



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Liliana Farinha Cardoso

REMEDIÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS
POR METAIS PESADOS – COMBINAÇÃO DE
NANOTECNOLOGIAS E ADITIVOS NATURAIS

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, na área de Especialização em Território e Gestão do Ambiente, orientada pelo Professor Doutor António Alberto Santos Correia e apresentada ao Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Fevereiro de 2020

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
Departamento de Engenharia Civil

Liliana Farinha Cardoso

Remediação de solos contaminados por metais pesados — combinação de nanotecnologias e aditivos naturais

**Remediation of contaminated soils with heavy metals — a combination of
nanotechnologies and natural additives**

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, na área de Especialização em Território e Gestão do Ambiente,
orientada pelo Professor Doutor António Alberto Santos Correia

Esta Dissertação é da exclusiva responsabilidade do seu autor. O Departamento de Engenharia Civil da FCTUC
declina qualquer responsabilidade, legal ou outra, em relação a erros ou omissões que possa conter.

Fevereiro de 2020



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação só foi possível devido ao apoio e acompanhamento constante de pessoas que respeito e admiro. Por isso, gostava de deixar algumas palavras de forma a demonstrar o meu apreço e gratidão:

Ao professore Doutor António Alberto Santos Correia pela disponibilidade demonstrada, pelas diversas sugestões e conhecimentos partilhados.

À professora Doutora Maria Graça Bontempo Vaz Rasteiro, pela colaboração no estudo, pela disponibilidade demonstrada e pelos conhecimentos partilhados.

Ao Sr. José António Lopes, pelas incansáveis horas no laboratório de Geotecnia, pela boa disposição, pelos conhecimentos partilhados e pela disponibilidade sempre demonstrada.

À minha colega de laboratório, Beatriz Azevedo, pela disponibilidade e apoio no trabalho experimental.

Aos meus amigos de Coimbra e Sertã, pela paciência, pela motivação e pela disponibilidade em todos os momentos difíceis que passamos nestes anos. Obrigada por nunca me terem deixado desistir.

À minha família, em especial aos meus pais e irmão, pela paciência e pelo apoio fundamental não só na realização deste trabalho mas durante todo o meu percurso académico.

RESUMO

O aumento da degradação do planeta causado pelas atividades humanas é uma preocupação crescente a nível mundial. Nos últimos anos, devido ao crescimento populacional e à expansão contínua da produção industrial, das atividades agrícolas e da exploração mineira, houve um aumento de contaminações por compostos químicos perigosos em diversos locais do planeta.

O objetivo do presente estudo é investigar a aplicação de nanopartículas (nanotubos de carbono de paredes múltiplas) e aditivos naturais mais sustentáveis, tais como a argila na remediação de solos contaminados com metais pesados. Os solos objeto de estudo são o saibro e argila e o solo mole do Baixo Mondego, contaminados artificialmente por metais pesados (níquel e zinco).

Numa primeira fase, é estudada a utilização de surfactantes (SDBS- Pluronic F-127) na dispersão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) e estudada a capacidade destes últimos em imobilizar os metais pesados da mistura (saibro e argila) contaminados por metais pesados, realizando ensaios de adsorção em solo. Os resultados mostram que a afinidade de adsorção era muito elevada, sendo os metais pesados adsorvidos quase na totalidade.

Na segunda fase, é investigada a aplicação da mistura de solo e argila como materiais com capacidade para imobilizar os metais pesados no solo mole do Baixo Mondego contaminado, através de ensaio de adsorção em solo. Recorreu-se a dois métodos distintos de análise, como a introdução da mistura de solo e da argila como barreira reativa / filtro e/ou como aditivos naturais.

Os resultados obtidos mostram que os dois métodos conseguem adsorver quase na totalidade os metais pesados, sendo que a argila apresenta os melhores valores. Todos os sistemas aplicados nesta dissertação constituem alternativas sustentáveis e promissoras para o tratamento de solos contaminados por metais pesados.

Palavras-chave: Remediação, Metais Pesados, aditivos naturais, adsorção, MWCNTs, surfactantes

ABSTRACT

There is a growing worldwide concern related to the degradation of the planet caused by human activities. In recent years, due to population growth and the continuous expansion of industrial production, agricultural activities, and mining, there has been an increase in contamination by dangerous chemical compounds in various locations on the planet.

The aim of the present study is to investigate the application of nanoparticles (multi-walled carbon nanotubes) and more sustainable natural additives (e.g. clay) in the remediation of soils contaminated with heavy metals. The soils used in this study are grit and clay and the soft soil of Baixo Mondego, artificially contaminated by heavy metals (nickel and zinc).

In the first phase, the use of surfactants (SDBS-Pluronic F-127) in the dispersion of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) is tested in the mixture (i.e. gravel and clay) to understand the heavy metals immobilization capacity using soil adsorption tests. The results show that the adsorption affinity is very high. After the analysis, heavy metals were almost completely adsorbed.

In the second phase, the application of the mixture of soil and clay as materials capable of immobilizing heavy metals is investigated in the contaminated soft soil of Baixo Mondego, through soil adsorption testing. Two different methods of analysis were used, such as the introduction of the mixture of soil and clay as a reactive barrier/filter and/or as natural additives.

The results obtained show that both methods are able to adsorb almost all heavy metals, however, clay presented best values. All systems applied in this dissertation are sustainable and promising alternatives for the treatment of soils contaminated by heavy metals.

Keywords: remediation, heavy metals, natural additives, adsorption, MWCNTs, surfactants, soil

ÍNDICE

1	Introdução.....	1
1.1	Estrutura da dissertação	2
2	Revisão Bibliográfica.....	3
2.1	Contaminação de solos por Metais Pesados	3
2.2	Solos contaminados por metais pesados em Portugal	4
2.3	Técnicas de Remediação.....	7
2.4	Aplicação de argilas na remediação de solos contaminados por metais pesados	10
2.5	Aplicação de Nanotubos de Carbono na remediação de solos contaminados por metais pesados.....	12
3	Características dos Materiais.....	17
3.1	Saibro	17
3.2	Mistura de solo: Saibro e Argila	23
3.3	Solo mole do Baixo Mondego	30
3.4	Nanotubos de Carbono.....	31
3.5	Surfactantes.....	31
3.6	Metais Pesados.....	32
4	Procedimento Laboratorial.....	33
4.1	Ensaio de adsorção no saibro– Fase A.....	33
4.2	Ensaio de adsorção na mistura saibro e argila – Fase B.....	34
4.2.1	Procedimento Experimental	34
4.3	Ensaio de adsorção em solo com recurso a barreira reativa / filtro – Fase C.....	36
4.4	Ensaio de adsorção em solo com recurso a aditivos naturais – Fase D.....	38
4.5	Espectrometria de adsorção atómica.....	39
5	Resultados e discussão	41
5.1	Ensaio de adsorção no saibro – Fase A.....	41
5.2	Ensaio de adsorção na mistura saibro e argila – Fase B	41
5.3	Ensaio de adsorção em solo com recurso a barreira reativa / filtro – Fase C.....	43
5.4	Ensaio de adsorção em solo com recurso a aditivos naturais – Fase D.....	45

6	Conclusões e trabalhos futuros	47
6.1	Conclusões	47
6.2	Trabalhos Futuros	48
	Referências Bibliográficas.....	1

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Técnicas de Remediação de solos contaminados por metais pesados. (Gong et al., 2018).....	7
Figura 2.2: Diagrama esquemático que mostra dois exemplos de como controlar poluentes: (a) contenção dos poluentes no local contaminado usando uma parede impermeável; (b) uso de uma parede permeável reativa colocada de modo a que ao passar o contaminado, este fico retido no solo. (Young, 2006).....	11
Figura 2.3: Formas alotrópicas do carbono: (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno e (d) nanotubos de carbono. (Fonseca e Trindade, 2011).....	12
Figura 2.4: Diagrama conceptual de A-Nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs); B-Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) (Tielas et al., 2014).....	13
Figura 2.5: Padrões de CNTs. (a) Nanotubo de parede única em ziguezague; (b) Nanotubo de parede única em poltrona; (c) Nanotubo de parede única na forma quiral. (Fonseca e Trindade, 2011).....	14
Figura 2.6: Representações esquemáticas dos mecanismos pelo qual os surfactantes ajudam a dispersar o SWCNTs. (a) SWCNTs encapsulado em micelas surfactantes cilíndricas (seção transversal e vista lateral); (b) adsorção aleatória sem estrutura, sem arranjo preferencial dos grupos cabeça e cauda (responsável pela estabilização das dispersões). (Vaisman et al., 2006).....	16
Figura 3.1: Local de recolha do solo de Leiria. (Simões, 2012).....	17
Figura 3.2: Limite de liquidez do saibro.....	18
Figura 3.3: Curva Granulométrica do saibro.....	19
Figura 3.4: Granulómetro a Laser LS – 230.....	20
Figura 3.5: Curva Granulométrica do saibro pela técnica de granulómetro laser: a) representação clássica; b) curva de frequências.....	21
Figura 3.6: Triângulo de Feret do Saibro.....	22
Figura 3.7: Ensaio de Compactação ao saibro.....	23
Figura 3.8: Curva Granulométrica da mistura de solo pela técnica de granulómetro laser: a) representação clássica; b) curva de frequência.....	25
Figura 3.9: Identificação da composição mineralógica total do solo.....	26
Figura 3.10: Ensaio DRX da amostra da argila.....	27
Figura 3.11: Ensaio de DRX - amostra após exposição a glicol.....	27
Figura 3.12: Ensaio de DRX - amostra após aquecimento.....	28
Figura 3.13: Ensaio Proctor a) Curva de compactação b) Ensaio inválido, devido à excessiva presença de água.....	29
Figura 3.14: Triângulo de Feret da mistura de Solos (50% saibro e 50% argila, w/w).....	29
Figura 4.1: Pormenor da célula de percolação.....	36

Figura 4.2: Pormenor da célula de percolação	38
Figura 5.1: Ensaio de adsorção em solo (saibro e argila): sem e com a adição de MWCNTs.	43
Figura 5.2: Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo (solo mole do Baixo Mondego contaminado): sem e com barreira reativa/filtro.....	45
Figura 5.3: Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo (solo mole do Baixo Mondego): sem e com aditivos naturais.....	46

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1 - Valores limite de concentração de metais pesados nos solos em função do seu pH. (Decreto-Lei N.276/2009)	5
Quadro 2.2 - Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola. (Decreto-Lei N.276/2009).....	6
Quadro 2.3 - Valores limite para as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidos nos solos cultivados, com base numa média de 10 anos. (Decreto - Lei N. 276/2009).....	6
Quadro 2.4 - Valores de referência, de acordo com a legislação de Ontário, Legislação Holandesa e o Projeto de Decreto-Lei Português para solos com uso industrial. (Agência Portuguesa do Ambiente, 2019;Matos, 2016).....	7
Quadro 3.1 - Características do solo mole do Baixo Mondego. (Villarrol & Oliveira,2018; Matos, 2016).....	30
Quadro 3.2 - Características dos MWCNTs. (Matos,2016).....	31
Quadro 3.3 - Características dos surfactantes estudados: Pluronic F-127 e SDBS. (Afonso, 2018).....	31
Quadro 3.4 - Pesos moleculares dos iões em estudo e dos sais utilizados (Afonso, 2018).....	32
Quadro 4.1 - Massa de sal utilizada na contaminação do solo saibro (por cada 136g da amostra).....	34
Quadro 4.2 - Massa de sal utilizada na contaminação do solo mole do Baixo Mondego (por cada 38,4g de amostra).....	38
Quadro 4.3 - Massa de sal utilizada na contaminação do solo mole do Baixo Mondego aditivado (por cada 31,37g de amostra).....	39
Quadro 4.4 - Limites de deteção AAS para cada ião metálico. (Afonso, 2018).....	40
Quadro 5.1 - Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo (mistura saibro e argila): sem e com a adição de MWCNTs.....	42
Quadro 5.2 - Eletronegatividade e raio atómico dos metais pesados.....	42
Quadro 5.3 - Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo (solo mole do Baixo Mondego): sem e com a adição de barreiras reativas/filtros.....	44

Quadro 5.4 - Resultados dos ensaios de adsorção em solo (solo mole do Baixo Mondego): sem e com aditivos naturais.....46

SIGLAS E ACRÓNIMOS

AAS – Espectrometria da adsorção atómica

AIPEA – Comité da Nomenclatura da Associação Internacional para o estudo das Argilas

APA – Associação Portuguesa do Ambiente

BS - British Standards

CIEPQPF – Chemical Process Engineering and Forest Products Research Centre

CNTs – Nanotubos de Carbono (Carbon Nanotubes)

CVG – AAS – Espectrometria de adsorção Atómica de Geração de Vapor Químico

DEC – FCTUC – Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

DRX – Difração Raios - X

EN- Norma Europeia (European Standard)

ERASE – Empresa de Regeneração das Águas e Solos Contaminados de Estarreja

ETAAS – Espectrometria de adsorção Atómica com Camara de Grafite

FAAS – Espectrometria de adsorção Atómica de Chama

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

ISO - International Organization for Standardization

LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil

LS – DCTUC – Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra

METALIMEX – Indústria e Comercio de Metais e Minerais

MWCNTs – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (Multiple Walled Carbon Nanotubes)

NP - Norma Portuguesa

PVC - Policloreto de Vinilo

SDBS – Sodium Dodecylbenzeno Sulfonate

SGV – Soil Guideline Values´

SWCNTs – Nanotubos de Carbono de Parede Simples (Single Walled Carbon Nanotubes)

SIMBOLOGIA

As – Arsénio

Ca – Cálcio

Cd – Cadmio

Cd^{2+} - Ião de Cadmio

Cr – Crómio

Cu – Cobre

Cu^{2+} - Ião de Cobre

Fe- Ferro

G – Densidade das partículas sólidas

Hg – Mercúrio

IP – Índice de Plasticidade

Mg – Magnésio

NaCl – Cloreto de Sódio

Ni – Níquel

Ni^{2+} - Ião de Níquel

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Nitrato de Níquel (II) hexa - hidratado

OM – Teor em Matéria Orgânica

Pb – Chumbo

Se – Selénio

w - Teor em água natural

w_L - Limite de liquidez

w_P - Limite de Plasticidade

w_{opt} - Teor de Água Ótimo

y_d - Peso Volúmico Máximo

Zn - Zinco

Zn^{2+} - Ião de Zinco

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - Sulfato de Zinco (II) hepta - hidratado

1 INTRODUÇÃO

O solo é um sistema natural rico, composto por minerais, matéria orgânica, gases líquidos e organismos com interações dinâmicas (Yu et al., 2019). A rápida industrialização e urbanização resultaram numa contaminação generalizada dos solos, levando à libertação de diversos metais pesados, como o Cr, As, Cd, Hg, Pb, Se, Zn e Ni (Gong et al., 2018) originando que por todo o mundo existam mais de 20 milhões de hectares de solo contaminado por este tipo de materiais (Liu et al., 2018).

A contaminação de solos é uma preocupação global e pode ser considerada como uma grande barreira para o desenvolvimento sustentável. Como resultado, o nosso ecossistema sofreu um desequilíbrio, causando assim uma crescente perda económica e danos na saúde humana (Mao et al., 2015).

A contaminação ambiental pode ocorrer de forma natural ou antropogénica. Fenómenos naturais como a meteorização e erupções vulcânicas contribuem de forma significativa para a poluição por metais pesados. Como atividades antropogénicas temos a atividade mineira, produção industrial (como a queima de carvão, plásticos, preservação de madeiras, processamento de metal em refinarias ou em centrais nucleares), uso doméstico e agrícola de metais e de compostos que apresentam na sua constituição estes tipo de metais (Tchounwou et al., 2012).

Cada vez mais, as pessoas estão mais conscientes e novas tecnologias (como a fito remediação) têm sido desenvolvidas para a remediação de solos contaminados. Em contraste com os contaminantes orgânicos, os metais pesados são altamente resistentes à degradação induzida por agentes biológicos ou químicos, levando a que persistam no solo por um longo período de tempo (anos). Por exemplo o chumbo (Pb) tem um período de persistência no solo de 150 a 5000 anos. Portanto, é crucial que se implementem tecnologias inovadoras e específicas no local, de maneira a que se possam remediar de maneira viável e mais eficiente os solos contaminados por metais pesados (Khalid et al., 2017).

O objetivo inicial desta dissertação consistia na aproximação de ensaios laboratoriais a uma situação real, tendo sido idealizado ensaios de percolação em amostras de solo contaminado artificialmente e onde seriam introduzidos materiais com propriedades de adsorção (como os nanotubos de carbono, biochar de carvalho e nanoargilas), com o intuito de avaliar a capacidade destes em imobilizar os metais pesados num solo contaminado.

Ao longo do estudo, e após a realização do ensaio de adsorção em solo notou-se que o saibro não permitia a realização de tal ensaio derivado ao tempo reduzido de percolação. Face a tais resultados foi decidido produzir artificialmente um solo em laboratório, adicionando ao saibro partículas finas (argila). A esta mistura de solo foi adicionado nanotubo de carbono de paredes múltiplas. Quando o ensaio de adsorção por percolação foi realizado constatou-se que não iria ser possível de o realizar pois o solo já continha em si mesmo uma elevada capacidade de adsorção. Tal implicou a redefinição do plano de ensaios, e uma vez que a mistura de solo possuía tal capacidade de adsorção, este foi usado como material para remediar outro solo (solo mole do Baixo Mondego contaminado artificialmente).

Foram utilizadas duas técnicas, a primeira consistiu em usar a mistura de solo e a argila como barreira reativa/filtro e a segunda usando-os como aditivos naturais do solo mole do Baixo Mondego contaminado.

A capacidade de adsorção de metais pesados destes dois sistemas foi avaliada através de ensaios de percolação.

1.1 Estrutura da dissertação

O presente trabalho está dividido em seis capítulos, a saber: No capítulo um elaborando-se uma visão geral sobre a contaminação do solo e revelando-se o objetivo da dissertação; no capítulo dois a revisão bibliográfica esta focada na literatura existente acerca de contaminação por metais pesados, técnicas de remediação utilizadas e a sua evolução ao longo dos anos. A par disso, também se contextualizou a situação de Portugal Continental em termos de locais contaminados e legislação. No capítulo três é realizada a caracterização dos materiais utilizados no estudo bem como os diferentes solos utilizados (solo mole do Baixo Mondego, saibro e argila), nanotubos de carbono e surfactantes. No capítulo quatro explica-se o procedimento laboratorial realizado em cada experiência assim como a técnica de espectrometria de adsorção atômica utilizada. No capítulo cinco são apresentados os resultados e realizada uma discussão lógica e crítica à cerca destes. Por fim, o capítulo seis apresenta as conclusões e propostas de trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo analisa-se o enquadramento do estudo na literatura, através de pesquisas bibliográficas sobre os conceitos abordado, dividindo-se nos seguintes segmentos: contaminação de solos por metais pesados, solos contaminados por metais pesados em Portugal, técnicas de remediação, aplicação de argilas nos solos contaminados por metais pesados e aplicação de nanotubos de carbono nos solos contaminados por metais pesados.

