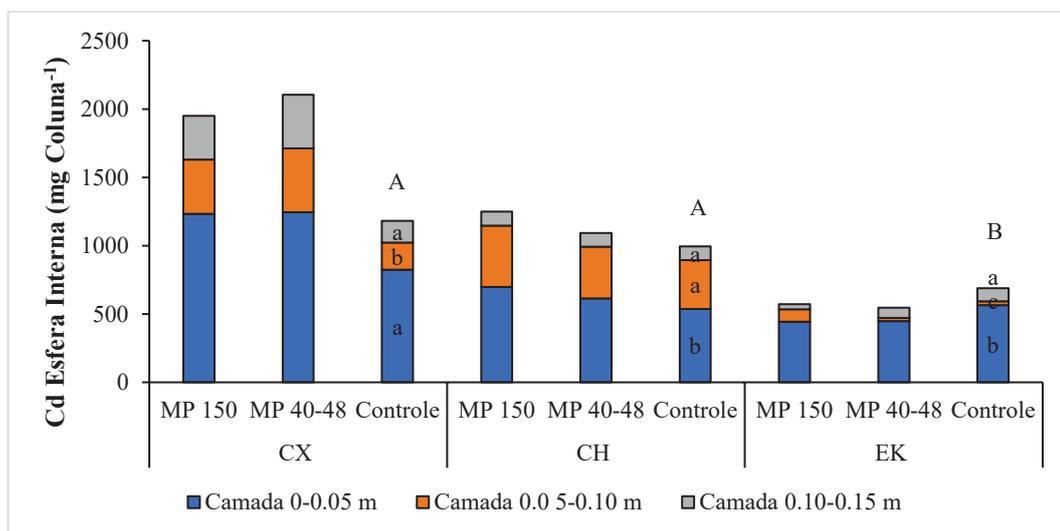


Figura 8 – Conteúdo por coluna de Cd adsorvido por esfera interna nos minerais da fração argila do Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK). Médias seguidas de letra minúscula nos tratamentos controles (sem aplicação de microplástico – MP) comparam a contribuição da mesma camada de solos diferentes na composição do conteúdo total de Cd trocável por coluna e médias seguidas de letra maiúscula no topo das barras comparam o conteúdo total de Cd trocável na coluna em função da classe de solo, conforme teste de Tukey ($p < 0.05$). Coeficiente de variação 12,37 %.

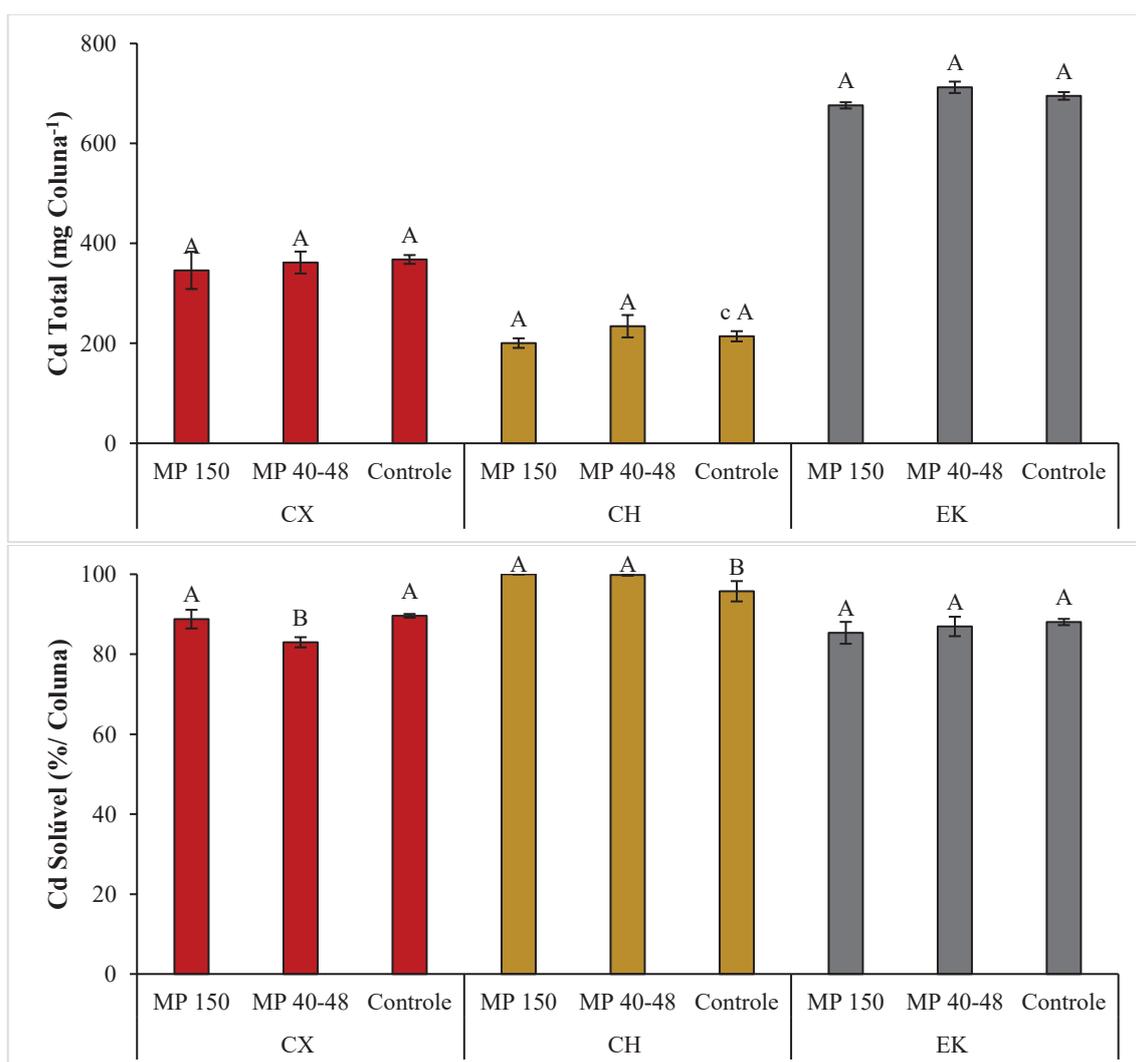
3.3.3 Cádmiolixiviado total, solúvel e particulado

A presença de MPs não resultou em modificações não lixiviado total de Cd para os solos avaliados. No entanto, houve diferença entre os solos tendo a seguinte sequência de lixiviação: EK (695,13 mg Coluna) > CX (367,83 mg Coluna) > CH (214,13 mg Coluna). O maior conteúdo de areia em todo o EK juntamente com os menores conteúdos de CO, CTC e argila no horizonte E e Bh justificam os maiores valores de Cd lixiviado. Em contraste, o CH apresentou os maiores valores de CO, CTC e argila, assim, apresentando maior capacidade retenção de Cd (Tabela 1).

No CX, a adição do MP de menor diâmetro (40-48 μm) resultou em menor porcentagem de Cd solúvel no lixiviado e maior no Cd particulado. Esse resultado é compatível com o apresentado na Figura 3, que apontou a adição de MP resulta em

aumento da fração solúvel no solo, e com os dados apresentados no capítulo 1, que indicam a descida do MP para camadas mais profundas. Portanto, o MP não somente foi transportado para as camadas subjacentes, como saiu no lixiviado com íons metálicos sorvido em sua superfície, uma vez que MPs menores possuem maior área de superfície específica e, portanto, mais locais disponíveis para a sorção de íons metálicos (Wang et al., 2019).

Comportamento oposto foi obtido no CH, em que, ambos os MPs apresentaram maior porcentagem de Cd solúvel no lixiviado e menor no Cd particulado, sendo compatível com os resultados expostos na Figura 3. O que evidencia o efeito de natureza física, pois, como apresentado no capítulo 1, a presença de MP levou ao bloqueio de canais preferenciais de descida da solução de Cd nas camadas mais profundas deste solo. Assim, limitando a descida de particulados (coloides orgânicos e inorgânicos), permitindo somente a descida de Cd na forma solúvel.



