



FCTUC DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Utilização de nanomateriais na descontaminação de solos

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil na Especialidade de Geotecnia

Autor

Martim Peixoto Santos Rodrigues de Matos

Orientadores

Professor Doutor António Alberto Santos Correia

Professora Doutora Maria da Graça Bomtempo Vaz Rasteiro

Esta dissertação é da exclusiva responsabilidade do seu autor, não tendo sofrido correções após a defesa em provas públicas. O Departamento de Engenharia Civil da FCTUC declina qualquer responsabilidade pelo uso da informação apresentada

Coimbra, julho, 2016

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho apenas foi possível devido ao apoio prestado por algumas pessoas, a essas gostava de deixar algumas palavras de maneira a demonstrar o meu apreço e gratidão:

Ao Professor Doutor António Alberto Santos Correia, por ter aceitado ser orientador desta dissertação e pela disponibilidade demonstrada ao longo da sua realização, pela amizade, pelas diversas sugestões, conselhos e conhecimentos transmitidos, pelo apoio nos momentos mais difíceis, pelo interesse e discussões de ideias que permitiram melhorar o trabalho desenvolvido.

À Professora Doutora Maria Graça Bomtempo Vaz Rasteiro, pelas sugestões oferecidas, por ter disponibilizado as ferramentas necessárias à realização deste trabalho e pelos conhecimentos transmitidos sobre o tema desenvolvido.

Aos docentes da área de geotecnia pelos conhecimentos transmitidos, pela dedicação e pelo apoio prestado que resultaram na motivação para fazer mais e melhor. Gostaria também de agradecer em especial ao Professor Doutor António Manuel Gonçalves Pedro pela amizade desenvolvida.

À CIMPOR pela cedência do cimento Portland, à Vermeer Portugal pela cedência da argila e pelo interesse apresentado sobre o trabalho desenvolvido, à ACIV e Prodeq por permitirem a obtenção do material necessário para a realização dos ensaios, sem os quais a realização deste trabalho não seria possível.

Às minhas colegas de laboratório, Patrícia Costa e Ana Rita Oliveira, pela disponibilidade e apoio no trabalho experimental, e pela ajuda na caracterização dos surfactantes utilizados.

Aos meus colegas de trabalho Carmona, Izel, Diogo e Mateus que permitiram que a realização desta dissertação fosse bastante mais fácil. Em especial ao meu companheiro de casa André Mateus, por várias vezes ter substituído o despertador, por sempre me ter ajudado a tomar as melhores decisões e sempre me ter apoiado nos momentos difíceis.

À Laura Seco, pelas palavras de apoio, que em muito ajudaram na realização deste trabalho.

Ao José António pela boa disposição, companhia e pela imensa disponibilidade que sempre teve em me ajudar na execução do trabalho experimental.

Aos meus amigos que sempre me acompanharam, de perto ou de longe, e com os quais partilhei momentos que dificilmente esquecerei. Ao Joaquim, ao Ruivo, ao Acácio, ao João, ao Costa, ao Paulo, ao Xico, ao Cappelle e ao Manel.

À minha família que sempre me apoiou, ao meu irmão, aos meus avôs, aos meus tios, primos e em especial aos meus pais, Cristina e Carlos Matos, a quem dedico este trabalho, pois o seu apoio foi fundamental não só para a sua realização mas durante todo o meu percurso académico. Obrigado por serem um exemplo na minha vida, por sempre confiarem nas minhas capacidades e acima de tudo pelo amor incondicional.

RESUMO

O desenvolvimento industrial tem sido acompanhado pelo aumento de problemas ambientais relacionados com a poluição dos solos, com reflexos no decréscimo da qualidade do meio ambiente e da saúde humana. O solo é um recurso limitado, sendo que deve ser preservado. De maneira a minimizar os impactos ambientais associados à contaminação de solo, as abordagens de remediação têm evoluído no sentido de desenvolver ferramentas que permitam aumentar a sua eficácia bem como a relação custo-benefício.

A presente dissertação tem como objetivo avaliar o potencial de nanomateriais na remediação de solos contaminados por metais pesados. Tendo como objeto de estudo o solo mole do Baixo Mondego, pretende-se caracterizar o seu comportamento face a uma situação de contaminação por metais pesados (chumbo, cobre, níquel e zinco), bem como avaliar comparativamente o efeito das adições de nanotubos de carbono, ligante e argila, com especial enfoque nos nanotubos de carbono. Tendo em conta a escassez de conhecimento sobre a aplicação de nanotubos de carbono na remediação de solos contaminados, o seu potencial foi avaliado laboratorialmente através de ensaios em condições de suspensão e de percolação.

De maneira a melhor compreender a possível aplicação de nanotubos de carbono na temática de contaminação/descontaminação de solos, é feita uma breve revisão sobre as diferentes soluções existentes, legislação e situações reais de contaminação por metais pesados, bem como das propriedades dos nanotubos de carbono, das suas aplicações e dificuldades relacionadas com o seu manuseamento.

O trabalho experimental desenvolvido permitiu concluir que as características do solo apresentam elevada influência na mobilidade dos metais pesados, sendo o comportamento destes distinto entre si. Foi também possível concluir que os nanotubos de carbono possuem capacidade para imobilizar os metais pesados no solo, sendo que comparativamente com outras soluções, adição de ligante ou de argila, a aplicação dos nanotubos de carbono pode não ser viável do ponto de vista ambiental e económico.

ABSTRACT

The development of industry has been accompanied by the increase of environmental problems related with the pollution of soils, with the outcome of a decrease in the quality of the environment and human health. The soil is a finite resource, therefore it should be preserved. In order to minimize the environmental impacts associated with the contamination of soils, the approaches for remediation have evolved in the sense of developing new tools that allow the increase of effectiveness as well as a greater cost-benefit relation.

The present work has the purpose of evaluate the potential of nanomaterials in the remediation of soils contaminated by heavy metals. Having the Baixo Mondego soft soil as a subject of study, this work aims to characterize its behavior in a situation of contamination by heavy metals (lead, copper, nickel and zinc), as well as benchmarking the effect of the addition of carbon nanotubes, cement and clay, with special focus on the carbon nanotubes. Given the lack of information about the application of carbon nanotubes in soil remediation, its potential was assessed experimentally through tests in suspension conditions and percolation tests.

In order to better understand the possible application of carbon nanotubes in the issue of contamination/decontamination of soils, a brief review of the existing solutions, legislation and actual cases of heavy metal pollution is provided, as well as the properties of carbon nanotubes, its applications and difficulties associated with its handling.

Through the experimental work developed, it was possible to conclude that the soil characteristics have great impact on the mobility of the heavy metals, being that mobility distinct between the different heavy metals. It was also possible to come to the conclusion that the carbon nanotubes have the capacity to immobilize the heavy metals in soil. When comparing with different solutions, addition of cement or clay, the application of carbon nanotubes may not be the best option due to environmental and economic perspectives.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE QUADROS	ix
SIMBOLOGIA	xi
ABREVIATURAS	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Contexto do trabalho.....	1
1.2 Estrutura da dissertação	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Contaminação em solos	3
2.1.1 Introdução	3
2.1.2 Legislação.....	5
2.1.3 Casos Reais.....	6
2.1.4 Técnicas de Descontaminação.....	8
2.2 Aplicação de nanotecnologia na descontaminação de metais pesados.....	12
2.2.1 Nanotubos de carbono	12
2.2.2 Dispersão dos nanotubos de carbono.....	14
2.2.3 Capacidade de Adsorção dos Nanotubos de Carbono.....	16
3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	20
3.1 Solo mole do Baixo Mondego	20
3.1.1 Caracterização geotécnica	20
3.2 Nanotubos de Carbono.....	24
3.3 Surfactantes.....	25
3.4 Metais Pesados.....	28
3.5 Cimento Portland CEM I 42,5 R	29
3.6 Argila	30
4 PROCEDIMENTO LABORATORIAL.....	31
4.1 Ensaios de adsorção em suspensão	31
4.1.1 Procedimento experimental	31
4.2 Ensaios de adsorção em solo	35
4.2.1 Procedimento Experimental	35

4.3	Plano de ensaios	40
5	ANÁLISE DE RESULTADOS	42
5.1	Introdução	42
5.2	Ensaio de adsorção em suspensão	42
5.2.1	Análise da adsorção de MWCNTs	42
5.2.2	Análise da adsorção do solo com adição de MWCNTs	45
5.2.3	Análise da adsorção da argila e do solo com adição de argila	48
5.2.4	Análise da adsorção competitiva	49
5.3	Ensaio de adsorção em solo	51
5.3.1	Análise da adição de MWCNTs	52
5.3.2	Análise da adição de ligante	54
5.3.3	Análise da adição de argila	57
6	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	60
6.1	Conclusões	60
6.2	Trabalhos futuros	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Tipos de contaminantes normalmente presentes em solos (EP solos e sedimentos, 2012).....	4
Figura 2.2 - Concentração de elementos químicos em solos portugueses: a) níquel e b) zinco (Inácio et al. 2008).....	7
Figura 2.3 - Inventariação do número de locais potencialmente contaminados de acordo com o tipo de ocupação/atividade (LNEC 1998)	8
Figura 2.4 – Aplicação de técnicas de S/S: a) criação de barreiras b) Soil Mixing (adaptado de U.S. EPA 2001; U.S. EPA 2006)	10
Figura 2.5 – a) folhas de grafeno enrolada na forma de SWCNTs ; b) representação de MWCNTs (esquerda) e SWCNTs (direita) (Ihsanullah et al. 2015)	13
Figura 2.6 – Modelo esquemático das estruturas de SWCNTs a) <i>Armchair</i> b) <i>Zig-Zag</i> c) <i>Chiral</i> (CNT Composites 2015)	13
Figura 2.7 – Imagens SEM da dispersão de CNTs: a) sem DI b) com DI (Wang 2011)	15
Figura 2.8 – Variação do tempo de sonificação e o seu efeito na quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_e) de SBDS e CTAB (adaptado de Ncibi et al. 2015).....	16
Figura 2.9 – Demonstração do aumento da área exposta proporcionado por nanomateriais (Adaptado de National Nanotechnology Initiative 2003).....	17
Figura 2.10 - Efeito do tempo de contacto na adsorção de alguns iões metálicos por SWCNTs e SWCNTs-COOH (Moradi et al. 2011).	18
Figura 2.11 – Quantidade adsorvida de diferentes metais pesados por CNTs em função do tempo (adaptado de Ma et al. 2015)	19
Figura 3.1– Curva granulométrica do solo em estudo.....	21
Figura 3.2 – Classificação do solo em estudo com base no triângulo de Feret.....	24
Figura 3.3 – Gráfico <i>Debye</i> obtido para o surfactante Pluronic F-127.....	27
Figura 3.4 – Mecanismos de adsorção dos surfactantes aniónicos e não iónicos na superfície dos CNTs: a) adsorção micelar; b) adsorção hemi micelar (adaptado de Vaisman et al. 2007).	28
Figura 4.1 – Dispersões em meio aquoso: a) Sonda de ultra-sons Vibracell 501; b) esquema de funcionamento do sistema de arrefecimento; c) suspensões de MWCNTs (esquerda) e de argila (direita) após aplicação de ultra-sons.....	33
Figura 4.2- a) centrífugadora Universal 32; b) amostras com solo (esquerda) e sem solo (direita) após centrifugação; c) filtração de uma amostra.	34

Figura 4.3 – Espectómetro de absorção atómica	35
Figura 4.4 – Contaminação do solo: a) sais de metais pesados usados neste trabalho; b) solução de níquel dissolvida com o auxílio de um agitador magnético; c) homogeneização do solo contaminado.	36
Figura 4.5 – Homogeneização de 100g de solo com MWCNTs.	37
Figura 4.6 – a) Amostra de solo selada pronta para a realização do ensaio e disco; b) esquema da amostra com pormenor do disco no canto superior direito.	38
Figura 4.7 – Esquema geral dos ensaios de adsorção em solo: amostras de solo, gobelés e sistema constituído por um regulador de pressão, compressor de ar comprimido, e interface ar-água	39
Figura 5.1 – Adsorção dos metais pesados por MWCNTs: a) Chumbo; b) Cobre; c) Níquel; d) Zinco	44
Figura 5.2 - Adsorção dos metais pesados pelo solo, com e sem adição de MWCNTs:	47
Figura 5.3 - Adsorção dos metais pesados por: a) argila; b) solo com adição de argila	49
Figura 5.4- Adsorção competitiva dos metais pesados por solo com adição de MWCNTs: a) dispersões usando SDBS na concentração de 0,03% (#M_S0.03_CNT_S); b) dispersões usando Pluronic F-127 na concentração de 2% (#M_P2_CNT_S). ...	51
Figura 5.5 - Adsorção dos metais pesados – efeito da adição de diferentes dosagens de MWCNTs dispersos com diferentes surfactantes.....	54
Figura 5.6 – Adsorção dos metais pesados em estudo – efeito da adição de ligante na dosagem de 25Kg/m ³ , com e sem MWCNTs ou argila.....	56
Figura 5.7 - Adsorção do metal zinco - efeito da dosagem de ligante, com e sem MWCNTs	57
Figura 5.8 - Adsorção dos metais pesados em estudo – efeito da adição de argila.....	59

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1– Posição dos elementos químicos estudados neste trabalho de acordo com a sua perigosidade (Adaptado de ATSDR, 2015).....	5
Quadro 2.2– Valores de referência, dos elementos químicos estudados neste trabalho, para solos industriais	6
Quadro 2.3 – Eficácia de técnicas <i>in-Situ</i> de acordo com os tipos de poluentes (adaptado de U.S. EPA 2006)	11
Quadro 3.1-Principais características do solo mole do Baixo Mondego (adaptado de Coelho 2000 e Correia 2011)	23
Quadro 3.2 – Classificação de um solo com base no seu teor em matéria orgânica (adaptado de Correia 2011)	24
Quadro 3.3 – Características dos surfactantes em estudo.....	25
Quadro 3.4 – Pesos moleculares dos iões metálicos em estudo e dos sais utilizados	28
Quadro 3.5 – Valores máximos registados por Inácio et al. (2008) em solos portugueses e valores de referência (APA 2015) para os metais pesados em estudo.	29
Quadro 3.6 – Composição química do cimento Portland CEM I 42,5 de acordo com o fabricante (Cimpor - Souselas)	30
Quadro 3.7 – Composição mineralógica da argila de acordo com o fabricante	30
Quadro 3.8 – Composição química da argila de acordo com o fabricante	30
Quadro 4.1 – Quantidades de metais pesados obtidas por Inácio et al. (2008) e quantidades usadas neste trabalho	32
Quadro 4.2 – Concentrações iniciais dos metais pesados em estudo para os ensaios de desempenho em suspensão	34
Quadro 4.3 – Plano de ensaios de adsorção em suspensão	40
Quadro 4.4 – Plano de ensaios de adsorção em solo	41
Quadro 5.1 – Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção em suspensão – estudo da adsorção dos MWCNTs.....	43
Quadro 5.2 – Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em suspensão – estudo da adsorção do solo com adição de MWCNTs.....	46
Quadro 5.3 - Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em suspensão – estudo da adsorção da argila e da adsorção do solo com adição de argila.....	48
Quadro 5.4 - Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em suspensão – estudo da adsorção competitiva em solo com adição de MWCNTs.....	50

Quadro 5.5 – Massa inicial em cada amostra dos metais pesados em estudo para os ensaios de adsorção em solo.....	51
Quadro 5.6 – Limites de deteção do ensaio de espectrometria de absorção atómica para os diferentes metais pesados em estudo	52
Quadro 5.7 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo – estudo da adição de MWCNTs	53
Quadro 5.8 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo - estudo da adição de ligante	55
Quadro 5.9 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo - estudo da adição de argila	58

SIMBOLOGIA

Al_2O_3 - Alumina

Ca - Cálcio

CaO - Cal viva (ou óxido de cálcio)

Co - Cobalto

Cr - Crómio

Cu - Cobre

Fe - Ferro

Fe_2O_3 - Óxido de Ferro

Ip - Índice de Plasticidade

K_2O - Óxido de Potássio

MgO - Óxido de Magnésio

Mn - Manganésio

Mn_3O_4 - Óxido de Manganésio

Na_2O - Óxido de Sódio

Ni - Níquel

OM - Teor em matéria orgânica

P_2O_5 - Pentóxido de fósforo

Pb - Chumbo

SiO_2 - Sílica (ou dióxido de silício)

SO_3 - Óxido Sulfúrico

TiO_2 - Dióxido de Titâneo

W_L - Limite de liquidez

W_P - Limite de plasticidade

Zn - Zinco

ABREVIATURAS

APA - Associação Portuguesa do Ambiente

BS - British Standards

CNT - nanotubos de carbono (Carbon Nanotubes)

CSH - Silicatos de Cálcio Hidratados (Calcium Silicate Hydrates)

DEC-FCTUC - Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Coimbra

DEQ-FCTUC - Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

DLS - Dispersão Dinâmica da Luz (Dynamic Light Scattering)

ELS - Dispersão Electroforetica da Luz (Electrophoretic Light Scattering)

EN - Norma Europeia (European Standard)

LCPC - Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil

MWCNTs - Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (Multiple Walled Carbon Nanotubes)

NP - Norma Portuguesa

OME - Ontario Ministry of the Environment

PNAAS - Plano Nacional de Acção Ambiente e Saúde

PVC - Policloreto de Vinilo

RMIE - Rijkswaterstaat Ministry of Infrastructures and Environment

S/S - Stabilization/Solidification

SDBS - Sodium Dodecylbenzene Sulfonate

SEM - Microscopia Eletrónica de Varrimento (Scanning Electron Microscope)

SGS - Swedish Geotechnical Society

SGV - Soil Guideline Values

SLS - Dispersão de Luz Estática (Static Light Scattering)

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

ZSN - Zetasizer Nano

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto do trabalho

A poluição ambiental é um tema que cada vez mais ganha importância e causa preocupação ao ser humano, quer seja no ar, solo ou água. Os solos são uma parte essencial da biosfera sendo a base para várias atividades socioeconómicas. No entanto, muitas vezes, não é prestada a devida atenção à qualidade dos solos em termos ambientais. Este problema torna-se mais premente quando se sabe que a contaminação dos solos é difícil de detetar e a sua remediação mais complexa que a do ar e da água.

O desenvolvimento industrial a nível global tem sido acompanhado pela exposição de metais pesados ao solo. O nível de desenvolvimento de uma sociedade está intimamente relacionado com a capacidade de responder a este problema de uma forma efetiva e eficaz, sendo a preservação deste recurso, limitado e não renovável, essencial.

De maneira a responder aos problemas da sociedade moderna, novas técnicas e materiais têm surgido com o objetivo de tornar as soluções de remediação e descontaminação do solo mais eficientes e económicas. A nanotecnologia permite uma nova abordagem a estes problemas, a qual pode acrescentar vantagens ao conhecimento atual. Apesar de a nanotecnologia ser uma área recente, já provou ter aplicações em diversos campos como a saúde, eletrónica e construção, entre outras.

Mais recentemente, em 1991, dentro da área da nanotecnologia, surgiram os nanotubos de carbono (Iijima 1991). Devido às suas propriedades únicas como elevada resistência, elevada condutividade e elevada área exposta, o número de artigos sobre este material aumentou de forma exponencial nos últimos anos. A sua potencialidade para reter metais pesados por adsorção tem sido vastamente explorada em amostras de água, sendo que nestas condições existe grande afinidade dos metais pesados às paredes dos nanotubos (Hu et al. 2009; Zhao et al. 2010; Lu & Chiu 2006). Estas características demonstram que os CNTs são um candidato para resolver problemas relacionados com contaminação de solos, embora este seja um tema praticamente inexplorado.

Este trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade científica dos nanotubos de carbono na imobilização de metais pesados num solo. Para isso foram preparadas várias amostras de solo, artificialmente contaminadas em laboratório com metais pesados (chumbo, cobre, níquel e zinco) e sujeitas a ensaios em condições de suspensão e ensaios de percolação. Mediante a

análise dos resultados obtidos pretende-se determinar se os metais pesados ficam “aprisionados” na matriz do solo, provando que os nanotubos têm capacidade de reduzir a sua mobilidade. De maneira a conhecer também se os nanotubos de carbono podem ser usados como alternativa aos materiais atualmente utilizados, foram realizados ensaios utilizando ligante e argila, executando-se uma análise comparativa entre os resultados obtidos.

1.2 Estrutura da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em 6 capítulos, entre os quais está incluído o presente capítulo no qual se faz uma breve introdução do trabalho e se elencam os objetivos pretendidos. Após o enquadramento sobre o tema em questão, seguem-se cinco capítulos que descrevem, de forma detalhada, o trabalho realizado.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: apresenta um enquadramento geral sobre os temas da contaminação/descontaminação de solos e da nanotecnologia. São referidos princípios teóricos, conclusões de estudos realizados e exposição de conceitos relevantes para o presente trabalho.

Capítulo 3 - Caracterização dos materiais: apresenta as principais características dos materiais relevantes à realização deste trabalho, solo mole do Baixo Mondego, nanotubos de carbono, surfactantes, metais pesados, ligante e argila.

Capítulo 4 – Procedimento laboratorial: descreve o procedimento adotado para a realização dos diferentes tipos de ensaios realizados, sendo também apresentado o plano de ensaios realizado neste trabalho.

Capítulo 5 – Análise dos Resultados: contempla a análise dos resultados obtidos a partir da fase experimental e respetiva discussão de forma lógica e crítica.

Capítulo 6 – Conclusões e Trabalhos futuros: expõe as conclusões finais e as respostas às questões colocadas na fase inicial. É ainda proposto um conjunto de projetos que podem ser elaborados no futuro com o objetivo de complementar os resultados obtidos e continuar a exploração desenvolvida nesta dissertação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminação em solos

2.1.1 Introdução

O solo é um bem essencial para a existência de vida no planeta Terra. Desde o início da humanidade que as suas capacidades são usadas, tirando partido das suas características únicas. Antigamente, a sua exploração apenas se limitava ao crescimento de alimentos, contudo ao longo do tempo surgiram novas atividades dependentes do solo como construção de infraestruturas, extração mineira e extração de combustíveis fósseis, entre outras. A relevância do solo para as atividades humanas torna-o cada vez mais vulnerável a danos e, conseqüentemente, à sua sobre-exploração.

O solo apresenta características únicas, possuindo mesmo a capacidade de se auto recuperar, mas este é um efeito contraditório. Por um lado, a capacidade de absorver e filtrar contaminantes minimiza os danos ambientais e económicos. Por outro lado, tal capacidade faz com que muitas das vezes a contaminação só seja detetada quando já está num nível muito avançado (European Environment Agency 2000).

Um contaminante é mais do que uma substância tóxica, em solos contaminantes podem ser definidos como substâncias ou microrganismos que normalmente não estão presentes ou que existem em menores concentrações ou quantidades no solo ou nos sedimentos, e que podem causar efeitos adversos consideráveis na saúde humana/ambiental (EP solos e sedimentos 2012).

Não existe um sistema universal para classificação de contaminantes, mas existem substâncias que cada vez mais são encontradas em concentrações excessivas, e que apresentam riscos elevados e requerem precaução. O Plano Nacional de Acção Ambiente e Saúde (PNAAS) foi elaborado pelo Ministério do Ambiente. No âmbito do PNAAS foi designada uma equipa de projeto (EP solos e sedimentos) com o objetivo de identificar, avaliar e monitorizar locais do território nacional cujo solo está contaminado ou suscetível de o ser. Esta equipa considerou relevante estabelecer quatro grandes grupos de contaminantes: substâncias químicas inorgânicas, compostos orgânicos, substâncias radioativas e micro-organismos. Na realidade, o grupo das substâncias radioativas faz parte dos elementos químicos inorgânicos mas encontra-se num grupo distinto devido aos perigos óbvios de radioatividade (EP solos e sedimentos 2012).



Figura 2.1 - Tipos de contaminantes normalmente presentes em solos (EP solos e sedimentos, 2012)

Centrando a análise de metais pesados enquanto contaminante (substâncias químicas inorgânicas), uma vez que é o objeto de estudo no presente trabalho, é de referir que a exposição dos solos a metais pesados provém das mais variadas fontes, podendo estas ser de origem natural ou estarem relacionadas com a ação humana (antropogénicas). Casos de contaminação por origem natural são raros mas podem ter efeitos bastante sérios. É o caso dos incêndios florestais que originam grandes quantidades de poeiras ricas em metais, os quais se depositam nos solos (Odigie & Flegal 2014). Entre as várias fontes antropogénicas de metais pesados, destacam-se a produção agrícola, as atividades mineiras, as atividades de fundição de metal, a queima de combustíveis fósseis, as atividades industriais metalúrgicas, por serem as que contribuem para a contaminação dos solos de forma mais frequente e expressiva (Alloway 2013). Os efeitos tóxicos dos metais pesados na saúde humana são já conhecidos, sendo disso exemplo a elevada pressão arterial, insónias, depressão, falhas no sistema imunitário e perda de memória (Ihsanullah et al. 2015).

A ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) elaborou uma lista com o intuito de classificar as substâncias de acordo com a sua perigosidade, atualizada a cada dois anos. Esta lista não diz apenas respeito à toxicidade mas engloba também a frequência e o potencial de exposição, sendo que nesta são analisadas mais de 1000 substâncias tóxicas

(ATSDR 2015). No Quadro 2.1 é apresentada a posição dos metais pesados estudados neste trabalho.

Quadro 2.1 - Posição dos elementos químicos estudados neste trabalho de acordo com a sua perigosidade (Adaptado de ATSDR, 2015)

<i>Elemento</i>	<i>Posição em 2015</i>	<i>Posição em 2013</i>	<i>Posição em 2011</i>
Pb	2°	2°	2°
Ni	57°	57°	57°
Zn	75°	75°	75°
Cu	118°	118°	125°

2.1.2 Legislação

Visando ultrapassar as dificuldades na identificação de riscos para saúde e para o ambiente no que diz respeito a solos contaminados, várias organizações estabeleceram valores de referência, designados por SGV (Soil Guideline Values). Estes parâmetros apresentam discrepâncias a nível mundial, pelo que não existem valores definidos de forma unilateral e muitas vezes existe falta de informação legal. Neste momento, em Portugal a legislação é reconhecidamente deficitária e normalmente é necessário recorrer à legislação internacional de modo a identificar os riscos. Segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (APA), é recomendada a utilização da Norma de Ontário ou a legislação Holandesa de modo a definir a qualidade do solo.

Os valores de referência para locais contaminados em Ontário surgiram em 1980 pela necessidade de remediação de solos usados por refinarias. Neste momento o documento mais atualizado foi emitido a 15 de Abril de 2011, designado por “*Rationale for development of soil and groundwater standard for use at contaminated sites in Ontario*”. Este documento define as concentrações máximas para solos superficiais, águas subterrâneas e outros (Ontario Ministry of the Environment 2011).

Apesar da União Europeia ser constituída por vários Estados, nem todos estão no mesmo patamar de termo-legal no que refere a proteção do solo. A Holanda foi o primeiro país europeu a desenvolver políticas e legislação direcionadas para a reabilitação de solos contaminados. De acordo com a legislação deste país são estabelecidos Valores de Intervenção, isto é, valores de concentrações que quando ultrapassados exigem remediação, qualquer que seja o uso do solo (Rijkswaterstaat Ministry of Infrastructures and Environment 2009).

