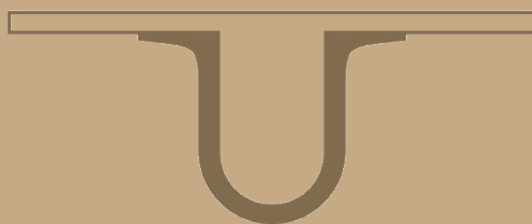




UNIVERSIDADE DE  
COIMBRA



Laura Beatriz Afonso do Nascimento

ANÁLISE DE ALTERNATIVAS SUSTENTÁVEIS NO  
TRATAMENTO DE UM SOLO CONTAMINADO  
COM METAIS PESADOS

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química  
orientada pela Professora Doutora Maria da Graça Bontempo Vaz  
Rasteiro e pelo Professor Doutor António Alberto Santos Correia e  
apresentada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de  
Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Novembro de 2018



# ANÁLISE DE ALTERNATIVAS SUSTENTÁVEIS NO TRATAMENTO DE UM SOLO CONTAMINADO COM METAIS PESADOS

Laura Beatriz Afonso do Nascimento

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Maria da Graça Bontempo Vaz Rasteiro e pelo Professor Doutor António Alberto Santos Correia e apresentada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Novembro de 2018



# Agradecimentos

Todo este caminho foi percorrido com o apoio e acompanhamento constante de pessoas que respeito e admiro. Desta forma, reservo este excerto para colocar em destaque e agradecer às pessoas que fizeram parte deste desafio:

Aos professores Maria da Graça Rasteiro e António Alberto, por toda a disponibilidade demonstrada, pelo aconselhamento e pelo conhecimento partilhado.

Ao Sr. José Lopes, pela boa disposição e pelas incansáveis horas no laboratório de Geotecnia.

Às pessoas de Coimbra, onde pertenci nestes últimos anos, agradeço todos os momentos, todas as amizades e experiências adquiridas. Levo comigo no peito.

Às pessoas de Viana, onde cresci, onde o sentimento se mantém e onde os amigos se tornaram família. Aqui agradeço em especial ao Tiago, à Ana Margarida e ao Zé Diogo, pela motivação, pelas exigências e pela paciência.

Agradeço aos que me encheram o coração mais um ano e que estiveram sempre presentes: à Inês, à Filipa, à Vanessa e à Mariana. Pela energia, pelo apoio e pelos momentos.

Agradeço à minha família. Vocês dão-me força e segurança. Obrigada pela amizade, por nunca permitirem que nada me falte, por me encorajarem a querer mais e arriscar e por me ajudarem sempre a crescer.

Muito obrigada.



## Resumo

A disponibilidade dos recursos naturais do planeta tem sido comprometida pela contínua exploração, e conseqüente poluição, decorrente da atividade industrial do ser humano, exigindo o desenvolvimento de técnicas adequadas que possam descontaminar e proteger estes recursos do progresso insustentável da humanidade. Entre os diversos tipos de poluição, a dos solos compromete a sua atividade, atingindo colheitas e recursos hídricos, o que pode conduzir à deposição de contaminantes num determinado local, tornando-o numa fonte de poluição.

A deposição de resíduos e a atividade industrial e comercial são responsáveis pela maioria da poluição dos solos na Europa, sendo 35% associada à presença de metais pesados. Em Portugal, os locais de maior contaminação na zona interior, dizem respeito à extração mineira e fontes de matéria-prima, e na zona litoral do país, à indústria naval, elétrica, de combustíveis, hidrocarbonetos e compostos inorgânicos, sendo a última indústria preocupante pela introdução de metais pesados no meio ambiente. A exposição contínua dos seres vivos aos metais pesados promove o desenvolvimento do fenómeno conhecido por bioacumulação, resultando em conseqüências graves nas funções vitais dos organismos e podendo causar a sua morte.

As nanopartículas de carbono são materiais em constante estudo e que revelam elevado potencial no tratamento de sistemas aquosos por adsorção dos contaminantes, de forma rápida e eficaz, no entanto, o bom desempenho não se aplica a todos os metais pesados e os estudos existentes são principalmente direcionados para o meio aquoso. É ainda necessário a aplicação de dispersantes para obter o máximo desempenho das nanopartículas e as suas capacidades e aplicações continuam a ser estudadas, não havendo ainda confiança absoluta no seu comportamento a longo prazo.

Este trabalho investiga o tratamento do solo mole do Baixo Mondego por adsorção, procurando medidas eficazes de retenção dos metais pesados Ni, Zn e Cu, e que minimizem o impacto ambiental. Para tal, é analisado a introdução de nanopartículas e também de outros materiais, mais verdes e sustentáveis, o biochar.

Em primeiro lugar, é testada a utilização do LigniOx-LB na dispersão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), variando a sua concentração e o pH da suspensão, e avaliando-se também o seu impacto na adsorção dos metais pesados Ni, Zn e Cu presentes no solo contaminado mantido em suspensão. Constata-se que o aumento do teor de matéria

orgânica (OM) no sistema pela presença do polímero natural lenhina conduz ao aumento da capacidade de adsorção dos MWCNTs.

Numa segunda fase estuda-se a influência de diferentes fatores na capacidade de adsorção dos biochar num sistema de solo contaminado percolado com água. Neste caso, a capacidade de inertização revela ser influenciada pela mistura do adsorvente no solo e pelo valor de pH. A concentração ótima de biochar variou com a origem do biochar utilizado e do metal em estudo.

Ambos os sistemas constituem alternativas sustentáveis promissoras relativamente ao tratamento de solos contaminados por metais pesados, essencialmente por motivarem o aumento do teor de matéria orgânica no sistema.

**Palavras-chave:** Remediação de Solos, Adsorção, Metais Pesados, Dispersão, MWCNT, Biochar, Surfactante, Lenhina



# Abstract

The availability of the natural resources of the planet has been compromised by the continuous exploitation and consequent pollution resulting from the industrial activity of the human being, requiring the development of adequate techniques that can decontaminate and protect these resources from the unsustainable progress of humanity. Among the various types of pollution, soil impairs its activity, reaching harvests and water resources, which can lead to the deposition of contaminants in a certain place, making it a source of pollution.

Waste deposition and industrial and commercial activity account for the majority of soil pollution in Europe, with 35% being associated with the presence of heavy metals. In Portugal, the areas of greatest contamination in the interior zone are mining extraction and sources of raw materials, and in the coastal zone of the country, to the shipbuilding, electrical, fuel, hydrocarbons and inorganic compounds industries, being the last industry worrisome because of the introduction of heavy metals into the environment. The continuous exposure of living organisms to heavy metals promotes the development of the phenomenon known as bioaccumulation, resulting in serious consequences on the vital functions of organisms and may cause their death.

Carbon nanoparticles are materials in constant study and they reveal high potential in the treatment of aqueous systems by adsorption of the contaminants, quickly and effectively, however, the good performance does not apply to all heavy metals and the existing studies are mainly directed to the aqueous medium. It is also necessary to apply dispersants to obtain maximum performance of the nanoparticles and their capacities and applications continue to be studied, and there is still no absolute confidence in their long-term behaviour.

This work investigates the treatment of soft soil of *Baixo Mondego* by adsorption, looking for effective measures of retention of Ni, Zn and Cu heavy metals, and that minimize the environmental impact. For this, is analysed the introduction of nanoparticles and also of other, more green and sustainable materials, biochar.

First, is tested the use of LigniOx-LB in the dispersion of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), varying its concentration and the pH of the suspension, and also its impact on the adsorption of Ni, Zn and Cu heavy metals present in contaminated soil maintained in suspension. It is observed that the increase of organic matter (OM) in the system by the presence of the natural lignin polymer leads to the increase of the adsorption capacity of MWCNTs.

In a second phase, the influence of different factors on the biochar adsorption capacity in a contaminated soil system percolated with water. In this case, the inertization capacity is shown to be influenced by the adsorbent mixture in the soil and by the pH value. The optimal concentration of biochar varied with the origin of the biochar used and the metal under study.

Both systems are promising sustainable alternatives to the treatment of soils contaminated by heavy metals, mainly because they motivate the increase of the organic matter content in the system.

**Keywords:** Soil Remediation, Adsorption, Heavy Metals, Dispersion, MWCNT, Biochar, Surfactant, Lignin

# Índice

Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	v
Abstract.....	vii
Índice .....	ix
Lista de Figuras .....	xiii
Lista de Tabelas .....	xv
Nomenclatura e Símbolos.....	xix
Nomenclatura.....	xix
Simbologia.....	xx
1. Introdução.....	1
1.1 Objetivo .....	2
1.2 Estrutura da dissertação .....	2
2. Revisão Bibliográfica .....	5
2.1 Metais pesados.....	5
2.2 Tratamento de solos contaminados com metais pesados .....	9
2.3 Partículas adsorventes .....	12
2.3.1. Nanopartículas de carbono .....	12
2.3.2. Biochar .....	20
2.3.3. Dispersão de partículas .....	25
3. Materiais e Métodos .....	29
3.1 Materiais .....	29
3.1.1 Solo mole do Baixo Mondego .....	29
3.1.2 Metais pesados.....	30
3.1.3 Partículas adsorventes.....	31
3.1.4 Surfactantes .....	33

3.2	Técnicas de caracterização.....	35
3.2.1	Tamanho de partículas .....	35
3.2.2	Potencial zeta .....	37
3.3	Espectrometria de absorção atômica.....	39
3.4	Procedimento experimental.....	39
3.4.1	Caracterização do tamanho dos biochar.....	40
3.4.2	Caracterização do tamanho do LigniOx-LB .....	40
3.4.3	Determinação do potencial zeta .....	41
3.4.4	Caracterização da dispersão dos MWCNTs.....	41
3.4.5	Adsorção de metais pesados por suspensão do solo .....	42
3.4.6	Adsorção de metais pesados por percolação do solo .....	44
3.5	Plano de ensaios .....	46
3.5.1	Ensaio de dispersão dos MWCNTs.....	46
3.4.1	Ensaio de adsorção de metais pesados por suspensão do solo com adição de MWCNTs.....	47
3.4.2	Ensaio de adsorção de metais pesados por percolação do solo .....	48
4.	Resultados e Discussão .....	51
4.1	Ensaio com MWCNTs .....	51
4.1.1	Dispersão de MWCNTs .....	51
4.1.2	Adsorção de metais pesados por suspensão do solo com aplicação de MWCNTs	55
4.2	Ensaio com os biochar.....	61
4.2.1	Adsorção de metais pesados por percolação do solo com aplicação de biochar de carvalho	61
4.2.2	Adsorção de metais pesados por percolação do solo com aplicação de biochar de pinheiro	63
5.	Conclusões e Trabalhos Futuros .....	67
5.1	Principais conclusões .....	67
5.2	Propostas de trabalhos futuros .....	68

Bibliografia.....	71
Anexos.....	79
Anexo A. Materiais e a sua caracterização.....	I
A.1. Metais pesados.....	I
A.2 Estudo de espectrometria de absorção atômica para o nitrato e o sulfato de níquel ....	I
A.3. Distribuição de tamanhos dos biochar de carvalho e pinheiro .....	IV
A.4. Características dos surfactantes SDBS e Pluronic F-127 .....	V
A.5. Caracterização do surfactante LigniOx-LB .....	V
Anexo B. MWCNTs dispersos com o LigniOx-LB .....	VII
B.1. Caracterização da dispersão com o surfactante LigniOx-LB .....	VII
B.2 Caracterização da dispersão dos MWCNTs com SDBS e Pluronic F-127.....	XI
B.3 Adsorção dos metais pesados Ni, Zn e Cu em estudos anteriores de suspensão .....	XI
Anexo C. Ensaio de adsorção em percolação .....	XIII
C.1. Referência e MWCNTs.....	XIII
C.2. Biochar de carvalho .....	XIV
C.3. Biochar de pinheiro.....	XV
Segurança na dissertação .....	XVII



## Lista de Figuras

<b>FIGURA 2.1</b> – Representação esquemática de alótropos do elemento carbono: grafite (a), diamante (b), fulereno C60 (c), SWCNT (d), MWCNT's (e) e grafeno (f). (Zarbin & Oliveira, 2013).....	12
<b>FIGURA 2.2</b> – Representação esquemática dos SWCNTs resultantes de acordo com a estrutura quiral: Condutor: Armchair, e Semicondutores: Zig-Zag e Quiral. Adaptado de Aqel et al. (2012). .....	13
<b>FIGURA 2.3</b> – Percentagens de adsorção dos metais Zn, Cr e Ni em solução com aplicação de MWCNTs, variando o tempo de contacto e a pH 5 (a) e variando o valor de pH para o tempo de contacto ótimo (b). (Taghdir et al., 2015).....	16
<b>FIGURA 2.4</b> – Exemplos de imagens microscópicas de biochar de diferentes origens: excedentes de madeira (A), repolho (B), alho-francês (C) e batata (D). (Allaire et al., 2015).....	20
<b>FIGURA 3.1</b> – Solo mole do Baixo Mondego utilizado nos ensaios.....	30
<b>FIGURA 3.2</b> – Imagem TEM dos MWCNTs utilizados no presente trabalho (Nanocyl, 2016). .....	32
<b>FIGURA 3.3</b> – Moinho de martelos utilizado na redução de tamanho das cascas de árvore de carvalho e pinheiro. ....	32
<b>FIGURA 3.4</b> – Amostras dos biochar obtidos de carvalho (C, CC) e de pinheiro (P, PP). .....	33
<b>FIGURA 3.5</b> – Esquema da estrutura química da lenhina (Nimz, 1974).....	35
<b>FIGURA 3.6</b> – Representação esquemática da dupla camada elétrica de uma partícula carregada em suspensão e o local de carga associado ao potencial zeta. Adaptado de Malvern Instruments (2018). ....	37
<b>FIGURA 3.7</b> – MWCNTs na solução com surfactante LigniOx-LB antes da aplicação de ultrassons. ....	42
<b>FIGURA 4.1</b> – Distribuição de tamanhos da dispersão de 0.01% (w/w) MWCNTs com 0.066% (w/w) LigniOx-LB numa suspensão de valor de pH 10 (ensaio D.L0.066-pH10, três réplicas). .....	52
<b>FIGURA 4.2</b> – Variação da percentagem de adsorção do metal Ni no tempo nos ensaios de adsorção em suspensão. ....	57
<b>FIGURA 4.3</b> - Variação da percentagem de adsorção do metal Zn no tempo nos ensaios de adsorção em suspensão. ....	59
<b>FIGURA 4.4</b> - Variação da percentagem de adsorção do metal Cu no tempo nos ensaios de adsorção em suspensão. ....	60

<b>FIGURA A.1</b> – Gráfico do potencial zeta obtido pelo ZSN para o surfactante LigniOx-LB.....	V
<b>FIGURA A.2</b> – Distribuição de tamanhos do surfactante LigniOx-LB.....	VI
<b>FIGURA C.1</b> – Percentagem de adsorção do Ni e do Zn em função da permeabilidade no ensaio #SP0.03-P1-pH5 realizado.....	XVI



## Lista de Tabelas

<b>TABELA 2.1</b> - Fontes, OELs e impacto na saúde humana dos metais pesados Cd, Cu, Pb, Hg, Ni e Zn. ....	6
<b>TABELA 2.2</b> – Intervalo de concentrações dos metais Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg identificados nos solos de Portugal.....	7
<b>TABELA 2.3</b> - Valores limite de concentração de metais pesados nos solos e em lamas. ....	8
<b>TABELA 2.4</b> - Valores padrão de condição de solos, água subterrânea e sedimentos, para uso de corpo de água potável subterrânea a 30 m do local. ....	9
<b>TABELA 2.5</b> – Exemplos de investigação sobre nanopartículas de carbono aplicadas na adsorção de metais pesados. ....	18
<b>TABELA 2.6</b> – Exemplos de investigação sobre biochar: características e aplicação na adsorção de compostos. ....	23
<b>TABELA 2.7</b> - Exemplos de surfactantes utilizados na dispersão de CNT e de biochar. ....	28
<b>TABELA 3.1</b> – Principais características físicas e químicas do solo mole do baixo mondego. ....	29
<b>TABELA 3.2</b> – Concentração máximas dos metais pesados Cu, Ni e Zn em Portugal. ....	30
<b>TABELA 3.3</b> – Características químicas dos iões e sais utilizados no trabalho. ....	31
<b>TABELA 3.4</b> - Características específicas do MWCNTs produzidos pela empresa <i>Nanocyl</i> , NC7000.....	31
<b>TABELA 3.5</b> – Características do tamanho dos biochar de pinheiro e carvalho. ....	33
<b>TABELA 3.6</b> – Características químicas dos surfactantes estudados: SDBS, Pluronic F-127 e LigniOx-LB. ....	34
<b>TABELA 3.7</b> - Limites de deteção de AAS para cada ião metálico em estudo do equipamento <i>Atomic Absorption Spectrometer 3300</i> da Perkin Elmer.....	39
<b>TABELA 3.8</b> - Massas de cada sal utilizadas no ensaio de adsorção em suspensão na contaminação de 64.4 g de solo.....	43
<b>TABELA 3.9</b> - Concentrações iniciais dos iões metálicos no ensaio de adsorção em suspensão. ....	44
<b>TABELA 3.10</b> - Massas de cada sal utilizadas no ensaio de adsorção por percolação na contaminação de 200 g de solo.....	45
<b>TABELA 3.11</b> - Concentrações iniciais de cada metal pesado utilizada nos ensaios de adsorção por percolação.....	46
<b>TABELA 3.12</b> – Plano de ensaios de dispersão de MWCNTs.....	47

<b>TABELA 3.13</b> - Plano de ensaios de adsorção de cada, metal pesado no solo em suspensão. .	48
<b>TABELA 3.14</b> - Plano de ensaios de adsorção de cada metal pesado por percolação do solo..	49
<b>TABELA 4.1</b> - Diâmetros hidrodinâmicos médios obtidos na dispersão de 0.01% (w/w) MWCNTs com o LigniOx-LB.....	52
<b>TABELA 4.2</b> – Diâmetros hidrodinâmicos obtidos para a dispersão de 0.01% (w/w) MWCNTs na solução de 0.066% (w/w) LigniOx-LB com pH 4 para 10 e 15 min de ultrassons.....	54
<b>TABELA 4.3</b> – Resultados obtidos nos ensaios de adsorção por suspensão: Ref - ensaio sem MWCNTs, SP – mistura SDBS + Pluronic, S – SDBS, L – LigniOx-LB.....	56
<b>TABELA 4.4</b> – Percentagens de adsorção do Ni e Zn obtidas nos ensaios de percolação do solo contaminado realizados: sem introdução de adsorvente (referência), utilizando MWCNTs e utilizando biochar carvalho.....	62
<b>TABELA 4.5</b> – Percentagens de adsorção obtidas nos ensaios de percolação de solo contaminado com Ni e Zn utilizando o biochar de pinheiro. ....	64
<b>TABELA A.1</b> – Características químicas dos metais pesados: raio, eletronegatividade de Pauling e potencial de redução standard, E <sup>0</sup> . ....	I
<b>TABELA A.2</b> -Concentrações de Ni obtidas por AAS para o ensaio de concentração conhecida com ajuste de pH e utilizando sulfato de níquel. ....	II
<b>TABELA A.3</b> - Concentrações de Ni obtidas por AAS e XRF para o ensaio de concentração conhecida, com e sem ajuste de pH e utilizando sulfato de níquel.....	II
<b>TABELA A.4</b> - Concentrações de Ni obtidas por AAS e XRF para o ensaio de concentração conhecida, com e sem ajuste de pH e utilizando nitrato de níquel. ....	III
<b>TABELA A.5</b> - Distribuição de tamanhos dos biochar de carvalho e pinheiro.....	IV
<b>TABELA A.6</b> – Características dos surfactantes estudados: SDBS, Pluronic F-127 e LigniOx-LB.....	V
<b>TABELA B.1</b> - Resultados obtidos no ZSN para a dispersão de MWCNTs utilizando uma concentração de 0.066% (w/w) de surfactante e variando o pH (4, 5, 7, 10). Inclui ainda, os resultados para o ensaio a pH 4 com alteração do tempo de ultrassons de 10 minutos para 15 minutos.....	VIII
<b>TABELA B.2</b> - Resultados obtidos no ZSN para a dispersão de MWCNTs utilizando uma concentração de 0.1% (w/w) de surfactante e variando o pH (4, 5, 7, 10). ....	IX
<b>TABELA B.3</b> - Resultados obtidos no ZSN para a dispersão de MWCNTs utilizando uma concentração de 0.3% (w/w) de surfactante e variando o pH (4, 5, 7, 10). ....	X

<b>TABELA B.4</b> - Caracterização da dispersão de 0.01% (w/w) de MWCNTs com a mistura de surfactantes 0.015% SDBS + 0.015% Pluronic (w/w): diâmetro hidrodinâmico ( $Z^{av}$ ) e distribuição de tamanhos em função da intensidade. ....	XI
<b>TABELA B.5</b> – Resultados obtidos por Gomes (2017) nos ensaios de adsorção de metais pesados em suspensão. ....	XII
<b>TABELA B.6</b> - Resultados obtidos por Matos (2016) nos ensaios de adsorção de Ni em suspensão. ....	XII
<b>TABELA C.1</b> - Resultados obtidos nos ensaios de percolação do solo contaminado com Ni e Zn - referência e com a utilização de MWCNTs: permeabilidade do sistema (P), concentração do lixiviado (C) e percentagem de adsorção (%). ....	XIII
<b>TABELA C.2</b> - Resultados obtidos nos ensaios de percolação do solo contaminado com Ni e Zn com a utilização de biochar de carvalho: permeabilidade do sistema (P), concentração do lixiviado (C) e percentagem de adsorção (%). ....	XIV
<b>TABELA C.3</b> - Resultados obtidos nos ensaios de percolação do solo contaminado com Ni com a utilização de biochar de pinheiro: permeabilidade do sistema (P), concentração do lixiviado (C) e percentagem de adsorção (%). ....	XV
<b>TABELA C.4</b> - Resultados obtidos nos ensaios de percolação do solo contaminado com Zn com a utilização de biochar de pinheiro: permeabilidade do sistema (P), concentração do lixiviado (C) e percentagem de adsorção (%). ....	XVI
<b>TABELA S.1</b> – Resumo da informação de segurança das substâncias utilizadas ao longo da dissertação. ....	XVIII



# Nomenclatura e Símbolos

## Nomenclatura

AAS	Espectrometria de absorção atômica ( <i>Atomic absorption spectrometry</i> )
CNTs	Nanotubos de carbono ( <i>Carbon nanotubes</i> )
CVD	Deposição química de vapor ( <i>Chemical vapor deposition</i> )
DLS	Dispersão dinâmica da luz ( <i>Dynamic light scattering</i> )
ELS	Dispersão eletroforética da luz ( <i>Electrophoretic light scattering</i> )
LDS	Espectrometria de difração laser ( <i>Laser diffraction spectroscopy</i> )
MWCNTs	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas ( <i>Multi-walled carbon nanotubes</i> )
OELs	Valores limite internacionais de exposição no trabalho ( <i>Occupational exposure limit values</i> )
Pluronic	Pluronic F-127, <i>block copolymer - Polyethylene glycol-Polypropylene glycol- Polyethylene glycol</i>
SDBS	<i>Sodium Dodecylbenzene Sulfonate</i>
SDS	<i>Sodium Dodecyl Sulfate</i>
SWCNTs	Nanotubos de carbono de parede simples ( <i>Single-Walled carbon nanotubes</i> )
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão ( <i>Transmission electron microscopy</i> )
ZSN	<i>ZetaSizer Nano ZS</i>

## Simbologia

C	Concentração	[mol/m <sup>3</sup> ]
Ca	Cálcio	
C <sub>ads</sub>	Concentração mássica do adsorvente	[kg/m <sup>3</sup> ]
Cd	Cádmio	
C <sub>i</sub>	Concentração mássica inicial do composto a adsorver	[kg/m <sup>3</sup> ]
CuCl·2H <sub>2</sub> O	Cloreto de cobre (II) di-hidratado	
Co	Cobalto	
Cr	Crómio	
Cu	Cobre	
D	Coeficiente de difusão translacional	[m <sup>2</sup> /s]
D [3,2]	Diâmetro médio de Sauter	[m]
D [4,3]	Diâmetro médio de Brouckere	[m]
d(H)	Diâmetro hidrodinâmico	[m]
ε	Constante dielétrica	
f(κa)	Função de Henry	
Hg	Mercúrio	
k	Constante de Boltzmann	[J/K]
K	Potássio	
m <sub>ads</sub>	Massa de adsorvente	[kg]
M <sub>i</sub>	Peso molecular da substância i	[g/mol]
Na	Sódio	
Ni	Níquel	
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Nitrato de níquel (II) hexa-hidratado	

OM	Teor de matéria orgânica ( <i>Organic matter content</i> )	[%]
Pb	Chumbo	
T	Temperatura	[K]
t	Tempo	[s]
$\mu$	Viscosidade dinâmica	[Pa·s]
$U_E$	Mobilidade eletroforética	[m <sup>2</sup> /V·s]
z	Potencial zeta	[V]
$Z_{av}$	Diâmetro hidrodinâmico fornecido pelo ZSN	[m]
Zn	Zinco	
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Sulfato de zinco (II) hepta-hidratado	





## 1. Introdução

A atividade do ser humano no planeta tem colocado em risco os recursos disponíveis pelo seu gasto insustentável e pela sua constante poluição, comprometendo a sua qualidade como habitat de seres vivos. A exploração mineira e os resíduos gerados pela indústria são exemplos de fontes que contribuem para o aumento da concentração de metais pesados no meio ambiente (Caliman et al., 2011; Costa, 2015). A acumulação destes elementos nos solos promove o seu deslocamento para cursos de água, atuando como uma fonte de substâncias tóxicas e acelerando a contaminação de outros locais (Andráš et al., 2018; Candeias et al., 2014; Fernandes et al., 2008). A exposição contínua dos seres vivos a metais pesados desenvolve bioacumulação e cria problemas de saúde a longo prazo (Andráš et al., 2018; Ihsanullah et al., 2016). É necessário controlar, reduzir e evitar a sua introdução no meio ambiente, promovendo o desenvolvimento de projetos eficazes, que contribuam para uma economia circular dos recursos do planeta, uma vez que o desenvolvimento industrial não irá abrandar.

A descontaminação de recursos por adsorção com a aplicação de nanopartículas tem sido largamente estudada, propulsionada pelas características de elevado desempenho destes materiais e pela sua afinidade aos metais pesados (Aqel et al., 2012; Zarbin & Oliveira, 2013), revelando resultados promissores no tratamento de recursos hídricos (Ihsanullah et al., 2016; Wang et al., 2007; Yang et al., 2009). A sua aplicação em solos pode traduzir-se em tratamentos mais rápidos e eficazes, agilizando os tratamentos *in situ* (Karn, Kuiken, & Otto, 2009). No entanto, verifica-se uma lacuna na investigação do uso de nanopartículas direcionada para solos contaminados por metais pesados e no desenvolvimento de técnicas eficazes que colmatem as limitações de retenção de metais pesados pelo solo.

Este défice impulsionou o estudo da aplicação de nanotubos de carbono na inertização dos metais pesados chumbo, cobre, zinco e níquel no solo mole do Baixo Mondego, em 2016, por um grupo de investigação do CIEPQPF da Universidade de Coimbra, e que tem revelado resultados promissores que incentivam o contínuo estudo da aplicação de nanopartículas no tratamento de solos contaminados.

Atualmente procura-se recorrer a metodologias de reduzido impacto ambiental, uma preocupação constante que promove a procura de alternativas eficientes, economicamente viáveis e cada vez mais verdes, que promovam boas práticas e que ajudem na criação de um futuro sustentável (Ihsanullah et al., 2016; Zarbin & Oliveira, 2013).

### 1.1 Objetivo

O objetivo principal do presente trabalho é investigar o tratamento por adsorção de solos contaminados com metais pesados utilizando MWCNTs e biochar de carvalho e pinheiro, como adsorventes.

Em primeiro lugar, analisa-se a dispersão dos MWCNTs pela aplicação do surfactante natural LigniOx-LB, resultante da valorização de efluentes da indústria papelreira, nomeadamente do polímero natural lenhina. É avaliado o comportamento da dispersão face a alterações na concentração do surfactante e do valor de pH da suspensão. De seguida é avaliado o impacto do LigniOx-LB na adsorção dos metais pesados níquel, zinco e cobre pelos MWCNTs, num sistema de solo contaminado artificialmente e em suspensão.