2.1 Contaminação de solos por Metais Pesados

A poluição por metais pesados nos solos constitui uma perturbação altamente complexa no equilíbrio do sistema ecológico. Os solos contêm, de forma natural, uma ampla diversidade de elementos metálicos, e cada metal pode estar presente em diferentes concentrações e com diferentes espécies químicas (Pradesh, 2010).

Metais como o Fe, Zn, Ca e Mg apresentam elevada importância biológica para o homem e são encontrados em diversos medicamentos (Jiwan & Ajay, 2011), participam na formação de estruturas proteicas e na pigmentação, em processos de oxidação-redução, na regulação da pressão osmótica, manutenção do equilíbrio iónico, assim como na componente enzimática das células (Systems et al., 2013). Já o Cu, Ni, Cd, Zn, Cr e Pb são os principais causadores de poluição (Jiwan & Ajay, 2011) e a sua biodisponibilidade depende, em grande parte, das características do solo e da flora aí presente (Mustafa & Komatsu, 2016). A acumulação excessiva de metais pesados nos solos agrícolas resulta no aumento da adsorção nas culturas alimentares, o que por sua vez pode induzir sérios riscos para a saúde humana. Mesmo em baixas concentrações os metais pesados podem ser prejudiciais para os seres humanos (Vardhan et al., 2019).

Os metais pesados são poluentes perigosos que, apesar de ocorrerem naturalmente, são libertados em grandes quantidades no meio ambiente devido a atividades antropogénicas. Depois de disponibilizados para o meio, os metais acabam nos solos onde se vão acumular, pois não sofrem degradação, afetando negativamente a fauna e flora (Vareda et al., 2016).

Mais especificamente, o Zinco está presente no solo de forma natural, mas as diversas fontes antropogénicas levam a que a sua concentração aumente (Cristaldi et al., 2017). O Zn contribui para a divisão celular, síntese proteica, assim como para o metabolismo de carboidratos, lípidos e ácidos nucleicos (Systems et al., 2013). Mas a sua utilização na indústria, derivada das suas capacidades químicas e metalúrgicas, causa sérios problemas no ambiente. É utilizado na

galvanização de superfícies de ferro e aço, chegando ao meio ambiente por via da sua indústria, atividade mineira, queima de carvão e da queima de resíduos (Vardhan et al., 2019). A sua atividade no solo depende das propriedades deste, como o pH, troca catiónica e de outros elementos químicos (Cristaldi et al., 2017). O envenenamento por Zn pode causar diarreia, cólicas abdominais, náusea, vomito e anemia (Vardhan et al., 2019).

O Níquel é um elemento que encontramos no ambiente apenas em concentrações muito baixas de forma natural, mas quando a sua concentração excede o máximo tolerável pode tornar-se perigoso, tanto para os humanos como para os animais. As principais fontes de contaminação por níquel no solo são as indústrias de galvanoplastia, combustão de combustíveis fósseis, mineração e galvanização de níquel. Este é libertado no ar por centrais elétricas e incineradoras de lixo, depositando-se no solo após sofrer reações de precipitação (Wuana & Okieimen, 2011).

2.2 Solos contaminados por metais pesados em Portugal

Em Portugal, devido às atividades antropogénicas como, a indústria, a atividade mineira e às práticas agrícolas incorretas, muitos são os lugares que se encontram contaminados e degradados por metais pesados. Por isso a criação de planos e medidas de remediação é de extrema importância. Como exemplo de zonas contaminadas pela atividade industrial e que levaram à criação de novas medidas, temos a EXPO 98 em Lisboa, que foi a primeira grande ação de remediação de solos contaminados. Devido a estar ocupado por uma refinaria de petróleo, parques de armazenamento de combustíveis, fábrica de ácido sulfúrico, uma unidade de craking, um aterro e um matadouro, apresentava grandes preocupações para os seres humanos assim como para o ambiente. Outro exemplo alvo de um plano integrado de remediação de solos contaminados (incluindo metais pesados) é Estarreja, onde foi implementado o Projeto ERASE pela Empresa de Regeneração das Águas e Solos contaminados de Estarreja dada a existência de resíduos de pirite contaminados com As e Pb assim como lamas contendo Hg, devido à atividade industrial da zona. Por fim, o Parque METALIMEX em Setúbal onde, durante aproximadamente 10 anos foram depositadas 43000 toneladas de escórias de alumínio (aparas altamente tóxicas que foram depositadas a céu aberto), também foi alvo de intervenção.

Relativamente às áreas mineiras, existem 10 minas no grupo dos sulfuretos polimetálicos maciços, 28 minas no grupo dos metais básicos, 12 minas no grupo do ouro, 61 minas no grupo dos minérios radioativos, 40 minas no grupo do estanho e volfrâmio, 16 minas no grupo do ferro e/ou manganês e 8 minas no grupo “outros”, distribuídas por Portugal continental e que continuam a preocupar a APA (Ribeiro, 2013).

Com o objetivo de proteger os solos que se encontram contaminados, várias são as organizações que estabelecem valores de referência, como por exemplo a SGV (Soil Guideline Values). Contudo, apresentam discrepâncias a nível mundial, pois não existem valores definidos de forma unilateral existindo falta de informação legal, levando a que a sua utilização cause diversos problemas.

Em Portugal, existem diversos instrumentos político – legais que, de forma sectorial (por exemplo, no domínio do ordenamento do território, da água, dos resíduos, das lamas de depuração em solos agrícolas), incluem referências no âmbito do solo, de forma a promover o equilíbrio no desenvolvimento socioeconómico das regiões (Ribeiro, 2013). O Decreto-Lei nº 142/2008 (atualizado pelo Decreto-Lei nº 42 – A/2016, de 12/08) aplica medidas relativas ao sancionamento das atividades que colocam em risco áreas protegidas, alterando as suas características físico-químicas e comprometendo a sua atividade regular. O Decreto-Lei nº 276/2009 de 2 de outubro preceitua sobre a gestão de lamas de depuração, e define valores limite de emissão de determinados compostos, incluindo os metais pesados. Por fim, o Decreto-Lei nº 127/2013 de 30 de agosto (Retificação nº 45-A/2013, de 29/10), direcionado para as emissões da indústria, visa a promoção e proteção dos solos, água e ar, proporcionando assim, uma proteção indireta dos solos (Decreto-Lei N.276/2009), sendo disso exemplo os valores limites de metais pesados indicados no mesmo Decreto-Lei (Quadros 2.1, 2.2 e 2.3).

Quadro 2.1: Valores limite de concentração de metais pesados nos solos em função do seu pH. (Decreto-Lei N.276/2009)

Parâmetro	pH ≤ 5,5	5,5 ≤ pH ≤ 7	pH > 7 (*)
	mg/kg de matéria seca		
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

Quadro 2.2: Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à aplicação no solo agrícola. (Decreto-Lei N.276/2009)

Parâmetro	Valores limite (mg/kg de matéria seca)
Cádmio	20
Cobre	1000
Níquel	300
Chumbo	750
Zinco	2500
Mercúrio	16
Crómio	1000

Quadro 2.3: Valores limite para as quantidades anuais de metais pesados que podem ser introduzidos nos solos cultivados, com base numa média de 10 anos. (Decreto-Lei N.276/2009)

Parâmetro	Valores limite (kg/ha/ano)
Cádmio	0,15
Cobre	12
Níquel	3
Chumbo	15
Zinco	30
Mercúrio	0,1
Crómio	4,5

Como Portugal ainda apresenta uma legislação incompleta, é recorrente utilizar a legislação internacional. Segundo a APA, pode ser utilizada a Norma de Ontário ou a legislação Holandesa de forma a delinear a qualidade do solo. No entanto, estas apresentam desvantagens, já que não têm em consideração a especificidade geológica-litológica, climática, topográfica e hidrogeológica de cada região portuguesa e a consequente especificidade dos respetivos solos.

Desde o início dos anos 70 que o governo de Ontário desenvolveu políticas e normas que tiveram como objetivo a redução ou eliminação de substâncias que provocam a degradação e poluição de solos, águas subterrâneas e sedimentos (Ribeiro, 2013). Como documento mais atualizado, temos “Rationale for development of soil and groundwater standards for use at contaminated sites in Ontario” emitido a 15 de abril de 2011 pelo Ministério do Ambiente de Ontário, onde se definem as concentrações máximas para solos superficiais (Ontario Ministry of the Environment, 2011) (Quadro 2.4). Já a Holanda foi o primeiro país europeu a implementar políticas e legislação direcionadas à reabilitação de solos contaminados. De acordo com a legislação deste país são estabelecidos valores de intervenção, isto é, valores de concentração que quando ultrapassados exigem remediação, qualquer que seja o uso do solo (RMIE, 2009) (Quadro 2.4).

Quadro 2.4: Valores de referência, de acordo com a legislação de Ontário, Legislação Holandesa e o Projeto de Decreto-Lei Português para solos com uso industrial. (Agência Portuguesa do Ambiente, 2019 e Matos, 2016)

	Lei dos Solos Contaminados (APA 2019)	Legislação de Ontário (OME 2011)	Legislação Holandesa (RMIE 2009)
	Valores de Referência (mg/kg)	Valores de Referência (mg/kg)	Valores de Referência (mg/kg)
Pb	120	120	530
Cu	92	230	190
Ni	82	270	100
Zn	290	340	720

Em 2015 surge no nosso país o projeto de Decreto-Lei denominado “Lei de contaminação de solo” com vista a resguardar o ambiente e a saúde humana, estabelecendo valores de referência para as concentrações de substâncias tóxicas, de forma a que estas não sejam ultrapassados. Passados 5 anos, apresenta-se na fase de consulta pública ainda à espera de aprovação.

2.3 Técnicas de Remediação

Devido ao alto risco para a saúde humana e para a segurança ecológica, os solos contaminados por metais pesados precisam de ser remediados de modo a que possa ocorrer a sua recuperação. Tendo por base esse objetivo, os métodos de remediação dividem-se em: Remediação física, química, biológica e microbiana (Figura 2.1).

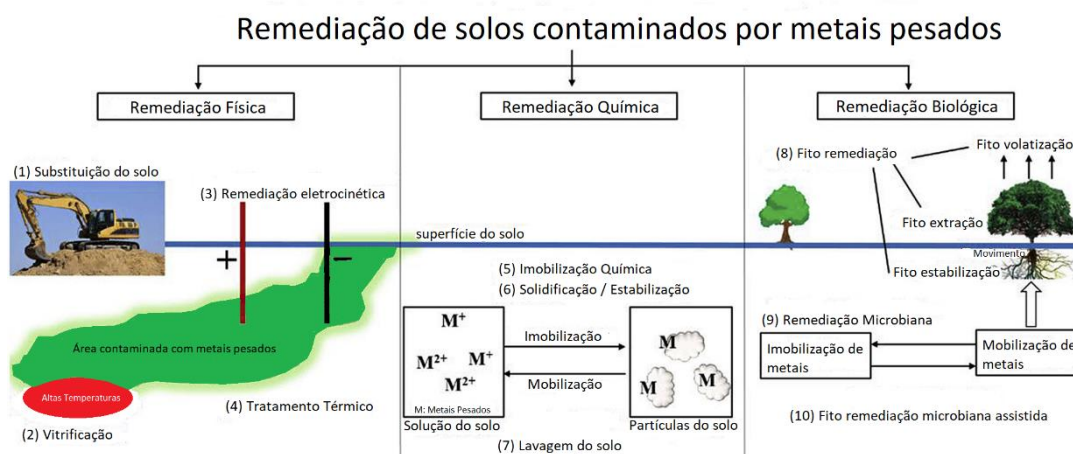


Figura 2.1: Técnicas de Remediação de solos contaminados por metais pesados. (Gong et al., 2018)

Relativamente à **remediação física**, esta subdivide-se pela Substituição do solo, Isolamento do solo, Vitrificação e Eletrocinética. A substituição do solo era até 1984, o método mais comum utilizado na remediação de solos contaminados. Este método pode isolar completamente o solo

e o ecossistema contaminado, diluindo a concentração de metais pesados. Em contrapartida, é uma técnica cara e que exige elevada mão de obra.

No isolamento do solo, existe a separação do solo contaminado daquele que não se encontra contaminado pela criação de barreiras profundas, de modo a que haja uma remediação completa. Apesar de ser um processo de fácil aplicação, apresenta um elevado custo devido à necessidade de materiais e energia.

Na vitrificação são introduzidos eléctrodos no solo, aplicado por um diferencial térmico. Os metais pesados têm a capacidade de serem transportados numa corrente térmica e depois solidificar à medida que vão arrefecendo, levando à formação de um material vítreo. Pode ser realizada ex ou in situ, estando associado a elevados custos de energia podendo ainda levar à produção de gases tóxicos. Elevados teores de argila e humidade podem prejudicar a eficiência do processo (Bhandari et al., 2007). A temperatura de vitrificação desempenha um papel fundamental no movimento de metais pesados (Khalid et al., 2017).

Por fim, a remediação eletrocinética apresenta-se como um método novo e económico para a remediação de solos. É um processo que requer um solo com baixa permeabilidade e o pH precisa de ser controlado (Khalid et al., 2017). Envolve a passagem de uma corrente eléctrica de baixa intensidade entre um cátodo e um ânodo inseridos no solo contaminado (Bhandari et al., 2007).

Na **remediação química** existem várias técnicas tais como a estabilização química, solidificação/estabilização e a lavagem do solo (Gong et al, 2018).

Na estabilização química, agentes imobilizadores são adicionados ao solo de forma a diminuir o movimento, a biodisponibilidade e a bioacessibilidade dos metais pesados. Os metais podem ser fixados por processos de precipitação química, troca iónica e adsorção. Minerais de argila, compostos de fosfato, compostos orgânicos, óxidos de metal e biochars (Wei et al.,2020) podem ser usados como agentes de correção. É uma solução económica, simples e rápida, mas não remove os metais pesados do solo e a estabilidade a longo prazo deve ser controlada (Gong et al., 2018).

A solidificação/estabilização é utilizada pois apresenta baixo custo de operação e é de fácil utilização (Gong et al., 2018). O processo de solidificação envolve a adição de agentes aglutinantes a um solo contaminado, de forma a conferir estabilidade física, formando um produto sólido e reduzindo o acesso a agentes externos. A estabilidade (ou fixação) envolve a adição de reagentes ao solo contaminado com o objetivo de produzir constituintes quimicamente mais estáveis (Wuana & Okieimen, 2011). Como resultado final, pretende-se

atingir e manter as propriedades físicas desejáveis e estabilizar quimicamente permanentemente os contaminantes na fase sólida, evitando por fim, que os produtos químicos prejudiquem o ambiente (Gong et al., 2018).

Por fim, na lavagem do solo procede-se à remoção dos metais pesados dos solos contaminados usando vários reagentes e extratores com o intuito de lixiviar os metais pesados. Os reagentes e extratores utilizados podem ser, por exemplo, a água, ácidos inorgânicos, ácidos orgânicos, agentes quelantes e surfactantes. O solo contaminado é escavado e misturado com a solução extratora durante um determinado período de tempo tendo por base o tipo de solo e os metais (Gong et al., 2018). Através da precipitação, troca iônica, quelação ou adsorção os metais pesados presentes no solo, na fase líquida, são separados do lixiviado (Khalid et al., 2017). É um método rápido que remove permanentemente os metais do solo, mas apresenta alto custo (Gong et al., 2018).

A **remediação biológica** é a técnica mais ecológica, pois tem por princípio retificar e restabelecer as condições naturais do solo. Utiliza microrganismos e plantas, naturais ou geneticamente modificadas, para purificar ou remover os metais pesados, assim como melhorar a qualidade e restaurar a função do solo. Possui um tempo de correção longo, não é invasiva e é bastante competitiva em termos económicos, pelo que é um método que tem vindo a ser cada vez mais utilizado.

A fitoremediação foi apresentada em 1983 como sendo uma tecnologia que utiliza plantas para remediar e restaurar os locais contaminados. Depende de fatores vegetais e do solo, micróbios, das suas propriedades físico-químicas, biodisponibilidade dos metais, e da capacidade dos organismos em captar, acumular e remover os metais. Subdivide-se por categorias, como: fito estabilização, fito evaporação e fito extração.

A fito estabilização utiliza as plantas para diminuir a biodisponibilidade, assim como o movimento dos metais pesados no solo por meio de mecanismos de adsorção pelas raízes, precipitação química e complexação da zona radicular (Gong et al., 2018). Pode aumentar a fertilização do solo e deve ser monitorizada regularmente de modo a garantir que as condições de estabilização permanecem constantes. A fito extração é movida a energia solar, sendo que aqui a raiz tem a capacidade de captar, transportar e concentrar metais pesados no solo. Durante este processo os metais são transferidos do solo para a biomassa das plantas, sendo esta muito fácil de reciclar, descartar, tratar ou oxidar em comparação ao solo. A fito volatilização envolve a remoção de metais do solo e a sua conversão em vapores menos tóxicos, que são então libertados na atmosfera através do processo de transpiração das plantas. A sua principal desvantagem é que depois do metal ser volatilizado não se consegue controlar o seu comportamento na atmosfera (Khalid et al., 2017).

O método de remediação microbiana, onde se recorre a microrganismos, como as bactérias, fungos e as algas, para induzir a adsorção, precipitação, oxidação e a redução dos metais pesados no solo, causando assim a diminuição da concentração dos contaminantes. O solo é inoculado com os microrganismos por galerias de irrigação ou por spray. É uma tecnologia segura, fácil e eficaz que consome pouca energia, sem risco ambiental ou para a saúde e tem a capacidade de recuperar os metais pesados (Gong et al., 2018).

2.4 Aplicação de argilas na remediação de solos contaminados por metais pesados

À superfície da Terra, a argila representa o mineral com maior disponibilidade e está presente na composição de rochas metamórficas (como o xisto) e rochas sedimentares (Aboudi Mana et al., 2017). Georgius Agricola (1494-1555), o fundador da Geologia, foi o primeiro a oficializar a definição de argila. Cinco séculos depois, o Comité da nomenclatura da Associação Internacional para o estudo das Argilas (AIPEA) definiram a argila (Bergaya & Lagaly, 2013) como sendo um material de ocorrência natural, composto principalmente por minerais de grão fino, que são geralmente plásticos, com uma concentração de água adequada e que endurece quando é seco ou queimado. Embora a argila possua filossilicatos, também pode conter outros materiais como feldspatos, quartzo, óxidos ou hidróxidos que assim conferem-lhe plasticidade (Guggenheim et al., 1995). O pequeno tamanho das partículas e as suas estruturas cristalinas únicas conferem propriedades especiais aos materiais argilosos (Aboudi Mana et al., 2017). As formações dos minerais de argila provêm da ação hidrotérmica, sedimentação e meteorização de rochas aluminossilicatos (Awad et al., 2019).