Tal como mencionado anteriormente, Portugal apresenta um sistema bastante deficitário no que respeita o controlo de contaminação em solos. Apesar da legislação em domínios como água, resíduos, substâncias químicas, emissões industriais ou conservação da natureza aflorarem questões de proteção do solo, o ordenamento jurídico nacional não dispõe de legislação específica que aborde de forma integrada e consistente a proteção do solo na vertente antecipativa e na vertente da remediação. É neste contexto que surgiu o projeto de Decreto-Lei, ainda não aprovado, denominado de “Lei de contaminação de solos”. Este Decreto-Lei

(Associação Portuguesa do Ambiente 2015) visa estabelecer o quadro legal aplicável à prevenção da contaminação e remediação dos solos, e desta forma elevar Portugal aos padrões da restante documentação mais avançada existente neste contexto. Este Decreto-Lei estabelece valores de referência, para concentrações de substâncias tóxicas, que não devem ser ultrapassados de forma a evitar situações de risco inaceitáveis para a saúde humana ou para o ambiente.

O quadro seguinte apresenta os valores de referência, de acordo com a legislação de Ontário, legislação Holandesa e o projeto de Decreto-Lei português para solos com uso industrial, dos metais pesados estudados neste trabalho.

Quadro 2.2 - Valores de referência, dos elementos químicos estudados neste trabalho, para solos industriais

	<i>Lei de solos contaminados (APA 2015)</i>	<i>Legislação de Ontário (OME 2011)</i>	<i>Legislação Holandesa (RMIE 2009)</i>
	Valor de referência (mg/Kg)	Valor de referência (mg/Kg)	Valor de Intervenção (mg/Kg)
Pb	120	120	530
Cu	92	230	190
Ni	82	270	100
Zn	290	340	720

2.1.3 Casos Reais

Por forma a melhor compreender até onde se estende a contaminação de solos, vários projetos e estudos têm sido desenvolvidos. Seguidamente são apresentados alguns desses estudos.

O 7º Programa Geral de Ação da União para 2020 em matéria de ambiente, “*Viver bem, dentro dos limites do nosso planeta*”, identificou mais de meio milhão de locais contaminados em toda a União Europeia que, até serem avaliados e remediados, continuarão a suscitar riscos com elevados impactes ambientais, económicos e sociais (Comissão Europeia 2013).

A International Union of Geological Sciences (IUGS) e a International Association of Geophysical Contractors (IAGC) lançaram em conjunto o programa FOREGS (Fórum of European Geological Surveys), o qual consiste na análise de solos de 26 países da Comunidade Europeia de modo a criar uma referência geoquímica para mais de 60 substâncias, um Atlas Geoquímico. Neste programa foi possível verificar que, em certas localizações, as concentrações para substâncias tóxicas atingiam valores muito superiores aos limites legais (FOREGS 2015).

A ideia de elaborar mapas geoquímicos de determinadas zonas é defendida por vários investigadores. Estes mapas têm por objetivo servir de ferramenta básica para estudos ambientais, exploração de minas, agricultura, geomedicina, entre outros. Inácio et al. (2008) elaborou o primeiro Atlas Geoquímico de Portugal. Para a elaboração do atlas foi feita uma

prospecção geoquímica, retirando pelo menos uma amostra por cada 135 km², cobrindo toda a área de Portugal. As amostras foram sujeitas a uma análise química para 32 elementos químicos. Embora no atlas tenham sido evitados locais obviamente afetados pela poluição de modo a representar o solo natural, em certas amostras foram obtidas concentrações bastante elevadas, permitindo identificar zonas que estavam afetadas por fatores antropogénicos. Tal pode ser observado na Figura 2.2.

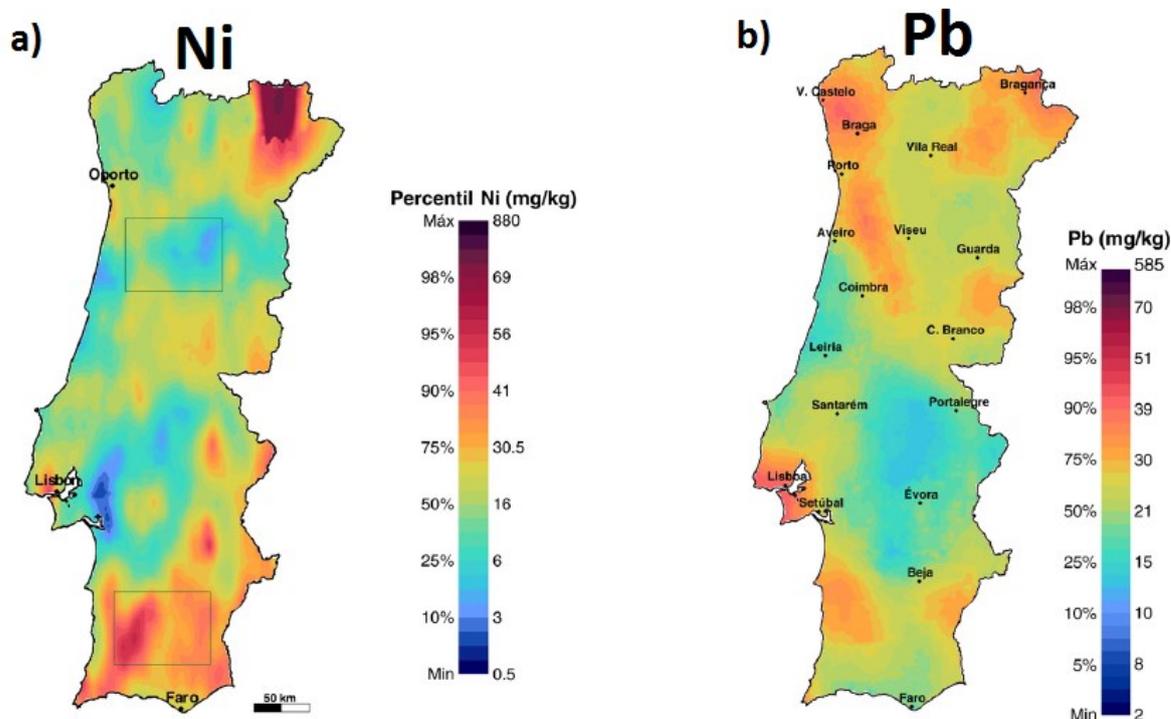


Figura 2.2 - Concentração de elementos químicos em solos portugueses: a) níquel e b) zinco (Inácio et al. 2008)

Em Portugal existem vários casos de solos contaminados com metais pesados. Carvalho et al. (2012) estudou o potencial de mobilidade e toxicidade de vários metais (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) em zonas contaminadas por antigas minas de exploração de metais, chegando à conclusão que os solos estavam gravemente contaminados e a poluição causada se estendia a vastas áreas. Candeias et al. (2014) avaliou a contaminação na zona de S. Francisco de Assis causada por minas de volfrâmio que se encontram ativas. A zona estava gravemente contaminada e devido a agentes de dispersão, como o vento e chuva, as populações mais próximas eram claramente afetadas.

O Laboratório Nacional de Engenharia Civil elaborou um estudo de modo a identificar zonas potencialmente contaminadas em Portugal. Neste estudo foram contabilizados numerosos locais potencialmente contaminados (Figura 2.3 2.3), sendo que locais de deposição de resíduos industriais eram os que se apresentavam em maior número (LNEC 1998).



Figura 2.3 - Inventariação do número de locais potencialmente contaminados de acordo com o tipo de ocupação/atividade (LNEC 1998)

2.1.4 Técnicas de Descontaminação

As várias tecnologias existentes para remediar a contaminação de solos são normalmente divididas em dois grandes grupos: as tecnologias *in-situ*, implementadas diretamente no local contaminado, e as tecnologias *ex-situ*, onde o solo é removido para ser posteriormente tratado, quer seja em instalações no local (on site) ou num local distinto após escavação e transporte (off-site).

As técnicas de remediação *in-situ* podem ser Biológicas, Térmicas ou Físico/Químicas e têm como objetivo degradar, remover e/ou imobilizar os poluentes. Apresentam vantagens óbvias, nomeadamente a relação custo-eficácia mais reduzida, acesso a zonas mais profundas e menor perturbação no ambiente, quando comparadas com técnicas *ex-situ* (U.S. Environmental Protection Agency 2006).

A aplicação de técnicas *in-situ* exige sempre a realização de ensaios à escala piloto, informação que é dispensável e supérflua quando se aplicam técnicas *ex-situ*. O sucesso depende do conhecimento profundo do comportamento dos contaminantes no solo. É necessário conhecer a estratigrafia, hidrogeologia e as propriedades geoquímicas do solo de modo a elaborar um modelo que permita conhecer a distribuição de concentrações do poluente. O uso de softwares de simulação de transporte é imprescindível na aplicação de alguma técnicas *in-situ* (Federal Remediation Technologies Roundtable 2013).

As técnicas biológicas têm como base o uso de micro-organismos (bioremediação, bioventilação) ou o uso de plantas (fitoremediação, fitodegradação, fitoestimulação). Muitos micro-organismos (normalmente bactérias e fungos) possuem a capacidade de transformar substâncias químicas em materiais menos tóxicos. Algumas plantas possuem a capacidade de acumular metais pesados e algumas espécies de árvores conseguem destruir os poluentes (U.S. Environmental Protection Agency 2006). A implementação dos processos biológicos apresenta um baixo custo e normalmente não existe necessidade de recorrer a tratamentos secundários.

No entanto, estes processos são de longa duração e muitas vezes é difícil determinar a sua eficácia (Cheng et al. 2012).

A descontaminação dos solos através de tecnologias térmicas pode ser materializada por um de cinco processos: aquecimento por resistência elétrica, aquecimento por frequência rádio, aquecimento condutivo e vitrificação. À exceção da vitrificação, todas estas técnicas se baseiam na elevação da temperatura do solo de modo a remover componentes voláteis e semivoláteis. A extração de vapores é uma parte obrigatória nestes processos, de modo a garantir a remoção controlada dos contaminantes. A vitrificação é um caso diferente, pois em vez de elevar a temperatura para transformar os poluentes na sua forma gasosa, esta técnica converte o solo num sólido cristalino de forma a imobilizar os contaminantes presentes (U.S. Environmental Protection Agency 2006). Uma das vantagens da remediação baseada na temperatura em relação às técnicas restantes é o facto de não serem injetados quaisquer tipos de químicos, que por sua vez podem também ser tóxicos. Contudo, requerem longos períodos de tempo e existem cada vez menos certezas do seu funcionamento devido à variabilidade do solo (Federal Remediation Technologies Roundtable 2013).

O tratamento do solo através de tecnologias Físico/Químicas representa o grupo mais diverso no que toca a técnicas de remediação. Neste grupo incluem-se a Extração por vapor, Oxidação, Lavagem do Solo, Separação Eletrocinética e Solidificação/Estabilização.

A extração por vapor consiste em aplicar vácuo de modo a criar variação de pressão e induzir a mobilidade dos contaminantes voláteis em fase gasosa. A técnica de oxidação envolve a introdução de agentes no solo de modo a provocar reações Oxidação/Redução, transformando os poluentes tóxicos em substâncias menos perigosas, mais estáveis e com menos mobilidade. Na lavagem do solo usa-se soluções ácidas de modo a dissolver e transportar os poluentes que são depois recuperados em poços de extração com o auxílio de bombas. Na tecnologia de separação eletrocinética é aplicada uma corrente direta de baixa intensidade em profundidade, separando as substâncias químicas do solo.

A Estabilização/Solidificação, normalmente conhecida como S/S (Stabilization/Solidification), baseia-se no uso de processos químicos ou físicos de modo a enclausurar os contaminantes na forma de um material sólido. Esta tecnologia permite reduzir os efeitos adversos ao reduzir a mobilidade dos contaminantes. Esta redução de mobilidade está normalmente associada a reações de precipitação, adsorção, entre outras (U.S. Environmental Protection Agency 2006). A remediação do solo através de técnicas de S/S tem vindo a aumentar em zonas industriais pois os contaminantes podem ser deixados no local sem risco de perigo, sendo que ao mesmo tempo as propriedades mecânicas do solo são melhoradas permitindo a construção no local (Wilk 2004). Uma das principais dificuldades quando se aplicam técnicas S/S *in-situ* é garantir que os agentes estabilizadores atinjam toda a zona contaminada, sendo que normalmente são utilizadas duas abordagens distintas (Figura 2.4): criar barreiras que retêm os contaminantes ou

“prender os contaminantes” numa zona mais extensa usando técnicas de *Soil Mixing*, as quais por sua vez também melhoram as propriedades mecânicas do solo.

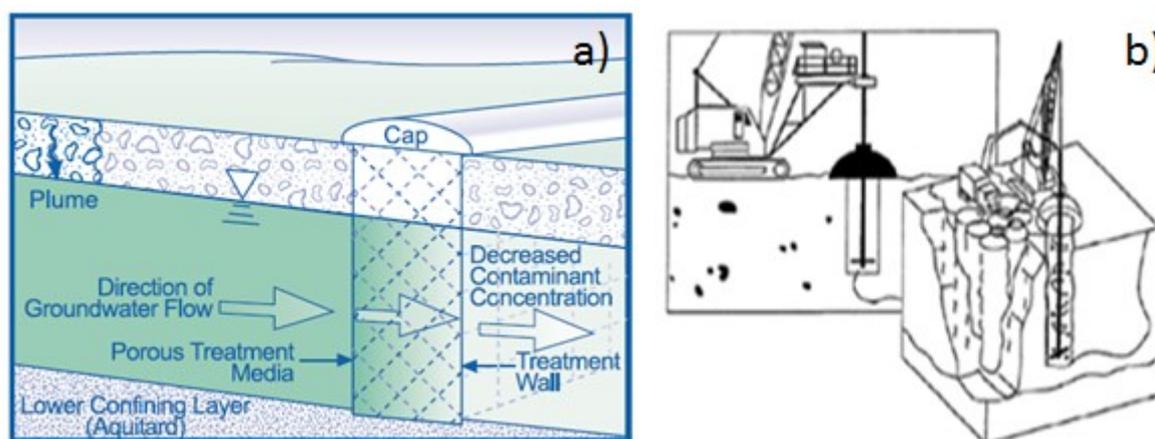


Figura 2.4 - Aplicação de técnicas de S/S: a) criação de barreiras b) Soil Mixing (adaptado de U.S. EPA 2001; U.S. EPA 2006)

Diferentes contaminantes possuem propriedades e comportamentos distintos, pelo que devem ser tratados de maneiras diferentes. A correta abordagem e a técnica a adotar vão determinar o sucesso da zona remediada (Quadro 2.3). A remediação de zonas contaminadas com compostos inorgânicos apresenta um conjunto diferente de problemas quando comparado com compostos orgânicos. Para todos os metais pesados e para a maior parte dos poluentes inorgânicos, a destruição dos contaminantes não é uma opção pois estes não são biodegradáveis, pelo que técnicas de bioremediação e destruição térmica não podem ser aplicadas. Outras técnicas que usam ar e vapor para volatilizar os componentes também não podem ser aplicadas (Kroopnick 1994).

Pierzynski (1994) afirma que quando se trata de substâncias inorgânicas temos duas opções: a primeira é escavar o material contaminado (técnicas ex-situ) e a segunda consiste em controlar a contaminação no local de modo a reduzir o risco de exposição. Durante a década de 90 vários métodos foram desenvolvidos de modo a remediar zonas contaminadas com metais pesados. Métodos que envolvem a escavação do solo têm sido suplantados por técnicas que fixam os contaminantes nos solos (Lambert & Leven 2000). Originalmente, as técnicas de fixação de contaminantes faziam uso de plantas que retinham os poluentes, no entanto, os estudos mais recentes têm-se focado no uso de substâncias que garantem a eficácia da imobilização (Kumpiene et al. 2008).

Podem ser usadas várias substâncias de modo a garantir a imobilização de poluentes, esta pode ocorrer de várias maneiras: adsorção, precipitação ou a formação de elementos mais estáveis. Estes processos são afetados por vários fatores como pH, potencial redox¹, granulometria do

¹ Tendência ou espontaneidade de uma espécie química em adquirir elétrons.

solo e o teor em matéria orgânica. Normalmente todos os metais apresentam maior mobilidade em ambientes mais ácidos. A granulometria é também um fator importante, solos mais finos apresentam maior capacidade para reter metais pesados, ao contrário de solos grosseiros que permitem uma rápida infiltração da água e não imobilizam os metais tão facilmente (Houben et al. 2012; Kumpiene et al. 2008).

O efeito da matéria orgânica na imobilização de metais é altamente complexo. Depende da sua natureza, dos outros componentes do solo e das características dos metais, logo, a maior parte das generalizações apresenta falhas. No entanto, solos com maior quantidade de matéria orgânica apresentam, em geral, maior concentração de metais, o que pode ser explicado por reações físico-químicas que causam a imobilização dos metais, fazendo com que o teor de matéria orgânica possa ser positivamente correlacionado com retenção de metais (Vinhali-Freitas et al. 2010). Gomes & Fontes (2001) fizeram um estudo onde avaliaram a adsorção de vários metais a um solo após remoção de matéria orgânica, demonstrando que os diferentes metais possuem diferente afinidade ao solo. Sem a remoção de matéria orgânica, foi possível constatar que o níquel foi o metal menos retido pelos solos, demonstrando a sua baixa afinidade por este atributo do solo.

Quadro 2.3 - Eficácia de técnicas *in-Situ* de acordo com os tipos de poluentes (adaptado de U.S. EPA 2006)

	Compostos Orgânicos Voláteis (VOC)	Compostos Orgânicos Semivoláteis (SVOC)	Inorgânicos	Elementos Radioativos
○	Eficaz			
◐	Razoável			
●	Ineficaz			
S	Depende do material usado			
In Situ Físicas/Químicas				
Extração por Vapor	○	●	●	●
Solidificação/Estabilização	●	◐	○	○
Oxidação Química	●	●	S	●
Lavagem do Solo	○	◐	○	●
Separação Eletrocinética	◐	◐	○	◐
In Situ Biológicas				
Bioremediação	○	○	S	S
Fitoremediação	○	○	●	●
In Situ Térmicas				
Tratamento Térmico	○	◐	●	●

O Cimento Portland é um ligante que pode ser usado em técnicas de S/S, devido à sua capacidade de reduzir a acidez do solo e pelo facto de possuir grande quantidade de hidratos de silicatos de cálcio, os quais permitem reduzir a mobilidade dos metais pesados. O silicato de cálcio hidratado vai reagir com os iões metálicos originando componentes mais estáveis

(Wayne et al. 1991). Nas primeiras abordagens às técnicas de S/S recorria-se ao cimento sem qualquer aditivo. Hoje em dia, certos autores recomendam a utilização de aditivos para aumentar a imobilização e a manter por um longo período de tempo (Goyal & Chauhan 2015).

O uso de argila também pode ser uma alternativa eficiente para imobilização de poluentes inorgânicos. Minerais argilosos como a limonite e a montmorilonite permitem reduzir a mobilidade de metais pesados devida à sua capacidade de adsorção, sendo uma solução aceitável do ponto de vista ambiental (Garcia-Sanches et al. 2012).

Outras partículas de muito pequenas dimensões apresentam potencial para imobilizar metais pesados e para ser usadas na descontaminação de solos, utilizando a técnica S/S. São disso exemplo as nanopartículas, partículas à escala nanométrica, tal como a seguir é apresentado.

2.2 Aplicação de nanotecnologia na descontaminação de metais pesados

Em 1959, o vencedor do Prémio Nobel da Física, Richard P. Feynman, apresentou uma palestra num encontro da Sociedade Americana de Física intitulada de *“There’s plenty of room at the bottom”*. Foi nesta palestra que foi introduzida a nanotecnologia. O físico sugeriu a possibilidade de “construir” a uma escala atômica, defendendo que a compreensão e criação de partículas de dimensões nano iria ser revolucionária no futuro: *“In the year 2000, when they look back at this age, they will wonder why it was not until the year 1960 that anybody began seriously to move in this direction”* (Richard P. Feynman 1960).

Com o crescimento da nanotecnologia, esta palestra é frequentemente revisitada, dando crédito a Feynman pelo seu trabalho de investigação e provando que este tinha razão (Toumey 2009; Toumey 2008; Yadugiri & Malhotra 2010).

Atualmente o termo nanotecnologia não está bem definido, sendo que o seu significado pode variar. De acordo com Eric Drexler, a primeira pessoa do mundo a obter um PhD em nanotecnologia, existem duas definições e é necessário compreender as duas de forma a perceber a área e as suas aplicações. A primeira, mais específica, define este campo como a tecnologia que se centra no fabrico preciso de átomo e moléculas do tamanho nano. A segunda, mais abrangente, define a nanotecnologia como as diversas áreas da ciência e tecnologia que usam materiais em que pelo menos uma das dimensões está compreendida entre 1 e 100 nanómetros. (Drexler E. 2014)

2.2.1 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono, normalmente conhecidos como CNTs devido ao seu nome em inglês, Carbon Nanotubes, foram pela primeira vez documentados em 1991 por *Sumio Iijima*, físico japonês (Iijima 1991). O Carbono tem a propriedade de existir sob várias formas moleculares (alótropos), as quais podem ocorrer de forma natural como a grafite e o diamante ou de forma

artificial como os fulerenos. Os CNTs constituem num novo alótropo de carbono e consistem em folhas de grafite enroladas de maneira a criar uma estrutura de forma tubular, como se pode observar na Figura 2.5.

Dependendo da sua estrutura, os CNTs podem ser classificados em:

- SWCNTs (Single Walls Carbon Nanotubes), constituídos por uma única folha de grafeno enrolada formando um tubo.
- MWCNTs (Multi Walls Carbon Nanotubes), constituídos por várias folhas de grafeno enroladas concêntricamente.

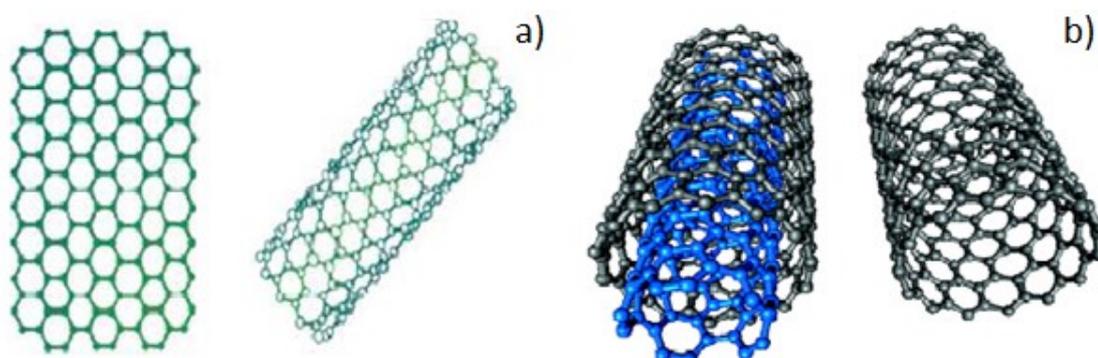


Figura 2.5 - a) folhas de grafeno enrolada na forma de SWCNTs ; b) representação de MWCNTs (esquerda) e SWCNTs (direita) (Ihsanullah et al. 2015)

O tamanho dos CNTs pode também variar de acordo com o tipo de estrutura. Enquanto os SWCNTs possuem diâmetros que variam entre 0,4 e 3 nm os MWCNTs apresentam diâmetros entre 1,4 e 100 nm. Algumas propriedades dos CNTs são afetadas pelo seu tamanho, pelo que durante a sua produção o diâmetro pode ser “afinado” de modo a obter as propriedades desejadas (de Heer W. A 2002).

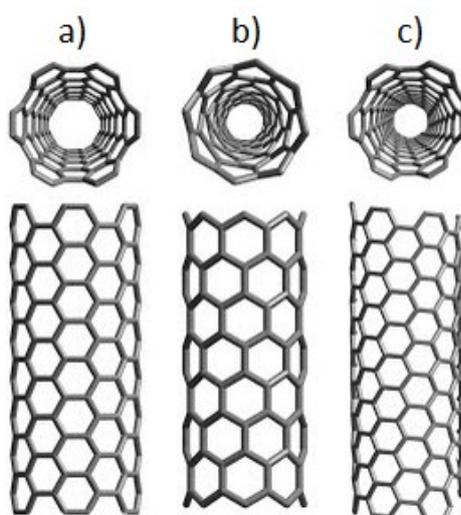


Figura 2.6 - Modelo esquemático das estruturas de SWCNTs a) *Armchair* b) *Zig-Zag* c) *Chiral* (CNT Composites 2015)

Os CNTs são também classificados de acordo com a orientação da folha de grafeno, podendo ser *zig-zag*, *armchair* ou *chiral* (Figura 2.6). De acordo com a sua orientação os CNTs podem apresentar diferentes características.

Desde a sua descoberta os CNTs têm atraído o interesse de investigadores de diversas áreas devido às suas excelentes propriedades elétricas (Bandaru 2007), mecânicas (Srivastava et al. 2003), térmicas (Hone et al. 2002), entre outras. Na área da eletrónica podem ser usados para absorver a interferência eletromagnética (Park et al. 2010), podendo também serem usados em baterias de computadores e telemóveis de modo a aumentar o seu ciclo de vida (Evanoff et al. 2012; Sotowa et al. 2008). Tintas com pequenas quantidades de MWCNTs são usadas em cascos barcos com o objetivo de os proteger da acumulação de algas e crustáceos (Beigbeder et al. 2008). Em 2005, algumas das bicicletas participantes no *Tour de France* usavam CNTs para serem mais resistentes e leves (Kalaugher 2005).

Os CNTs são um produto relativamente dispendioso comparativamente a outros materiais de carbono produzidos, nomeadamente a fibra de carbono. Isto deve-se ao facto de serem um material recente que apresenta alguma complexidade na sua produção. Os primeiros CNTs foram criados usando o método *arc discharge*, mas hoje em dia existem novos métodos que permitem a sua produção a uma maior escala e com custos mais reduzidos, *Chemical Vapor Deposition* é o método dominante para produzir grandes volumes de CNTs nos dias de hoje (De Volder et al. 2013). O aumento de rendimento, a redução de consumo de energia e o uso de matérias-primas mais baratas contribuíram para um decréscimo substancial do preço dos MWCNTs. Há 15 anos atrás o preço do CNTs era mais alto do que o do ouro, hoje o preço é bastante mais baixo, embora os CNTs com características especiais como os SWCNTs semicondutores enriquecidos ainda possam ter preços muito altos. É de esperar que o preço dos nanotubos de carbono decaia à medida que o mercado aumenta e se desenvolvem métodos mais eficientes para a sua produção (Zhang et al. 2011).

2.2.2 Dispersão dos nanotubos de carbono

Como foi possível perceber os CNTs possuem enormes potencialidades e bastantes aplicações. No entanto, apesar de existirem inúmeras vantagens no seu uso existem também dificuldades quando se trabalha com nanopartículas. Os CNTs são formados por átomos de carbono que estão ligados entre si por ligações covalentes e entre os vários nanotubos existem forças *Van der Waals*, fazendo com que se atraiam e/ou repelem, podendo formar aglomerados. De modo a maximizar as suas potencialidades é necessário evitar a formação de aglomerados e promover uma boa dispersão, sendo esta uma das maiores dificuldades quando se trabalha com este nanomaterial.