Nos estudos em que se utilizou o biochar, é investigada a sua capacidade de adsorção de metais pesados, avaliando-se a influência da concentração do adsorvente, da adição de uma solução de surfactantes sintéticos e do pH da suspensão de adsorvente no desempenho na retenção dos metais pesados níquel e zinco num sistema de solo contaminado artificialmente e percolado com água a pressão constante.

### 1.2 Estrutura da dissertação

O trabalho encontra-se organizado por capítulos, incluindo-se, no final, as referências bibliográficas, um conjunto de anexos, assim como uma secção dedicada à segurança das substâncias utilizadas na dissertação.

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica onde são introduzidos alguns conceitos fundamentais para o desenvolvimento desta dissertação. Em primeiro lugar, são apresentados os metais pesados enquanto poluentes dos solos, seguindo-se um levantamento teórico do uso de partículas adsorventes na retenção destes compostos em solos contaminados.

O capítulo 3 é dedicado à descrição dos materiais utilizados e das metodologias aplicadas nos ensaios realizados, incluindo os procedimentos seguidos e o respetivo plano de ensaios.

No capítulo 4 são reunidos os resultados obtidos nos ensaios, procedendo-se à sua análise e discussão crítica. A exposição foi separada entre os ensaios com o surfactante LigniOx-LB e os ensaios realizados com biochar.

No capítulo 5 é apresentada uma síntese do trabalho desenvolvido e são destacadas as principais conclusões. São também indicadas algumas sugestões de trabalhos futuros.



## 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é realizado o enquadramento do trabalho na literatura, recorrendo a pesquisa bibliográfica sobre os conceitos abordados e encontra-se dividido nas seguintes secções: metais pesados, tratamento de solos contaminados com metais pesados e partículas adsorventes e a sua dispersão.

### 2.1 Metais pesados

Os metais pesados cádmio (Cd), cobre (Cu), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn) são poluentes prioritários em legislação de prevenção e tratamento, por serem compostos inorgânicos com elevada perigosidade e reatividade, contaminando facilmente vários ecossistemas e colocando em risco a saúde humana, a fauna e a flora (Candeias et al., 2014; Fernandes et al., 2008; Khan et al., 2015; Mulligan et al., 2001). Apesar de serem encontrados naturalmente em minerais, e de metais como o Zn, o Cu e o Cd assumirem um papel essencial em funções vitais orgânicas (Ihsanullah et al., 2016; Khan et al., 2015), a exposição dos seres vivos a estes elementos deve ser minimizada, sob o risco de desenvolver bioacumulação, conduzindo ao aparecimento de doenças degenerativas (Ihsanullah et al., 2016; Mulligan et al., 2001; Xu et al., 2014).

Na TABELA 2.1 encontram-se exemplos de atividades que promovem o aumento da concentração destes elementos, os valores limite internacionais de exposição no trabalho (OELs) e as implicações da frequente exposição para a saúde humana. Tal como se verifica na tabela, a atividade industrial é uma das principais atividades responsáveis pelo aumento da concentração destes elementos no solo, saturando a sua capacidade de retenção. De acordo com Costa (2015), a atividade industrial e a deposição de resíduos são responsáveis por cerca de 70% da poluição de recursos, onde 35% da contaminação é devida à presença de metais pesados. É, assim, do interesse destes sectores e da sociedade, explorar opções que reduzam ou eliminem a presença dos resíduos produzidos.

## 2. Revisão Bibliográfica

**TABELA 2.1** - Fontes, OELs e impacto na saúde humana dos metais pesados Cd, Cu, Pb, Hg, Ni e Zn.

<b>Metal</b>	<b>Fontes</b>	<b>OELs* (mg.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Impacto na saúde humana</b>
Cádmio	Indústria do ferro e plásticos, baterias	0,02	Danificação do sistema renal e respiratório
Cobre	Pesticidas, tubagens, indústria química, exploração mineira	0,01-0,5	Insuficiência renal, convulsões, vômitos
Chumbo	Tubagens, tintas, pesticidas, baterias, exploração mineira	0,05-0,15	Danificação do sistema nervoso e hepático, insuficiência renal, anemia
Mercúrio	Fabrico de metais, indústria cimenteira, resíduos tecnológicos	0,02-0,025	Disfunção renal, imunitária, hematológica, cardiovascular, respiratória e cerebral
Níquel	Fabrico de baterias, indústria galvânica	0,05-1	Disfunção cardíaca e respiratória
Zinco	Indústria eletrônica, galvânica, exploração mineira	0,1-2	Náuseas, irritações cutâneas, dores abdominais, vômitos e diarreia

\* valores obtidos para o composto inorgânico e solúvel, para 8h de exposição por inalação

Fonte: (DGUV (2018); Ihsanullah et al. (2016); Mulligan et al. (2001); Xu et al. (2014).

Os principais pontos de contaminação de solos em Portugal são referentes a grandes infraestruturas industriais e portuárias e a locais de extração mineira, cuja atividade coloca os recursos adjacentes em situações de risco por permitir facilmente a entrada de contaminantes (óleos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, compostos inorgânicos, compostos radioativos e outros efluentes) nos ecossistemas. Entre outros exemplos, destas indústrias destacam-se a de combustíveis, siderúrgica, celulose, têxtil, metalomecânica, curtumes, mineração e também o tratamento e eliminação de resíduos (Caliman et al., 2011; Costa, 2015).

Inácio et al. (2008) mapearam a presença de 32 compostos nos solos de Portugal Continental. O atlas geoquímico desenvolvido descreve a distribuição dos elementos químicos nas diferentes áreas do país, em zonas adjacentes a locais de atividade industrial. A informação foi tratada de acordo com as normas C3-ACME (Analytical Laboratories), US Geological Survey GXR6 e US Geological Survey GXR2, e completada com a caracterização da zona de amostragem e a relação entre as concentrações observadas com as características do solo (pH, condutividade elétrica, matéria orgânica - OM), regiões, depósitos minerais e fatores populacionais. Na TABELA 2.2 são indicados os intervalos de concentração identificados nos solos para alguns dos metais pesados analisados, permitindo obter um enquadramento do estado do país à data do estudo (2008) nesta temática e verificar quais os metais que se encontram em maior quantidade e que apresentam um maior risco de segurança/perigo uma vez que são facilmente introduzidos no meio ambiente.

**TABELA 2.2** – Intervalo de concentrações dos metais Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg identificados nos solos de Portugal.

<b>Metal</b>	<b>&gt;LD</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>Intervalo de concentração (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>
Crómio	99.8	0.2	<1-336
Cobre	98.3	0.6	<1-245
Níquel	99.1	0.2	<1-880
Chumbo	100	0	2-585
Zinco	99.4	0.6	0.5-589
Mercúrio	96.1	3.5	<10-285

>LD percentagem de amostras que se encontram acima do limite de deteção; <LD percentagem de amostras que se encontram abaixo do limite de deteção.

Nota. O elemento Cádmio foi ignorado uma vez que mais de 25% dos valores se encontravam abaixo do limite de deteção.

Fonte: Inácio et al. (2008)

A preocupação associada advém da contaminação local e das consequências da acumulação destes poluentes nos vários ecossistemas. Candeias et al.(2014) investigaram as consequências da exploração mineira em São Francisco de Assis (Portugal) nos recursos adjacentes, demonstrando que a presença de metais pesados ultrapassa a área de contaminação direta, atingindo os solos e as plantações vizinhas que sustentam a população em concentrações elevadas, ultrapassando os valores limites apresentados na legislação internacional (Ontario Ministry of the Environment, 2011), dada a ausência de legislação nacional específica. A fácil absorção dos metais pelas plantas e a sua propagação devido à entrada nos recursos hídricos e às condições meteorológicas, traduz-se num elevado perigo de contaminação por exposição direta e indireta. Foram também realizados outros estudos semelhantes relativamente ao impacto ambiental destes metais, tendo sido analisados não só a contaminação através de minas, mas também de aquíferos, tendo sido obtidas as mesmas conclusões sobre a sua toxicidade e mobilidade, principalmente para valores inferiores de pH para os metais Cu e Zn (Andráš et al., 2018; Fernandes et al., 2008).

### *Legislação*

A proteção dos solos é importante e indispensável, mas a preocupação adjacente contrasta com o nível de preocupação iminente que sempre foi promovido nos recursos hídricos. Em Portugal, as medidas de proteção deste recurso têm como fundamento legal o Decreto-lei n.º 142/2008 de 24 de julho (atualizado pelo Decreto-lei n.º 42-A/2016, de 12/08) com o sancionamento de atividades que coloquem em risco áreas protegidas, alterando as suas características físico-químicas e comprometendo a sua atividade regular.

A legislação direcionada à colocação de resíduos em aterros e à sua valorização, promove o tratamento adequado, evitando a acumulação desnecessária e reduzindo a emissão de compostos perigosos por incineração. Especificamente para o tratamento e descarga de efluentes, o Decreto-Lei nº 276/2009 de 2 de outubro preceitua sobre gestão de lamas de depuração, define valores limite de emissão de determinados compostos, incluindo os metais pesados, apresentados na TABELA 2.3 (conforme os Quadros 1 e 3 do Anexo I ao Decreto-lei acima referido), e procedimentos a implementar na deposição em solos agrícolas, garantindo a sua atividade normal sem consequências. Também o Decreto-Lei nº127/2013 de 30 de agosto (Retificação nº45-A/2013, de 29/10), direcionado para emissões da indústria, visa a promoção e proteção dos solos, água e ar. Aliado aos normativos legais diretamente relacionados com os solos, os respeitantes à emissão de resíduos e proteção de outros recursos, nomeadamente recursos hídricos, também ocupam um lugar de destaque na proteção indireta dos solos.

**TABELA 2.3** - Valores limite de concentração de metais pesados nos solos e em lamas.

<b>Valores limite nos solos em função do pH (mg.kg<sup>-1</sup> matéria seca)</b>			
	<i>pH ≤ 5,5</i>	<i>5,5 ≤ pH ≤ 7</i>	<i>pH &gt; 7 *</i>
Cádmio	1	3	4
Cobre	50	100	200
Níquel	30	75	110
Chumbo	50	300	450
Zinco	150	300	450
Mercúrio	1	1,5	2
Crómio	50	200	300
<b>Valores limite a introduzir em solos cultivados, com base média de 10 anos (kg.ha<sup>-1</sup>.ano<sup>-1</sup>)</b>			
Cádmio	0,15		
Cobre	12		
Níquel	3		
Chumbo	15		
Zinco	30		
Mercúrio	0,1		
Crómio	4,5		

\* Aplicável a solos onde se efetuam culturas com fins comerciais e destinadas unicamente ao consumo animal.

Fonte: DL. nº 276/2009 de 2 de outubro

Como mencionado, Ontario Ministry of the Environment (2011) define valores padrão mais específicos que a legislação portuguesa para uma vasta lista de elementos no solo, de



acordo com os recursos e as suas condições, por exemplo, para solos (cultivados residenciais e industriais), sedimentos e águas subterrâneas localizados perto de cursos de água destinados ao consumo humano (TABELA 2.4).

**TABELA 2.4** - Valores padrão de condição de solos, água subterrânea e sedimentos, para uso de corpos de água potável subterrânea a 30 m do local.

Valores padrão de condição do local para uso de água potável subterrânea a 30 m				
	Solo (excetuando sedimentos) (ug/g)		Água subterrânea (ug/L)	Sedimentos (ug/g)
	Cultivados	Residenciais/Industriais		
Cádmio	1	1.2	2.1	0.6
Cobre	62	92	69	16
Níquel	37	82	100	16
Chumbo	45	120	10	31
Zinco	290	290	890	120
Mercúrio	0.2	0.27	0.29	0.2
Crômio *	67	70	50	26

\* valor para o crômio total

Fonte: Ontario Ministry of the Environment (2011)

## 2.2 Tratamento de solos contaminados com metais pesados

A remediação de solos tem como objetivo a remoção ou estabilização dos poluentes presentes e abrange metodologias *in situ* (tratamento direto no local contaminado) e *ex situ* (tratamento após a extração do solo contaminado) de acordo com U.S. EPA (2006). As técnicas *in situ* são metodologias que incluem dificuldades acrescidas de aplicação (acesso e introdução de compostos de forma eficiente no solo) (Floris et al., 2017; U.S. EPA, 2006; Xu et al., 2014), no entanto, o transtorno derivado da extração do solo contaminado necessário às técnicas *ex situ* pode originar impactos negativos, como o aumento da mobilidade dos contaminantes, acelerando o seu impacto ambiental, e os elevados custos associados, o que leva a que a aplicação de metodologias *in situ* seja favorecida (Floris et al., 2017; Kochergina et al., 2017). De modo geral, na escolha da tecnologia a utilizar deve pesar a adequabilidade ao tratamento dos contaminantes-alvo, os requisitos técnicos de implementação, o impacto ambiental e a viabilidade económica (Caliman et al., 2011).

As tecnologias *in situ* são geralmente categorizadas pelo principal meio de atuação: físico-químico, biológico ou térmico. Através da comparação entre vários tratamentos, por avaliação da sua eficiência de atuação perante diferentes compostos-alvo, U.S. EPA (2006)

destacaram os físico-químicos e a biorremediação como os mais adequados para compostos inorgânicos. O último opera a partir da introdução local de microrganismos com a capacidade de converter as espécies contaminantes em estados menos poluentes (U.S. EPA, 2006; Xu et al., 2014).

As tecnologias físico-químicas para o tratamento de solos contaminados com compostos inorgânicos incluem a oxidação química, lavagem do solo, separação eletrocinética e a estabilização/solidificação.

A oxidação química permite a transformação dos contaminantes em estados mais estáveis e por isso menos tóxicos e perigosos, através da introdução de oxidantes gasosos, líquidos ou sólidos. Pode ser efetuada, por exemplo, por precipitação química dos metais pesados normalmente precipitados na forma de hidróxido por meio de adição de cal ou soda cáustica até se atingir um pH correspondente à solubilidade mínima ou por formação de sulfuretos ou hidróxidos (Ihsanullah et al., 2016; U.S. EPA, 2006).

A lavagem do solo é efetuada pela introdução de uma solução adequada que favorece a solubilidade dos contaminantes na mesma, permitindo a sua posterior remoção e descarte. A adequabilidade do método, a sua eficiência e custo dependem principalmente das características físico-químicas da solução utilizada, da sua compatibilidade para com o contaminante-alvo e das metodologias necessárias associadas ao tratamento da solução final (Ihsanullah et al., 2016; U.S. EPA, 2006).

Na separação eletrocinética, as substâncias são removidas através de migração, pela introdução de elétrodos no solo, aos quais é aplicada uma corrente elétrica de baixa voltagem, induzindo a deslocação dos contaminantes para os ânodos. As reações de eletrólise promovem o aumento de espécies  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$ , desenvolvendo a acidez do meio, aumentando a mobilidade das espécies-alvo e favorecendo a sua oxidação química (Ihsanullah et al., 2016; U.S. EPA, 2006).

O tratamento de solos por estabilização/solidificação é um método bem estabelecido, centrando-se na redução da mobilidade e solubilidade dos compostos nocivos para que não contaminem novos locais e recursos. A estabilização é obtida pela introdução de partículas (cimento, argila, óxidos, carvão, etc.) originando produtos sólidos através de reações químicas e físicas, encapsulamento ou por adsorção, aumentando assim a capacidade de retenção de substâncias do solo. Esta técnica é caracterizada pelos menores custos associados e pelo rápido e fácil mecanismo de implementação. Os principais obstáculos são garantir uma mistura

homogénea das partículas no solo para promover a melhor eficiência possível e a baixa seletividade do método (Ihsanullah et al., 2016; U.S. EPA, 2006).

Na análise do tratamento por adsorção de solos contaminados com os metais pesados Cu, Ni e Zn, os principais fatores que influenciam a mobilidade dos iões metálicos são os minerais e matéria orgânica presentes, o potencial de redução e o pH (Mulligan et al., 2001; Rennert & Rinklebe, 2017).

Acidez e a alcalinidade do solo são caracterizadas através do seu pH e estão diretamente relacionadas com as substâncias presentes no mesmo (nutrientes, fertilizantes) e a sua atividade orgânica. Valores de pH inferiores promovem a lixiviação de metais pesados, pela maior concentração de espécies competitivas pelos sítios ativos de adsorção disponíveis (Ihsanullah et al., 2016; Xu et al., 2014). O teor de matéria orgânica do solo (OM) é uma característica importante principalmente em solos de baixo pH, por promover a retenção de substâncias e a sua agregação a partículas do solo. No entanto, em solos neutros ou alcalinos, a mobilidade dos iões metálicos é principalmente influenciada pelos compostos minerais existentes (A. McCauley et al., 2003; Xu et al., 2014).

Na presença de vários iões metálicos e em concentrações elevadas, estes vão competir pelos mesmos sítios de adsorção, sendo a ordem mais provável das percentagens de adsorção entre os diferentes iões  $\text{Cr}$ ,  $\text{Pb}$  >  $\text{Cu}$  >>  $\text{Ni}$  >  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ . O Ni, o Zn e o Cd serão menos adsorvidos por haver uma redução de sítios ativos disponíveis e pela menor afinidade às partículas do solo, principalmente de Ni com OM (Fontes & Gomes, 2003). No caso de Cu, Cr e Pb, o impacto da redução de sítios ativos não é notório pois a sua adsorção depende igualmente de interações covalentes com os minerais presentes no solo. O aumento da concentração de metais leva a que a presença de espécies  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  aumentem por maior ocorrência de hidrólise, levando a uma redução do pH e impactando a capacidade de adsorção do solo. Desta forma, a competição pelos sítios ativos em solos que possuem menor capacidade de adsorver catiões é consideravelmente mais fraca, adsorvendo principalmente Cr, Pb e Cu e promovendo a acumulação de iões pela flora local (Fontes & Gomes, 2003).

## 2.3 Partículas adsorventes

### 2.3.1. Nanopartículas de carbono

Tal como descrito em European Chemicals Agency (2017), “os nanomateriais são substâncias químicas ou materiais cujas partículas têm um tamanho entre 1 e 100 nanómetros (nm) pelo menos numa dimensão. Devido a uma maior área de superfície específica por volume, os nanomateriais podem ter características diferentes em comparação com os mesmos materiais sem dimensões nanométricas. Por conseguinte, as propriedades físico-químicas dos nanomateriais podem ser diferentes das propriedades das substâncias a granel ou das partículas de maiores dimensões”.

Um dos tipos de nanopartículas que tem sido aplicado com relativo sucesso na retenção de metais pesados em meios aquosos e solos são os nanotubos de carbono (CNTs) (Ihsanullah et al., 2016; Wang et al., 2007; Yang et al., 2009). Os CNTs são alótropos sintetizados do elemento carbono, que incluem principalmente duas estruturas: uma única camada na parede, SWCNTs (*single-walled carbon nanotubes*) e duas ou mais camadas na parede, MWCNTs (*multi-walled carbon nanotubes*). Os diferentes alótropos de carbono estão representados na FIGURA 2.1 (Aqel et al., 2012; Zarbin & Oliveira, 2013).

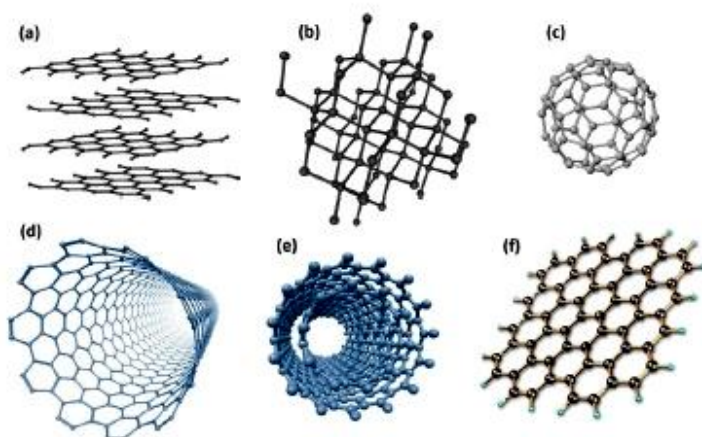


FIGURA 2.1 – Representação esquemática de alótropos do elemento carbono: grafite (a), diamante (b), fulereno C60 (c), SWCNT (d), MWCNT's (e) e grafeno (f). (Zarbin & Oliveira, 2013)

Os CNTs são caracterizados pela sua elevada condutividade térmica e razão comprimento/diâmetro  $L/D$  ( $> 1000$ ), proporcionando maior área de superfície do que o seu volume, e pelas suas propriedades condutoras ou semicondutoras, que dependem da orientação pela qual a folha de grafeno foi enrolada, definida como fator quiral (FIGURA 2.2), e do diâmetro

do CNT, que também influenciam as propriedades óticas manifestadas. Os MWCNTs apresentam-se sempre como estruturas condutoras (Aqel et al., 2012; Vaisman et al., 2006; Zarbin & Oliveira, 2013).

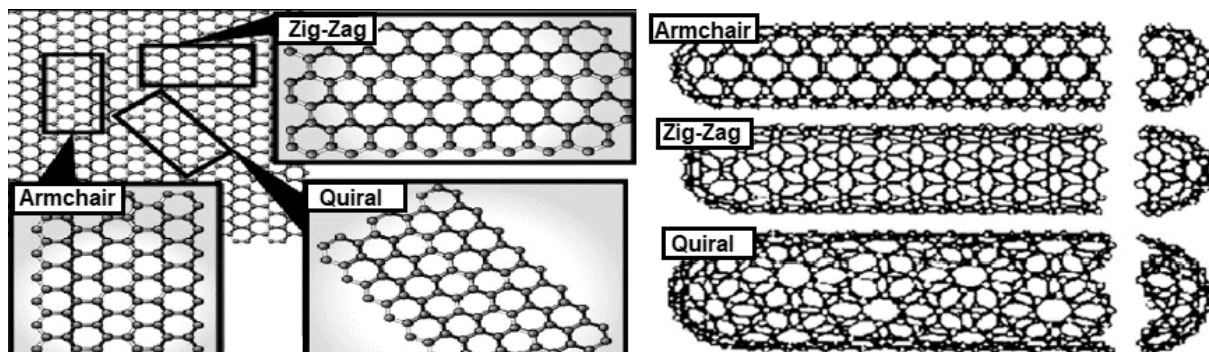


FIGURA 2.2 – Representação esquemática dos SWCNTs resultantes de acordo com a estrutura quiral: Condutor: Armchair, e Semicondutores: Zig-Zag e Quiral. Adaptado de Aqel et al. (2012).

A elevada resistência mecânica e estabilidade dos CNTs deve-se às orbitais com hibridização  $sp^2$ , resultando em fortes ligações do elemento carbono, que conferem um elevado módulo de Young e, de forma semelhante à grafite, a estrutura final é flexível devido às ligações entre folhas de grafeno por forças mais fracas de Van der Waals. (Vaisman et al., 2006; Zarbin & Oliveira, 2013)

Atualmente os CNTs são produzidos principalmente por deposição química de vapor (CVD), por reação de um gás contendo compostos que atuam como fontes de carbono, sendo a decomposição desses precursores catalisada a altas temperaturas por compostos metálicos. Esta técnica permitiu reduzir os custos de fabrico e obter CNTs mais homogêneos (Aqel et al., 2012; Zarbin & Oliveira, 2013).

Após a produção dos CNTs, é possível aumentar o rendimento das técnicas de fabrico com tratamentos de purificação através de oxidação, solvatação, tratamento térmico, ultrassons, entre outros, para remoção de impurezas e dos catalisadores utilizados. Este processo altera inevitavelmente a superfície dos CNTs e a sua carga, e permite o corte das “pontas” do cilindro criado (zona destacada nas estruturas SWCNT da FIGURA 2.2) (Aqel et al., 2012), obtendo-se o nanotubo com elevada reatividade devido às ligações incompletas das extremidades (Ihsanullah et al., 2016; Tan et al., 2008; Zarbin & Oliveira, 2013).

Na realidade, devido a impurezas e defeitos inerentes ao processo de produção, as estruturas obtidas não são inteiramente compostas por ligações  $sp^2$ , mas também por  $sp^3$  e apesar de as propriedades obtidas não serem exatamente as apresentadas, é possível alterar a

sua superfície, obtendo novas funcionalidades ou desenvolver nanocompósitos por aproveitamento da zona oca no centro da estrutura cilíndrica dos CNTs (Ihsanullah et al., 2016; Zarbin & Oliveira, 2013). As propriedades dos CNTs favorecem, por outro lado, a sua aglomeração (Vaisman et al., 2006; Zarbin & Oliveira, 2013), sendo necessário desagregar as partículas para obter o melhor desempenho. Normalmente utilizam-se técnicas físico-químicas (uso de surfactantes ou polímeros) por vezes combinadas com técnicas mecânicas (ultrassons) para desagregar os CNTs, temática que será abordada na secção 2.3.3.

Contudo, as vantagens da utilização dos CNTs envolvem um desconhecimento acrescido do seu impacto a longo prazo. A sua influência no organismo de seres vivos tem sido estudada, revelando que a sua introdução pode interferir com as atividades intracelulares, tais como processos inflamatórios e/ou atividade carcinogénica, e para além da toxicidade determinada pela sua composição, deve ser considerada a sua bioacumulação, derivada da sua biocompatibilidade e do seu tamanho nano, que permite a sua entrada na corrente sanguínea (Ihsanullah et al., 2016; Zarbin & Oliveira, 2013).

Relativamente ao impacto da introdução de CNTs no meio ambiente, Gomes (2017) realizou ensaios de lixiviação de solo contaminado aditivado com o adsorvente. A análise microscópica do lixiviado indicou a inexistência de MWCNTs no fluido. Esta informação permite atenuar a preocupação inerente à aplicação de MWCNTs no tratamento de solos contaminados.

A investigação sobre a possibilidade do uso de nanopartículas de carbono aplicadas à indústria despertou interesse desde a sua descoberta em 1991. O longo percurso resultou em diferentes aplicações na área da eletroquímica, pela sua inclusão em baterias para melhorar a sua eficiência a um menor custo, dado que a elevada condutividade elétrica e térmica e a flexibilidade destas nanopartículas promovem a sua aplicação em circuitos eletrónicos e otimiza o seu desempenho (Silvy et al., n.d.; Zarbin & Oliveira, 2013). Na área ambiental, a aplicação de CNTs no formato de membranas utilizadas no tratamento de recursos naturais, nomeadamente filtração de contaminantes presentes na água, tem mostrado resultados promissores devido à elevada área de superfície característica das nanopartículas e à resistência mecânica dos CNTs (Silvy et al., n.d.)

Entre as diversas propriedades dos CNTs, destaca-se a elevada área de superfície específica, permitindo uma maior interação com iões metálicos. A sua rede porosa e a possibilidade de funcionalização da superfície introduzindo grupos funcionais carboxilo, são

também pontos de interesse na utilização dos MWCNTs como adsorventes, apesar de a sua produção ainda ser dispendiosa (Aqel et al., 2012; Zarbin & Oliveira, 2013).

A maioria dos estudos realizados sobre a aplicação de CNTs na remoção de metais pesados são em solução aquosa, havendo falta de conhecimento sobre a sua atuação em solos. A eficiência de adsorção dos CNTs depende das condições do meio (pH, temperatura, tempo de contacto, nutrientes), do contaminante-alvo (concentração, mobilidade, afinidade, competitividade com outros contaminantes) e das propriedades dos CNTs (concentração, carga da superfície, mecanismo de adsorção e regeneração) (Ihsanullah et al., 2016; Mubarak et al., 2014).