Grim, em 1962 propôs pela primeira vez a classificação dos minerais de argila, criando assim a base para a definição da nomenclatura e das diferenças entre os minerais argilosos. Segundo Grim os grupos mais importantes são: caulinite, ilite, montmorilonite e por fim a bentonite, sendo que quase todas as argilas podem conter um ou mais constituintes destes grupos (Uddin, 2017). Pauling (1930), foi o primeiro a definir a estrutura cristalina da caulinite (Brigatti et al., 2006). Esta possui pequena área superficial comparada com a montmorilonite, assim como as suas capacidades de troca iónica (Awad et al., 2019). Já a sua capacidade de adsorção varia de moderada a baixa para poluentes orgânicos.

A ilite faz parte da constituição das rochas sedimentares, como o xisto. Não possui propriedades de expansão e possui grande capacidade de adsorção superficial para remover iões divalentes e trivalentes de metais pesados nos solos e águas residuais. São utilizadas também para a produção de cerâmica, azulejos, materiais de construção e cosméticos.

Montmorilonite é o componente mais frequente nas argilas e a sua formação ocorre por alterações químicas induzidas pela meteorização de cinzas vulcânicas. Possui grande capacidade de troca iônica e de expansão. São usadas como matérias primas de produtos terapêuticos e farmacêuticos.

Por último, a bentonite é composta por minerais argilosos como a montmorilonite. Resulta da síntese ou desnitrificação hidrotérmica e subsequente alteração química das cinzas vulcânicas. Apresentam grande capacidade de troca iônica, de expansão e de área superficial (Gong et al., 2018).

As argilas fornecem um método *in situ* de estabilização química, promovendo a imobilização dos íons de metais pesados (Yuan et al., 2013), sendo adicionadas ao solo contaminado de forma a diminuir o transporte, a biodisponibilidade e a bioacessibilidade destes íons, através da precipitação química, troca iônica e adsorção. São de simples aplicação, constituindo um método rápido e económico, mas como não removem os metais do solo, a sua aplicação necessita de ser monitorizada a longo prazo (Gong et al., 2018) (Figura 2.2).

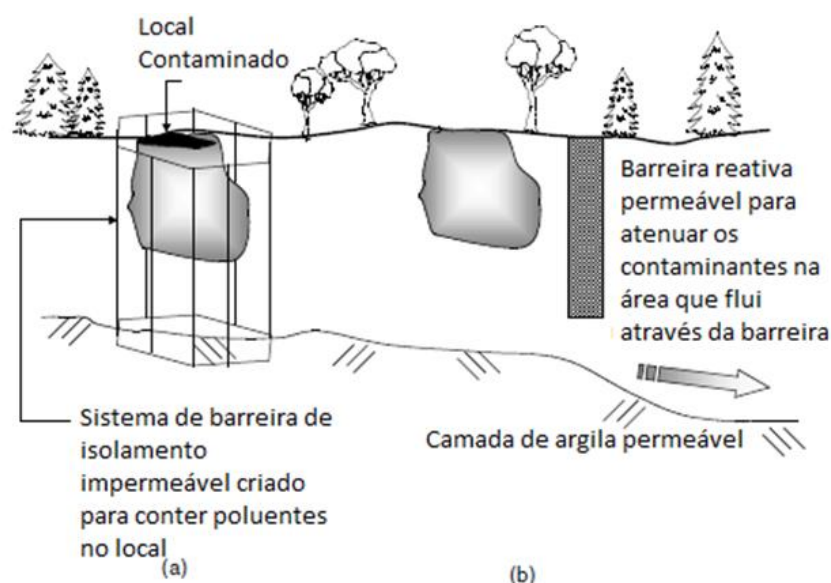


Figura 2.2: Diagrama esquemático que mostra dois exemplos de como controlar poluentes: (a) contenção dos poluentes no local contaminado usando uma parede impermeável; (b) uso de uma parede permeável reativa colocada de modo a que ao passar o contaminado, este fica retido no solo. (Young, 2006)

Também é comum usar argilas como barreiras reativas permeáveis, que são normalmente usadas em aterros de resíduos, de forma a isolar os poluentes, impedindo a migração para o meio circundante. É uma forma de contenção segura, mas temporária, requerendo outras formas de remediação no futuro (Young, 2006)

2.5 Aplicação de Nanotubos de Carbono na remediação de solos contaminados por metais pesados

O carbono é um dos mais ilustres elementos conhecidos e faz parte da constituição de quase toda a matéria viva existente na Terra, para além de ser um componente elementar em diversos alimentos, fármacos e tecidos. Possuindo quatro elétrons de valência, retêm uma grande flexibilidade para a formação de ligações, consequência das diferentes hibridizações, resultando numa quantidade elevada de formas alotrópicas existentes na natureza. Até 1985, a grafite e o diamante eram as duas principais formas alotrópicas conhecidas de carbono livre. Porém, a descoberta feita por H. Kroto (1985), na Universidade de Rico (Texas, EUA) de uma nova forma alotrópica de carbono elementar, conhecida por fulereno, sendo esta formada por moléculas contendo 60 átomos de carbono, arranjadas em pentágonos e hexágonos, iria modificar substancialmente esta situação (Fonseca e Trindade, 2011), como podemos verificar pela Figura 2.3.

Os nanotubos de carbono são fulerenos longos e delgados, nos quais as paredes dos tubos são de carbono hexagonal (estruturas semelhantes à grafite) com coberturas que contêm anéis pentagonais (Vaisman, 2006).

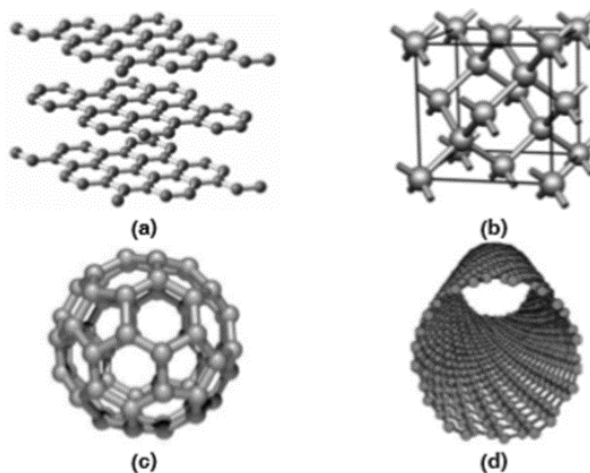


Figura 2.3: Formas alotrópicas do carbono: (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno e (d) nanotubos de carbono. (Fonseca e Trindade, 2011)

Os nanotubos de carbono (CNTs) foram expostos pela primeira vez por Sumio Iijima em 1991. São estruturas formadas por átomos de carbono, de forma cilíndrica, com simetria axial e uma conformação em espiral, designada de quiralidade. São compostos exclusivamente por carbono, tendo uma estrutura básica formada por uma ou por múltiplas folhas de grafeno, enroladas de forma concêntrica e cilíndrica (Fonseca e Trindade, 2011).

Contêm propriedades físico e químicas extraordinárias como grande superfície específica, excelente na transferência de elétrons. Possuem a capacidade de ser manipulados com outros materiais e polímeros condutores de forma a produzir locais quimicamente ativos para diversos fins de aplicação (Han et al., 2019), como nas áreas de armazenamento de hidrogénio, de armazenamento de energia elétrica, células solares e combustíveis e até em biossensores (Tielas et al., 2014).

Existem dois tipos de nanotubos de carbono (CNTs), os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) que possuem apenas uma folha, e os nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs) contendo mais que uma folha de grafeno (Figura 2.4).

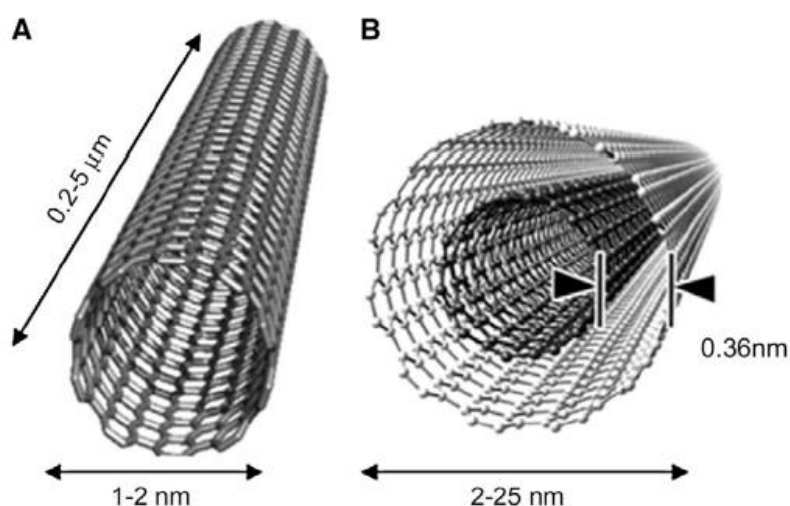


Figura 2.4: Diagrama conceptual de A-Nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs); B- Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) (Tielas et al., 2014)

Os CNTs são categorizados em três tipos, tendo por base a forma bidimensional das suas folhas: zig-zague, poltrona e forma quiral. Estas formas ocorrem praticamente em todos os SWCNTs (Fiyadh et al., 2019), como representado pela Figura 2.5.

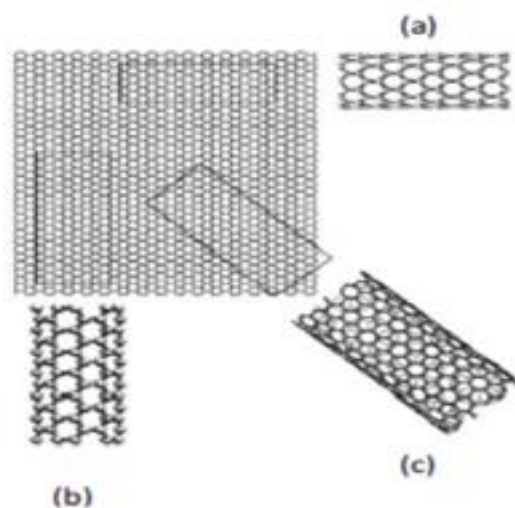


Figura 2.5: Padrões de CNTs. (a) Nanotubo de parede única em zig-zague; (b) Nanotubo de parede única em poltrona; (c) Nanotubo de parede única na forma quiral. (Fonseca e Trindade, 2011)

As propriedades dos CNTs podem ser influenciadas pela constituição das suas paredes (SWCNTs ou MWCNTs), pelo número de camadas concêntricas (no caso dos MWCNTs), pelo seu diâmetro e pela maneira como a folha de grafeno se enrola em torno do eixo de simetria para dar origem aos CNTs. O método de produção muitas vezes visa processar um tipo específico de nanotubos, portanto, os MWCNTs são normalmente produzidos por meios não catalíticos, enquanto os SWCNTs são geralmente produzidos em condições de crescimento catalítico. O método de produção determina as propriedades e a qualidade dos tubos gerados como, o diâmetro, comprimento, grau de emaranhamento e quantidade de impurezas (partículas do catalisador, carbono amorfo e partículas de grafite poliédricas) (Vaisman et al., 2006). A funcionalização dos CNTs é a chave para melhorar a eficiência, através das propriedades físicas e químicas dos CNTs, em particular do tamanho das partículas, a natureza das superfícies e a composição química (Fiyadh et al., 2019).

Como referido anteriormente, os nanotubos de carbono possuem propriedades extraordinárias que irão contribuir para o seu grande potencial de adsorção (Mubarak et al., 2014). Os elementos que afetam a adsorção dos íons de metais pesados nestes caracterizam-se pela: concentração inicial de íons metálicos, pH, tempo de contacto, temperatura, força iónica e a quantidade de CNTs (Ihsanullah et al., 2016).

Yang et al. (2009) relataram que o aumento do pH aumenta a capacidade de adsorção dos MWCNTs, levando a que o potencial zeta passe a negativo (devido as reações de deprotonação, o que resulta numa atração eletrostática dos íons metálicos).

Taghdir et al. (2015) referem que devido á elevada área de superfície específica do nano material, a capacidade de adsorção dos iões metálicos aumenta. Já um aumento da quantidade de adsorvente (CNT) leva a que ocorra o mesmo na percentagem de adsorção.

Mubarak et al. (2014) descreveram que à medida que existe um aumento da adsorção de iões metálicos nos CNTs, a temperatura também foi elevada. O mesmo aconteceu com o pH.

Por fim, Ihsanullah et al. (2016) constaram que a força iónica dos iões de metais pesados numa solução tem influência na adsorção destes na superfície dos CNTs. Concluíram que, o aumento da força iónica tem um efeito adverso na adsorção de metais pesados, isto é, a adsorção de iões como o Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} diminui com o aumento da força iónica devido a esta afetar os coeficientes de atividade dos iões metálicos, e, portanto, a transferência de iões para a superfície dos CNTs é limitada. Finalmente, o aumento do tempo de contacto leva a um aumento da percentagem de remoção de metais pesados. No entanto, o equilíbrio depende fortemente da concentração inicial dos iões (o equilíbrio é estabelecido mais rapidamente quando a concentração de metal é baixa).

O desafio maior para a sua aplicação é a tendência natural de agregação o que irá resultar na perda de propriedades benéficas, por isso é comum o uso de surfactantes e/ou energia ultrassónica de forma a promover a sua dispersão (Figueiredo et al., 2015).

A desagregação e a dispersão uniforme são desafios que devem ser enfrentados na produção de materiais de elevado desempenho, sendo disso exemplo os nanotubos de carbono, que tendem a formar agregados de microescala, o que irá resultar em produtos com desempenho mecânico e elétrico inferior (Vaisman et al., 2006). A utilização de surfactantes permite colmatar, em parte, este problema. Em 2008, a sua produção global atingiu cerca de 13 milhões de ton (Gao et al., 2016).

São compostos por grupos polares e apolares (moléculas anfipáticas) e adsorvem na interface entre fases imiscíveis em massa, como óleo e água, ar e água ou partículas e solução, atuando para reduzir a tensão superficial. Possuem uma região hidrofílica (cabeça) e uma região hidrofóbica (cauda) (Gao et al., 2016).

Os surfactantes são classificados de acordo com a carga dos seus grupos principais, sendo conhecidos como iónicos (catiónicos, aniónicos e neutros) e não aniónicos. A adsorção na interface e a autoacumulação em estruturas supramoleculares são uma mais valia no processo de dispersão de coloidais estáveis (Vaisman et al., 2006).

Os surfactantes iónicos incluem os catiónicos, aniónicos e neutros. Aqui, a maioria das partículas coloidais do solo são carregadas negativamente e podem ligar-se a surfactantes

catiônicos e/ou aniônicos por troca iônica e correspondência iônica. Existe um maior uso de surfactantes aniônicos do que catiônicos, já que o catiônico tem uma capacidade mais elevada para adsorver na superfície partículas do solo e materiais aquíferos carregados negativamente (Mao et al., 2015). Relativamente aos surfactantes neutros, apresentam uma cabeça hidrofílica com grupos de carga positiva e negativa, o que contribui significativamente para o mecanismo de adsorção (Kumal & Mandal, 2019)

Os surfactantes não iônicos dificilmente ionizam a água e as porções hidrofílicas são geralmente constituídas por grupos contendo oxigênio, como o hidroxilo e polioxietileno. É mais difícil de formar micelas em surfactantes iônicos do que não iônicos, devido à necessidade de maiores concentrações para superar a repulsão eletrostática entre os grupos principais dos surfactantes iônicos durante a agregação. A combinação de dois tipos de surfactantes é comum, e uma mistura apropriada pode melhorar a capacidade de solubilização dos contaminantes assim como a biocompatibilidade do sistema de surfactante na remediação do solo (Mao et al., 2015)

A figura 2.6 apresenta uma representação dos mecanismos pelo qual os surfactantes ajudam a dispersar o SWCNTs.

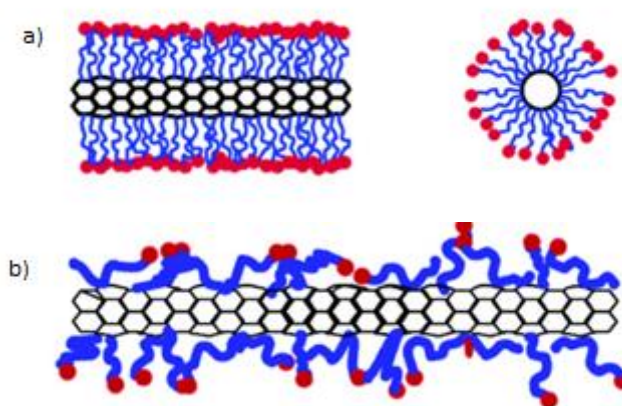


Figura 2.6: Representações esquemáticas dos mecanismos pelo qual os surfactantes ajudam a dispersar SWCNTs. a) SWCNTs encapsulado em micelas surfactantes cilíndricas (seção transversal e vista lateral); b) adsorção aleatória sem estrutura, sem arranjo preferencial dos grupos cabeça e cauda (responsável pela estabilização das dispersões). (Vaisman et al., 2006)

3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

No presente capítulo são caracterizados os diferentes materiais utilizados ao longo do trabalho. É apresentada a caracterização geotécnica do saibro, da mistura de solo saibro e argila e do solo mole do Baixo Mondego. A mistura de solo e o solo mole do Baixo Mondego foram contaminados artificialmente com o objetivo de estudar a adsorção de metais pesados através de ensaios de adsorção por percolação. São também fornecidas as características físicas e químicas dos nanotubos de carbono, dos surfactantes e dos metais pesados usados para a contaminação do solo.

3.1 Saibro

Inicialmente, foi feita a caracterização geotécnica do maciço terroso, proveniente da zona de Leiria, sendo essa uma região onde predominam formações sedimentares detríticas. O material analisado, recolhido num pequeno descampado (Figura 3.1) é denominado por saibro, sendo este tipo de solo adequado para a construção de caminhos pedonais estabilizados com cimento. Aparenta ser um solo bastante solto, pouco compactado e com uma significativa percentagem de finos (partículas finas que passam no peneiro #200) no decorrer do estudo (Simões, 2012). Foram analisadas experimentalmente as propriedades físicas principais, a distribuição granulométrica das partículas do solo de acordo com a sua dimensão, limites de consistência, matéria orgânica e pH.



