



ISEL

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



Utilização de nZVI para remediação de solos contaminados com metais pesados

Olga de Jesus Alves Cortes
(Licenciada em Química Aplicada)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química

Orientadores:

Doutora Helena Gouveia
Doutor Manuel Matos

Júri:

Presidente: Doutor João Gomes
Vogais:

Doutor Ruben Leitão
Doutora Helena Gouveia

Outubro de 2016

Este trabalho decorreu no Instituto de Soldadura e Qualidade sob a orientação da Doutora Helena Gouveia. O trabalho prático foi realizado no laboratório REQUIMTE no Instituto Superior de Engenharia do Porto sob a orientação da Professora Doutora Cristina Delerue Matos, Professor Doutor Tomás Albergaria e Mestre Susana Machado. Contou também com a participação do Engenheiro Vitor Correia da Empresa Geoplano Ambiente.



*Ao meu Pai, Mana
e em especial à minha Mãe
pela falta que me faz...por TUDO!*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que, directa ou indirectamente, contribuíram para que este trabalho fosse possível de concretizar:

Ao Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ) pelas condições criadas e permissão para o desenvolvimento desta dissertação, dando-me a hipótese de crescer a nível profissional e pessoal.

Aos meus orientadores Doutora Helena Gouveia (ISQ) e Professor Doutor Manuel Matos (Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, ISEL), pela partilha de conhecimentos relevantes, tornando assim viável a elaboração deste projecto.

À Professora Doutora Cristina Delerue Matos, ao Professor Doutor Tomás Albergaria e à Mestre Susana Machado (Laboratório REQUIMTE do Instituto Superior de Engenharia do Porto, ISEP) pelo apoio, disponibilidade e simpatia com que me receberam, ajudaram e ensinaram durante a parte experimental desta tese.

À equipa da empresa Geoplano Ambiente pelo apoio na parte experimental (estudo de caso).

À Rita Soares e à Nádía Vital (ISQ) pela disponibilidade, amizade e também por me ensinarem a disciplina e o perfeccionismo.

À minha actual equipa de trabalho por todo o apoio e incentivo na conclusão esta dissertação.

A todos os meus amigos pela amizade, paciência e principalmente por estarem sempre presentes.

À minha família por todo apoio e carinho, em especial à minha sobrinha mais velha, pela doce compreensão nas horas em que não conseguia estar presente para brincarmos.

Por fim, quero agradecer às pessoas mais importantes na minha vida: aos meus pais, por estarem sempre do meu lado, pelo apoio, amor incondicional e constante encorajamento; à minha irmã, por ser o exemplo que todos os dias tento seguir.

A todos, o meu muito obrigada!

RESUMO

A poluição do meio ambiente aumentou rapidamente durante os últimos anos, em particular a contaminação do solo e de águas subterrâneas. Entre os principais poluentes, os metais pesados são poluentes causadores de grande preocupação ambiental, pois são tóxicos, persistentes e não degradáveis. Reduzir a concentração destes poluentes presentes no solo é uma meta que se pretende atingir. Com este objetivo, têm sido desenvolvidos estudos e trabalhos utilizando diversas tecnologias, tanto químicas como biológicas.

Esta tese teve como objetivo geral estudar a remediação de solos contaminados com metais pesados recorrendo à utilização de nanopartículas de ferro zero valente ou *nanoparticules zero-valent iron* (nZVI). Em termos específicos procurou analisar-se se a utilização de nZVI “verdes” permitem, ou não, reduzir a concentração dos metais pesados cobre, zinco e crómio no solo e avaliar se esta técnica poderá vir a ser aplicadas em futuras descontaminações.

Para concretizar este objectivo, à escala laboratorial, procedeu-se ao estudo da eficiência das nZVI na degradação de metais pesados (Cobre, Crómio e Zinco). O estudo foi efectuado com dois tipos de nZVI diferentes: nZVI produzidas por síntese “verde” e nZVI comerciais (Nanofer 25S). A produção de nZVI verdes recorre a tecnologia “verde” de síntese destas nanopartículas. Esta tecnologia é bastante recente, não tendo ainda sido aplicada no campo de trabalho. Baseia-se no uso de extrato de cozedura da cortiça que reduz o ferro (III) a ferro zero valente, formando nZVI verdes.

Numa primeira fase estudou-se a produção, determinou-se a concentração ideal de nZVI verdes e optimizou-se de tempo da reacção para remediação do solo.

Posteriormente à optimização destes parâmetros foi feito um estudo comparativo com as nZVI comerciais para avaliar a eficiência dos diferentes tipos de nZVI. Os metais em estudo foram analisados por diferentes métodos: Cobre e Zinco por voltametria cíclica e Crómio por Ultravioleta-visível (UV-vis).

Os ensaios em solos contaminados com estes metais revelaram que as nZVI verdes têm elevada capacidade para reduzir os metais, atingindo mesmo um grau de degradação de 55% para o crómio e 50% para o Zinco; já o cobre não é significativamente degradado com nenhuma das concentrações estudadas. Relativamente as nZVI comerciais a eficiência de degradação é inferior obtendo-se apenas 50% de degradação para o crómio e 26% para o Zinco.

Com o estudo do parâmetro tempo de reacção conclui-se que para o zinco a eficiência das nZVI não se altera ao longo dos dias atingindo o estado estacionário com apenas um dia de reacção, por sua vez o crómio atinge o estado estacionário ao fim de 4 dias de reacção.

Considera-se que o objectivo principal desta tese foi cumprido pois verificou-se que a utilização de nZVI permite reduzir a concentração de dois dos três metais estudados. As aplicações em casos reais poderão ser assim o próximo passo.

PALAVRAS-CHAVE

Metais Pesados; Nanopartículas de Ferro Zero-Valente; Remediação de Solos.

ABSTRACT

The environmental pollution has increased rapidly in recent years, in particular of soil and groundwater. Among the principles pollutants, heavy metals are pollutants that cause a major environmental concern, since they are toxic, persistent and are not degradable. The reduce in the concentration of these pollutants in the soil is a goal to be achieved. With this aim have been developed several studies and work using various chemical technologies.

This thesis aimed to study the remediation of contaminated soils with heavy metal through the use of zero-valent iron nanoparticles (nZVI); specifically it was investigated if the use of "green" nZVI allows, or not, the reduction of the concentration of heavy metals copper, zinc and chromium in soil and if it can be applied in the soils decontamination.

To achieve this objective, at a laboratory scale, we proceeded to the study of the efficiency of nZVI in the degradation of heavy metals (copper, chromium and zinc). The study was performed with two different types of nZVI: nZVI produced by "green" synthesis and commercial nZVI (Nanofer 25S). This technology is quite recent, but it has not yet been applied in this field of work. It is based on the use of cork cooking extract which reduces iron (III) to iron zero valent, forming green nZVI.

Initially the production of green nZVI was studied and its optimal concentration was also determined and the time reaction optimized.

After the optimization of these parameters a comparative study was made using commercial nZVI to evaluate the efficiency of different types of nZVI. The metals in the study were analyzed by different methods: Copper and Zinc by cyclic voltammetry and chromium by Ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy.

Tests on soil contaminated (laboratory scale) with these metals have revealed that green nZVI has a high capacity to reduce metals, reaching 55% degradation for chromium and 50% for zinc; whereas copper is not significantly degraded at any of the concentrations studied. For the commercial nZVI degradation efficiency is inferior giving only 50% degradation for chromium and 26% for zinc.

The optimization of reaction time parameter lead us to conclude that, for Zinc, efficiency of nZVI does not change throughout the day reaching a steady state with only one day of reaction, in turn the chromium reaches the steady state after 4 days reaction.

The main aim of this thesis was fulfilled: It is possible to conclude that the use of nZVI reduces the concentration of two of the three metals studied. Applications into real cases could be well the next steps.