O mecanismo de adsorção ocorre em toda a estrutura dos CNTs, inclusive na zona interna, de difícil acesso, com energias de ligação maiores, e dá-se por adsorção física, interação química e electrostática e precipitação (Ihsanullah et al., 2016; Mubarak et al., 2014). A percentagem de adsorção está diretamente relacionada com o pH, aumentando à medida que este aumenta, explicado pela carga negativa da sua superfície e pelo aumento de entropia promovendo uma aleatoriedade crescente na ligação dos metais ao adsorvente (Salam, 2013; Ihsanullah et al., 2016; Mubarak et al., 2014). Maiores percentagens de remoção estão associadas a menores concentrações de metais, permitindo melhor resposta dos sítios ativos disponíveis. Por outro lado, a utilização de CNTs oxidados ou acidificados demonstra um melhor desempenho em adsorção em solução que os não tratados, diretamente relacionado com os grupos funcionais criados na superfície do adsorvente (Mubarak et al., 2014; Tofighy & Mohammadi, 2011). A ordem de adsorção entre metais não é comum aos diferentes estudos efetuados, mas Cu e Pb são mais adsorvidos que Zn, Cd e Ni, de forma semelhante ao apresentado na secção 2.2, sobre o tratamento por estabilização/solidificação diretamente aplicado a solos.

Taghdir et al. (2015) analisaram a aplicação de MWCNTs na adsorção de Cr, Ni e Zn numa solução aquosa. Na **FIGURA 2.3** são apresentados os dados experimentais obtidos em função do tempo de contacto (a pH 5) e do valor de pH para o tempo de contacto ótimo do metal em estudo. Na figura da esquerda, destaca-se que a adsorção máxima de Ni é atingida após 5 min, sendo que para o Cr, este valor já se encontra após 15 min de contacto. Para o Zn, o estudo revela sempre uma percentagem de adsorção de 100%. Com o aumento da concentração de adsorvente, contrariamente ao esperado não houve aumento da percentagem de adsorção, resultado que pode dever-se à elevada concentração introduzida que promoveu a agregação, ainda que os autores não fornecem qualquer informação sobre a dispersão dos MWCNTs. No

caso da variação de pH, o Cr obteve sempre percentagens de adsorção próximas de 100%, para o Zn, os melhores resultados foram atingidos para pH superior a 8, apesar de sempre se verificarem valores acima de 90%. No que se refere à influência do pH nas soluções de Ni, os valores obtidos foram bastante diferentes, atingindo um máximo de adsorção a um pH próximo de 6 (~80%), no entanto para pH de 5 e 8, a percentagem de adsorção ronda os 60% e para valores de pH inferiores a 3, a percentagem volta a reduzir-se para o intervalo 30 - 40%.

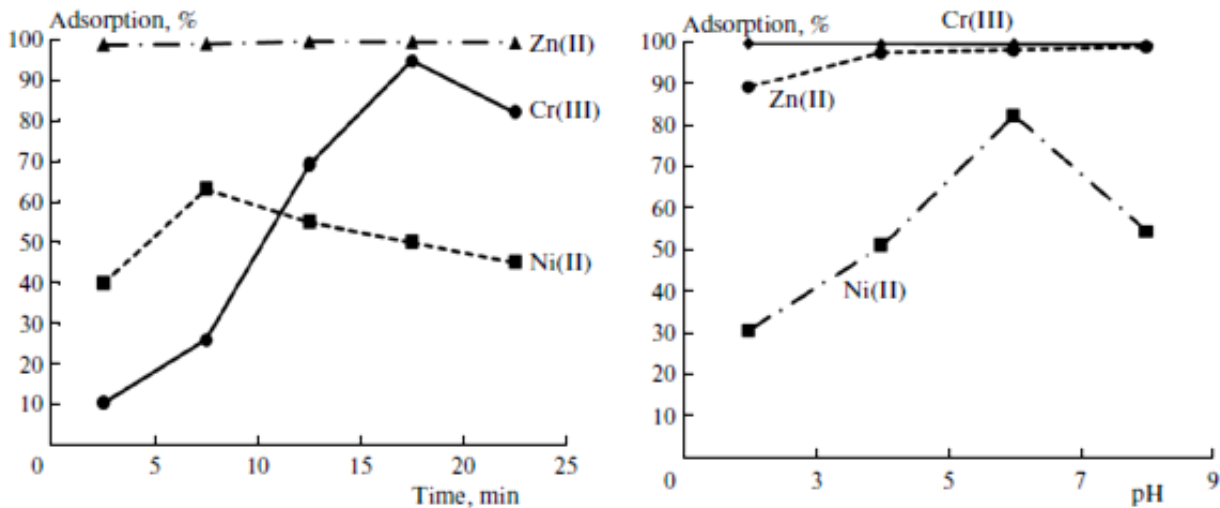


FIGURA 2.3 – Percentagens de adsorção dos metais Zn, Cr e Ni em solução com aplicação de MWCNTs, variando o tempo de contacto e a pH 5 (a) e variando o valor de pH para o tempo de contacto ótimo (b). (Taghdir et al., 2015)

Ihsanullah et al. (2016) apresentam uma revisão da literatura sobre a remoção de metais pesados em solução e descreve o mecanismo de adsorção de catiões metálicos na superfície dos CNTs. Tal como no solo sem adsorvente, a ligação liberta  $H^+$  que vai alterando o pH do meio para valores menores e que reduzem as interações por neutralização da carga da superfície, havendo redução da capacidade de adsorção pela repulsão dos catiões metálicos. O melhor desempenho dos CNTs ocorreu para pH superiores ou iguais a 5 para os metais Cu, Pb, Cd, Hg, Co, Zn e Ni, com a exceção do crómio, registado a pH 3.

De notar que para valores de pH inferiores a 5 foi registada a desadsorção dos compostos, chegando a 85% para pH igual a 2, permitindo analisar a possibilidade de estudos direccionados à regeneração e reutilização dos CNTs, atendendo a que limita a gama de pH operacional (Ihsanullah et al., 2016; Wang et al., 2007)

Matos (2016) estudou a retenção dos iões metálicos Pb, Cu, Ni e Zn em sistemas aquoso e de suspensão e percolação do solo contaminado. Os MWCNTs em contacto com os metais em solução revelaram que o equilíbrio de adsorção foi rapidamente atingido, tendo-se



constatado que o Zn e o Cu têm menor afinidade com os MWCNTs que os restantes metais. Os ensaios de suspensão realizados com MWCNTs no solo obtiveram resultados positivos e permitiram identificar o impacto da OM na adsorção de Cu, uma vez que a sua presença proporcionou uma elevada capacidade de retenção do ião. Nos ensaios de percolação do solo contaminado, a capacidade de retenção dos metais pelo solo é elevada, remetendo para a influência do estado de fluidez ou compactação do solo nos ensaios de adsorção, concluindo que as características do solo têm grande impacto numa situação real, principalmente para o Pb e o Cu, com retenções próximas de 100%. A introdução de MWCNTs no sistema foi significativa na adsorção de Zn e Ni, obtendo-se um aumento na percentagem de adsorção entre 7% a 40% de acordo com a razão de CNTs e surfactante utilizados. Também foi analisada a aplicação de MWCNTs combinados com partículas ligantes devido à sua elevada capacidade de retenção, que permitiu obter resultados muito favoráveis, ao atingir ~100% de percentagem de adsorção dos metais Zn e Ni, no entanto, a contribuição por parte dos MWCNTs foi irrelevante.

Na TABELA 2.5 são apresentados exemplos de estudos e revisões que permitem uma localização temporal da investigação do uso de nanopartículas de carbono na adsorção de metais pesados.

TABELA 2.5 – Exemplos de investigação sobre nanopartículas de carbono aplicadas na adsorção de metais pesados.

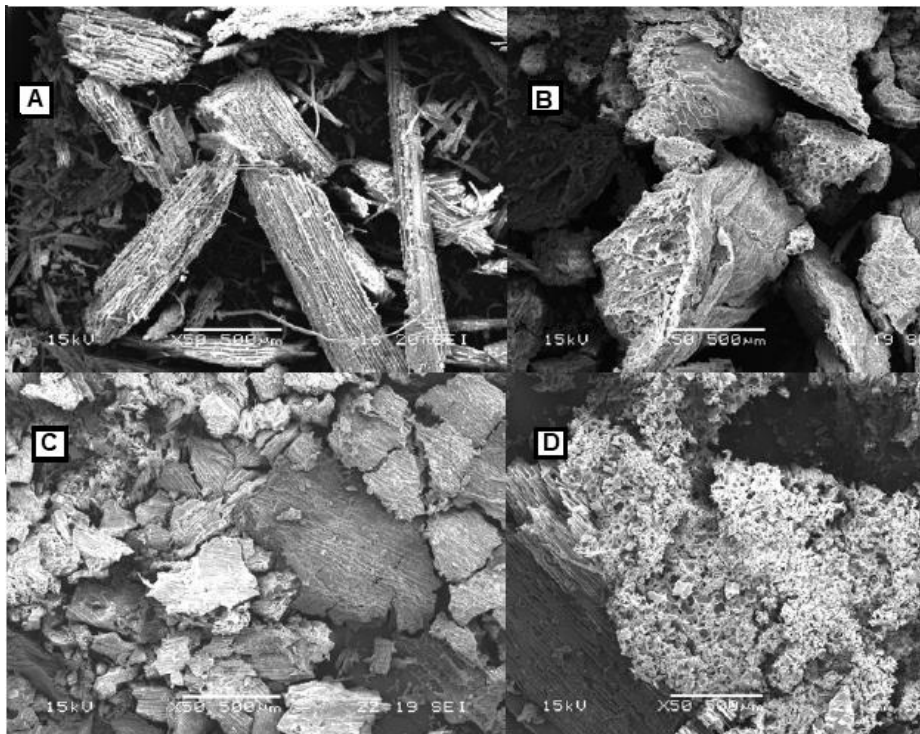
Autor	Adsorvente	Sistema e condições	Resultados e Principais conclusões
(Wang et al., 2007)	MWCNTs acidificados	Remoção de Pb de solução aquosa <u>Condições:</u> 10-60 mg Pb/L a pH5, C <sub>ads</sub> 500 mg/L, agitação a 210 rpm por 6h	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tratamento dos MWCNTs com HCl formou grupos oxigenados na superfície e proporcionou a um potencial zeta mais negativo, maior área de superfície, diâmetro dos poros e volume dos poros</li> <li>- Tempo de equilíbrio de adsorção de 20 min a 2h (para maiores valores de pH)</li> <li>- Pb com percentagem de adsorção de 85-96%, sendo regenerado a pH 2</li> </ul>
(Tofighy & Mohammadi, 2011)	Folhas de CNTs	Remoção de Pb, Cd, Co, Zn e Cu de solução aquosa <u>Condições:</u> C <sub>i</sub> 100-1200 mg/L, C <sub>ads</sub> 200 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Capacidade de adsorção [mg/g adsorvente] máxima para a maior concentração inicial de nitrato (1200 mg/L): 101.05 [Pb], 75.84 [Cd], 69.63 [Co], 58.00 [Zn], 50.37 [Cu].</li> <li>- A carga de superfície tem maior impacto na adsorção que as características físicas dos CNTs</li> <li>- Adsorção pelas folhas de CNT oxidados pode ser descrita pelas isotérmicas de Langmuir e Freundlich, dependente da concentração inicial</li> </ul>
(Salam, 2013)	MWCNTs	Remoção de Cu, Pb, Cd e Zn de soluções aquosas <u>Condições:</u> C <sub>i</sub> 500 mg/L a pH7, C <sub>ads</sub> 1250 mg/L	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adsorção é promovida por valores de temperatura maiores, sendo um processo espontâneo</li> </ul>
(Mubarak et al., 2014)	CNTs	Remoção de metais pesados de soluções aquosas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ordem de adsorção: (sistemas simples) Cu &gt; Ni &gt; Cd &gt; Zn; (sistemas ternários e quaternários) Cu &gt; Cd &gt; Zn &gt; Ni, Cr; Pb &gt; Cu &gt;&gt; Zn &gt; Ni, Cd</li> <li>- Capacidade de adsorção em CNT's oxidados com soluções de HNO<sub>3</sub>, NaOCl e KMnO<sub>4</sub> é maior que em não tratados</li> </ul>
(Taghdir et al., 2015)	MWCNTs	Remoção de Cr, Ni e Zn de solução aquosa <u>Condições:</u>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tempo de equilíbrio de 10 min (Ni), 15 min (Zn) e 20 min (Cr).</li> <li>- pH de adsorção ideal de 7 para o Zn e Cr, e de 5 para o Ni.</li> <li>- Para C<sub>ads</sub> maior reduziu a capacidade de remoção.</li> </ul>

		<p><math>C_i</math> 10 mg/L,  <math>C_{ads}</math> 5000 mg/L,  tempo de contacto de 5-25 min em agitação</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Os resultados de adsorção do Zn e Cr são representados pela isotérmica de Freundlich, propondo a reversibilidade do mecanismo de adsorção e que esta não decorre apenas na primeira camada. O mesmo não acontece para o Ni, onde a isotérmica de Temkin descreve bem os resultados.</li> </ul>
(Matos, 2016)	MWCNTs	<p>Retenção de Pb(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II) em solução aquosa, em suspensão do solo e em lixiviação do solo</p> <p><u>Condições:</u>  (suspensão) <math>C_i</math> [mg/L]: 105.3 [Pb]; 44.10 [Cu]; 158.4 [Ni]; 106.0 [Zn] agitado a 150 rpm por 24 h.</p> <p>(lixiviação) teor de água do ensaio de 115%.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Percentagens de adsorção para os ensaios de suspensão (apenas solo e metal): ~95%, ~80%, ~50% e ~19% respetivamente.</li> <li>- Percentagens de adsorção para os ensaios de suspensão (solo, metal e MWCNTs): ~98%, ~78%, ~76 % e ~52 % respetivamente.</li> <li>- Na adsorção competitiva entre os quatro metais no solo com MWCNTs, a percentagem de adsorção do Ni foi menor que a do Zn (~10% e ~26%, respetivamente)</li> <li>- Percentagens de adsorção para os ensaios de percolação (apenas solo e metal): 99.73%, ~99.81%, ~69.54% e ~59.11% respetivamente.</li> <li>- Percentagens de adsorção para os ensaios de percolação (solo, metal e MWCNTs) para os metais Ni e Zn: ~99.86% e ~97.41%, respetivamente.</li> </ul>

### 2.3.2. Biochar

De forma a evitar a introdução de partículas sintéticas, cujo impacto ambiental não é totalmente conhecido, têm sido investigadas novas opções, mais sustentáveis, seja à base de produtos naturais ou de subprodutos industriais.

Os biochar são partículas porosas de pequena dimensão e baixa densidade derivadas da pirólise em condições limitadas de oxigénio ou de gaseificação a elevadas temperaturas (Brewer et al, 2009). Os biochar têm origem em resíduos, por exemplo, derivado da agricultura e pecuária, casca e madeira de árvores, restos de plantas, etc. (FIGURA 2.4). Os biochar são facilmente encontrados, permitindo menores custos e maior sustentabilidade (Allaire et al., 2015; Li et al., 2017).



**FIGURA 2.4** – Exemplos de imagens microscópicas de biochar de diferentes origens: excedentes de madeira (A), repolho (B), alho-francês (C) e batata (D). (Allaire et al., 2015).

A sua capacidade de retenção tem sido explorada, sendo disso exemplos, a aplicação na promoção de culturas agrícolas aumentando o rendimento das colheitas, ao manter o solo fértil e com menor necessidade de água e complementos, assim como atenuador de odores ao entrar na digestão de animais permitindo também reduzir os gases emitidos. Recentemente têm sido alvo de estudos de imobilização de metais pesados pela sua afinidade com os mesmos e por derivarem de substâncias naturais, reduzindo o impacto no ambiente, sendo destacadas as

seguintes formas de adsorção em meio aquoso: interação eletrostática, troca catiónica ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), complexação, precipitação e redução da espécie metálica (Inyang et al., 2016; Li et al., 2017; Tan et al., 2015).

Os biochar são caracterizados pela elevada porosidade, área superficial, composição química e física e carga de superfície, sendo as principais variáveis de produção, a temperatura de pirólise e o material de origem, dado que o tamanho dos poros determina as partículas que consegue adsorver (Hale et al., 2012; Qian & Chen, 2014) e temperaturas de pirólise superiores resultam em partículas de maior porosidade e área de superfície e numa redução da carga de superfície negativa, tendo direto impacto na quantidade e tipos de grupos da superfície que irão interagir com os metais (Li et al., 2017; Tan et al., 2015). Os fatores que influenciam a capacidade de adsorção dos biochar são os mesmos que apresentados para os CNTs (Tan et al., 2015).

Os investigadores Bernardo et al. (2013) estudaram matrizes de diferentes biochar (madeira, plástico e borracha) na retenção de Pb (II) em soluções aquosas, obtendo conclusões similares às mencionadas sobre a influência do pH (as maiores capacidades de adsorção foram obtidas a pH 6), concentração do adsorvente (a adsorção é proporcional à massa de adsorvente até certo valor) e mecanismos de adsorção (complexação, trocas iônicas, precipitação, adsorção química). Ao longo do estudo, foi identificada a ocorrência de desadsorção/adsorção dos iões metálicos, promovida pela menor *driving force* derivada da menor concentração inicial de metal e pela cinética lenta associada à aplicação de adsorventes de pirólise, contrariando os resultados cinéticos obtidos por Abdel-Fattah et al. (2015).

Os biochar são uma alternativa de menor custo e de fácil implementação, podendo ser alterados para melhorar a capacidade de retenção, por exemplo, por introdução de minerais, grupos funcionais, nanopartículas e ativação por uso de vapor ou ativação química com um ácido ou uma base (Li et al., 2017; Rajapaksha et al., 2016). Os biochar trazem outras possibilidades de otimização, ao servir de suporte ao crescimento de microrganismos que retêm contaminantes (Rajapaksha et al., 2016).

O risco de toxicidade associado aos biochar advém da sua origem (biochar provenientes de lamas e resíduos já expostos a elementos de risco) e do impacto a longo prazo da pirólise dos mesmos na sua estabilidade (Tan et al., 2015). Pukalchik et al. (2017) salientam que a introdução de biochar e cinzas pode alterar ligeiramente a atividade microbiana do solo, podendo ser restaurada pela introdução de suplementos, como o húmus testado no estudo. Para evitar consequências negativas da aplicação de biochar, foi criada a IBI Biochar Standards onde

são delineadas orientações para a caracterização do material de origem utilizado, que inclui percentagens de contaminantes e compostos adicionais, e promove práticas comuns de avaliação de riscos, manuseamento e caracterização dos biochar.

Na **TABELA 2.6** apresentam-se exemplos de estudos realizados com biochar ao longo dos últimos anos.

**TABELA 2.6** – Exemplos de investigação sobre biochar: características e aplicação na adsorção de compostos.

<b>Autores</b>	<b>Fonte do Biochar</b>	<b>Sistema</b>	<b>Resultados e principais conclusões</b>
(Hale et al., 2012)	Resíduos de plantação de milho	Efeito do envelhecimento do adsorvente na adsorção de pireno	<ul style="list-style-type: none"> <li>- O envelhecimento do biochar não tem impacto significativo na sua capacidade de adsorção.</li> <li>- A moagem não influencia a capacidade de adsorção, mas é impactado pelo desgaste químico.</li> </ul>
(Uchimiya et al. 2011)	Resíduos de plantação de algodão, atividade animal, linho e cascas de noz-pecã.	Adsorção de Cu, Ni, Cd e Pb em solo incubado por 48h	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>C_i</math> de 10% (g biochar/g solo) promoveu o aumento de pH do meio</li> <li>- Adsorção por troca iónica de Na, Ca, S, K e Mg.</li> <li>- Em solos ácidos, a imobilização é principalmente influenciada pela presença dos grupos carboxilo, hidroxilo e fenólico.</li> </ul>
(Qian & Chen, 2014)	Palha de arroz, oxidada ou não	<p>Remoção de Alumínio, Al, da água intersticial de solos acídicos</p> <p><u>Condições:</u>  <math>C_{ads}</math> 500 mg/L  <math>C_i</math> 13.49 mg/L                      pH 2.0 - 4.5.                      Agitado a 120 rpm por 24 h.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Equilíbrio de adsorção alcançado em 12 h.</li> <li>- Os biochar oxidados permitem um maior número de sítio ativos, importante para valores de pH inferiores, permitindo a interação eletrostática do <math>Al^{3+}</math> e a superfície negativa do biochar. Para pH superior, a adsorção de Al dá-se pela interação por complexação com os grupos funcionais da superfície.</li> <li>- A OM e sílica do biochar aumentam a capacidade dos sítios ativos.</li> </ul>
(Tan et al., 2015)	Resíduos de plantas, atividade animal e humana.	Remoção de poluentes de soluções aquosas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperaturas elevadas promovem uma maior área de superfície da partícula pela redução da presença de certos compostos.</li> <li>- Temperaturas inferiores resultaram em partículas com maior número de sítios ativos e de pH inferiores.</li> <li>- Maior remoção para uma <math>C_{ads}</math> de 1g/L (milho e madeira <i>hardwood</i>)</li> </ul>
(Abdel-Fattah et al., 2015)	Madeira de pinheiro	<p>Adsorção de Mg(II), Ca(II), Cr (VI) e Pb(II) em solução aquosa</p> <p><u>Condições:</u>  <math>C_{ads}</math> 1000-5000 mg/L  <math>C_i</math> 0.01-0.5 mol/L</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Valor de pH ótimo entre 6.0-7.0 com exceção do Cr, de pH 1.</li> <li>- 100% de adsorção para t igual a 15 [Ca], 20 [Cr], 25 [Pb] e 30 [Mg] min</li> </ul>

(Figueredo et al., 2017)	Resíduos de bagaço de cana -de-açúcar, de eucalipto e de lamas de depuração	Remoção de nutrientes e dos contaminantes Cd, Cr, Ni e Pb, por extração ácida	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A razão de libertação de substâncias em meio ácido está dependente da fração de carbono do biochar</li> <li>- Houve desadsorção em meio ácido.</li> </ul>
(Pukalchik et al., 2017)	Lascas de madeira	Reabilitação do solo contaminado com Cd, Cu e Zn	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A introdução dos compostos aumentou o pH e reduziu a biodisponibilidade dos contaminantes entre 40-84%</li> <li>- Os melhores resultados foram verificados com cinzas para o Cd e com o biochar para o Cu e Zn.</li> </ul>
(Li et al., 2017)	<i>revisão</i>	Metais pesados em solução aquosa	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Maiores temperaturas reduzem o número de grupos funcionais, tendo impacto na adsorção principalmente a pH maiores que 3</li> <li>- Maiores percentagens de lenhina produzem poros de maior diâmetro e com maiores percentagens de celulose e hemicelulose, obtém-se micro poros.</li> </ul>



### 2.3.3. Dispersão de partículas

A elevada área de superfície dos CNTs aumenta as forças atrativas que, aliadas à razão L/D e à sua flexibilidade, promovem o emaranhamento e a formação de agregados entre as nanopartículas. A sua forte agregação dificulta o aproveitamento do seu potencial. Esta é uma das dificuldades da sua aplicação, uma vez que é necessário garantir uma dispersão estável e homogênea na fase líquida (Silvy et al., n.d.).

É possível contrariar esta condição natural de aglomeração dos CNTs por aplicação de técnicas mecânicas ou físico-químicas, tendo a qualidade da dispersão impacto nas propriedades das nanopartículas, interferindo com o seu posterior desempenho e manipulação (Rastogi et al., 2008; Vaisman et al., 2006).

#### *Técnicas mecânicas*

A dispersão mecânica é alcançada pela separação das nanopartículas por intermédio de ultrassons. A energia aplicada permite desaglomerar as nanopartículas em diferentes solventes, com a desvantagem de poder haver alteração das suas propriedades, nomeadamente a razão L/D, pelo dano causado pela fragmentação das partículas (Vaisman et al., 2006).

Os ultrassons atuam pela emissão de ondas sonoras de elevada frequência que, por intermédio de agitação das partículas suspensas e/ou agarradas às paredes do recipiente, promovem a sua dispersão no solvente pela quebra das forças de Van der Waals, formando assim uma dispersão uniforme. Devido à sua potência, podem conduzir a elevadas temperaturas, podendo ser necessário o arrefecimento do recipiente para evitar a danificação dos compostos. A qualidade da dispersão é dependente da energia fornecida determinada através da equação 1, sendo diretamente proporcional ao tempo de sonicação até certo valor (Vaisman et al., 2006):

$$E = \frac{P \cdot t}{V} \quad (1)$$

onde E – energia de sonicação fornecida à suspensão [J/m<sup>3</sup>]

P - potência dos ultrassons [W],

t - tempo de sonicação [s]

V- volume total do líquido [m<sup>3</sup>].

Os autores (Yang et al., 2013) estudaram a influência do tempo de sonicação na qualidade da dispersão de CNTs numa solução com surfactantes, concluindo que a concentração dispersa depende da energia fornecida e não apenas do tempo ou potência, e descrevem que a desaglomeração pode ocorrer não só pela quebra das forças de Van der Waals mas também pelo aumento de temperatura que interfere com os aglomerados diretamente.

O risco de danificação dos nanotubos pelas técnicas mecânicas de dispersão promove a limitação do tempo e energia a fornecer à suspensão de nanopartículas (Lu et al., 1996; Ma et al., 2010).

### *Técnicas físico-químicas*

A dispersão físico-química dá-se por introdução de substâncias cuja aplicação permite alterar a superfície ou reduzir a energia global do sistema, facilitando a dispersão de materiais em meios líquidos (Ma et al., 2010; Vaisman et al., 2006), sendo que a escolha das substâncias ou meios a aplicar deve ter em vista a proteção estrutural das partículas (Rastogi et al., 2008). Estes tratamentos da suspensão podem ser divididos em via covalente (meio químico) e via não-covalente (meio físico). A primeira atua favorecendo a compatibilidade química com o meio aquoso por introdução de grupos polares, alterando as características dos CNTs (Vaisman et al., 2006). A via não-covalente favorece a dispersão, vencendo as forças de Van der Waals que ligam as partículas entre si, mas mantendo as ligações  $\pi$  características da folha de grafeno, não alterando assim as propriedades elétricas dos CNTs. Esta pode ser alcançada por intermédio de surfactantes ou polímeros que favorecem a repulsão pela adsorção de moléculas à superfície dos CNTs e prevenindo a agregação por longos períodos de tempo (Ma et al., 2010; Vaisman et al., 2006).

Os surfactantes são substâncias de baixo custo e de elevada disponibilidade, constituídas por um grupo hidrofílico (cabeça) e um grupo hidrofóbico/lipofílico (cauda) que podem ser utilizados no aumento da hidrofiliabilidade de partículas, rodeando-as e diminuindo a sua tensão superficial por intermédio de forças de repulsão eletrostáticas e estéricas, tornando a nanopartícula mais compatível com a fase líquida. Podem ser classificados como iónicos, se os grupos ionizados são de carga positiva, negativa ou ambas, e não iónicos, se não se dissociam em iões (Ma et al., 2010; Nakama, 2017; Vaisman et al., 2006). A estrutura e composição dos surfactantes (comprimento da cauda, ligações, compostos aromáticos, grupos específicos), terá impacto na sua capacidade de dispersar as partículas, na sua disposição na superfície de

adsorção, na sua estabilidade, biodegradabilidade e toxicidade (Rosen, 2004; Tan et al., 2008; Tan & Resasco, 2005).

Na dispersão de CNTs, a sua estabilização na fase aquosa dá-se pela interação com as moléculas dos surfactantes (preferencialmente iónicos), onde as cabeças hidrofílicas destas formam uma camada externa compacta, enquanto as caudas hidrofóbicas permanecem em contacto com as paredes do nanotubo (Rausch, Zhuang, & Mäder, 2010; Vaisman et al., 2006).

De modo a otimizar a desaglomeração das nanopartículas, as técnicas físicas podem ser complementadas pela aplicação de sonicação e/ou matrizes de surfactantes (Vaisman et al., 2006; Yang et al., 2013). São disso exemplos os trabalhos desenvolvidos por Matos (2016) e Gomes (2017).

Matos (2016) analisa o efeito da presença de surfactantes aniónicos e não iónicos (SDBS e Pluronic F-127 respetivamente) nas concentrações de 0.03% e 2% (w/w) (apenas para o Pluronic F-127) na adsorção de metais pesados pelos MWCNT's, verificando que a utilização do 0.03% (w/w) de SDBS favorece as forças atrativas aos cátions metálicos, permitindo alcançar maiores percentagens de retenção, excetuando para o ião Zn onde em ensaios com a presença de solo a utilização de 2% (w/w) de Pluronic F-127 permitiu obter melhores resultados.