Figura 3.1: Local de recolha do solo de Leiria. (Simões, 2012)

Nesta análise foi utilizada uma amostra de 13 kg de solo, sendo esta mantida às condições ambientais do Laboratório de Geotecnia da FCTUC. O teor em água inicial foi calculado de acordo com a norma NP 84 (1965), medindo-se um valor de 2%.

Densidade das Partículas sólida

Para a determinação da densidade das partículas sólidas foi realizado o procedimento descrito pela NP 83 (1965). Foram utilizadas três amostras de solo obtendo-se o valor médio de 2,63. Este valor reflete a composição mineralógica do solo, assim como a matéria orgânica, que neste caso é inferior a 2%.

pH

De forma a calcular o pH do saibro foi usado o método especificado na BS 1377-3 (1990). O aparelho EUTECH Instruments Ph5 & Ion 5 Handheld Ph/Mv/ION/ Temperature Meter é utilizado na medição de pH (precisão de 0,01). Esta medição ocorreu a uma temperatura constante de 25,4 °C. Foram utilizadas três amostras, obtendo-se um valor médio de 7,23.

Limites de consistência

Apesar da porção de finos ser reduzida, foi usada a norma NP 143 (1969) e como se pode verificar pela Figura 3.2, o solo é moderadamente moldável. Como a norma não é aplicável a solos com menor de 30% em massa de partículas de dimensões inferiores a 0,05 mm, não foi possível realizar o ensaio. Como tal, o solo é classificado como não plástico.



Figura 3.2: Limite de liquidez do saibro

Teor em matéria orgânica

A determinação do teor em matéria orgânica foi efetuada através do método das perdas na ignição especificado na BS 1377-3 (1990). De acordo com o método, a quantidade de matéria orgânica é determinada eliminando-a a altas temperaturas (400°C) e relacionando a massa perdida, após secagem, com a massa do solo seco à temperatura de referência (50°C). Por fim, o valor obtido para o teor em matéria orgânica do solo foi 0,18%, ou seja, é um solo não orgânico.

Distribuição Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada em conformidade com a especificação do LNEC E 196 (1966) servindo para obter a distribuição em massa das partículas de solo. Este procedimento passa pela obtenção da curva granulométrica, sendo realizada através de peneiração e/ou de sedimentação. Do estudo da curva granulométrica da (Figura 3.3), conclui-se que o solo apresenta aproximadamente 1% de silte e 99% de areia.

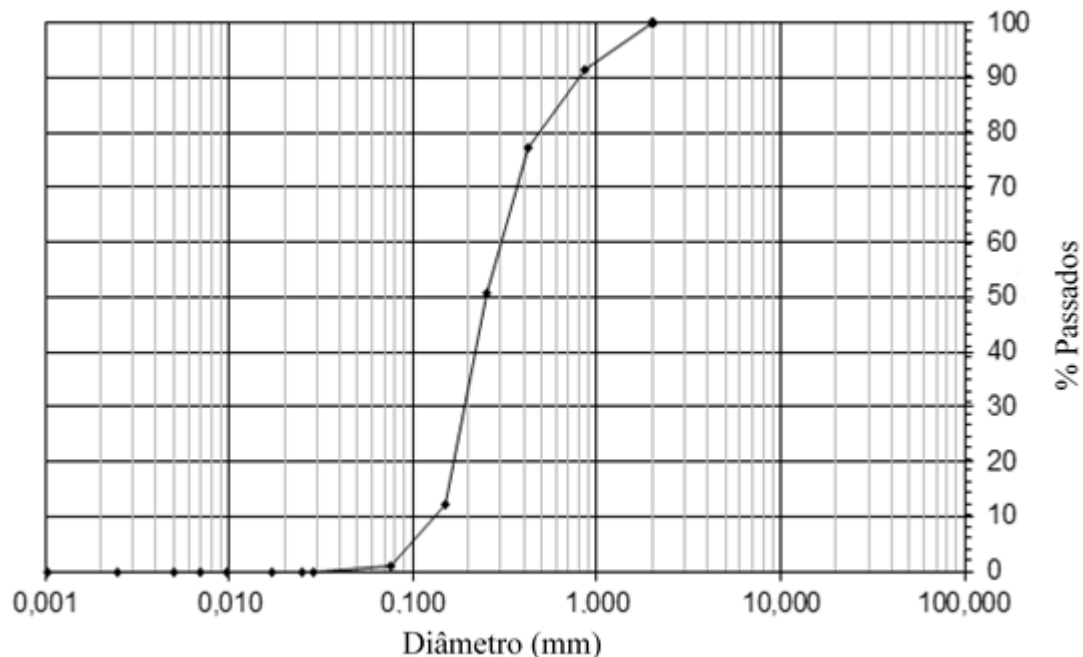


Figura 3.3: Curva Granulométrica do saibro

Para uma avaliação mais detalhada foi realizada uma análise granulométrica pela técnica do granulómetro laser ao saibro. Esta técnica fornece resultados com maior precisão e tem a vantagem de ser mais rápido face à técnica tradicional de peneiração com sedimentação. Para tal, foi usado o procedimento descrito pela norma ISO 13320-1 (1999), com as especificidades para o solo em análise consideradas no procedimento interno do Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra (LS- DCTUC). Este procedimento apenas considera os resultados válidos quando são reprodutíveis em pelo menos 3 ensaio. O equipamento usado foi o granulómetro laser Coulter LS-230, (Figura 3.4), o qual permite análises granulométricas de partículas com dimensões compreendidas entre 0,4 e 2000 μm .

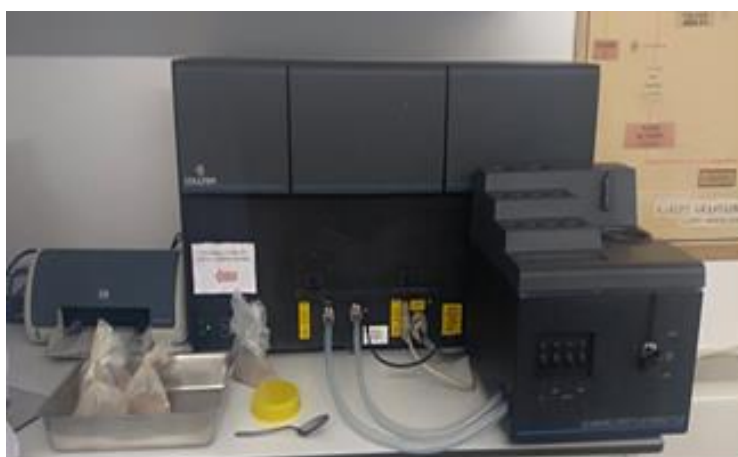


Figura 3.4: Granulómetro a Laser LS – 230

Os resultados obtidos por esta técnica corroboram os registados pela Técnica Tradicional, contendo o saibro 1% de silte e 99% de areia. A ausência de partículas finas indica que o solo por si pode ter baixo potencial em reter metais pesados, como constatamos pela Figura 3.5.

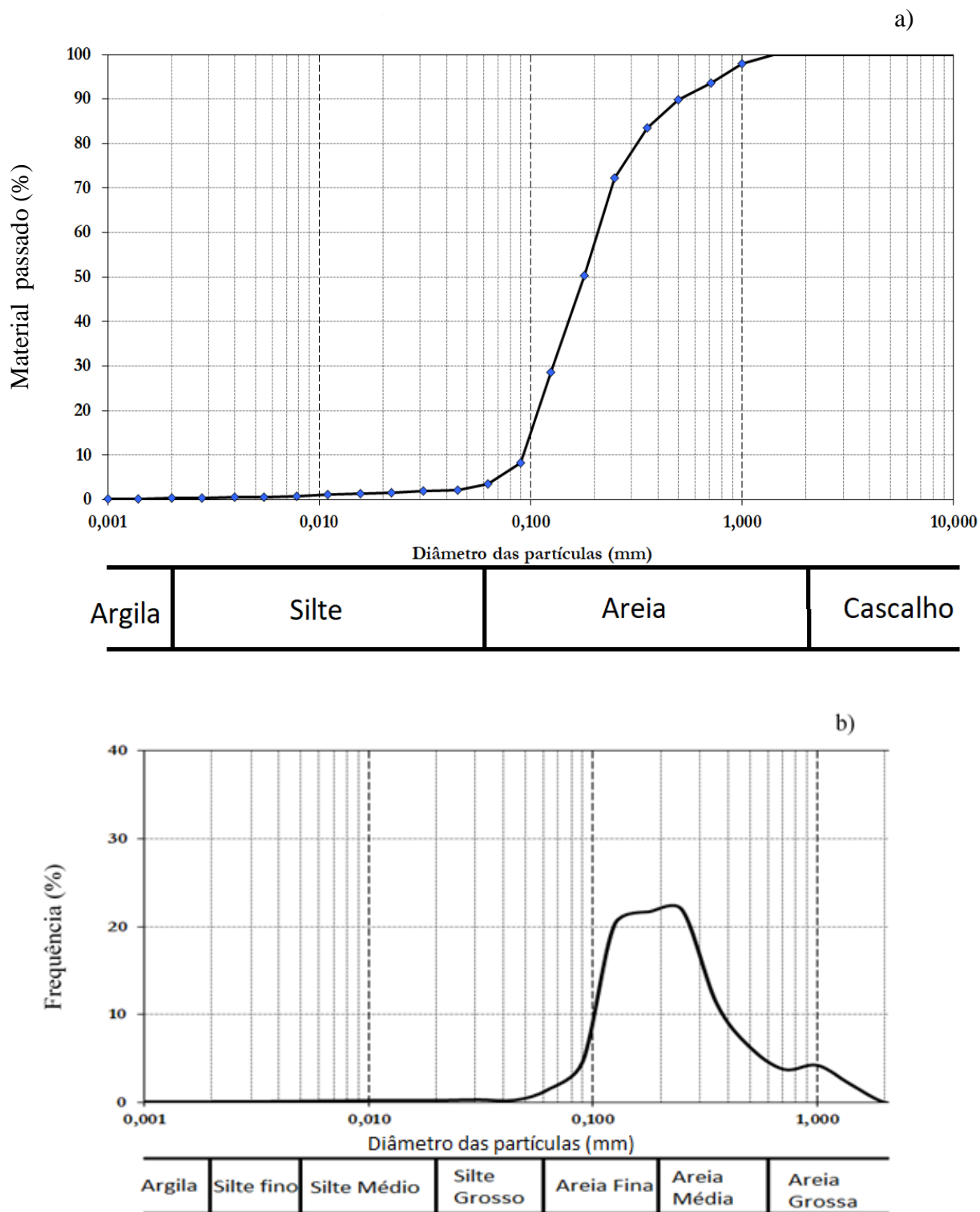


Figura 3.5: Curva Granulométrica do saibro pela técnica de granulómetro laser: a) representação clássica; b) curva de frequências

Ao fazer um exame à curva de frequências conseguimos ter uma visão mais clarificada sobre a constituição do saibro, verificando-se, que apresenta elevadas porções de areia média e fina encobrendo as outras porções de silte grosso ou de areia grossa.

Classificação do solo

A classificação de um solo tendo em conta a sua origem geológica, composição ou propriedades geotécnicas, pode fornecer algumas das características relativas ao seu comportamento. No caso da classificação granulométrica, o solo em estudo é constituído predominantemente por areia, sendo classificado como areia pelo triângulo de Feret, o que poderá ser notado pela figura 3.6.

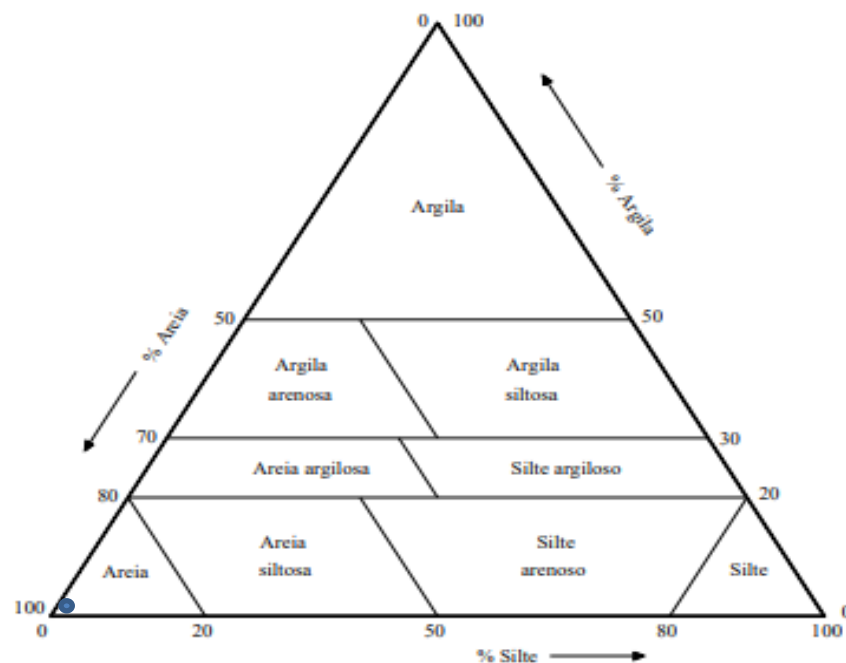


Figura 3.6: Triângulo de Feret do Saibro

Pela classificação de solos ASTM D 2487-85 este solo é classificado como uma areia mal graduada (SP).

Ensaio Proctor

A presença de água no solo varia consoante as propriedades deste (solos com maior quantidade de finos têm maior tendência a reter moléculas de água) e com as condições que apresenta o meio onde esse solo se encontra. Para a obtenção do valor de w_{opt} foram seguidos os

procedimentos descritos na especificação E 197-1966 do LNEC, o qual refere que o tipo de compactação a utilizar para o solo em estudo é a compactação leve em molde pequeno.

Como podemos constatar, da análise à Figura 3.7, a curva de compactação não se apresenta com a sua forma regular, facto grandemente explicável pela ausência de finos. O solo em estudo é bastante permeável e pouco sensível ao teor de água, pelo que a curva não apresenta um pico tão pronunciado como em outros solos com granulometria extensiva (Santos, 2008).

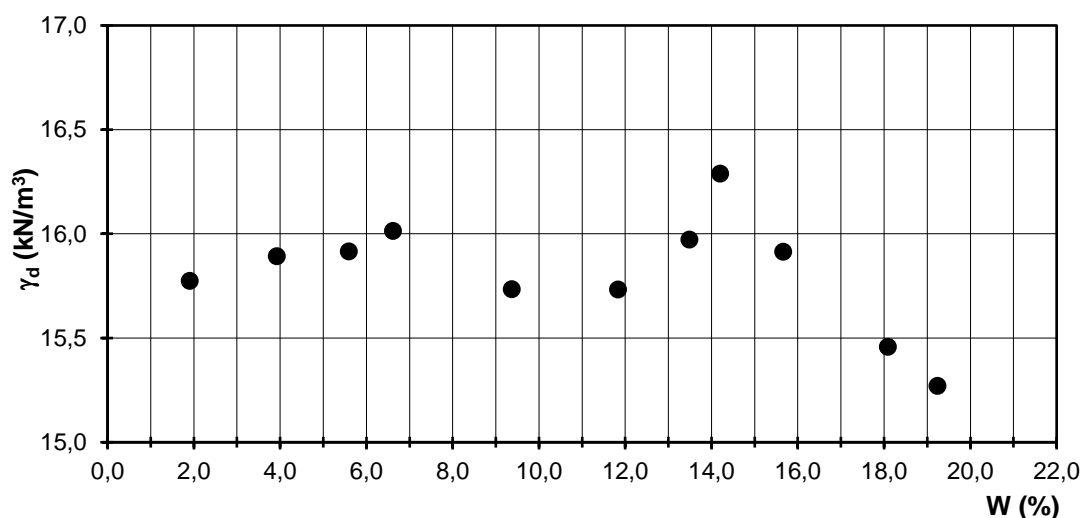


Figura 3.7: Ensaio de Compactação ao saibro

A curva de compactação obtida é própria de areias mal graduadas (Arvelo, 2004). Por fim o valor do teor de água ótimo considerado é $w_{opt} = 14,2\%$ e o peso volúmico máximo $\gamma_d = 18,50 \text{ kN/m}^3$

3.2 Mistura de solo: Saibro e Argila

Devido ao saibro não possuir partículas finas em quantidade suficiente foi necessário introduzir alterações no plano de ensaios implicando a alteração do solo em estudo. Por forma a se ter um solo com menor permeabilidade, foi necessário adicionar partículas finas ao solo base (saibro), construindo assim em laboratório um novo solo, resultante da mistura em partes iguais de saibro e argila. Desta maneira consegue-se obter um solo com capacidade potencial em imobilizar os metais pesados. A argila foi fornecida pela empresa *Só Argila*, com áreas de exploração localizadas em Bustos, conselho de Oliveira do Bairro, distrito de Aveiro. Esta argila é composta por bancadas decimétricas a métricas areno-siltíticas de cor avermelhada, assim como

de material mais grosseiro, areias e cascalhos, mal consolidados de coloração amarela a castanha avermelhada (Silva, 2014). O processo de caracterização deste solo (50% de saibro e 50% de argila em massa) seguiu procedimento análogo ao realizado para o solo saibro.

Densidade das partículas sólidas

Segundo o procedimento descrito pela NP 83 (1965) para a determinação da densidade das partículas sólidas, o valor médio obtido por três amostras de solo foi de 2,68. Este valor reflete a composição mineralógica do solo, assim como a matéria orgânica que, neste caso, é inferior a 2 %.

pH

Com a finalidade de saber qual é o pH do solo, foi utilizado o método especificado na BS 1377-3 (1990). O aparelho EUTECH Instruments Ph5 & Ion 5 Handheld Ph/Mv/ION/ Temperature Meter é usado na medição de pH e tem uma precisão de 0,01. Esta medição ocorreu a uma temperatura constante de 25,4 °C. Foram usadas três amostras chegando a um valor de 8,21, o que poderá ser benéfico para a imobilização de metais pesados.

Limites de Consistência

Para este solo, que já apresenta na sua constituição uma percentagem de finos significativa, os limites de consistência foram calculados. A sua determinação é importante em solos com relevante percentagem de finos, dada a relação entre a presença de água e o comportamento mecânico do solo.

A avaliação dos limites de consistência foi efetuada de acordo com a norma NP 143 (1969) por via seca tendo-se obtido os valores de 20,6% para o limite de liquidez (w_L), 17,9% para o limite de plasticidade (w_P), o que resulta num índice de plasticidade (IP) de 2,7%.

Distribuição Granulométrica

Foi realizada uma análise granulométrica pela técnica do granulómetro laser à mistura de saibro e argila (50%/50% , w/w), seguindo o procedimento descrito anteriormente.