KEYWORDS

Heavy Metals; Nanoparticles Zero-Valent Iron; Remediation of Soils.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	21
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	21
1.2 OBJECTIVO DA DISSERTAÇÃO E CONTRIBUTO ORIGINAL	23
1.3 ORGANIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DA DISSERTAÇÃO	24
CAPÍTULO II – DESENVOLVIMENTO DO TEMA	25
2.1. SOLO	25
2.1.1. CONTAMINAÇÃO DE SOLOS	29
2.1.2. CONTAMINAÇÃO DE SOLOS POR METAIS PESADOS	34
2.2 REMEDIAÇÃO DE SOLOS	38
2.3 NANOTECNOLOGIA	45
2.3.1 NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE (NZVI)	46
2.3.2 UTILIZAÇÃO DE NZVI PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM METAIS PESADOS	51
2.3.3 CONSEQUÊNCIAS DA UTILIZAÇÃO DE NZVI NO MEIO AMBIENTE E NA SAÚDE	54
2.3.4 NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE VERDES	55
CAPÍTULO III – ESTUDO DE CASO	57
3.1 LOCALIZAÇÃO	57
3.1.1 CONTEXTO GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO LOCAL	58
3.1.2 CONTAMINANTES DO SOLO	59
CAPÍTULO IV – MATERIAL E MÉTODOS	61
4.1 EQUIPAMENTO	61
4.2 REAGENTES	62
4.3 AMOSTRAGEM DE SOLOS	62
4.4 METODOLOGIAS ANALÍTICAS	64
4.4.1 "FERRIC REDUCING ANTIOXIDANT POWER" (FRAP)	64
4.4.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis)	66
4.4.3 VOLTAMETRIA CICLÍCA (CV)	68
4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	71
4.5.1 CONCENTRAÇÃO DE METAIS CONTAMINANTES EM ESTUDO	71
4.5.2 ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO UTILIZANDO NZVI VERDES	72
4.5.3 OPTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE REACÇÃO DAS NZVI VERDES	74
4.5.4 ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO UTILIZANDO NZVI SÍNTÉTICAS	74
CAPÍTULO V – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	75

5.1 CONCENTRAÇÃO DE METAIS CONTAMINANTES EM ESTUDO	75
5.2 ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO UTILIZANDO NZVI VERDES	78
5.3 OPTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE REACÇÃO DAS NZVI VERDES	84
5.4 ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO UTILIZANDO NZVI SÍNTÉTICAS	86
5.5 ESTUDO COMPARATIVO: NZVI SINTÉTICAS VS NZVI VERDES	87
CAPÍTULO VI – OBSERVAÇÕES FINAIS	89
6.1 CONCLUSÃO	89
6.2 DESENVOLVIMENTO FUTURO	90
CAPÍTULO VII – APRESENTAÇÕES	91
CAPÍTULO VIII – BIBLIOGRAFIA	93
ANEXO I – DIAGRAMAS E-PH	101
INTRODUÇÃO	101
DIAGRAMA E-PH DO FERRO A 25 °C	102
DIAGRAMA E-PH DO ZINCO A 25 °C	103
DIAGRAMA E-PH DO COBRE A 25 °C	104
DIAGRAMA E-PH DO CRÓMIO A 25 °C	105
ANEXO II – APRESENTAÇÕES	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Formação do solo.....	26
Figura 2.2 - Estrutura típica das camadas (horizontes) de um solo.	27
Figura 2.3 - Gráfico representativo dos principais contaminantes do solo.....	30
Figura 2.4 – Diagrama de contaminantes inorgânicos e orgânicos.....	33
Figura 2.5 - Diagrama de metais pesados contaminantes.....	34
Figura 2.6 – Potenciais de redução (E^0).....	47
Figura 2.7 - Diagrama de Pourbaix para o ferro em solução a 25°C (Pourbaix, 1963).....	50
Figura 2.8 - Modelo de Remediação de catiões metálicos com nZVI (Li & Zhang, 2007).	53
Figura 3.1 - Localização da recolha de amostras.....	57
Figura 3.2 - Área onde foram recolhidas as amostras (extrato da Carta Geológica de Portugal na escala 1:50 000, 34-DLisboa, INETI, 2005).	58
Figura 3.3 - Localização dos pontos de amostragem inicial.	60
Figura 4.1 – Potenciostato -galvanostato Autolab PGSTAT 12.....	61
Figura 4.2 – Local de recolha da amostra assinalado com uma seta a vermelho.	62
Figura 4.3 – Equipamento de recolha da amostra.	63
Figura 4.4 – <i>Liners</i> com amostras a diferentes profundidades (<i>Liner 1</i> - Esquerda; <i>Liner 2</i> - Direita).	63
Figura 4.5 – Princípio de poder de redução férrica (Huang, <i>et al.</i> , 2005).....	64
Figura 4.6 – Curva de calibração para determinar a capacidade antioxidante do efluente da cortiça.	65
Figura 4.7 – Produção de nZVI verdes a partir do efluente da cozedura da cortiça.	66
Figura 4.8 – Espectrofotómetro de duplo feixe. Um espelho rotativo envia, alternadamente, a luz monocromática para as células de referência e da amostra.....	66
Figura 4.9 – Soluções com diferentes concentrações de crómio utilizadas para a curva de calibração pelo método UV-Vis.....	68
Figura 4.10– Célula electroquímica (adaptado de Kissinger,1983).....	69

Figura 4.11 – Varrimento típico de uma Voltametria Cíclica: aplicação de uma onda triangular com mudança de sentido de varrimento aos -0.2 V e 0.8 V usando como referência um eléctrodo saturado de calomelanos –SCE, (adaptado de Kissinger, 1983).	69
Figura 4.12 – Voltamograma típico (adaptado de Mabbott, 1983).	70
Figura 4.13 – Extração “overnight” dos metais pesados das amostras de solo.	71
Figura 4.14 – Coluna preenchida com 200g de solo contaminado com metais pesados.	73
Figura 4.15 – Separação das fracções de amostra de solo da coluna a diferentes profundidades.	73
Figura 4.16 – Partículas de ferro zero valente sintéticas (NANOFER 25S).	74
Figura 5.1 – Recta de calibração para determinação da concentração de crómio.	75
Figura 5.2 - Recta de calibração para determinação da concentração de zinco.	76
Figura 5.3 – Recta de calibração para determinação da concentração de cobre.	77
Figura 5.4 – Taxa de remediação dos metais cobre e zinco para as diversas concentrações de nZVI.	82
Figura 5.5 – Representação da remediação dos metais em estudo ao longo do tempo utilizando nZVI verdes.	85
Figura 5.6 – Diagrama de remediação do metal cobre e zinco utilizando 3.4×10^{-3} mg nZVI/g solo.	87
Figura 5.7 – Diagrama comparativo de remediação do crómio.	88
Figura 5.8 – Diagrama comparativo de remediação do zinco.	88
Figura I.1 - Diagrama de E-PH DO FERRO A 25 °C (Adaptado de Pourbaix, 1963).	A.102
Figura I.2 - DIAGRAMA E-PH DO ZINCO A 25 °C (Adaptado de Pourbaix, 1963).	A.103
Figura I.3 - DIAGRAMA E-PH DO COBRE A 25 °C (Adaptado de Pourbaix, 1963).	A.104
Figura I.4 - DIAGRAMA E-PH DO CRÓMIO A 25 °C (Adaptado de Pourbaix, 1963).	A.105
Figura I.5 - Domínios de predominância do Cr(VI) a 25 °C. (Adaptado de Pourbaix, 1963).	A.106
Figura II.1 – Poster “Green” Nanoscale Zero-Valent Iron for Remediation of Soil Contaminated with Heavy Metal; Euronanoforum 2015, 10-12 June, Riga, Latvia.	A.108
Figura II.2 - Zero valent iron nanoparticles for remediation of soils contaminated with heavy metals (apresentação oral); NanoMatEn 2016, Paris.	A.115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Processos que afetam o transporte de poluentes no subsolo.	32
Tabela 2.2 - Resultados do estudo feito pelos autores Li, e Zhang, (2007).....	51
Tabela 2.3 - Classificação dos métodos de remediação com nanopartículas, de acordo com Mueller e Nowack, 2010.....	52
Tabela 2.4 – Exemplos do uso de nanopartículas na remediação, de acordo com Mueller e Nowack, 2010.....	52
Tabela 3. 1 - Resultado da avaliação inicial ao solo contaminado.....	60
Tabela 4. 1 – Resultados do efluente da cozedura da cortiça para o método de FRAP.....	65
Tabela 4.2 - Concentração de nZVI verdes utilizadas nos ensaios de remediação.	72
Tabela 5.1 – Concentração inicial de crómio em ambas as amostras recolhidas.....	76
Tabela 5.2 - Concentração inicial de zinco em ambas as amostras recolhidas.....	77
Tabela 5.3 – Concentração inicial de cobre em ambas as amostras recolhidas.	77
Tabela 5.4 – Remediação de crómio utilizando 6.8×10^{-4} mg nZVI/g solo.....	79
Tabela 5.5 – Remediação de crómio utilizando 1.4×10^{-3} mg nZVI/g solo.....	79
Tabela 5.6 – Remediação de crómio utilizando 3.4×10^{-3} mg nZVI/g solo.....	80
Tabela 5.7 – Remediação de crómio utilizando 6.9×10^{-3} mg nZVI/g solo.....	80
Tabela 5.8 – Remediação de zinco utilizando 6.8×10^{-4} mg nZVI/g solo.....	81
Tabela 5.9 – Remediação de cobre utilizando 6.8×10^{-4} mg nZVI/g solo.	83
Tabela 5.10 – Optimização do tempo de reacção das nZVI verdes para remediação do crómio.	84
Tabela 5.11 – Optimização do tempo de reacção das nZVI verdes para remediação do zinco.	85
Tabela 5.12 – Remediação de crómio utilizando 3.4×10^{-3} mg nZVI/g solo.	86
Tabela 5.13 – Remediação de zinco utilizando 3.4×10^{-3} mg nZVI/g solo.....	87

ABREVIATURAS

APA	Agência Portuguesa do Ambiente
AAS, GF-AAS	Absorção Atômica
BET	Isotérmica de Brunauer Emmett Teller
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CM	Comissão Europeia
CMME	Canadian Council Of Ministers of the Environment
CQO	Carência Química de Oxigénio
CTC	Capacidade de Troca Catiónica
CTI	Capacidade de Troca Iónica
CV	Cyclic Voltammetry
EPA	Environment Protection Agency
EM	Estados-Membro
FAO	Food Agriculture Organization
FRAP	Ferric Reducing Antioxidant Power
FRTR	Federal Remediation Technologies Roundtable
ICP MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
INR	Instituto Nacional de Resíduos
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
NNI	National Nanotechnology Initiative
NP	Nanopartículas
nZVI	Nanoparticles Zero-Valent Iron
PCB	Bifenilos Policlorados
SEGeT	Simpósio de Excelência Em Gestão E Tecnologia
SSSA	Soil Science Society of America
UE	União Europeia
UV-Vis	Ultravioleta Visível

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A melhoria no *status socioeconómico* da população surgiu graças à expansão da produção agrícola e industrial. Algumas das atividades, devido a essa expansão, têm afetado adversamente o solo e a qualidade da água com impacto sobre a saúde populacional, a qualidade de vida e o meio ambiente (Perk, 2007).