Gomes (2017) avaliou a aplicação de um sistema combinado de surfactantes na concentração de 0.03% (w/w) (SDBS, Pluronic F-127, PolyDADMAC MMW e TX-100) na dispersão de 0.01% (w/w) de MWCNTs com apoio de ultrassons. A mistura 0.015% (w/w) de SDBS e 0.015% (w/w) Pluronic F-127 foi a que revelou melhor qualidade de dispersão dos MWCNTs e melhores resultados em ensaios de adsorção em suspensão e percolação de solo contaminado. De notar que a combinação de Pluronic F-127 permitiu reduzir o tempo de sonicação utilizado em Matos (2016).

Como o biochar é um adsorvente de interesse recente, existem menos estudos aplicados à sua dispersão. Mesmo assim, Que et al. (2018) estudaram a dispersão de biochar com o surfactante *Sodium Dodecyl Sulfate* (SDS) e o seu impacto na capacidade de adsorção do adsorvente. Apesar da redução dos sítios ativos pelo bloqueamento dos poros e adsorção do próprio surfactante, a capacidade de retenção deste aumentou, propondo que a perda de capacidade por aglomeração das partículas em suspensão é maior que a redução derivada da adsorção do surfactante nos sítios ativos.

## 2. Revisão Bibliográfica

Na TABELA 2.7 são apresentados exemplos de surfactantes utilizados na dispersão de CNTs e de biochar.

TABELA 2.7 - Exemplos de surfactantes utilizados na dispersão de CNT e de biochar.

<b>Dispersão de CNT</b>			
Referência bibliográfica	Surfactante	Concentração de adsorvente % (w/w)	Concentração de surfactante % (w/w)
(Jiang, Gao, & Sun, 2003)	SDS	0.01-0.2	0.005-0.1
(Rastogi et al., 2008)	SDS, Triton X-100, Tween 20, Tween 80	0.0015-0.005	1-1.9
(Rausch et al., 2010)	SDS, CTAB, Brij76,	0.05	0.075
(Jeong, Kim, & Lee, 2010)	SLS	0.5	0.005-0.02
(Oliveira, 2016)	SDBS, polyDADMAC, Pluronic F127, Glycerox	0.01-0.05	0.03-0.2 e 2*
(Matos, 2016)	SDBS, Pluronic F-127	0.01	0.03-2
(Gomes, 2017)	SDBS, PolyDADMAC MMW, Pluronic F-127, Triton X-100	0.01	0.03

<b>Dispersão de biochar</b>			
Referência bibliográfica	Surfactante	Concentração de adsorvente % (w/w)	Concentração de surfactante % (w/w)
(Zhang & He, 2013)	SDBS, CTAB, Triton X-100	**	0.005-0.02
(Chai et al., 2018)	SDBS, Triton X-100	0.1	0.0025-0.02
(Que et al., 2018)	SDS	1	0.06-0.3

A concentração é referente à massa de material disperso pelo volume de solução, em percentagem.

\* A concentração de 2% foi utilizada exclusivamente no caso do Glycerox.

\*\* Não se encontra explícito.

Nota.

**Aniônico:** *sodium dodecylbenzene sulfonate* (SDBS), *sodium dodecyl sulfate* (SDS), *sodium lignosulfonate* (SLS).

**Catiônico:** *cetyltrimethylammoniumchloride* (CTAC), *hexadecyltrimethylammonium bromide* (CTAB), *dodecyltrimethylammonium bromide* (DTAB), polyDADMAC.

**Não-iônico:** *polyoxyethylene stearyl ether* (Brij-76), Glycerox, Pluronic F-127, Triton X-100, Tween 20, Tween 80.

## 3. Materiais e Métodos

Este capítulo é destinado aos materiais e metodologias utilizadas ao longo do trabalho. Primeiramente são caracterizados os diferentes materiais utilizados, seguido do esclarecimento dos princípios base da instrumentação aplicada e da descrição dos procedimentos laboratoriais adotados, sendo por fim apresentado o plano de ensaios seguido.

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Solo mole do Baixo Mondego

O solo utilizado neste estudo foi recolhido “a uma profundidade de 2.5 m, numa parcela agrícola da Quinta da Foja, junto a Santa Eulália, localizado entre os km 11 e 12 da A14/IP3” (Matos, 2016), tendo sido acondicionado no laboratório de Geotecnia do Departamento de Engenharia Civil e posteriormente caracterizado por Matos (2016). O solo classifica-se como um silte argiloso, moderadamente orgânico e ligeiramente ácido. As suas propriedades encontram-se resumidas na TABELA 3.1. O teor de matéria orgânica e de água foram objeto de nova caracterização dada a sua importância para o presente estudo.

**TABELA 3.1** – Principais características físicas e químicas do solo mole do baixo mondego.

Características do solo		
<b>Composição granulométrica, % (w/w)</b>	59	Silte
	21	Argila
	20	Areia
<b>Teor de matéria orgânica, % (w/w)</b>	7.89	
<b>pH</b>	5.34	
<b>Densidade das partículas sólidas</b>	2.65	

Fonte: Matos (2016).

Foram homogeneizados 28 kg de solo, mantidos com um teor de água de  $79.6 \pm 1\%$  num recipiente selado e armazenados numa câmara termo-higrométrica com condições de temperatura e humidade constantes de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $95 \pm 5\%$ , respetivamente, durante o período de ensaios. Na FIGURA 3.1 encontra-se uma imagem real do solo homogeneizado.



**FIGURA 3.1** – Solo mole do Baixo Mondego utilizado nos ensaios.

#### 3.1.2 Metais pesados

Os metais pesados utilizados como objeto de estudo neste trabalho foram o Cu, o Zn e o Ni, os quais permitem uma visão alargada da capacidade de adsorção do solo, uma vez que o Cu pertence aos metais pesados com elevado potencial de adsorção, contrariamente ao Zn e Ni, que geralmente fazem parte dos menos adsorvidos. As concentrações a implementar na contaminação do solo são apresentadas na **TABELA 3.2** e são concordantes com os limites máximos detetados por Inácio et al. (2008) em Portugal. Os metais escolhidos apresentam concentrações elevadas que ultrapassam a legislação apresentada na secção 2.1 e os estudos efetuados no presente trabalho permitem reproduzir as condições identificadas nos solos portugueses.

**TABELA 3.2** – Concentração máximas dos metais pesados Cu, Ni e Zn em Portugal.

<b>Metal</b>	<b>Concentração (<math>\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}</math> solo seco)</b>
Cobre, Cu	245
Níquel, Ni	880
Zinco, Zn	589

Fonte: Inácio et al. (2008)

Os metais pesados Cu, Ni e Zn foram aplicados neste estudo sob a forma de sal, cuja informação se encontra descrita na **TABELA 3.3**. No Anexo **A.1**, encontra-se informação adicional sobre os metais e iões metálicos utilizados.

TABELA 3.3 – Características químicas dos iões e sais utilizados no trabalho.

Características			
<b>Ião metálico</b>	Cu (II)	Ni (II)	Zn (II)
<b>M<sub>ião</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	63.55	58.69	65.38
<b>Sal</b>	Cloreto de cobre (II) di-hidratado	Nitrato de níquel (II) hexa-hidratado	Sulfato de zinco (II) hepta-hidratado
<b>Fórmula química</b>	CuCl·2H <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O
<b>M<sub>Sal</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	170.48	290.81	287.50

Na contaminação do solo com o metal Ni, foi utilizado nitrato de níquel como alternativa ao sulfato de níquel utilizado nos estudos anteriores por Matos (2016) e Gomes (2017). A alteração deveu-se a incoerências nos ensaios registadas por Gomes (2017) devido a dificuldades na deteção por absorção atómica quando o níquel aparece combinado com o sulfato, as quais permaneceram nos primeiros ensaios realizados no presente estudo. O estudo que levou a esta alteração é desenvolvido no Anexo A.2.

### 3.1.3 Partículas adsorventes

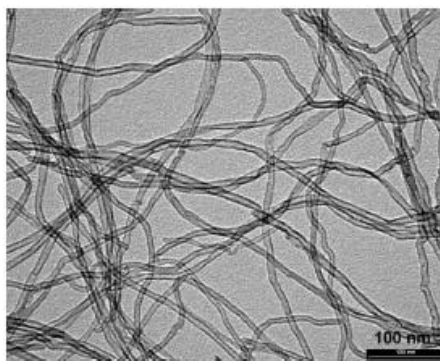
#### Nanopartículas de carbono

Os nanotubos de carbono utilizados no presente trabalho são MWCNTs na forma de pó negro, fabricados por CVD pela empresa *Nanocyl* (*Sambreville*, Bélgica), com nome comercial de CN7000. As suas características encontram-se na TABELA 3.4 e a sua imagem TEM na FIGURA 3.2.

TABELA 3.4 - Características específicas do MWCNTs produzidos pela empresa *Nanocyl*, NC7000.

Características dos CN7000	
<b>Diâmetro médio x10<sup>9</sup> (m)</b>	9.5
<b>Comprimento médio (µm)</b>	1.5
<b>Pureza em carbono</b>	90%
<b>Óxido de metal de transição</b>	<1%
<b>Área de superfície específica (m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)</b>	250-300
<b>Resistividade (Ω·cm)</b>	10 <sup>-4</sup>

Fonte: Nanocyl (2016)



**FIGURA 3.2** – Imagem TEM dos MWCNTs utilizados no presente trabalho (Nanocyl, 2016).

#### Biochar

Os biochar utilizados são originários de cascas de carvalho e pinheiro, podendo ser distinguidas duas zonas, a parte exterior decomposta termicamente e a interior com material intacto. Estas árvores foram expostas a altas temperaturas nos incêndios que ocorreram em Portugal em outubro de 2017. As dimensões das cascas de cada árvore foram reduzidas num moinho de martelos (FIGURA 3.3) e separadas por tamanho por meio de peneiração, tendo sido posteriormente analisadas pela técnica *Laser Diffraction Spectroscopy*, LDS, obtendo-se o seu diâmetro médio através do diâmetro de Sauter<sup>1</sup>,  $D [3,2]$ , a área de superfície específica obtida a partir da absorção da luz laser (devendo os valores deste parâmetro ser encarados com alguma precaução), entre outras características.



**FIGURA 3.3** – Moinho de martelos utilizado na redução de tamanho das cascas de árvore de carvalho e pinheiro.

A caracterização das várias amostras encontra-se apresentada na TABELA 3.5, utilizando para nomenclatura a primeira letra da palavra de origem, P para pinheiro e C para carvalho, a

<sup>1</sup> O diâmetro médio de Sauter permite caracterizar partículas irregulares ao determinar o seu diâmetro por comparação com a partícula esférica de razão volume/área de superfície igual à partícula irregular. Este diâmetro é significativo para partículas cuja atividade é influenciada pela área de superfície. (Malvern Instruments, 2015)



qual é duplicada para o caso das amostras “mais grosseiras”. No Anexo A.3 encontra-se a distribuição de tamanhos obtida para cada amostra.

TABELA 3.5 – Características do tamanho dos biochar de pinheiro e carvalho.

Código	Pinheiro		Carvalho	
	P	PP	C	CC
Malha do peneiro ( $\mu\text{m}$ )	< 210	> 345	< 210	> 345
D [3,2] ( $\mu\text{m}$ )	31.2	61.6	27.3	57.5
Área de superfície específica ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	0.193	0.0975	0.210	0.104

Para  $C_v$  % (v/v) = 0.05-0.08, com a mistura dos surfactantes SDBS e Pluronic F-127

A FIGURA 3.4 contém imagens reais dos biochar utilizados nos ensaios deste trabalho.

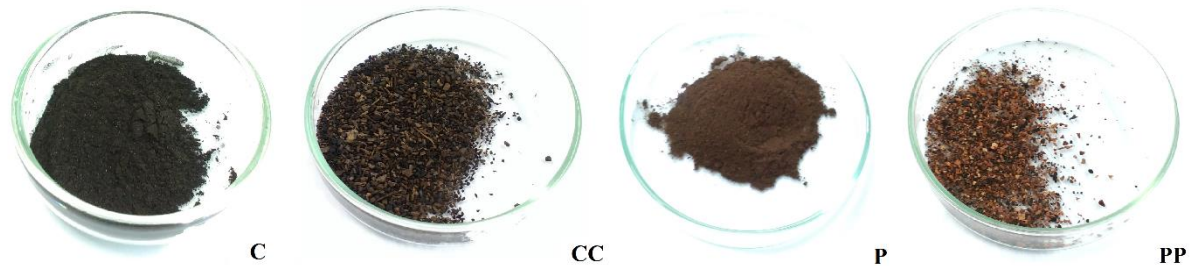


FIGURA 3.4 – Amostras dos biochar obtidos de carvalho (C, CC) e de pinheiro (P, PP).

#### 3.1.4 Surfactantes

Tal como referido no capítulo anterior, devido à elevada área superficial, as partículas têm tendência a agregar, sendo necessário estabilizar o sistema pelo aumento da repulsão entre as partículas e diminuição da sua atração através do uso de surfactantes.

Os surfactantes estudados no presente trabalho na dispersão dos MWCNTs e dos biochar são o SDBS (aniónico), o Pluronic F-127 (não-iónico), ambos produzidos pela empresa MERCK (*Darmstadt*, Alemanha) e o LigniOx-LB (aniónico), fornecido pelo centro de investigação VTT *Technical Research Centre of Finland* (*Espoo*, Finlândia). Na TABELA 3.6 são apresentadas as principais características dos surfactantes estudados. O SDBS e o Pluronic F-127 foram previamente caracterizados por Oliveira (2016) e utilizados na dispersão de MWCNTs por Oliveira (2016), Matos (2016) e Gomes (2017). No Anexo A.4 encontra-se a estrutura química do SDBS e do Pluronic F-127.

**TABELA 3.6** – Características químicas dos surfactantes estudados: SDBS, Pluronic F-127 e LigniOx-LB.

	Surfactante		
	SDBS	Pluronic F-127	LigniOx-LB
<b>Massa molar (kDa)</b>	363	9.49	4.50
<b>pH</b>	7.0-10.5	6.0-7.0	9.9
<b>Tamanho D (nm)</b>	81.02	6.920	186.40
<b>Potencial zeta (mV)</b>	-66.97	-0.430	-24.0
<b>Teor de lenhina, %(w/w)</b>	-	-	18.5

Fonte: SDBS e Pluronic F-127 - massa molar e pH (Merck, 2018), tamanho e potencial zeta (Oliveira, 2016)  
LigniOx-LB - massa molar, pH e teor de lenhina (VTT *Technical Research Centre of Finland*)

O surfactante LigniOx-LB é produzido através da oxidação da lenhina removida pela metodologia kraft na indústria papaleira. A matéria-prima para a obtenção lenhina é madeira *softwood* e a sua caracterização foi realizada através do equipamento *ZetaSizer Nano* da Malvern, mediante a determinação do seu tamanho e do potencial zeta (Anexo A.5).

Nas plantas, a lenhina é uma substância presente em tecidos vegetais e vasculares, que promove a sua resistência mecânica, mas na indústria papaleira, trata-se de um composto indesejado por fornecer cor escura ao papel.

A lenhina tem estrutura tridimensional amorfa e é essencialmente composta por grupos aromáticos (Silva et al., 2009). De acordo com (Saliba et al., 2001), ao isolar a lenhina por hidrólise, o polímero resultante é composto por grupos fenólicos de baixo peso molecular e por fenilpropanoides de difícil degradação. As frações de cada composto estão relacionados com a espécie vegetal de origem e com o tratamento de remoção do polímero natural lenhina (Lora & Glasser, 2002; Saliba et al., 2001). Na FIGURA 3.5 é apresentada a estrutura da lenhina proposta por Nimz (1974).

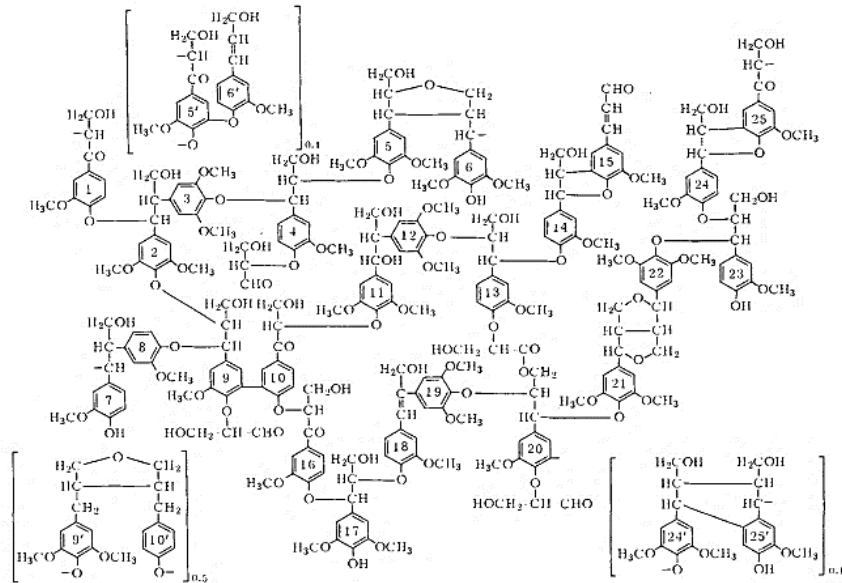


FIGURA 3.5 – Esquema da estrutura química da lenhina (Nimz, 1974).

## 3.2 Técnicas de caracterização

Nesta secção são descritos os princípios de funcionamento das técnicas de dispersão da luz laser e dos equipamentos utilizados na caracterização das partículas. Os equipamentos utilizados, o *ZetaSizer Nano ZS* e o *Mastersizer Hydro 2000MU*, ambos da *Malvern*, pertencem ao Laboratório de Tecnologia de Sólidos localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra.

### 3.2.1 Tamanho de partículas

Uma vez que as partículas reais não são homogêneas e de tamanho regular, as técnicas de caracterização do tamanho de partículas têm em conta a morfologia e a distribuição de tamanhos da amostra, comparando-as com as de uma partícula esférica equivalente e permitindo assim caracteriza-las pelo seu diâmetro (Malvern Instruments, 2015).

Na determinação do tamanho dos biochar de carvalho e pinheiro, recorreu-se à técnica *Laser Diffraction Spectroscopy (LDS)*, a qual determina a distribuição de tamanhos da suspensão de partículas e o seu diâmetro médio através da teoria de Mie, assumindo assim, que a partícula tem formato esférico. O equipamento utilizado foi o *Mastersizer MU 2000* da Malvern (limite de deteção de 0,2-2000  $\mu\text{m}$ ), para suspensões líquidas. A amostra é introduzida no recipiente em agitação até se atingir a obscuração necessária à sua leitura e submetida a

constante agitação, permitindo a sua homogeneização e movimentação até à zona de medição. Um feixe de luz laser incide nas partículas da suspensão e é medida a intensidade da luz dispersa pelas partículas para vários ângulos. Esta medida está relacionada com o tamanho da partícula, uma vez que partículas maiores dispersam luz para menores ângulos e vice-versa, e com as suas propriedades óticas (Malvern Instruments, 2015). Para otimizar a leitura, é possível submeter a amostra a ultrassons através do mesmo equipamento, desfazendo assim, aglomerados que existam na amostra (Malvern Instruments, 2007).

O diâmetro médio dos biochar é pesado por área e por volume,  $D [3,2]$  e  $D [4,3]$  respetivamente (BS 2955:1993), obtendo-se também a concentração de partículas (pela Lei de Beer-Lambert), entre outras características calculadas pelo software.

A caracterização de partículas nanométricas, nomeadamente do surfactante e das dispersões de MWCNTs, foi realizada através do equipamento *Zetasizer Nano ZS* da Malvern (limite de deteção de 0,3 nm - 10000 nm). Este equipamento determina a distribuição de tamanhos através da técnica de *Dynamic Light Scattering* (DLS), que caracteriza o tamanho das partículas através do diâmetro hidrodinâmico,  $d(H)$ . O equipamento fornece também o índice de polidispersividade e a distribuição de tamanhos pesada por intensidade (Malvern Instruments, 2011).

O diâmetro hidrodinâmico,  $d(H)$ , é obtido pela relação de Stokes-Einstein supondo uma partícula esférica com o mesmo coeficiente de difusão que o da partícula analisada, através da equação 3:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\mu D} \quad (3)$$

onde  $k$  - constante de Boltzmann,

$T$  - temperatura,

$\mu$  - viscosidade dinâmica,

$D$  - coeficiente de difusão translacional de uma partícula,

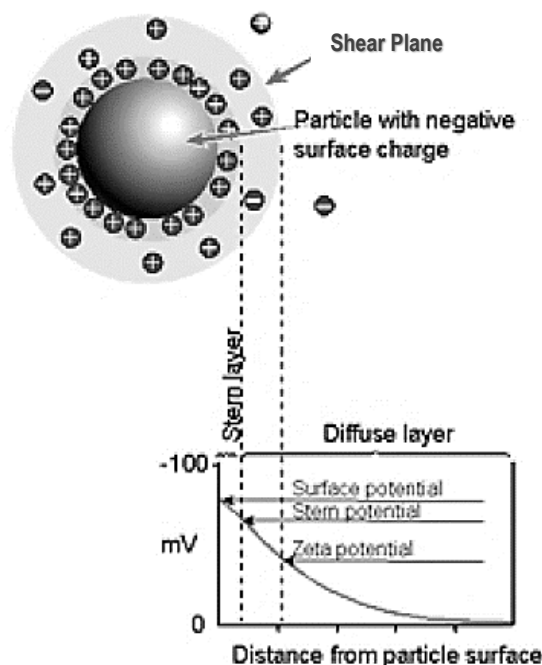
A amostra da suspensão é inserida numa célula e mantida a condições de temperatura constantes. As colisões entre as partículas da suspensão e o meio, resultam em flutuações na dispersão do feixe de luz laser incidente, cuja variação de intensidade é detetada para o ângulo de  $173^\circ$ . O coeficiente de difusão está relacionado com os movimentos brownianos das

partículas em suspensão promovidos pelos choques com as moléculas do solvente (Malvern Instruments, 2011, 2015).

O valor deste coeficiente é influenciado pela estrutura da superfície, a concentração/tamanho das partículas dispersas (uma vez que quanto maiores, mais lentos são os movimentos da partícula e menor a distância percorrida) e os íons adjacentes (Malvern Instruments, 2011).

### 3.2.2 Potencial zeta

Numa suspensão, as partículas mantêm-se dispersas no fluido devido às forças repulsivas que as afastam. Numa suspensão, a partícula dispersa interage com os íons do fluido, desenvolvendo-se uma camada fina de íons à volta da partícula, camada de Stern, que aderiram fortemente à superfície devido à sua carga oposta, e uma segunda camada móvel de menor concentração de íons, camada Difusa, obtendo-se uma dupla camada elétrica à sua volta (Malvern Instruments, 2018). O potencial zeta é a carga elétrica da interface na camada Difusa que a partícula apresenta quando se move (*Shear Plane* na FIGURA 3.6) (Rosen, 2004).



**FIGURA 3.6** – Representação esquemática da dupla camada elétrica de uma partícula carregada em suspensão e o local de carga associado ao potencial zeta. Adaptado de Malvern Instruments (2018).

O potencial zeta fornece informação sobre a magnitude das interações das partículas no fluido, considerando-se uma suspensão completamente estável para valores absolutos do potencial zeta superiores a 30 mV (Malvern Instruments, 2018; Schramm, 2005). O pH e a condutividade (dependente da espessura da dupla camada elétrica de acordo com a concentração de íons e a força iônica) são fatores que afetam o valor do potencial zeta.

Neste trabalho, o potencial zeta é medido através do ZSN da Malvern (limite de detecção: -500mV a +500mV), que tem por base os efeitos de eletroforese. Este é determinado através da velocidade de uma partícula em relação ao solvente quando é aplicado um campo elétrico, e calculado pela equação 2, equação de Henry (Malvern Instruments, 2018) a temperatura constante:

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(\kappa a)}{3\mu} \quad (2)$$

onde  $U_E$  - mobilidade eletroforética

$\varepsilon$  - constante dielétrica,

$z$  - potencial zeta,

$\mu$  - viscosidade dinâmica,

$f(\kappa a)$  - função de Henry, é a razão entre o comprimento de Debye,  $\kappa$ , e o raio da partícula  $a$ . Para amostras aquosas, o seu valor é 1.5, estando de acordo com a aproximação de Smoluchowski referente a meios polares (Malvern Instruments, 2018).

A mobilidade eletroforética pode ser descrita pela razão entre a velocidade da partícula, e o potencial elétrico, e no ZSN é determinada pela técnica *Electrophoretic Light Scattering* (ELS), através da emissão de um feixe de luz laser que se divide em dois, um de referência e outro que incide sobre a amostra. A amostra encontra-se numa célula capilar com dois eletrodos, onde é aplicado um potencial elétrico, e as movimentações das partículas derivadas da sua aplicação provocam flutuações na intensidade do feixe de luz detetado para o ângulo de detecção de 13°. A frequência das variações na intensidade da luz dispersa está relacionada com a velocidade da partícula.

### 3.3 Espectrometria de absorção atômica

Nesta secção é descrito o princípio de funcionamento da técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS) utilizada na determinação da presença de metais, assim como o funcionamento do equipamento utilizado, o *Atomic Absorption Spectrometer 3300* da Perkin Elmer, do Centro de Investigação CIEPQPF, localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra.

O equipamento utiliza espectrometria de absorção atômica com câmara de grafite, e permite determinar a concentração de metais numa amostra. A medição é executada pela atomização eletrotérmica da amostra líquida colocada no suporte de grafite e aquecida por intervalos de temperatura, para que a amostra passe por vários estágios de preparação, garantindo a sua vaporização, permitindo a separação dos elementos a analisar (Ferreira et al., 2018). A amostra gasosa é atingida por uma radiação com comprimento de onda característico do elemento a analisar, cuja concentração será determinada pelo estudo do seu comportamento de absorção/emissão, derivado da agitação térmica resultante da incidência de radiação nos átomos da amostra. O espectro gerado é comparado com curvas de calibração com base na absorvância do elemento (Ferreira et al., 2018).

Os limites de deteção do equipamento para os metais pesados em estudo estão apresentados na TABELA 3.7.

**TABELA 3.7** - Limites de deteção de AAS para cada ião metálico em estudo do equipamento *Atomic Absorption Spectrometer 3300* da Perkin Elmer.

<b>Metal Pesado</b>	<b>Limite de deteção (mg·L<sup>-1</sup>)</b>
Cobre	0.002
Níquel	0.009
Zinco	0.002

Fonte: Perkin Elmer

### 3.4 Procedimento experimental

Os procedimentos seguidos nos ensaios para analisar a viabilidade do uso de MWCNTs e dos biochar de carvalho e pinheiro como adsorventes no tratamento de solos, encontram-se detalhados nesta secção. Inicialmente, procedeu-se à caracterização dos biochar de acordo com

o seu tamanho (secção 3.4.1) e do surfactante LigniOx-LB através do seu tamanho (secção 3.4.2) e do potencial zeta (secção 3.4.3).

Seguidamente testou-se a utilização do LigniOx-LB como dispersante dos MWCNTs. Foram realizados ensaios para avaliar a dispersão dos MWCNTs com o surfactante, fazendo variar a concentração e pH da suspensão. A qualidade da dispersão foi analisada através do ZSN e o seu procedimento encontra-se descrito na secção 3.4.4. Posteriormente avaliou-se o impacto do uso do surfactante num sistema de solo contaminado aditivado com MWCNTs em suspensão (secção 3.4.5).

Para o estudo dos biochar, foram realizados ensaios de percolação, onde o adsorvente é introduzido no solo contaminado e lixiviado com água da rede a uma pressão constante, de forma a simular melhor a inertização dos metais pesados *in situ* (secção 3.4.6).

#### 3.4.1 Caracterização do tamanho dos biochar

Na determinação do tamanho de cada biochar foi preparada uma suspensão de 1% (w/w) de adsorvente com os surfactantes SDBS e Pluronic F-127 (0.015% w/w de cada surfactante para um volume total de 150 mL de solução), a qual foi adicionada gradualmente ao recipiente do equipamento *Mastersizer MU 2000*, de forma a atingir a obscuração necessária à sua leitura (5-30%). Foram realizadas três medições por amostra, obtendo-se um valor médio do tamanho das diferentes medições e a distribuição de tamanhos das amostras.