Existem dois métodos que promovem a dispersão dos CNTs: o químico e o mecânico. Estas duas abordagens podem ser aplicadas em conjunto de maneira a garantir uma maior eficiência (Moura 2015).

O método químico consiste na adição de grupos funcionais à superfície dos CNTs (funcionalização), conferindo novas características e/ou funcionalidades. Esta adição pode ser feita através de ligações covalentes ou ligações não covalentes.

Nas ligações covalentes típicas são usados ácidos altamente concentrados, como ácido nítrico e ácido sulfúrico, os quais fragmentam as ligações carbono-carbono permitindo que se criem grupos funcionais na superfície dos CNTs, que por sua vez promovem a sua dispersão e melhoram as suas qualidades. No entanto, funcionalizações químicas agressivas podem originar defeitos na superfície dos nanotubos, o que pode comprometer as suas propriedades (Rastogi et al. 2008).

No método químico não covalente são feitas ligações de moléculas à superfície dos CNTs através de adsorção, o que apresenta a vantagem de não alterar a estrutura dos nanotubos, preservando as suas propriedades. A adição de surfactantes aos nanotubos de carbono alterando a superfície dos CNTs tem sido estudada com o objetivo de promover uma dispersão eficiente. Xiao-Shui Wang (2011) documentou um estudo em que usou Dodecyl Itaconate (DI), um surfactante aniónico (carga negativa), para promover a dispersão de CNTs numa solução aquosa. Os resultados da adição de DI aos nanotubos foram analisados através microscopia eletrónica de varrimento (SEM), na Figura 2.7 é possível ver os resultados dessa análise. A diferença é óbvia, em amostras de CNTs sem surfactante facilmente se observa a formação de aglomerados, enquanto que com a adição de DI é possível uma dispersão “eficaz” dos nanotubos.

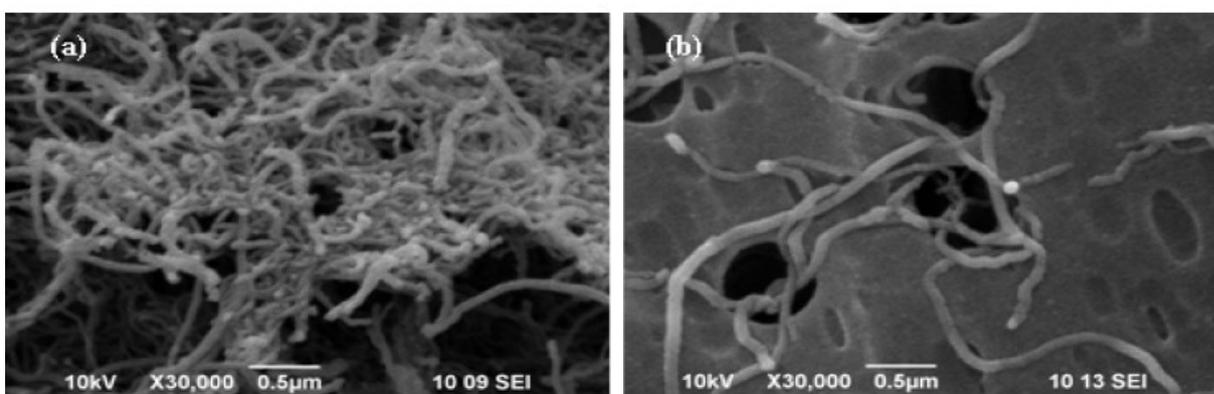


Figura 2.7 - Imagens SEM da dispersão de CNTs: a) sem DI b) com DI (Wang 2011)

O método mecânico consiste na aplicação de ultra-sons, os quais quebram as ligações *Van der Waals* promovendo a dispersão dos CNTs. A energia e o tempo de sonificação são parâmetros importantes quando se usa este método (Casaleiro 2014). Quando se utilizam tempos elevados ou quantidades excessivas de energia, os CNTs podem quebrar, tornando os nanotubos mais curtos e finos, no limite transformando-os em carbono amorfo (Rossell et al. 2013).

Ncibi et al. (2015) estudou a capacidade de adsorção dos polímeros SDBS (Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate) e CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide), ambos na mesma

concentração, por MWCNTs não tratados numa solução aquosa, variando vários parâmetros, entre eles o tempo de sonificação. Para uma quantidade de 0,1 g/l de MWCNT foram aplicados ultra-sons com frequência de 40 kHz variando o tempo entre 0, 0.5, 1, 1.5, 2 e 3h.

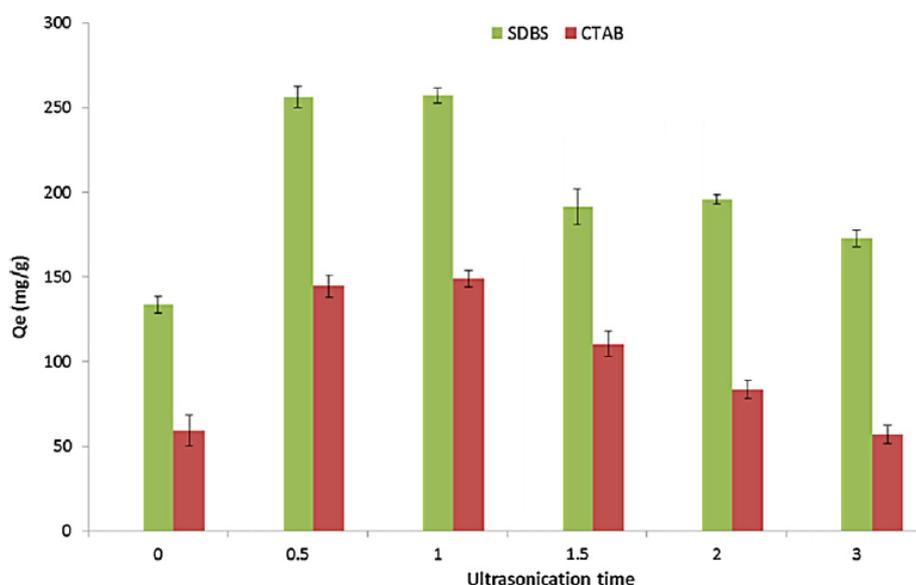


Figura 2.8 - Variação do tempo de sonificação e o seu efeito na quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_e) de SBDS e CTAB (adaptado de Ncibi et al. 2015)

Como se pode observar na Figura 2.8, para tempos de 0.5h e 1h a adsorção aumentou, chegando a duplicar comparativamente aos casos sem sonificação. Para tempos maiores de 1h a adsorção começou a diminuir apesar de se manter maior do que sem sonificação. Isto demonstra que a aplicação de ultra-sons consegue efetivamente dispersar os CNTs, permitindo uma maior adsorção, e que tempos excessivos podem danificar estes limitando as suas potencialidades.

A utilização de ultra-sons promove a dispersão dos nanotubos de carbono mas passado algum tempo os CNTs podem voltar a aglomerar-se, sendo fundamental assegurar a estabilidade da suspensão. De maneira a promover a formação de uma suspensão mais estável é possível conciliar o método mecânico com o método químico. O uso de surfactantes conjugado com a aplicação de ultra-sons tem um efeito benéfico duplo pois as ligações *Van der Waals* são quebradas e a separação é mantida por repulsão de cargas (Rossell et al. 2013).

2.2.3 Capacidade de Adsorção dos Nanotubos de Carbono

Entre as várias propriedades dos CNTs a mais relevante para este trabalho é sem dúvida a sua elevada área exposta, também conhecida como superfície específica. A área exposta é a área total da superfície de um objeto tridimensional, quando reduzimos um material à escala nano a área exposta aumenta de uma maneira imensa.

Se imaginarmos que temos um cubo de $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ facilmente sabemos que a sua área exposta é de 6 cm^2 , mas se “cortarmos” esse cubo ao meio passa a ser 8 cm^2 , e se o dividirmos mais uma

vez passa a 10 cm^2 . Se dividirmos o cubo até termos cubos de dimensões de um bilionésimo de metro (escala nano) a área exposta várias vezes maior. Este efeito é demonstrado na Figura 2.9.

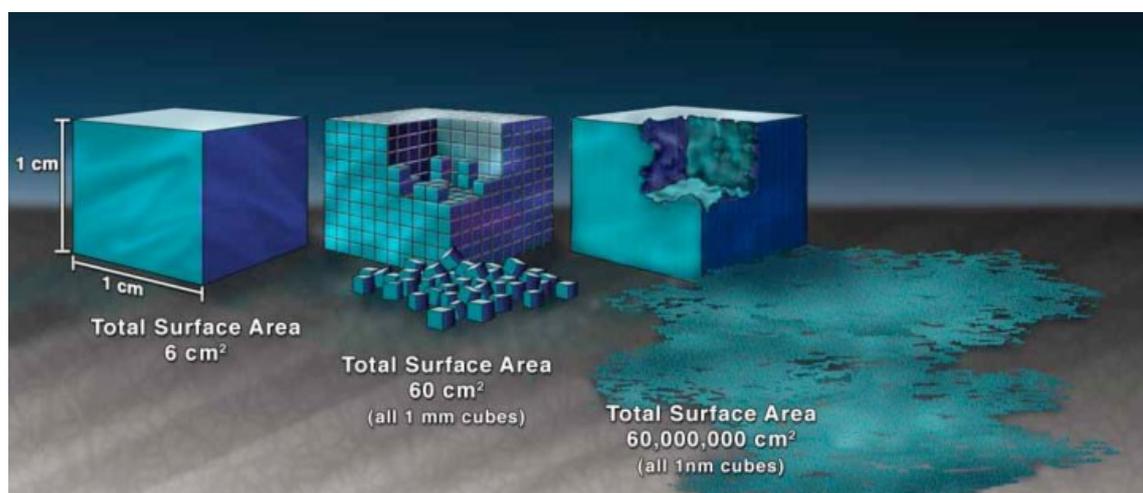


Figura 2.9 - Demonstração do aumento da área exposta proporcionado por nanomateriais (Adaptado de National Nanotechnology Initiative 2003)

Quanto maior for a área exposta de um material, maior vai ser a sua capacidade para reter substâncias na sua superfície (adsorção). É baseado neste princípio que vários materiais, tais como argilas, resinas, turfa ou cinzas volantes, podem ser utilizados em descontaminação de solos através da técnica S/S, imobilizando os poluentes no local de modo a reduzir a exposição destes (Kumpiene et al. 2008). A eficiência de CNTs em descontaminação de solo é neste momento desconhecida, sendo que na literatura existente não existe informação sobre a sua aplicabilidade. Por outro lado, no âmbito de descontaminação de águas o potencial de adsorção dos CNTs tem sido vastamente estudado.

Vários trabalhos realizados demonstraram a eficiência dos CNTs na adsorção de metais pesados. Num estudo realizado por Li et al. (2003), foram utilizados nanotubos de carbono para testar o potencial de adsorção de Cu^{2+} . Foi utilizada uma dosagem de 0,05%, referente à massa de água, de dois tipos de CNTs: sem qualquer tipo de tratamento e tratados com ácido nítrico. Ambos os tipos de CNT atingiram uma percentagem de remoção de 95% de cobre. Outro estudo, realizado por Nassereldeen et al. (2009), revelou a capacidade dos CNTs para adsorverem Pb^{2+} . Usando uma dosagem de 0,4% de nanotubos de carbono, foi possível remover aproximadamente 96% do chumbo.

Ihsanullah et al. (2015) realizaram um trabalho de revisão onde analisaram criticamente vários estudos realizados até à data sobre a adsorção de CNTs face a vários metais pesados incluindo chumbo, cromo, arsénio, mercúrio, zinco, níquel e cobre. No estudo compararam-se as conclusões e os resultados obtidos fazendo um enquadramento de toda esta informação na temática da descontaminação de águas por adsorção de CNTs. Nesse trabalho os autores procuraram identificar pontos-chave, evidenciando os valores de adsorção obtidos experimentalmente e através de modelação matemática, resumindo as conclusões obtidas dos

estudos consultados. Foram também identificadas variáveis chave que afetam o máximo potencial de adsorção tais como, pH, tempo, temperatura e tipo de CNTs.

O pH é provavelmente o fator mais importante. Sabe-se que os CNT são carregados negativamente e que para valores de pH superiores a pH_{pzc}^2 a adsorção é maior devido a uma maior atração electrostática. Para valores de pH baixos a adsorção é mais baixa, isto porque a superfície do CNT vai neutralizar, ou seja, não vai ser tão negativa, o que resulta numa menor afinidade aos iões metálicos. Para CNTs não funcionalizados nem tratados o pH_{pzc} encontra-se no intervalo de 4-6, enquanto para CNTs tratados com ácido apresentam valores mais baixos. Em geral, o aumento do pH resulta num aumento da capacidade de adsorção (Ihsanullah et al. 2015).

O tempo de contacto é um fator importante, normalmente a adsorção dos metais pesados aumenta com o tempo de contacto até ser atingido o equilíbrio, e a partir do qual não se verificam grandes variações. Geralmente o equilíbrio é atingido rapidamente, dependendo principalmente do tipo CNTs em uso. Na Figura 2.10 é possível observar o aumento da adsorção em função do tempo de contacto de iões chumbo, cobre e cádmio por SWCNTs e SWCNTs-COOH funcionalizados com grupos de carboxilato. É possível observar que o equilíbrio foi atingido mais rapidamente pelos SWCNTs não funcionalizados (Moradi et al. 2011).

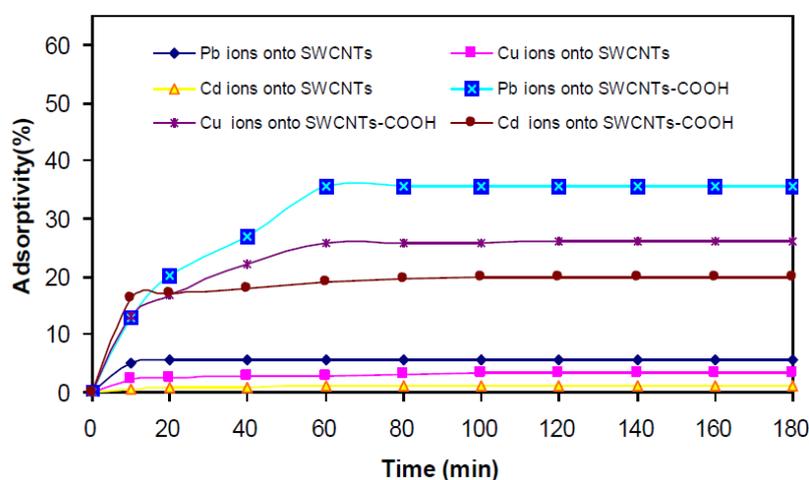


Figura 2.10 - Efeito do tempo de contacto na adsorção de alguns iões metálicos por SWCNTs e SWCNTs-COOH (Moradi et al. 2011).

A capacidade de retenção é também influenciada pelo tipo de metal pesado, tal como apresentado na Figura 2.11. Certos metais podem apresentar maior afinidade aos CNTs que outros. Alguns estudos indicam que esta relação de afinidade está relacionada com as propriedades químicas dos metais, designadamente o tamanho e a eletronegatividade (Ma et al. 2015; Salam 2016). Outros autores indicam que a quantidade de cada metal removida é

² Valor do pH para o qual um sólido submerso numa solução apresenta carga elétrica de zero.

dependente das propriedades da superfície dos CNTs (Gao et al. 2009). As ordens de afinidade variam entre autores, não existindo uma ordem universal definida.

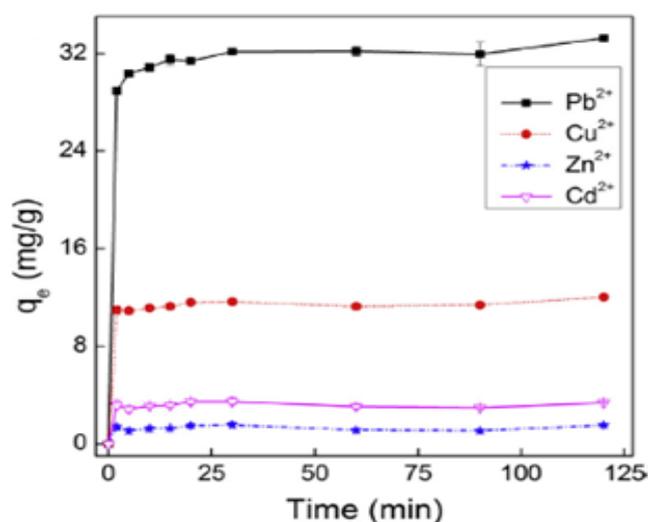


Figura 2.11 - Quantidade adsorvida de diferentes metais pesados por CNTs em função do tempo (adaptado de Ma et al. 2015)

Apesar de existirem inúmeros estudos sobre a descontaminação de metais pesados em águas usando CNTs, na literatura consultada não foi encontrada informação sobre a sua aplicabilidade em solos. A informação obtida até agora sobre este material indica que estes materiais apresentam bastante potencial para imobilizar metais pesados em solos, não obstante o facto de não existirem resultados experimentais que confirmem esta teoria. Foi esta constatação que motivou a realização do presente trabalho, apresentado nos capítulos seguintes.

3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

No presente capítulo é apresentada a caracterização dos materiais usados no estudo da adsorção de metais pesados no solo mole do Baixo Mondego artificialmente contaminado.

De maneira a conhecer o comportamento real do solo contaminado com metais pesados em termos da imobilização destes contaminantes, foram realizados diversos ensaios laboratoriais, utilizando o solo com a adição de nanomateriais, ligante e argila. Os ensaios realizados sobre amostras preparadas em laboratório foram efetuados seguindo sempre os mesmos procedimentos de modo a garantir a homogeneidade e reprodutibilidade destas.

Tendo por objetivo analisar criticamente e com clareza os resultados obtidos, foi realizada a caracterização geotécnica do solo, bem como a caracterização dos nanotubos de carbono e surfactantes utilizados. São também descritos o ligante, a argila, assim como os metais pesados que foram usados na contaminação artificial do solo.

3.1 Solo mole do Baixo Mondego

Num passado geológico recente, aquando da última época glacial, designada de Würm, cerca de 30% da superfície terrestre ficou coberta por glaciares com espessuras entre 2 a 4km, o que levou a uma descida do nível do mar de aproximadamente 120m e originou uma forte ação erosiva junto à foz dos rios, escavando vales profundos. No final da Würm, o aumento da temperatura média do planeta levou à redução dos glaciares provocando uma subida no nível médio do mar (transgressão Flandrina), como consequência o perfil longitudinal dos rios mudou, diminuindo a velocidade de corrente, o que levou ao aumento da sedimentação junto à foz dos rios e à formação de depósitos aluvionares litorais, dando origem a diversas formações de solos moles (Venda Oliveira 2016; Correia 2011). Um desses exemplos é o depósito de solos moles do Baixo Mondego.

3.1.1 Caracterização geotécnica

O solo em estudo foi recolhido a uma profundidade de 2,5m, numa parcela de terreno agrícola da Quinta da Foja, junto a Santa Eulália, localizado entre os km 11 e 12 da A14/IP3. O seu estudo iniciou-se com a avaliação das características físicas e de identificação, com as quais se procedeu à classificação do solo. Foram avaliadas experimentalmente as principais propriedades físicas do solo, a distribuição granulométrica das partículas do solo de acordo com as suas dimensões, a plasticidade e o teor em matéria orgânica.

O solo necessário à realização deste trabalho, cerca de 25Kg, foi homogeneizado e acondicionado na câmara termo-higrométrica à temperatura de 20 ± 2 °C e humidade relativa de $95\pm 5\%$ até à data da sua utilização. Foi determinado o teor em água inicial de acordo com a norma NP 84 (1965), obtendo-se um valor inicial de 81,89%. Este valor foi posteriormente alterado e controlado ao longo do trabalho, de modo a assegurar condições iguais das amostras estudadas no que ao teor em água diz respeito.

De seguida são referidos os ensaios realizados na caracterização geotécnica do solo, bem como os resultados obtidos.

- **Granulometria do solo**

A composição granulométrica do solo foi efetuada conforme o indicado na especificação do LNEC E 196 (1966). Tendo em conta as características do solo, foram usados os métodos de peneiração e de sedimentação contínua em meio líquido para determinar a quantidade de partículas de maior e menor dimensão, respetivamente. Na Figura 3.1 é apresentada a curva granulométrica obtida.

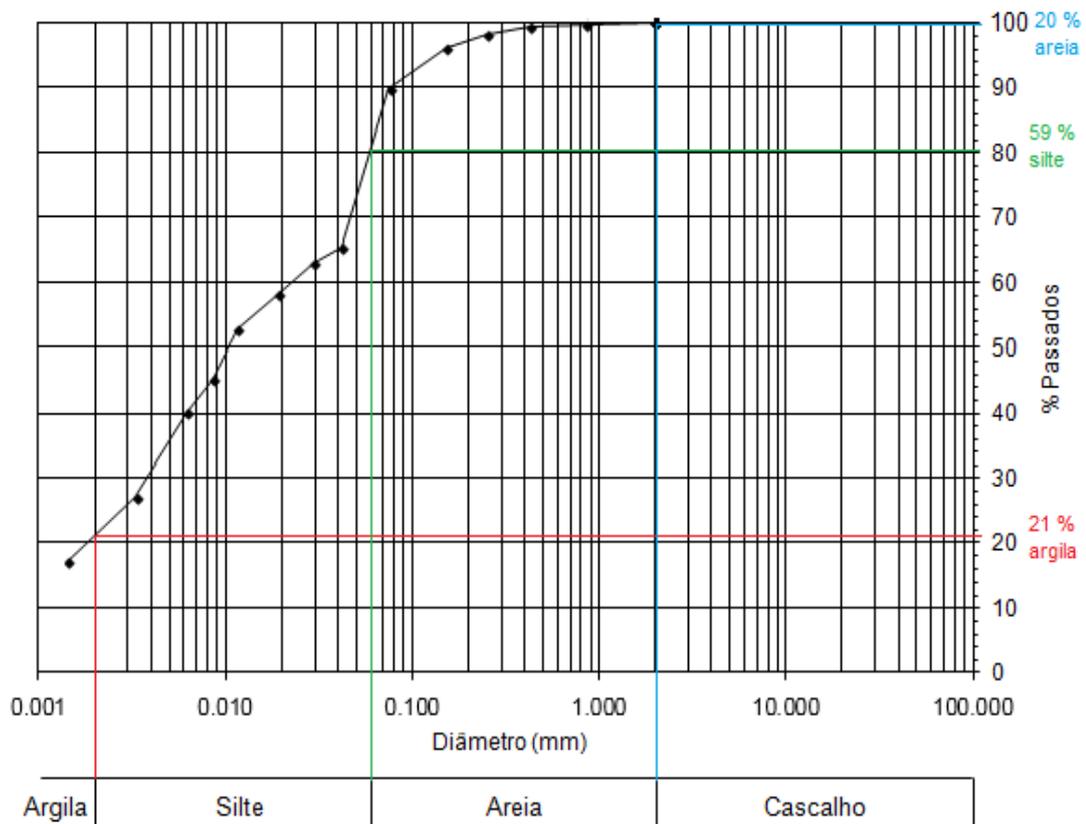


Figura 3.1 - Curva granulométrica do solo em estudo

Através da análise granulométrica realizada, verifica-se predominância de partículas finas (siltes e argilas), sendo a fração siltosa a dominante. O solo possui 59% de partículas siltosas, 21% de argilas e 20% de areia, não apresentando na sua constituição cascalhos. Através desta

análise é possível concluir que o solo exibe potencial para reter metais pesados devido à quantidade de partículas finas, nomeadamente as da dimensão argila, que são extremamente importantes nas reações de adsorção devido à sua elevada capacidade de troca catiónica.

- **Densidade das partículas sólidas**

A densidade das partículas sólidas foi determinada de acordo com o procedimento descrito na NP 83 (1965). Com base em três amostras foi determinado o valor médio de 2,615, valor este que reflete a composição mineralógica do solo, bem como a matéria orgânica presente no solo. Comparando este valor com estudos anteriormente desenvolvidos, é possível observar que este se encontra dentro do intervalo definido por Coelho (2000), entre 2,57 e 2,65, e algo superior ao obtido por Correia (2011), 2,555.

- **Limites de consistência**

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 54,1% para o limite de liquidez (w_L), 39,8% para o limite de plasticidade (w_P), o que resulta num índice de plasticidade (IP) de 14,3%.

Comparando os valores obtidos com os de outros estudos (Coelho 2000; Correia 2011), é possível observar que o valor do limite de liquidez é consideravelmente mais baixo, o que se deve ao facto deste parâmetro ter sido analisado por via seca. Ao calcular este valor por via seca, o solo é submetido a elevadas temperaturas (105°C), dando origem à eliminação parcial da matéria orgânica e, conseqüentemente, a um valor mais baixo para o limite de liquidez. É necessário ter em conta que no seu estado natural, o solo apresentaria um valor mais alto para o limite de liquidez (Coelho 2000; Correia 2011).

- **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), que segundo Coelho (2000) é o método mais adequado, em comparação com o método oxidimétrico do LNEC E 201 (1967). Segundo o método utilizado, a quantidade de matéria orgânica é determinada eliminando-a mesma a altas temperaturas (400°C) e relacionando a massa perdida, após secagem, com a massa do solo seco à temperatura de referência (50°C). O valor obtido para o teor em matéria orgânica baseado em quatro amostras foi de 7,41%.

- **pH**

A determinação do pH do solo foi efetuada de acordo com o método especificado na BS 1377-3 (1990). Com base em três amostras, foi obtido o valor de 5,34, revelando que o solo é ligeiramente ácido. Sabendo que os metais apresentam maior mobilidade em ambientes ácidos este valor pode indicar uma menor capacidade de retenção.

- **Resumo da caracterização geotécnica**

No Quadro 3.1 é apresentado um resumo das principais características geotécnicas do solo do Baixo Mondego, determinadas por Coelho (2000), Correia (2011) e no presente estudo. É possível observar que as características determinadas neste trabalho são semelhantes aos resultados obtidos em trabalhos anteriores.

Quadro 3.1 - Principais características do solo mole do Baixo Mondego (adaptado de Coelho 2000 e Correia 2011)

<i>Características do solo</i>		<i>Coelho (2000)</i>	<i>Correia (2011)</i>	<i>Presente estudo</i>
Composição granulométrica	Argila (%)	13-30	8-12	21
	Silte (%)	54-73	71	59
	Areia (%)	14-16	17-21	20
Densidade das partículas sólidas	G	2,57-2,65	2,555	2,61
Teor em água natural	w (%)	55-127	80,87	81,89
Teor em matéria orgânica	OM (%)	5-13	7,96	7,41
Limites de consistência	w _P (%)	40	42,80	39,8
	w _L (%)	77	71,03	54,1*

* Determinado após prévia secagem do solo

- **Classificação do solo**

Mediante a classificação de um solo é possível prever algumas características do seu comportamento. Existem diversas classificações de solos, podendo ser baseadas em critérios como a origem geológica, composição ou propriedades geotécnicas. De entre as várias classificações conhecidas, algumas foram aplicadas ao solo em estudo tendo por base as propriedades que possam ter influência no comportamento do solo face a uma situação de contaminação.