O aumento da densidade populacional antecipou a alteração natural do meio ambiente e aumentou o risco de mudanças ambientais com causa antropogénica, expondo a sociedade a estes problemas.

A grande parte da poluição passava despercebida e a deterioração ambiental resultante era muitas vezes difícil de detetar. Como consequência, as questões ambientais foram durante muito tempo sido ignoradas. Porém, nos últimos 40 anos, a preocupação com este assunto tem tido um elevado crescimento devido ao estado local e global do ambiente. Muitos países já criaram departamentos ou agências governamentais para proteger e melhorar a qualidade do ambiente através da prevenção, controlo e redução da poluição ambiental (Perk, 2007).

As ações inadequadas podem introduzir contaminantes nos solos degradando a sua qualidade, colocando em perigo a sua utilização, e, em alguns casos, criando riscos para a saúde pública. Uma das preocupações ambientais, a nível de contaminantes do solo é a concentração de metais. Os solos podem ser contaminados por metais pesados e metalóides através de emissões provenientes da rápida expansão industrial, resíduos de minas, eliminação de resíduos, gasolina com chumbo e tintas, utilização de fertilizantes, adubos animais, lodo de esgoto, agrotóxicos, irrigação de águas residuais, resíduos da combustão de carvão, derramamento de petroquímica, e da deposição atmosférica (Khan, 2008).

Os metais pesados constituem um grupo perigoso da química inorgânica, e aqueles mais comumente encontrados em locais contaminados são: chumbo (Pb), crómio (Cr), arsénio (As), zinco (Zn), cádmio (Cd), cobre (Cu), mercúrio (Hg), e níquel (Ni). É certo que estes têm um processo biogeoquímico cíclico desde a formação do planeta e, por isso, são de ocorrência natural. No entanto, o crescente aumento do teor de metais pesados nos diversos

ecossistemas terrestres tem sido acompanhado pela preocupação com o facto desses mesmos elementos se encontrarem na forma solúvel em concentrações que podem comprometer a qualidade dos ecossistemas. Os metais encontrados na forma solúvel apresentam maior biodisponibilidade, ou seja, o metal que está na forma iónica ou de complexos orgânicos é facilmente absorvido pelas plantas ou lixiviado, podendo atingir águas subterrâneas.

Nas últimas décadas, têm sido desenvolvidos esforços a fim de recuperar e remediar os solos de forma a cumprir as metas de limpeza pré-definidas. Para este efeito são utilizadas tecnologias com base em diferentes metodologias de remediação, processos físicos, químicos e microbiológicos (biorremediação) que transformam os contaminantes em outros produtos menos tóxicos. Alguns destes processos surgiram ultimamente ligados à nanotecnologia, o que aumenta a sua eficácia. (Albergaria *et al.*, 2010).

A nanotecnologia estende a ciência dos materiais para o domínio das partículas e das interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem de 1 a 100 nanómetros (nm). Partículas deste tamanho, ou “nanopartículas” (NP), apresentam uma grande área superficial e, frequentemente, exibem propriedades mecânicas, óticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas (Quina, 2004). O aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas faz da nanotecnologia uma ciência promissora na área do meio ambiente, tanto por meio direto, através da aplicação dos nanomateriais para detetar, prevenir e remover os poluentes, como, indiretamente, pelo uso da nanotecnologia para projetar processos industriais mais limpos e criar produtos ambientalmente menos poluentes.

Em resposta ao aumento da necessidade de se abordar a contaminação ambiental, muitas tecnologias de remediação estão a ser estudadas utilizando nanopartículas de ferro zero valente ou *nanoparticles zero-valent iron* (nZVI) no tratamento do solo, águas residuais e água subterrânea contaminada por vários poluentes, utilizando métodos *in situ* e *ex situ* (Rajan, 2011). Estudos recentes têm demonstrado a eficiência de nanopartículas de ferro zero-valente na transformação de compostos orgânicos, halogenados e metais pesados (Sun *et al*, 2006).

1.2 OBJECTIVO DA DISSERTAÇÃO E CONTRIBUTO ORIGINAL

O estudo do comportamento dos metais pesados no solo é de grande relevância para a remediação e/ou recuperação de áreas degradadas por estes contaminantes. Existem técnicas de imobilização de contaminantes do solo que permitem a sua recuperação ou remediação. Tais métodos baseiam-se nas propriedades químicas das substâncias ou em processos físicos, utilizados para mobilização ou destruição do contaminante presente no solo. É necessário uma intervenção de modo a evitar que os contaminantes continuem a poluir e a espalhar-se, sendo estes um fator de exposição que pode produzir um efeito adverso ao meio ambiente e consequentemente aos seres vivos.

A ausência de estudos e de conhecimento sobre o uso de nZVI para remediação de solos contaminados com metais pesados e em particular a utilização de nZVI produzidas por síntese verde para a mesma remediação conduziu ao presente estudo.

Pretende-se nesta dissertação:

- Estudar a viabilidade de produção de nZVI por síntese verde.
- Avaliar a capacidade do efluente resultante da cozedura da cortiça ser capaz de reduzir o ferro (III) para formar partículas de ferro de valência zero nanométricas.
- Consequentemente avaliar, a metodologia de remediação de solos contaminados com metais pesados utilizando dois tipos de nanopartículas de ferro zero-valente.

Perante o exposto serão estudadas nanopartículas produzidas industrialmente e nanopartículas produzidas por síntese verdes relacionando a sua eficiência em termos de remediação de metais pesados.

Como objectivos específicos estabeleceram-se os seguintes:

- Produzir nZVI por síntese verde utilizando um resíduo (efluente resultante da cozedura da cortiça);
- Avaliar se o uso de nanopartículas de ferro zero-valente na remediação de solos contaminados com metais pesados é eficaz;
- Avaliar o tipo de nanopartículas é mais eficaz para remediação de Cobre, Zinco e Crómio.

A metodologia utilizada incluiu:

- Pesquisa Bibliográfica sobre o tema;
- Estudo de Caso (estudo em laboratório): estudo de nanopartículas produzidas industrialmente e nanopartículas produzidas por síntese verde, relacionando a sua eficiência em termos de remediação de metais pesados.

1.3 ORGANIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho encontra-se organizado em sete capítulos: na Introdução é apresentado o enquadramento geral do tema, objetivos e estrutura da dissertação.

No segundo e terceiro capítulo exploram-se os assuntos em estudo (através do estado-da-arte e exposição do caso de estudo) e as variáveis em análise. Especificamente no segundo capítulo são desenvolvidos conceitos, perspectivas e teorias ligadas ao solo, contaminantes do solo e, em específico, os metais pesados. Abordam-se também conceitos sobre às nanopartículas (NP), a sua evolução e aspetos que contribuíram para o crescimento e aperfeiçoamento dos conceitos sobre este tema. No terceiro capítulo “Estudo de Caso” caracteriza o solo em estudo.

No quarto e quinto capítulo apresenta-se a componente experimental, a metodologia de remediação e as análises efectuadas. Posteriormente são apresentados os resultados obtidos sob a forma de gráficos e tabelas, efetuando-se uma análise e discussão dos mesmos, relacionando-os com os parâmetros operatórios usados.

O sexto capítulo apresenta as principais conclusões, sintetizando as considerações fulcrais obtidas com este trabalho e apresentando pistas para futuros desenvolvimentos que permitam aprofundar o conhecimento sobre o assunto em estudo.

Esta dissertação encerra-se com o sétimo capítulo, onde são apresentados os produtos daqui decorrentes, tais como: *poster* e uma apresentação oral divulgados em conferências internacionais.

CAPÍTULO II – DESENVOLVIMENTO DO TEMA

2.1. SOLO

O solo é considerado um recurso finito, limitado e não renovável. Segundo a Sociedade Portuguesa da Ciência do Solo, “o solo é um corpo natural, complexo e dinâmico, constituído por elementos minerais e orgânicos, caracterizado por uma vida vegetal e animal própria, sujeito à circulação do ar e da água que funciona como recetor e redistribuidor de energia solar”. Esta definição foi apresentada na Declaração de Princípios sobre o Solo Português (Carvalho, 2003).