Durante o ensaio, a amostra encontra-se em contínua agitação (~1100 rpm) permitindo a sua homogeneização e circulação até à zona de leitura, com o cuidado de não haver formação de bolhas de ar que poderão interferir com o ensaio. O equipamento permite a utilização de ultrassons para apoiar a medição desagregando as partículas, mas o seu uso não provocou variações significativas.

#### 3.4.2 Caracterização do tamanho do LigniOx-LB

Na determinação do tamanho do surfactante LigniOx-LB, foi preparada uma amostra de surfactante diluída em água ultrapura (razão 1:2, v/v), posteriormente submetida a ultrassons de forma a desagregar as moléculas e colocada numa célula de vidro.

O seu tamanho foi determinado pelo ZSN (três réplicas), à temperatura constante de 25°C e com um tempo de estabilização de 60 segundos.



### 3.4.3 Determinação do potencial zeta

O procedimento seguido para a determinação do potencial zeta do LigniOx-LB, é semelhante à determinação do seu tamanho (secção 3.4.2).

Inicialmente foi necessário diluir o surfactante em água ultrapura (razão 1:2, v/v) e submeter a mistura a ultrassons de forma a possibilitar a correta leitura do seu potencial zeta, desagregando as moléculas de polímero. A amostra foi introduzida numa célula DTS1070 que contém dois elétrodos.

O potencial zeta foi determinado pelo ZSN (três réplicas), à temperatura constante de 25°C e com um tempo de estabilização de 60 segundos.

### 3.4.4 Caracterização da dispersão dos MWCNTs

Para analisar a eficácia de dispersão de 0.01% (w/w) de MWCNTs utilizando LigniOx-LB, a suspensão é caracterizada utilizando o ZSN, nas mesmas condições da secção 3.4.3 de temperatura e tempo de estabilização. Como sistema comparativo, utilizou-se a dispersão dos MWCNTs com a mistura de surfactantes 0.015% SDBS e 0.015% Pluronic F-127 (w/w), apresentada por Gomes (2017) como uma mistura que permite a boa dispersão das nanopartículas.

Inicialmente são pesados 0.015 g de MWCNTs, posteriormente adicionados a 150 mL de solução de surfactante. No caso do sistema comparativo, a solução de 150 mL de surfactante é composta pela mistura de água ultrapura com 15 mL de solução de surfactante, obtendo-se a concentração de 0.015% SDBS e 0.015% Pluronic F-127 (w/w). Os 15 mL de surfactante adicionados consistem em 0.15 g de surfactante diluídos em 100 mL de água ultrapura agitados por 12 h a 500 rpm. No caso do LigniOx-LB, a concentração dos 15 mL de solução variou de acordo com o ensaio realizado.

Após a junção dos MWCNTs aos 150 mL de solução de surfactante, a suspensão é submetida a ultrassons por 10 ou 15 minutos, conforme o ensaio, em pulso contínuo, a 75% de amplitude, com uma frequência de 20 kHz e potência de 500 W. A sonda de ultrassons utilizada é da marca *Sonics*, modelo *Vibracell*. Note-se que esta fase foi apoiada com um sistema de arrefecimento que inclui circulação de água da rede e a reposição constante de um banho de gelo picado, de forma a evitar a danificação térmica dos nanotubos, pois os ultrassons aumentam a temperatura da suspensão (mantida a cerca de 45°C com o sistema de refrigeração).

Na **FIGURA 3.7** encontram-se os MWCNTs na solução de surfactante antes de ser aplicado ultrassons ou ajustado pH.



**FIGURA 3.7** – MWCNTs na solução com surfactante LigniOx-LB antes da aplicação de ultrassons.

Após esta parte do procedimento, é retirada uma amostra de 3 mL para uma célula de vidro, a fim de analisar a dispersão no ZSN, através da distribuição de tamanhos e do diâmetro médio.

#### 3.4.5 Adsorção de metais pesados por suspensão do solo

Para avaliar a influência do LigniOx-LB na capacidade de retenção de metais pesados pelos MWCNTs, realizaram-se ensaios de adsorção com solo contaminado com Ni, Zn ou Cu e aditivado com MWCNTs dispersos no surfactante ou na mistura de surfactantes 0.015% SDBS e 0.015% Pluronic F-127 (w/w) como termo de comparação. Realizaram-se ainda, ensaios de referência, do sistema sem adição de adsorvente. O ensaio decorreu por um período de 24 h, com o sistema em constante agitação a 150 rpm. Ao longo do ensaio são retiradas amostras de 15 mL após 0.3, 1, 2, 4 e 24 h.

A contaminação de 64.4 g de solo (correspondente a 36 g de solo seco) segue as massas de iões apresentadas por Inácio et al. (2008) (secção 3.1.2), calculadas para cada sal do metal (**TABELA 3.8**). Tendo como objetivo um teor de 50 mL de água no solo, o sal é dissolvido em 21.3 mL de água ultrapura por meia hora a 150 rpm, sendo posteriormente misturado com os 64.4 g de solo húmido.

**TABELA 3.8** - Massas de cada sal utilizadas no ensaio de adsorção em suspensão na contaminação de 64.4 g de solo.

Sal	Cloreto de cobre (II) di-hidratado	Nitrato de níquel (II) hexa-hidratado	Sulfato de zinco (II) hepta-hidratado
Massa (mg)	23.7	157.0	93.2

De seguida, são adicionados 150 mL de suspensão de 0.01 % (w/w) de MWCNTs dispersos. O procedimento laboratorial resumido nos pontos seguintes é referente à mistura de surfactantes SDBS e Pluronic F-127, tendo sido utilizado de forma semelhante nos diferentes ensaios realizados:

- Agitação a 500 rpm da solução inicial de cada surfactante. Esta solução é referente a soluções individuais de 0.15% (w/w) de SDBS e de Pluronic F-127 agitadas por 12 h a 500 rpm. Para cada solução, são pesados 0.15 g de surfactante e diluídos em 100 mL de água ultrapura.
- Mistura de 15 mL de cada solução de surfactante e de água ultrapura até atingir 150 mL.
- Adição de 0.015 g de MWCNTs à solução de 150 mL de surfactantes, obtendo assim a concentração de 0.01% (w/w) de adsorvente e 0.03% (w/w) de surfactante. Nesta etapa, o pH foi ajustado de acordo com o ensaio realizado utilizando uma solução de HCl.
- A suspensão de MWCNTs é dispersa recorrendo a ultrassons durante 10 min, aplicado com pulso contínuo, a uma frequência de 20 kHz, potência de 500 W e amplitude de 75%. Tal como na secção 3.4.3, esta etapa foi apoiada por um sistema de arrefecimento que inclui circulação de água da rede e a reposição constante de um banho de gelo picado.

O ensaio é iniciado com a adição da suspensão de MWCNTs ao solo contaminado que é mantido em agitação a 150 rpm ao longo do ensaio. Durante o primeiro minuto, a agitação decorre a 300 rpm para garantir a homogeneização do sistema. No ensaio de referência, referente ao solo contaminado sem adição de adsorvente, os 150 mL adicionados são referentes a água ultrapura.

A obtenção de amostras foi realizada nos tempos definidos acima, pela recolha de 15 mL de suspensão para um *falcon*, posteriormente levado a centrifugar a 3000 rpm por 20 minutos. O sobrenadante é removido e filtrado com filtros de 0.45 µm. A centrifugadora utilizada é da marca Hettich, modelo *Universal 32*.

Cada amostra de sobrenadante foi enviada para análise de espectrometria de absorção atômica (AAS) para quantificação da presença de metais pesados. A percentagem de adsorção foi obtida através da diferença entre a concentração inicial no solo e a determinada por AAS. As concentrações iniciais encontram-se na TABELA 3.9.

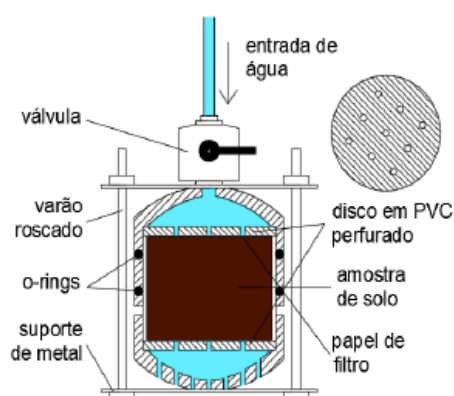
**TABELA 3.9** - Concentrações iniciais dos íons metálicos no ensaio de adsorção em suspensão.

Íon metálico	Concentração inicial ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Cu (II)	44.10
Ni (II)	158.4
Zn (II)	106.0

A concentração inicial é referente à massa de metal pesado presente sobre o volume de água do ensaio.

#### 3.4.6 Adsorção de metais pesados por percolação do solo

De forma a avaliar a capacidade de retenção dos metais pesados pelo adsorvente biochar e a sua sensibilidade a alterações das condições do sistema, realizaram-se ensaios de adsorção por percolação do solo, seguindo a técnica e instrumentação indicada por Matos (2016) e ilustrada na FIGURA 3.8, onde amostras de solo contaminado e aditivado com adsorvente são percoladas com água da rede a uma pressão constante de 50 kPa (equivalente a 5 metros de coluna de água). Realizaram-se ensaios comparativos com os MWCNTs e de referência, com o sistema sem adição de adsorvente. A estrutura global consiste em 8 tubos de PVC (diâmetro 35 mm e altura de 35 mm) com a respetiva base perfurada, conectados por tubulações à água da rede e imobilizados por uma estrutura metálica. Na base de cada tubo encontra-se um gobelé para a recolha do lixiviado.



**FIGURA 3.8** – Representação esquemática da instrumentação do ensaio de adsorção por percolação do solo (Matos, 2016).

Para contaminar 200 g de solo húmido (118.6 g de solo seco), o seu teor de água foi previamente reduzido para próximo de 68%, permitindo que a diferença de massa de água seja utilizada para dissolver o sal do metal pesado em estudo. As massas de sal utilizadas são apresentadas na TABELA 3.10 e seguem as concentrações de metais pesados apresentadas em Inácio et al. (2008). Cada solução de sal metálico é dissolvida por 30 min a 150 rpm.

**TABELA 3.10** - Massas de cada sal utilizadas no ensaio de adsorção por percolação na contaminação de 200 g de solo.

Sal	Cloreto de cobre (II) di-hidratado	Nitrato de níquel (II) hexa-hidratado	Sulfato de zinco (II) hepta-hidratado
Massa (mg)	78.20	519.1	308.3

O procedimento aqui descrito está de acordo com o sistema comparativo, que utiliza MWCNTs como adsorvente. Após a contaminação do solo com a solução de metal pesado e a sua homogeneização, são adicionados 19.4 mL da suspensão de MWCNT's dispersos de acordo com a descrição na secção 3.3.4, a 100 g de solo contaminado, para atingir um teor de água de 115% no ensaio de percolação. Para os biochar, a técnica de dispersão aplicada não inclui ultrassons, sendo garantida a sua dispersão por intermédio de agitação da suspensão durante 1 h a 500 rpm. No ensaio de referência, sem utilização de adsorvente, os 19.4 mL são referentes a água ultrapura.

A construção do ensaio de percolação envolve os seguintes pontos:

- Introdução de um papel de filtro humedecido no topo do tubo de PVC de 35 mm de diâmetro.
- Introdução de 54 g de solo preparado no tubo de PVC, introduzidos por camadas para garantir uma amostra homogénea e a inexistência de bolhas de ar. O tubo PVC é tapado e a estrutura metálica ajustada para assegurar a sua selagem.

O ensaio deu-se por terminado quando se obteve um volume de lixiviado de 33.67 mL, equivalente ao volume da amostra de solo introduzida no tubo de PVC. Do lixiviado, retirou-se uma amostra de 15 mL, a qual foi filtrada para um *falcon* utilizando filtros de 0.45 µm e enviada para análise por AAS para quantificar a presença de metais pesados.

A percentagem de adsorção foi calculada pela diferença entre a concentração de metal determinada por AAS e a inicial no solo, apresentada na TABELA 3.11.

**TABELA 3.11** - Concentrações iniciais de cada metal pesado utilizada nos ensaios de adsorção por percolação.

Ião metálico	Concentração inicial (mg·L <sup>-1</sup> )
Ni (II)	765.22
Zn (II)	512.17

A concentração inicial é referente à massa de metal pesado presente sobre o volume de água do ensaio.

Para cada ensaio, realizou-se o registo da permeabilidade após a sua estabilização, controlando o volume do lixiviado para um dado intervalo de tempo.

### 3.5 Plano de ensaios

O plano de ensaio apresentado nesta secção corresponde aos testes realizados para analisar a viabilidade da aplicação dos MWCNTs dispersos com o surfactante LigniOx-LB e dos biochar na retenção de metais pesados, incluindo os ensaios comparativos necessários.

#### 3.5.1 Ensaios de dispersão dos MWCNTs

Os ensaios de dispersão dos MWCNTs foram realizados para as concentrações de 0.066, 0.1 e 0.3% (w/w) de lenhina oxidada presente na suspensão final, sendo referida ao longo de todo o trabalho como a concentração de LigniOx-LB, para valores de pH de 4, 5, 7 e 10. Foi também realizado um ensaio comparativo com os MWCNTs dispersos com a mistura de surfactantes 0.015% SDBS + 0.015% Pluronic (w/w) e um ensaio de análise de impacto do tempo de ultrassons. Os ensaios não foram comparados com a concentração de 0.03% (w/w) porque em ensaios preliminares obteve-se piores tamanhos em concentrações inferiores a 0.066% (w/w) de LigniOx-LB.

Na TABELA 3.12 é apresentado um quadro resumo destes ensaios. A nomenclatura adotada inicia com a letra D referente a dispersão, seguida do surfactante utilizado (SP para a mistura de SDBS e Pluronic F-127, e L para o LigniOx-LB) e a concentração deste, e por fim, o valor de pH da suspensão. No ensaio onde o tempo de ultrassons foi aumentado de 10 para 15 min, foi incluída a letra b no final do código.

TABELA 3.12 – Plano de ensaios de dispersão de MWCNTs.

Surfactante	Concentração % (w/w)	pH <sub>suspensão</sub>	Tempo de ultrassons (min)	Nomenclatura
SDBS + Pluronic	0,03	4	10	D.SP0.03-pH4
LigniOx-LB	0.066	4	10	D.L0.066-pH4
		4	15	D.L0.066-pH4b
		5	10	D.L0.066-pH5
		7	10	D.L0.066-pH7
		10	10	D.L0.066-pH10
	0.1	4	10	D.L0.1-pH4
		5	10	D.L0.1-pH5
		7	10	D.L0.1-pH7
		10	10	D.L0.1-pH10
	0.3	4	10	D.L0.3-pH4
		5	10	D.L0.3-pH5
		7	10	D.L0.3-pH7
10		10	D.L0.3-pH10	

#### 3.4.1 Ensaios de adsorção de metais pesados por suspensão do solo com adição de MWCNTs

Para testar a influência do surfactante LigniOx-LB na adsorção dos metais pesados Ni, Zn e Cu pelos MWCNTs, o surfactante foi aplicado na concentração intermédia de 0.1% (w/w), com e sem ajuste do pH para o do solo (pH 5) e para pH 7, de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de dispersão. Foram também realizados ensaios de referência sem adsorvente e com a introdução de MWCNTs dispersos na mistura de surfactante SDBS e Pluronic F-127 e dispersos apenas em SDBS (exclusivamente para o metal Ni de acordo com os resultados obtidos por Matos (2016)).

O resumo dos ensaios de adsorção de metais pesados por introdução de MWCNTs no solo contaminado encontra-se na TABELA 3.13. A nomenclatura adotada é composta pela letra inicial do surfactante utilizado seguida da sua concentração em percentagem mássica: SP0.03 para 0.015% SDBS + 0.015% Pluronic (w/w), S0.03 para apenas SDBS a 0.03% (w/w) na sua composição e L para o LigniOx-LB e finalizando com o valor pH da suspensão de adsorvente, caso este tenha sido ajustado para o do solo, de valor igual a 5, ou para pH neutro, 7. Os ensaios de referência são identificados pela abreviatura Ref e seguem a mesma regra para o pH.

**TABELA 3.13** - Plano de ensaios de adsorção de cada, metal pesado no solo em suspensão.

MWCNT	Surfactante	pH <sub>suspensão</sub>	Nomenclatura
---	---	5	Ref-pH5
		7	Ref-pH7
0.01%	0.015% SDBS+ 0.015% Pluronic	5	SP0.03-pH5
	0.03% SDBS *	5	S0.03-pH5
	0.1% LigniOx-LB	5	L0.1-pH5
		7	L0.1-pH7

\*Apenas para o metal Ni de acordo com os resultados significativos obtidos por (Matos, 2016) com o surfactante SBDS.

### 3.4.2 Ensaio de adsorção de metais pesados por percolação do solo

Os ensaios de percolação no solo foram desenvolvidos com o intuito de testar adsorventes alternativos aos MWCNTs e de origem natural, os biochar de carvalho e de pinheiro. Estes foram realizados para os metais Ni e Zn e são resumidos na TABELA 3.14. Encontram-se designados da mesma forma que os ensaios de suspensão, distinguindo-se destes por introdução do símbolo #. De igual forma, também se realizaram ensaios comparativos de referência e com MWCNTs. Nestes ensaios foi incluída a diferenciação do adsorvente usado: CNT, C (Biochar carvalho < 0,210 mm), CC (Biochar carvalho > 0,354 mm), P (Biochar pinheiro < 0,210 mm) e PP (Biochar pinheiro > 0,354 mm), seguido da concentração utilizada.



TABELA 3.14 - Plano de ensaios de adsorção de cada metal pesado por percolação do solo

MWCNT	Biochar carvalho	Biochar pinheiro	Surfactante	pH <sub>suspensão</sub>	Nomenclatura
---	---	---	---	7	#Ref
				5	#Ref-pH5
0.01%	---	---	0.015 SDBS+ 0.015 Pluronic	7	#SP0.03-CNT0.01
				5	#SP0.03-CNT0.01-pH5
---	1% <0.210mm	---	0.015 SDBS+ 0.015 Pluronic	5	#SP0.03-C1-pH5
	3% <0.210mm	---	0.015 SDBS+ 0.015 Pluronic	5	#SP0.03-C3-pH5
	3% <0.210mm	---	0.015 SDBS+ 0.015 Pluronic	7	#SP0.03-C3
	3% <0.210mm	---	---	7	#C3
				5	#C3-pH5
	5% <0.210mm	---	0.015 SDBS+ 0.015 Pluronic	5	#SP0.03-C5-pH5
	3% >0.354mm	---	---	5	#CC3-pH5
---	---	1% <0.210mm	0.015 SDBS+ 0.015 Pluronic	5	#SP0.03-P1-pH5
		3% <0.210mm	0.015 SDBS+ 0.015 Pluronic	5	#SP0.03-P3-pH5
		5% <0.210mm	0.015 SDBS+ 0.015 Pluronic	5	#SP0.03-P5-pH5
		7% <0.210mm	0.015 SDBS+ 0.015 Pluronic	5	#SP0.03-P7-pH5
		3% >0.354mm	---	5	#PP3-pH5



## 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são analisados os resultados obtidos nos ensaios realizados para avaliar a viabilidade da utilização de MWCNTs dispersos com LigniOx-LB e dos biochar no tratamento de solos contaminados.

### 4.1 Ensaios com MWCNTs

Os ensaios com MWCNTs foram desenvolvidos para avaliar o desempenho da sua dispersão pelo surfactante LigniOx-LB e para analisar a influência deste na adsorção dos metais pesados Ni, Zn e Cu pelos MWCNTs.

Os resultados obtidos com o surfactante LigniOx-LB serão comparados com os que se obtiveram com surfactantes de referência já anteriormente utilizados para a dispersão de MWCNTs por Gomes (2017) e Matos (2016).

#### 4.1.1 Dispersão de MWCNTs

A eficiência do surfactante à base de lenhina na dispersão da suspensão de 0.01% (w/w) MWCNTs foi analisada através do equipamento ZSN, pela técnica DLS. Com o intuito de conhecer o comportamento do surfactante, variou-se a concentração do LigniOx-LB entre 0.066, 0.1 e 0.3% (w/w) e o pH da suspensão foi ajustado para 4, 5, 7 e 10. Os diâmetros hidrodinâmicos médios obtidos na caracterização das diferentes suspensões são reunidos na

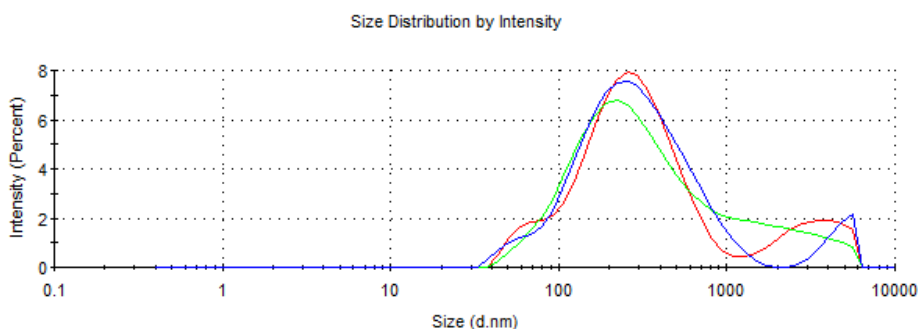
**TABELA 4.1.**

**TABELA 4.1-** Diâmetros hidrodinâmicos médios obtidos na dispersão de 0.01% (w/w) MWCNTs com o LigniOx-LB.

Concentração % (w/w)	pH	Z <sub>av</sub> (nm)	Ensaio
0.066	4	277.7	D.L0.066-pH4
	5	377.4	D.L0.066-pH5
	7	269.4	D.L0.066-pH7
	10	243.3	D.L0.066-pH10
0.1	4	359.7	D.L0.1-pH4
	5	304.2	D.L0.1-pH5
	7	353.3	D.L0.1-pH7
	10	297.8	D.L0.1-pH10
0.3	4	348.9	D.L0.3-pH4
	5	379.1	D.L0.3-pH5
	7	271.6	D.L0.3-pH7
	10	317.3	D.L0.3-pH10

Na FIGURA 4.1 encontra-se a distribuição de tamanhos dos MWCNTs para o ensaio D.L0.066-pH10, correspondente à concentração de surfactante de 0.066% (w/w) e pH 10. As distribuições de tamanhos dos MWCNTs para os restantes ensaios encontram-se disponíveis no Anexo B.1.

Result quality : Good



**FIGURA 4.1** – Distribuição de tamanhos da dispersão de 0.01% (w/w) MWCNTs com 0.066% (w/w) LigniOx-LB numa suspensão de valor de pH 10 (ensaio D.L0.066-pH10, três réplicas).

Como sistema comparativo, utilizou-se o tamanho obtido para a dispersão dos MWCNTs com a mistura de surfactantes sintéticos 0.015% SDBS + 0.015% Pluronic (w/w) de

valor 197.7 nm (pH 4) e 223 nm (pH 5), cuja distribuição de tamanhos é apresentada no Anexo **B.2**.

Analisando os resultados obtidos para a concentração de 0.066% (w/w) de surfactante, com o aumento de pH verifica-se uma melhoria de tamanho e simetria da dispersão (Anexo **B.1**), sugerindo que o desempenho do LigniOx-LB é dependente do valor do pH, atingindo um ótimo para valores semelhantes ao pH do próprio surfactante de valor 9.9 (secção 3.1.4). De um modo geral, para as várias concentrações, a dispersão é pior para pHs ácidos.

Como um todo, os menores diâmetros hidrodinâmicos e melhores distribuições de tamanhos ocorreram para a concentração de 0.066% (w/w), para pH 7 e 10, verificando-se os menores diâmetros hidrodinâmicos e a maior qualidade de dispersão para os maiores valores de pH e as menores concentrações do surfactante. A dispersão a pHs elevados leva à desaglomeração da cadeia polimérica na superfície dos MWCNTs e permite que o polímero adsorva de forma mais organizada, resultando em maior espessura da dupla camada elétrica e num melhor desempenho na dispersão (Myers, 1999). O maior valor de pH, promove ainda a adsorção mais fácil do polímero à superfície dos MWCNTs, uma vez que existe uma menor concentração de prótons de hidrogénio a competir pelos sítios ativos disponíveis na superfície dos MWCNTs (Ihsanullah et al., 2016). Relativamente à concentração de surfactante utilizada, a redução de desempenho do surfactante com o seu aumento pode ter origem na própria aglomeração das moléculas de polímero, isto é, enquanto que concentrações inferiores permitem que a cadeia polimérica se una à superfície em mais que um ponto, para concentrações do surfactante demasiado elevadas pode ocorrer sobressaturação da superfície das partículas.

A qualidade dos resultados obtidos com o uso do surfactante LigniOx-LB, nomeadamente o elevado tamanho e variabilidade da dispersão nos vários ensaios e a inexistência de um comportamento tendencial bem definido, podem ser explicados pelo surfactante se tratar de uma mistura heterogénea, onde o polímero lenhina não foi totalmente oxidado e a sua estrutura tridimensional e amorfa dificulta a sua adsorção aos MWCNTs, resultando em menores forças eletrostáticas (Tan & Resasco, 2005).

Comparando com a dispersão obtida com a mistura de surfactantes sintéticos SDBS e Pluronic F-127 (Anexo **B.2**), a utilização de LigniOx-LB conduz a piores resultados na dispersão dos MWCNTs, tendo todas as dispersões apresentado algum nível de aglomeração. Também se verificou que os MWCNTs se tornavam visualmente mais hidrofóbicos na solução com LigniOx-LB do que na solução de surfactantes sintéticos, por algumas nanopartículas permanecerem na superfície da solução de surfactantes.

Assim, o LigniOx-LB revela ser um surfactante que opera a pHs neutro e básico e que para garantir a dispersão dos MWCNTs, a sua concentração ótima (de entre as testadas) é de 0.066% (w/w) cerca de duas vezes maior que a necessária com a mistura de SDBS e de Pluronic F-127 (0.03% w/w), não garantindo mesmo assim a total desaglomeração das nanopartículas.

##### *Tempo de ultrassons*

Decidiu-se realizar um ensaio teste para a concentração de 0.066% (w/w) a pH 4, para verificar se a variabilidade registada no ensaio é influenciada pelo tempo de exposição aos ultrassons.

Neste ensaio, a suspensão foi submetida a 15 minutos de sonicação, aumentando em 5 minutos o tempo de exposição de ultrassons. Estes resultados encontram-se na TABELA 4.2 e no Anexo B.2 (TABELA B.2). Esta variação foi realizada de acordo com o trabalho anterior de Oliveira (2016), onde o tempo de exposição a ultrassons ótimo foi de 15 min e apenas a mistura do surfactante não-iônico Pluronic F-127 por Gomes (2017) permitiu a redução para 10 min. Não foram realizados posteriores aumentos do tempo de ultrassons pelo risco acrescido de danificar os MWCNTs quando este aumenta (Ma et al., 2010).

**TABELA 4.2** – Diâmetros hidrodinâmicos obtidos para a dispersão de 0.01% (w/w) MWCNTs na solução de 0.066% (w/w) LigniOx-LB com pH 4 para 10 e 15 min de ultrassons.

Tempo de ultrassons (min)	Z <sub>av</sub> (nm)	Ensaio
10	277.7	D.L0.066-pH4
15	248.2	D.L0.066-pH4b

Com o aumento do tempo de ultrassons foi observada uma ligeira redução no diâmetro médio das partículas em suspensão, mas a simetria da dispersão não melhorou, havendo maior variabilidade entre as réplicas do ensaio (Anexo B.1). Assim, apenas alterar o tempo de ultrassons não é um fator determinante na desaglomeração de MWCNTs com o LigniOx-LB (Yang et al., 2013).

Conclui-se assim, que o tempo de ultrassons mais adequado à dispersão dos MWCNTs com o surfactante LigniOx-LB são 10 min.

#### 4.1.2 Adsorção de metais pesados por suspensão do solo com aplicação de MWCNTs

Como os resultados obtidos nas dispersões de MWCNTs não rejeitam a utilização do LigniOx-LB como dispersante, decidiu-se avaliar o seu impacto na capacidade de adsorção dos metais pesados Cu, Ni e Zn pelos MWCNTs.