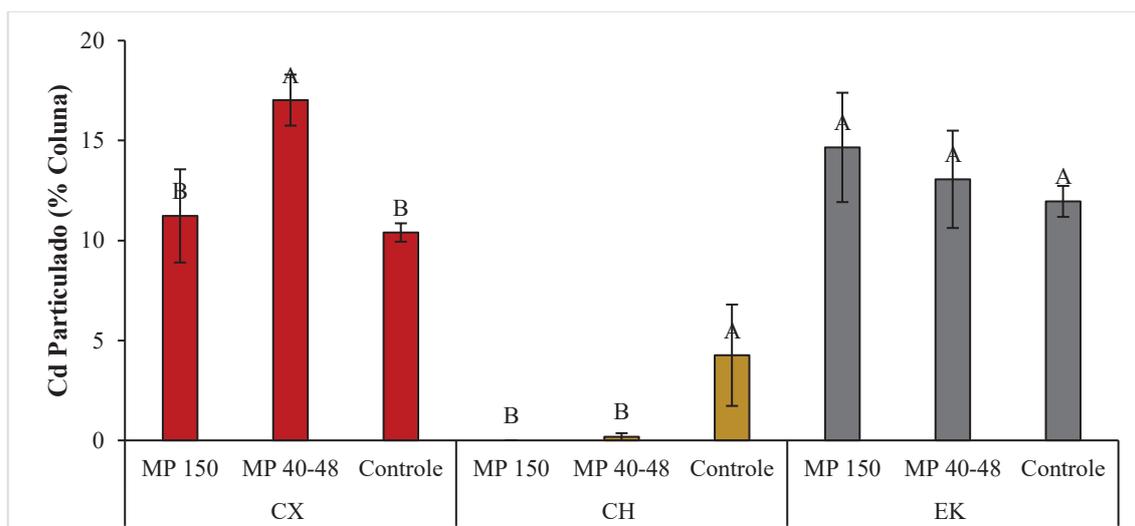


Figura 9 – Conteúdo por coluna de Cd lixiviado total, solúvel e particulado do Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK). Médias seguidas de letras maiúsculas comparam a presença (dois tamanhos) e a ausência de MP dentro de uma mesma classe de solo, conforme teste de Tukey ($p < 0.05$). Coeficiente de variação 4,42,1,93 e 19,09 %. As barras de erro representam desvios padrão ($n = 3$).

3.4 CONCLUSÕES

A presença de microplástico (MP) nos solos avaliados não interferiu no pseudo-total adsorvido de Cd^{2+} . O impacto do MP nas formas de Cd^{2+} é dependente das características mineralógica, físicas e químicas dos solos. A presença de MP implicou em aumento no potencial de contaminação por Cd^{2+} no Cambissolo Háplico devido a eletropositividade deste, contrastante com as cargas negativas do MP. A predominância de cargas negativas no Cambissolo Húmico e Espodossolo Humilúvico o MP teve impactos reduzidos, sendo dependentes do tempo de permanência destes nas camadas em função das interferências nas propriedades físicas do solo.

Em caso prático de contaminação dupla com MP e metal pesado, solos eletropositivos são mais sensíveis ao aumento da biodisponibilidade de Cd^{2+} , enquanto que solos com predomínio de cargas negativas terão maior resistência na mudança das formas de Cd^{2+} , no entanto, o diâmetro do MP pode aumentar o tempo de permanência no meio, o que implicaria em mudanças a médio/longo prazo.

REFERÊNCIAS

- Ainali, N. M., Kalaronis, D., Evgenidou, E., Kyzas, G. Z., Bobori, D. C., Kaloyianni, M., ... & Lambropoulou, D. A. (2022). Do poly (lactic acid) microplastics instigate a threat? A perception for their dynamic towards environmental pollution and toxicity. **Science of the Total Environment**, 832, 155014.
- Albuquerque, C. G. D., Gavelaki, F., Melo, V. F., Motta, A. C. V., Zarbin, A. J. G., & Ferreira, C. M. (2022). Model of inner-sphere adsorption of oxyanions in goethite—Why is phosphate adsorption more significant than that of sulfate? **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 46, e0210146.
- Alleoni, L. R. F., dos Guimarães Peixoto, R. T., de Azevedo, A. C., & Melo, L. C. A. (2009). Components of surface charge in tropical soils with contrasting mineralogies. **Soil Science**, 174(11), 629–638.
- An, Q., Zhou, T., Wen, C., & Yan, C. (2023). The effects of microplastics on heavy metals bioavailability in soils: A meta-analysis. **Journal of Hazardous Materials**, 460, 132369.
- Andrade, M. G. D., Melo, V. D. F., Souza, L. C. D. P., Gabardo, J., & Reissmann, C. B. (2009). Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: II-formas e disponibilidade para plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 33, 1889–1898.
- Ashton, K., Holmes, L., & Turner, A. (2010). Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, 60(11), 2050–2055.
- Bigalke, M., Ulrich, A., Rehmus, A., & Keller, A. (2017). Accumulation of cadmium and uranium in arable soils in Switzerland. **Environmental Pollution**, 221, 85–93.
- Bocardi, J. M. B., Pletsch, A. L., & Quinaia, S. P. (2020). Quality reference values for heavy metals in soils developed from basic rocks under tropical conditions. **Journal of Geochemical Exploration**, 217, 106591.
- Boots, B., Russell, C. W., & Green, D. S. (2019). Effects of microplastics in soil ecosystems: Above and below ground. **Environmental Science & Technology**, 53(19), 11496–11506.
- Cao, Y., Ma, X., Chen, N., Chen, T., Zhao, M., Li, H., ... & Yang, J. (2023). Polypropylene microplastics affect the distribution and bioavailability of cadmium by changing soil components during soil aging. **Journal of Hazardous Materials**, 443, 130079.
- Chuang, F. W., Chang, C. M., Lai, C. M., & Wang, M. K. (1992). Phosphate sorption by kaolinite and gibbsite.
- Colzato, M., Alleoni, L. R. F., & Kamogawa, M. Y. (2018). Cadmium sorption and extractability in tropical soils with variable charge. **Environmental Monitoring and Assessment**, 190, 1–10.

Element, C. A. S. (2007). Method 3015A microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. **Environmental Protection Agency**, Washington, DC.

Gaigeot, M. P., Sprik, M., & Sulpizi, M. (2012). Oxide/water interfaces: How the surface chemistry modifies interfacial water properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 24(12), 124106.

Gavelaki, F., Albuquerque, C. G., Melo, V. F., Pauletti, V., Zarbin, A. J. G., & Ferreira, C. M. (2024). Inner sphere adsorption mechanisms for arsenate and lead on goethite: Theoretical implications in contaminated soil recovery. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, 1–17.

Gee, G. W., & Bauder, J. W. (1986). Particle-size analysis. In A. Klute (Ed.), **Methods of soil analysis: Part 1 - Physical and mineralogical methods** (2nd ed., pp. 383–411). Madison: Soil Science Society of America.

Gomes, P. C., Fontes, M. P. F., Da Costa, L. M., & Mendonça, E. D. S. (1997). Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 21, 543–551.

Guedes, L. G., & Batista, A. H. (2020). The classic aqua regia and EPA 3051A methods can mislead environmental assessments and certifications: Potentially harmful elements resorption in short-range order materials. **Chemosphere**, 251, 126356.

Guo, J. J., Li, F., Xiao, H. C., Liu, B. L., Feng, L. N., Yu, P. F., ... & Li, Q. X. (2023). Polyethylene and polypropylene microplastics reduce chemisorption of cadmium in paddy soil and increase its bioaccessibility and bioavailability. **Journal of Hazardous Materials**, 449, 130994.

Guo, X., Hu, G., Fan, X., & Jia, H. (2020). Sorption properties of cadmium on microplastics: The common practice experiment and a two-dimensional correlation spectroscopic study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 190, 110118.

Holmes, L. A., Turner, A., & Thompson, R. C. (2012). Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. **Environmental Pollution**, 160, 42–48.

Hou, D., O'Connor, D., Igalavithana, A. D., Alessi, D. S., Luo, J., Tsang, D. C., ... & Ok, Y. S. (2020). Metal contamination and bioremediation of agricultural soils for food safety and sustainability. **Nature Reviews Earth & Environment**, 1(7), 366–381.

Huang, B. Y., Lü, Q. X., Tang, Z. X., Tang, Z., Chen, H. P., Yang, X. P., ... & Wang, P. (2024). Machine learning methods to predict cadmium (Cd) concentration in rice grain and support soil management at a regional scale. **Fundamental Research**, 4(5), 1196–1205.