Segundo a classificação unificada, e atendendo à composição granulométrica (passados no peneiro nº 200 maior que 50%), ao limite de liquidez e ao teor em matéria orgânica, o solo mole do Baixo Mondego pode classificar-se como uma argila orgânica com areia (OH).

Relativamente à classificação granulométrica, é evidente que existe uma predominância de silte no solo. Recorrendo ao triângulo de Feret, Figura 3.2, o solo classifica-se como um silte argiloso.

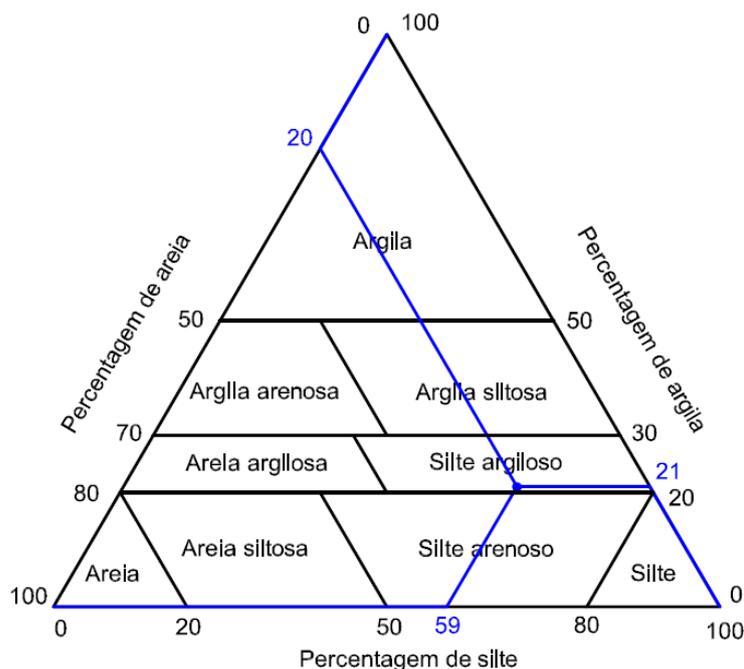


Figura 3.2 - Classificação do solo em estudo com base no triângulo de Feret

Considerando o teor em matéria orgânica o solo pode ser classificado de acordo com duas propostas: uma da *Swedish Geotechnical Society* (SGS) e outra do *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées* (LCPC), apresentadas no Quadro 3.2. Atendendo ao valor de matéria orgânica presente no solo, este classifica-se como moderadamente orgânico segundo a classificação da SGS e levemente orgânico segundo a classificação do LCPC. Face a estas classificações, é de prever que a matéria orgânica tenha alguma influência na imobilização dos metais pesados.

Quadro 3.2 - Classificação de um solo com base no seu teor em matéria orgânica (adaptado de Correia 2011)

<i>OM (%)</i>	<i>Classificação da SGS</i>	<i>OM (%)</i>	<i>Classificação do LCPC</i>
<2	inorgânico	<3	inorgânico
2 a 6	levemente orgânico	3 a 10	levemente orgânico
6 a 20	moderadamente orgânico	10 a 30	moderadamente
>20	altamente orgânico	>30	muito orgânico

3.2 Nanotubos de Carbono

No presente trabalho foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), fabricados pela empresa Nanocyl e com a designação CN7000. Optou-se por trabalhar com este tipo de CNTs pois apresentam um preço substancialmente inferior ao dos SWCNTs sem comprometer os resultados.

De acordo com informação do fabricante, os MWCNTs apresentam um diâmetro médio de 9,5 nm, comprimento médio de 1500 nm e superfície específica de entre 250000 e 300000 m²/Kg. A sua constituição inclui maioritariamente carbono puro (90%) e alguns óxidos metálicos (10%). A sua caracterização foi complementada por Casaleiro (2014), no laboratório de tecnologia de sólidos do DEQ-FCTUC. Foram obtidos valores de 1,7 g/cm³ para o peso volumico e de -25,2 mV para o potencial Zeta, demonstrando que os MWCNTs apresentam carga negativa (Casaleiro 2014).

3.3 Surfactantes

Tal como referido na **secção 2.2.3**, os MWCNTs em suspensões aquosas apresentam tendência a formar aglomerados devido a ligações de atração entre eles. Ao formarem aglomerados, grande parte da capacidade potencial de adsorção dos metais pesados é perdida, pelo que se deve efetuar uma boa dispersão combinando ultra-sons (de forma a quebrar as ligações *Van der Walls*) com surfactantes, para evitar que estas ligações se voltem a formar. Os surfactantes são polímeros que têm a capacidade de adsorver à superfície dos MWCNTs e que permitem manter a boa dispersão destes em meio aquoso durante bastante tempo, devido a efeitos hidrodinâmicos ou electrostáticos.

Neste trabalho foram testados dois tipos diferentes de surfactantes, com o objetivo de determinar aquele que promove a melhor dispersão dos MWCNTs e permite a maior adsorção dos diferentes metais pesados. Os surfactantes utilizados foram o Pluronic F-127, um surfactante não iónico que apresenta baixa toxicidade em relação aos restantes surfactantes, e o sodium dodecylbenzene sulfonate, um surfactante aniónico de nome comercial SDBS. Ambos são fabricados pela *Sigma Aldrich*.

Com o objetivo de melhor compreender o desempenho dos surfactantes, algumas das suas principais características são apresentadas no Quadro 3.3.

Quadro 3.3 - Características dos surfactantes em estudo

<i>Surfactante</i>	<i>Tamanho (nm)</i>	<i>Peso molecular (kDa)</i>	<i>Carga</i>	<i>Potencial Zeta (mV)</i>
Pluronic F-127	6,920	9,49	não iónico	-0,430
SDBS	81,02	363,02	aniónico	-66,97

Seguidamente são apresentadas algumas definições das características apresentadas anteriormente, de forma a permitir uma melhor compreensão do Quadro 3.3.

- **Tamanho**

Sabendo que todas as partículas apresentam diferentes formas e tamanhos, é relevante definir uma dimensão equivalente capaz de ser medida e relacionada entre os diversos tipos de moléculas. O diâmetro hidrodinâmico corresponde ao diâmetro esférico equivalente à dimensão de uma molécula, e é normalmente utilizado para caracterizar partículas de dimensões muito reduzidas, esta foi a medida definida para caracterizar o tamanho dos surfactantes em estudo.

Este parâmetro foi determinado utilizando o equipamento *Zetasizer Nano* da *Malvern* (ZSN), através do método *Dynamic Light Scattering* (DLS), que se baseia na variação de quantidade de luz dispersa por uma molécula ao longo do tempo. As partículas nanométricas numa suspensão movem-se em sentidos aleatórios, sendo a velocidade destes movimentos dependente do seu tamanho, quanto maior a partícula mais lenta ela é. Quando uma fonte de luz incide sobre as partículas, esta dispersa-se, verificando-se flutuações na intensidade ao longo do tempo devido ao movimento das moléculas. Analisando estas flutuações de intensidade, o equipamento ZSN determina a velocidade das partículas e, por conseguinte, o seu tamanho.

- **Peso molecular**

O peso molecular de uma substância corresponde ao peso, em unidades de massa atômica, de todos os átomos numa molécula dessa substância. No caso dos materiais poliméricos, este parâmetro está relacionado com o comprimento da cadeia polimérica. O peso molecular é especialmente relevante quando se usam surfactantes, pois estes exibem diferentes mecanismos de atuação à superfície das partículas em função do seu peso molecular (Padman 2013).

A determinação deste parâmetro foi efetuado com o uso do equipamento ZSN, através do método *Static Light Scattering* (SLS). Este método determina o peso molecular relacionando-o com a intensidade de luz dispersa por cada molécula segundo a teoria de *Rayleigh*. De acordo com esta teoria, para uma dada fonte de luz, as moléculas de maior dimensão dispersam uma quantidade de luz superior à das moléculas de menor dimensão, sendo a intensidade de luz dispersa de forma proporcional ao peso molecular (ZSN User Manual, 2004). O procedimento passa primeiramente por utilizar uma substância padrão, medindo a intensidade de luz dispersa e determinando a razão de *Rayleigh*. Posteriormente determina-se a razão de *Rayleigh* da amostra. A substância padrão usada foi o Tolueno, pois é um líquido que produz medições precisas e cuja razão de *Rayleigh* é conhecida para uma vasta gama de temperaturas. Por fim são usadas células de vidro com soluções a diferentes concentrações do surfactante em estudo.

O resultado final da medição das diferentes concentrações, utilizando o método SLS, é um gráfico, denominado de gráfico *Debye*, tal como apresentado na Figura 3.3. Este gráfico é constituído por duas linhas: a linha *Debye* (linha vermelha na Figura 3.3) e a linha de intensidade (linha verde na Figura 3.3). Da linha de *Debye* é possível obter o peso molecular através da ordenada na origem desta recta, enquanto a linha de intensidade permite identificar

a existência de dispersão múltipla, o que é indesejado e ocorre quando esta linha decresce com o aumento da concentração (ZSN User Manual 2004).

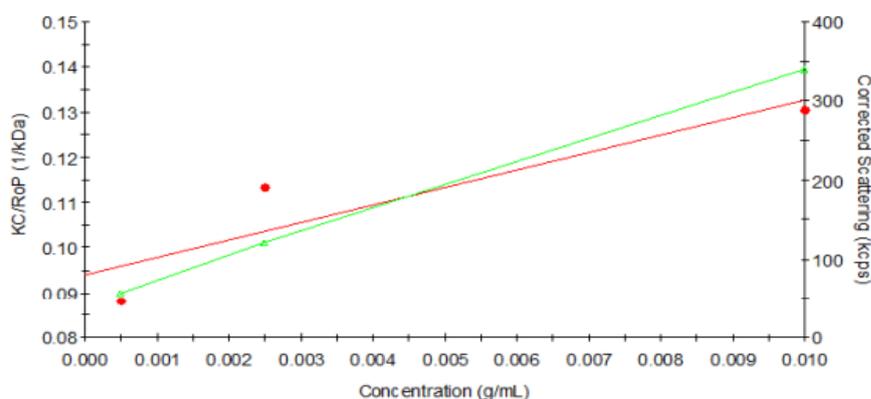


Figura 3.3 - Gráfico *Debye* obtido para o surfactante Pluronic F-127

- **Potencial Zeta**

O potencial Zeta é uma medida da magnitude da repulsão ou atração eletrostática entre as partículas, sendo um parâmetro fundamental que afeta a estabilidade de um sistema disperso (Parini 2003). Este parâmetro permite caracterizar a estabilidade de uma suspensão, possibilitando identificar se as partículas, imersas num líquido, tendem a formar agregados ou não. Se todas as partículas numa suspensão apresentarem um grande potencial zeta, negativo ou positivo, têm tendência para se repelir e não agregar. Contudo, se todas as partículas possuírem valores de potencial zeta baixos, não existe nenhuma força para prevenir que estas se atraiam, podendo formar aglomerados. São consideradas partículas estáveis aquelas que possuem valores de potencial Zeta superiores a +30mV ou inferiores a -30mV (ZSN User Manual, 2004). Laboratorialmente, o potencial Zeta dos surfactantes foi determinado com recurso ao equipamento ZSN, utilizando a técnica de *Electropheric Light Scattering (ELS)*.

O potencial Zeta é também especialmente importante neste trabalho devido à interação das partículas com os iões metálicos. Os surfactantes são constituídos por uma cabeça que é hidrofílica, e uma cauda que é hidrofóbica. De acordo com a carga da sua cabeça podem ser caracterizados como aniónicos (carga negativa), catiónicos (carga positiva) ou não iónicos (sem carga). Surfactantes não iónicos e aniónicos são adsorvidos à superfície dos MWCNTs através da sua cauda hidrofóbica. No caso de surfactantes aniónicos estes “cobrem” a superfície dos nanotubos de carbono, tal como exemplificado na Figura 3.4, expondo a sua cabeça com carga negativa, o que permite uma maior adsorção dos iões metálicos, pois estes também vão ser adsorvidos pelo surfactante através de forças electrostáticas.

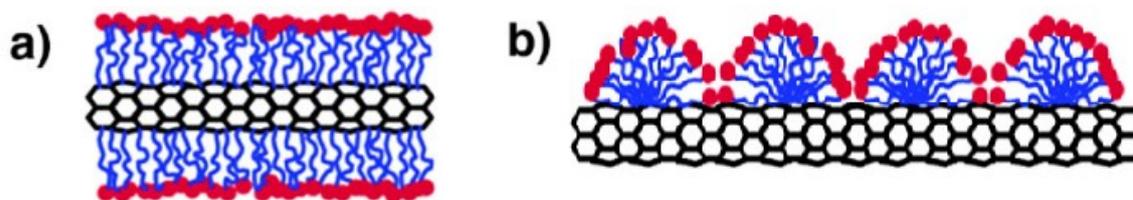


Figura 3.4 - Mecanismos de adsorção dos surfactantes aniônicos e não iônicos na superfície dos CNTs: a) adsorção micelar; b) adsorção hemi micelar (adaptado de Vaisman et al. 2007).

3.4 Metais Pesados

Neste trabalho são estudados quatro metais diferentes: Chumbo, Cobre, Níquel e Zinco. Atendendo a que apenas se pretende estudar a adsorção dos iões Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , e que os mesmos não se podem obter no seu estado puro, foram utilizados sais que contêm estes iões. Considerando que se pretende saber a quantidade exata dos iões metálicos usados, é necessário fazer uma conversão baseada no peso molecular dos iões e dos sais usados. O Quadro 3.4 apresenta informação relativa aos iões metálicos e aos sais utilizados.

Quadro 3.4 - Pesos moleculares dos iões metálicos em estudo e dos sais utilizados

	<i>Chumbo</i>	<i>Cobre</i>	<i>Níquel</i>	<i>Zinco</i>
Sal utilizado	Nitrato de chumbo $Pb(NO_3)_2$	Cloreto de cobre $CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Sulfato de níquel hidratado $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	Sulfato de zinco hidratado $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
Peso molecular do sal	331,21 g/Mol	170,48 g/Mol	262,86 g/Mol	287,5 g/Mol
Peso molecular do ião	207,2 g/Mol	63,55 g/Mol	58,69 g/Mol	65,38 g/Mol

O solo mole do Baixo Mondego foi artificialmente contaminado tendo por base os valores máximos de concentração obtidos em Portugal, de acordo com o “*The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and applications*” (Inácio et al. 2008).

Os valores registados pelos autores foram obtidos a partir de prospeções geoquímicas em território nacional, tendo-se constatado a existência de valores superiores aos de referência especificados na legislação nacional (Associação Portuguesa do Ambiente 2015) e na legislação internacional (OME 2011; RMIE 2009), tal como apresentado no Quadro 3.5.

Quadro 3.5 - Valores máximos registados por Inácio et al. (2008) em solos portugueses e valores de referência (APA 2015) para os metais pesados em estudo.

<i>Metal pesado</i>	<i>The Soil Geochemical Atlas of Portugal (Inácio et al. 2008)</i>	<i>Lei de solos contaminados (APA 2015)</i>
	Valor máximo registado (mg/Kg)	Valor de referência (mg/Kg)
Chumbo	585	120
Cobre	245	92
Níquel	880	82
Zinco	589	290

É importante referir que os valores apresentados no Quadro 3.5 dizem respeito à massa de metais pesados por peso seco de solo.

3.5 Cimento Portland CEM I 42,5 R

O cimento Portland é um material inorgânico finamente moído, que quando misturado com água forma uma pasta que ganha presa devido a reações de hidratação, e que depois de endurecida mantém a sua resistência, mesmo que seja humedecida ou imersa em água. O processo de fabrico do cimento Portland começa pela britagem do calcário e argila, que são posteriormente misturados e moídos em moinhos de esferas de aço até estarem devidamente homogeneizados. De seguida, a matéria-prima é levada para um forno rotativo, à temperatura de 1450°C, resultando da cozedura pequenas esferas de cor cinzenta, a que se dá o nome de clínquer, as quais são arrefecidas à saída do forno e armazenadas para mais tarde serem moídas. Aquando da moagem do clínquer é comum a introdução de adjuvantes e aditivos, originando o produto final cimento Portland (Branco 2009).

O ligante utilizado é cimento Portland tipo I, classe de resistência mecânica 42,5R, abreviadamente designado por CEM I 42,5R, tendo sido fornecido pela *Cimpor – Souselas*.

Tal como referido na **secção 2.1.4** o cimento Portland pode ser usado com o objetivo de aprisionar contaminantes no solo, isto porque por um lado a presença do cimento contribui para reduzir a acidez do solo, e por outro o cimento contém grandes quantidades de silicato de cálcio hidratado, o qual reage com os iões metálicos originando componentes mais estáveis. O silicato de cálcio é proveniente da hidratação do cimento Portland sendo formado através dos componentes de cálcio e sílica presentes no cimento, que correspondem a uma grande percentagem da composição deste. No Quadro 3.6 é possível observar a composição química do ligante utilizado neste trabalho.

Quadro 3.6 - Composição química do cimento Portland CEM I 42,5 de acordo com o fabricante (Cimpor - Souselas)

<i>Componentes</i>	<i>CaO</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MgO</i>	<i>SO₃</i>
%	63	19	5	3	3	3

3.6 Argila

Com o objetivo de complementar este trabalho foi também estudado o potencial uso de argila quer como substituto dos MWCNTs, quer do ligante. Os minerais de argila possuem elevada superfície específica, o que se reflete numa elevada capacidade potencial de adsorção de metais pesados.

A argila utilizada foi fornecida pela empresa *Vermeer Portugal*, tendo por comercial Cebo Premium. Nos Quadros 3.7 e 3.8 é possível observar a composição mineralógica e química da argila, respetivamente.

Quadro 3.7 - Composição mineralógica da argila de acordo com o fabricante

<i>Mineral</i>	<i>Quartzo</i>	<i>Plagioclásio</i>	<i>Potássio</i>	<i>Calcite</i>	<i>Opala</i>	<i>Clinoptilolite</i>	<i>Esmectite</i>	<i>Ilite</i>
%	5	Vestígios	Vestígios	-	2	-	85 a 90	2

Quadro 3.8 - Composição química da argila de acordo com o fabricante

<i>Componentes</i>	<i>Na₂O</i>	<i>MgO</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>SiO₂</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>SO₃</i>	<i>K₂O</i>	<i>CaO</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Mn₃O₄</i>	<i>Fe₂O₃</i>
%	2,03	2,26	19,16	58,6	0,05	0,9	0,55	1,26	0,17	0,02	3,69

Como é possível verificar, a argila ensaiada é constituída essencialmente por montmorilonite ou esmectite (85 a 90%). A montmorilonite é um mineral de dimensões muito reduzidas, na ordem dos nanómetros, sendo dos minerais de argila com maior área exposta, logo com maior capacidade potencial para adsorver metais pesados, facto que justifica a escolha do tipo de argila (Gomes 1988).

4 PROCEDIMENTO LABORATORIAL

Neste capítulo apresenta-se a descrição do trabalho laboratorial desenvolvido. Tendo por objetivo avaliar a capacidade de adsorção de metais pesados do solo mole do Baixo Mondego artificialmente contaminado, ao longo deste trabalho foram realizados dois tipos de ensaios, ensaios de adsorção em suspensão e ensaios de adsorção em solo. Os primeiros foram executados no laboratório de Tecnologia de Sólidos do DEQ-FCTUC, enquanto os segundos foram realizados no laboratório de Geotecnia do DEC-FCTUC. Estes dois tipos de ensaio são importantes para perceber o comportamento do solo quando em contacto com metais pesados, bem como das adições de nanotubos de carbono, ligante e argila.

Seguidamente são apresentados os procedimentos adotados e os equipamentos usados, com o intuito de clarificar o seu funcionamento e o seu objetivo. O capítulo termina com a apresentação do plano de ensaios considerado na realização deste trabalho.

4.1 Ensaios de adsorção em suspensão

Os ensaios de adsorção em suspensão realizados são semelhantes aos ensaios de descontaminação de águas, tal como referido na **secção 2.4**. A partir destes ensaios é possível conhecer a capacidade de adsorção dos materiais utilizados e avaliar a viabilidade da realização de ensaios de adsorção no solo. O ensaio consiste em criar uma suspensão contaminada com metais pesados e avaliar se a concentração dos metais pesados no fluido diminui, avaliando assim a capacidade de retenção/adsorção das partículas sólidas da suspensão.

4.1.1 Procedimento experimental

Os ensaios foram executados de modo a analisar o potencial de adsorção do solo isoladamente e do solo “aditivado” com MWCNTs ou argila dispersos com diferentes surfactantes. Para os ensaios de adsorção em suspensão é necessário contaminar previamente o solo, adicionando-se de seguida os MWCNTs ou a argila nos ensaios específicos. Por fim avalia-se a quantidade de metais pesados adsorvida por recurso a centrifugação e absorção atómica. Estes passos são seguidamente detalhados com o objetivo de clarificar o procedimento adotado. Todas as medições de massas foram efetuadas usando uma balança de elevada precisão ($\pm 0,0001$ g).

- **Contaminação do solo**

Para todos os ensaios de adsorção em suspensão o teor em água do solo foi controlado e mantido em 66,9%, tendo sido utilizada uma massa de 60,08g de solo de maneira a obter 36,0g de solo seco.

De modo simular uma situação de contaminação foi, artificialmente, adicionada ao solo uma solução com os metais pesados até se atingir 50ml de água. Os metais pesados, na forma de sal, foram adicionados a uma solução de água ultrapura e, com o auxílio de um agitador magnético, foram dissolvidos durante meia hora a uma velocidade de 150rpm. Para se atingir os 50ml de água pretendidos foi necessário descontar a quantidade de água no solo, ou seja, nas 60,08g de massa de solo usadas existem 24,08ml de água, pelo que a solução de metais pesados preparada deve ter 25,92ml de volume. No Quadro 4.1 é possível observar as quantidades dos sais e de iões metálicos utilizadas (de acordo com o Quadro 3.4), quantidades estas referidas à massa seca de solo.

Quadro 4.1 - Quantidades de metais pesados obtidas por Inácio et al. (2008) e quantidades usadas neste trabalho

<i>Metal pesado</i>	<i>Iões por 1000g de solo seco (Inácio et al. 2008)</i>	<i>Iões por 36g de solo seco</i>	<i>Sal por 36g de solo seco</i>
Chumbo	585 mg	21,06 mg	33,66 mg
Cobre	245 mg	8,82 mg	23,66 mg
Níquel	880 mg	31,68 mg	141,88 mg
Zinco	589 mg	21,20 mg	92,345 mg

- **Dispersão dos nanotubos de carbono ou da argila**

Nos ensaios em que o solo contaminado foi “enriquecido” com nanotubos de carbono (MWCNTs), foi realizado um procedimento intermédio por forma a maximizar a sua introdução. Tal como referido no Capítulo 3, para se obviar os problemas decorrentes da aglomeração deste tipo de partículas é aconselhável promover uma boa dispersão. Para tal recorreu-se ao método de dispersão em meio aquoso com surfactantes através da aplicação de ultra-sons. Em ensaios preliminares observou-se que a aplicação de ultra-sons a suspensões com 100ml em volume origina dispersões de pouca qualidade, ocorrendo ainda a formação de alguns aglomerados, pelo que se decidiu aumentar o volume das suspensões para 150ml, facto este que se veio a revelar plenamente satisfatório no que à dispersão dos MWCNTs diz respeito.

Na preparação da solução de 150ml de volume utilizaram-se as seguintes quantidades de materiais: 150ml de água ultrapura, aos quais foi adicionado surfactante com a massa de 0,045g para concentrações de 0,03% e 3g para concentrações de 2%. Para dissolver o surfactante, a solução foi agitada durante 12h a uma velocidade de 500rpm num agitador magnético.

Para a preparação da suspensão de MWCNTs, adicionou-se à solução uma massa de MWCNTs de 0,015g, correspondente a uma concentração de 0,01% (relativa à massa da solução). A dispersão dos MWCNTs foi efectuada mediante aplicação de ultra-sons à suspensão (água ultrapura + surfactante + MWCNTs). Para a aplicação dos ultra-sons foi usada uma sonda tipo agulha da marca Sonics, modelo Vibracell 501. Foram aplicados ultra-sons continuamente durante 15 minutos com frequência de 20 kHz, potência 500W e amplitude 75%. Ressalve-se que a aplicação de ultra-sons pode originar um aumento significativo de temperatura na suspensão, podendo esta temperatura atingir os 49 °C, tal como o registado por Casaleiro (2014), o que pode danificar os MWCNTs. De modo a controlar a temperatura, foi usado um sistema de arrefecimento constituído por um circuito de circulação de água, ao qual se adicionava constantemente gelo picado, como se pode observar na Figura 4.1.

Após a preparação da dispersão dos MWCNTs esta foi adicionada ao solo contaminado (gobelé de 250ml), criando uma suspensão de 200ml. Esta suspensão foi mantida em agitação contínua a uma velocidade de rotação de 150rpm, valor igual ao definido por Taha & Mobasser (2016) por forma a maximizar a adsorção dos MWCNTs.

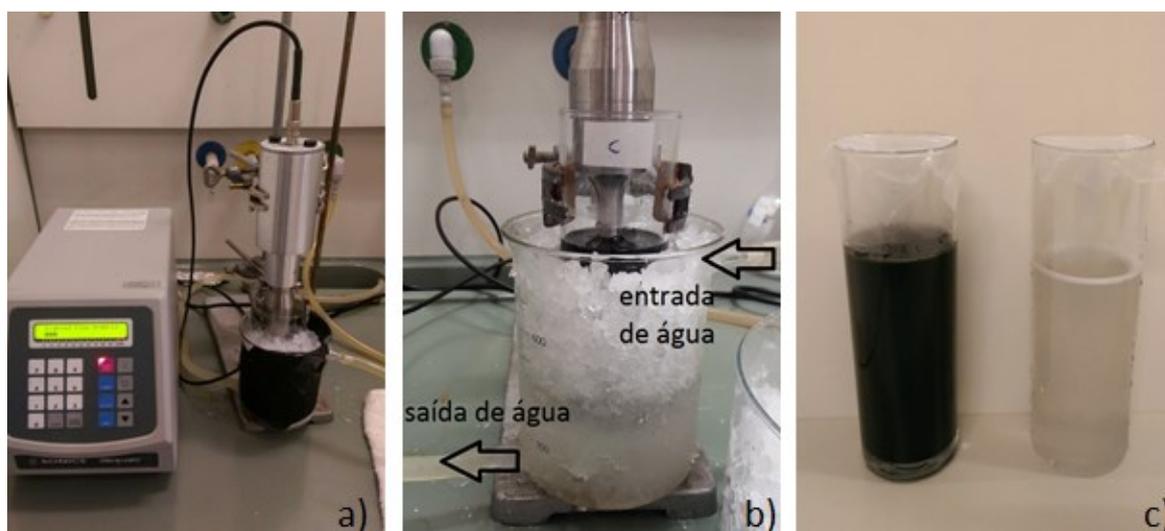


Figura 4.1 - Dispersões em meio aquoso: a) Sonda de ultra-sons Vibracell 501; b) esquema de funcionamento do sistema de arrefecimento; c) suspensões de MWCNTs (esquerda) e de argila (direita) após aplicação de ultra-sons

O procedimento adotado para a argila é idêntico ao apresentado, com a particularidade de ter sido usada argila como substituto dos MWCNTs.