Assim foram realizados ensaios de suspensão de solo contaminado com o metal aditivado com MWCNTs dispersos com LigniOx-LB na concentração intermédia de 0.1% (w/w) para o pH do solo, 5, e para pH neutro, 7. O sistema é disperso através de agitação por 24 h e são recolhidas amostras para intervalos de tempo definidos. Foram também realizados ensaios comparativos de referência e de MWCNTs dispersos com a mistura 0.015% SDBS + 0.015% Pluronic (w/w) para os metais Ni e Zn e com 0.03% (w/w) SDBS apenas para Ni, de acordo com os bons resultados de retenção obtidos por Matos (2016). Para o metal Cu, os resultados foram comparados apenas com ensaios de referência do solo contaminado sem adição de adsorventes, devido à elevada capacidade de retenção do solo para este metal (Gomes, 2017; Matos, 2016).

Todos os resultados são apresentados na TABELA 4.3. Como valor inicial foi utilizada a concentração de contaminação do solo, correspondente a uma percentagem de adsorção de 0%.

TABELA 4.3 – Resultados obtidos nos ensaios de adsorção por suspensão: Ref - ensaio sem MWCNTs, SP – mistura SDBS + Pluronic, S – SDBS, L – LigniOx-LB.

Níquel												
Ensaio	Ref-pH5		Ref-pH7		SP0.03-pH5		S0.03-pH5		L0.1-pH5		L0.1-pH7	
	t (min)	C (mg.L <sup>-1</sup> )	%	C (mg.L <sup>-1</sup> )	%	C (mg.L <sup>-1</sup> )	%	C (mg.L <sup>-1</sup> )	%	C (mg.L <sup>-1</sup> )	%	C (mg.L <sup>-1</sup> )
0	158.4	0	158.4	0	158.4	0	158.4	0	158.4	0	158.4	0
20	125.1	21.0	125.3	21.5	123.7	21.9	120.2	24.1	119.5	24.5	97.00	39.1
60	136.1	14.1	135.5	15.1	119.2	24.8	122.1	22.9	119.3	24.7	98.50	38.2
120	-	-	135.5	15.1	-	-	-	-	118.0	25.5	101.3	36.5
240	135.7	14.3	135.5	15.1	126.5	20.1	125.2	21.0	117.5	25.8	102.3	35.8
1440	136.3	14.0	148.8	6.82	134.5	15.1	118.7	25.1	123.5	22.0	110.3	30.8

Zinco												
Ensaio	Ref-pH5		Ref-pH7		SP0.03-pH5		L0.1-pH5		L0.1-pH7			
	t (min)	C (mg.L <sup>-1</sup> )	%	C (mg.L <sup>-1</sup> )	%	C (mg.L <sup>-1</sup> )	%	C (mg.L <sup>-1</sup> )	%	C (mg.L <sup>-1</sup> )	%	
0	106.0	0	106.0	0	106.0	0	106.0	0	106.0	0	106.0	0
20	89.41	15.7	65.33	39.7	85.47	19.4	62.31	41.5	68.54	41.5	68.54	34.9
60	92.08	13.2	64.12	40.8	91.38	13.8	58.49	45.1	64.32	45.1	64.32	38.9
120	-	-	60.50	44.2	-	-	63.32	40.6	66.13	40.6	66.13	37.2
240	93.54	11.8	63.52	41.4	85.66	19.2	63.11	40.8	64.92	40.8	64.92	38.4
1440	100.6	5.13	81.81	24.5	85.98	18.9	63.52	40.4	70.75	40.4	70.75	32.8

Cobre									
Ensaio	Ref-pH5		Ref-pH7		L0.1-pH5		L0.1-pH7		
	t (min)	C (mg.L <sup>-1</sup> )	%	C (mg.L <sup>-1</sup> )	%	C (mg.L <sup>-1</sup> )	%	C (mg.L <sup>-1</sup> )	%
0	44.1	0	44.1	0	44.1	0	44.1	0	
20	3.25	92.8	5.10	88.5	4.35	90.0	2.52	94.2	
60	3.30	92.7	3.55	92.0	4.17	97.4	2.39	94.5	
120	3.47	92.3	4.33	90.3	3.94	97.5	2.43	94.4	
240	3.47	92.3	4.04	90.9	3.71	97.7	2.47	94.3	
1440	5.07	88.8	5.32	88.0	3.44	97.8	2.39	94.5	



Os resultados do metal Ni estão organizados graficamente na FIGURA 4.2, apresentando a progressão da porcentagem de adsorção ao longo do tempo para os vários ensaios.

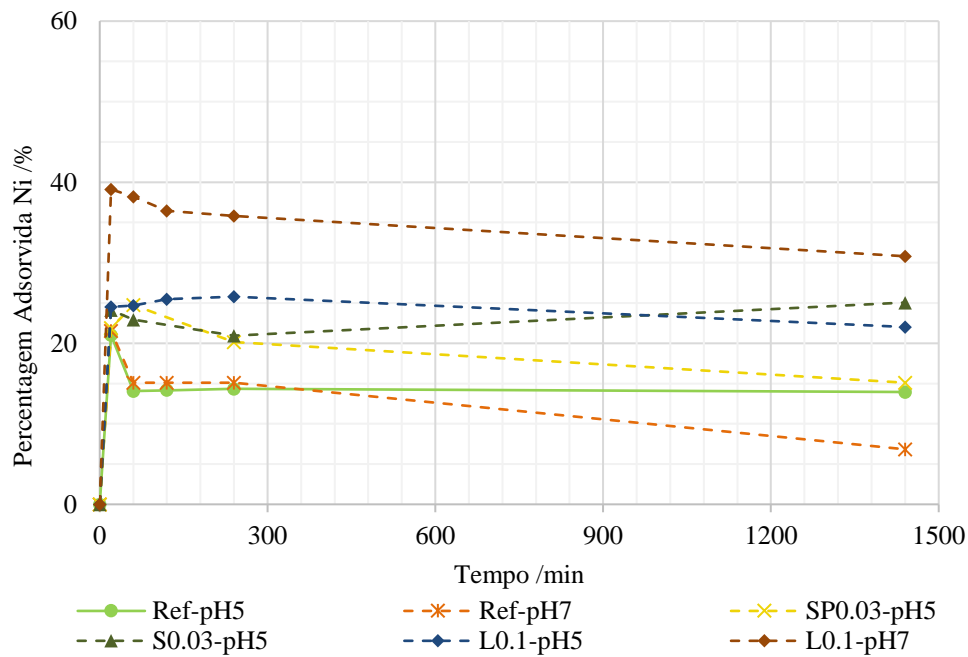


FIGURA 4.2 – Variação da porcentagem de adsorção do metal Ni no tempo nos ensaios de adsorção em suspensão.

Analisando a evolução da adsorção do metal Ni, após os primeiros 20 min, ambas as referências permaneceram com uma porcentagem de adsorção abaixo de 20%, confirmando a baixa capacidade de retenção do solo para este metal (Fontes & Gomes, 2003; Gomes, 2017). A introdução de MWCNTs dispersos com SDBS e Pluronic F-127 iniciaram com porcentagens próximas de 25%, que diminuíram 5% nas primeiras 4 h, havendo um ligeiro decréscimo para SP0.03-pH5 e aumento para S0.03-pH5 de ~5% às 24h.

De acordo com esta informação e comparando diretamente com uso do surfactante à base de lenhina, o ensaio L0.1-pH7 foi o que proporcionou melhores resultados, perto de 40% de capacidade de adsorção nos primeiros minutos e reduzindo até 30% ao longo das 24h de ensaio, obtendo uma melhoria de adsorção final em relação à Ref-pH7 de cerca de 15%. O ensaio L0.1-pH5 comportou-se de igual forma ao S0.03-pH5, ficando ligeiramente acima de 20% no fim da adsorção.

A aplicação do surfactante LigniOx-LB promove a adsorção do metal Ni, pelo aumento do teor de OM pela presença da molécula natural lenhina (Yang et al., 2009), proporcionando uma maior afinidade do ião ao sistema (Fontes & Gomes, 2003; Ihsanullah et al., 2016; Xu et al., 2014), mas também pela sua carga negativa e pela presença de anéis de benzeno na sua estrutura, atraindo o catião e promovendo a sua adsorção (Jeong et al., 2010; Tan & Resasco,

2005; Yang et al., 2009), permitindo um aumento de ~10% e ~20% para pH 5 e pH 7, respectivamente, em relação à referência (Ref-pH7).

Estes resultados revelam ainda que o pH tem elevado efeito na adsorção deste metal na presença de MWCNTs dispersos em LigniOx-LB, dado que valores neutros de pH traduz-se em maiores percentagens de adsorção (Ihsanullah et al., 2016; Taghdir et al., 2015). Tal como seria de esperar e foi notado anteriormente (secção 4.1.1), o LigniOx-LB atua melhor para pHs mais elevados, conduzindo neste caso, a melhores dispersões dos MWCNTs.

Esperava-se uma resposta diferente dos ensaios Ref-pH7 e L0.1-pH7, dado que ao longo das 24 h ocorreu desadsorção do ião Ni, ambos com o decréscimo de cerca de 10%. Este fenómeno pode ser explicado pelo reduzido raio do ião, que facilita o seu desprendimento do sistema e a sua maior mobilidade (Anexo **A.1**) e a baixa afinidade com o solo (Taghdir et al., 2015), contudo, o mesmo não se verifica nos ensaios semelhantes para pH 5, onde existe maior competição pelos sítios ativos. De acordo com (Yang et al., 2009), o menor desempenho a longo prazo do ensaio L0.1-pH7, pode ser devido ao aumento das repulsões entre o polímero LigniOx-LB e os MWCNTs por aumento da negatividade da carga de ambos.

Os resultados obtidos neste metal são inferiores aos apresentados por Matos (2016) e Gomes (2017) (Anexo **B.3**). Na introdução de MWCNTs dispersos apenas com SDBS, Matos (2016) detetou uma melhoria na capacidade de adsorção de ~35%, podendo ter origem na diminuição do tempo de ultrassons de 15 para 10 min no presente estudo, o que pode ter implicações no desempenho dos MWCNTs como proposto por Gomes (2017). Pode também ter origem na carga do sistema de surfactantes, uma vez que é utilizada menor quantidade do SDBS que Matos (2016) pela sua mistura com Pluronic F-127, reduzindo o potencial zeta absoluto e diminuindo assim, a atração dos catiões metálicos pelo surfactante (Sis & Birinci, 2009). Quanto à diferença de resultados em relação a Gomes (2017) (Anexo **B.3**), tal poderá ser devido ao pH da suspensão introduzida, uma vez que Gomes (2017) não ajusta este pH, revelando que a adsorção dos MWCNTs dispersos com SDBS e Pluronic F-127 é muito sensível à variação do pH, ao atingir ~36% de retenção a pH 7 e apenas ~15% a pH 5 (ao fim de 24h), provavelmente pela maior competição de iões H<sup>+</sup> pelos sítios ativos disponíveis.

Nos ensaios do metal Zn (**FIGURA 4.3**), a referência Ref-pH5 é o ensaio com menores percentagens de adsorção, adsorvendo apenas a 5% em 24h. O ensaio SP0.03-pH5 comportou-se de forma semelhante ao ensaio de referência durante as primeiras 2 h, ocorrendo posteriormente um aumento na capacidade de adsorção, atingindo 20%. Os restantes ensaios

foram similares, entre 35 e 45%, distinguindo-se após 4 h de ensaio, onde a ordem de maior adsorção foi L0.1-pH5 > L0.1-pH7 > Ref-pH7.

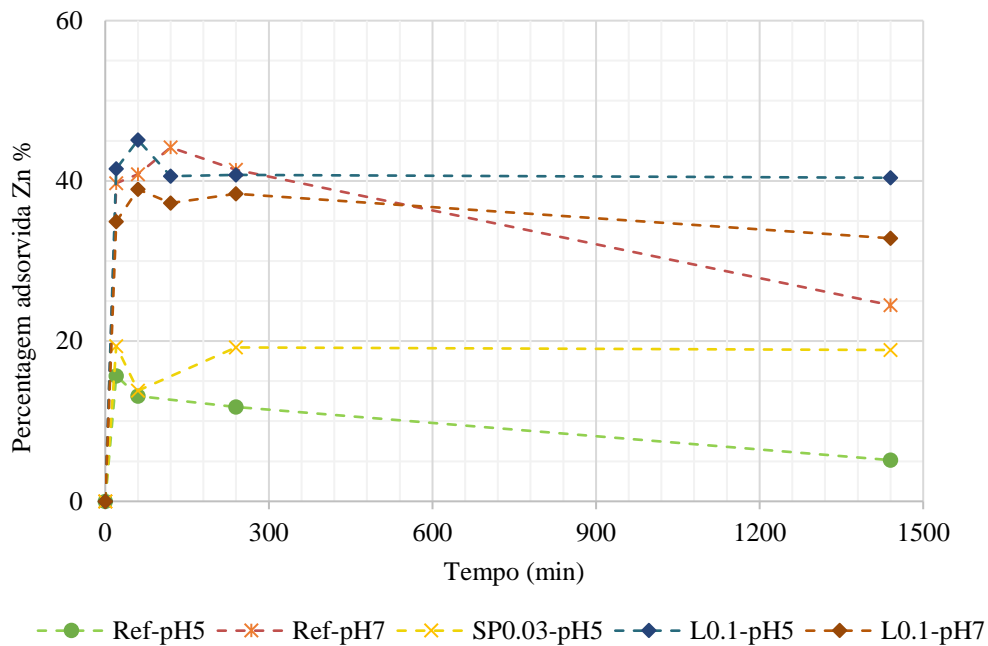


FIGURA 4.3 - Variação da porcentagem de adsorção do metal Zn no tempo nos ensaios de adsorção em suspensão.

Nestes ensaios, é possível verificar o impacto do pH na afinidade do metal Zn no solo, em especial para as referências Ref-pH5 e Ref-pH7, que também são os ensaios com a taxa de desadsorção mais elevada. O Zn, da mesma forma que o Ni, é um metal de baixa afinidade com o solo, de raio semelhante e eletronegatividade ligeiramente inferior, fazendo com que seja menos adsorvido, sendo também um dos metais mais sensíveis a valores de pH inferiores, por promoverem a sua mobilidade (Ihsanullah et al., 2016; Mubarak et al., 2014).

Os ensaios com MWCNTs dispersos em LigniOx-LB comportaram-se de forma semelhante e apenas às 24h é que o ensaio L.0.1-pH5 obtém ligeiramente melhores resultados que o L0.1-pH7, caso que não vai ao encontro de que maior pH promove uma maior adsorção de Zn. A exceção a esta regra é Taghdir et al. (2015) onde o pH ótimo de adsorção deste metal ocorre a valor igual a 5. A redução da capacidade de adsorção a pH 7 pode ser devida ao aumento das repulsões entre o polímero LigniOx-LB e os MWCNTs tal como mencionado anteriormente para o metal Ni (Yang et al., 2009) ou também é possível que a variação do pH entre 5 e 7 não é suficiente para se fazer notar o seu impacto na adsorção nos MWCNTs, devido à elevada afinidade do Zn com a OM, a qual aumenta com a presença do LigniOx-LB (Fontes & Gomes, 2003; Ihsanullah et al., 2016).

Novamente a comparação destes resultados com Gomes (2017) (Anexo B.3) que não recorre ao ajuste do pH da suspensão, confirma o impacto deste parâmetro na capacidade de adsorção dos MWCNTs dispersos com SDBS e Pluronic F-127, tal como mencionado anteriormente.

Por fim, os resultados do metal Cu são apresentados na FIGURA 4.4. As percentagens de adsorção encontram-se de acordo com o esperado, uma vez que se trata de um metal facilmente adsorvido dada a elevada afinidade com solo, devido à maior eletronegatividade (Anexo A.1) e afinidade com OM, apresentando capacidades de adsorção superiores a 90% (Gomes, 2017; Ihsanullah et al., 2016; Matos, 2016; Wang et al., 2007). O intervalo de variação das percentagens foi de ~10% e a utilização do adsorvente com LigniOx-LB promoveu o equilíbrio de adsorção e as maiores retenções. Uma vez que o Cu já é fortemente adsorvido, o efeito do pH não tem tanta influência como nos restantes metais e estes resultados são explicados pelo aumento da OM presente (Ihsanullah et al., 2016; Rennert & Rinklebe, 2017).

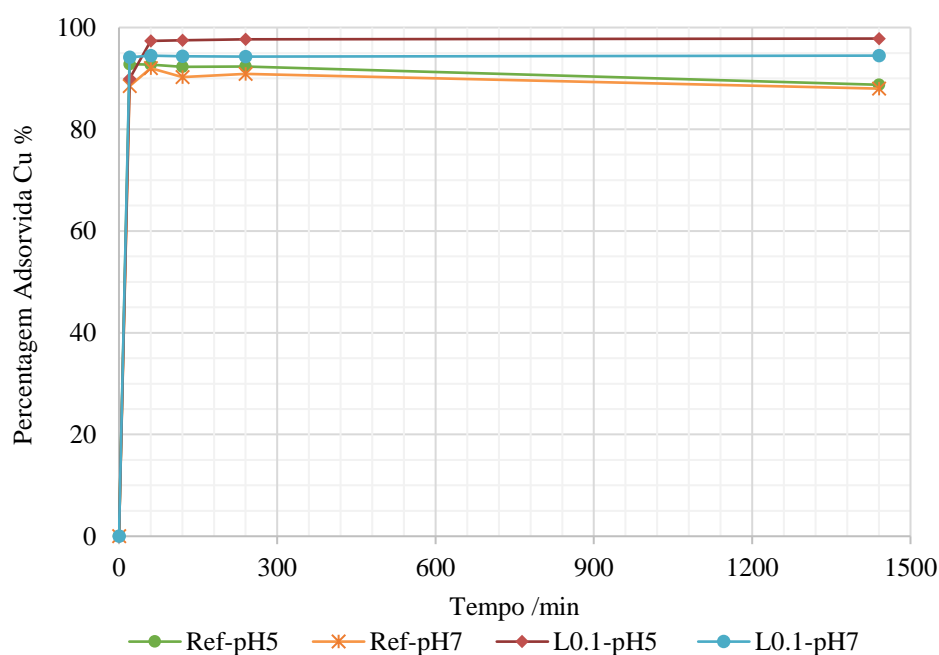


FIGURA 4.4 - Variação da percentagem de adsorção do metal Cu no tempo nos ensaios de adsorção em suspensão.

Os ensaios de adsorção em suspensão estão concordantes com a literatura relativamente às capacidades de adsorção dos três metais pelos MWCNTs dispersos no LigniOx-LB, apresentando a seguinte ordem de adsorção Cu (II) >>Zn (II) e Ni (II), sendo que a posição de Zn e Ni não é fixa e depende das condições do sistema. Nestes ensaios, a adsorção destes metais é promovida pela afinidade dos metais com o solo (que inclui na sua composição argila e OM), pela capacidade de adsorção dos MWCNTs (porosidade, elevada área de superfície, carga) e

pelas características do surfactante (Tan & Resasco, 2005). O aumento da capacidade de adsorção pela utilização de LigniOx-LB, deriva da característica orgânica do polímero lenhina, favorecendo a retenção dos metais (Ihsanullah et al., 2016) mas também da característica aniônica do surfactante (secção 3.1.4 e Anexo A.5), atraindo assim os cátions metálicos, tal como acontece com o SDBS (Tan & Resasco, 2005). Os resultados revelam que apesar de a caracterização das dispersões dos MWCNTs com LigniOx-LB não apresentarem a mesma qualidade que as obtidas com a mistura de surfactantes de SDBS e Pluronic F-127, a estrutura e carga do LigniOx-LB e o aumento do teor de OM devido à sua introdução, permite obter melhores resultados em relação à utilização dos surfactantes sintéticos a pH 5.

Diretamente relacionado com a cinética de adsorção dos MWCNTs, na literatura encontrada refere-se que o equilíbrio de adsorção é atingido nos primeiros 20 min (Taghdir, et al., 2015) ou nas primeiras duas horas (Wang, et al., 2007). Este último caso é verificado em todos os ensaios de MWCNTs, ocorrendo desadsorção após esse tempo apenas para os ensaios de referência, indiciando que a presença de adsorventes permite estabilizar a capacidade de remoção e atingir o equilíbrio de adsorção mais rapidamente.

## 4.2 Ensaios com os biochar

Os ensaios de adsorção com introdução de biochar foram realizados por percolação do solo de forma a testar a viabilidade deste adsorvente na retenção dos metais pesados Ni e Zn, simulando uma situação real *in situ*. São testados biochar de duas origens diferentes (carvalho e pinheiro), sendo analisado o impacto da concentração do adsorvente e as condições da sua introdução (tamanho, pH, introdução em suspensão sólido/líquido, com e sem surfactante).

Nos ensaios, o solo é contaminado primeiro, artificialmente, com o metal e percolado com água da rede a pressão constante até ser obtido um volume de lixiviado equivalente ao volume da amostra montada na cápsula de PVC, do qual são retirados 15 mL, posteriormente filtrados e analisada a presença do metal pesado em estudo na água, por absorção atômica.

### 4.2.1 Adsorção de metais pesados por percolação do solo com aplicação de biochar de carvalho

O biochar carvalho foi alvo de vários testes para determinar o impacto das condições de aplicação deste adsorvente. Analisou-se o seu comportamento através da introdução de

diferentes concentrações, do impacto da utilização de surfactantes ou da adição da suspensão dos adsorventes, com e sem alteração do pH, na capacidade de retenção.

As percentagens de adsorção obtidas nestes ensaios encontram-se apresentadas na **TABELA 4.4**, assim como as referentes aos ensaios de referência e aos ensaios utilizando MWCNTs. A permeabilidade e a concentração de metais no lixiviado dos vários ensaios podem ser consultadas no anexo **C.1** (referência e MWCNTs) e no anexo **C.2** (biochar carvalho).

**TABELA 4.4** – Percentagens de adsorção do Ni e Zn obtidas nos ensaios de percolação do solo contaminado realizados: sem introdução de adsorvente (referência), utilizando MWCNTs e utilizando biochar carvalho.

	% Ni	% Zn
#Ref *	61.90	56.48
#Ref-pH5	58.40	57.58
#SP0.03-CNT0.01 *	61.60	60.82
#SP0.03-CNT0.01-pH5	71.64	58.17
#SP0.03-C1-pH5	61.72	57.43
#SP0.03-C3-pH5	73.75	73.26
#SP0.03-C5-pH5	64.59	56.01
#SP0.03-C3 *	56.14	57.74
#C3	61.71	58.42
#C3-pH5	66.62	61.55
#CC3-pH5	58.80	62.27

\* Sem ajuste de pH

Inicialmente foi testado o mesmo procedimento de percolação quando se utilizam MWCNTs para o caso do biochar de carvalho de menor tamanho, 27.3  $\mu\text{m}$  (secção 3.1.3), nas concentrações mássicas em suspensão de 1, 3 e 5% (w/w) (#SP0.03-C1-pH5, #SP0.03-C3-pH5, #SP0.03-C5-pH5) verificando-se que o ensaio com a concentração de 3% (w/w) conduz aos melhores resultados para ambos os metais, com valores competitivos quando comparados com o uso de MWCNTs. Apesar de as nanopartículas deterem maior área de superfície (secção 3.1.3), a adsorção no biochar é principalmente devida aos grupos hidroxilo presentes na sua superfície (Tan et al., 2015; Uchimiya et al., 2012; Uchimiya et al., 2011) e à maior concentração de biochar utilizada.

A influência da concentração de biochar e o facto de a adsorção não ser proporcional ao aumento da concentração, deve-se à hidrofobia inerente das partículas que leva que até certa concentração, o aumento da massa de adsorvente se traduza num maior número de sítios ativos

e conseqüentemente, maiores percentagens de retenção, no entanto, à medida que a concentração continua a aumentar, as forças de atração entre as partículas hidrofóbicas vão tornando-se cada vez mais fortes, e dado que a concentração de surfactante não foi aumentada, a capacidade de adsorção do biochar é comprometida (Que et al., 2018).

Seguidamente é analisado o impacto do ajuste de pH, introduzindo no solo uma suspensão de biochar sem recorrer ao ajuste do pH, apresentando este um valor de cerca de 7 (#SP0.03-C3). Verifica-se que houve um decréscimo acentuado na capacidade de retenção dos metais quando não se ajusta o pH, contrariando que pHs inferiores promovem a mobilidade dos metais pesados no solo. Isto sugere que na vizinhança destes valores de pH, a adsorção com o biochar não é principalmente impactada pelo pH do sistema.

A remoção do surfactante da suspensão de adsorvente, ou seja, introduzindo-se o biochar apenas numa suspensão de água ultrapura (#C3-pH5), tem impacto na capacidade de adsorção, mas em comparação com os restantes fatores, foi o parâmetro que teve menor impacto na adsorção. Com a utilização da suspensão de biochar de dois tamanhos, 27.3 µm (C) e 57.5 µm (CC), sem o uso de surfactante e a pH 5 (#C3-pH5, #CC3-pH5), verifica-se que a utilização da mesma concentração de biochar em ambos os casos implica que é introduzido um maior número de partículas, no caso do biochar de menor diâmetro, podendo explicar o melhor desempenho apresentado por este (#C3-pH5) (Hale et al., 2012).

Também é analisada a introdução do biochar diretamente no solo, sem a preparação prévia de uma suspensão (#C3). Os resultados obtidos foram semelhantes às referências, concluindo-se que a inexistência de um meio líquido de dispersão dificulta a uniformidade da introdução do adsorvente no solo, não permitindo uma mistura eficaz e inibindo a sua atuação (Xu et al., 2014).

A adsorção dos metais presentes no solo por introdução de biochar é favorecida, promovendo um aumento máximo de ~15%, dependendo das condições aplicadas, o que permite concluir existir interesse na continuação do estudo da aplicação deste material de origem vegetal na remediação de solos.

#### 4.2.2 Adsorção de metais pesados por percolação do solo com aplicação de biochar de pinheiro

Após os testes com o biochar de carvalho, foi analisado o biochar de pinheiro nas condições normais do procedimento de percolação para as concentrações de 1, 3, 5 e 7% (w/w), apenas a pH 5.

As percentagens de adsorção obtidas nestes ensaios encontram-se na **TABELA 4.5** e resultam da análise e tratamento dos resultados apresentados no anexo **C.3** e inclui os ensaios de referência e de aplicação dos MWCNTs, para pH 5, apresentados anteriormente na **TABELA 4.4**.

**TABELA 4.5** – Percentagens de adsorção obtidas nos ensaios de percolação de solo contaminado com Ni e Zn utilizando o biochar de pinheiro.

	% Ni	% Zn
#Ref-pH5	58.40	57.58
#SP0.03-CNT0.01-pH5	71.64	58.17
#SP0.03-P1-pH5	53,90	58,17
#SP0.03-P3-pH5	58,00	61,98
#SP0.03-P5-pH5	66,05	57,59
#SP0.03-P7-pH5	61,10	53,34
#PP3-pH5	61,83	55,26

Os resultados obtidos são diferentes dos obtidos com o biochar de carvalho, uma vez que para o Ni, os melhores resultados foram obtidos para a concentração de biochar de 5% (w/w), maior que a massa de adsorvente necessária nos ensaios de biochar de carvalho. Os restantes ensaios de Ni encontram-se extremamente próximos da referência. Para os ensaios de adsorção de Zn, o biochar de pinheiro não obteve resultados favoráveis, ocorrendo desadsorção para a concentração de 7% (w/w) e para o tamanho maior de partículas (#PP3-pH5) (valores semelhantes à referência). Apenas para a concentração de 3% (w/w) de biochar se verificou um ligeiro acréscimo de adsorção de Zn (+4.4%) relativamente à referência. Novamente, a utilização de maior tamanho de partículas de adsorvente não promove o aumento da capacidade de adsorção e maiores concentrações não implicam necessariamente melhor desempenho (Hale et al., 2012; Pukalchik et al., 2017). Nestes ensaios não foi analisado o impacto do pH na adsorção dos metais pelo biochar de pinheiro.