Entidades como a *Soil Science Society of America* (SSSA) e a *Scottish Environment Protection Agency* (EPA) atribuem-lhe diversas características essenciais para a vida na terra contribuindo para o mundo como o conhecemos.

A paisagem apresenta diferentes tipos de solo resultantes de uma variação geológica, climática, topográfica, de vegetação e outros organismos, e do tempo durante o qual estes fatores se combinaram para influenciar a formação do solo (a atividade humana está incluída entre os efeitos de organismos) (White, 2006).

A crosta terrestre está na interface entre o ambiente e a litosfera, sendo extremamente complexa. É constituída por rocha e por solo, este último é a parte que entra diretamente em contacto com o ser humano, sendo essencial na produção alimentar, fazendo deste modo parte da biosfera.

O solo é um corpo tridimensional formado sobre a superfície da terra, em resposta a pelo menos 5 factores: clima, biologia, topografia, material de origem e espaço temporal. Cada solo tem uma morfologia distinta, inclui compostos de matéria mineral, materiais orgânicos em vários estágios de degradação, organismos vivos, água (ou gelo) e gases dentro dos poros de diversos tamanhos. As quantidades de cada composto e sua disposição num determinado espaço, definem a morfologia do solo (Schaetzl & Anderson, 2005).

A matéria mineral é derivada de rochas alteradas e é constituída por sedimentos, que são definidos como material resultante da erosão do substrato rochoso sujeito a transporte por meios fluídos (água, vento, neve ou gelo) e depositando-se em zonas de mais baixa energia. Da componente geológica do solo fazem parte fragmentos de rochas (litoclastos),

minerais primários (quartzo, feldspatos, micas, calcite) e minerais secundários (minerais de argila, hematites, pirite, carbonatos, óxidos e hidróxidos de ferro) (Alloway, 1995).

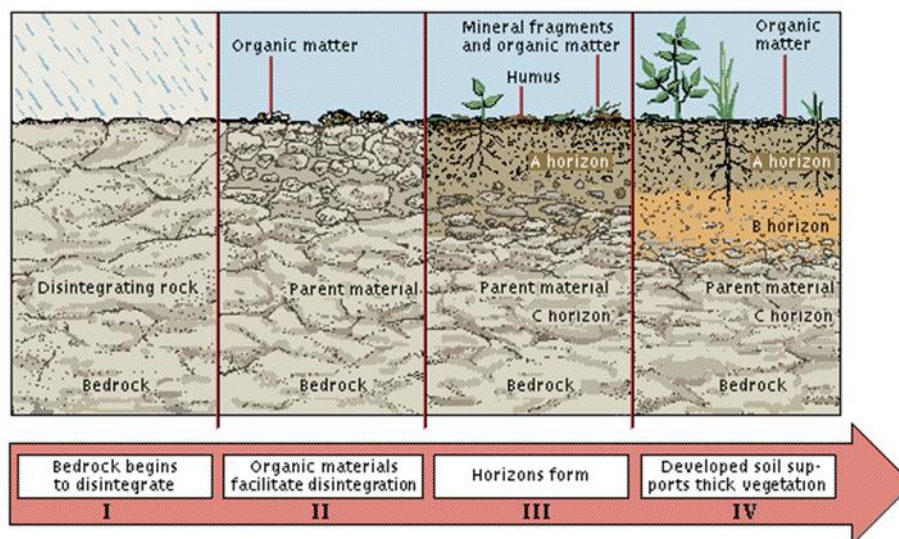


Figura 2.1 - Formação do solo.

Geralmente, a matéria mineral do solo está dividida em frações de terra fina com diâmetro inferior a 2mm e em frações de elementos grosseiros com diâmetros superior a 2mm. A fração fina, por sua vez, faz nova divisão com base no tamanho das partículas, em areias (2mm-20 μ m), limo (20 μ m-2 μ m) e argilas (<2 μ m). As percentagens mudam bastante ao longo da extensão do terreno, no entanto, a areia representa a maior parte da fração, enquanto a argila existe em menor percentagem. As argilas têm um papel fundamental na agregação de solos minerais, são suscetíveis de dispersão e floculação e determinam a capacidade de armazenamento de iões nutritivos devido à adsorção e troca de catiões. (*Food and Agriculture Organization [FAO], 2006*)

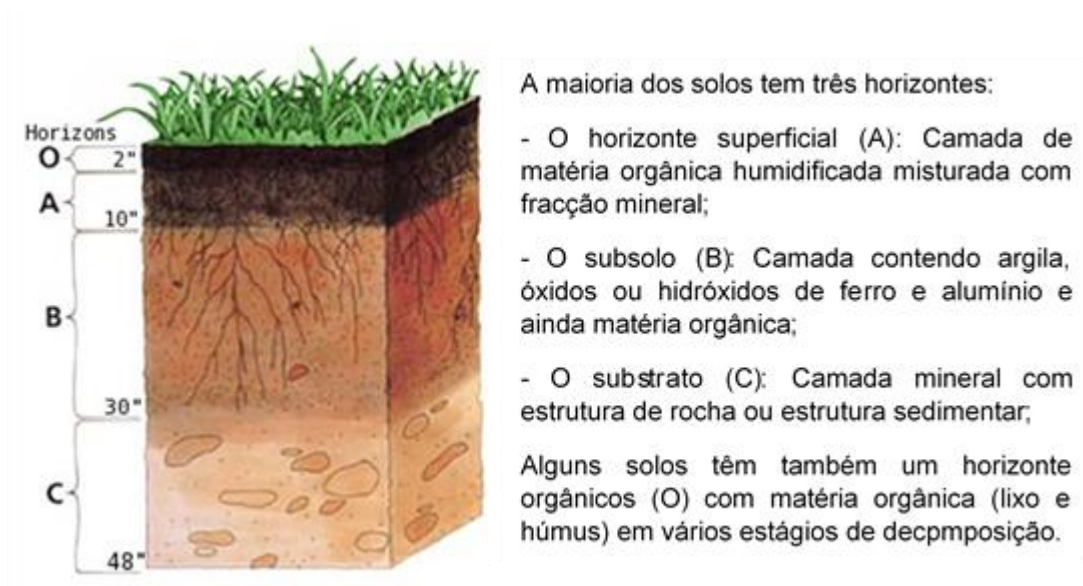


Figura 2.2 - Estrutura típica das camadas (horizontes) de um solo.

A matéria orgânica do solo é resultante de restos de plantas verdes, resíduos animais e excrementos depositados sobre a superfície misturados com componentes minerais. (White, 2006). Apesar da baixa percentagem de matéria orgânica este material é de extrema importância na influência das propriedades físicas e químicas do solo. A matéria orgânica é responsável por metade da capacidade de troca catiónica e pela estabilidade do solo, fornecendo nutrientes (potássio (K), fosforo (P), azoto (N)) essenciais ao crescimento de microrganismos e plantas, reduzindo os efeitos negativos de pesticidas, de metais pesados e outros poluentes, retendo o carbono da atmosfera e aumentando a capacidade do solo de armazenar água e ar (Food and Agriculture Organization [FAO], 2006). A percentagem de matéria orgânica nos solos depende das condições ambientais, da vegetação, da rocha-mãe que originou o solo, do relevo e da textura do solo.

A estratégia de proteção do solo reconhece-o como um recurso vital não renovável que desempenha um sem-número de funções chave essenciais à vida, nomeadamente funções ambientais, económicas, sociais e culturais. Assim, podem identificar-se como principais funções do solo as seguintes (Costa, 2007):

- Produção alimentar e de biomassa, designadamente agricultura e silvicultura;
- Fonte de matérias-primas minerais;
- Armazenagem, filtração e transformação de nutrientes, substâncias e águas, e reconstituição das massas de água subterrâneas;
- *Habitat* e banco de genes, sendo a base para a vida e para a biodiversidade;
- Ambiente físico e cultural para o homem e para as suas atividades humanas;
- Reservatório de carbono;

- Conservação do património geológico e arqueológico e geomorfológico.

A contaminação do solo pode resultar da adição de compostos que modificam as suas características naturais, limitando o seu uso e pondo em risco a qualidade das águas superficiais, subterrâneas e a saúde pública.

As águas subterrâneas são um importante recurso hídrico imprescindível para a vida e para a integridade dos ecossistemas, representando quase 95% das reservas de água doce exploráveis do mundo. A água subterrânea resulta da infiltração da água que provém da precipitação e da alimentação direta dos rios e lagos. É um recurso importante e de grande valor económico e social, sendo considerado como uma fonte de água disponível para uso doméstico, agrícola e industrial.

Os contaminantes ao serem depositados, ou derramados, isto é, ao atingirem a superfície do solo, passam a ser infiltrados lentamente pelo meio poroso, até encontrarem as águas do lençol freático, que é o primeiro e mais vulnerável aquífero. O solo contaminado, por permitir uma lenta lixiviação de contaminantes para as águas subterrâneas, armazena a fase residual de produto nos poros. A água subterrânea contaminada, que migra por gravidade pelo aquífero, forma a pluma de fase dissolvida. Caso o produto seja imiscível com água, poderá desenvolver-se numa outra fase separada, denominada fase livre, que pode flutuar sobre o nível de água (se for menos denso) ou infiltrar-se para maiores profundidades (se for mais denso que a água). No caso de um contaminante ser volátil, poderá desenvolver uma fonte de vapores presentes na zona não-saturada.