Da análise dos resultados (Figura 3.8) pode-se concluir que a mistura de solo é composta por 5,5% de argila, 30% de siltes e 64,5% de areia. A percentagem de argila não é relativamente alta, mas a capacidade potencial deste solo em imobilizar os metais pesados, como iremos observar mais à frente, é elevada.

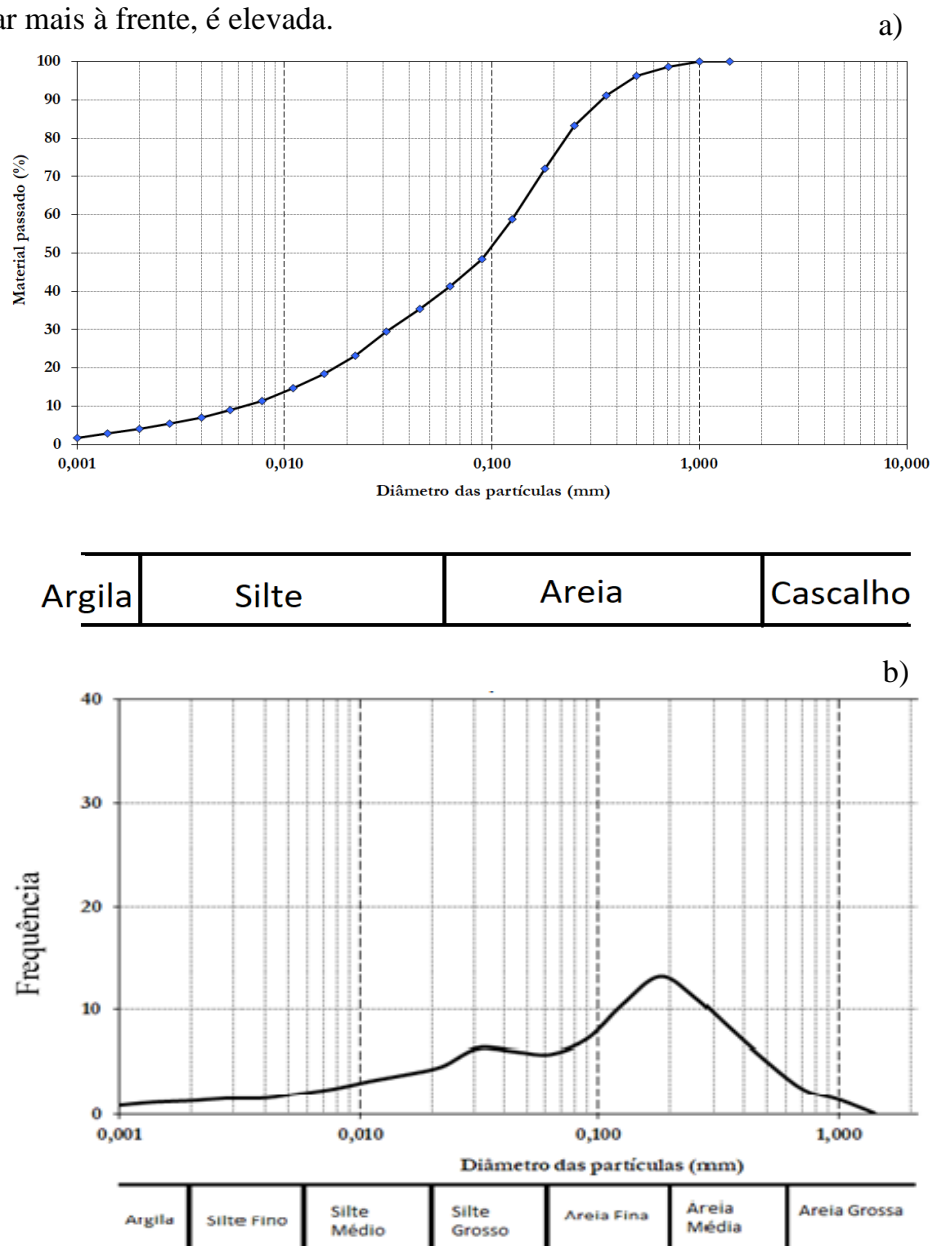


Figura 3.8: Curva Granulométrica da mistura de solo pela técnica de granulómetro laser: a) representação clássica; b) curva de frequência

Da comparação da curva de frequências deste solo com a do saibro constatou-se que para além de existir uma elevada percentagem de areia média e fina, existe também uma percentagem considerável de partículas de dimensão silte.

Composição Mineralógica

Foi realizada uma identificação mineralógica do solo num difractómetro de raios-X, modelo Philips PW3710, do Laboratório de Difração de Raio-X do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra (LS-DCTUC). A técnica analítica de DRX não é destrutiva, sendo versátil ao permitir identificar e mesmo quantificar as fases cristalinas presentes num dado material sólido ou em pó. O equipamento permite efetuar análises em incidência convencional $\theta - 2\theta$. A tensão utilizada foi de 40 KV e a intensidade de corrente de 20 mA, segundo a geometria de Bragg – Brentano. O anticátodo usado foi de cobre, com um comprimento de onda 1,54056 e 1,54439 Å.

Da análise aos resultados do ensaio de DRX (Figura 3.9), pode-se observar que a amostra é constituída maioritariamente por quartzo, feldspato (predominantemente potássio), micas (moscovite) e por clorite de ferro (caulinite). Também é possível observar que os minerais de quartzo se sobrepõem aos minerais de argila.

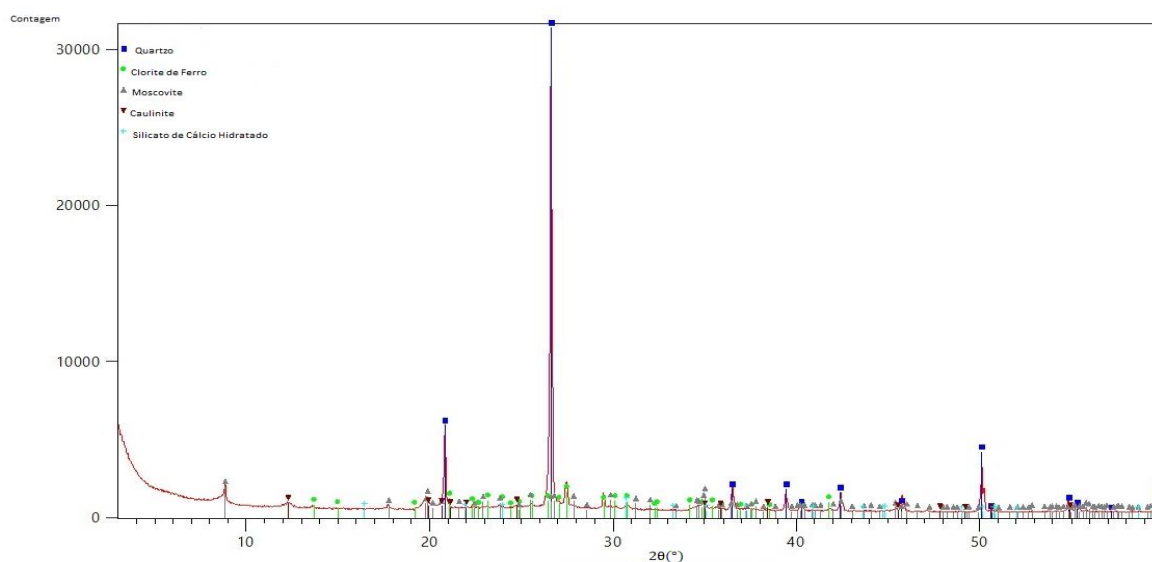


Figura 3.9: Identificação da composição mineralógica total do solo

Os minerais de argila foram identificados com base numa amostra de argila, segundo o procedimento laboratorial descrito por Cunha (1993). Pelo processo de centrifugação constrói-

se uma lâmina com partículas de dimensões inferiores a $2\mu\text{m}$. De seguida, a amostra é submetida ao ensaio de DRX, cujos resultados se apresentam na Figura 3.10.

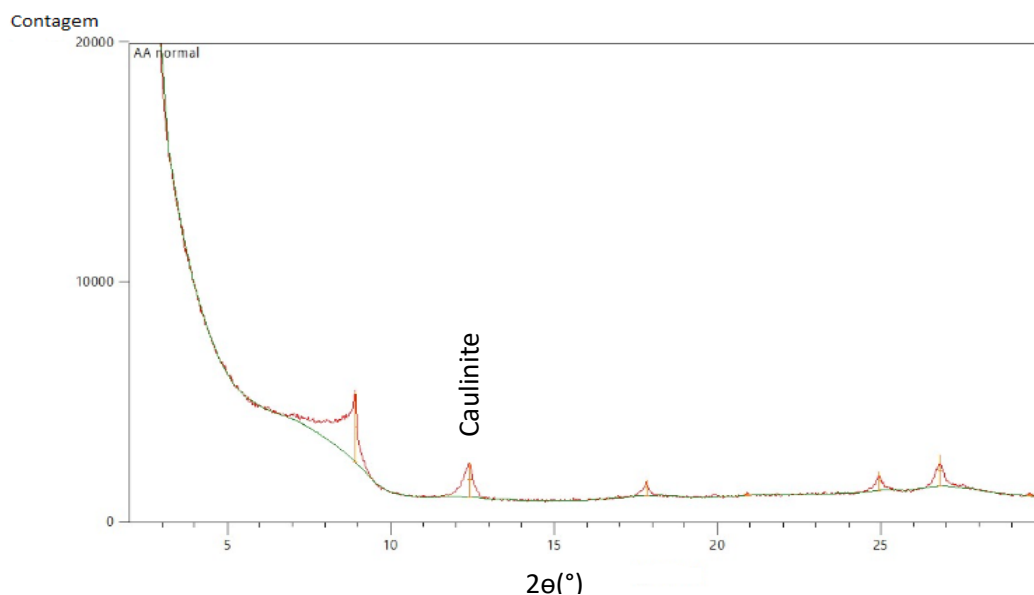


Figura 3.10: Ensaio DRX da amostra da argila

Como a identificação dos minerais de argila nem sempre é imediata, dado que as difrações de alguns minerais é coincidente, a mesma lâmina foi submetida a tratamentos adicionais. Em primeiro lugar, adicionaram-se vapores de glicol durante 48h, seguido de novo ensaio de DRX (Figura 3.11). A utilização de glicol é justificada pois este tem a propriedade de expandir os minerais argilosos do grupo esmectites (onde se inclui a montmorilonite), originando maiores afastamentos interplanares de estrutura na amostra.

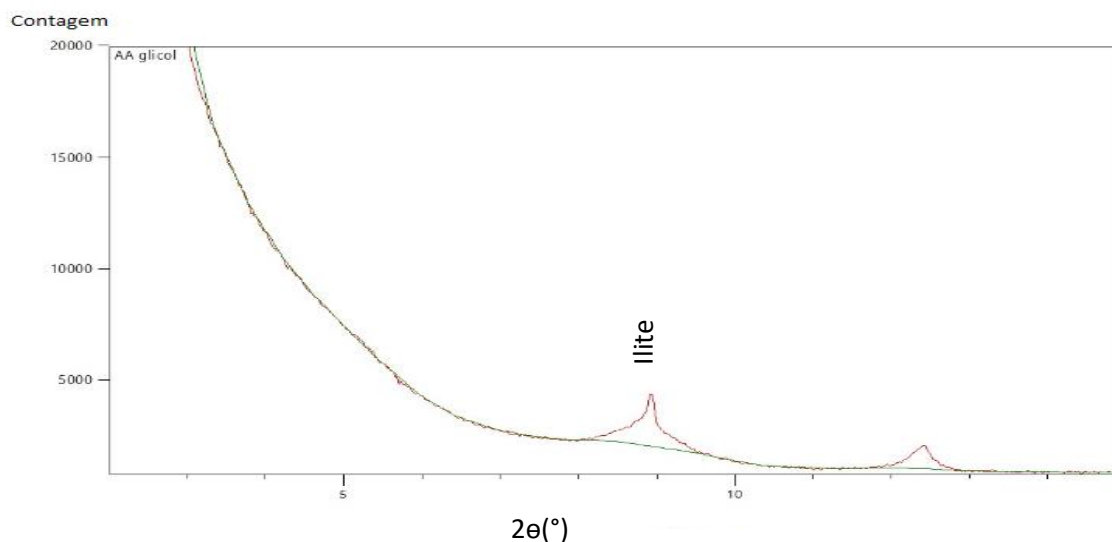


Figura 3.11: Ensaio de DRX - amostra após exposição a glicol

De seguida, a amostra foi aquecida numa estufa durante 2h30 min a 550 °C, seguindo-se novo ensaio de DRX após o seu prévio arrefecimento até à temperatura ambiente. O aumento da temperatura produz na amostra um efeito contrário ao do glicol, removendo a água da estrutura, o que promove a destruição da estrutura cristalina de alguns minerais argilosos (como a caulinite) (Correia, 2011).

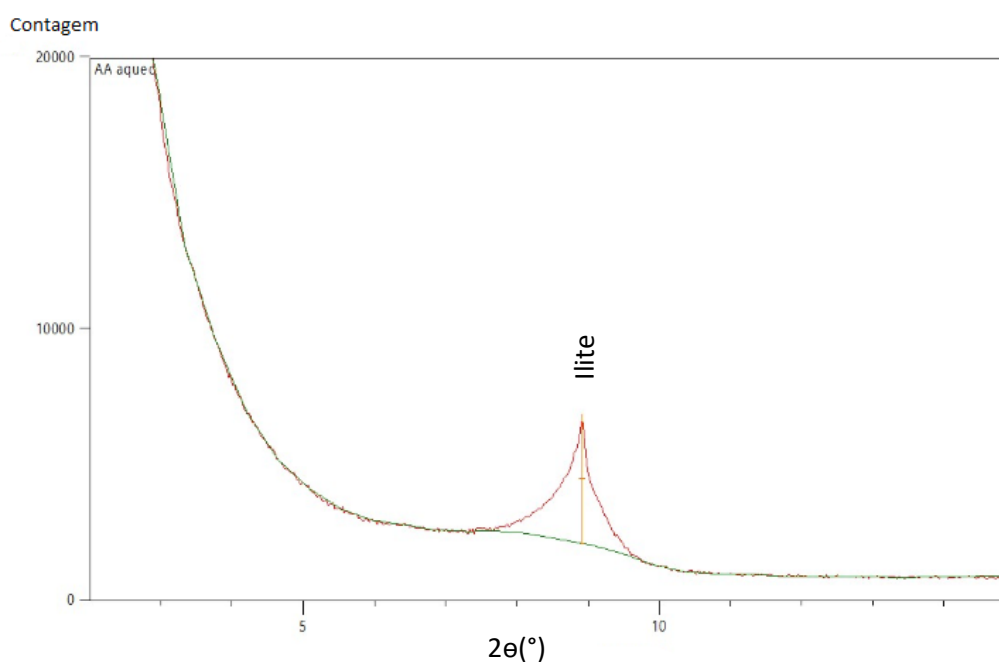


Figura 3.12: Ensaio de DRX - amostra após aquecimento

Do estudo realizado conclui-se que a fração argilosa é constituída por caulinite e illite, não se tendo identificado minerais argilosos do grupo esmectites.

Ensaio Proctor

De modo a obter o valor de w_{opt} foi tido em conta os procedimentos descritos na especificação E 197-1966 do LNEC, o qual refere que o tipo de compactação a utilizar é a compactação leve em molde pequeno.

Do ensaio Proctor realizado (Figura 3.12), constata-se que o valor do teor de água ótimo é $w_{opt} \approx 16\%$ e o peso volúmico seco máximo $\gamma_d \approx 17,20 \text{ kN/m}^3$.

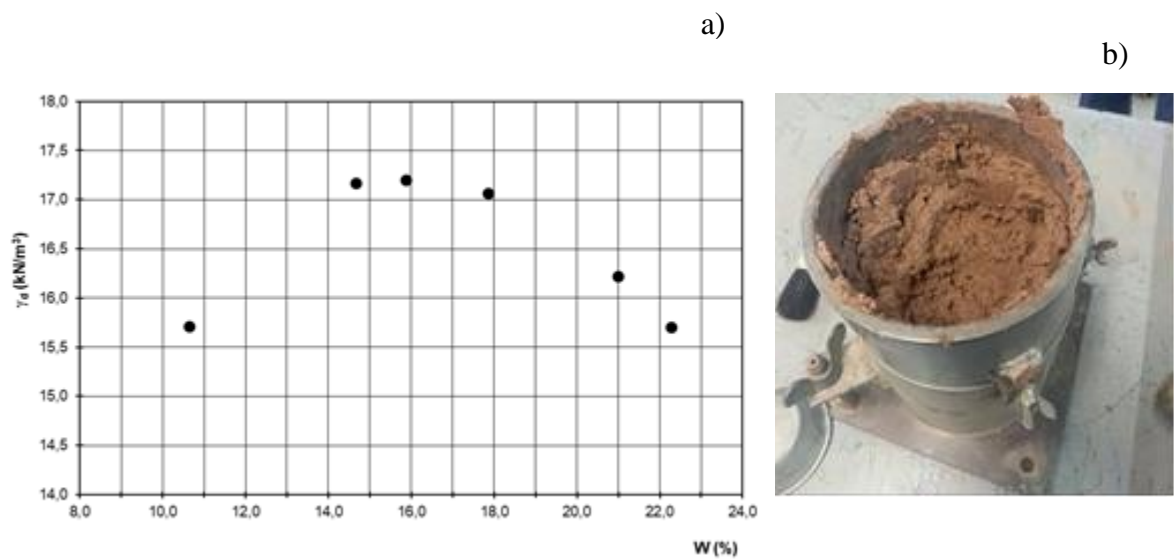


Figura 3.13: Ensaio Proctor a) Curva de compactação b) Ensaio inválido, devido à excessiva presença de água

Classificação do solo

A classificação granulométrica do solo foi realizada pelo triângulo de Feret, observando-se que o solo se classifica como uma Areia Siltosa, como se pode observar pela figura 3.14.