Comparando diretamente os resultados entre os biochar, para o metal Ni, o primeiro biochar testado, de carvalho, revela melhorias na adsorção do metal em relação às referências para a maioria dos ensaios, apresentando melhor capacidade de retenção que o biochar pinheiro, uma vez que neste ocorre desadsorção para certas concentrações o que pode ser explicado pela cinética lenta e a desadsorção no biochar (Abdel-Fattah et al., 2015; Bernardo et al., 2013), aliado aos poros de maior tamanho destas partículas (Li et al., 2017) em relação aos MWCNTs. Assim, a principal vantagem da utilização dos biochar reside no aumento do teor de OM no sistema.



Levanta-se a questão se a razão das diferenças verificadas entre os dois biochar pode ter origem no carvalho ser do tipo *hardwood* e o pinheiro *softwood*, que de acordo com Li et al. (2017) a principal diferença reside no tamanho dos poros criados devido às percentagens de lenhina e celulose/hemicelulose na criação do biochar, e as conclusões propostas por Li et al. (2017) são que a celulose cria poros mais pequenos que a lenhina. A diferença de desempenho dos dois biochar poderá ainda ser explicada, pela percentagem de cinzas do biochar carvalho ser maior, que é proporcional à capacidade de adsorção, sendo dependente da exposição a diferentes temperaturas de pirólise (Brewer et al., 2009; Keiluweit et al. , 2010; Tan et al., 2015). Contudo, estas condições não foram caracterizadas e apenas a variação de cor entre os biochar nos pode indicar a existência de diferentes teores de cinza. Outra explicação provável é a diferença entre os diâmetros dos biochar, onde os do pinheiro (P- 31.2  $\mu\text{m}$ , PP- 61.6  $\mu\text{m}$ ) são ligeiramente maiores que os do carvalho (C- 27.3  $\mu\text{m}$ , CC – 57.5  $\mu\text{m}$ ), indicando que para a mesma concentração é introduzido um menor número de partículas biochar de pinheiro com menor área de superfície específica, ou seja, para a mesma massa de biochar existe um menor número de sítios ativos disponíveis no caso do pinheiro.

A aplicação de biochar de pinheiro apenas com a variação da concentração, permitiu realizar um maior número de ensaios com este adsorvente (Anexo C.3). O valor de adsorção apresentado na TABELA 4.5 resulta da média dos ensaios realizados, excluindo os *outliers* (Anexo C.3), assim, nem sempre se verificaram capacidades de adsorção tão baixas quanto o valor médio apresentado. Analisando o Anexo C.3 e a FIGURA C.1, os ensaios que apresentaram maior adsorção são, em geral, os que apresentaram maior permeabilidade. Este facto é notório no metal Ni. Não parece haver justificação aparente para a variação de permeabilidades. Xu et al. (2014) já haviam detetado que menores eficiências do processo podem estar relacionadas com dificuldades na homogeneização do solo com os aditivos, o que também pode, no presente trabalho, influenciar a permeabilidade. Assim, propõe-se que o impacto deste fator seja ser estudado em trabalhos futuros.



## 5. Conclusões e Trabalhos Futuros

Após o trabalho realizado, as principais conclusões obtidas são resumidas neste capítulo e são propostas diferentes vertentes para a continuação do estudo das temáticas abordadas.

### 5.1 Principais conclusões

O trabalho realizado permitiu conhecer melhor o comportamento dos MWCNTs dispersos com surfactante natural LigniOx-LB e dos adsorventes biochar de carvalho e pinheiro aplicados na adsorção dos metais pesados Ni, Zn e Cu.

De acordo com os resultados obtidos na dispersão dos MWCNTs com o LigniOx-LB, as melhores dispersões foram obtidas para as concentrações de surfactante menores e pH neutros a alcalinos, nomeadamente para o uso de 0.066% (w/w) do LigniOx-LB a pH 7 e 10. A sua aplicação como dispersante de MWCNTs não é mais favorável em comparação com a mistura dos surfactantes sintéticos SDBS e Pluronic F-127, devido à variabilidade obtida na distribuição de tamanhos, uma vez que o polímero lenhina presente no surfactante não está uniformemente oxidado.

Contudo, os resultados obtidos nos ensaios de suspensão com o LigniOx-LB, revelam que apesar de dispersarem menos eficientemente os MWCNTs, a sua introdução no sistema contaminado e aditivado promove o aumento de adsorção dos metais pesados Ni, Zn e Cu, ao ultrapassar as percentagens de adsorção tanto das referências como da mistura de surfactantes sintéticos SDBS e Pluronic F-127, revelando o impacto que o surfactante tem na adsorção dos metais, principalmente pelo aumento do teor de OM no sistema.

Assim sendo, de acordo com os resultados dos ensaios em suspensão realizados com o LigniOx-LB e às vantagens ambientais associadas, pela característica de polímero natural e pelo que representa na valorização de efluentes produzidos pela indústria papeleira, motivam a continuação do estudo do uso deste surfactante na dispersão dos MWCNTs aplicados à descontaminação de solos, especialmente em sistemas neutros e básicos, devendo merecer a análise de outros fatores que possam intervir na adsorção do surfactante à superfície dos MWCNTs.

Nos ensaios de percolação dos adsorventes biochar, a utilização de biochar de carvalho na concentração de 3% (w/w) nas condições normais do procedimento, obteve as melhores adsorções para os metais Ni e Zn. O seu estudo revela que a sua introdução deve ser realizada em suspensão e que o pH 5 apresenta as melhores percentagens de adsorção.

O biochar de pinheiro demonstra uma menor capacidade de adsorção que o de carvalho, exigindo maiores concentrações (5%) na adsorção de Ni e ao não promover a retenção do metal Zn em comparação com a referência, resultados que podem ser devidos à madeira de origem, teor de cinzas e ao maior tamanho deste biochar em relação ao carvalho, traduzindo-se numa menor área de superfície específica das partículas e num menor número de partículas introduzidas para a mesma concentração. No entanto, estes ensaios demonstram uma maior variabilidade associada aos ensaios com o biochar de pinheiro, indicando que podem existir fatores que não foram contabilizados e que têm impacto nos resultados obtidos nos ensaios com os biochar.

De um modo geral, o LigniOx-LB e o biochar de carvalho demonstram características favoráveis à adsorção no tratamento de solos contaminados com metais pesados, tendo-se obtido um aumento na capacidade de adsorção principalmente desenvolvida pelo aumento do teor de OM no sistema.

De acordo com todo o trabalho desenvolvido e apesar de as percentagens de adsorção resultantes da sua aplicação não serem extremamente elevadas, estes compostos permitiram obter perspetivas interessantes sobre a sua aplicação na adsorção de metais pesados.

### 5.2 Propostas de trabalhos futuros

O estudo da introdução dos MWCNTs dispersos no LigniOx-LB e dos biochar demonstrou que são vertentes promissoras que levantaram novas questões, sendo necessário continuar a investigação destes materiais. Assim, são propostas diferentes vias de estudo para prosseguir com a análise da sua viabilidade:

#### *MWCNTs dispersos com LigniOx-LB*

- Estudo da adsorção do surfactante à superfície dos MWCNTs, permitindo conhecer o mecanismo derivado da estrutura amorfa do polímero lenhina oxidado.

- Funcionalização da superfície dos MWCNTs, com o objetivo de aumentar a sua capacidade de adsorção, aliada ao aumento de OM no meio pelo surfactante.
- Testar o efeito de concentrações maiores e menores em ensaios de suspensão, assim como a realização de ensaios sem o ajuste de pH da suspensão do surfactante LigniOx-LB.
- Análise do desempenho do sistema em ensaios de percolação do solo e verificar se promove a lixiviação de MWCNTs para a fase aquosa.
- Testar o sistema em diferentes solos e outros metais pesados, como solos com diferentes teores de OM e diferentes composições granulométricas.
- Analisar se a introdução de LigniOx-LB aumenta a biodisponibilidade dos metais pesados, colocando em risco os seres vivos locais.
- Avaliar os sistemas testados para maiores intervalos de tempo.

#### *Biochar*

- Utilização de procedimentos diferentes para avaliação da capacidade de adsorção do biochar, com o intuito de melhorar a incorporação do adsorvente no solo.
- Testar a influência de diferentes fatores adicionais à adsorção de metais pesados pelos biochar, como a temperatura.
- Desenvolvimento de um sistema adsorvente de MWCNTs e biochar.
- Realização de testes para analisar a movimentação de biochar durante o ensaio, quer na mistura de solo contaminado, quer no lixiviado.
- Testar o sistema em diferentes solos e outros metais pesados, como solos com diferentes teores de OM e diferentes composições granulométricas.
- Funcionalização dos biochar para aumentar a sua capacidade de adsorção por introdução de um maior número de grupos funcionais na sua superfície.
- Avaliar os sistemas testados para maiores intervalos de tempo.



## Bibliografia

- Abdel-Fattah, T. M., Mahmoud, M. E., Ahmed, S. B., Huff, M. D., Lee, J. W., & Kumar, S. (2015). Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.030>
- Allaire, S. E., Lange, S. F., Auclair, I. K., Quinche, M., & Greffard, L. (2015). *Analyses of biochar properties (Report)*. Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables. Université Laval. Québec, Canada. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2789.4241>
- Andráš, P., Matos, J. X., Turisová, I., Batista, M. J., Kanianska, R., & Kharbish, S. (2018). The interaction of heavy metals and metalloids in the soil–plant system in the São Domingos mining area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Environmental Science and Pollution Research*, 25(21), 20615–20630. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2205-x>
- Aqel, A., El-Nour, K. M. M. A., Ammar, R. A. A., & Al-Warthan, A. (2012). Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(1), 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>
- Bernardo, M., Mendes, S., Lapa, N., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F., ... Fonseca, I. (2013). Removal of lead (Pb<sup>2+</sup>) from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 409, 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.050>
- Brewer, C. E., Schmidt-Rohr, K., Satrio, J. A., & Brown, R. C. (2009). Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28(3), 386–396. <https://doi.org/10.1002/ep.10378>
- Caliman, F. A., Robu, B. M., Smaranda, C., Pavel, V. L., & Gavrilescu, M. (2011). Soil and groundwater cleanup: benefits and limits of emerging technologies. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 13(2), 241–268. <https://doi.org/10.1007/s10098-010-0319-z>
- Candeias, C., Melo, R., Ávila, P. F., Ferreira da Silva, E., Salgueiro, A. R., & Teixeira, J. P. (2014). Heavy metal pollution in mine-soil-plant system in S. Francisco de Assis - Panasqueira mine (Portugal). *Applied Geochemistry*, 44, 12–26. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.07.009>
- Chai, Q., Lu, L., Lin, Y., Ji, X., Yang, C., He, S., & Zhang, D. (2018). Effects and mechanisms of anionic and nonionic surfactants on biochar removal of chromium. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(19), 18443–18450. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1933-2>
- Costa, C. N. (2015). *Brochura Técnica: Solos Contaminados - O Problema e as Soluções de*

*Remediação*. APEMETA.

- DGUV. (2018). Gestis International Limit Values. Obtido de <http://limitvalue.ifa.dguv.de/> (Acedido a 3 de agosto de 2018)
- European Chemicals Agency. (2017). Nanomaterials. Obtido de [www.echa.europa.eu](http://www.echa.europa.eu) (Acedido a 8 de agosto de 2018)
- Fernandes, C., Fontainhas-Fernandes, A., Cabral, D., & Salgado, M. A. (2008). Heavy metals in water, sediment and tissues of *Liza saliens* from Esmoriz-Paramos lagoon, Portugal. *Environmental Monitoring and Assessment*, *136*(1–3), 267–275. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9682-6>
- Ferreira, S. L. C., Bezerra, M. A., Santos, A. S., dos Santos, W. N. L., Novaes, C. G., de Oliveira, O. M. C., ... Garcia, R. L. (2018). Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. *Trends in Analytical Chemistry*, *100*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.012>
- Figueredo, N. A., Costa, L. M., Melo, L. C. A., Siebeneichler, E. A., & Tronto, J. (2017). Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. *Revista Ciência Agronômica*, *48*(3), 395–403. <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20170046>
- Floris, B., Galloni, P., Sabuzi, F., & Conte, V. (2017). Metal systems as tools for soil remediation. *Inorganica Chimica Acta*, *455*, 429–445. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.04.003>
- Fontes, M. P. F., & Gomes, P. C. (2003). Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry*, *18*(6), 795–804. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00188-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00188-9)
- Gomes, A. R. D. (2017). *Remediação da contaminação de um solo por metais pesados com recurso a nanopartículas*. Dissertação de Mestrado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Hale, S. E., Hanley, K., Lehmann, J., Zimmerman, A. R., & Cornelissen, G. (2012). Effects of Chemical, Biological, and Physical Aging As Well As Soil Addition on the Sorption of Pyrene to Activated Carbon and Biochar (vol 45, pg 10445, 2011). *Environmental Science & Technology*, *46*(4), 2479–2480. <https://doi.org/10.1021/es3001097>
- Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., ... Atieh, M. A. (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, *157*, 141–161. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.039>
- Inácio, M., Pereira, V., & Pinto, M. (2008). The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and



- applications. *Journal of Geochemical Exploration*, 98(1–2), 22–33.  
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.10.004>
- Inyang, M. I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., ... Cao, X. (2016). A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(4), 406–433.  
<https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1096880>
- Jeong, Y., Kim, J., & Lee, G. (2010). Optimizing functionalization of multiwalled carbon nanotubes using sodium lignosulfonate. *Colloid and Polymer Science*, 288(1), 1–6.  
<https://doi.org/10.1007/s00396-009-2127-8>
- Jiang, L., Gao, L., & Sun, J. (2003). Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260(1), 89–94. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00176-5)
- Karn, B., Kuiken, T., & Otto, M. (2009). Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks. *Environmental Health Perspectives*, 117(12), 1823–1831.  
<https://doi.org/10.1289/ehp.0900793>
- Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M., & Kleber, M. (2010). Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology*, 44(4), 1247–1253. <https://doi.org/10.1021/es9031419>
- Khan, A., Khan, S., Khan, M. A., Qamar, Z., & Waqas, M. (2015). The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(18), 13772–13799.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4881-0>
- Kochergina, Y. V., Udatný, M., Penížek, V., & Mihaljevič, M. (2017). Mobility of Pb, Zn, Cu and As in disturbed forest soils affected by acid rain. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(11), 570. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6306-7>
- Li, H., Dong, X., da Silva, E. B., de Oliveira, L. M., Chen, Y., & Ma, L. Q. (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, 178, 466–478. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072>
- Lora, J. H., & Glasser, W. G. (2002). Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1–2), 39–48.  
<https://doi.org/10.1023/A:1021070006895>
- Lu, K. L., Lago, R. M., Chen, Y. K., Green, M. L. H., Harris, P. J. F., & Tsang, S. C. (1996). Mechanical

damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon*, 34(6), 814–816. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)89470-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)89470-X)

Ma, P., Siddiqui, N. A., Marom, G., & Kim, J. (2010). Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1345–1367. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>

Malvern Instruments. (2007). *Hydro 2000 MU: User Manual*. Obtido de [www.malvernpanalytical.com](http://www.malvernpanalytical.com) (Acedido a 17 de abril de 2018)

Malvern Instruments. (2011). *Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes. DLS technical note*. Obtido de [www.malvernpanalytical.com](http://www.malvernpanalytical.com) (Acedido a 1 de agosto de 2018)

Malvern Instruments. (2015). *A basic guide to particle characterization*. Obtido de [www.malvernpanalytical.com](http://www.malvernpanalytical.com) (Acedido a 17 de abril de 2018)

Malvern Instruments. (2018). *Zeta potential: An Introduction in 30 minutes. Zetasizer Nano Serles Technical Note. MRK654-01*. Obtido de [www.malvernpanalytical.com](http://www.malvernpanalytical.com) (Acedido a 1 de agosto de 2018)

Matos, M. (2016). *Utilização de nanomateriais na descontaminação de solos*. Dissertação de Mestrado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

McCauley, A., Jones, C., & Jacobsen, J. (2003). Soil pH and Organic Matter. Em *Nutrient Management No. 8*. Montana State University.

Merck. (2018). Merck. Obtido de [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com) (Acedido a 13 de setembro de 2018)

Mubarak, N. M., Sahu, J. N., Abdullah, E. C., & Jayakumar, N. S. (2014). Removal of heavy metals from wastewater using carbon nanotubes. *Separation and Purification Reviews*, 43(4), 311–338. <https://doi.org/10.1080/15422119.2013.821996>

Mulligan, C., Yong, R. N., & Gibbs, B. F. (2001). Remediation Technologies for Metal- Contaminated Soils and Groundwater: An Evaluation. *Engineering Geology*, 60, 193–207. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(00\)00101-0](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(00)00101-0)

Myers, D. (1999). *Surfaces, interfaces, and colloids: Principles and Applications* (2.<sup>a</sup> ed.). New York: John Wiley & Sons, Inc.

Nakama, Y. (2017). Surfactants. Em *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications* (pp. 231–244). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00015-X>

Nanocyl. (2016). *Technical Data Sheet: NC7000*. Obtido de [www.nanocyl.com](http://www.nanocyl.com) (Acedido a 6 de agosto de 2018)

- Nimz, H. (1974). Beech Lignin—Proposal of a Constitutional Scheme. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 13(5), 313–321. <https://doi.org/10.1002/anie.197403131>
- Oliveira, A. R. L. (2016). *Heavy metal ions removal from aqueous solutions by Multiwalled Carbon Nanotubes*. Dissertação de Mestrado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Ontario Ministry of the Environment. (2011). *Rationale for the Development of Soil and Ground Water Standards for Use at Contaminated Sites in Ontario*. Standards Development Branch. Ministry of the Environment. Ontario. Obtido de [www.ontario.ca](http://www.ontario.ca) (Acedido a 12 de dezembro de 2017)
- Pukalchik, M., Mercl, F., Panova, M., Břendová, K., Terekhova, V. A., & Tlustoš, P. (2017). The improvement of multi-contaminated sandy loam soil chemical and biological properties by the biochar, wood ash, and humic substances amendments. *Environmental Pollution*, 229, 516–524. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.021>
- Qian, L., & Chen, B. (2014). Interactions of Aluminum with Biochars and Oxidized Biochars: Implications for the Biochar Aging Process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(2), 373–380. <https://doi.org/10.1021/jf404624h>
- Que, W., Jiang, L., Wang, C., Liu, Y., Zeng, Z., Wang, X., ... Liu, S. (2018). Influence of sodium dodecyl sulfate coating on adsorption of methylene blue by biochar from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*, 70, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.11.027>
- Rajapaksha, A. U., Chen, S. S., Tsang, D. C. W., Zhang, M., Vithanage, M., Mandal, S., ... Ok, Y. S. (2016). Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. *Chemosphere*, 148, 276–291. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.043>
- Rastogi, R., Kaushal, R., Tripathi, S. K., Sharma, A. L., Kaur, I., & Bharadwaj, L. M. (2008). Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(2), 421–428. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.015>
- Rausch, J., Zhuang, R.-C., & Mäder, E. (2010). Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(9), 1038–1046. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.007>
- Rennert, T., & Rinklebe, J. (2017). Modelling the potential mobility of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in Mollic Fluvisols. *Environmental Geochemistry and Health*, 39(6), 1291–1304. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9988-4>
- Rosen, M. J. (2004). *Surfactants and Interfacial Phenomena*. *Colloids and Surfaces* (3.<sup>a</sup> ed., Vol. 40).

Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471670561>

- Salam, A. M. (2013). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions with multi-walled carbon nanotubes: Kinetic and thermodynamic studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(4), 677–688. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0127-6>
- Saliba, E. O. S., Rodriguez, N. M., Morais, S. A. L., & Piló-Veloso, D. (2001). Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência Rural*, 31(5), 917–928. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782001000500031>
- Schramm, L. L. (2005). *Emulsions, Foams, and Suspensions*. Weinheim: WILEY-VCH.
- Silva, E. A. B., Zabkova, M., Araújo, J. D., Cateto, C. A., Barreiro, M. F., Belgacem, M. N., & Rodrigues, A. E. (2009). An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. *Chemical Engineering Research and Design*, 87(9), 1276–1292. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.05.008>
- Silvy, Ricardo Prada, Tan, Yongqiang, Wallis, P. (sem data). Multi-walled Carbon Nanotubes: Manufacturing, Characterization and Applications. Obtido de [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com) (Acedido a 26 de abril de 2016)
- Sis, H., & Birinci, M. (2009). Effect of nonionic and ionic surfactants on zeta potential and dispersion properties of carbon black powders. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 341(1–3), 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.03.039>
- Taghdir, E., Aghaie, M., & Hadadi, V. (2015). Adsorption study of Cr(III), Ni(II) and Zn(II) ions onto the multi-walled carbon nanotubes. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 9(3), 399–405. <https://doi.org/10.1134/S1990793115030100>
- Tan et al. (2008). Counterion effects of nickel and sodium dodecylbenzene sulfonate adsorption to multiwalled carbon nanotubes in aqueous solution. *Carbon*, 46(13), 1741–1750. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.07.023>
- Tan et al. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>
- Tan, Y., & Resasco, D. E. (2005). Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes of Narrow Diameter Distribution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(30), 14454–14460. <https://doi.org/10.1021/jp052217r>
- Tofighy, M. A., & Mohammadi, T. (2011). Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.008>

- U.S. EPA. (2006). In Situ Treatment Technologies for Contaminated Soil. Em *Solid Waste and Emergency Response*. Obtido de [www.epa.gov](http://www.epa.gov) (Acedido a 12 de dezembro de 2017)
- Uchimiya, M., Bannon, D. I., & Wartelle, L. H. (2012). Retention of Heavy Metals by Carboxyl Functional Groups of Biochars in Small Arms Range Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *60*(7), 1798–1809. <https://doi.org/10.1021/jf2047898>
- Uchimiya, M., Chang, S., & Klasson, K. T. (2011). Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials*, *190*(1–3), 432–441. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.063>
- Vaisman, L., Wagner, H. D., & Marom, G. (2006). The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science*, *128–130*(2006), 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.007>
- Wang, H. J., Zhou, A. L., Peng, F., Yu, H., & Chen, L. F. (2007). Adsorption characteristic of acidified carbon nanotubes for heavy metal Pb(II) in aqueous solution. *Materials Science and Engineering A*, *466*(1–2), 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.097>
- Xu, J., Bravo, A. G., Lagerkvist, A., Bertilsson, S., Sjöblom, R., & Kumpiene, J. (2014). Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. *Environment International*, *74*, 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.09.007>
- Yang et al. (2009). Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA. *Journal of Hazardous Materials*, *166*(1), 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.003>
- Yang, K., Yi, Z., Jing, Q., Yue, R., Jiang, W., & Lin, D. (2013). Sonication-assisted dispersion of carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant SDBS: The role of sonication energy. *Chinese Science Bulletin*, *58*(17), 2082–2090. <https://doi.org/10.1007/s11434-013-5697-2>
- Zarbin, A. J. G., & Oliveira, M. M. (2013). Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis? *Química Nova*, *36*(10), 1533–1539. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>
- Zhang, J., & He, M. (2013). Effect of dissolved organic matter on sorption and desorption of phenanthrene onto black carbon. *Journal of Environmental Sciences (China)*, *25*(12), 2378–2383. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60328-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60328-3)



---

## **Anexos**

---





# Anexo A. Materiais e a sua caracterização

## A.1. Metais pesados

A TABELA A.1 contém informação detalhada das características químicas dos metais pesados e iões metálicos utilizados neste trabalho.

**TABELA A.1** – Características químicas dos metais pesados: raio, eletronegatividade de Pauling e potencial de redução standard,  $E^0$ .

	<b>Raio atómico ou iónico (pm)</b>	<b>Eletronegatividade de Pauling</b>	<b><math>E^0</math> (V)</b>
Cu	128		
Cu <sup>2+</sup>	73.0	1.90	+0.34
Ni	125		
Ni <sup>2+</sup>	69.0	1.91	-0.25
Zn	137		
Zn <sup>2+</sup>	74.0	1.65	-0.76

Fonte: Chang & Goldsby (2012); Kinraide & Yermiyahu (2007); Wells (1975)

## A.2 Estudo de espectrometria de absorção atómica para o nitrato e o sulfato de níquel

A alteração do sal utilizado na contaminação do solo com Ni teve origem em incoerências registadas por Gomes (2017) nas medições por absorção atómica e em ensaios preliminares do presente estudo. Neste anexo é apresentado o processo de confirmação da inadequabilidade do uso do sulfato de níquel hexa-hidratado e os resultados obtidos.

Com a apresentação de grande variabilidade na capacidade de retenção de Ni pelos MWCNTs, pressupôs-se que se deveria realizar o ajuste de pH para o da solução padrão de Ni utilizada em AAS, de valor 0.44. Começou-se então por realizar ensaios de análise quantitativa por AAS de soluções de Ni de concentração conhecida para 10, 25 e 50 ppm, realizando o ajuste do pH. Na TABELA A.2 são apresentados os resultados obtidos.

**TABELA A.2** -Concentrações de Ni obtidas por AAS para o ensaio de concentração conhecida com ajuste de pH e utilizando sulfato de níquel.

C (mg.L <sup>-1</sup> )	C introduzida (mg.L <sup>-1</sup> )	C obtida (mg.L <sup>-1</sup> )
10	8.61	8.1
25	25.4	11.5
50	42.6	15.0

C é a concentração mássica em ppm. C introduzida é a concentração real de acordo com a massa de sal pesada. C obtida é a concentração detetada por AAS.

Como os resultados não foram conclusivos, propôs-se que a substância poderia estar alterada e que a técnica de AAS poderia não ser indicada para a sua leitura. Assim, os ensaios de solução de concentração conhecida foram novamente realizados, desta vez em duplicado, onde uma das amostras foi introduzida na estufa a 75 °C, garantindo que apenas a água não ligada era removida. O mesmo ensaio foi realizado para o sal nitrato de níquel hexa-hidratado, mas para uma temperatura diferente na estufa (40 °C). A quantificação do metal Ni nas soluções foi realizada por AAS e por fluorescência de raios-X, XRF<sup>2</sup>, (apenas para os ensaios sem ajuste de pH, onde a mesma solução foi dividida e analisada pelas duas técnicas), permitindo assim, a comparação entre diferentes técnicas. Na TABELA A.3 encontram-se os resultados obtidos para o sulfato de níquel.

**TABELA A.3** - Concentrações de Ni obtidas por AAS e XRF para o ensaio de concentração conhecida, com e sem ajuste de pH e utilizando sulfato de níquel.

	C (mg.L <sup>-1</sup> )	C introduzida (mg.L <sup>-1</sup> )	C AAS (mg.L <sup>-1</sup> )	C XRF (mg.L <sup>-1</sup> )
Seco e ajuste de pH	10	9.58	8.30	-
	25	25.0	13.6	-
	50	49.6	18.7	-
Seco e sem ajuste pH	10	9.58	5.50	17.7
	25	25.0	8.60	34.5
	50	49.6	13.7	63.6
Não seco e ajuste de pH	10	9.17	6.00	-
	25	24.8	10.9	-
	50	49.6	19.1	-
Não seco e sem ajuste de pH	10	9.58	6.20	16.2
	25	24.0	9.30	30.7
	50	47.9	10.0	51.3

C é a concentração mássica em ppm. C introduzida é a concentração real de acordo com a massa de sal pesada. C AAS e C XRF é a concentração lida com as técnicas AAS e XRF respetivamente.

<sup>2</sup> XRF é uma técnica de análise onde a amostra é bombardeada por raios-X, excitando os eletrões para camadas de valência superiores. Esta energia é posteriormente libertada sob a forma de radiação de fluorescência de raios-X. Cada elemento emite uma radiação característica, cuja intensidade é proporcional à sua concentração.

Na TABELA A.4 encontram-se os resultados obtidos para o nitrato de níquel quando a concentração é medida por AAS ou XRF.

**TABELA A.4** - Concentrações de Ni obtidas por AAS e XRF para o ensaio de concentração conhecida, com e sem ajuste de pH e utilizando nitrato de níquel.