- Huang, J., Fan, G., Liu, C., & Zhou, D. (2023). Predicting soil available cadmium by machine learning based on soil properties. **Journal of Hazardous Materials**, 460, 132327.
- Huang, Y., Liu, Q., Jia, W., Yan, C., & Wang, J. (2020). Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment. **Environmental Pollution**, 260, 114096.
- Knudsen, D., Peterson, G. A., & Pratt, P. F. (1986). Lithium, sodium, and potassium. In **Methods of Soil Analysis: Part 2 Chemical and Microbiological Properties** (pp. 225–246). Madison, WI: Soil Science Society of America.
- Kubier, A., Wilkin, R. T., & Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: A review. **Applied Geochemistry**, 108, 104388.
- Li, C., Sun, H., Shi, Y., Zhao, Z., Zhang, Z., Zhao, P., ... & He, S. (2023). Polyethylene and poly (butyleneadipate-co-terephthalate)-based biodegradable microplastics modulate the bioavailability and speciation of Cd and As in soil: Insights into transformation mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, 445, 130638.
- Li, G., Cui, X., Tariq, M., Khan, I., Khan, A. R., Al Obaid, S., ... & Zhao, X. (2024). Microplastic and cadmium contamination: Impact on the soil by inhibiting the growth of pak choi (*Brassica rapa* subsp. *chinensis*). **Process Safety and Environmental Protection**, 189, 714–727.
- Li, H., Yang, Z., Dai, M., Diao, X., Dai, S., Fang, T., & Dong, X. (2020). Input of Cd from agriculture phosphate fertilizer application in China during 2006–2016. **Science of the Total Environment**, 698, 134149.
- Li, M., He, L., Zhang, M., Liu, X., Tong, M., & Kim, H. (2019). Cotransport and deposition of iron oxides with different-sized plastic particles in saturated quartz sand. **Environmental Science & Technology**, 53(7), 3547–3557.
- Lindsay, W.L. (1979) **Chemical Equilibria in Soils**, 1st edn. Wiley, New York
- Liu, G., Wang, J., Xue, W., Zhao, J., Wang, J., & Liu, X. (2017a). Effect of the size of variable charge soil particles on cadmium accumulation and adsorption. **Journal of Soils and Sediments**, 17, 2810–2821.
- Liu, H., Yang, X., Liu, G., Liang, C., Xue, S., Chen, H., ... & Geissen, V. (2017b). Response of soil dissolved organic matter to microplastic addition in Chinese loess soil. **Chemosphere**, 185, 907–917.
- Liu, J., Zhu, R., Ma, L., Fu, H., Lin, X., Parker, S. C., & Molinari, M. (2021). Adsorption of phosphate and cadmium on iron (oxyhydr) oxides: A comparative study on ferrihydrite, goethite, and hematite. **Geoderma**, 383, 114799.
- Mann, S. S., & Ritchie, G. S. P. (1993). The influence of pH on the forms of cadmium in four West Australian soils. **Soil Research**, 31(3), 255–270.

- Marques, R., & Motta, A. C. V. (2003). Análise química do solo para fins de fertilidade. In M. R. de Lima (Ed.), **Manual de diagnóstico da fertilidade e manejo dos solos agrícolas** (2ª ed.). Curitiba: Departamento de Solos e Engenharia Agrícola.
- Melo, V. F., Batista, A. H., Gilkes, R. J., & Rate, A. W. (2016). Relationship between heavy metals and minerals extracted from soil clay by standard and novel acid extraction procedures. **Environmental Monitoring and Assessment**, 188, 1–18.
- Muljadi, D., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1966). The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. Part I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. **Journal of Soil Science**, 17(2), 222–229.
- Nguyen, T. B., Huang, C. P., Chen, C. W., Hsieh, S. L., Tsai, W. P., & Dong, C. D. (2021). Adsorption characteristics of tetracycline onto particulate polyethylene in dilute aqueous solutions. **Environmental Pollution**, 285, 117398.
- Qu, S., & Cwiertny, D. M. (2013). Influence of organic surface coatings on the sorption of anticonvulsants on mineral surfaces. **Environmental Science: Processes & Impacts**, 15(11), 2038–2049.
- Ramalho, B., Dieckow, J., Brown, G. G., Simon, P. L., Ibarra, M. A., Cunha, L., ... & Network, T. P. I. (2022). Carbon and nitrogen storage and stability by mineral-organic association in physical fractions of anthropogenic dark earth and of reference soils in Amazonia. **Catena**, 213, 106185.
- Schmitt, D. E., Gatiboni, L. C., Orsoletta, D. J. D., & Brunetto, G. (2018). Formation of ternary organic acids-Fe-P complexes on the growth of wheat (*Triticum aestivum*). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 22, 702–706.
- Sun, B., Hu, Y., Cheng, H., & Tao, S. (2019). Releases of brominated flame retardants (BFRs) from microplastics in aqueous medium: Kinetics and molecular-size dependence of diffusion. **Water Research**, 151, 215–225.
- Tari, G., Bobos, I., Gomes, C. S., & Ferreira, J. M. (1999). Modification of surface charge properties during kaolinite to halloysite-7Å transformation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 210(2), 360–366.
- TEAM, R. Core. (2020). **R: A language and environment for statistical computing**. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing.
- Teixeira, P. C., Donagemma, G. K., Fontana, A., & Teixeira, W. G. (2017). **Manual de métodos de análise de solo**.
- Wang, F., Wang, X., & Song, N. (2021). Polyethylene microplastics increase cadmium uptake in lettuce (*Lactuca sativa* L.) by altering the soil microenvironment. **Science of the Total Environment**, 784, 147133.

Wang, F., Yang, W., Cheng, P., Zhang, S., Zhang, S., Jiao, W., & Sun, Y. (2019). Adsorption characteristics of cadmium onto microplastics from aqueous solutions. **Chemosphere**, 235, 1073–1080.

Xing, X., Jing, X., Zhao, F., Jiao, S., Su, L., Yu, M., & Zhao, L. (2024). Dry-wet alternation and microplastics particle size effects on and contributions to soil water and soil pore properties. **European Journal of Soil Science**, 75(3), e13522.

Yu, H., Hou, J., Dang, Q., Cui, D., Xi, B., & Tan, W. (2020). Decrease in bioavailability of soil heavy metals caused by the presence of microplastics varies across aggregate levels. **Journal of Hazardous Materials**, 395, 122690.

Yu, H., Zhang, Z., Zhang, Y., Fan, P., Xi, B., & Tan, W. (2021). Metal type and aggregate microenvironment govern the response sequence of speciation transformation of different heavy metals to microplastics in soil. **Science of the Total Environment**, 752, 141956.

Zhang, S., Han, B., Sun, Y., & Wang, F. (2020). Microplastics influence the adsorption and desorption characteristics of Cd in an agricultural soil. **Journal of Hazardous Materials**, 388, 121775.

Zhang, X., Chen, D., Zhong, T., Zhang, X., Cheng, M., & Li, X. (2015). Assessment of cadmium (Cd) concentration in arable soil in China. **Environmental Science and Pollution Research**, 22, 4932–4941.

Zhao, Y., Deng, Q., Lin, Q., Zeng, C., & Zhong, C. (2020). Cadmium source identification in soils and high-risk regions predicted by geographical detector method. **Environmental Pollution**, 263, 114338.

4 CONCLUSÃO GERAL

A migração de microplásticos (MP) nos solos é influenciada pelas características físicas e químicas, destacando-se, a macroporosidade e as cargas dos coloides. Nos Cambissolos, os MPs aplicados na camada superficial migraram para camadas mais profundas, enquanto no Espodossolo, a quebra da continuidade dos macroporos na camada intermediária impossibilitou sua descida, mesmo com o elevado teor de areia. Solos com predominância de cargas negativas, como Cambissolo Húmico e Espodossolo Humilúvico, apresentaram maior resistência à descida de MPs devido à repulsão eletrostática, embora tal característica também tenha favorecido sua mobilidade no perfil dos solos.

No caso de contaminação dupla com MP e cádmio, verificou-se que os MPs não alteraram o teor de Cd^{2+} pseudo-total adsorvido, mas impactaram sua biodisponibilidade de forma diferenciada entre os solos. No Cambissolo Háplico, a interação entre a eletropositividade do solo e as cargas negativas dos MPs resultou em maior biodisponibilidade de Cd^{2+} , aumentando o potencial de contaminação. Já em solos predominantemente negativos, como o Cambissolo Húmico e o Espodossolo, o impacto dos MPs foi menor e dependente do tempo de permanência nas camadas do solo.

Por fim, solos eletropositivos mostram-se mais vulneráveis ao aumento da biodisponibilidade de Cd^{2+} em contaminações combinadas, enquanto solos com cargas negativas apresentam maior resistência. No entanto, o tempo de permanência dos MPs no solo, influenciado por seu diâmetro, pode levar a mudanças nas formas de Cd^{2+} a médio ou longo prazo, destacando a complexidade das interações entre MPs, contaminantes e propriedades dos solos.