Além da constante contaminação por via humana a que o solo está sujeito, existem também crescentes pressões naturais, tais como (Costa, 2007): erosão, salinização e desertificação, deslizamento de terras, contaminação química levando à diminuição da matéria orgânica e à diminuição da biodiversidade. O resíduo industrial é um dos maiores responsáveis pelas agressões fatais ao ambiente. Neles estão incluídos produtos químicos (cianeto, pesticidas, solventes), metais (mercúrio, cádmio, chumbo) e solventes químicos que ameaçam os ciclos naturais onde são despejados.

Quando absorvidos pelo ser humano, os metais pesados (elementos de elevado peso molecular) depositam-se no tecido ósseo e gorduroso e deslocam minerais nobres dos ossos e músculos para a circulação. Esse é responsável pelo aparecimento de diferentes patologias.

Por outro lado, o consumo habitual de água e alimentos, como peixes de água doce ou do mar contaminados com metais pesados coloca em risco a saúde. As populações que moram em torno das fábricas de matérias artesanais, indústrias de cloro-soda que utilizam mercúrio, indústrias navais, siderúrgicas e metalúrgicas, correm risco de serem contaminadas (II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT'2005).

2.1.1. CONTAMINAÇÃO DE SOLOS

O solo é essencialmente um recurso não renovável com taxas de degradação potencialmente rápidas e processos de formação e regeneração extremamente lentos. Quando o solo se degrada fica globalmente menos capaz de desempenhar as suas funções. Por isso, a prevenção e a gestão sustentável do solo devem estar no centro das políticas de proteção do solo.

Salienta-se que a falta de atenção prestada à degradação dos solos pode ser constatada não só pela ausência de diretivas europeias ou de objetivos de proteção dos solos, como também pela escassez de dados. Por exemplo, apesar de 300 000 locais em toda a União Europeia (UE) terem já sido identificados como estando potencial ou definitivamente contaminados, a estimativa mais recente é a de que existem 1,5 milhões de áreas contaminadas. Apesar da pouca atenção dada ao problema a Comissão Europeia (CE) tem vindo a preparar propostas sobre uma política do solo há alguns anos e alguns Estados-Membros (EM) têm desenvolvido estratégias globais de proteção das funções do solo, no entanto, verifica-se que a reabilitação do solo progride de acordo com a existência ou a inexistência de legislação nacional.

Os solos são a base de produção de 90% de todos os alimentos humanos, alimentos para animais, fibras e combustível, suportam as aglomerações humanas e fornecem matérias-primas e águas subterrâneas. Entre os principais problemas registados na Europa figuram: a perda da camada superior dos solos, a contaminação e a acidificação.

O solo tem capacidade considerável de armazenamento e efeito tampão, estreitamente relacionada com a carga de matéria orgânica. Isto aplica-se não só aos solos mas também à água, aos minerais e aos gases e a um grande número de substâncias químicas. Os contaminantes podem acumular-se no solo, mas a libertação subsequente pode seguir padrões distintos. Alguns destes contaminantes podem ultrapassar os limiares de irreversibilidade da capacidade de armazenamento e de efeito tampão sem que disso haja perceção.

Pela análise da Figura 2.3 verificamos que os contaminantes existentes em maior percentagem nos solos são os metais pesados. Este aspecto reforça a relevância e actualidade desta dissertação que se centra na remediação dos solos.

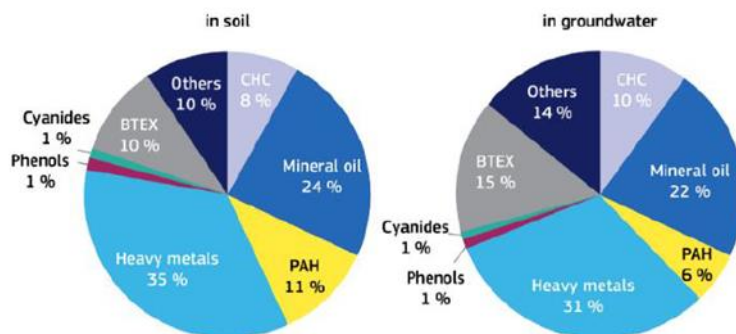


Figura 2.3 - Gráfico representativo dos principais contaminantes do solo.

A poluição do solo (Figura 2.3) pode ser causada por:

- Derramamentos acidentais
- Chuva ácida
- Agricultura intensiva
- Desmatamento
- Plantas geneticamente modificadas
- Resíduos nucleares
- Acidentes/resíduos Industriais
- Aterro e despejo ilegal
- Mineração e outras indústrias
- Práticas agrícolas (por exemplo, pesticidas , herbicidas e fertilizantes)
- Óleo combustível e despejo do mesmo
- Resíduos enterrados
- Alienação de cinzas de carvão
- Drenagem de águas superficiais contaminadas no solo
- Lixo eletrônico

Em Portugal, a atividade agrícola e florestal desenvolve-se em cerca de 80% do território, sendo indispensável conservar o solo e outros recursos naturais sobre os quais esta atividade exerce pressão, para manutenção da qualidade do ambiente. Portugal apresenta os valores mais desfavoráveis entre os países do Sul da Europa, com 66% dos seus solos classificados de baixa qualidade, de acordo com a Carta de Solos de Portugal.

A Agência Portuguesa do Ambiente (APA) não apresenta valores concretos sobre os locais contaminados e sobre as fontes de contaminação, no entanto, o Instituto Nacional de Resíduos (INR) identificou como as principais zonas de contaminação as áreas industriais, as lixeiras e os aterros sanitários, as regiões mineiras e agrícolas. Assim, é expectável que as zonas mais afetadas sejam essencialmente no litoral (Porto, Aveiro, Setúbal e Lisboa) como consequência da localização de grandes indústrias (Ribeiro, 2013).

A atividade industrial está, inevitavelmente, associada a uma certa degradação do ambiente, uma vez que não existem processos de fabrico totalmente limpos. A perigosidade das emissões industriais varia de acordo com o tipo de indústria, matérias-primas usadas, processos de fabrico, produtos fabricados ou substâncias produzidas, visto conterem componentes que afetam os ecossistemas. Salienta-se a Quimiparque (ex-Complexo Industrial da Quimigal no Barreiro) situada no parque industrial do Barreiro que contaminou o solo com lamas resultantes da atividade metalúrgica ricas em metais pesados.

Em 1994, foram feitos os primeiros grandes estudos de recuperação e reabilitação de solos contaminados, como por exemplo, a recuperação do solo onde foi realizada a EXPO'98 e a biorremediação de solos no complexo Químico de Estarreja.

O transporte dos contaminantes no solo pode ser influenciado por alterações em três variáveis: o solo, o contaminante e o meio ambiente. As alterações numa dessas variáveis causa modificações nas outras áreas. As principais alterações, segundo Elbachá (1989), são:

- O solo - tipo de solo, mineralogia, distribuição granulométrica, estrutura do solo, capacidade de troca iónica, tipo de iões adsorvidos, tipo e teor de matéria orgânica presente;
- O contaminante - tipo de contaminante, densidade, viscosidade, pH, polaridade, solubilidade, quantidade bioquímica de oxigênio, quantidade química de oxigênio concentração bem como outras substâncias presentes;
- O ambiente - condições hidrogeológicas, condições aeróbicas/anaeróbias, temperatura, microrganismos presentes, potencial de oxidação-redução.

O movimento natural dos contaminantes faz-se preferencialmente através da água, por um processo designado por advecção que corresponde ao transporte dos contaminantes dissolvidos em água. Pode também fazer-se por dispersão axial, neste caso, o contaminante tem capacidade de se alastrar em direções distintas da direção principal do escoamento da água, e por fim por difusão molecular em que o movimento se ocorre por gradiente de concentração. Estes três mecanismos estão interligados, existindo uma vasta gama de processos que condicionam o destino dos contaminantes, tais como, sorção; permuta iónica; precipitação entre outros (Tabela 2.1) (Fiúza, 2004).

Tabela 2.1 - Processos que afetam o transporte de poluentes no subsolo.