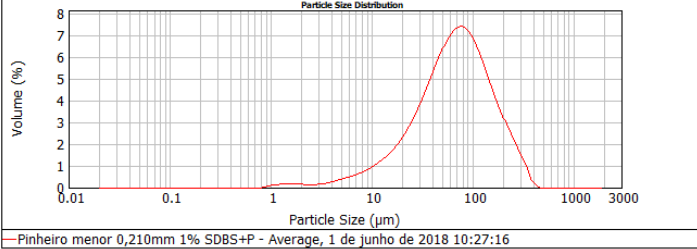
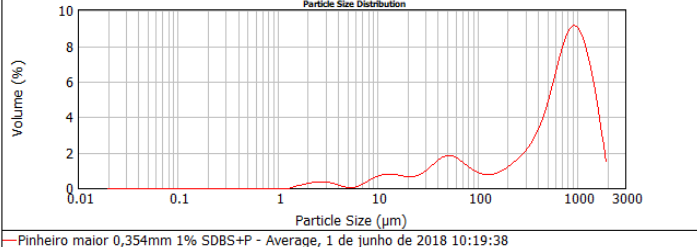
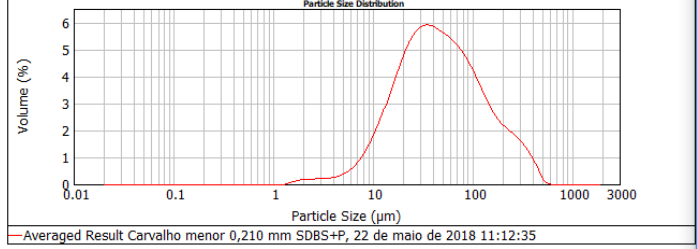
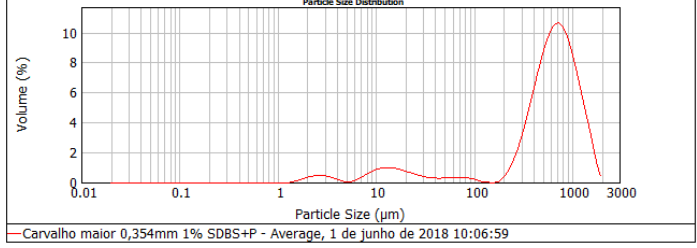
	C (mg.L <sup>-1</sup> )	C introduzida (mg.L <sup>-1</sup> )	C AAS (mg.L <sup>-1</sup> )	C XRF (mg.L <sup>-1</sup> )
Seco e ajuste de pH	10	10.1	11.2	-
	25	25.2	31.4	-
	50	49.0	61.2	-
Seco e sem ajuste pH	10	10.1	11.8	14.2
	25	25.2	28.9	33.0
	50	49.0	53.6	57.7
Não seco e ajuste de pH	10	8.87	6.40	-
	25	24.4	23.1	-
	50	48.8	56.7	-
Não seco e sem ajuste pH de	10	8.87	7.60	11.4
	25	24.4	25.4	28.9
	50	48.8	50.6	53.1

Como não foi identificada a causa da má leitura do sulfato de níquel e como o nitrato de níquel é lido corretamente por AAS, decidiu-se optar pela utilização do último nos ensaios de adsorção neste estudo.

### A.3. Distribuição de tamanhos dos biochar de carvalho e pinheiro

Na TABELA A.5 estão apresentados os gráficos da distribuição de tamanhos obtidos por LDS para os diferentes biochar obtidos.

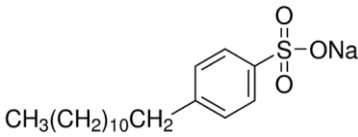
**TABELA A.5** - Distribuição de tamanhos dos biochar de carvalho e pinheiro.

Biochar	Distribuição de tamanhos V% =f (tamanho $\mu\text{m}$ )
Pinheiro – P	 <p>Pinheiro menor 0,210mm 1% SDBS+P - Average, 1 de junho de 2018 10:27:16</p>
Pinheiro – PP	 <p>Pinheiro maior 0,354mm 1% SDBS+P - Average, 1 de junho de 2018 10:19:38</p>
Carvalho – C	 <p>Averaged Result Carvalho menor 0,210 mm SDBS+P, 22 de maio de 2018 11:12:35</p>
Carvalho - CC	 <p>Carvalho maior 0,354mm 1% SDBS+P - Average, 1 de junho de 2018 10:06:59</p>

## A.4. Características dos surfactantes SDBS e Pluronic F-127

Na TABELA A.6 encontram-se as características dos surfactantes SDBS e Pluronic F-127.

TABELA A.6 – Características dos surfactantes estudados: SDBS, Pluronic F-127 e LigniOx-LB.

Surfactante	Estrutura química	Massa molar (kDa)	pH	Tamanho D (nm)	Potencial zeta (mV)
SDBS (Sodium Dodecylbenzene Sulfonate)		363	7.0-10.5	81.02	-66.97
Pluronic F-127 Block copolymer Poly(ethylene glycol) - poly(propylene glycol) - poly(ethylene glycol)	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x(\text{OCH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_y(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z\text{OH}$	9.49	6.0-7.0	6.920	-0.430

Fonte: Estrutura química, massa molar e pH - Merck (2018);  
Tamanho e potencial zeta - Oliveira (2016)

## A.5. Caracterização do surfactante LigniOx-LB

Na caracterização do potencial zeta do surfactante LigniOx-LB pelo ZSN, foi necessário diluir a amostra em água ultrapura (1:2 v/v) e submetê-la a um banho de ultrassons. O potencial zeta obtido foi de -24 mV e encontra-se na FIGURA A.1.

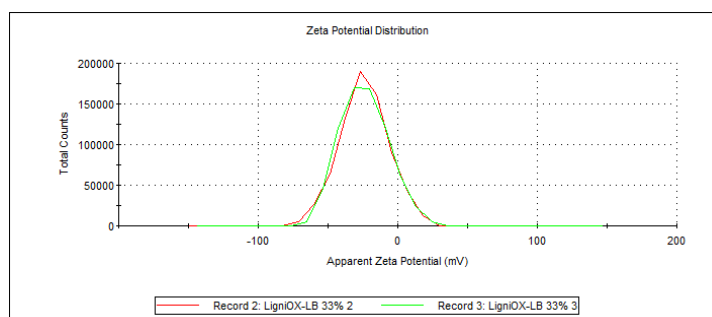


FIGURA A.1 – Gráfico do potencial zeta obtido pelo ZSN para o surfactante LigniOx-LB.

O tamanho do surfactante foi determinado através do ZSN da Malvern que permite determinar o seu diâmetro hidrodinâmico e a distribuição de tamanhos. Na FIGURA A.2 encontra-se a distribuição de tamanhos obtida para a amostra de LignioX-LB diluída em água ultrapura (1:2 v/v) e submetida a ultrassons para desagregar as partículas.

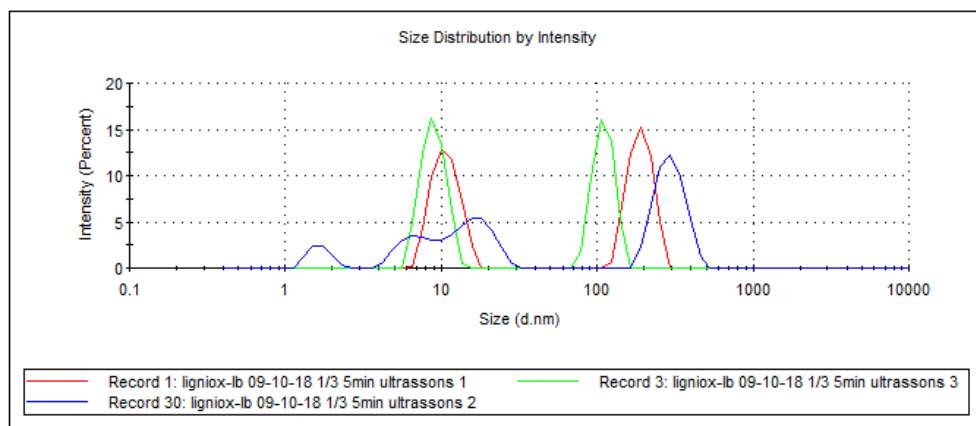


FIGURA A.2 – Distribuição de tamanhos do surfactante LignioX-LB.

O seu diâmetro foi obtido através da equação seguinte:

$$d(H) = \frac{\sum n_i \times I_i}{\sum n_i \times I_i \times \frac{1}{D_i}}$$

onde  $n_i$  é o número de partículas que detêm a intensidade  $I_i$  lida pelo ZSN e  $D_i$  é o diâmetro (nm) determinado para essa intensidade, utilizando os dados dos picos fornecidos pelo ZSN nas três réplicas realizadas.

## **Anexo B. MWCNTs dispersos com o LigniOx-LB**

### **B.1. Caracterização da dispersão com o surfactante LigniOx-LB**

Os resultados do diâmetro hidrodinâmico e distribuição de tamanhos, obtidos para cada ensaio realizado com o surfactante LigniOx-LB com variação de pH, encontram-se divididos de acordo com a concentração de surfactante utilizada: 0.066% (w/w) na TABELA B.1, 0.1% (w/w) na TABELA B.2 e 0.3% (w/w) na TABELA B.3.

A TABELA B.1, inclui o ensaio realizado a pH 4 onde o tempo de sonicação da suspensão foi de 15 minutos e não 10 minutos como nos restantes ensaios.

**TABELA B.1** - Resultados obtidos no ZSN para a dispersão de MWCNTs utilizando uma concentração de 0.066% (w/w) de surfactante e variando o pH (4, 5, 7, 10). Inclui ainda, os resultados para o ensaio a pH 4 com alteração do tempo de ultrassons de 10 minutos para 15 minutos.

C % (w/w)	pH	Z (nm)	Z <sup>av</sup> (nm)	Distribuição de tamanhos
0.066	4	278.6 272.5 282.1	277.73	<p>Result quality : Good</p>
	4*	239.9 258.7 246.1	248.23	<p>Result quality : Good</p>
	5	377.1 378.7 376.5	377.43	<p>Result quality : Good</p>
	7	260.2 276.1 272.0	269.43	<p>Result quality : Good</p>
	10	244.2 243.1 242.7	243.33	<p>Result quality : Good</p>

\* para 15 minutos de ultrassons



**TABELA B.2** - Resultados obtidos no ZSN para a dispersão de MWCNTs utilizando uma concentração de 0.1% (w/w) de surfactante e variando o pH (4, 5, 7, 10).

C % (w/w)	pH	Z (nm)	Z <sup>av</sup> (nm)	Distribuição de tamanhos
0.1	4	356.8 361.2 361.0	359.70	<p>Result quality : Good</p>
	5	307.9 300.5	304.20	<p>Result quality : Good</p>
	7	368.1 347.1 344.8	353.33	<p>Result quality : Good</p>
	10	307.2 298.8 287.3	297.80	<p>Result quality : Good</p>

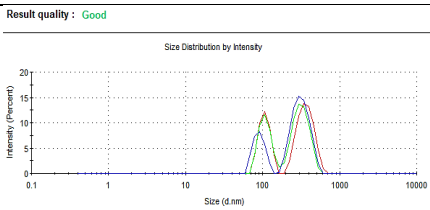
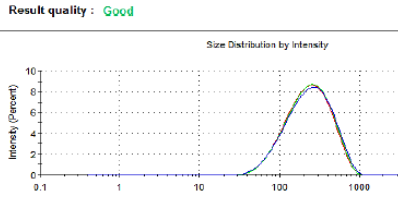
**TABELA B.3** - Resultados obtidos no ZSN para a dispersão de MWCNTs utilizando uma concentração de 0.3% (w/w) de surfactante e variando o pH (4, 5, 7, 10).

C % (w/w)	pH	Z (nm)	Z <sup>av</sup> (nm)	Distribuição de tamanhos
0.3	4	344.8 346.1	348.90	<p>Result quality : <b>Refer to quality report</b></p>
	5	374.6 386.7 375.9	379.10	<p>Result quality : <b>Good</b></p>
	7	266.7 276.5	271.60	<p>Result quality : <b>Good</b></p>
	10	324.6 316.0 311.3	317.30	<p>Result quality : <b>Good</b></p>

## B.2 Caracterização da dispersão dos MWCNTs com SDBS e Pluronic F-127

A caracterização da dispersão dos MWCNTs com a mistura dos surfactantes SDBS e Pluronic F-127 pelo ZSN para suspensões de pH 4 e 5 encontra-se na TABELA B.4. O resultado obtido para pH 5 foi determinado por Gomes (2017).

**TABELA B.4** - Caracterização da dispersão de 0.01% (w/w) de MWCNTs com a mistura de surfactantes 0.015% SDBS + 0.015% Pluronic (w/w): diâmetro hidrodinâmico ( $Z^{av}$ ) e distribuição de tamanhos em função da intensidade.

pH	$Z^{av}$ (nm)	Distribuição de tamanhos
4	197.7	
5	223.0	

Fonte para pH 5: Gomes (2017)

## B.3 Adsorção dos metais pesados Ni, Zn e Cu em estudos anteriores de suspensão

Na TABELA B.5 e na TABELA B.6 encontram-se os resultados da adsorção em suspensão dos metais pesados em estudo obtidos nos trabalhos realizados por Gomes (2017) e os resultados obtidos para o metal Ni por Matos (2016), respetivamente. Foi realizado o levantamento dos testes realizados nas condições reproduzidas neste trabalho, à exceção do tempo de ultrassons implementado por Matos (2016), de 15 min e não 10 min.

**TABELA B.5** – Resultados obtidos por Gomes (2017) nos ensaios de adsorção de metais pesados em suspensão.

<b>Níquel</b>				
Ensaio	Referência		SP0.03	
<b>t (min)</b>	<b>C (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>%</b>	<b>C (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>%</b>
1	158.4	0.0	158.4	0.0
5	109.1	31.1	83.7	47.2
20	91.0	42.6	82.2	48.1
60	86.3	45.5	82.0	48.2
240	90.2	43.0	89.3	43.6
1140	115.9	26.8	101.0	36.2

<b>Zinco</b>				
Ensaio	Referência		SP0.03	
<b>t (min)</b>	<b>C (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>%</b>	<b>C (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>%</b>
1	106.0	0.0	106.0	0.0
5	60.2	43.2	36.8	65.3
20	54.8	48.4	36.8	65.3
60	51.7	51.2	35.8	66.2
240	66.3	37.5	39.4	62.8
1140	81.1	23.5	42.8	59.7

<b>Cobre</b>				
Ensaio	Referência		SP0.03	
<b>t (min)</b>	<b>C (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>%</b>	<b>C (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>%</b>
1	44.1	0.0	44.1	0.0
5	4.8	89.2	1.1	97.5
20	4.2	90.6	0.8	98.3
60	3.9	91.2	0.6	98.6
240	3.8	91.3	0.8	98.3
1140	6.4	85.6	1.5	96.7

Referência – solo contaminado sem adição de adsorvente. SP0.03 – solo contaminado aditivado com 0.01% (w/w) MWCNTs dispersos com 0.015% SDBS + 0.015% Pluronic (w/w). C é a concentração mássica.

Nota. Para contaminar o solo foi utilizado sulfato de níquel.

Fonte: Gomes (2017)

**TABELA B.6** - Resultados obtidos por Matos (2016) nos ensaios de adsorção de Ni em suspensão.

<b>Níquel</b>				
Ensaio	Referência		S0.03	
<b>t (min)</b>	<b>C (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>%</b>	<b>C (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>%</b>
0	158.4	0.00	158.4	0.00
5	89.30	43.62	29.88	81.12
20	88.45	44.16	31.19	80.31
60	89.49	43.50	28.00	82.32
240	79.22	49.99	27.98	82.34
1140	100.24	36.72	28.43	82.05

Referência – solo contaminado sem adição de adsorvente. S0.03 – solo contaminado aditivado com 0.01% (w/w) MWCNTs dispersos com 0.03% SDBS (w/w). C é a concentração mássica.

Nota. Para contaminar o solo foi utilizado sulfato de níquel.

Fonte: Matos (2016)

## Anexo C. Ensaios de adsorção em percolação

### C.1. Referência e MWCNTs

Na TABELA C.1 encontram-se os resultados obtidos nos ensaios de percolação do solo contaminado com Ni e Zn para os ensaios de lixiviação comparativos do solo contaminado sem introdução de adsorventes (#Ref e #Ref-pH5) e com a introdução de MWCNTs dispersos com o sistema de surfactantes 0.015% SDBS + 0.015% Pluronic (w/w) (#SP0.03-CNT0.01 e #SP0.03-CNT0.01-pH5).

**TABELA C.1** - Resultados obtidos nos ensaios de percolação do solo contaminado com Ni e Zn - referência e com a utilização de MWCNTs: permeabilidade do sistema (P), concentração do lixiviado (C) e percentagem de adsorção (%).

<b>Níquel</b>			
	<b>P x10<sup>9</sup> (m·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>C (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>%</b>
#Ref *	4.4	291.8	61.90
#Ref-pH5	4.5	318.8	58.40
#SP0.03-CNT0.01 *	4.9	294.1	61.60
#SP0.03-CNT0.01-pH5	6.5	217.2	71.64

<b>Zinco</b>			
	<b>P x10<sup>9</sup> (m·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>C (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>%</b>
#Ref *	3.6	221.9	56.48
#Ref-pH5	4.9	217.5	57.58
#SP0.03-CNT0.01 *	3.8	199.8	60.82
#SP0.03-CNT0.01-pH5	3.7	213.3	58.17

\* Sem ajuste do pH

C é a concentração mássica.

## C.2. Biochar de carvalho

Na TABELA C.2 encontram-se os resultados obtidos nos ensaios de percolação do solo contaminado com Ni e Zn para os ensaios de lixiviação com a introdução de biochar carvalho dispersos ou não, com variação do pH e concentração do biochar (1, 3 e 5% w/w) na suspensão e ainda, sem a utilização de surfactantes (#C3-pH5), introdução direta do biochar sem a suspensão (#C3) e utilização de um tamanho de partículas maior (#CC3-pH5).

**TABELA C.2** - Resultados obtidos nos ensaios de percolação do solo contaminado com Ni e Zn com a utilização de biochar de carvalho: permeabilidade do sistema (P), concentração do lixiviado (C) e percentagem de adsorção (%).

<b>Níquel</b>			
	<b>P x10<sup>9</sup> (m·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>C (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>%</b>
#SP0.03-C1-pH5	5.3	291.3	61.72
#SP0.03-C3-pH5	6.5	199.4	73.75
#SP0.03-C3 *	4.1	307.7	56.14
#C3	5.7	268.6	61.71
#SP0.03-C5-pH5	4.9	268.9	64.59
#C3-pH5	22.7	254.1	66.62
#CC3-pH5	7.7	314.5	58.80
<b>Zinco</b>			
	<b>P x10<sup>9</sup> (m·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>C (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>%</b>
#SP0.03-C1-pH5	5.2	218.3	57.43
#SP0.03-C3-pH5	10.1	136.4	73.26
#SP0.03-C3 *	5.2	216.3	57.74
#C3	3.7	212.8	58.42
#SP0.03-C5-pH5	5.3	225.8	56.01
#C3-pH5	16.3	195.7	61.55
#CC3-pH5	23.2	191.9	62.27

Tamanho do biochar de carvalho: C- 27.3 µm, CC – 57.5 µm. C é a concentração mássica.

\* Sem ajuste de pH

### C.3. Biochar de pinheiro

Nas TABELA C.3 e TABELA C.4 encontram-se os resultados obtidos nos ensaios de percolação do solo contaminado com Ni e Zn, respetivamente, para os ensaios de lixiviação com a introdução de biochar pinheiro dispersos ou não, com variação do pH e concentração do biochar (1, 3, 5 e 7% w/w) na suspensão e ainda, com a utilização de um tamanho de partículas maior (#PP3-pH5). Na FIGURA C.1 encontra-se a distribuição da capacidade de adsorção no ensaio #SP0.03-P1-pH5 em função da permeabilidade, para o Ni e o Zn.

**TABELA C.3** - Resultados obtidos nos ensaios de percolação do solo contaminado com Ni com a utilização de biochar de pinheiro: permeabilidade do sistema (P), concentração do lixiviado (C) e percentagem de adsorção (%).

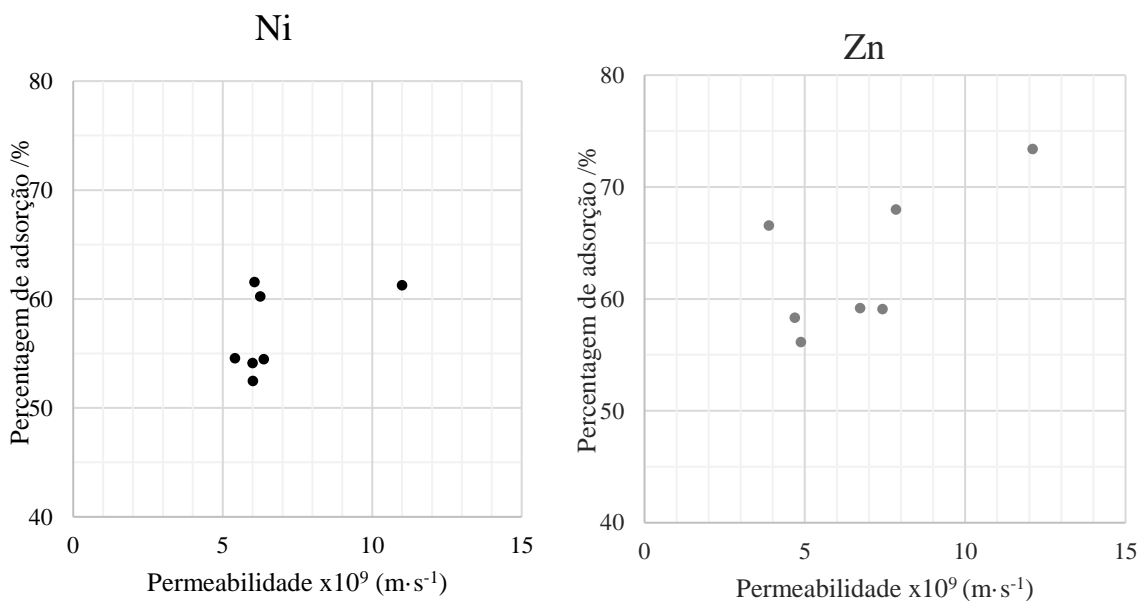
<b>Níquel</b>			
	<b>P x10<sup>9</sup> (m·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>C (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>%</b>
#SP0.03-P1-pH5	5.4	346.8	54.55
	6.3	304.8	60.23
	11.0	295.8	61.25
	6.0	350.1	54.12
	6.0	363.5	52.46
	6.4	363.5	54.46
	6.1	296.0	61.55
#SP0.03-P3-pH5	5.1	359.6	52.87
	5.8	264.9	65.38
	5.8	340.8	55.74
#SP0.03-P5-pH5	8.0	270.3	64.62
	6.4	248.9	67.47
#SP0.03-P7-pH5	6.6	297.1	61.10
#PP3-pH5	18.1	291.3	61.83

Tamanho do biochar de pinheiro: P- 31.2 µm, PP- 61.6 µm. C é a concentração mássica.

**TABELA C.4** - Resultados obtidos nos ensaios de percolação do solo contaminado com Zn com a utilização de biochar de pinheiro: permeabilidade do sistema (P), concentração do lixiviado (C) e percentagem de adsorção (%).

<b>Zinco</b>			
	<b>P x10<sup>9</sup> (m·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>C (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>%</b>
#SP0.03-P1-pH5	3.9	171.5	66.54
	4.9	224.2	56.14
	4.7	213.4	58.30
	12.1	136.3	73.37
	6.7	209.0	59.15
	7.4	209.4	59.07
	7.8	164.3	67.96
	#SP0.03-P3-pH5	4.1	185.0
5.3		219.0	57.16
6.3		179.9	64.92
#SP0.03-P5-pH5		3.1	218.4
	5.8	215.4	57.83
#SP0.03-P7-pH5	5.2	238.3	53.34
#PP3-pH5	18.6	227.6	55.26

Tamanho do biochar de pinheiro: P- 31.2 µm, PP- 61.6 µm. C é a concentração mássica.



**FIGURA C.1** – Percentagem de adsorção do Ni e do Zn em função da permeabilidade no ensaio #SP0.03-P1-pH5 realizado.




## **Segurança na dissertação**

Ao longo da dissertação foram utilizadas diferentes substâncias em laboratório. De forma a promover boas práticas de segurança, foi realizado o levantamento da informação de risco e prevenção dos diferentes materiais.

Na **TABELA S.1** encontra-se o resumo das fichas de segurança de cada material utilizado.

TABELA S.1 – Resumo da informação de segurança das substâncias utilizadas ao longo da dissertação.

Substância	Pictogramas	Palavras-sinal	Advertências de perigo	Recomendações de prudência	Recomendações de manuseio e armazenagem segura
Ácido clorídrico, 6M		Atenção	H290, H315, H319, H335	P305+ P351+ P338	<b>Precauções para um manuseamento seguro.</b> Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação do vapor ou da névoa. <b>Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades.</b> Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente hermeticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Os contentores abertos devem ser cuidadosamente fechados de novo e têm de ficar direitos para evitar a dispersão. Recipientes de metal devem ser forrados. Corrói metal. A pressão contida nos contentores fechados hermeticamente pode aumentar sob a influência do calor.
Biochar	a	a	a	a	a
LigniOx-LB	a	a	a	a	a
MWCNTs	a	a	a	P233, P260, P273, P280	Uso de proteção pessoal no laboratório: máscara tipo N95 (US), proteção dos olhos, luvas
Nitrato de cobre (II) di-hidratado		Perigo	H272, H302, H315, H318, H410	P210, P220, P221, P280, P305 + P351 + P338 + P310	Uso de proteção pessoal no laboratório: máscara tipo N95 (US), proteção dos olhos, luvas.
Nitrato de níquel (II) hexa-hidratado		Perigo	H272, H302+ H332, H315, H318, H334, H372, H410	P201, P221, P273, P280	Uso de proteção pessoal no laboratório: máscara tipo N95 (US), proteção dos olhos, luvas
Pluronic F-127	a	a		P301+P330, P338	Uso de proteção pessoal no laboratório: máscara tipo N95 (US), proteção dos olhos, luvas
SDBS		Perigo	H302, H315, H318	P280, P301+ P312+ P330, P305+ P351+ P338+P310	Uso de proteção pessoal no laboratório: máscara tipo N95 (US), proteção dos olhos e cara, luvas

Sulfato de zinco (II) hepta- hidratado		Perigo	H302, H318, H410	P273, P280, P305+ P351+ P338	Uso de proteção pessoal no laboratório: máscara tipo N95 (US), proteção dos olhos, luvas
--	---	--------	---------------------	------------------------------------	---

a – não aplicável  
Fonte. Merck (2018)

### *Descrição dos códigos utilizados*

Na descrição dos perigos e das recomendações associados foram utilizados códigos cuja descrição se encontra desenvolvida nos próximos pontos.

#### Advertências:

- H272.** Pode agravar um incêndio, comburente.
- H290.** Corrosivo para os metais.
- H302.** Nocivo se ingerido.
- H315.** Provoca irritação cutânea.
- H317.** Pode causar uma reação alérgica cutânea.
- H318.** Provoca lesões oculares graves.
- H319.** Provoca irritação ocular grave.
- H332.** Nocivo se inalado.
- H334.** Quando inalado pode provocar sintomas alérgicos, de asma ou dificuldades respiratórias.
- H335.** Pode provocar irritação respiratória.
- H341.** Suspeito de provocar defeitos genéticos.
- H372.** Provoca danos aos órgãos por exposição repetida ou prolongada
- H410.** Muito tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados.
- H412.** Nocivo para os organismos aquáticos com efeitos prolongados.

#### Recomendações:

- P201.** Obtenha instruções específicas antes da utilização.
- P210.** Manter longe de calor/faíscas/chamas/superfícies quentes. Não fumar.
- P220.** Armazenar fora do alcance de material/substâncias combustíveis.
- P221.** Tomar todas as precauções para não misturar com combustíveis, compostos de metal pesado, ácidos e alcalis.
- P233.** Manter o frasco apertado e selado.
- P260.** Não respirar pó/gás/nevoeiro/vapor/spray.
- P273.** Evitar a libertação para o meio ambiente.
- P280.** Use luvas de proteção, roupa protetora, proteção ocular.
- P301.** Se engolido.
- P305.** Se inalado.

**P310.** Ligar para o médico ou centro de envenenamento.

**P312.** Ligar para o médico ou centro de envenenamento se não se sentir bem.

**P330.** Enxaguar a boca.

**P338.** Remover as lentes de contacto. Se presente e fácil de fazer. Continuar a enxaguar.

**P351.** Enxaguar cuidadosamente com água por vários minutos.