REFERÊNCIAS

- Aguiar, L. K., & Manning, L. (2020). The role of informal and semi-formal waste recycling activities in a reverse logistics model of alternative food networks. **Food Supply Chains in Cities: Modern Tools for Circularity and Sustainability**, 145–169.
- Ainali, N. M., Kalaronis, D., Evgenidou, E., Kyzas, G. Z., Bobori, D. C., Kaloyianni, M., ... & Lambropoulou, D. A. (2022). Do poly (lactic acid) microplastics instigate a threat? A perception for their dynamic towards environmental pollution and toxicity. **Science of the Total Environment**, 832, 155014.
- Alabi, O. A., Ologbonjaye, K. I., Awosolu, O., & Alalade, O. E. (2019). Public and environmental health effects of plastic wastes disposal: A review. **Journal of Toxicology and Risk Assessment**, 5(21), 1–13.
- Albuquerque, C. G. D., Gavelaki, F., Melo, V. F., Motta, A. C. V., Zarbin, A. J. G., & Ferreira, C. M. (2022). Model of inner-sphere adsorption of oxyanions in goethite—Why is phosphate adsorption more significant than that of sulfate? **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 46, e0210146.
- Alleoni, L. R. F., dos Guimarães Peixoto, R. T., de Azevedo, A. C., & Melo, L. C. A. (2009). Components of surface charge in tropical soils with contrasting mineralogies. **Soil Science**, 174(11), 629–638.
- An, Q., Zhou, T., Wen, C., & Yan, C. (2023). The effects of microplastics on heavy metals bioavailability in soils: A meta-analysis. **Journal of Hazardous Materials**, 460, 132369.
- Anderson, P. J., Warrack, S., Langen, V., Challis, J. K., Hanson, M. L., & Rennie, M. D. (2017). Microplastic contamination in Lake Winnipeg, Canada. **Environmental Pollution**, 225, 223–231.
- Andrade, M. G. D., Melo, V. D. F., Souza, L. C. D. P., Gabardo, J., & Reissmann, C. B. (2009). Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: II-formas e disponibilidade para plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 33, 1889–1898.
- Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. **Marine Pollution Bulletin**, 119(1), 12–22.
- Angove, M. J., Johnson, B. B., & Wells, J. D. (1997). Adsorption of cadmium (II) on kaolinite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 126(2–3), 137–147.
- Ashton, K., Holmes, L., & Turner, A. (2010). Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, 60(11), 2050–2055.

Avinash, G. P., Namasivayam, S. K. R., & Bharani, R. (2023). A critical review on occurrence, distribution, environmental impacts and biodegradation of microplastics. **Journal of Environmental Biology**, 44(5), 655–664.

Bi, M., He, Q., & Chen, Y. (2020). What roles are terrestrial plants playing in global microplastic cycling? **Environmental Science & Technology**, 54, 5325–5327.

Bigalke, M., Ulrich, A., Rehmus, A., & Keller, A. (2017). Accumulation of cadmium and uranium in arable soils in Switzerland. **Environmental Pollution**, 221, 85–93.

Blettler, M. C., Ulla, M. A., Rabuffetti, A. P., & Garello, N. (2017). Plastic pollution in freshwater ecosystems: Macro-, meso-, and microplastic debris in a floodplain lake. **Environmental Monitoring and Assessment**, 189, 1–13.

Bocardi, J. M. B., Pletsch, A. L., & Quinaia, S. P. (2020). Quality reference values for heavy metals in soils developed from basic rocks under tropical conditions. **Journal of Geochemical Exploration**, 217, 106591.

Bockheim, J. G. (2024). Sandy soils of the world: Taxonomy, geography, and soil conditions. In **Sandy Soils** (pp. 3–10). Cham: Springer Nature Switzerland.

Boots, B., Russell, C. W., & Green, D. S. (2019). Effects of microplastics in soil ecosystems: Above and below ground. **Environmental Science & Technology**, 53(19), 11496–11506.

Cao, Y., Ma, X., Chen, N., Chen, T., Zhao, M., Li, H., ... & Yang, J. (2023). Polypropylene microplastics affect the distribution and bioavailability of cadmium by changing soil components during soil aging. **Journal of Hazardous Materials**, 443, 130079.

Cao, Y., Zhao, M., Ma, X., Song, Y., Zuo, S., Li, H., & Deng, W. (2021). A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: Mechanism and their combined effect on organisms and humans. **Science of the Total Environment**, 788, 147620.

Chen, G., Zhao, H., Li, X., & Xia, S. (2022). Theoretical insights into the adsorption mechanism of Cd(II) on the basal surfaces of kaolinite. **Journal of Hazardous Materials**, 422, 126795.

Chuang, F. W., Chang, C. M., Lai, C. M., & Wang, M. K. (1992). Phosphate sorption by kaolinite and gibbsite.

Clarke, B. O., & Smith, S. R. (2011). Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. **Environment International**, 37(1), 226–247.

Colzato, M., Alleoni, L. R. F., & Kamogawa, M. Y. (2018). Cadmium sorption and extractability in tropical soils with variable charge. **Environmental Monitoring and Assessment**, 190(6), 1–10.

- Crossman, J., Hurley, R. R., Futter, M., & Nizzetto, L. (2020). Transfer and transport of microplastics from biosolids to agricultural soils and the wider environment. **Science of the Total Environment**, 724, 138334.
- Dogra, K., Kumar, M., Bahukhandi, K. D., & Zang, J. (2024). Traversing the prevalence of microplastics in soil-agro ecosystems: Origin, occurrence, and pollutants synergies. **Journal of Contaminant Hydrology**, 266, 104398.
- Duis, K., & Coors, A. (2016). Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: Sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. **Environmental Sciences Europe**, 28(1), 1–25.
- Element, C. A. S. (2007). Method 3015A microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. **Environmental Protection Agency**, Washington, DC.
- Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. (1997). **Manual de métodos de análise de solo** (2^a ed.). Rio de Janeiro.
- Gaigeot, M. P., Sprik, M., & Sulpizi, M. (2012). Oxide/water interfaces: How the surface chemistry modifies interfacial water properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 24(12), 124106.
- Gavelaki, F., Albuquerque, C. G., Melo, V. F., Pauletti, V., Zarbin, A. J. G., & Ferreira, C. M. (2024). Inner sphere adsorption mechanisms for arsenate and lead on goethite: Theoretical implications in contaminated soil recovery. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, 1–17.
- Gee, G. W., & Bauder, J. W. (1986). Particle-size analysis. In A. Klute (Ed.), **Methods of soil analysis: Part 1 - Physical and mineralogical methods** (2nd ed., pp. 383–411). Madison: Soil Science Society of America.
- Giarola, N. F. B., Silva, A. P., Imhoff, S., & Dexter, A. R. (2003). Contribution of natural soil compaction on cohesive behavior. **Geoderma**, 113, 95–108.
- Gomes, P. C., Fontes, M. P. F., Da Costa, L. M., & Mendonça, E. D. S. (1997). Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 21, 543–551.
- Guedes, L. G., & Batista, A. H. (2020). The classic aqua regia and EPA 3051A methods can mislead environmental assessments and certifications: Potentially harmful elements resorption in short-range order materials. **Chemosphere**, 251, 126356.
- Gündoğdu, S., & Çevik, C. (2017). Micro-and mesoplastics in Northeast Levantine coast of Turkey: The preliminary results from surface samples. **Marine Pollution Bulletin**, 118(1–2), 341–347.
- Guo, J. J., Li, F., Xiao, H. C., Liu, B. L., Feng, L. N., Yu, P. F., ... & Li, Q. X. (2023). Polyethylene and polypropylene microplastics reduce chemisorption of cadmium in

paddy soil and increase its bioaccessibility and bioavailability. **Journal of Hazardous Materials**, 449, 130994.

Guo, X., Hu, G., Fan, X., & Jia, H. (2020). Sorption properties of cadmium on microplastics: The common practice experiment and a two-dimensional correlation spectroscopic study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 190, 110118.

He, S., Jia, M., Xiang, Y., Song, B., Xiong, W., Cao, J., ... & Zeng, G. (2022). Biofilm on microplastics in aqueous environment: Physicochemical properties and environmental implications. **Journal of Hazardous Materials**, 424, 127286.

Holmes, L. A., Turner, A., & Thompson, R. C. (2012). Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. **Environmental Pollution**, 160, 42–48.

Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., & Svendsen, C. (2017). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. **Science of the Total Environment**, 586, 127–141.