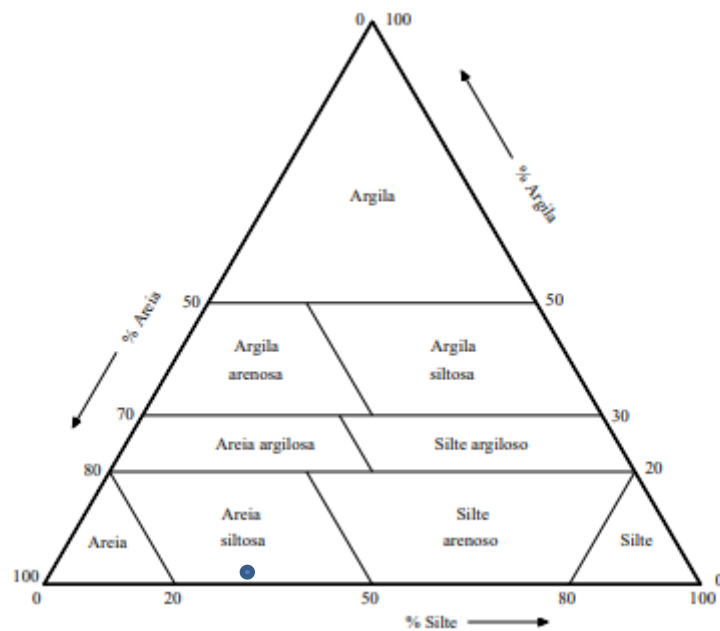


Figura 3.14: Triângulo de Feret da mistura de Solos (50% saibro e 50% argila, w/w)

Pela classificação unificada de solos ASTM D 2487-85 verifica-se que este solo é uma Areia Siltosa (SM), confirmando assim o que foi estabelecido pelo Triângulo de Feret.

3.3 Solo mole do Baixo Mondego

Para a caracterização do solo mole do Baixo Mondego foram usadas amostras de solo recolhidas a 2,5 metros de profundidade, numa parcela agrícola da Quinta da Foja, junto a Santa Eulália, localizado entre os km 11 e 12 da A14/IP3, perto de Coimbra. Como este solo foi alvo de várias campanhas de caracterização (Quadro 3.1), foi decidido utilizar os valores da caracterização mais recente (Ortega et al.,2018) uma vez que se partilham as amostras de solo.

Dada a sua origem aluvial, o solo possui uma grande quantidade de matéria orgânica (9,3%) assim como de teor de água natural, de aproximadamente 81 %. Consequentemente, o solo mole do Baixo Mondego apresenta alta compressibilidade e plasticidade, assim como baixos valores de resistência ao corte não drenado. Tendo por base o sistema de classificação unificada, o solo é classificado como um silte orgânico de alta plasticidade (OH). Como o pH do solo natural é de 3,47, valor que antecipa reduzida capacidade potencial para imobilizar metais pesados, foi necessário fazer uma correção de pH de modo a obter resultados mais favoráveis, tendo sido adicionado 0,55 ml de uma solução de NaOH de 3M, obtendo-se assim, um pH final de 5,56.

Quadro 3.1:Características do solo mole do Baixo Mondego. (Ortega & Oliveira, 2018; Matos,2016)

Características do solo		Coelho (2000)	Correia (2011)	Matos (2016)	Ortega (2018)
Composição Granulométrica	Argila (%)	13-30%	8-12	21	10
	Silte (%)	54-73%	71	59	71
	Areia(%)	14-16%	17-21	20	19
Densidade das partículas sólidas	G	2,57-2,65	2,55	2,61	2,55
Teor de água natural	w(%)	55-127	80,87	81,89	80,67
Teor em matéria orgânica	OM (%)	5-13	7,96	7,41	9,3
Limites de consistência	w_p	40	42,8	39,8	43
	w_L	77	71,03	54,1*	71

*determinado após prévia secagem do solo

3.4 Nanotubos de Carbono

Para a execução deste trabalho foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), produzidas pela empresa *Nanocyl* e com a designação CN7000. Este tipo de material foi utilizado em vez dos SWCNTs, visto que apresentam um preço substancialmente inferior sem comprometer os resultados. No Quadro 3.2 são apresentadas as características dos MWCNTs utilizados neste estudo.

Quadro 3.2: Características dos MWCNTs (Matos,2016)

Diâmetro médio (nm)	9,5
Comprimento médio (nm)	1500
Superfície específica (m²/Kg)	250000 a 300000

Relativamente à sua constituição, são maioritariamente compostos por carbono puro (90%) e por alguns óxidos metálicos (cerca de 10%). A sua caracterização foi complementada por Casaleiro (2014), no laboratório de tecnologia de sólidos do DEQ – FCTUC. Segundo o mesmo, foram obtidos valores de 1,7 g/cm³ para o peso volúmico e de -25,2 mV para o potencial Zeta, demonstrando que os MWCNTs apresentam carga negativa.

3.5 Surfactantes

Tal referido no Capítulo 2, os nanotubos de carbono têm uma tendência natural de agregação devido às fortes ligações Van der Waals. Para quebrar estas ligações, foi usada uma mistura de surfactantes, o Pluronic F-127 e o Sodium Dodecylbenzeno Sulfonate (SDBS), evitando assim que as ligações se voltem a estabelecer. Esta mistura de surfactantes foi objeto de estudo anterior (Gomes, 2017), correspondendo a uma solução otimizada (0,03%/0,03%, w/w). Os surfactantes foram produzidos e fornecidos pela Sigma – Aldrich. No Quadro 3.3 são apresentadas as características principais dos surfactantes aplicados.

Quadro 3.3: Características dos surfactantes estudados: Pluronic F-127 e SDBS. (Afonso, 2018)

Propriedades	SDBS	Pluronic F-127
Massa Molar (kDa)	363	9,49
pH	7,0-10,5	6,0-7,0
Tamanho D_z (nm)	81,02	6,920
Potencial Zeta (mV)	-66,97	-0,430
Carga	Aniónica	Não iónico
Tipo de Cadeia	Linear	Linear

A caracterização destes materiais foi realizada por (Merck,2018) referente à massa molar e pH, tamanho e potencial zeta por Oliveira (2016), tipo de cadeia por Gomes (2017) e Matos (2016) definiu o tipo de carga.

Ao identificar as características destas substâncias conseguimos compreender melhor o seu desempenho pois, por exemplo, cada molécula exibe diferentes formas e tamanhos, e ao definirmos uma dimensão equivalente somos capazes de medir e relacionar os diversos tipos de moléculas, o conhecimento do Potencial Zeta, fornece informação sobre a carga dos surfactantes.

3.6 Metais Pesados

No presente estudo, são analisados dois metais pesados: o Níquel e o Zinco. Como apenas se pretende estudar a adsorção dos iões Ni^{2+} e Zn^{2+} , e visto que estas não se podem obter no estado puro, foram usados sais que contêm esses iões. De forma a saber a quantidade exata dos iões metálicos a utilizar, é necessário fazer uma conversão baseada no peso molecular dos iões e dos sais usados. No Quadro 3.4 apresenta os pesos moleculares dos iões metálicos e respetivos sais.

Quadro 3.4: Pesos moleculares dos iões em estudo e dos sais utilizados (Afonso,2018)

	Níquel	Zinco
Sal utilizado	Nitrato de níquel (II) hexa-hidratado	Sulfato de zinco (II) hepta-hidratado
Fórmula química	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
Peso molecular do sal	290,81 g/mol	287,5 g/mol
Peso molecular do ião metálico	58,69 g/mol	65,38 g/mol

Tanto a mistura de argila e saibro como o solo mole do Baixo Mondego foram contaminados artificialmente em laboratório, tendo por base os valores máximos de concentração destes metais medidos em Portugal (Inácio et al., 2008).

4 PROCEDIMENTO LABORATORIAL

Neste capítulo descreve-se o trabalho laboratorial desenvolvido, tendo por objetivo inicial avaliar a capacidade de adsorção de metais pesados pelo solo saibro artificialmente contaminado. Durante a realização desta fase inicial de ensaios de adsorção em solo constatou-se que o solo era muito permeável tendo os ensaios de percolação terminado ao fim de alguns segundos. Em face de tais resultados foi decidido produzir artificialmente um solo em laboratório, adicionando ao saibro partículas finas. Para tal recorreu-se a uma argila existente no Laboratório de Geotecnia da FCTUC a qual foi misturada com o saibro numa proporção em massa de 50/50. Este solo foi contaminado com metais pesados e submetido a novo ensaio de percolação. A este novo solo foi também adicionado MWCNTs com o intuito de analisar a capacidade de adsorção dos metais pesados. Por forma a complementar estudos anteriores utilizando o solo mole do Baixo Mondego (Afonso, 2018; Matos, 2016), recorrendo agora a novos materiais de remediação. A estratégia passou por escolher materiais naturais (argila e mistura de saibro com argila) dado o carácter de sustentabilidade que o mesmo comporta.

De seguida são apresentados os procedimentos adotados assim como os equipamentos utilizados, com o propósito de clarificar o seu funcionamento e o seu objetivo.

Com o objetivo de aproximar os ensaios laboratoriais a uma situação real foram realizados ensaios de percolação nas amostras de solo contaminado, aditivado ou não com os MWCNTs, com vista a avaliar a capacidade de imobilização de metais pesados. Estes ensaios, designados de forma abreviada por ensaios de adsorção no solo, foram realizados tendo em conta a técnica e instrumentação indicada por Matos (2016). Estes consistem em fazer percolar água da rede, sob pressão constante de 50 KPa (equivalente a 5 metros de coluna de água), em amostras de pequenas dimensões de solo contaminado. Após a realização do ensaio de percolação, analisa-se a concentração de metais pesados presente no líquido percolado (lixiviado), avaliando-se a quantidade que ficou adsorvida/imobilizada no solo, aditivado ou não com MWCNTs.

4.1 Ensaio de adsorção no saibro – Fase A

A estratégia inicial compreendia a contaminação do solo saibro com metais pesados assim como a utilização de MWCNTs de modo a analisar a sua capacidade de imobilização através da realização de ensaios de adsorção por percolação. Ao realizar o primeiro ensaio apenas com o solo (sem qualquer aditivo), constatou-se que este possuía elevada permeabilidade levando a que ao fim de alguns segundos o ensaio terminasse. Face a estes resultados, foi necessário

produzir artificialmente um novo solo em laboratório, adicionando ao saibro partículas finas, tal como descrito na secção seguinte.

4.2 Ensaios de adsorção na mistura saibro e argila – Fase B

4.2.1 Procedimento Experimental

Em primeiro lugar, é necessário contaminar o solo, neste caso com níquel e zinco, adicionando depois os MWCNTs, realizando-se o ensaio de percolação propriamente dito sob pressão contante de 50 kPa (mantida através de um sistema constituído por um regulador de pressão, compressor de ar comprimido, e interface ar-água), fazendo-se percolar água através da amostra num volume, pelo menos, semelhante ao volume da amostra. Por último, avalia-se a quantidade de metais pesados presente no lixiviado através de centrifugação e absorção atómica. Seguidamente são enumerados todos os passos do procedimento adotado.

i. Contaminação do solo

Uma amostra de solo natural (com um teor de água de $\pm 2\%$), de aproximadamente 3 kg foi dividida em duas parcelas sensivelmente iguais, cada uma com 1,5 kg, às quais foram adicionadas soluções de 10,7 ml, contendo níquel e zinco, respetivamente. O solo foi homogeneizado manualmente de modo a garantir uma distribuição uniforme dos metais pesados. A amostra foi deixada em repouso num período de pelo menos 7 dias, num recipiente hermeticamente fechado e armazenado numa câmara termohigrométrica à temperatura de $20\pm 2^\circ\text{C}$ e humidade relativa de $95\pm 5\%$.

As massas de sal utilizadas na contaminação do solo são apresentadas no Quadro 4.1 e seguem as concentrações de metais pesados apresentadas em Inácio et al.(2008). Cada solução de sal metálico foi dissolvida por 30 min a 150 rpm num agitador magnético.

Quadro 4.1: Massa de sal utilizada na contaminação do solo saibro (por cada 136g de amostra)

Sal	Nitrato de níquel (II) hexa-hidratado	Sulfato de zinco (II) hepta hidratado
Massa (mg)	536,0	352,2

ii. Adição de materiais ao solo contaminado

Desta amostra maior tomaram-se pequenas amostras (quatro) de solo contaminado às quais foram adicionados MWCNTs, com o intuito de aumentar a capacidade de adsorção de metais pesados. Para a preparação destes ensaios começou-se por homogeneizar de novo a amostra de solo contaminado, tomando-se 136g, à qual foi adicionada uma suspensão de MWCNTs.

iii. Preparação da suspensão dos MWCNTs

Tal como referido por Gomes (2017), a mistura de surfactantes 0,015% SDBS e 0,015% Pluronic F-127 (w/w), permite uma boa dispersão das nanopartículas. O procedimento laboratorial seguido relativo à mistura de surfactantes SDBS e Pluronic F-127 e MWCNTs foi:

- i. Agitação a 500 rpm durante 12h da solução inicial de cada surfactante. Para cada solução, são pesados 0,015 g de surfactante e diluídos em 100 mL de água ultrapura.
- ii. De seguida tomam-se 15 mL de cada solução de surfactante e mistura-se com água ultrapura até atingir 150 mL;
- iii. Seguidamente faz-se a 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;
- iv. Por fim, a suspensão de MWCNTs é dispersa recorrendo a ultrassons durante 10 min, aplicados com pulso contínuo, a uma frequência de 20 kHz, potência de 500 W e amplitude de 75%. Durante a aplicação de ultrassons, recorreu-se um sistema de arrefecimento que inclui circulação de água da rede e a reposição constante de um banho de gelo picado. A suspensão de MWCNTs é adicionada ao solo contaminado podendo de seguida iniciar-se o ensaio de percolação.

iv. Ensaio de percolação e determinação da quantidade de metais adsorvida

A estrutura global do sistema de percolação é composta por 8 células de percolação feitas a partir de tubos de PVC (diâmetro interno de 37mm e altura de 35mm) com a respetiva base perfurada, conectados por tubulações à água da rede e fixados numa estrutura metálica (Figura 4.1). Na base de cada tubo encontra-se um gobelé para recolha do lixiviado.

Para a execução do ensaio de percolação é necessário executar algumas tarefas preparatórias. Começa-se pela introdução de papel de filtro humedecido no topo do tubo de PVC de 37mm de diâmetro. Posteriormente, procede-se à introdução de 65g de solo no tubo de PVC,

introduzido por camadas e compactado com a ajuda de um pilão, de forma a garantir a homogeneização da amostra e inexistência de bolhas de ar. Por fim, é colocado papel de filtro humedecido na outra extremidade, e o tubo de PVC é fechado sendo apertados varões roscados para assegurar a selagem. A Figura 4.1 apresenta o esquema da amostra empregue no trabalho.

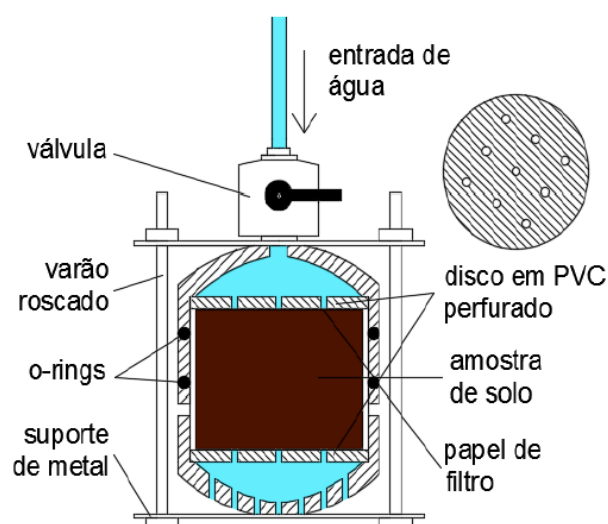


Figura 4.1: Pormenor da célula de percolação

O ensaio termina quando se obteve um volume de lixiviado de 40 mL, equivalente ao volume da amostra de solo introduzida no tubo de PVC. Desse lixiviado, é retirada uma amostra de 15 mL, filtrada para um falcon utilizando filtros de $0,45\ \mu\text{m}$ e enviada para análise por espectrometria de adsorção atómica (AAS) de forma a 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.

4.3 Ensaio de adsorção em solo com recurso a barreira reativa / filtro – Fase C

De forma a complementar os estudos realizados utilizando o solo mole do Baixo Mondego, (Afonso, 2018; Gomes, 2017; Matos, 2016) recorre-se agora a novos materiais para a remediação do solo contaminado por metais pesados. Para isso, escolheram-se materiais naturais e sustentáveis, como as argilas. Na Fase C são utilizada a argila e a mistura de saibro e argila como barreiras reativas/ filtro no solo mole do Baixo Mondego contaminado com metais pesados, avaliando a capacidade de imobilização destes materiais naturais.

i. Contaminação do solo

Uma amostra de solo natural (teor em água de $\pm 81,89\%$) com aproximadamente 1 Kg foi dividida em 2 parcelas iguais, às quais foram adicionadas soluções contendo metais pesados de 91,3 ml de forma a alcançar um teor em água final de 115%. O solo foi depois homogeneizado manualmente de modo a garantir a distribuição uniforme dos metais pesados, deixado em repouso num recipiente hermeticamente fechado e armazenado numa câmara termohigrométrica á temperatura de 20 ± 2 °C e humidade relativa de $95\pm 5\%$, por um período de pelo menos 7 dias.

ii. Ensaio de percolação e determinação da quantidade de metais pesados adsorvida

Para a execução do ensaio de percolação foi necessário proceder a algumas alterações nas tarefas, dado tratarem-se de dois solos completamente diferentes.

Procede-se à introdução de papel de filtro humedecido no topo do tubo de PVC de 37mm de diâmetro. De seguida, procede-se à introdução no tubo de 38,4 g de solo mole do Baixo Mondego (cerca de 2/3 do tubo de PVC) contaminado com metais pesados. Este solo foi introduzido por camadas, tendo-se apiloado com uma espátula cada uma das camadas de forma a remover eventuais bolhas de ar. De seguida, introduz-se também por camadas, mas compactado com a ajuda de um pilão de forma a garantir a homogeneização da amostra e inexistência de bolhas de ar, o material que irá funcionar como barreira reativa/filtro (mistura de argila+ saibro na proporção 50/50 ou apenas argila), na quantidade de 22,6 g perfazendo um total de amostra com 61,0 g.

Por fim, é colocado papel de filtro humedecido na outra extremidade, o tubo de PVC é fechado sendo apertados varões roscados de forma a assegurar a selagem. No Quadro 4.2 apresenta-se a massa de sal utilizada neste estudo, assim como a massa de solo contaminado introduzida em cada um dos tubos de PVC.

Quadro 4.2: Massa de sal utilizada na contaminação do solo mole do Baixo Mondego (por cada 38,4g de amostra)

Sal	Nitrato de níquel (II) hexa-hidratado	Sulfato de zinco (II) hepta hidratado
Massa (mg)	151,35	99,46

A Figura 4.2 apresenta o esquema da amostra introduzida no tubo de PVC, utilizada no ensaio de percolação.