Processos	
Processos Físicos e Processos Químicos – Os processos de maior importância no transporte de contaminantes são advecção, a dispersão e a difusão molecular. As reações químicas também devem ser consideradas no transporte de poluentes, dependendo do solo e da sua solução contaminada.	Advecção
	Dispersão axial
	Difusão molecular
	Adsorção
	Permuta iônica
	Precipitação
	Participação de fases miscíveis
	Reação de oxidação-redução
Processos Biológicos	Degradação aeróbica
	Degradação anaeróbica
	Co-metabolismo
	Ingestão Biológica

Para além dos mecanismos de transporte, existe uma vasta gama de processos que condicionam o destino dos contaminantes, que são divididos em 3 efeitos principais sobre o contaminante (Fiúza, 2004):

- Efeito de retardação: Processos, geralmente reversíveis, que impedem/retardam o movimento dos contaminantes. Exemplos deste caso são processos de: adsorção, em que os compostos orgânicos são adsorvidos pelo solo, cujas partículas possuem elevada área superficial; permuta iônica, que envolve essencialmente iões metálicos; precipitação do soluto, devido à transposição do seu limite de solubilidade; e filtração, referida como uma retardação física, que resulta da obstrução de contaminante nos poros.
- Efeito de atenuação: São processos em que a massa de contaminante é reduzida. Por exemplo, reações de oxidação-redução provocam a atenuação da quantidade de contaminante. Estas reações podem ocorrer quimicamente ou biologicamente e não impedem a formação de produtos mais tóxicos que o contaminante original. A hidrólise e a volatilização são outros dois exemplos de processos de atenuação.
- Efeito de incremento de mobilidade: Existem processos que aumentam a mobilidade dos contaminantes no solo, entre os quais se destacam: co-solvatação, que resulta da introdução de um solvente orgânico no solo; ionização de compostos como ácidos gordos e fenóis, que com a libertação dos prótons se transformam em aniões e cuja mobilidade em água é bastante superior; e complexação, sendo os complexos metálicos mais solúveis que os catiões correspondente, há um aumento na capacidade de mobilização do contaminante.

Existem ainda métodos para evitar a mobilidade de contaminantes, por exemplo através do uso de barreiras de contenção. As barreiras passíveis ou impermeáveis, cuja principal

função é evitar a migração dos contaminantes para a água subterrânea e inibir o fluxo de água não contaminada para a zona contaminada. Na sua configuração mais recorrente envolvem completamente o local contaminado. O objetivo é a extração da água do local contaminado, para tratamento. Por outro lado, existem as barreiras reativas ou permeáveis, que não devem inibir o fluxo normal da água, mas não devem ser transpostas por contaminantes. Neste tipo de barreiras é utilizado, em muitos casos, o ferro zero valente.

Como se pode verificar, existe um considerável número de fatores que envolvem a mobilidade dos contaminantes no solo.

Existem dois grupos predominantes de contaminantes: contaminantes orgânicos e inorgânicos (Figura 2.4). Nestes inserem-se os vários grupos de poluentes. Dos vários grupos destaca-se o dos metais pesados, uma vez que são os compostos que vamos analisar neste trabalho.

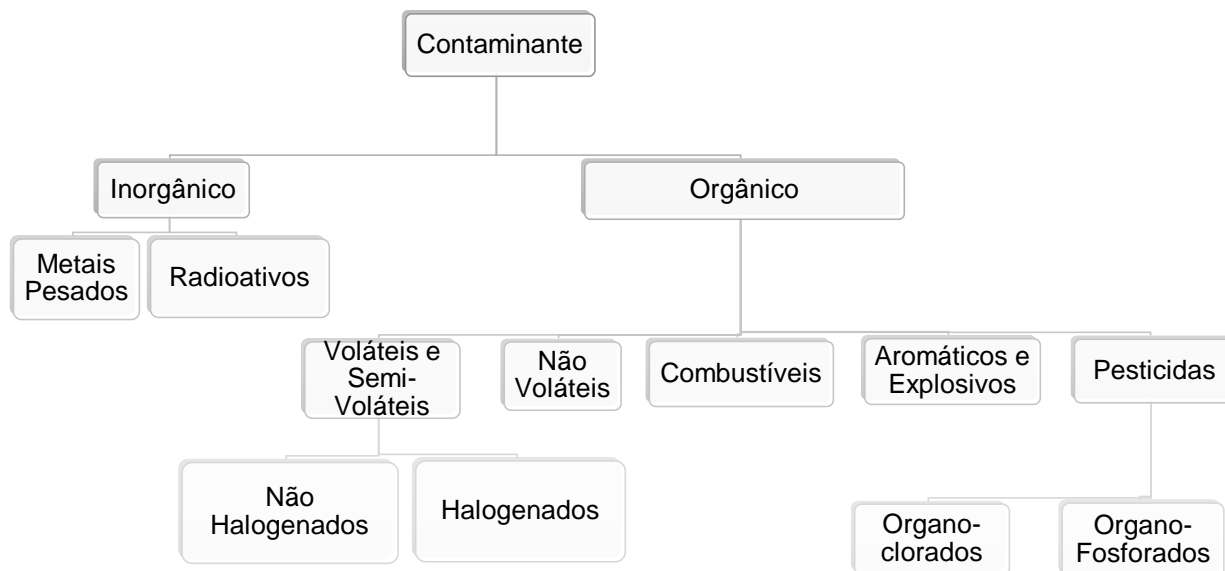


Figura 2.4 – Diagrama de contaminantes inorgânicos e orgânicos.

2.1.2. CONTAMINAÇÃO DE SOLOS POR METAIS PESADOS

Em quantidades reduzidas, alguns dos elementos referidos no capítulo anterior são essenciais para o crescimento e desenvolvimento normal de organismos vivos, a estes são chamados de micronutrientes ou microelementos, como por exemplo, ferro (Fe), zinco (Zn), cobalto (Co), tornando-se tóxicos acima da concentração adequada. Outros metais destacam-se pelo elevado grau de toxicidade para plantas e animais, como por exemplo, Mercúrio (Hg), crómio (Cr), chumbo (Pb), níquel (Ni) e cádmio (Cd) (Romic, 2012, Costa, 1998, Harada, *et al.*, 1999, Iregren, 1999, Kelley, 1999). Neste grupo, destacam-se o Hg e o Pb, que são altamente tóxicos para o homem. Por outro lado, o Ni e o Cr são altamente nocivos para plantas, sendo que o cádmio é altamente tóxico para animais e vegetais (Figura 2.5).

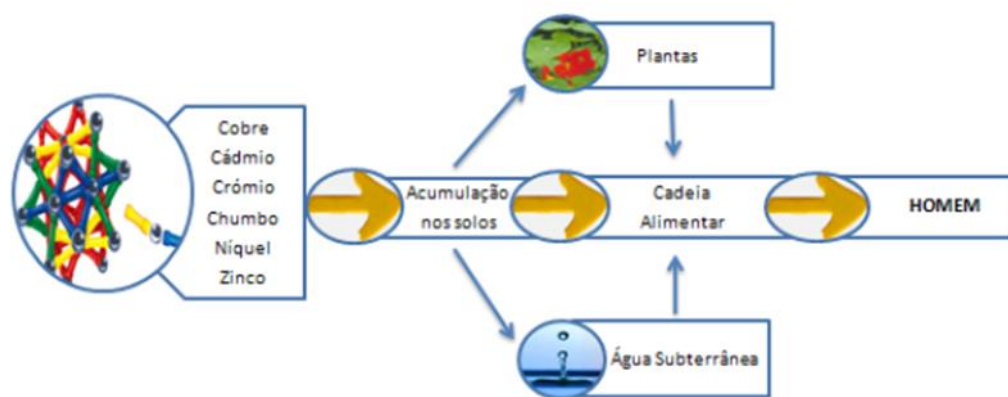


Figura 2.5 - Diagrama de metais pesados contaminantes.

Dois terços dos elementos existentes na natureza são metais. De acordo com a definição química os metais não são degradados por processos biológicos nem por processos químicos, embora estes possam alterar a forma química do metal (Romic, 2012).

O termo “metal pesado” tem sido utilizado há muitos anos e geralmente refere-se ao grupo dos metais e metaloides com densidade superior a 5 g/cm³ ou raio atômica maior que 20 pm, por exemplo, prata (Ag), arsênio (As), cádmio (Cd), cobalto (Co), crómio (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), mercúrio (Hg), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), selênio (Se), zinco (Zn) (Alloway, 1995b). Do ponto de vista de geoquímica, os oligoelementos são metais cuja percentagem na composição da rocha não é superior a 0,1%.

Os metais pesados geralmente estão associados aos problemas de poluição ambiental. Estes metais surgem nas águas e nos solos devido ao lançamento de efluentes industriais provenientes de indústrias extrativas de metais, indústrias do petróleo e indústrias químicas.

Estes metais quando disponíveis no solo, na forma solúvel, podem ser facilmente absorvidos pelos organismos vegetais e animais, provocando graves problemas.

Os fatores que influenciam o comportamento dos metais pesados no solo e que podem ser estudados são:

- A composição química do solo;
- O potencial de hidrogénio (pH);
- A capacidade de troca iónica;
- O teor em limo;
- O teor em argila
- As propriedades específicas do metal.

Cobre (Cu)

O Cu é o terceiro metal mais utilizado no mundo, tem um peso atómico de 63.5 Da, ponto de fusão 1083°C e ponto de ebulição 2595°C. Em sistemas aeróbios, na presença de oxigénio, e com valores de pH elevados o carbonato de cobre é a forma solúvel dominante do metal Cu. O Cu ocorre em quatro estados de oxidação (0, 1, 2, e 3) sendo o Cu^{2+} o mais comum (CCME, 1999).