Hou, D., O'Connor, D., Igalavithana, A. D., Alessi, D. S., Luo, J., Tsang, D. C., ... & Ok, Y. S. (2020). Metal contamination and bioremediation of agricultural soils for food safety and sustainability. **Nature Reviews Earth & Environment**, 1(7), 366–381.

Huang, B. Y., Lü, Q. X., Tang, Z. X., Tang, Z., Chen, H. P., Yang, X. P., ... & Wang, P. (2024). Machine learning methods to predict cadmium (Cd) concentration in rice grain and support soil management at a regional scale. **Fundamental Research**, 4(5), 1196–1205.

Huang, D., Chen, H., Shen, M., Tao, J., Chen, S., Yin, L., ... & Li, R. (2022). Recent advances on the transport of microplastics/nanoplastics in abiotic and biotic compartments. **Journal of Hazardous Materials**, 129515.

Huang, H., Mohamed, B. A., & Li, L. Y. (2023). Accumulation and fate of microplastics in soils after application of biosolids on land: A review. **Environmental Chemistry Letters**, 1–15.

Huang, J., Fan, G., Liu, C., & Zhou, D. (2023). Predicting soil available cadmium by machine learning based on soil properties. **Journal of Hazardous Materials**, 460, 132327.

Huang, Y., Liu, Q., Jia, W., Yan, C., & Wang, J. (2020). Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment. **Environmental Pollution**, 260, 114096.

Jackson, M. L. (1979). **Soil chemical analysis-advanced course**. Madison.

Jain, A., Raven, K. P., & Loeppert, R. H. (1999). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. **Environmental Science & Technology**, 33(8), 1179–1184.

Kaza, S., Yao, L. C., Bhada-Tata, P., & Van Woerden, F. (2018). **What a waste 2.0: A global snapshot of solid waste management to 2050**. World Bank. Retrieved from

<https://openknowledge.worldbank.org/bitstream/handle/10986/30317/9781464813290.pdf>. Accessed 18 May 2023.

Knudsen, D., Peterson, G. A., & Pratt, P. F. (1986). Lithium, sodium, and potassium. In **Methods of Soil Analysis: Part 2 Chemical and Microbiological Properties** (pp. 225–246). Madison, WI: Soil Science Society of America.

Kubier, A., Wilkin, R. T., & Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: A review. **Applied Geochemistry**, 108, 104388.

Li, C., Sun, H., Shi, Y., Zhao, Z., Zhang, Z., Zhao, P., ... & He, S. (2023). Polyethylene and poly (butyleneadipate-co-terephthalate)-based biodegradable microplastics modulate the bioavailability and speciation of Cd and As in soil: Insights into transformation mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, 445, 130638.

Li, G., Cui, X., Tariq, M., Khan, I., Khan, A. R., Al Obaid, S., ... & Zhao, X. (2024). Microplastic and cadmium contamination: Impact on the soil by inhibiting the growth of pak choi (*Brassica rapa* subsp. *chinensis*). **Process Safety and Environmental Protection**, 189, 714–727.

Li, H., Yang, Z., Dai, M., Diao, X., Dai, S., Fang, T., & Dong, X. (2020). Input of Cd from agriculture phosphate fertilizer application in China during 2006–2016. **Science of the Total Environment**, 698, 134149.

Li, M., He, L., Zhang, M., Liu, X., Tong, M., & Kim, H. (2019). Cotransport and deposition of iron oxides with different-sized plastic particles in saturated quartz sand. **Environmental Science & Technology**, 53(7), 3547–3557.

Lindsay, W.L. (1979) **Chemical Equilibria in Soils**, 1st edn. Wiley, New York.

Liu, G., Wang, J., Xue, W., Zhao, J., Wang, J., & Liu, X. (2017a). Effect of the size of variable charge soil particles on cadmium accumulation and adsorption. **Journal of Soils and Sediments**, 17, 2810–2821.

Liu, H., Yang, X., Liu, G., Liang, C., Xue, S., Chen, H., ... & Geissen, V. (2017b). Response of soil dissolved organic matter to microplastic addition in Chinese loess soil. **Chemosphere**, 185, 907–917.

Liu, J., Zhu, R., Ma, L., Fu, H., Lin, X., Parker, S. C., & Molinari, M. (2021). Adsorption of phosphate and cadmium on iron (oxyhydr) oxides: A comparative study on ferrihydrite, goethite, and hematite. **Geoderma**, 383, 114799.

Ma, J., Li, Z., Li, P., Ma, B., Xiao, L., Cui, Z., & Min, Z. (2024). Effect of mixed plant roots on saturated hydraulic conductivity and saturated water content of soil in the loess region. **Agricultural Water Management**, 295, 108784.

Mann, S. S., & Ritchie, G. S. P. (1993). The influence of pH on the forms of cadmium in four West Australian soils. **Soil Research**, 31(3), 255–270.

Marques, R., & Motta, A. C. V. (2003). Análise química do solo para fins de fertilidade. In M. R. de Lima (Ed.), **Manual de diagnóstico da fertilidade e manejo dos solos agrícolas** (2ª ed.). Departamento de Solos e Engenharia Agrícola.

Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., & Patrick, W. H. (1991). Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. **Environmental Science & Technology**, 25(8), 1414–1419.

Mbachu, O., Jenkins, G., Kaparaju, P., & Pratt, C. (2021). The rise of artificial soil carbon inputs: Reviewing microplastic pollution effects in the soil environment. **Science of the Total Environment**, 780, 146569.

McKeague, J. A. (1978). **Manual on soil sampling and methods of analysis**. Canadian Society of Soil Science.

Medyńska-Juraszek, A., & Szczepańska, A. (2023). Microplastic pollution in EU farmland soils: Preliminary findings from agricultural soils (southwestern Poland). **Agriculture**, 13(9), 1733.

Mehra, O. P., & Jackson, M. L. (1960). Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In **National Conference on Clays and Clay Minerals** (pp. 317–327). Pergamon Press.

Melo, V. F., Batista, A. H., Gilkes, R. J., & Rate, A. W. (2016). Relationship between heavy metals and minerals extracted from soil clay by standard and novel acid extraction procedures. **Environmental Monitoring and Assessment**, 188, 1–18.

Miller, M. E., Hamann, M., & Kroon, F. J. (2020). Bioaccumulation and biomagnification of microplastics in marine organisms: A review and meta-analysis of current data. **PLoS ONE**, 15(10), e0240792.

Muhammad, T., Syed, S. U. H., Kazmi, H., Pastorino, P., Ahmed, H. S., Yaseen, Z. M., Hanif, M. S., & Islam, W. (2024). Microplastics in agroecosystems: Commentary on soil-plant dynamics and effective remediation approaches. **Chemosphere**, 142641. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142641>

Muljadi, D., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1966). The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. Part I. The isotherms and the effect of pH on adsorption. **Journal of Soil Science**, 17(2), 222–229.

Nguyen, T. B., Ho, T. B. C., Huang, C. P., Chen, C. W., Hsieh, S. L., Tsai, W. P., & Dong, C. D. (2021). Adsorption characteristics of tetracycline onto particulate polyethylene in dilute aqueous solutions. **Environmental Pollution**, 285, 117398.

Osman, A. I., Farrell, C., Al-Muhtaseb, A. H., Al-Fatesh, A. S., Harrison, J., & Rooney, D. W. (2020). Pyrolysis kinetic modelling of abundant plastic waste (PET) and in-situ emission monitoring. **Environmental Sciences Europe**, 32, 1–12.

Palazot, M., Soccalingame, L., Froger, C., Jolivet, C., Bispo, A., Kedzierski, M., & Bruzard, S. (2024). First national reference of microplastic contamination of French soils. **Science of the Total Environment**, 918, 170564.

Pandey, P., Dhiman, M., Kansal, A., & Subudhi, S. P. (2023). Plastic waste management for sustainable environment: Techniques and approaches. **Waste Disposal & Sustainable Energy**, 1–18.

Pilar, M. R., Roveda, L. F., Lima, M. R., & de Oliveira Junior, J. C. (2024). Organic carbon and short-range order minerals responsible for cementation of the spodic horizon (ortstein): A new proposal of chemical extractions in undisturbed samples. **Soil Research**, 62(4).

Qi, R., Jones, D. L., Li, Z., Liu, Q., & Yan, C. (2020a). Behavior of microplastics and plastic film residues in the soil environment: A critical review. **Science of the Total Environment**, 703, 134722.

Qi, Y., Ossowicki, A., Yang, X., Lwanga, E. H., Dini-Andreote, F., Geissen, V., & Garbeva, P. (2020b). Effects of plastic mulch film residues on wheat rhizosphere and soil properties. **Journal of Hazardous Materials**, 387, 121711.