- **Determinação da quantidade de metais pesados adsorvida**

A concentração de metais pesados na suspensão final com 200ml de volume foi determinada a partir dos dados do Quadro 4.1, tendo-se obtido os valores apresentados no Quadro 4.2.

A determinação da quantidade adsorvida foi efetuada através da diferença entre a concentração inicial e a concentração obtida passado determinado tempo.

Quadro 4.2 - Concentrações iniciais dos metais pesados em estudo para os ensaios de desempenho em suspensão

	<i>Metais pesados</i>			
	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>
Concentração inicial (mg/l)	105,30	40,95	158,40	106,00

Durante o período de agitação da suspensão foram recolhidas amostras, cada uma de 15ml, a diferentes instantes (5min, 20min, 1h, 4h e 24h), avaliando-se desta a adsorção dos metais pesados ao longo do tempo. Cada amostra foi colocada em tubos próprios e sujeita a centrifugação, de modo a separar a parte sólida da parte líquida (sobrenadante). Para o efeito foi utilizada uma centrifugadora com capacidade para 6 amostras da marca Hettich, modelo Universal 32 (Figura 4.2 a). As amostras foram sujeitas a 3000rpm durante 20 minutos, de maneira a que a separação entre as fases líquida e sólida seja óbvia, tal como descrito por Taha & Mobassera (2015). Após a centrifugação (Figura 4.2 b), o sobrenadante foi retirado com a ajuda de uma seringa e filtrado usando filtros de seringa de 25mm de diâmetro e 0,45 μ m de tamanho dos poros (Figura 4.2 c).

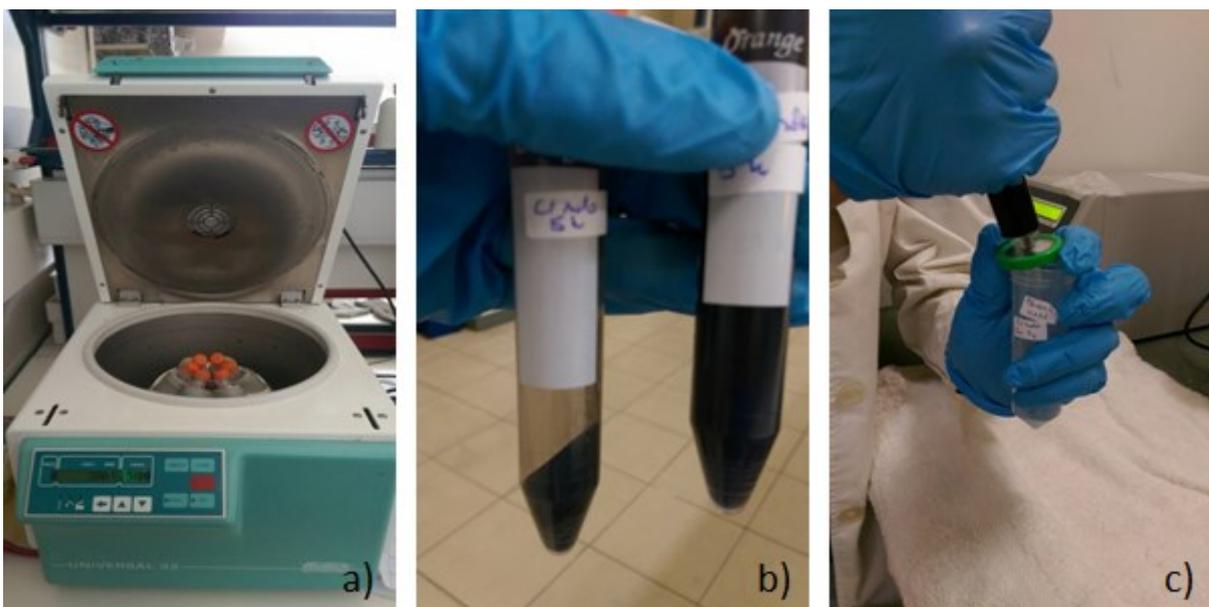


Figura 4.2 - a) centrifugadora Universal 32; b) amostras com solo (esquerda) e sem solo (direita) após centrifugação; c) filtração de uma amostra

O material filtrado foi transferido para porta-amostras de plástico e submetido a ensaios de espectrometria de absorção atómica por foma a determinar a concentração de metais pesados existente. Este ensaio consiste em causar uma perturbação nos átomos através de incidência de energia ou atomização (combustão de gases), absorvendo a radiação eletromagnética emitida em comprimentos de onda cujos valores são característicos da sua estrutura atómica, permitindo desta forma conhecer a quantidade do metal em estudo. O equipamento de ensaio utilizado é da marca Perkin Elmer, modelo atomic absorption spectrometer 3300 (Figure 4.3). Dependendo

do metal a analisar, este equipamento foi calibrado para o comprimento de onda específico e foi determinada a concentração do metal pesado em cada amostra.



Figura 4.3 - Espectrômetro de absorção atômica

A determinação da quantidade de metais pesados adsorvida pelas partículas sólidas (solo, MWCNTs ou argila) é feita através da diferença entre a concentração inicial (Quadro 4.2) e a concentração final obtida no ensaio de espectrometria de absorção atômica.

Em paralelo a todos os ensaios realizados, foram feitos ensaios apenas com os MWCNTs ou argila, sem solo, com o objetivo de avaliar o potencial de adsorção de metais pesados destas partículas (MWCNTs ou argila). O procedimento é em tudo idêntico ao anteriormente apresentado, com a diferença de ter sido utilizada água contaminada, com as mesmas quantidades de metais pesados, em vez de ter sido usado solo contaminado.

4.2 Ensaio de adsorção em solo

De maneira a aproximar os ensaios laboratoriais a uma situação real foram feitos ensaios de percolação em amostras de solo contaminado, aditivadas ou não com MWCNTs, ligante ou argila, com vista a avaliar a capacidade de adsorção de metais pesados por parte destes materiais. Estes ensaios, designados de forma abreviada de ensaios de adsorção no solo, consistem em percolar água, sob pressão constante, em amostras de pequenas dimensões de solo contaminado. Posteriormente analisa-se a concentração de metais pesados presente no líquido percolado (lixiviado), conhecendo-se assim a quantidade que ficou adsorvida/imobilizada no solo, aditivado ou não com MWCNTs, ligante ou argila.

4.2.1 Procedimento Experimental

Tal como nos ensaios de adsorção em suspensão, é necessário contaminar previamente o solo, adicionando-se quando requerido MWCNTs, ligante ou argila. Seguidamente as amostras são

submetidas a ensaio de percolação sob uma pressão constante de 50 kPa³ (mantida constante através de um sistema constituído por um regulador de pressão, compressor de ar comprimido, e interface ar-água), fazendo-se percolar água da rede através das amostras num volume pelo menos igual ao volume das amostras. Por último avalia-se a quantidade de metais pesados presente no lixiviado por recurso a centrifugação e absorção atómica, ficando-se a conhecer a quantidade de metais pesados adsorvida no material (solo aditivado ou não com MWCNTs, ligante ou argila). Seguidamente são detalhados todos os passos do procedimento adotado neste trabalho.

- **Contaminação do solo**

Tal como nos ensaios de adsorção em suspensão, uma amostra do solo natural (teor em água de 80,87%) com aproximadamente 20Kg foi parcialmente seco ao ar até se atingir um teor em água de 66,9%. Seguidamente esta amostra foi dividida em 4 parcelas sensivelmente iguais, cada uma com 5kg, às quais foram adicionadas soluções de 418,51ml (Figura 4.4 a e b) contendo chumbo, cobre, níquel ou zinco (nas concentrações indicadas na **secção 3.4**), alcançando-se um teor em água final de 80,87%. O solo foi depois homogeneizado manualmente de modo a garantir uma distribuição uniforme dos metais pesados (Figura 4.4 c), deixado em repouso num recipiente hermeticamente fechado e armazenado numa câmara termo-higrométrica à temperatura de 20 ± 2 °C e humidade relativa de $95\pm 5\%$.

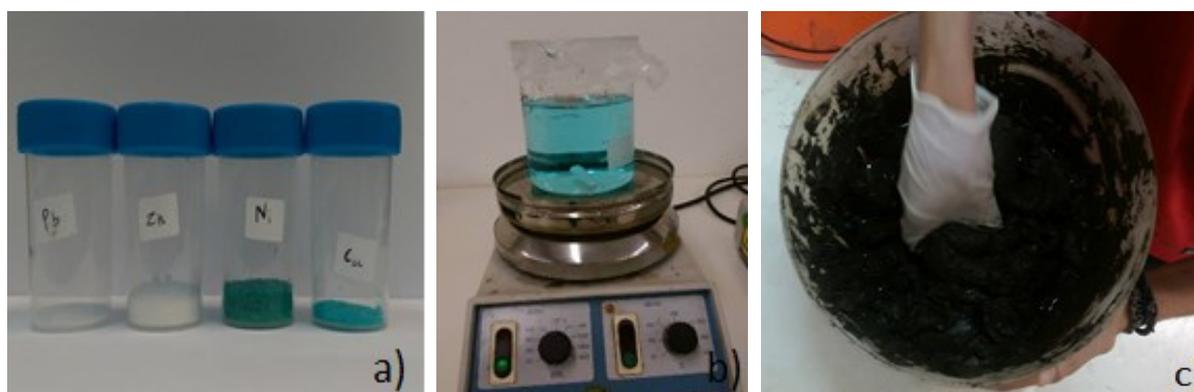


Figura 4.4 - Contaminação do solo: a) sais de metais pesados usados neste trabalho; b) solução de níquel dissolvida com o auxílio de um agitador magnético; c) homogeneização do solo contaminado

- **Adição de materiais ao solo contaminado**

A algumas das amostras de solo contaminado foram adicionados outros materiais (MWCNTs, ligante ou argila) 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

³ Este valor corresponde a uma diferença de carga hidráulica de 5m, simulando uma percolação induzida por um aterro de resíduos industriais

contaminado, tomando-se uma parcela de 100g, à qual foi adicionada, dependendo da amostra em estudo:

- 1) MWCNTs na forma de suspensão, dispersos tal com descrito na **secção 4.1.1**. Da suspensão com 150ml tomaram-se 19,25ml que se misturaram e homogeneizaram com o solo contaminado;
- 2) ligante na quantidade respetiva à dosagem em estudo (25, 75, 125 ou 175 kg/m³), na forma de calda. A quantidade de ligante (respetivamente 1,68g, 5,05g, 8,42g e 11,79g) foi misturada com 19,25ml de água ou de suspensão de MWCNTs e, imediatamente de seguida, homogeneizado com o solo contaminado (Figura 4.5);
- 3) argila preparada seguindo o procedimento indicado no ponto 1), nos casos em que a argila foi usada como substituto dos MWCNTs, ou seguindo o procedimento descrito no ponto 2), caso a argila seja usada como substituto do ligante.



Figura 4.5 - Homogeneização de 100g de solo com MWCNTs

Todas as amostras de solo contaminado, aditivadas ou não com MWCNTs, ligante ou argila, possuíam um teor em água inicial constante, igual a 115%. Após a preparação das amostras, a pasta de solo contaminado foi introduzida em tubos de PVC, com 37mm de diâmetro interno e 35mm de altura. A introdução da pasta foi realizada em 5 camadas, tendo-se apiloado com uma espátula cada uma das camadas para remover eventuais bolhas de ar. Os provetes com adição de ligante foram sujeitos a um período de cura de 7 dias, no qual estiveram submersas em água. A massa de cada amostra foi avaliada, tendo sido obtidos valores de $52,00 \pm 1g$ para todas as amostras. Imediatamente de seguida os provetes foram sujeitos ao ensaio de percolação sob pressão constante, de acordo com o processo seguidamente apresentado.

- **Ensaio de percolação e determinação da quantidade de metais adsorvida**

Antes da realização do ensaio de percolação propriamente dito, é necessário executar algumas tarefas preparatórias. Assim, começou-se por colocar no topo dos provetes em PVC (conjunto

amostra de solo contaminado e tubo em PVC) papéis de filtro de proteção e em ambas as extremidades discos em PVC perfurados. Estes discos tinham uma espessura de 9mm, sendo perfurados para permitir a percolação do fluido ao mesmo tempo que asseguravam o confinamento da amostra.

De seguida, foram acoplados 2 tamponamentos em PVC ao provete, mantidos em posição durante o ensaio através de 2 suportes metálicos ligados entre si por varões roscados (Figura 4.6). A estanquidade do tamponamento de topo foi assegurada mediante a utilização de 2 o-rings. O tamponamento da base é perfurado para permitir a percolação do fluido, o qual é recolhido em gobelé de 100ml de capacidade.

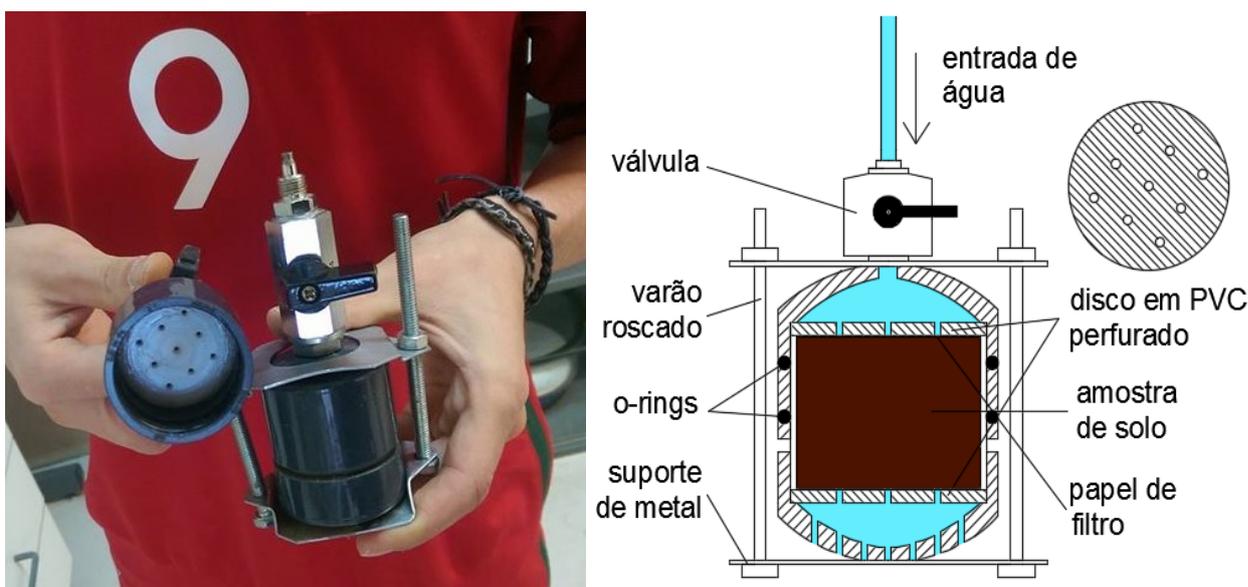


Figura 4.6 - a) Amostra de solo selada pronta para a realização do ensaio e disco; b) esquema da amostra com pormenor do disco no canto superior direito

Após selados, os provetes foram sujeitos a ensaio de percolação sob carga constante (50kPa) até se atingir um volume percolado igual ao do solo ensaiado, aproximadamente 37,63ml. Na Figura 4.7 é possível observar um esquema geral dos ensaios de adsorção em solo. Uma vez estabelecidas as condições de equilíbrio em termos de percolação (o que acontecia cerca de 1h após o seu início), foi calculado o caudal percolado mediante a diferença entre pesagens a intervalos de tempo conhecidos (normalmente, 1h e fim do ensaio).

Após o final do ensaio de percolação, o líquido percolado foi filtrado para um porta-amostras de plástico usando filtros de seringa de 25mm de diâmetro de $0,45\mu\text{m}$ de tamanho dos poros, e submetido a ensaio de espectrometria de absorção atómica (ensaio descrito na **secção 4.1.1**) por forma a determinar a concentração de metais pesados existente no fluido. A determinação da quantidade de metais pesados adsorvida pelas partículas sólidas (solo, MWCNTs, ligante ou argila) foi feita calculando a diferença entre a massa inicial de metais pesados na amostra (**secção 3.4**) e a massa final no fluido percolado, obtida através dos resultados do ensaio de espectrometria de absorção atómica.

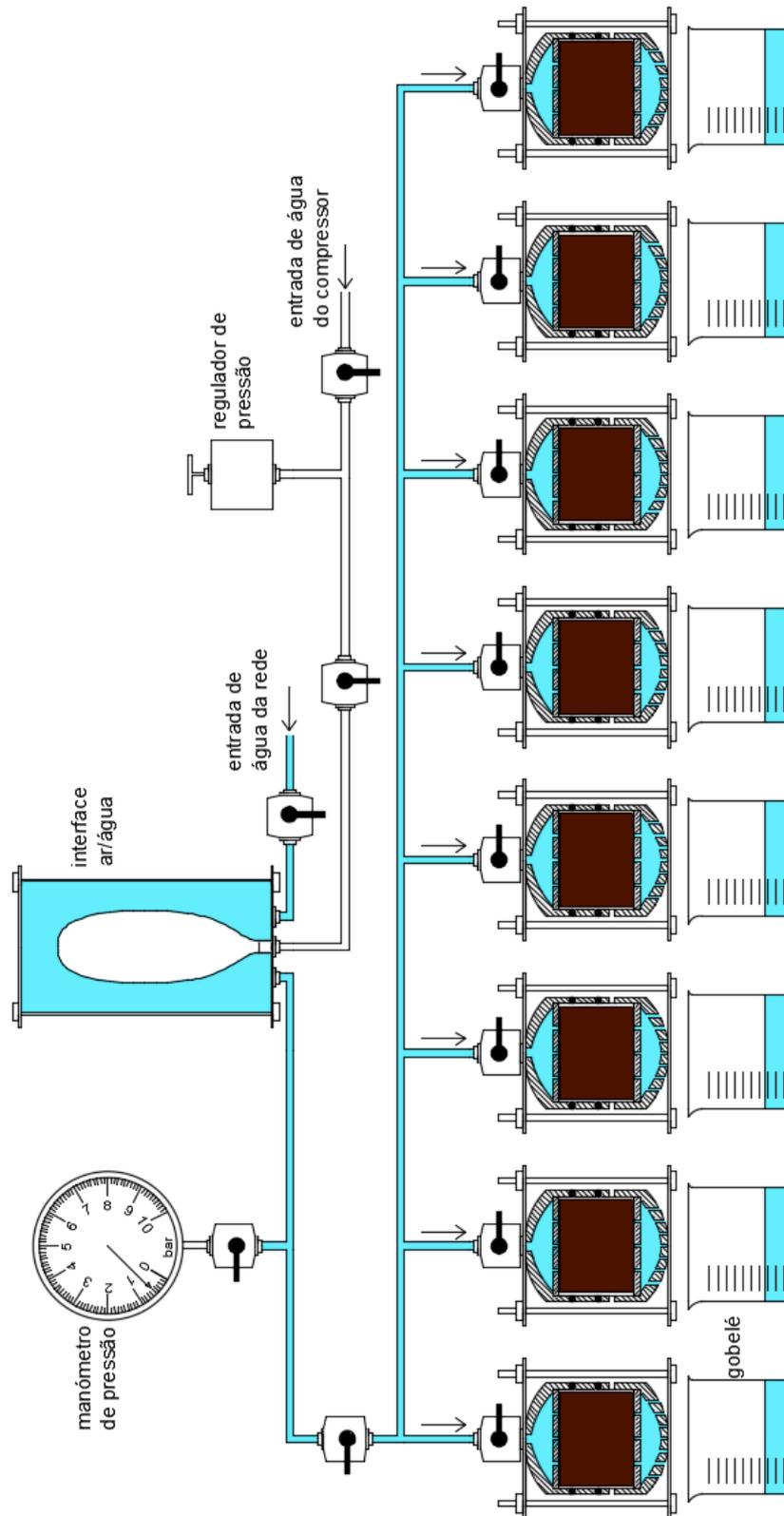


Figura 4.7 - Esquema geral dos ensaios de adsorção em solo: amostras de solo, gobelés e sistema constituído por um regulador de pressão, compressor de ar comprimido, e interface ar-água

4.3 Plano de ensaios

Tendo como objetivo estudar e caracterizar a imobilização/adsorção de metais pesados no solo mole do Baixo Mondego artificialmente contaminado, foi definido um plano de ensaios de desempenho baseado em dois tipos de ensaio distintos: ensaios de adsorção em suspensão e ensaios de adsorção em solo, tal como referido anteriormente no presente capítulo. Os primeiros permitem obter uma estimativa acerca do potencial de adsorção dos metais pesados, enquanto os segundos permitem avaliar o desempenho em termos de retenção dos metais pesados em condições mais próximas da realidade. Nos Quadros 4.3 e 4.4 encontram-se resumidos os ensaios realizados, correspondendo respetivamente aos ensaios de adsorção em suspensão e aos ensaios de adsorção em solo.

O programa de ensaios contempla o estudo de quatro metais diferentes: chumbo (Pb), cobre (Cu), níquel (Ni) e zinco (Zn). Os ensaios em que se utilizou apenas solo contaminado são considerados ensaios de referência.

O plano de ensaios para os ensaios de adsorção em suspensão (Quadro 4.3) contempla o estudo da adição de nanotubos de carbono usando diferentes surfactantes a diferentes concentrações e o uso de argila com substituto dos MWCNTs, tendo sido feitos ensaios com e sem solo. Foi também analisada uma situação de adsorção competitiva, em que o solo foi contaminado com todos os metais em simultâneo, variando o tipo de surfactante.

A nomenclatura adotada é constituída pelo nome do metal pesado em estudo (chumbo-Pb, cobre-Cu, níquel-Ni, zinco-Zn, todos os metais-M), seguida do surfactante e respetiva concentração (Pluronic a 2%-P2, Pluronic a 0,03%-P0.03, SDBS a 0.03%-S0.03), dos nanotubos de carbono (CNT) ou da argila (A), e para os ensaios onde foi utilizado solo foi adicionada a nomenclatura "S". De modo a não criar confusão com os ensaios de adsorção em solo, foi adicionada à nomenclatura o carácter "#" para os ensaios de adsorção em suspensão.

Quadro 4.3 - Plano de ensaios de adsorção em suspensão

<i>Solo</i>	<i>MWCNTs</i>	<i>Argila</i>	<i>Surfactante</i>	<i>Metais Pesados</i>			
				Pb	Cu	Ni	Zn
Com	-	-	-	#Pb_Ref	#Cu_Ref	#Ni_Ref	#Zn_Ref
Sem			2% Pluronic	#Pb_P2_CNT_S	#Cu_P2_CNT_S	#Ni_P2_CNT_S	#Zn_P2_CNT_S
Com	0,01%	-	0,03% Pluronic	#Pb_P0.03_CNT_S	#Cu_P0.03_CNT_S	#Ni_P0.03_CNT_S	#Zn_P0.03_CNT_S
Sem				#Pb_P0.03_CNT	#Cu_P0.03_CNT	#Ni_P0.03_CNT	#Zn_P0.03_CNT
Com				#Pb_S0.03_CNT_S	#Cu_S0.03_CNT_S	#Ni_S0.03_CNT_S	#Zn_S0.03_CNT_S
Sem			0,03% SDBS	#Pb_S0.03_CNT	#Cu_S0.03_CNT	#Ni_S0.03_CNT	#Zn_S0.03_CNT
Com		0,01%		#Pb_S0.03_A_S	#Cu_S0.03_A_S	#Ni_S0.03_A_S	#Zn_S0.03_A_S
Sem				#Pb_S0.03_A	#Cu_S0.03_A	#Ni_S0.03_A	#Zn_S0.03_A
Com	0,01%	-	2% Pluronic	#M_P2_CNT_S			
			0,03% SDBS	#M_S0.03_CNT_S			

Para os ensaios de adsorção em solo, o respetivo plano contempla o estudo de diferentes quantidades de MWCNTs (0,01% e 0,05%), diferentes surfactantes, o uso de ligante a diferentes dosagens (25, 75, 125 e 175 kg/m³) com e sem adição de MWCNT's, o uso de argila como substituto dos MWCNTs a diferentes quantidades (0,01% e 1%) e o uso de argila como substituto do ligante (apenas para a dosagem de 25 kg/m³) com e sem adição de nanotubos de carbono.

A nomenclatura adotada é constituída pelo nome do metal pesado em estudo (chumbo-Pb, cobre-Cu, níquel-Ni, zinco-Zn), seguida do surfactante utilizado (Pluronic-P, SDBS-S), dos nanotubos de carbono (CNT) seguido da sua concentração (0,01 ou 0,05%), da dosagem de ligante precedida da letra L, e da argila na respetiva quantidade (0,01 ou 1%, e 25kg/m³). Para os casos em que foi usada argila como substituto do ligante foi adicionado o caracter “*”.

Quadro 4.4 - Plano de ensaios de adsorção em solo

MWCNTs	Surfactante	Argila	Dosagem de Ligante	Metais Pesados				
				Pb	Cu	Ni	Zn	
-	-	-	-	Pb_Ref	Cu_Ref	Ni_Ref	Zn_Ref	
0,01%	2% Pluronic	-	-	-	-	Ni_P_CNT0.01	Zn_P_CNT0.01	
0,05%		-	-	-	-	Ni_P_CNT0.05	Zn_P_CNT0.05	
0,01%	0,03% SDBS	-	-	Pb_S_CNT0.01	Cu_S_CNT0.01	Ni_S_CNT0.01	Zn_S_CNT0.01	
0,05%		-	-	-	-	Ni_S_CNT0.05	Zn_S_CNT0.05	
-		0,01%	-	-	-	-	Ni_S_A0.01	Zn_S_A0.01
-		1%	-	-	-	-	Ni_S_A1	Zn_S_A1
-	-	25	-	Pb_A25*	Cu_A25*	Ni_A25*	Zn_A25*	
0,01%	0,03% SDBS	Kg/m ³	-	Pb_S_CNT0.01_A25*	Cu_S_CNT0.01_A25*	Ni_S_CNT0.01_A25*	Zn_S_CNT0.01_A25*	
-	-	-	-	Pb_L25	Cu_L25	Ni_L25	Zn_L25	
0,01%	0,03% SDBS	-	25	Pb_S_CNT0.01_L25	Cu_S_CNT0.01_L25	Ni_S_CNT0.01_L25	Zn_S_CNT0.01_L25	
-		0,01%	-	-	Pb_S_A0.01_L25	Cu_S_A0.01_L25	Ni_S_A0.01_L25	Zn_S_A0.01_L25
-	-	-	75	-	-	-	Zn_L75	
0,01%	0,03% SDBS	-	Kg/m ³	-	-	-	Zn_S_CNT0.01_L75	
-	-	-	125	-	-	-	Zn_L125	
0,01%	0,03% SDBS	-	Kg/m ³	-	-	-	Zn_S_CNT0.01_L125	
-	-	-	175	-	-	-	Zn_L175	
0,01%	0,03% SDBS	-	Kg/m ³	-	-	-	Zn_S_CNT0.01_L175	

5 ANÁLISE DE RESULTADOS

5.1 Introdução

No presente capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos a partir dos ensaios realizados utilizando o solo mole do Baixo Mondego artificialmente contaminado. Na próxima secção são apresentados os resultados dos ensaios de adsorção em suspensão, usados como meio para determinar se a adição de nanomateriais provoca um aumento da retenção de metais no solo. Na secção seguinte são apresentados os resultados dos ensaios de adsorção em solo, que têm como objetivo caracterizar o comportamento do solo e de diversas adições face a uma situação de contaminação por metais pesados.