A concentração de Cu nos solos varia de acordo com alguns fatores, nomeadamente o tipo de solo, as alterações que este sofre ao longo do tempo, a distância de fontes antropogénicas, a distância de minérios e a composição da rocha-mãe da qual provém o solo, entre outros.

No geral, solos de centros urbanos e industrializados possuem maiores concentrações de Cu (CCME, 1999). A solubilidade de Cu aumenta drasticamente a pH 5.5, o que é bastante próxima do pH ideal do solo a 6,0-6,5 (Alloway, 1995; Raymond e Okieimen, 2011).

O Cu é fortemente adsorvido pelas partículas do solo e apresenta uma fraca mobilidade quando comparado com outros metais. Como resultado da fraca mobilidade, o Cu tende a acumular-se no solo, podendo por vezes ocorrer fenómenos de lixiviação deste metal quando a capacidade de retenção das partículas do solo é excedida (CCME, 1999).

Cobre é um elemento essencial para as plantas, microrganismos, animais e seres humanos. Em humanos ajuda na fixação de ferro na hemoglobina do sangue. Nas plantas, o Cu é essencialmente importante na produção de sementes, na resistência a doenças e na regulação da água. O Cu é de facto essencial, porém em doses elevadas pode causar anemia, distúrbios no fígado, rins, estômago e irritação intestinal.

Este elemento ocorre normalmente na água potável a partir de tubos de Cu, bem como em aditivos para controlar o crescimento de algas (Alloway, 1995; Raymond & Okieimen, 2011).

Crómio (Cr)

O crómio (Cr) é um metal duro, de coloração cinzenta semelhante ao aço e muito resistente à corrosão. Tem peso atômico de 52 Da, ponto de fusão de 1875°C e ponto de ebulição de 2665°C. O crómio é extraído de um produto minério na forma da cromite mineral, FeCr_2O_4 . Apesar do Cr poder existir em nove estados diferentes de oxidação, o +3 e +6 são as duas formas mais comuns, dependendo do pH e do potencial redox. O Cr trivalente, Cr^{3+} , é a forma de Cr mais estável no ambiente existindo naturalmente; o Cr hexavalente, Cr^{6+} , provém essencialmente de fontes de poluição antrópicas como a deposição atmosférica de partículas resultantes da indústria metalúrgica (CCME, 1999).

O Cr^{3+} encontra-se presente nos solos sob a forma de óxido de Cr insolúvel e apesar de ser um composto relativamente estável pode sofrer a oxidação deste em Cr^{6+} quando se reúnem as condições ambientais necessárias. Os fatores que influenciam a redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} no solo são: o pH, a presença de matéria orgânica, iões ferrosos e os níveis de oxigénio no solo. O pH do solo afeta as cargas positivas e negativas dos coloides presentes e influencia a disponibilidade dos eletrões na solução do solo. As soluções ácidas de solo propiciam a libertação de iões de ferro a partir dos minerais, o que favorece a redução do Cr^{6+} . A redução do Cr através da matéria orgânica aumenta com a diminuição do pH (CCME, 1999).

O Cr^{6+} é conhecido como essencial na nutrição humana, existindo também em concentrações detetáveis nas plantas. A alimentação é a via mais importante de exposição humana ao Cr, nomeadamente através do consumo de cereais e sementes. Estes contribuem grandemente para o consumo diário deste metal. O Cr em excesso no organismo diminui a tolerância à glucose, aumenta os níveis de insulina, de colesterol e de triglicéridos no sangue (CCME, 1999).

O Cr^{3+} é considerado um elemento não cancerígeno para homem, enquanto o Cr^{6+} é classificado como cancerígeno (CCME, 1999).

Zinco (Zn)

O Zinco (Zn) é um metal de coloração branca azulada, com peso atômico de 65.4 Da, ponto de fusão de 419.5°C e ponto de ebulição de 906°C. O zinco ocorre naturalmente no solo (cerca 70mg kg^{-1}) e em rochas da crosta. Por sua vez as concentrações de Zn no ar, água e, também no próprio solo, estão a aumentar artificialmente devido às atividades antropogénicas como por exemplo, a atividade mineira, a combustão de matéria fósseis, a

produção de aço, entre outras. É um elemento que não se encontra na sua forma elementar no meio ambiente, sendo assim extraído do mineral esfalerite [(ZnFe)S]. O Zn apresenta um estado de oxidação +2 e tem tendência para formar complexos com aniões, aminoácidos e ácidos orgânicos.

Uma vez presente no meio ambiente, o Zn permanece no solo, formando compostos insolúveis. Contudo é um dos metais mais móveis no solo devido à sua elevada solubilidade na presença de soluções de solo com pH neutro ou ácido. Com valores de pH elevado (solo alcalino), o Zn pode formar carbonatos e hidróxidos. Sob condições redutoras e em sistemas com elevadas concentrações de Zn, este pode precipitar-se como óxido de zinco, carbonato de zinco e sulfureto de zinco, pode ainda precipitar-se incorporado em óxidos de ferro ou Mn (CCME, 1999).

O Zn é bastante reativo no solo e encontra-se presente tanto em soluções solúveis como em soluções insolúveis. A concentração de Zn em solução no solo depende de fatores como a solubilidade do Zn no solo e os mecanismos de adsorção. Os vários compostos de Zn possuem várias solubilidades, sendo o sulfato de zinco muito solúvel em solução do solo enquanto o óxido de zinco é relativamente insolúvel (Bradl, 2004).

O Zn pode ser adsorvido por minerais de argila e formar compostos não só com a matéria orgânica presente no solo, mas também com hidróxidos, óxidos e carbonatos. O pH é apontado em vários estudos como um dos principais fatores que influencia a mobilidade do Zn no solo, sendo que à medida que o pH diminui a solubilidade do Zn aumenta.

O Zn é um constituinte de cerca de 200 metaloenzimas e outros compostos metabólicos, sendo um elemento imprescindível para uma boa saúde e bom funcionamento dos processos biológicos que ocorrem tanto em plantas como em animais. Em concentrações elevadas o Zn adquire um carácter tóxico e a sua adsorção pode conduzir a sintomas clínicos da toxicidade como por exemplo a perda de apetite, a desidratação, a fraqueza, a perda ou o ganho de peso, a diarreia e a icterícia (CCME, 1999).

2.2 REMEDIAÇÃO DE SOLOS

A problemática de remediação de solos tem vindo a assumir uma importância crescente, sendo um fator essencial para a sustentabilidade dos recursos naturais e da vida no planeta. Os objetivos genéricos da remediação de um local contaminado incluem a proteção da saúde pública e do ambiente, a reabilitação do local, possibilitando o uso futuro do solo em condições ambientalmente favoráveis.

A remediação é a única forma de Remediação de contaminantes do solo e das águas subterrâneas porém se a preocupação com a contaminação do solo é recente, ainda mais recente é a investigação nesta área e o desenvolvimento de novas tecnologias de remediação. É fundamental conhecer as características geoquímicas dos solos que se pretende descontaminar. Esta informação é essencial para construir um modelo estratigráfico do subsolo e obter, pela geoestatística, a distribuição especial das concentrações do contaminante. Assim, o estudo de remediação de uma determinada área requer a utilização não só dos métodos geofísicos indiretos mas também a realização de sondagens com recuperação de testemunhos, observação detalhada da estratigrafia e a realização de testes hidrogeológicos para estimativa dos parâmetros de transporte. A utilização de *software* de simulação de transporte e destino de contaminantes no subsolo é imprescindível para se projetar as tecnologias de remediação (Castelo-Grande, 2007).

As técnicas de remediação existentes podem ser divididos utilizando um critério baseado no local de aplicação do tratamento:

Técnicas *in situ*

No tratamento *in situ* o solo contaminado é tratado no local sem se recorrer à sua mobilização e Remediação.

Técnicas *ex situ*

Envolve sempre a Remediação, por escavação (solos) ou bombagem (águas), e respetivo transporte para um centro de tratamento.

As tecnologias *in-situ* apresentam vantagens económicas nítidas ao suprimir o custo da Remediação de solos e do seu armazenamento, evitando simultaneamente a exposição à contaminação pelos trabalhadores envolvidos nessas operações. Nesta tecnologia a possibilidade de provocar efeitos ambientais adversos, associados à dispersão da contaminação, deve-se ao projeto de remediação apresentar lacunas e a uma monitorização ser mal planeada. Estes aspectos podem ser considerados uma desvantagem da técnica.

Para superar estas desvantagens a aplicação das tecnologias *in-situ* exigem sempre a realização de ensaios à escala piloto (FRTR. 2013).

Uma solução provisória para a remediação de solos pode passar por isolar a área através do uso de barreiras passivas ou reativas. As barreiras passivas previnem a migração dos contaminantes para as águas subterrâneas impedindo que a água limpa flua para o local contaminado. Por sua vez, as barreiras reativas utilizam na sua constituição material que interage com os contaminantes convertendo-os em compostos não tóxicos ou espécies com baixa mobilidade.