Qi, Y., Yang, X., Pelaez, A. M., Lwanga, E. H., Berjot, N., Gertsen, H., Garbeva, P., & Geissen, V. (2018). Macro- and microplastics in soil-plant system: Effects of plastic mulch film residues on wheat (*Triticum aestivum*) growth. **Science of the Total Environment**, 645, 1048–1056.

Qu, S., & Cwiertny, D. M. (2013). Influence of organic surface coatings on the sorption of anticonvulsants on mineral surfaces. **Environmental Science: Processes & Impacts**, 15(11), 2038–2049.

Ragusa, A., Svelato, A., Santacroce, C., Catalano, P., Notarstefano, V., Carnevali, O., ... & Giorgini, E. (2021). Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. **Environment International**, 146, 106274.

Ramalho, B., Dieckow, J., Brown, G. G., Simon, P. L., Ibarra, M. A., Cunha, L., ... & Network, T. P. I. (2022). Carbon and nitrogen storage and stability by mineral-organic association in physical fractions of anthropogenic dark earth and of reference soils in Amazonia. **Catena**, 213, 106185.

Ramos, M. R., Melo, V. F., Uhlmann, A., Dedecek, R. A., & Curcio, G. R. (2015). Clay mineralogy and genesis of fragipan in soils from Southeast Brazil. **Catena**, 135, 22–28.

Rezki, D., Maulana, A., Prasetyo, T. B., Tanjung, E. T. A. P., Dwipa, I., & Herviyanti, H. (2024). Correlation of contamination/pollution from microplastics with physical properties of inceptisols. In **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science** (Vol. 1315, No. 1, p. 012034).

- Sa'adu, I., & Farsang, A. (2023). Plastic contamination in agricultural soils: A review. **Environmental Sciences Europe**, 35, 1–13.
- Santos, H. G., Jacomine, P. K. T., Dos Anjos, L. H. C., De Oliveira, V. A., Lumbreras, J. F., Coelho, M. R., & Cunha, T. J. F. (2018). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa.
- Schmitt, D. E., Gatiboni, L. C., Orsoletta, D. J. D., & Brunetto, G. (2018). Formation of ternary organic acids-Fe-P complexes on the growth of wheat (*Triticum aestivum*). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 22, 702–706.
- Song, T., An, Y., Wen, B., Tong, S., & Jiang, L. (2022). Very fine roots contribute to improved soil water storage capacity in semi-arid wetlands in Northeast China. **Catena**, 211, 105966.
- Souza Machado, A. A. de., Lau, C. W., Kloas, W., Bergmann, J., Bachelier, J. B., Faltin, E., ... & Rillig, M. C. (2019). Microplastics can change soil properties and affect plant performance. **Environmental Science & Technology**, 53(10), 6044–6052.
- Souza Machado, A. A., Lau, C. W., Till, J., Kloas, W., Lehmann, A., Becker, R., & Rillig, M. C. (2018). Impacts of microplastics on the soil biophysical environment. **Environmental Science & Technology**, 52(17), 9656–9665.
- Steensgaard, I. M., Syberg, K., Rist, S., Hartmann, N. B., Boldrin, A., & Hansen, S. F. (2017). From macro-to microplastics: Analysis of EU regulation along the life cycle of plastic bags. **Environmental Pollution**, 224, 289–299.
- Stubenrauch, J., & Ekardt, F. (2020). Plastic pollution in soils: Governance approaches to foster soil health and closed nutrient cycles. **Environments**, 7(5), 38.
- Sun, B., Hu, Y., Cheng, H., & Tao, S. (2019). Releases of brominated flame retardants (BFRs) from microplastics in aqueous medium: Kinetics and molecular-size dependence of diffusion. **Water Research**, 151, 215–225.
- Surendran, U., Jayakumar, M., Raja, P., Gopinath, G., & Chellam, P. V. (2023). Microplastics in terrestrial ecosystem: Sources and migration in soil environment. **Chemosphere**, 137946.
- Tari, G., Bobos, I. I., Gomes, C. S. F., & Ferreira, J. M. F. (1999). Modification of surface charge properties during kaolinite to halloysite-7Å transformation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 210, 360–366.
- TEAM, R. Core. (2020). **R: A language and environment for statistical computing**. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing.
- Teixeira, P. C., Donagemma, G. K., Fontana, A., & Teixeira, W. G. (2017). **Manual de métodos de análise de solo**.

- Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W., ... & Russell, A. E. (2004). Lost at sea: Where is all the plastic? **Science**, 304(5672), 838–838.
- Van Cauwenberghe, L., Claessens, M., Vandegehuchte, M. B., & Janssen, C. R. (2015). Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. **Environmental Pollution**, 199, 10–17.
- Verma, R., Vinoda, K. S., Papireddy, M., & Gowda, A. N. S. (2016). Toxic pollutants from plastic waste: A review. **Procedia Environmental Sciences**, 35, 701–708.
- Wan, Y., Wu, C., Xue, Q., & Hui, X. (2019). Effects of plastic contamination on water evaporation and desiccation cracking in soil. **Science of the Total Environment**, 654, 576–582.
- Wang, F., Wang, X., & Song, N. (2021). Polyethylene microplastics increase cadmium uptake in lettuce (*Lactuca sativa* L.) by altering the soil microenvironment. **Science of the Total Environment**, 784, 147133.
- Wang, F., Yang, W., Cheng, P., Zhang, S., Zhang, S., Jiao, W., & Sun, Y. (2019). Adsorption characteristics of cadmium onto microplastics from aqueous solutions. **Chemosphere**, 235, 1073–1080.
- Wang, H., Zhang, G. H., Li, N. N., Zhang, B. J., & Yang, H. Y. (2018). Soil erodibility influenced by natural restoration time of abandoned farmland on the Loess Plateau of China. **Geoderma**, 325, 18–27.
- Welden, N. A., & Lusher, A. (2020). Microplastics: From origin to impacts. In **Plastic, Waste and Recycling: Environmental Impact, Societal Issues, Prevention, and Solutions** (pp. 223–249).
- Xing, X., Jing, X., Zhao, F., Jiao, S., Su, L., Yu, M., & Zhao, L. (2024). Dry-wet alternation and microplastics particle size effects on and contributions to soil water and soil pore properties. **European Journal of Soil Science**, 75(3), e13522.
- Xue, B., Huang, L., Li, X., Lu, J., Gao, R., Kamran, M., & Fahad, S. (2022). Effect of clay mineralogy and soil organic carbon in aggregates under straw incorporation. **Agronomy**, 12(2), 534.
- Youngs, E. G. (2000). Hydraulic conductivity of saturated soils. In **Soil and Environmental Analysis** (pp. 153–194). CRC Press.
- Yu, H., Hou, J., Dang, Q., Cui, D., Xi, B., & Tan, W. (2020). Decrease in bioavailability of soil heavy metals caused by the presence of microplastics varies across aggregate levels. **Journal of Hazardous Materials**, 395, 122690.
- Yu, H., Zhang, Z., Zhang, Y., Fan, P., Xi, B., & Tan, W. (2021). Metal type and aggregate microenvironment govern the response sequence of speciation transformation of different heavy metals to microplastics in soil. **Science of the Total Environment**, 752, 141956.

- Yu, Y., Battu, A. K., Varga, T., Denny, A. C., Zahid, T. M., Chowdhury, I., & Flury, M. (2023). Minimal impacts of microplastics on soil physical properties under environmentally relevant concentrations. **Environmental Science & Technology**, 57, 5296–5304.
- Zhang, S., Han, B., Sun, Y., & Wang, F. (2020). Microplastics influence the adsorption and desorption characteristics of Cd in an agricultural soil. **Journal of Hazardous Materials**, 388, 121775.
- Zhang, X., Chen, D., Zhong, T., Zhang, X., Cheng, M., & Li, X. (2015). Assessment of cadmium (Cd) concentration in arable soil in China. **Environmental Science and Pollution Research**, 22, 4932–4941.
- Zhao, M., Liu, R., Wang, X., Zhang, J., Wang, J., Cao, B., ... & Zou, G. (2022a). Controlled-release fertilizer-coated microplastics can dynamically affect the availability of cadmium by regulating the soil environment. **Available at SSRN**, 4075806.
- Zhao, S., & Zhang, J. (2023). Microplastics in soils during the COVID-19 pandemic: Sources, migration and transformations, and remediation technologies. **Science of the Total Environment**, 163700.
- Zhao, S., Zhang, Z., Chen, L., Cui, Q., Cui, Y., Song, D., & Fang, L. (2022b). Review on migration, transformation and ecological impacts of microplastics in soil. **Applied Soil Ecology**, 176, 104486.
- Zhao, Y., Deng, Q., Lin, Q., Zeng, C., & Zhong, C. (2020). Cadmium source identification in soils and high-risk regions predicted by geographical detector method. **Environmental Pollution**, 263, 114338.
- Zhao, Z., Wang, P., Wang, Y., Zhou, R., Koskei, K., Munyasya, A. N., Liu, S., Wang, W., Su, Y., & Xiong, Y. (2021). Fate of plastic film residues in agro-ecosystem and its effects on aggregate-associated soil carbon and nitrogen stocks. **Journal of Hazardous Materials**, 416, 125954.
- Zhu, P., Zhang, G., & Zhang, B. (2022). Soil saturated hydraulic conductivity of typical revegetated plants on steep gully slopes of Chinese Loess Plateau. **Geoderma**, 412, 115717.