Todos os ensaios executados foram conduzidos rigorosamente de forma a minimizar os erros experimentais e promover a reprodutibilidade das amostras.

5.2 Ensaio de adsorção em suspensão

Tal como referido na **secção 4.1.1**, a quantidade dos metais pesados adsorvida pelas partículas sólidas foi determinada calculando a diferença entre a sua concentração inicial (Quadro 4.2) e a concentração obtida nos tempos de leitura. Os parâmetros objeto de estudo nas seguintes subsecções são o efeito de diferentes surfactantes utilizados na dispersão dos MWCNTs, da concentração do surfactante (em particular para o surfactante Pluronic F-127), da presença do solo com adição de MWCNTs, e da utilização da argila como substituição dos MWCNTs. Por último, analisam-se os resultados de adsorção aquando da contaminação simultânea do solo por todos os metais pesados (adsorção competitiva).

5.2.1 Análise da adsorção de MWCNTs

Numa fase inicial do trabalho laboratorial foi estudada a capacidade de adsorção apenas dos nanotubos de carbono, não utilizando o solo mole do Baixo Mondego. Os resultados são apresentados no Quadro 5.1 e na Figura 5.1, sendo referentes à adsorção dos diferentes metais pesados em estudo por MWCNTs dispersos com SDBS na concentração de 0,03% e Pluronic F-127 nas concentrações de 0,03% e 2%.

Da análise dos resultados obtidos é possível observar que, em geral, para todos os metais em estudo a adsorção foi rápida, tendo-se atingido o equilíbrio entre o instante inicial e os 5 minutos, após os quais não se registaram variações significativas dos valores.

Quadro 5.1 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção em suspensão – estudo da adsorção dos MWCNTs.

Chumbo						
	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida
min	#Pb_S0.03_CNT		#Pb_P0.03_CNT		#Pb_P2_CNT	
0	105,3	0,00%	105,3	0,00%	105,3	0,00%
5	20,49	80,54%	102,7	2,47%	33,2	68,47%
20	27,4	73,98%	104,9	0,38%	38,6	63,34%
60	26,44	74,89%	-	-	39,5	62,49%
240	24,9	76,35%	103,9	1,33%	38,9	63,06%
1440	24,9	76,35%	102,9	2,28%	35,5	66,29%

Cobre						
	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida
min	#Cu_S0.03_CNT		#Cu_P0.03_CNT		#Cu_P2_CNT	
0	40,95	0,00%	40,95	0,00%	40,95	0,00%
5	35,22	13,99%	39	4,76%	36,76	10,23%
20	34,64	15,41%	37,9	7,45%	36,72	10,33%
60	-	-	38,2	6,72%	37,47	8,50%
240	32,61	20,37%	36,2	11,60%	36,24	11,50%
1440	33,42	18,39%	34,2	16,48%	37,95	7,33%

Níquel						
	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida
min	#Ni_S0.03_CNT		#Ni_P0.03_CNT		#Ni_P2_CNT	
0	158,4	0,00%	158,4	0,00%	158,4	0,00%
5	33,74	78,70%	56,46	64,36%	93,3	41,10%
20	29,55	81,34%	56,46	64,36%	112,7	28,85%
60	27,98	82,34%	56,12	64,57%	108,4	31,57%
240	38,51	75,69%	61,36	61,26%	111,7	29,48%
1440	32,54	79,46%	62,93	60,27%	94,6	40,28%

Zinco						
	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida
min	#Zn_S0.03_CNT		#Zn_P0.03_CNT		#Zn_P2_CNT	
0	106	0,00%	106	0,00%	106	0,00%
5	83,8	20,94%	105,1	0,85%	97,8	7,74%
20	85,9	18,96%	101,0	4,72%	95,8	9,62%
60	87,3	17,64%	105,2	0,75%	96,3	9,15%
240	83,6	21,13%	95,1	10,28%	93,4	11,89%
1440	82,9	21,79%	98,6	6,96%	91,8	13,40%

Relativamente aos diversos metais em estudo é possível constatar que o chumbo foi o metal pesado mais adsorvido, revelando elevada afinidade aos MWCNTs com exceção ao caso em que foi usado Pluronic F-127 numa concentração de 0,03%, onde a adsorção foi quase nula. O níquel foi o segundo metal pesado mais adsorvido, seguido do cobre e zinco que apresentam resultados semelhantes, não demonstrando grande afinidade em relação ao MWCNTs.

Analisando o efeito dos diferentes surfactantes é possível observar que as dispersões feitas usando SDBS permitem uma maior capacidade de adsorção. Para todos os metais em estudo, foram obtidos melhores resultados utilizando SDBS, facto que está relacionado com a carga do

surfactante, negativa no caso do SDBS e sem carga (não-iônico) no caso do Pluronic F-127. Sendo o SBDS um surfactante aniônico (carga negativa) possui carga oposta à dos metais pesados, que por sua vez são catiónicos (carga positiva), fazendo com que a força de atração seja superior devido a forças eletrostáticas. Este efeito resulta numa maior quantidade adsorvida por parte dos MWCNTs.

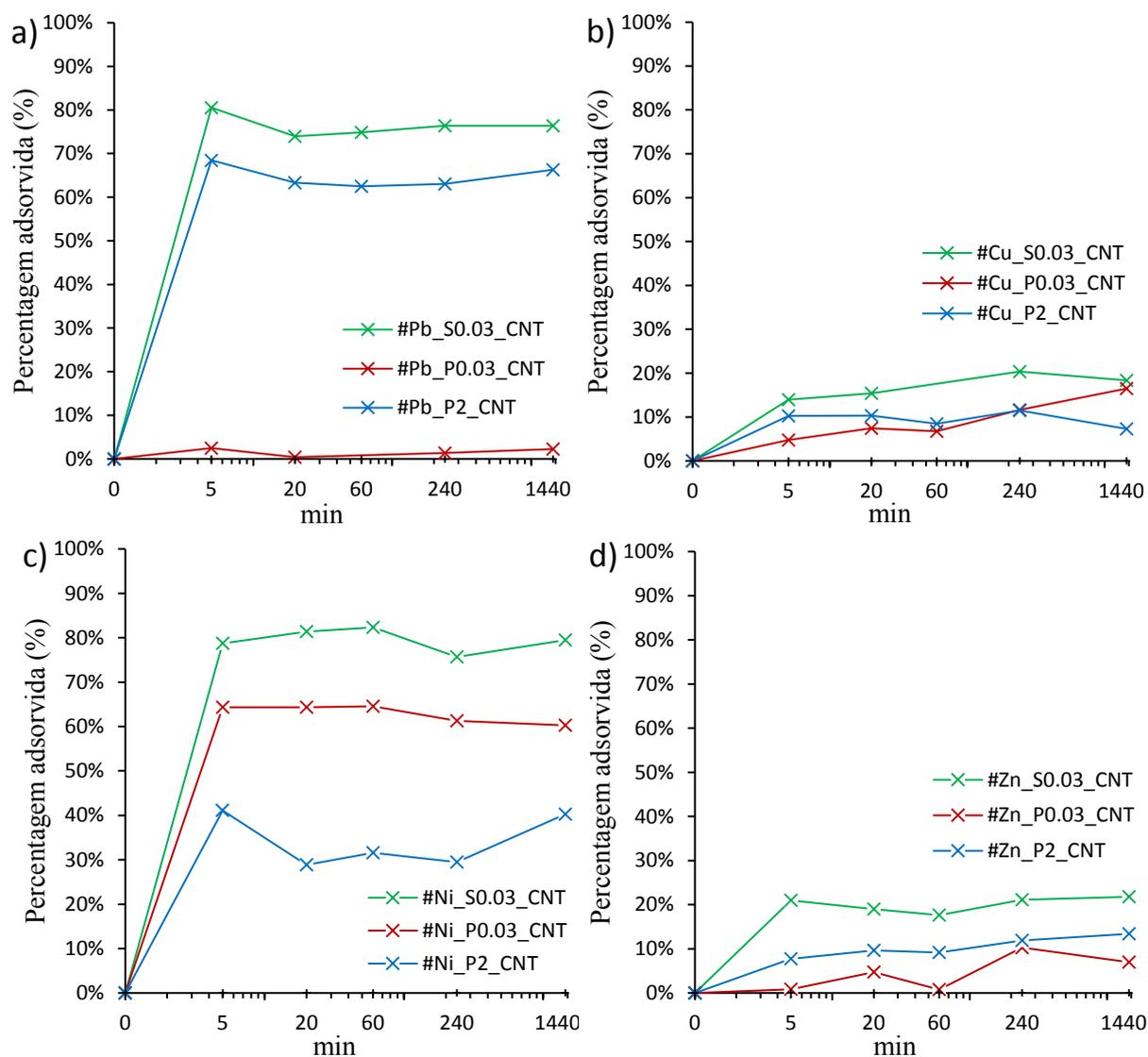


Figura 5.1 - Adsorção dos metais pesados por MWCNTs: a) Chumbo; b) Cobre; c) Níquel; d) Zinco

De acordo com Li et al. (2011), utilizando a concentração de 0,03% para o surfactante SDBS é possível obter boas dispersões de MWCNTs, bem como bons resultados para adsorção de íons metálicos. Para o surfactante Pluronic F-127 as concentrações mais indicadas não são conhecidas da literatura consultada. Os resultados obtidos não permitiram obter uma conclusão clara sobre a concentração mais eficiente. No entanto, as dispersões de MWCNTs com Pluronic na concentração de 2% apresentam uma evidente capacidade de adsorção superior para o metal chumbo e algo superior para o metal zinco, enquanto as dispersões usando Pluronic na concentração de 0.03% resultam numa maior quantidade adsorvida de níquel. Para o metal

cobre, as duas concentrações estudadas possuem capacidade de adsorção semelhante. Estas observações permitem constatar que a cada metal pesado em estudo corresponde uma concentração ótima de Pluronic diferente, dependente das características dos metais pesados, do meio, nomeadamente o pH. Para clarificar esta questão é requerida a realização de mais ensaios, os quais estavam, à partida, fora do âmbito deste trabalho, mas que deverão ser executados em trabalhos futuros.

5.2.2 Análise da adsorção do solo com adição de MWCNTs

Neste conjunto de ensaios pretende-se avaliar se, face a uma situação de contaminação do solo, se a adição de nanomateriais permite aumentar a quantidade de metais pesados adsorvida. Neste âmbito foram realizados ensaios para definir a adsorção de referência do solo (adsorção de metais pesados apenas pelas partículas do solo) e a adsorção do solo com adição de MWCNTs. Também foi estudado o efeito do surfactante usado na realização das dispersões. Os resultados obtidos são apresentados no Quadro 5.2 e na Figura 5.2.

Numa primeira análise, tendo em conta os resultados dos ensaios de solo sem adição de nanomateriais, é possível verificar que os diferentes metais pesados apresentam diferente afinidade às partículas sólidas do solo. A ordem de afinidade identificada foi $Pb > Cu > Ni > Zn$. Comparando com os resultados descritos na secção anterior, apenas a quantidade de cobre adsorvida foi bastante superior, revelando que este metal pesado apresenta elevada afinidade às partículas do solo em comparação com os MWCNTs. De acordo com a bibliografia (Dube et al. 2001; Gomes & Fontes 2001), a ordem de afinidade dos metais pesados pode variar, sendo que neste caso a ordem identificada pode ser explicada através da eletronegatividade dos metais em estudo e do considerável teor de matéria orgânica do solo mole do Baixo Mondego.

Resumidamente, a eletronegatividade é uma grandeza que permite medir a força de atração exercida por um átomo. Quanto mais eletronegativo for um metal, mais fortes devem ser as suas ligações à superfície de uma partícula (Wahba & Zaghoul 2007). Existem várias escalas que relacionam a eletronegatividade dos elementos, sendo a escala de Pauling a mais utilizada. A maior adsorção do chumbo pode ser atribuída à sua elevada eletronegatividade (2,33), ao contrário do zinco que é o metal em estudo menos eletronegativo (1,65). O cobre e o níquel possuem valores semelhantes de eletronegatividade, 1,91 e 1,90 respetivamente, apesar disso houve uma maior capacidade de adsorção do metal cobre, o que pode ser explicado pelas propriedades do solo, mais concretamente pelo seu teor em matéria orgânica. A matéria orgânica possui seletividade perante os diferentes metais pesados, sendo que apresenta elevada tendência para reter os metais chumbo e cobre, por outro lado apresenta afinidade reduzida em relação ao níquel, o que explica a menor quantidade adsorvida deste metal (Gomes & Fontes 2001).

Excetuando o caso do metal chumbo, cuja quantidade foi adsorvida quase na totalidade nos ensaios de referência (solo sem adição de nanomateriais), a adição dos MWCNTs permitiu um

evidente aumento na capacidade de adsorção do solo. Os únicos casos em que não se verificou um aumento da quantidade adsorvida foram o zinco utilizando o surfactante SDBS, e o cobre utilizando o surfactante Pluronic F-127 em ambas as concentrações testadas (neste caso particular, a presença do surfactante parece exercer um efeito contraproducente, sendo requerido outro tipo de ensaios para melhor interpretar os resultados obtidos). Os resultados obtidos indicam que a adição de MWCNTs tem um efeito benéfico no solo, pelo que podem ser utilizados de forma a promover a imobilização de metais pesados.

Quadro 5.2 - Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em suspensão – estudo da adsorção do solo com adição de MWCNTs.

Chumbo								
	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida
min	#Pb REF		#Pb S0.03 CNT S		#Pb P0.03 CNT S		#Pb P2 CNT S	
0	105,3	0,00%	105,3	0,00%	105,3	0,00%	105,3	0,00%
5	5,82	94,47%	2,89	97,26%	2,50	97,63%	1,45	98,62%
20	5,74	94,55%	2,68	97,45%	2,52	97,61%	1,75	98,34%
60	4,59	95,64%	3,02	97,13%	2,67	97,46%	1,73	98,36%
240	4,51	95,72%	3,00	97,15%	2,58	97,55%	1,98	98,12%
1440	5,68	94,61%	2,96	97,19%	2,69	97,45%	1,85	98,24%

Cobre								
	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida
min	#Cu REF		#Cu S0.03 CNT S		#Cu P0.03 CNT S		#Cu P2 CNT S	
0	40,95	0,00%	40,95	0,00%	40,95	0,00%	40,95	0,00%
5	10,28	74,90%	0,32	99,23%	16,4	59,95%	8,70	78,75%
20	7,94	80,61%	0,29	99,27%	15,3	62,64%	8,37	79,56%
60	8,53	79,17%	0,30	99,27%	14,3	65,08%	8,91	78,24%
240	7,38	81,98%	0,28	99,32%	12,4	69,72%	8,81	78,49%
1440	7,18	82,47%	0,29	99,28%	11,9	70,94%	9,02	77,97%

Níquel								
	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida
min	#Ni REF		#Ni S0.03 CNT S		#Ni P0.03 CNT S		#Ni P2 CNT S	
0	158,4	0,00%	158,4	0,00%	158,4	0,00%	158,4	0,00%
5	89,30	43,62%	29,88	81,14%	64,56	59,24%	37,9	76,07%
20	88,45	44,16%	31,19	80,31%	42,11	73,42%	29,6	81,31%
60	89,49	43,50%	28,00	82,32%	37,08	76,59%	41,1	74,05%
240	79,22	49,99%	27,98	82,34%	32,93	79,21%	40,9	74,18%
1440	100,24	36,72%	28,43	82,05%	32,48	79,49%	34,8	78,03%

Zinco								
	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida	C (mg/l)	% adsorvida
min	#Zn REF		#Zn S0.03 CNT S		#Zn P0.03 CNT S		#Zn P2 CNT S	
0	106,0	0,00%	106,0	0,00%	106,0	0,00%	106	0,00%
5	88,2	16,79%	82,4	22,26%	72,3	31,79%	54,6	48,49%
20	85,0	19,81%	88,8	16,23%	71,85	32,22%	49,7	53,11%
60	86,6	18,30%	90,5	14,62%	-	-	45,4	57,17%
240	83,6	21,13%	-	-	76,21	28,10%	54,5	48,58%
1440	85,4	19,43%	87,1	17,83%	75,42	28,85%	50,4	52,45%

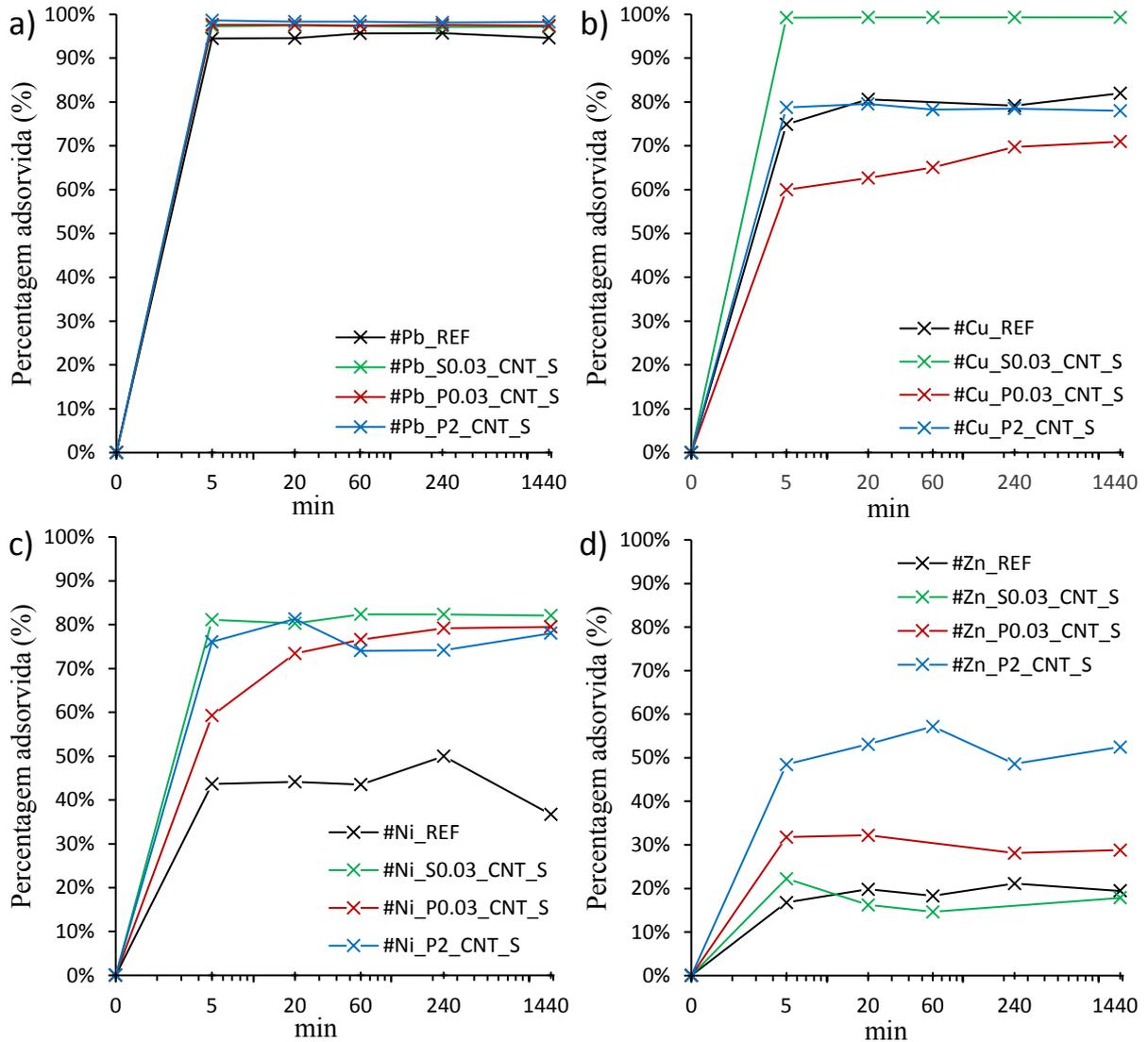


Figura 5.2 - Adsorção dos metais pesados pelo solo, com e sem adição de MWCNTs:
a) Chumbo; b) Cobre; c) Níquel; d) Zinco.

Analisando os surfactantes utilizados é possível concluir que o solo com adição de MWCNTs, dispersos com SDBS, permitiram obter melhores resultados para todos os metais pesados à exceção do zinco, metal para o qual as dispersões com o surfactante Pluronic na concentração de 2% possibilitaram uma maior quantidade adsorvida.

Tendo em conta os resultados obtidos usando Pluronic F-127 é possível constatar que a concentração 2% é mais eficaz face à concentração 0,03%, pois resulta numa maior quantidade adsorvida para os metais cobre e zinco e resultados semelhantes para os metais chumbo e níquel. Ou seja, no caso de adição de MWCNTs ao solo usando o surfactante Pluronic, é possível concluir que se deve usar a concentração de 2%, pois é a que permite obter melhores resultados.

De acordo com os resultados dos ensaios com adição de MWCNTs, no geral a adsorção ocorreu rapidamente. O tempo de contacto necessário para atingir o equilíbrio foi de 5 minutos,

excetuando os casos do cobre e níquel quando foi usado o surfactante Pluronic F-127 na concentração de 0,03%, em que a adsorção aumentou até às primeiras 4 horas. O facto de a adsorção ser rápida pode indicar que os MWCNTs podem funcionar como barreira reativa, permitindo uma imobilização quase instantânea dos metais pesados, evitando que estes atravessem a barreira sem que exista tempo para serem adsorvidos.

5.2.3 Análise da adsorção da argila e do solo com adição de argila

De maneira a complementar o trabalho realizado foi estudado o uso de argila como potencial substituto dos MWCNTs. Os resultados encontram-se resumidos no Quadro 5.3 e na Figura 5.3, referindo-se a ensaios de adsorção em suspensão realizados usando apenas argila e solo com adição de argila. Para dispersas as partículas de argila apenas foi usado o surfactante SDBS na concentração de 0,03%, o qual de forma geral foi o surfactante que permitiu uma maior capacidade de adsorção.

Quadro 5.3 - Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em suspensão – estudo da adsorção da argila e da adsorção do solo com adição de argila

<i>Argila</i>								
	C (mg/l)	% adsorvida						
min	#Pb	S0.03 A	#Cu	S0.03 A	#Ni	S0.03 A	#Zn	S0.03 A
0	105,3	0,00%	40,95	0,00%	158,4	0,00%	106	0,00%
5	33,5	68,19%	40,7	0,61%	140,9	11,05%	91,2	13,96%
20	36,0	65,81%	39,7	3,05%	139,9	11,68%	89,2	15,85%
60	32,5	69,14%	40,8	3,66%	138,5	12,56%	88,8	16,23%
240	32,5	69,14%	35,6	13,06%	134,9	14,84%	90,4	14,72%
1440	34,2	67,52%	37,7	7,94%	-	-	89,3	15,75%

<i>Solo com adição de argila</i>								
	C (mg/l)	% adsorvida						
min	#Pb	S0.03 A S	#Cu	S0.03 A S	#Ni	S0.03 A S	#Zn	S0.03 A S
0	105,3	0,00%	40,95	0,00%	158,4	0,00%	106	0,00%
5	1,42	98,65%	5,04	87,69%	58,7	62,94%	83,4	21,32%
20	1,43	98,64%	4,72	88,47%	66,6	57,95%	82,9	21,79%
60	1,32	98,74%	4,41	89,23%	-	-	81,4	23,21%
240	1,77	98,32%	-	-	59,8	62,25%	85,9	18,96%
1440	0,07	99,93%	4,36	89,35%	61,3	61,30%	-	-

Analisando as quantidades adsorvidas somente pelas partículas de argila (Figura 5.3 a), é possível constatar que apenas para o metal chumbo se registaram valores consideráveis, enquanto que para os restantes metais pesados a percentagem adsorvida foi baixa. Comparando estes resultados com os obtidos apenas com MWCNTs (Quadro 5.1, ensaios referentes ao surfactante SDBS), é possível constatar que as partículas de argila têm menor capacidade de adsorção dos metais pesados em estudo do que os MWCNTs, refletindo a menor superfície específica.

Observando os resultados referentes ao solo com adição de argila (Figura 5.3 b) é possível verificar que a sequência de afinidade é $Pb > Cu > Ni > Zn$, igual à registada para o solo com adição de MWCNTs. Comparando estes resultados com os resultados da adsorção de referência

do solo para cada metal pesado (Quadro 5.2), apresentada na secção anterior, é possível concluir que a adição de argila não teve efeito no metal zinco. Para os metais chumbo, cobre e níquel existiu um aumento da quantidade adsorvida face aos ensaios de referência.

A quantidade adsorvida pelo solo com adição de argila, face aos vários metais em estudo, é algo inferior à do solo com adição de MWCNTs dispersos com o mesmo surfactante (SDBS na concentração de 0,03%, Quadro 5.2), o que revela que os MWCNTs possuem maior capacidade de adsorção em comparação com a argila. Não obstante, a argila pode ser um bom substituto dos MWCNTs, pois embora apresente uma capacidade de adsorção ligeiramente mais baixa mas, tem em contrapartida, um preço de custo substancialmente inferior.