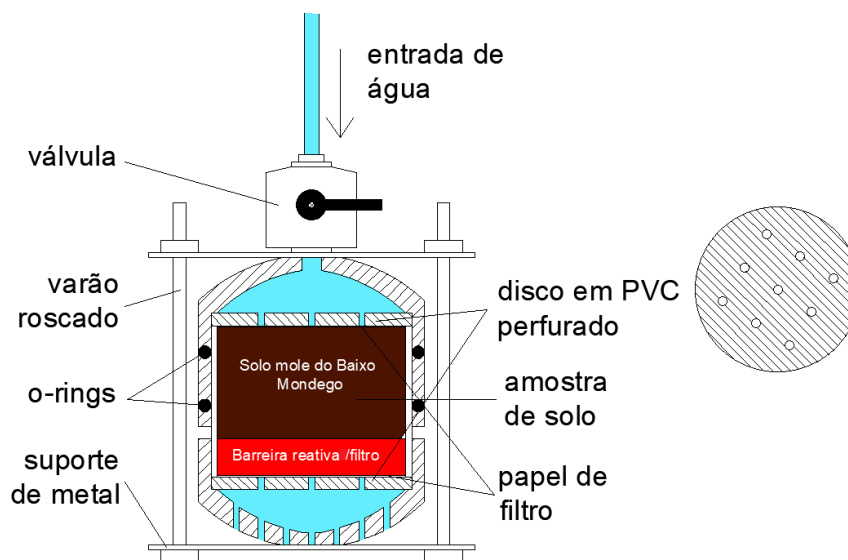


Figura 4.2: Pormenor da célula de percolação

O ensaio terminou quando se obteve um volume de lixiviado de 40 mL, equivalente ao volume da amostra de solo introduzida no tubo de PVC. Desse lixiviado, é retirada uma amostra de 15 mL, filtrada para um falcon utilizando filtros de 0,45 μm e enviada para análise por AAS de forma a 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.

4.4 Ensaios de adsorção em solo com recurso a aditivos naturais – Fase D

Como fase final do estudo, a Fase D, caracteriza-se pela utilização da argila e da mistura de saibro e argila (na proporção em massa 50/50) como agente imobilizador de metais pesados quando misturados com o solo contaminado, isto é., a argila e a mistura de saibro e argila funcionam como aditivos naturais ao solo mole do Baixo Mondego. O ensaio de adsorção em solo visa avaliar a capacidade de imobilização de metais pesados destes aditivos naturais.

i. Contaminação do solo

Como já referido anteriormente, uma amostra de solo natural (teor em água de $\pm 81,89\%$) com aproximadamente 1 Kg foi dividida em 2 parcelas iguais, às quais foram adicionadas soluções contendo metais pesados de 91,3 ml de forma a alcançar um teor em água final de 115%. O solo foi depois homogeneizado manualmente de modo a garantir a distribuição uniforme dos

metais pesados, deixando em repouso num recipiente hermeticamente fechado e armazenado numa câmara termohigrométrica á temperatura de 20 ± 2 °C e humidade relativa de $95\pm 5\%$, por um período de pelo menos 7 dias.

O processo de homogeneização do solo com aditivos é um fator muito importante tendo sido realizado com bastante cuidado. Como se tratava de misturar materiais com texturas muito diferentes era importante que a mistura fosse completa, e que os grãos de argila e saibro se misturassem completamente com o solo mole.

ii. Ensaio de percolação e determinação da quantidade de metais adsorvida

Para a execução do ensaio de percolação foi necessário proceder novamente a algumas alterações: iniciando-se pela introdução de papel de filtro humedecido no topo do tubo de PVC de 37mm de diâmetro, de seguida procede-se à introdução de 62,7 g da mistura de solo mole do Baixo Mondego contaminado com metais pesados e aditivado argila no tubo de PVC. Este solo não precisou de ser compactado, apenas foi introduzido por seis camadas, tendo-se apiloado com uma espátula cada uma das camadas de forma a remover eventuais bolhas de ar no tubo. Por fim, é colocado papel de filtro humedecido na outra extremidade, o tubo de PVC é fechado sendo apertados varões rocados para assegurar a selagem (Figura 4.1). No Quadro 4.3 apresenta-se a massa de sal utilizada neste estudo, assim como a massa de solo contaminado que foi introduzida em cada um dos tubos de PVC.

Quadro 4.3: Massa de sal utilizada na contaminação do solo mole do Baixo Mondego aditivado.(por cada 31,37g de amostra).

Sal	Nitrato de níquel (II) hexa-hidratado	Sulfato de zinco (II) hepta hidratado
Massa (mg)	123,639	81,249

4.5 Espectrometria de adsorção atómica

A espectrometria de adsorção atómica (AAS), descoberta nos anos 50 na Austrália pelo físico Alan Walsh, pode ser aplicada por três processos: espectrometria de adsorção atómica de chama (FAAS), espectrometria de adsorção atómica de atomização eletrotérmica (ETAAS) ou com câmara de grafite e a espectrometria de adsorção atómica de geração de vapor químico (CVG-AAS)(Ferreira et al., 2018).

Com o propósito de determinar a concentração de metais pesados numa amostra, a técnica utilizada foi a de espectrometria de adsorção atómica por chama, sendo esta uma técnica analítica de detenção qualitativa e de determinação quantitativa de determinados elementos, recorrendo à adsorção da radiação pelos átomos no seu estado gasoso (Costa, 2013). O

equipamento usado foi o Atomic Absorption Spectrometer 3300 da Perkin Elmer, do centro de investigação CIEPQPF, localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra.

Na espectrometria de adsorção atômica de chama a amostra é aspirada por um pequeno tubo e transportada para o nebulizador, formando-se uma neblina fina (aerossol). O aerossol é transportado para a chama, através de um gás e convertido em átomos livres. Estes átomos mantêm-se no estado fundamental, podendo assim absorver a radiação de comprimento de onda conveniente. Por fim, o átomo no estado fundamental passa para um estado energético mais elevado (transição energética). É um método de fácil aplicação mas aplicado amostra a amostra, isto é, para cada uma há uma calibração analítica (Moldovan, 2018; Inc, 2013).

A concentração do elemento em análise é determinada pelo estudo do seu comportamento de absorção/emissão, promovida pela agitação térmica da incidência de radiação nos átomos da amostra. O espectro gerado é então comparado com as curvas de calibração tendo por base a absorbância do elemento. No Quadro 4.4 são apresentados os limites de deteção AAS para cada ião metálico utilizado na experiência.

Quadro 4.4: Limites de deteção AAS para cada ião metálico. (Afonso, 2018)

Metal Pesado	Limites de deteção ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Níquel	0,009
Zinco	0,002

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo são apresentados e estudados os resultados obtidos a partir dos ensaios de adsorção em solo. O objetivo é estudar o comportamento dos solos e das diversas adições face a uma situação de contaminação por metais pesados. Para isso são utilizados o solo saibro, a mistura de solo saibro e argila e o solo mole do Baixo Mondego, sendo estes dois últimos contaminados artificialmente por metais pesados. Todos os ensaios foram realizados seguindo os procedimentos indicados no Capítulo 4. Por forma a assegurar a sua reprodutibilidade todos os ensaios foram executados em duplicado.

5.1 Ensaio de adsorção no saibro – Fase A

Por forma a reproduzir em laboratório uma situação real, foi efetuado um ensaio de adsorção por percolação no solo saibro natural, sem aditivo. Como já referido, constatou-se que o solo apresenta uma elevada permeabilidade devido à reduzida quantidade de finos. Por isso, o ensaio de adsorção em solos inicialmente definido deixa de ter significado devido ao tempo de percolação ser bastante reduzido.

5.2 Ensaio de adsorção na mistura saibro e argila – Fase B

Foram realizados ensaios de adsorção por percolação no solo de forma a reproduzir-se em laboratório uma situação real. Estas experiências foram realizadas sob carga hidráulica contante em amostras de solo contaminado, sem aditivos (de referência) e com a adição de MWCNTs, de forma a estimar a quantidade de metais pesados imobilizada pelas partículas sólidas. Para assegurar a reprodutibilidade dos ensaios de adsorção em solo, foram dispostas sempre duas amostras nas mesmas condições.

Foi estudado o efeito da adição dos MWCNTs ao solo, com o propósito de estudar a sua capacidade de imobilização dos metais pesados. Procedeu-se também à realização de ensaios de referência, onde foi estudado a capacidade de adsorção de metais pesados pelas partículas do solo, sem qualquer adição, de forma a obter um termo de comparação entre ambos. No Quadro 5.1 e na Figura 5.1 encontra-se representado um resumo dos resultados alcançados com a adição de MWCNTs e sem a adição (de referência).

A nomenclatura utilizada na identificação dos ensaios é constituída pelas letras identificadoras do metal pesado em estudo (Ni e Zn), seguidas da indicação do ensaio de referência (Ref) ou do ensaio com adição de MWCNTs (SP_CNT0,01).

Numa primeira análise aos resultados verifica-se que os dois metais pesados têm afinidades diferentes quer com as partículas do solo, quer com os MWCNTs, sendo a sequência de afinidade $Zn(II) > Ni(II)$. Segundo Gomes et al. (2001), sequências de afinidade mais comuns são $Zn(II) > Ni(II)$ e $Ni(II) > Zn(II)$ dependendo das propriedades físicas e químicas dos metais (eletronegatividade e raio atômico) e do solo, em especial, do tipo de mineral de argila.

No Quadro 5.2 apresenta-se a eletronegatividade e o raio atômico dos dois metais pesados em estudo. Os valores de eletronegatividade sugerem que o Ni(II) terá maior afinidade potencial do que o Zn(II), ao passo que os valores do raio atômico podem sugerir diferente leitura. No entanto, se atendermos aos minerais argilosos presentes (caulinite e ilite), constata-se que estes têm maior afinidade pelo metal pesado Zn (II) do que pelo Ni (II) tal como o demonstrado por Chantawong et al.(2003).

Quadro 5.1: Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo: estudo da adição de MWCNTs

Ensaio	% adsorvida
Ni_Ref	93,8
Ni_SP_CNT0,01	95,5
Zn_Ref	98,4
Zn_SP_CNT0,01	99,1

Quadro 5.2: Eletronegatividade e raio atômico dos metais pesados

Metal Pesado	Níquel	Zinco
Eletronegatividade*	1,91	1,65
Raio atômico (pm)	149	142

*Na escala de Pauling

Como se pode constatar, a capacidade de adsorção das partículas do solo sem qualquer aditivo é muito elevada, permitindo concluir que o solo por si não precisa de qualquer aditivo. Isto acontece devido às propriedades do solo em estudo, mais precisamente às partículas de dimensão argila adicionadas ao solo, que como referido, possuem propriedades físicas e químicas excecionais nomeadamente elevada superfície específica e por contribuírem para o pH do solo, tornando-o mais básico, o que contribui para o aumento da capacidade de retenção de metais pesados. A imobilização de metais pesados pelas partículas sólidas do solo dá-se devido às interações de natureza eletrostática que estabelecem entre estas. Conclui-se assim

que, num ensaio de percolação as características do solo podem exercer uma influência elevada nos resultados.

A adição de MWCNTS ao solo permitiu aumentar a capacidade de adsorção em aproximadamente 1-2% não sendo significativa.

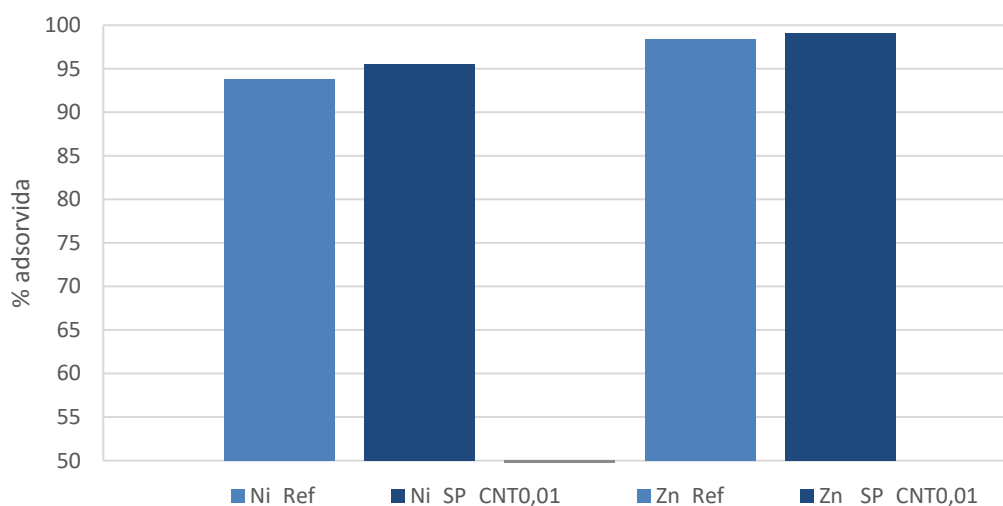


Figura 5.1: Ensaio de adsorção em solo (saibro e argila): sem e com a adição de MWCNTs

Nas secções seguintes são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de adsorção em solo mobilizados com o solo mole do Baixo Mondego contaminados com metais pesados utilizando barreiras reativas/filtros (Secção 5.3) ou aditivos naturais (Secção 5.4). Estes ensaios surgem na sequência do conhecimento da modesta capacidade de imobilização dos metais pesados níquel e zinco por parte do solo mole do Baixo Mondego (Gomes,2017;Matos,2016).

5.3 Ensaios de adsorção em solo com recurso a barreira reativa / filtro – Fase C

O objetivo dos ensaios de adsorção em solo aqui analisados é avaliar a capacidade de se construir uma barreira reativa / filtro com materiais naturais (saibro e argila ou apenas argila) com o intuito de imobilizar os metais pesados presentes no solo mole do Baixo Mondego.

A nomenclatura utilizada na identificação dos ensaios segue a descrita na Secção 5.2 com as seguintes alterações: as letras BM identificam o solo mole do Baixo Mondego, seguidas da letra f indicativa da existência de uma barreira reativa / filtro constituída por uma mistura de saibro e argila (SA) ou apenas por argila (A).

Da análise aos resultados apresentados no Quadro 5.3 observa-se que o solo mole do Baixo Mondego tem ligeira maior afinidade pelo metal pesado Ni(II) do que pelo Zn(II), o que está de acordo com os resultados obtidos em estudos anteriores (Gomes,2017; Matos,2016). Este resultado é consequência da presença de matéria orgânica no solo, a qual tem maior afinidade potencial pelo Ni(II) (Gomes et al,2001). Quando se introduz a barreira reativa / filtro, existe uma alteração na sequência de afinidade, sendo agora maior no caso do Zn(II) pelas mesmas razões apresentadas na seção anterior, nomeadamente, pelo facto de os minerais de argila (caulinite e illite) presentes na argila terem maior afinidade pelo metal pesado Zn(II) (Chantawong et al., 2003).

Pela análise do Quadro 5.3 e da Figura 5.2, pode-se observar que a utilização da barreira reativa / filtro permite adsorver quase na totalidade os metais pesados. A utilização da argila foi a que conduziu aos melhores resultados, principalmente no caso do níquel, onde a capacidade de adsorção por comparação à solução constituída por saibro e argila teve uma diferença de 7%. Os melhores resultados obtidos com a argila podem ser explicados pelo facto de neste caso existir uma maior quantidade de partículas finas (dimensão argila), as quais contribuem decisivamente para o aumentar o potencial de adsorção da barreira reativa / filtro. Do ponto de vista ambiental, esta solução de remediação é a mais adequada, pois são usados recursos naturais ao invés de substâncias produzidas pelo homem, como os surfactantes e os nanotubos de carbono, com todas as desvantagens ambientais daí decorrentes. Os CNTs podem ser adsorvidos por plantas, causando a inibição do crescimento e viabilidade celular (Chang et al., 2020) podendo entrar na cadeia alimentar, como quando exibidos no ambiente como material de suspensão pode ocorrer a inalação destes (Ihsanullah et al., 2016).

Quadro 5.3: Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo (solo mole do Baixo Mondego):sem e com barreiras reativas/filtro

Ensaio	% adsorvida
Ni_Ref_BM	58,4
Ni_BM_fSA	90,1
Ni_BM_fA	97,4
Zn_BM	57,6
Zn_BM_fSA	98,8
Zn_BM_fA	99,4

A Figura 5.2 exhibe também os resultados conseguidos pelos ensaios de referência e para os ensaios onde foram usados o solo base e a argila como barreira reativa / filtros.

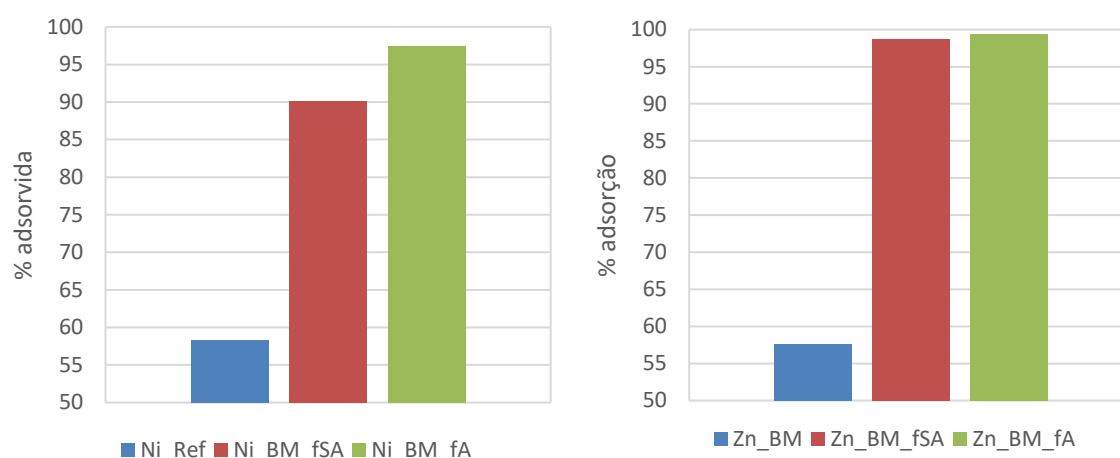


Figura 5.2: Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo (solo mole do Baixo Mondego contaminado): sem e com barreira reativa / filtro.

5.4 Ensaios de adsorção em solo com recurso a aditivos naturais – Fase D

O objetivo dos ensaios de adsorção em solo aqui analisados é avaliar a capacidade de se misturar aditivos naturais (saibro e argila ou apenas argila) ao solo mole do Baixo Mondego contaminado por metais pesados com o propósito de imobilizar estes últimos. Ou seja, a mistura de saibro e argila e a argila são usados como potenciais agentes imobilizadores dos metais pesados níquel e zinco. À semelhança do observado na seção anterior, as sequências de afinidade dos metais pesados quer pelas partículas do solo mole do Baixo Mondego, quer pelas partículas dos aditivos naturais, seguem iguais tendências, encontrando as mesmas justificações atrás apresentadas.