**APÊNDICE 1 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA REFERENTE AOS ATRIBUTOS
FÍSICOS DO CAPÍTULO I**

Solo	Camada	MP	D.P.	D.S.	P.T.S.	Ma	Me	Mi	Log Ksat
		µm	g cm ⁻³	g cm ⁻³	cm ³ cm ⁻³	cm ³ cm ⁻³	cm ³ cm ⁻³	mm/h	
CX	1	150	2.62 a A	1.20 a A	0.61 b A	0.17 a A	0.10 a A	0.34 ab A	2.07 a A
	2	150	2.70 a A	1.36 a A	0.63 b A	0.07 b A	0.12 b A	0.45 b A	1.8 a A
	3	150	2.62 a A	1.45 a AB	0.58 a A	0.14 a A	0.08 b AB	0.36 b A	1.5 b A
	1	40-48	2.40 a A	1.25 a A	0.61 b A	0.15 a A	0.09 b A	0.38 a A	1.69 b A
	2	40-48	2.78 a A	1.41 b A	0.69 b A	0.12 ab A	0.14 b A	0.43 b A	2.12 a A
	3	40-48	2.73 a A	1.35 a B	0.57 a A	0.12 a A	0.11 b A	0.33 b A	1.95 a A
	1	Controle	2.60 a A	1.26 a A	0.60 b A	0.14 b A	0.09 c A	0.37 a A	1.95 a A
	2	Controle	2.69 a A	1.30 b A	0.64 b A	0.09 b A	0.13 c A	0.42 b A	2.21 a A
	3	Controle	2.64 a A	1.49 a A	0.56 a A	0.12 a A	0.07 b B	0.37 a A	1.26 b A
CH	1	150	2.16 b A	0.88 b A	0.71 a A	0.16 a A	0.18 a A	0.38 a A	2.22 a A
	2	150	2.19 b A	0.96 c A	0.82 a B	0.14 a B	0.14 b B	0.54 a A	2.06 a A
	3	150	2.46 a A	1.33 a A	0.61 a A	0.12 a A	0.05 b A	0.44 a A	1.06 b A
	1	40-48	2.25 a A	0.86 b A	0.71 a A	0.18 a A	0.15 a A	0.38 a A	2.14 ab A
	2	40-48	2.29 b A	0.96 c A	0.81 a B	0.13 a B	0.15 b AB	0.53 a A	2.09 a A
	3	40-48	2.52 a A	1.20 b B	0.61 a A	0.14 a A	0.06 c A	0.41 a A	1.8 a A
	1	Controle	2.22 b A	0.86 b A	0.73 a A	0.19 ab A	0.17 a A	0.37 a A	2.19 a A
	2	Controle	2.29 b A	0.99 c A	0.93 a A	0.21 a A	0.18 b A	0.54 a A	2.45 a A
	3	Controle	2.48 a A	1.22 b AB	0.59 a A	0.14 a A	0.04 b A	0.40 a A	1.57 b A
EK	1	150	2.35 b A	0.93 b A	0.67 ab A	0.18 a A	0.18 a A	0.20 b A	2.45 a A
	2	150	2.58 a A	1.78 a A	0.48 c A	0.05 b A	0.26 a A	0.17 c A	2.59 a A
	3	150	2.55 a A	1.46 a A	0.56 a A	0.13 a A	0.32 a A	0.11 c B	2.46 a A
	1	40-48	2.20 a A	0.97 b A	0.67 ab A	0.18 a A	0.15 a AB	0.35 a A	2.55 a A
	2	40-48	2.55 a A	1.79 a A	0.48 c A	0.07 b A	0.25 a A	0.17 c A	2.53 a A
	3	40-48	2.51 a A	1.38 a A	0.58 a A	0.13 a A	0.30 a A	0.15 c A	2.45 a A
	1	Controle	2.36 ab A	0.90 b A	0.68 a A	0.22 a A	0.13 b B	0.33 b A	2.68 a A
	2	Controle	2.59 a A	1.76 a A	0.46 c A	0.05 b A	0.25 a A	0.16 c A	2.44 a A
	3	Controle	2.56 a A	1.43 a A	0.54 a A	0.12 a A	0.3 a A	0.12 b AB	2.50 a A
C.V.			5.11	5.31	5.14	21.16	11.02	5.59	18.73

Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK). D.P. - Densidade de Partículas do Solo; D.S. – Densidade do Solo; P.T.S. – Porosidade Total do Solo; Ma – Macroporosidade do Solo; Me - Mesoporosidade do Solo; Mi – Microporosidade do Solo; Log Ksat – Condutividade Hidráulica Saturada; C.V. – Coeficiente de Variação. Médias seguidas de letra minúscula comparam os MPs entre as classes de solo, e seguidas de letras maiúsculas comparam a presença (dois tamanhos) e a ausência de MPs dentro de uma mesma classe de solo, conforme teste de Tukey (p < 0.05).

APÊNDICE 2 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA REFERENTE AOS CÁDMIO LIXIVIADO DO CAPÍTULO I

Solo	MP	Cd ²⁺ Solúvel	Cd ²⁺ Total
	µm	mg Coluna ⁻¹	
CX	150	306.51 b A	345.94 b A
	40-48	299.99 b A	361.67 b A
	Controle	313.21 b A	367.83 b A
CH	150	196.20 c A	200.46 c A
	40-48	231.05 c A	234.26 c A
	Controle	205.18 c A	214.13 c A
EK	150	577.00 a B	676.20 a A
	40-48	619.35 a A	712.35 a A
	Controle	612.05 a AB	695.13 a A
C.V.		5,2	4,22

CX - Cambissolo Háplico, CH - Cambissolo Húmico, EK - Espodossolo Humilúvico. CV – Coeficiente de Variação. Médias seguidas de letra minúscula comparam os MP entre as classes de solo, e seguidas de letras maiúsculas comparam a presença (dois tamanhos) e a ausência de MP dentro de uma mesma classe de solo, conforme teste de Tukey ($p < 0.05$).

APÊNDICE 3 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA REFERENTE A ANÁLISE SEQUENCIAL DE CÁDMIO DO CAPÍTULO II

Solo	Camada	MP	Cd ²⁺ Pseudo-Total	Cd ²⁺ H ₂ O	Cd ²⁺ Trocável	Cd ²⁺ E.I.
		µm	mg Kg ⁻¹			
CX	1	150	2349.24 a A	415.22 b A	1727.20 a A	1233.70 a A
	2	150	1886.83 a B	466.77 b A	1139.90 a B	396.55 a B
	3	150	1453.10 a C	241.21 ab B	890.56 a B	319.08 a B
	1	40-48	2429.23 a A	667.01 a B	1847.23 a A	1245.64 a A
	2	40-48	1897.56 a B	893.45 a A	1291.84 a B	466.62 a B
	3	40-48	1429.16 a C	324.28 a C	973.84 a C	391.53 a B
	1	Controle	2528.42 a A	308.52 b A	1637.78 a A	823.38 b A
	2	Controle	1920.90 a B	291.75 c AB	823.50 b B	199.72 b B
	3	Controle	1419.03 a C	159.13 b C	540.90 b B	158.06 b B
CH	1	150	2567.92 a A	700.83 a A	2240.74 a A	698.21 a A
	2	150	2260.76 a A	585.86 a A	1270.00 a B	447.42 a B
	3	150	1495.78 a B	240.19 a B	524.29 a C	104.61 a C
	1	40-48	2597.32 a A	542.45 b A	1348.36 b A	614.27 ab A
	2	40-48	2153.08 a B	507.95 a A	931.03 b B	378.49 a B
	3	40-48	1480.29 a C	300.95 a B	381.33 a C	100.70 a C
	1	Controle	2279.54 a A	656.64 ab A	1644.34 b A	536.50 b A
	2	Controle	2217.64 a A	463.96 a B	900.46 b B	357.97 a B
	3	Controle	1664.15 a B	346.84 a B	393.38 a C	99.24 a B
EK	1	150	2155.40 a A	286.14 a A	2047.06 a A	444.01 b A
	2	150	0.00 a B	64.08 a B	93.79 a C	90.74 a B
	3	150	0.00 a B	101.43 a B	470.70 a B	37.85 a B
	1	40-48	2345.67 a A	293.58 a A	2111.97 a A	448.24 b A
	2	40-48	0.00 a B	75.65 a B	62.24 a C	23.12 a B
	3	40-48	0.00 a B	140.28 a B	361.84 a B	75.03 a B
	1	Controle	2138.06 a A	350.07 a A	2193.72 a A	564.94 a A
	2	Controle	0.00 a B	80.91 a B	118.97 a B	27.48 a B
	3	Controle	0.00 a B	128.63 a B	397.39 a B	97.16 a B
C.V.			10.65	19.21	14.41	12.37