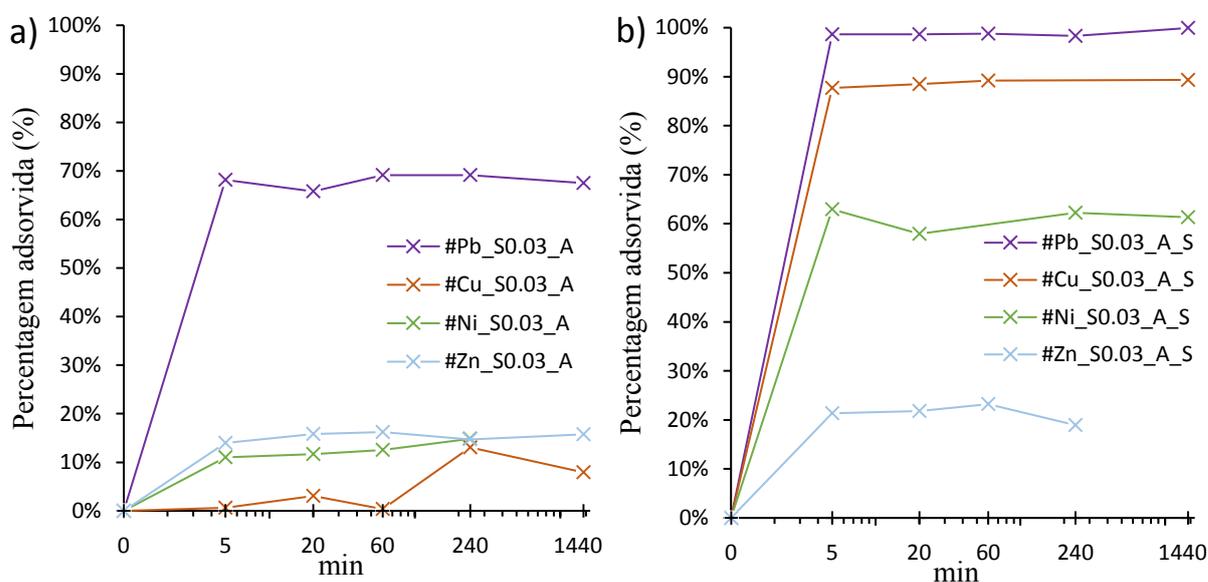


Figura 5.3 - Adsorção dos metais pesados por: a) argila; b) solo com adição de argila

5.2.4 Análise da adsorção competitiva

Os ensaios de adsorção em suspensão foram complementados com o caso em que o solo se encontra simultaneamente contaminado com todos os metais pesados, por forma a saber se a quantidade adsorvida é semelhante aos resultados obtidos na sua análise individual. Foram realizados ensaios utilizando solo artificialmente contaminado com todos os metais em estudo, em quantidades iguais às utilizadas nos ensaios de adsorção individual. Apenas foram usados os surfactantes SDBS na concentração de 0,03% e o Pluronic F-127 na concentração de 2%, por terem sido as concentrações que permitiram a maior adsorção do solo aditivado com MWCNTs. Os resultados obtidos são apresentados no Quadro 5.4 e na Figura 5.4.

Nesta situação os metais pesados vão competir pelos locais de adsorção, sendo que os metais com maior afinidade (chumbo e cobre) vão ser os primeiros a serem adsorvidos, resultando numa menor adsorção por parte dos metais com menor afinidade (níquel e zinco).

Este efeito é corroborado pelos resultados obtidos. Para ambos os casos o chumbo foi o metal pesado em que se registou a maior adsorção, observando-se que quase toda a totalidade do metal foi adsorvida. Comparando com a adsorção individual de cada metal (Figura 5.2) é possível observar que, quando se usou o surfactante SDBS se registou um decréscimo na adsorção do cobre, do níquel e do zinco, tendo sido o níquel claramente o metal pesado mais afetado. No caso em que se usou o surfactante Pluronic F-127 na concentração de 2%, apenas houve decréscimo na adsorção dos metais níquel e zinco, sendo uma vez mais a adsorção do níquel a mais afetada face à adsorção em condições individuais. Estes resultados permitem concluir que numa situação competitiva, o níquel é o metal pesado mais afetado, sendo os iões chumbo, cobre e zinco preferencialmente adsorvidos.

Quadro 5.4 - Resultados obtidos nos ensaios de adsorção em suspensão – estudo da adsorção competitiva em solo com adição de MWCNTs.

<i>#M_S0.03_CNT_S</i>								
	C (mg/l) % adsorvida		C (mg/l) % adsorvida		C (mg/l) % adsorvida		C (mg/l) % adsorvida	
min	Chumbo		Cobre		Níquel		Zinco	
0	105,3	0,00%	40,95	0,00%	158,4	0,00%	106	0,00%
5	3,21	96,95%	11,3	72,41%	146,8	7,32%	105,6	0,38%
20	3,20	96,96%	10,8	73,63%	144,2	8,96%	92,30	12,92%
60	3,11	97,05%	10,3	74,85%	146,3	7,64%	91,40	13,77%
240	3,22	96,94%	9,6	76,56%	142,7	9,91%	93,40	11,89%
1440	3,25	96,91%	9,6	76,56%	144,7	8,65%	91,10	14,06%

<i>#M_P2_CNT_S</i>								
	C (mg/l) % adsorvida		C (mg/l) % adsorvida		C (mg/l) % adsorvida		C (mg/l) % adsorvida	
min	Chumbo		Cobre		Níquel		Zinco	
0	105,3	0,00%	40,95	0,00%	158,4	0,00%	106	0,00%
5	2,70	97,44%	10,1	75,34%	132,4	16,41%	74,0	30,19%
20	2,75	97,39%	9,7	76,31%	149,1	5,87%	76,7	27,64%
60	2,73	97,41%	9,0	78,02%	138,6	12,50%	80,8	23,77%
240	2,90	97,25%	9,2	77,53%	152,8	3,54%	80,7	23,87%
1440	2,94	97,21%	8,7	78,75%	139,8	11,74%	80,5	24,06%

De acordo com Fontes & Gomes (2003), a sequência mais comum registada em situações de adsorção competitiva de metais pesados em solos é $Pb > Cu > Zn > Ni$, sendo que o zinco pode trocar de posição com o níquel dependendo das propriedades do solo. Ao adicionar MWCNTs ao solo foi registada a mesma sequência de afinidade, pelo que se pode concluir que esta adição não altera a ordem preferencial de adsorção dos diferentes metais pesados em solos.

Em termos gerais, a adsorção atingiu o equilíbrio nos primeiros 5 minutos de tempo de contacto. Excetua-se o metal pesado zinco, utilizando SDBS, onde a quantidade adsorvida nos 5 minutos iniciais foi praticamente nula, tendo-se atingido o equilíbrio após 20 minutos, refletindo a menor afinidade deste metal pesado e a competição por locais de adsorção.

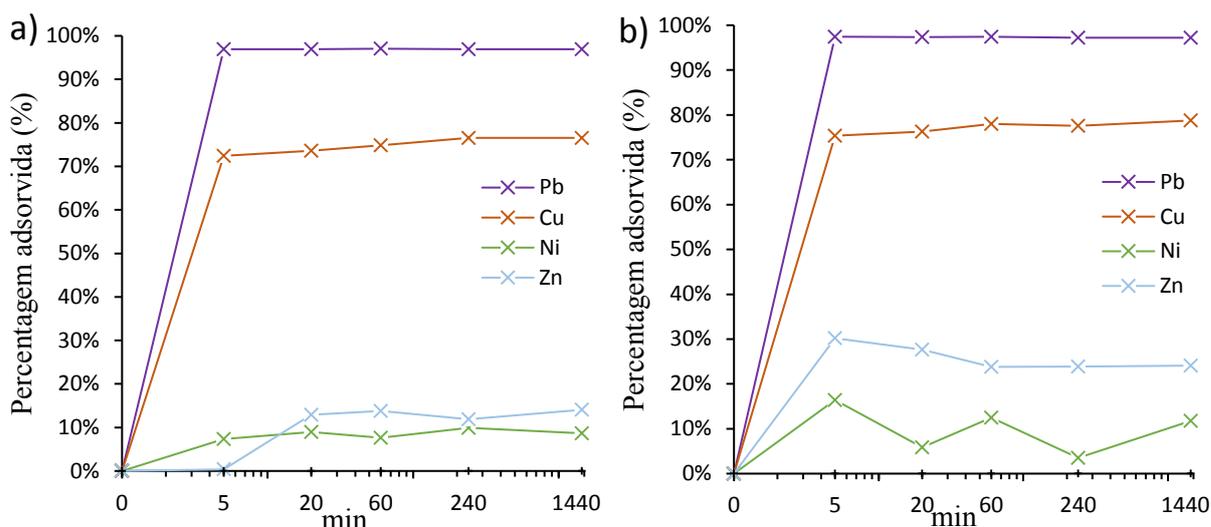


Figura 5.4 - Adsorção competitiva dos metais pesados por solo com adição de MWCNTs: a) dispersões usando SDBS na concentração de 0,03% (#M_S0.03_CNT_S); b) dispersões usando Pluronic F-127 na concentração de 2% (#M_P2_CNT_S).

5.3 Ensaios de adsorção em solo

Por forma a simular em laboratório uma situação real foram feitos ensaios de percolação, sob carga constante, em amostras de solo contaminado, aditivadas ou não com MWCNTs, ligante ou argila avaliando-se a quantidade de metais pesados adsorvidas pelas partículas sólidas. Mediante o cálculo da diferença entre a massa inicial dos metais na amostra (Quadro 5.5, calculada de acordo com a **secção 4.2.1**) e massa final dos ensaios.

Quadro 5.5 - Massa inicial em cada amostra dos metais pesados em estudo para os ensaios de adsorção em solo

	<i>Metais pesados</i>			
	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>
Massa inicial* (mg)	14,15	6,92	21,28	14,25

*Massa de uma amostra = 52,00g. Teor em água de uma amostra = 115%.

Estes ensaios têm como principal objetivo determinar se a adição de MWCNTs, ligante ou argila permitem aumentar a capacidade de adsorção do solo, resultando numa maior quantidade de metais pesados imobilizados. Nas seguintes subsecções são apresentados resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo para cada um dos parâmetros em estudo, adição de MWCNTs ao solo, o efeito da adição de ligante e de argila.

Para alguns dos ensaios realizados, a concentração final dos metais pesados no líquido percolado era bastante reduzida, encontrando-se abaixo do limite de deteção dos ensaios de espectrometria de absorção atômica (Quadro 5.6). Para os ensaios em que tal ocorreu, a percentagem adsorvida do metal pesado foi considerada 99,99%.

Quadro 5.6 - Limites de deteção do ensaio de espectrometria de absorção atómica para os diferentes metais pesados em estudo

	<i>Metais pesados</i>			
	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>
Limite de deteção (mg/l)	0,067	0,075	0,067	0,0057

5.3.1 Análise da adição de MWCNTs

O efeito da adição de MWCNTs ao solo mole do Baixo Mondego para a retenção de metais pesados foi analisado comparando os resultados obtidos nos ensaios de referência (adsorção de metais pesados apenas pelas partículas de solo, sem qualquer adição). No Quadro 5.7 e na Figura 5.5 são apresentados os resultados obtidos quer para os ensaios de referência e quer para os ensaios de solo com adição de MWCNTs, tendo para estes últimos sido estudada a eficiência de diferentes dosagens de nanotubos de carbono, dispersos utilizando diferentes surfactantes. Para cada surfactante foi apenas testada uma concentração, 0,03% para o SDBS e 2% para o Pluronic F-127, pois estas foram as que permitiram obter melhores resultados nos ensaios de adsorção em suspensão para o solo com adição de MWCNTs.

Comparando os resultados obtidos com os resultados referentes aos ensaios de adsorção em suspensão (**secção 5.2.2**) é possível observar que o solo sem qualquer adição retém uma maior quantidade de metais pesados. Nos ensaios de adsorção em suspensão apenas o metal chumbo é adsorvido quase na totalidade. Nos presentes ensaios os metais chumbo e cobre são adsorvidos quase na totalidade pelas partículas sólidas do solo. Os metais níquel e zinco apresentam alguma mobilidade no solo, sendo o zinco o metal que foi menos adsorvido pelo solo. No entanto é também possível observar uma maior retenção destes metais em comparação com os resultados obtidos nos ensaios de adsorção em suspensão. Tal como referido anteriormente, as propriedades do solo em estudo apresentam influência no comportamento dos metais pesados. O considerável teor em matéria orgânica permite uma maior retenção dos metais pesados, em especial o metal cobre que apresenta elevada afinidade a esta (Gomes & Fontes 2001). Acresce que a elevada quantidade de partículas finas presente no solo aumenta o potencial de adsorção do solo, pois a sua elevada capacidade de troca iónica permite uma maior retenção de metais. No entanto, nenhum destes factos explica os resultados dos ensaios de adsorção em solo quando comparados com os ensaios em suspensão, pois em ambos os ensaios as partículas sólidas são as mesmas. O que difere é o estado inicial do solo, completamente fluído nos ensaios em suspensão face ao estado "sólido" da amostra nos ensaios em solo. A reduzida permeabilidade da amostra de solo resulta num elevado tempo de percolação da água, permitindo que as interações de natureza electrostática responsáveis pela imobilização dos metais pesados tenham tempo para ocorrer. É possível concluir que em ensaios de percolação, a influência das características do solo é maior, o que leva a acreditar que numa situação real isto também possa ocorrer.

Tendo em conta que a quantidade de chumbo e cobre adsorvida pelo solo, sem qualquer adição,

é quase absoluta, apenas foram realizados para estes metais ensaios com adição de MWCNTs na concentração de 0,01%, utilizando o surfactante SDBS.

Quadro 5.7 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo – estudo da adição de MWCNTs

<i>Chumbo</i>		
Ensaio	Massa percolada (mg)	% adsorvida
Pb_Ref	0,039	99,72%
Pb_S_CNT0.01	0,021	99,85%
<i>Cobre</i>		
Ensaio	Massa percolada (mg)	% adsorvida
Cu_Ref	0,039	99,81%
Cu_S_CNT0.01	0,007	99,88%
<i>Níquel</i>		
Ensaio	Massa percolada (mg)	% adsorvida
Ni_Ref	6,630	69,54%
Ni_S_CNT0.01	5,088	76,09%
Ni_S_CNT0.05	0,030	99,86%
Ni_P_CNT0.01	0,031	99,81%
Ni_P_CNT0.05	0,041	99,85%
<i>Zinco</i>		
Ensaio	Massa percolada (mg)	% adsorvida
Zn_Ref	5,974	58,06%
Zn_S_CNT0.01	3,375	76,30%
Zn_S_CNT0.05	0,430	96,98%
Zn_P_CNT0.01	0,378	96,98%
Zn_P_CNT0.05	0,431	97,34%

Analisando os ensaios respeitantes aos metais pesados níquel e zinco é possível observar que, face à referência, o uso do surfactante SDBS para a concentração de 0,01% de MWCNTs permitiu um aumento na quantidade adsorvida destes dois metais, aumento este que é muito mais acentuado quando se utiliza uma maior concentração de MWCNTs (0,05%), imobilizando-se quase na totalidade estes metais. O surfactante Pluronic F-127 combinado com qualquer das concentrações de MWCNTs permitiu uma imobilização quase total destes metais no solo. De acordo com os resultados obtidos nos ensaios de adsorção em suspensão (**secção 5.2.2**) o uso de Pluronic na concentração de 2% era mais eficiente na adsorção do metal zinco, o que está de acordo com os resultados agora obtidos, enquanto para o metal níquel ambos os surfactantes eram eficientes, sendo o SDBS ligeiramente melhor, resultado parcialmente contraditório com o agora obtido. Tal resultado pode ser explicado pelas diferentes condições do meio, num caso fluído e noutro sólido, o que combinado com as propriedades dos surfactantes pode justificar os valores obtidos (este aspecto carece de validação experimental). Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo levam a concluir que é preferível utilizar

o surfactante Pluronic F-127, o qual permite uma adsorção dos metais níquel e zinco para quantidades mais reduzidas de MWCNTs. Acresce que o Pluronic F-127 é melhor do ponto de vista ambiental tendo em conta que este é um surfactante que apresenta reduzida toxicidade em relação ao SDBS (Parveen et al. 2015).

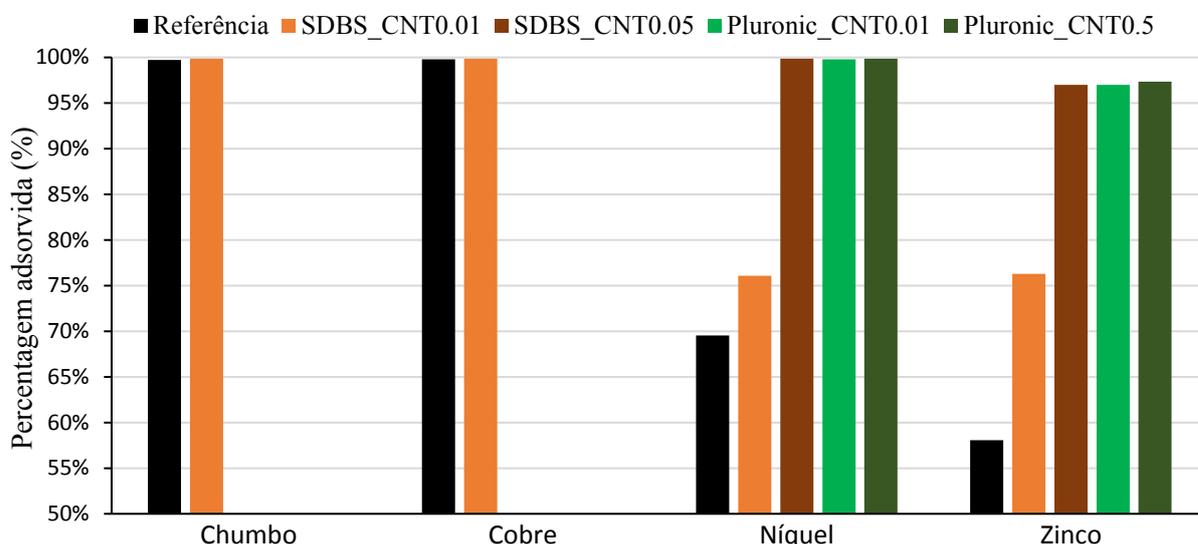
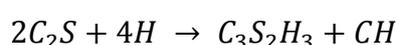
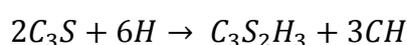


Figura 5.5 - Adsorção dos metais pesados - efeito da adição de diferentes dosagens de MWCNTs dispersos com diferentes surfactantes

5.3.2 Análise da adição de ligante

No Quadro 5.8 e nas Figuras 5.6 e 5.7 são apresentados, de forma resumida, os resultados obtidos referentes aos ensaios aos quais foi adicionado ligante. Nestes ensaios foi analisado o efeito da adição de ligante sem qualquer outro aditivo, de ligante com adição de MWCNTs ou argila dispersos através da aplicação de ultra-sons e utilizando o surfactante SDBS na concentração de 0,03%. Foram também realizados ensaios para dosagens mais elevadas de ligante, com e sem adição de MWCNTs, apenas para o metal zinco, por ter sido o que revelou maior mobilidade em relação aos restantes metais pesados.

Da análise dos resultados obtidos para a dosagem de 25Kg/m^3 de ligante (Figura 5.6) é possível observar que o ligante, sem qualquer outra adição, se mostrou bastante eficiente na imobilização de todos os metais pesados em estudo, tendo sido imobilizados quase na totalidade. Esta elevada capacidade de imobilização do ligante está relacionada com a formação de elementos estáveis e reações de adsorção. O cimento Portland é maioritariamente constituído por componentes de cálcio e de sílica, os quais apresentam tendência a ligarem-se originando silicatos de cálcio. Na hidratação do cimento, os silicatos de cálcio reagem com a água formando silicatos de cálcio hidratados (CSH), podendo-se escrever essas reações da seguinte forma (em notação química abreviada):

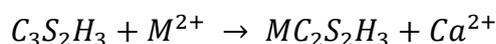


C - Óxido de Cálcio (CaO)

S - Sílica (SiO₂)

H - Água (H₂O)

onde, $C_3S_2H_3$ representa os silicatos de hidratados (CSH). O CSH é um gel cimentício que tende a reagir com os íons metálicos, imobilizando-os através de mecanismos de adsorção ou através de trocas iônicas libertando íons cálcio (Ca^{2+}). A reação dos silicatos de cálcio hidratados com os íons metálicos pode ser escrita da seguinte forma (em notação química abreviada, onde os íons metálicos são representados por M^{2+}):



Estas reações entre os íons metálicos e os CSH permitem uma eficaz imobilização de todos os metais pesados estudados.

Quadro 5.8 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo - estudo da adição de ligante

Chumbo		
Ensaio	Massa percolada (mg)	% adsorvida
Pb_Ref	0,039	99,72%
Pb_L25	Não detetado	99,99%
Pb_S_CNT0.01_L25	Não detetado	99,99%
Pb_S_A0.01_L25	Não detetado	99,99%
Cobre		
Ensaio	Massa percolada (mg)	% adsorvida
Cu_Ref	0,039	99,81%
Cu_L25	Não detetado	99,99%
Cu_S_CNT0.01_L25	Não detetado	99,99%
Cu_S_A0.01_L25	0,004	99,93%
Níquel		
Ensaio	Massa percolada (mg)	% adsorvida
Ni_Ref	6,630	69,54%
Ni_L25	0,025	99,88%
Ni_S_CNT0.01_L25	0,019	99,91%
Ni_S_A0.01_L25	1,191	94,40%
Zinco		
Ensaio	Massa percolada (mg)	% adsorvida
Zn_Ref	5,974	58,06%
Zn_L25	0,013	99,91%
Zn_S_CNT0.01_L25	Não detetado	99,99%
Zn_S_A0.01_L25	1,057	92,58%
Zn_L75	0,001	99,98%
Zn_S_CNT0.01_L75	Não detetado	99,99%
Zn_L125	Não detetado	99,99%
Zn_S_CNT0.01_L125	Não detetado	99,99%
Zn_L175	Não detetado	99,99%
Zn_S_CNT0.01_L175	Não detetado	99,99%

Outra possível razão para a eficiente imobilização dos metais por parte do ligante pode estar relacionada com o facto de o ligante promover a redução da acidez do solo (Correia 2011). De forma geral todos os metais pesados apresentam maior mobilidade em ambientes ácidos (Carvalho et al. 2012), sendo que o aumento do pH pode resultar numa maior capacidade de adsorção.

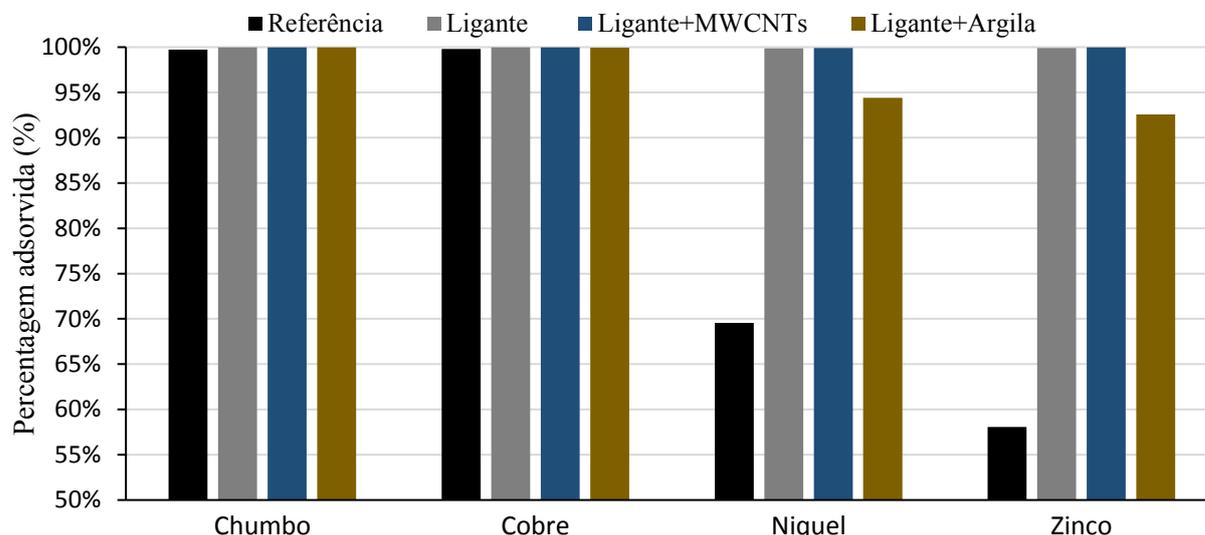


Figura 5.6 - Adsorção dos metais pesados em estudo – efeito da adição de ligante na dosagem de 25Kg/m³, com e sem MWCNTs ou argila

Analisando-se agora os resultados da combinação do ligante com MWCNTs, verifica-se um acréscimo quase nulo na quantidade adsorvida, isto porque o uso de ligante sem qualquer aditivo permite já a imobilização quase absoluta de todos os metais estudados neste trabalho.

A adição de argila ao ligante é ligeiramente contraproducente para os metais pesados níquel e zinco, sendo a quantidade imobilizada destes metais ligeiramente inferior quando comparada com o uso de apenas ligante. Este facto poderá estar relacionado com a formação de ligações entre os CSH e as partículas de argila. As partículas de argila apresentam forma tipicamente laminar, estando carregadas negativamente nas faces e positivamente nos topos. O facto de as partículas de argilas serem carregadas positivamente pode fazer com estas se liguem aos CSH através dos seus topos, contribuindo para o equilíbrio electroestático dos CSH, ou seja, impedindo que as reações entre os CSH e os iões metálicos ocorram. Acresce que as interações ligações entre os CSH e as partículas de argila podem também resultar na floculação da argila, levando a um decréscimo na área exposta das partículas de argila e de cimento, e consequentemente, a uma quantidade inferior de metais adsorvida. Estes dois efeitos são notórios para o níquel e zinco, uma vez que estes dois metais pesados são os que têm menor afinidade electroestática (tal como referido na **secção 5.2.2**).

Através dos resultados obtidos para os ensaios em foi usado ligante na dosagem de 25Kg/m³, é possível concluir que o uso de cimento Portland é bastante eficaz sem a necessidade de qualquer aditivo extra. A adição de MWCNTs ao ligante resulta num aumento do custo sem acrescentar

vantagens que o justifiquem. Por outro lado, a adição de argila ao ligante ou tem um efeito inócuo (chumbo e cobre) ou resulta numa ligeira diminuição na quantidade de metais pesados imobilizada (níquel e zinco).

Da análise do efeito da dosagem de ligante para o metal zinco (Quadro 5.8 e Figura 5.7) é possível concluir que o mesmo é quase nulo, o que se deve ao facto da dosagem de 25Kg/m³ ser suficiente para garantir a imobilização dos metais pesados no solo. Tal como anteriormente verificado, a adição de MWCNTs também não oferece vantagens em relação ao uso de ligante isoladamente.

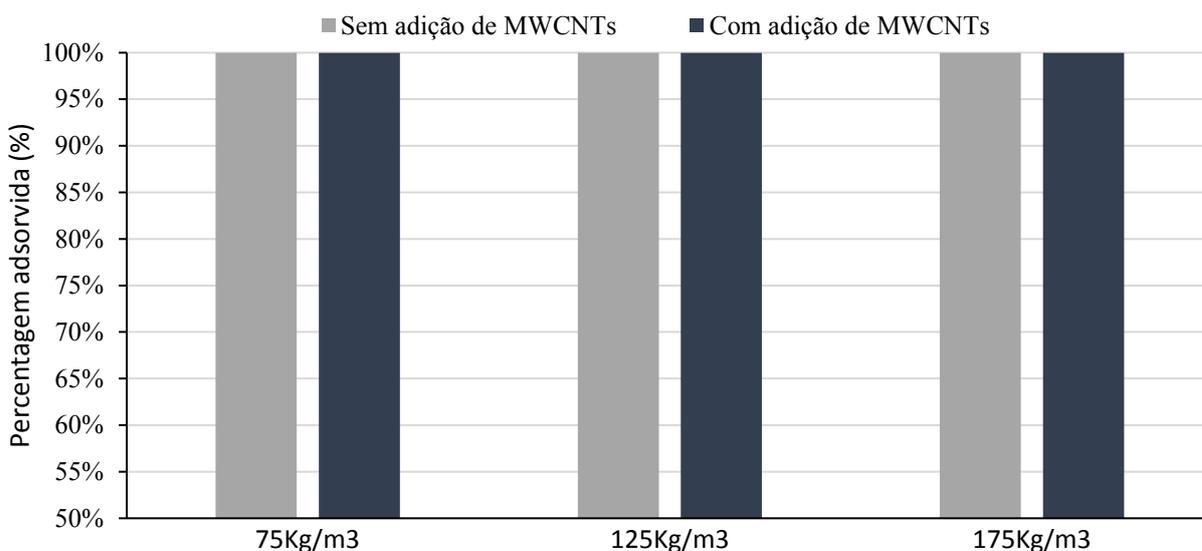


Figura 5.7 - Adsorção do metal zinco - efeito da dosagem de ligante, com e sem MWCNTs

5.3.3 Análise da adição de argila

O estudo da adição de argila ao solo mole do Baixo Mondego para a imobilização de metais pesados foi analisado de duas formas distintas: utilização de argila no seu estado natural, misturada com o solo na dosagem de 25Kg/m³, e utilização de argila dispersa aplicando ultrasons e usando surfactante SDBS na concentração de 0,03%. No Quadro 5.9 e na Figura 5.8 são apresentados, de forma resumida, os resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo com adição de argila.