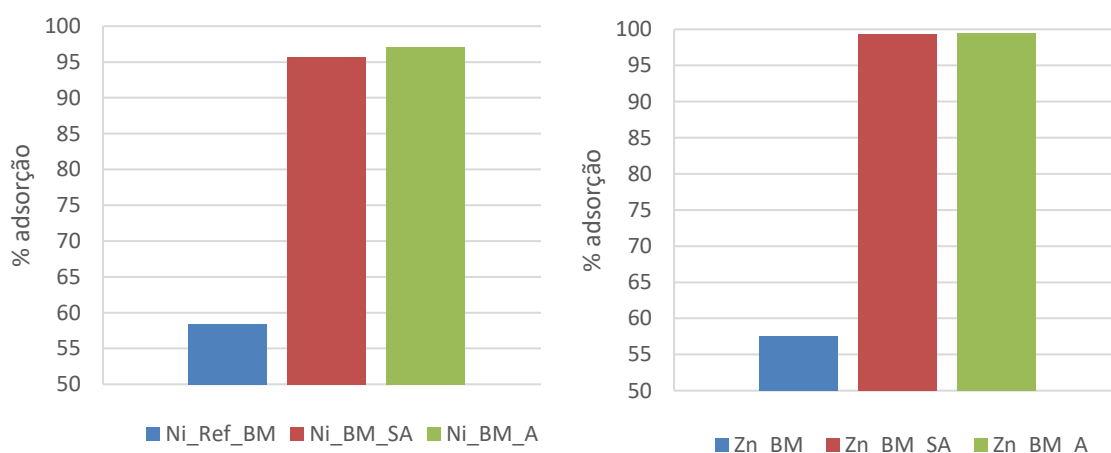
Ao analisar o Quadro 5.4 verifica-se que a incorporação de aditivos naturais ao solo mole do Baixo Mondego permite imobilizar quase na totalidade os metais pesados níquel e zinco. A utilização do aditivo argila assegura melhores resultados, principalmente no caso do níquel. Uma vez mais, constata-se que a presença de partículas finas, em especial da dimensão da argila, é um fator importante na imobilização dos metais pesados níquel e zinco.

A nomenclatura utilizada na identificação dos ensaios segue a descrita nas seções anteriores, sendo que a ausência da letra f deve ser interpretada como indicativo da mistura do solo mole do Baixo Mondego com os respetivos aditivos (SA- saibro e argila; A-argila).

Quadro 5.4: Resultados dos ensaios de adsorção em solo (solo mole do Baixo Mondego): sem e com aditivos naturais

Ensaio	% adsorvida
Ni_Ref_BM	58,4
Ni_BM_SA	95,7125
Ni_BM_A	97,135
Zn_BM	57,58
Zn_BM_SA	99,345
Zn_BM_A	99,43

A Figura 5.3 expõe igualmente os resultados obtidos, quer para os ensaios de referência, quer para os ensaios com recurso aos aditivos, a argila e mistura de saibro e argila.

**Figura 5.3:** Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo (solo mole do Baixo Mondego): sem e com aditivos naturais

Comparando as duas metodologias (recurso a barreira reativa / filtro e recurso a aditivos naturais) pode-se concluir que a utilização do solo com recurso a aditivos naturais proporciona melhores resultados de adsorção. Isto pode ser visto pelas percentagens de adsorção obtidas sendo que, neste caso, a imobilização dos metais pesados é praticamente total.

6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O presente capítulo apresenta as principais conclusões do estudo realizado assim como algumas propostas de trabalhos futuros consideradas importantes.

6.1 Conclusões

O presente estudo de investigação teve como propósito a caracterização do solo de saibro e do solo mole do Baixo Mondego face a um cenário de contaminação por metais pesados. Paralelamente, também se perspetivou analisar a aplicabilidade de diferentes aditivos, tais como os nanotubos de carbono, argila e mistura de saibro e argila, como forma a imobilizar os metais pesados níquel e zinco.

De forma a conseguir uma boa dispersão de MWCNTs, foram aplicados ultrassons combinados com o uso de surfactantes. Os surfactantes escolhidos foram o SDBS e o Pluronic F-127 (aniónico-não iónico), pois em estudos anteriores já havia sido provada a sua eficiência na dispersão dos MWCNTs (Afonso, 2018; Gomes, 2017; Matos, 2016).

Dos ensaios de adsorção em solo, concluiu-se que o solo saibro e argila apresentava grande afinidade com os metais pesados Ni (II) e Zn (II), com percentagens de adsorção elevadas para o Ni(II) = 93,75% e para o Zn(II) = 98,42%. A adição de MWCNTs permitiu elevar a eficiência da imobilização dos metais pesados, levando a que fossem adsorvidos praticamente na sua totalidade, principalmente no caso do Zn(>99%).

Como o solo mole do Baixo Mondego contaminado por metais pesados já havia sido objeto de estudos anteriores, foi decidido complementar esses estudos avaliando a capacidade de imobilização dos metais pesados níquel e zinco por parte de materiais naturais (mistura de saibro e argila ou apenas argila), aplicados sob a forma de barreira reativa / filtro ou mistura dos dois com o solo mole.

No primeiro caso (barreira reativa / filtro), os resultados obtidos dos ensaios de adsorção em solo mostraram que as partículas sólidas constituintes das barreiras reativas / filtro possuem uma elevada capacidade de imobilização, sendo que os metais pesados foram adsorvidos quase na totalidade, principalmente o Zinco. A utilização da argila por comparação com a mistura de saibro e argila conduziu a melhores resultados, evidenciando a importância da presença de partículas finas, as quais por possuírem elevada superfície específica potenciam as interações de natureza eletrostáticas com os metais pesados, responsáveis pela imobilização.

No segundo caso (mistura de solos), os resultados foram igualmente positivos, comprovando a eficiência da utilização de aditivos naturais.

Por fim, todos os métodos utilizados para a imobilização de metais pesados, quer na mistura de solo quer no solo mole do Baixo Mondego contaminados com os Zn e Ni são viáveis.

Ainda que os aditivos naturais (argila e mistura de saibro e argila) possuam custos consideráveis devido à mão de obra e ao transporte, como são um material de origem natural constituem como uma melhor opção do ponto de vista ambiental.

6.2 Trabalhos Futuros

Para um maior esclarecimento sobre esta temática, e dado que o solo base não permitiu realizar alguns ensaios, novos estudos devem ser realizados. Futuramente, propõe-se:

- i. Estudar o comportamento de um solo com propriedades geotécnicas e composição diferentes, avaliando assim a importância das características do solo na adsorção de diferentes metais pesados;
- ii. Analisar a influência da carga hidráulica a que o solo é sujeito nos ensaios de percolação na adsorção dos metais;
- iii. Estudar outros metais pesados, como o cobre, chumbo e cromo em solos contaminados usando os métodos abordados neste estudo;
- iv. Estudar o comportamento do solo aditivado quando o solo for contaminado simultaneamente com mais de um metal (adsorção competitiva);
- v. Estudar o potencial de adsorção de metais pesados usando biochars e nanoargilas, e testar o sistema em diferentes solos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abouti Mana, S. C., Hanafiah, M. M., & Chowdhury, A. J. K. (2017). "Environmental characteristics of clay and clay-based minerals". *Geology, Ecology, and Landscapes*, 1(3), 155–161. <https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1361128>
- Afonso, L. B. (2018). "Tratamento De Um Solo Contaminado". Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil da FCTUC, Coimbra
- Arvelo, A. (2004). "Effects of the Soil Properties on the Maximum Dry Density Obtained". Masters Thesis, University of Central Florida.
- ASTM D 2487 (1998). "Standards classification of soils for engineering purposes (Unified Soil Classification System)". American Society for Testing and Materials.
- Associação Portuguesa do Ambiente, 2019. "Relatório de Consulta Pública - Projeto Legislativo Relativo à Contaminação e Remediação dos Solos"
- Awad, A. M., Shaikh, S. M. R., Jalab, R., Gulied, M. H., Nasser, M. S., Benamor, A., & Adham, S. (2019). "Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review". *Separation and Purification Technology*, 228(January), 115719. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). "General introduction: Clays, clay minerals, and clay science". In *Developments in Clay Science* (2nd ed., Vol. 5). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8>
- Bhandari, A., Surampalli, R. Y., Champagne, P., Ong, S. K., Tyagi, R. D., & Lo, I. M. C. (2007). "Remediation technologies for soils and groundwater". *Remediation Technologies for Soils and Groundwater*, 60, 1–449. <https://doi.org/10.1061/9780784408940>
- Brigatti, M. F., Galan, E., & Theng, B. K. G. (2006). "Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals". *Developments in Clay Science*, 1(C), 19–86. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01002-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0)
- BS 1377-3, 1990. "Methods of test for soils for civil engineering purposes – part 3: chemical and electro-chemical tests". British Standards Institution, London.
- Casaleiro, P. D. F. (2014). "Estabilização Química do Solo Mole do Baixo Mondego por Recurso a Nanomateriais". Dissertação do Mestrado, Departamento de Engenharia Civil da FCTUC, Coimbra.
- Chang, X., Song, Z., Xu, Y., & Gao, M. (2020). "Effects of carbon nanotubes on growth of wheat seedlings and Cd uptake". *Chemosphere*, 240, 124931. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124931>
-

- Chantowong, V., Harvey, N. W., & Bashkin, V. N. (2003), "*Comparison of Heavy Metal Adsorptions By Thail Kaolin*". *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society* 111-125.
- Coelho, P., 2000. "*Caracterização Geotécnica de Solos Moles: Estudo do Local Experimental da Quinta da Foja (Baixo Mondego)*". Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil da FCTUC, Coimbra.
- Correia, A.A.S. (2011). "*Aplicabilidade da técnica de deep mixing aos solos moles do Baixo Mondego*". Dissertação de Doutoramento, Departamento de Engenharia Civil da FCTUC, Coimbra.
- Costa, S. (2013). "*Espectrofotometria de Absorção Atômica*". *Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge*, 147.
- Cristaldi, A., Conti, G. O., Jho, E. H., Zuccarello, P., Grasso, A., Copat, C., & Ferrante, M. (2017). "*Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review*". *Environmental Technology and Innovation*, 8, 309–326. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.08.002>
- Cunha, P.P. (1993). "*Determinação da mineralogia da fracção argilosa de um sedimento, por difração de raio X da fracção <math><2\mu</math>*". Aula prática de Petrologia Sedimentar, Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra
- Decreto-Lei N.276/2009. (2009). Regime jurídico de utilização agrícola das lamas de depuração em solos agrícolas. *Diário Da República N° 192, Série I de 2 de Outubro de 2009.*, 7154–7165. Retrieved from <https://dre.pt/application/file/491012> (accessed May 2012)
- E196 (1966). "*Solos - Análise granulométrica*". Especificação do LNEC, Lisboa, Portugal.
- E197 (1966). "*Solos - Ensaio de compactação*". Especificação do LNEC, Lisboa, Portugal
- Ferreira, S. L. C., Bezerra, M. A., Santos, A. S., dos Santos, W. N. L., Novaes, C. G., de Oliveira, O. M. C., Oliveira, M. L., Garcia, R. L. (2018). "*Atomic absorption spectrometry – A multi element technique*". *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 100, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.012>
- Figueiredo, D. T. R., Correia, A. A. S., Hunkeler, D., & Rasteiro, M. G. B. V. (2015). "*Surfactants for dispersion of carbon nanotubes applied in soil stabilization*". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 480, 405–412. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.12.027>

- Fiyadh, S. S., AlSaadi, M. A., Jaafar, W. Z., AlOmar, M. K., Fayaed, S. S., Mohd, N. S., Hin, L. S., El-Shafie, A. (2019). "Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes". *Journal of Cleaner Production*, 230, 783–793. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.154>
- Fonseca e Trindade, J. (2011). "Nanotubos De Carbono: Propriedades E Funcionalização". *Instituto Politecnico da Guarda*, (Maio), 14. Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/234004691>
- Gao, Q., Chen, W., Chen, Y., Werner, D., Cornelissen, G., Xing, B., Tao, S., Wang, X. (2016). "Surfactant removal with multiwalled carbon nanotubes". *Water Research*, 106, 531–538. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.10.027>
- 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.
- Gomes, P. C., Fontes, M. P. F., da Silva, A. G., de S. Mendonça, E., & Netto, A. R. (2001). "Selectivity Sequence and Competitive Adsorption of Heavy Metals by Brazilian Soils". *Soil Sci. Soc. Am. Journal*, 1115-1121.
- Gong, Y., Zhao, D., & Wang, Q. (2018). "An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade". *Water Research*, 147, 440–460. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.024>
- Guggenheim, S., Martin, R. T., Alietti, A., Drits, V. A., Formoso, M. L. L., Galán, E., Kroter, H. M., Morgan, D. J., Paquet, H., Watanabe, T., Bain, D. C., Ferrell, R. E., Bish, D. L., Fanning, D. S., Kodama, H., Wicks, F. J. (1995). "Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees". *Clays and Clay Minerals*, 43(2), 255–256. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430213>
- Han, T., Nag, A., Chandra Mukhopadhyay, S., & Xu, Y. (2019). "Carbon nanotubes and its gas-sensing applications: A review". *Sensors and Actuators, A: Physical*, 291, 107–143. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.03.053>
- Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., Khraisheh, M., 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.2015.11.03>
- Inácio, M., Pereira, V., & Pinto, M. (2008). "The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and applications: Overview and applications". *Journal of Geochemical Exploration*, 98 (1-2), 23-33. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.10.004>

-
- Inc, P. E. (2013). Aa, icp-oes. "Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System". 1–16.
- ISO 13320-1 (1999). "Particle Size Analysis - Laser Diffraction Method. Part 1. General Principles". International Standard Organization.
- Jiwan, S., & Ajay, K. (2011). "Effects of Heavy Metals on Soil, Plants, Human Health and Aquatic Life". *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 1(January), 15–21. Retrieved from www.ijrce.org
- Khalid, S., Shahid, M., Niazi, N. K., Murtaza, B., Bibi, I., & Dumat, C. (2017). "A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils". *Journal of Geochemical Exploration*, 182, 247–268. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.021>
- Kumar, A., & Mandal, A. (2019). "Critical investigation of zwitterionic surfactant for enhanced oil recovery from both sandstone and carbonate reservoirs: Adsorption, wettability alteration and imbibition studies". *Chemical Engineering Science*, 209, 115222. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115222>
- Liu, L., Li, W., Song, W., & Guo, M. (2018). "Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability". *Science of the Total Environment*, 633, 206–219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.161>
- Mao, X., Jiang, R., Xiao, W., & Yu, J. (2015). "Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review". *Journal of Hazardous Materials*, 285, 419–435. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.009>
- Matos, M. (2016). "Utilização de nanomateriais na descontaminação de solos". Dissertação de Mestrado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Moldovan, M. (2018). "Atomic Absorption Spectrometry—Flame". In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.00022-6>
- 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>
- Mustafa, G., & Komatsu, S. (2016). "Toxicity of heavy metals and metal-containing nanoparticles on plants". *Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics*, 1864(8), 932–944. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2016.02.020>
- NP 83 (1965). "Solos - Determinação do teor em água". Norma Portuguesa Definida
- NP143 (1969). "Solos - Determinação dos limites de consistência". Norma Portuguesa Definida.
-

- 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*". 571 pages. Retrieved from www.ontario.ca (Acedido a 12 de dezembro de 2017)
- Ortega, J. A. V., Correira, A. A. S., Oliveira, P. J. V., Lemos, L. J. L., (2018). "*Soft soil chemically stabilized – influence of key parameters*". PhD student Civil Engineering-University of Coimbra
- Pradesh, U. (2010). *Soil Biology Series Editor Ajit Varma , Amity Institute of Microbial Sciences* , (Vol. 16). <https://doi.org/10.1093/aob/mcp057>
- Ribeiro, M. (2013). "*Contaminação do solo por metais pesados*". 249. Dissertação de Mestrado, Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Lisboa.
- RMIE Rijkswaterstaat Ministry of Infrastructures and Environment, 2009. "*Soil Remediation Circular 2009.*"
- Santos, J. A. (2008). Compactação - Elementos Teóricos. *Obras Geotécnicas*, 17.
- Simões, M. (2012). "*Estabilização de solos por via Química e Biológica*". Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil da FCTUC, Coimbra.
- Silva, T. O. (2014). "*Caracterização Tecnológica dos Barreiros de Oliveira do Bairro*". Dissertação de Mestrado, Engenharia Geológica da Universidade de Aveiro.
- Systems, D., Calheiros, R. N., Buyya, R., & Member, S. (2013). *For Peer Review Only*. XX, 1–11.
- 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>
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). "*Molecular, clinical and environmental toxicology Volume 3: Environmental Toxicology*". *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, 101, 133–164. <https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4>
- Tielas, A., Gabriel, B., Santos, C., Gracia, D., Alcorta, J., Blanchy, M., Blanco, M., Menes, O., Gálvez, S., Neto, V. (2014). "*Nanomateriais - Guia para o espaço industrial SUDO E*". In *CarbonInsped 2.0*. Retrieved from www.carboninspired2.com
- Uddin, M. K. (2017). "*A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special*

- focus on the past decade*". *Chemical Engineering Journal*, 308, 438–462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
- 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>
- Vardhan, K. H., Kumar, P. S., & Panda, R. C. (2019). "A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives". *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197>
- Vareda, J. P., Valente, A. J. M., & Durães, L. (2016). "Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels". *Advances in Colloid and Interface Science*, 237, 28–42. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.08.009>
- Wei, L., Yulong, L., Fe, Y., Jianchen, Q., Zh, H., Jixing, X., & Yanyan, F. (2020). "The effectiveness of nanobiochar for reducing phytotoxicity and improving soil remediation in cadmium-contaminated soil". 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57954-3>
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). "Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources". *Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. ISRN Ecology*, 2011, 1–20. <https://doi.org/10.5402/2011/402647>
- Yang, S., Li, J., Shao, D., Hu, J., & Wang, X. (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>
- Young, T. M. (2006). "Natural Attenuation of Contaminants in Soils". In *Vadose Zone Journal* (Vol. 5). <https://doi.org/10.2136/vzj2006.0028br>
- Yu, H., Zou, W., Chen, J., Chen, H., Yu, Z., Huang, J., Tang, H., Wei, X., Gao, B. (2019). "Biochar amendment improves crop production in problem soils: A review". *Journal of Environmental Management*, 232(November 2018), 8–21. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.117>
- Yuan, G. D., Theng, B. K. G., Churchman, G. J., & Gates, W. P. (2013). "Clays and Clay Minerals for Pollution Control" In *Developments in Clay Science (2nd ed., Vol. 5)*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00021-4>