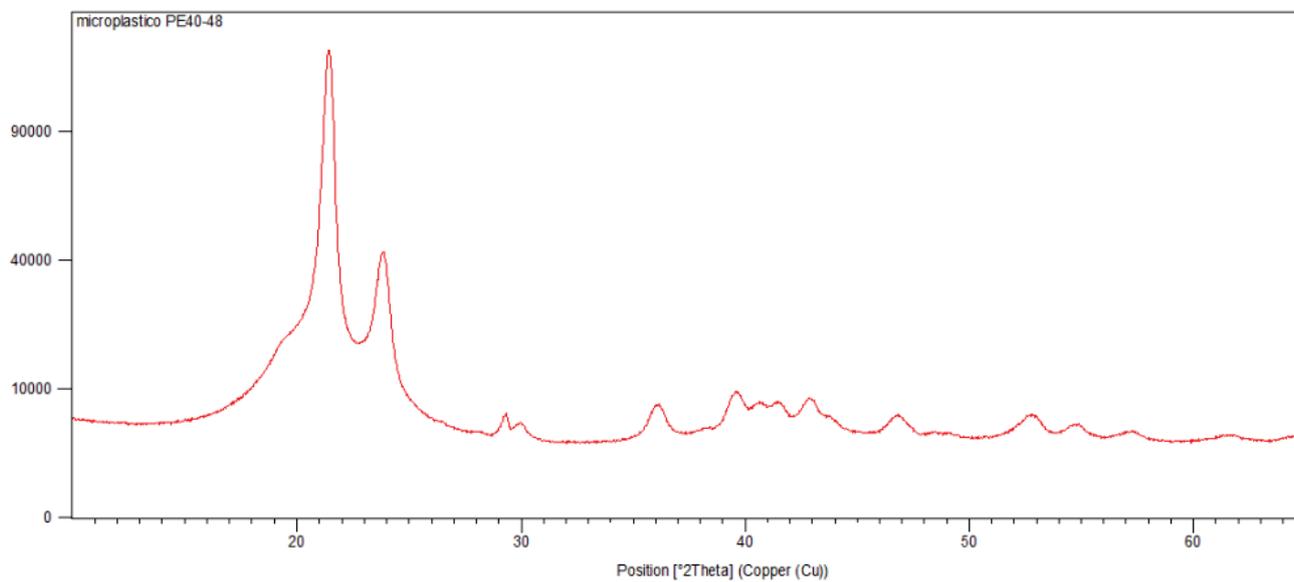
Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK). Cd²⁺ H₂O – Cádmio solúvel em água; Cd²⁺ E. I. – Cádmio extraído da esfera interna das argilas; C.V. – Coeficiente de Variação. Médias seguidas de letra minúscula comparam a presença (dois tamanhos) e a ausência de MP dentro de uma mesma classe de solo, e seguidas de letras maiúsculas comparam MP entre as camadas dentro de um mesmo tratamento, conforme teste de Tukey (p < 0.05).

**APÊNDICE 4 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA REFERENTE A ANÁLISE
SEQUENCIAL DE CÁDMIO DO CAPITULO II**

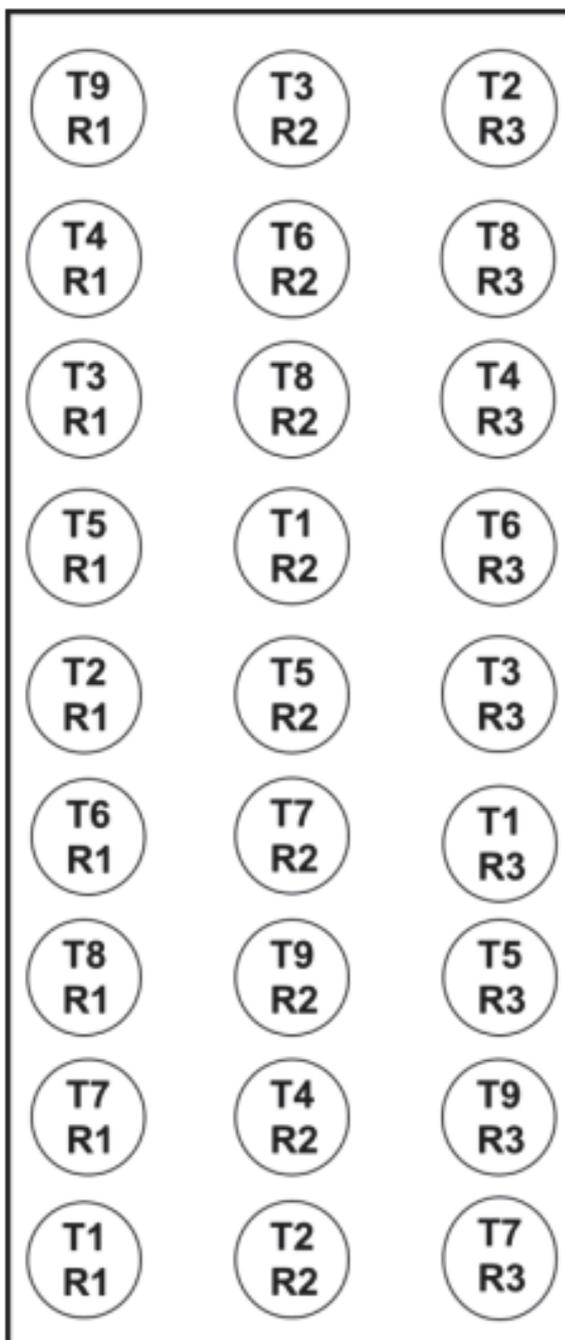
Solo	MP	Cd ²⁺ Total	Cd ²⁺ Solúvel	Cd ²⁺ Particulado
	µm	mg Coluna ⁻¹		%
CX	150	345.94 A	88.77 A	11.23 B
	40-48	361.67 A	82.98 B	17.02 A
	Controle	367.83 A	89.6 A	10.4 B
CH	150	200.46 A	100 A	0.00 B
	40-48	234.26 A	99.82 A	0.18 B
	Controle	214.13 A	95.74 B	4.26 A
EK	150	676.20 A	85.35 A	14.66 A
	40-48	712.35 A	86.94 A	13.06 A
	Controle	695.13 A	88.05 A	11.96 A
C. V. %		4.42	1.93	19.09

Cambissolo Háplico (CX), Cambissolo Húmico (CH) e Espodossolo Humilúvico (EK). C.V. – Coeficiente de Variação. Médias seguidas de letras maiúsculas comparam a presença (dois tamanhos) e a ausência de MP dentro de uma mesma classe de solo, conforme teste de Tukey ($p < 0.05$).

**APÊNDICE 5 – DIFRATOGRAMA DE RAIO-X DO MICROPLÁSTICO DE
POLIETILENO TAMANHO 40-48 μM**



**ANEXO 1 – CROQUI DO ENSAIO EXPERIMENTAL EM CASA DE VEGETAÇÃO
SOB DELINEAMENTO INTEIRAMENTE CASUALIZADO**



ANEXO 2 – INÍCIO DO PROCESSO DE SATURAÇÃO DAS COLUNAS DE SOLO POR CAPILARIDADE.



ANEXO 3 – COLUNAS MONTADAS, SATURADAS E CASUALIZADAS.

ANEXO 4 – FRASCOS E EQUIPOS COM SOLUÇÃO DE $\text{CD}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

ANEXO 5 – EXPERIMENTO EM EXECUÇÃO.

ANEXO 6 – COLUNAS DESMONTADAS E SECCIONADAS.