Sabendo que os metais chumbo e cobre são retidos quase na totalidade simplesmente pelas partículas sólidas do solo, apenas foram realizados ensaios com adição de argila na dosagem de 25Kg/m³, com e sem MWCNTs, para estes metais. Nestes casos constatou-se que quantidade dos metais pesados percolada é quase nula, situando-se abaixo dos limites de deteção dos ensaios de espectrometria de absorção atómica. Estes resultados estão em concordância com os anteriores, demonstrando uma vez mais a elevada afinidade entre o solo mole do Baixo Mondego e os metais pesados chumbo e cobre.

A análise aos resultados obtidos para os metais pesados níquel e zinco, permite constatar um aumento na capacidade de adsorção do solo quando este é aditivado com argila dispersa utilizando ultra-sons e surfactante, qualquer que seja a quantidade de argila. Observou-se que, para uma concentração de 0,01%, a quantidade adsorvida destes metais aumentou, face à referência, cerca de 7% para o níquel e 13% para o zinco. Ao aumentar a concentração da argila em 100 vezes, para 1%, foi possível imobilizar estes dois metais pesados quase na totalidade.

Comparando os ensaios de referência com os resultados obtidos relativamente à adição de argila na dosagem de 25Kg/m³, sem qualquer tipo de tratamento (sem surfactante nem ultra-sons), regista-se um aumento na retenção dos metais pesados níquel e zinco. Este aumento, mais evidente para o metal zinco, revela uma maior afinidade às partículas de argila quando comparado com o níquel. Apesar de se registar um aumento da capacidade de adsorção do solo, este aumento é inferior ao obtido quando foi utilizada argila dispersa na dosagem de 1%.

Quadro 5.9 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção em solo - estudo da adição de argila

Chumbo		
Ensaio	Massa percolada (mg)	% adsorvida
Pb_Ref	0,039	99,72%
Pb_A25*	Não detetado	99,99%
Pb_S_CNT0.01_A25*	Não detetado	99,99%
Cobre		
Ensaio	Massa percolada (mg)	% adsorvida
Cu_Ref	0,039	99,81%
Cu_A25*	Não detetado	99,99%
Cu_S_CNT0.01_A25*	Não detetado	99,99%
Níquel		
Ensaio	Massa percolada (mg)	% adsorvida
Ni_Ref	6,630	69,54%
Ni_S_A0.01	5,056	76,24%
Ni_S_A1	0,054	99,75%
Ni_A25*	2,867	86,53%
Ni_S_CNT0.01_A25*	2,833	86,69%
Zinco		
Ensaio	Massa percolada (mg)	% adsorvida
Zn_Ref	5,974	58,06%
Zn_S_A0.01	4,072	71,46%
Zn_S_A1	0,34	97,62%
Zn_A25*	1,016	92,86%
Zn_S_CNT0.01_A25*	0,605	95,75%

Os resultados permitem concluir que as partículas de argila modificadas quimicamente, neste caso com adição de surfactante após aplicação de ultra-sons, revelam uma maior capacidade de retenção de metais, mesmo em dosagens inferiores. Isto pode estar relacionado com o facto da aplicação de ultra-sons e o uso de surfactante contribuírem para a dispersão das partículas de argila, aumentando a área exposta, o que por sua vez se reflete numa maior capacidade de adsorção por parte destas.

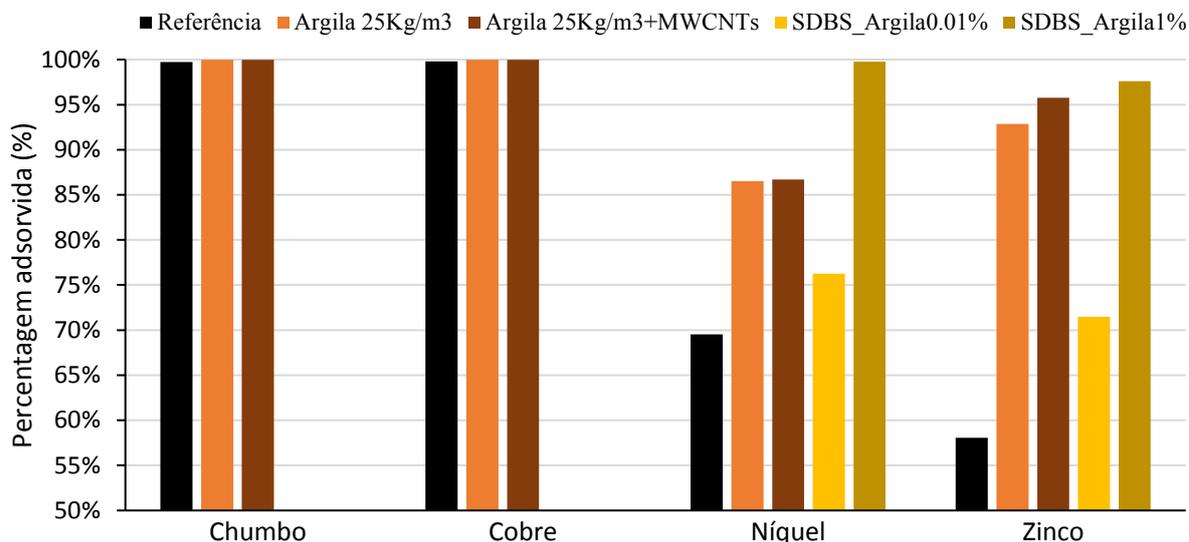


Figura 5.8 - Adsorção dos metais pesados em estudo – efeito da adição de argila

6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

O presente trabalho de investigação teve como objetivo caracterizar o comportamento do solo mole do Baixo Mondego face a uma situação de contaminação por metais pesados, bem como estudar a viabilidade de diferentes adições, de onde se destacam os de nanotubos de carbono, na imobilização dos metais, efetuando ensaios de adsorção em suspensão e ensaios de adsorção em solo.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios de adsorção em suspensão foi possível concluir que os diferentes metais pesados apresentam diferentes afinidades, tanto aos MWCNTs como às partículas do solo, sendo que as ordens de afinidade são, respetivamente, $Pb > Ni > Cu \approx Zn$ e $Pb > Cu > Ni > Zn$. O chumbo é o metal pesado com maior tendência a ser adsorvido, sendo o zinco o menor, facto este relacionado com a eletronegatividade dos metais. É também possível concluir que o cobre apresenta elevada afinidade ao solo mole do Baixo Mondego, devido ao seu considerável teor em matéria orgânica e quantidade de partículas finas.

A aplicação de ultra-sons combinada com o uso de surfactantes possibilita uma boa dispersão dos MWCNTs, sendo possível aumentar a capacidade de adsorção do solo através da adição de MWCNTs. O uso do surfactante Pluronic F-127 é mais eficaz quando este é utilizado na concentração de 2% comparativamente com a concentração de 0,03%. O surfactante SDBS na concentração de 0,03% assegura elevadas percentagens de adsorção de metais pesados, excetuando-se para o metal pesado zinco.

A utilização de argila dispersa através da aplicação de ultra-sons combinada com o uso de surfactante, é ligeiramente menos eficaz que os MWCNTs. No entanto, considerando a substancial diferença de preços entre estes dois materiais e o facto de a argila ser melhor do ponto de vista ambiental, esta pode ser uma alternativa viável ao uso de MWCNTs.

Numa situação de adsorção competitiva, em que o solo se encontra contaminado simultaneamente com todos os metais pesados, os metais chumbo e cobre são preferencialmente adsorvidos relativamente aos metais níquel e zinco, sendo o níquel o metal que exibe menor afinidade, resultados estes em linha com Gomes & Fontes (2001).

Tendo em conta os resultados dos ensaios de adsorção em solo é possível concluir que os metais pesados chumbo e cobre são facilmente adsorvidos pelo solo. Os metais níquel e zinco

apresentam menor afinidade devido à sua maior mobilidade em solo, sendo o zinco o metal adsorvido em menor quantidade pelo solo.

A adição de MWCNTs ao solo revelou ser eficiente na imobilização de metais pesados, visto que na concentração de 0,05% todos os metais ficaram retidos no solo quase na totalidade, sendo uma opção viável nas técnicas de Estabilização/Solidificação. Nas condições dos ensaios de adsorção em solo, o surfactante Pluronic F-127 revelou ser mais adequado quando comparado ao surfactante SDBS, assegurando uma maior imobilização de metais pesados para menores concentrações de MWCNTs, ao que acresce o facto de ser um surfactante que apresenta baixa toxicidade.

Os resultados indicam igualmente que o uso de ligante (25Kg/m^3), sem o uso de qualquer aditivo, é eficaz na imobilização dos metais pesados. A combinação de ligante e MWCNTs apresenta um acréscimo no preço não justificável. A combinação ligante e argila origina uma ligeira diminuição na imobilização dos metais pesados níquel e zinco face ao uso de ligante sem qualquer aditivo, ou seja, tem um efeito contraproducente. O uso de ligante sem qualquer aditivo é aconselhável por ser relativamente acessível a nível económico, eficaz na imobilização dos metais pesados em estudo e permitir melhorar as propriedades mecânicas do solo.

A utilização de argila permite um aumento na imobilização dos metais pesados no solo, sendo que o uso de argila modificada quimicamente através da aplicação de ultra-sons e surfactantes, possibilita obter melhores resultados do que o uso de argila no seu estado natural, sem qualquer tratamento.

No caso de se pretender imobilizar os metais pesados chumbo, cobre, níquel e zinco, que contaminam o solo mole do Baixo Mondego, todas as soluções estudadas neste trabalho são viáveis. Tendo em conta que os MWCNTs, o ligante ou a argila usados em separado reduzem com relativa eficácia a mobilidade dos metais pesados, a escolha da melhor opção depende do compromisso económico-ambiental. Do ponto de vista económico, a opção menos viável é o uso de MWCNTs, por apresentarem um custo substancialmente mais elevado que o do ligante ou da argila. Do ponto de vista ambiental, por serem um nanomaterial relativamente recente e não serem conhecidos com rigor os perigos para a saúde humana e ambiente, tendo conotação tóxica não comprovada, os MWCNT não representam a melhor opção. Embora a argila possa apresentar maiores custos comparativamente ao ligante (cerca de 7 vezes superior), esta é a melhor opção do ponto de vista ambiental, por se tratar de um material natural.

6.2 Trabalhos futuros

Com o objetivo de complementar o trabalho desenvolvido nesta dissertação, seria importante abordar os seguintes aspetos em trabalhos futuros:

- Estudar o comportamento de um solo com propriedades geotécnicas diferentes, sendo preferível um solo com menor teor em matéria orgânica e menor quantidade de partículas finas, de modo a que a adsorção dos metais pesados por parte do solo fosse menor;
- Estudar a influência dos parâmetros do solo na imobilização dos diferentes metais pesados, nomeadamente, o efeito do teor em matéria orgânica;
- Realizar ensaios que permitam estudar a influência do pH, quer em suspensão como em solo, pois este é um parâmetro de elevada importância para a imobilização de metais pesados.
- Analisar a adsorção dos MWCNTs e da argila, e a libertação dos metais pesados através da utilização de soluções ácidas, de modo a simular a extração dos contaminantes para um poço de extração, e avaliar se a capacidade de adsorção se mantém após vários ciclos;
- De maneira a aproximar os ensaios a uma situação real, recomenda-se percolar pelo solo água contaminada, simulando uma fonte de poluição exógena;
- Com objetivo de conhecer melhor o comportamento dos metais pesados, os ensaios de adsorção em solo deveriam ser realizados para períodos de tempo mais longos, retirando várias leituras, de maneira a conhecer o desenvolvimento da libertação destes e averiguar se a eficácia se mantém;
- Realizar ensaios de adsorção em solo contaminado com todos os metais em simultâneo (análise competitiva);
- Realizar ensaios de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) para as amostras obtidas nos ensaios de adsorção em solo de maneira a averiguar se os MWCNTs ficam “aprisionados” na matriz do solo, ou se são arrastados pelas forças de percolação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2015. “Priority List of Hazard Substances.” Available at: www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/atsdr_2015_spl_detailed_data_table.pdf.
- Alloway, B.J., 2013. “Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils.” In *Heavy Metals in Soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. New York: Springer, pp. 11–50.
- Associação Portuguesa do Ambiente, 2015. “Projecto de Decreto - Lei Solos Contaminados.” Available at: <http://www.spgeotecnia.pt/cpga/index.asp>.
- Bandaru, P.R., 2007. “Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures.” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7(4), pp.1239–1267.
- Beigbeder, A. et al., 2008. “Preparation and characterisation of silicone-based coatings filled with carbon nanotubes and natural sepiolite and their application as marine fouling-release coatings.” *Biofouling*, 24(4), pp.291–302.
- Branco, F., 2009. “Apontamentos das aulas da disciplina de Materiais de Construção.” Dep. de Eng^a Civil da FCTUC, Universidade de Coimbra.
- BS 1377-3, 1990. “Methods of test for soils for civil engineering purposes – part 3: chemical and electro-chemical tests.” British Standards Institution, London.
- Candeias, C. et al., 2014. “Heavy metal pollution in mine–soil–plant system in S. Francisco de Assis – Panasqueira mine (Portugal).” *Applied Geochemistry*, 44, pp.12–26.
- Carvalho, P., Neiva, A. & Silva, M., 2012. “Assessment to the potential mobility and toxicity of metals and metalloids in soils contaminated by old Sb-Au and As-Au mines (NW Portugal).” *Environmental Earth Sciences*, 65(4), pp.1215–1230.
- Casaleiro, P.D.F., 2014. “Estabilização Química do Solo Mole do Baixo Mondego por Recurso a Nanomateriais.” Dissertação de Mestrado, Dep. de Eng^a Civil da FCTUC, Coimbra.
- Cheng, Y., Holman, H.Y. & Lin, Z., 2012. “Remediation of chromium and uranium contamination by microbial activity.” *Elements*, 8(2), pp.107–112.
- CNT Composites, 2015. “Structure of CNTs.” Available at: <https://sites.google.com/site/cntcomposites/structure-of-cnts>.
- Coelho, P., 2000. “Caracterização Geotécnica de Solos Moles: Estudo do Local Experimental da Quinta da Foja (Baixo Mondego).” Dissertação de Mestrado, Dep. de Eng^a Civil da FCTUC, Coimbra.
- Comissão Europeia, 2013. “Viver bem , dentro dos limites do nosso planeta.” Available at: <http://ec.europa.eu/environment/pubs/pdf/factsheets/7eap/pt.pdf>.
- Correia, A.A.S., 2011. “Aplicabilidade da técnica de deep mixing aos solos moles do Baixo Mondego.” Dissertação de Doutoramento, Dep. de Eng^a Civil da FCTUC, Coimbra.
- Drexler E., 2014. “What is Nanotechnology?” Available at: [Martim Peixoto Santo Rodrigues de Matos](http://e-</p></div><div data-bbox=)

- drexler.com/p/04/03/0325nanoMeanings.html.
- Dube, A. et al., 2001. “Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil.” *Polish Journal of Environmental studies*, 10(1), pp.1–10.
- E196, 1966. “Solos – Análise granulométrica.” Especificação do LNEC, Lisboa, Portugal.
- E201, 1967. “Solos - Determinação do teor em matéria orgânica.” Especificação do LNEC, Lisboa, Portugal.
- EP solos e sedimentos, 2012. “Relatório de Actividades da EP solo e Sedimentos 2009/2011.” Plano Nacional de Acção Ambiental e Saúde.
- European Environment Agency, 2000. “Down to earth: Soil degradation and sustainable development in Europe.” United Nation Convention to Combat Desertification, Bonn.
- Evanoff, K. et al., 2012. “Towards ultrathick battery electrodes: aligned carbon nanotube-enabled architecture.” *Advanced materials (Deerfield Beach, Florida)*, 24(4), pp.533–7.
- Federal Remediation Technologies Roundtable [FRTR], 2013. Available at: https://frtr.gov/matrix2/top_page.html.
- Fontes, P.F. & Gomes, P., 2003. “Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils.” *Applied Geochemistry*, 18, pp.795–804.
- FOREGS, 2015. “Geochemical Atlas of Europe.” Available at: <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>.
- Gao, Z. et al., 2009. “Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes.”, 167, pp.357–365.
- Garcia-Sanches, A., Alvarez-Ayuso, E. & Rodrigues-Martin, F., 2012. “Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils.” *Clay minerals*, 37(1), pp.187–194.
- Gomes, C.F., 1988. “Argilas: O que são e para que servem.” Fundação Calouste Gulbenkian.
- Gomes, P. & Fontes, M., 2001. “Selectivity Sequence and Competitive Adsorption of Heavy Metals by Brazilian Soils.” *Soil Science Society of America Journal*, 65, pp.1115–1121.
- Goyal, M.K. & Chauhan, A., 2015. “Environmental Pollution Remediation through Solidification / Fixation of Heavy Metal Ions in Portland Cement.” *Environmental and Analytical Toxicology*, 5(6).
- de Heer W. A, 2002. “Carbon Nanotubes: The Route Toward Applications.” *Science*, 297(5582), p.787.
- Hone, J. et al., 2002. “Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials.” *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 74(3), pp.339–343.
- Houben, D., Pircar, J. & Sonnet, P., 2012. “Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: Effects on metal leaching and phytoavailability.” *Journal of Geochemical Exploration*, 123, pp.87–94.
- Hu, J. et al., 2009. “Adsorption and Reduction of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Multiwalled Carbon Nanotubes.” *The Open Environmental Pollution & Toxicology Journal*, 1(5), pp.66–73.
- Ihsanullah et al., 2015. “Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications.” *Separation and Purification*

- Technology*, 157, pp.141–161.
- Iijima, S., 1991. “Helical microtubules of graphitic carbon.” *Nature*, 354, pp.56–58.
- Inácio, M., Pereira, V. & Pinto, M., 2008. “The Soil Geochemical Atlas of Portugal: Overview and applications.” *Journal of Geochemical Exploration*, 98(1-2), pp.22–33.
- Kalaugher, L., 2005. “Nanotube bike enters Tour de France.” Available at: <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/22597>.
- Kroopnick, P.M., 1994. “Vapor abatement cost analysis methodology for calculating life cycle costs for hydrocarbon vapor extracted during soil venting.” In *Remediation of hazardous waste contaminated soils*. RC Press, pp. 779–790.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A. & Maurice, C., 2008. “Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review.” *Waste Management*, 28(1), pp.215–225.
- Lambert, M. & Leven, B. a, 2000. “New Methods of Cleaning Up Heavy Metal in Soils and Water Innovative Solutions to an Environmental Problem.” *Environmental Science and Technology Briefs for Citizens*, pp.1–3.
- Li, J. et al., 2011. “Effect of surfactants on Pb (II) adsorption from aqueous solutions using oxidized multiwall carbon nanotubes.” *Chemical Engineering Journal*, 166(2), pp.551–558.
- Li, Y.H. et al., 2003. “Removal of Cu²⁺ ions from aqueous solutions by carbon nanotubes.” *Adsorption Science & Technology*, 21(5), pp.475–485.
- LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1998. “Os Solos Contaminados – A Situação em Portugal.” Rel. 73/98-NP. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Lu, C. & Chiu, H., 2006. “Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes.” *Chemical Engineering Science*, 61(4), pp.1138–1145.
- Ma, X. et al., 2015. “Competitive adsorption of heavy metal ions on carbon nanotubes and the desorption in simulated biofluids.” *Journal of colloid and interface science*, 448, pp.347–55.
- Moradi, O., Zare, K. & Yari, M., 2011. “Interaction of some heavy metal ions with single walled carbon nanotube.” *Environmental Protection*, 1(3), pp.203–220.
- Moura, M.S.M.R., 2015. “Melhoramento de dispersões de nanotubos de carbono para aplicação na estabilização química de solos.” Dissertação de Mestrado, Dep. de Eng^a Química da FCTUC, Coimbra.
- Nassereldeen, A.K. et al., 2009. “Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution.” *Journal of Environmental Sciences*, 21(4), pp.539–544.
- National Nanotechnology Initiative, 2003. “What’s So Special about the Nanoscale?” Available at: <http://www.nano.gov/nanotech-101/special>.
- Ncibi, M.C., Gaspard, S. & Sillanpaa, M., 2015. “As-synthesized multi-walled carbon nanotubes for the removal of ionic and non-ionic surfactants.” *Journal of Hazardous Materials*, 286, pp.195–203.
- NP 143, 1969. “Solos – Determinação dos Limites de Consistência.” Norma Portuguesa Definitiva.
- NP 83, 1965. “Solos – Determinação da Densidade das Partículas Sólidas.” Norma Portuguesa

Definitiva.

- NP 84, 1965. “Solos – Determinação do Teor em Água”. Norma Portuguesa Definitiva.
- Odigie, K.O. & Flegal, A.R., 2014. “Trace metal inventories and lead isotopic composition chronicle a forest fire’s remobilization of industrial contaminants deposited in the Angeles National Forest.” *Plos one*, 9(9), pp.52–61.
- Ontario Ministry of the Environment, 2011. “Rationale for the Development of Soil and Ground Water Standards for Use at Contaminated Sites in Ontario.”
- Padman, V.S., 2013. “Relation Between the Adsorption Behavior and Bulk Complexation in Oppositely Charged Polyelectrolyte-Surfactant Systems.” Dissertação de Mestrado, University of Southern Mississippi.
- Parini, C.J., 2003. “Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho da partícula.” Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo.
- Park, S.H. et al., 2010. “Enhanced electromagnetic interference shielding through the use of functionalized carbon-nanotube-reactive polymer composites.” *Transactions on Nanotechnology*, 9(4), pp.464–469.
- Parveen, S. et al., 2015. “Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique.” *Cement and Concrete Research*, 73, pp.215–227.
- Pierzynski, G.M. et al., 1994. “Vegetative remediation at superfund sites.” In *Mining and its Environmental Impact*. RSC Publishing, pp. 49–70.
- Rastogi, R. et al., 2008. “Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants.” *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(2), pp.421–428.
- Richard P. Feynman, 1960. “There’s Plenty of Room at the Bottom.” *Engineering and Science*, 23, pp.22–36.
- Rijkswaterstaat Ministry of Infrastructures and Environment, 2009. “Soil Remediation Circular 2009.”
- Rossell, M.D. et al., 2013. “Impact of sonication pretreatment on carbon nanotubes: A transmission electron microscopy study.” *Carbon*, 61, pp.404–411.
- Salam, M. abdel, 2016. “Removal of heavy metal ions from aqueous solutions with multi-walled carbon nanotubes: Kinetic and thermodynamic studies.” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 10(July 2012), pp.677–688.
- Sotowa, C. et al., 2008. “The reinforcing effect of combined carbon nanotubes and acetylene on the positive electrode of lithium-ion batteries.” *ChemSusChem*, 1(11), pp.911–5.
- Srivastava, D., Wei, C. & Cho, K., 2003. “Nanomechanics of carbon nanotubes and composites.” *Applied Mechanics Reviews*, 56(2), p.215.
- Taha, M.R. & Mobasser, S., 2016. “Adsorption of DDT from Contaminated Soil using Carbon Nanotubes.” *Soil and Sediment Contamination*, 383.
- Taha, M.R. & Mobassera, S., 2015. “Adsorption of DDT and PCB Using Natural Soil and Carbon Nanotubes.” *Plosone*.
- Toumey, C., 2009. “Plenty of room, plenty of history.” *Nature nanotechnology*, 4(12), pp.783–784.

- Toumey, C., 2008. “Reading Feynman Into Nanotechnology: A Text for a New Science.” *Techné*, 12, pp.133–168.
- U.S. Environmental Protection Agency, 2006. “In Situ Treatment Technologies for Contaminated Soil” Office of Research and Development. Available at: www.epa.gov/tio/tsp.
- U.S. Environmental Protection Agency, 2001. “Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (Tenth Edition).” Office of Solid Waste and Emergency Response. Available at: www.epa.gov/TIOclu-im.org/asr.
- Vaisman, L., Wagner, H.D. & Marom, G., 2007. “The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes.”, 130(2006), pp.37–46.
- Venda Oliveira, P., 2016. “Apontamentos das aulas da disciplina de Obras de Terra.” Dep. de Eng^a Civil da FCTUC, Universidade de Coimbra.
- Vinhal-freitas, I. et al., 2010. “Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isothermas de Freundlich e Langmuir.” *Agropecuária Técnica*, 31(2), pp.153–163.
- De Volder, M.F.L. et al., 2013. “Carbon nanotubes: present and future commercial applications.” *Science*, 339(6119), pp.535–9.
- Wahba, M.M. & Zaghoul, A.M., 2007. Adsorption Characteristics of Some Heavy Metals by Some Soil Minerals. *Applied Science Research*, 3(6), pp.421–426.
- Wang, X.-S., 2011. “Preparation of Mono-Dispersed Carbon Nanotubes (CNTs) with Dodecyl Itaconate and the application in Paper-Making.” *Engineering*, 3(1), pp.50–54.
- Wayne, S.A., Tresouthick, S.W. & Presbury, B.W., 1991. “Solidification and Stabilization of Wastes Using Portland Cement.” Portland Cement Association, Skokie, Illinois.
- Wilk, C.M., 2004. “Solidification/Stabilization Treatment and Examples of Use at Port Facilities.” Portland Cement Association, Skokie, Illinois.
- Yadugiri, V. & Malhotra, R., 2010. “Plenty of room'-fifty years after the Feynman lecture.” *Current Science*, 99(7), pp.900–907.
- Zhang, Q. et al., 2011. “Carbon nanotube mass production: principles and processes.” *ChemSusChem*, 4(7), pp.864–89.
- Zhao, X. et al., 2010. “Adsorption of Pb(II) from an aqueous solution by titanium dioxide/carbon nanotube nanocomposites: Kinetics, thermodynamics, and isotherms.” *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(10), pp.4428–4433.
- ZSN User Manual, 2004. “Malvern Instruments Ltd. 2004.” Available at: http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/files/Zetasizer_Nano_user_manual_Man0317-1.1.pdf.