As técnicas de remediação de solos podem ainda dividir-se em biológicas, físico-químicas, e térmicas. No entanto as técnicas especiais podem ser aplicadas em metais pesados mas não os degradam, apenas alteram a sua forma química para compostos menos tóxicos [Castelo-Grande, 2007].

Técnicas Biológicas

As técnicas biológicas têm como objetivo a estimulação do crescimento dos microrganismos usando os contaminantes como fonte de energia e alimento, criando um ambiente propício para tal. Isto significa proporcionar uma combinação de oxigénio, nutriente e de humidade controlando a temperatura e o pH. Por vezes, os microrganismos adaptados para a degradação de contaminantes específicos são aplicados de forma a melhorar o processo de remediação (FRTR. 2013, Antizar-Ladislao, 2010, Cheng *et. al.*, 2012). A implementação dos processos biológicos apresenta um baixo custo associado e muitas vezes os contaminantes podem ser destruídos não havendo necessidade de recorrer a tratamentos secundários. No entanto, estes processos são de longa duração e muitas vezes pode ser difícil de determinar a eficácia de destruição dos contaminantes (Cheng *et. al.*, 2012).

As técnicas apresentadas abaixo são técnicas de remediação *in-situ*:

- **Biorremediação:** A actividade dos micróbios que ocorrem naturalmente nos solos é estimulada pela circulação de soluções aquosas através do solo contaminado para melhorar a degradação biológica *in-situ* dos contaminantes orgânicos ou a imobilização dos contaminantes inorgânicos. Podem ser utilizados nutrientes, humidade, calor, entre outras variáveis, em condições aeróbias ou anaeróbias, para aumentar a eficácia da bioremediação e o aumento da dessorção dos contaminantes no subsolo. A biorremediação é, assim, um processo em que os microrganismos (fungos, bactérias e outros micróbios) degradam e metabolizam os contaminantes orgânicos presentes no solo convertendo-os em produtos finais inofensivos (Antizar-Ladislao, 2010) (Cheng *et. al.*, 2012).

- Bioventilação: O que distingue esta técnica da técnica em cima descrita é o facto de apenas haver fornecimento de oxigénio. Este é fornecido a solos não saturados pelo movimento de ar forçado através da extração ou injeção de ar por forma a aumentar as concentrações de oxigénio e estimular a biodegradação. A técnica de bioventilação tem sido utilizada com sucesso para remediar solos contaminados com hidrocarbonetos, solventes e outros compostos orgânicos. Apesar de esta técnica não ser efectiva em compostos inorgânicos, esta pode ser utilizada para mudar o estado de valência de determinados elementos inorgânicos e causar processos de adsorção, absorção e acumulação em macro ou microrganismos. Esta técnica, embora ainda muito experimental, mostra uma considerável estabilização e Remediação de compostos inorgânicos do solo (FRTR, 2013).
- Fitorremediação: Baseiam-se na utilização de plantas para remover, transferir, estabilizar e destruir contaminantes no solo e nos sedimentos. As plantas auxiliam na Remediação de metais, pesticidas e até óleos do ambiente ou do local degradado. Uma vez que as plantas removem estes contaminantes do ambiente, elas ajudam para que os mesmos não sejam transportados pelo vento e chuva, não permitindo a dispersão do poluente para outras áreas. Existem várias técnicas de fitorremediação que podem ser utilizadas para descontaminar solos, das quais se destacam: fitoacumulação (ou fitoextração), fitoestabilização, fitodegradação, e fitoestimulação (ou rizodegradação) (FRTR, 2013) (Meers & Tack, 2010).
- Fitoextração: Funciona através da absorção dos contaminantes pelas raízes e a translocação/acumulação destes nas folhas das plantas. Esta técnica pode ser utilizada para metais como Cd, Ni, Cu, Zn e Pb, podendo também ser utilizado para o Se e para compostos orgânicos. Algumas espécies de plantas que podem ser utilizadas nesta técnica são: *Alyssum bertolonii*, *Aeolanthus biformifolius* e *Thlaspi caerulescens* (Meers & Tack, 2010).
- Fitoestabilização: Está técnica baseia-se na produção de compostos químicos pela planta para imobilizar os contaminantes na interface de raízes e solo. Os contaminantes orgânicos e inorgânicos são incorporados na lenhina da parede vegetal da planta ou no húmus do solo (Meers & Tack, 2010).
- Fitodegradação: Baseia-se na degradação ou mineralização dos contaminantes orgânicos no interior das células vegetais por enzimas específicas produzidas pelas plantas (Meers & Tack, 2010).

- Fitoestimulação: As raízes em crescimento promovem a proliferação de microrganismos de degradação na rizosfera, que usam os metabólitos exsudados da planta como fonte de carbono e energia (Meers & Tack, 2010).

As técnicas biológicas *ex-situ* baseiam-se nos mesmos princípios e são influenciadas pelos mesmos fatores das técnicas biológicas *in-situ*. Uma das vantagens prende-se com o facto de os níveis de oxigénio nas técnicas biológicas *ex-situ* serem mais fáceis de controlar.

Algumas das técnicas biológicas *ex-situ* incluem as *Biopilhas*, a *Compostagem*, a “*Landfarming*” e o tratamento biológico com lamas. Devido às suas características estas técnicas são direccionadas para a remediação de solos contaminados por compostos orgânicos voláteis, óleos de combustível, pesticidas e bifenilos policlorados (PCB's) (FRTR, 2013).

Técnicas Físico-Químicas:

As técnicas físico-químicas utilizam as propriedades dos contaminantes ou do meio contaminado para converter quimicamente, separar ou conter a contaminação. Estas técnicas são, normalmente, rentáveis e podem ser concluídas em curtos períodos de tempo quando comparadas com as técnicas biológicas (FRTR, 2013). Determinadas técnicas físicas e químicas são sensíveis a certos parâmetros do solo. Por exemplo, a presença de argila ou materiais húmicos no solo provocam variações nos parâmetros hidráulicos, os quais, por sua vez, provocam variações de desempenho das técnicas físicas e químicas.

As técnicas físicas e químicas apresentadas abaixo são técnicas *in situ*:

- Fractura e extração de vapores: Não são utilizadas para remediar solos que se encontram contaminados por metais pesados. A técnica de extração de vapores é implementada através de um vácuo que é aplicado através de poços de extração para criar um gradiente de concentração e de pressão que induz os voláteis em fase gasosa a serem removidos do solo através de poços de extração. É uma técnica utilizada essencialmente em compostos voláteis, não removendo metais, dioxinas e óleos (FRTR, 2013).
- Lavagem do solo: Utiliza-se água ou uma solução aquosa injetada a partir da superfície para dissolver e transportar para a zona saturada os contaminantes do solo existentes na zona de infiltração. As soluções de lixiviação resultantes são recuperadas por bombagem da água subterrânea do aquífero por intermédio de bombas localizadas a jusante do local em reabilitação. É uma técnica especialmente utilizada na Remediação de compostos inorgânicos incluindo os elementos radioativos, podendo também ser utilizada na remediação de solos

contaminados por metais pesados como o Cr e o Pb. É uma técnica que necessita de monitorização constante uma vez que pode alterar as propriedades físicas e químicas do solo (FRTR, 2013).

- Separação eletrocinética: Baseia-se na aplicação de correntes elétricas de baixa densidade entre eléctrodos colocados no solo, mobilizando os contaminantes existentes numa forma iónica e encontra-se direccionada para a descontaminação de solos por metais pesados, sendo também utilizada na Remediação de compostos orgânicos. É uma técnica mais eficaz em solos de baixa permeabilidade, sendo que uma vez que estes são solos tipicamente saturados, as partículas de argila e de silte não são facilmente drenadas.
- Solidificação/estabilização: Os contaminantes são fisicamente ligados ou encerrados dentro de uma massa estabilizada (solidificação) ou são induzidas reações químicas entre o agente estabilizador e os contaminantes para reduzir a sua mobilidade (estabilização). A vitrificação é uma técnica de solidificação/estabilização que se baseia na utilização de uma corrente elétrica para derreter o solo a temperaturas extremamente altas, imobilizando os contaminantes inorgânicos e destruindo os contaminantes orgânicos por pirólise. O produto da vitrificação é quimicamente estável, resistente à lixiviação e similar à rocha basáltica. Esta técnica destrói e remove os contaminantes orgânicos e faz a retenção de radionuclídeos e metais pesados no interior do solo fundido (FRTR, 2013).
- Oxidação química: Consiste na conversão química dos contaminantes perigosos em compostos não perigosos ou menos tóxicos que são mais estáveis, menos móveis e muitas vezes inertes. Os agentes de oxidação mais frequentemente utilizados são o ozono, o peróxido de hidrogénio, os hipocloritos, cloro e dióxido de cloro. Na técnica de redução química, o ferro nano-particulado constitui o reagente mais utilizado (FRTR, 2013).

As técnicas físicas e químicas *ex situ* baseiam-se nos mesmos princípios das técnicas físicas e químicas *in-situ*. As técnicas físicas e químicas *ex-situ* incluem as seguintes técnicas abaixo descritas:

- Extração química: Baseia-se na utilização de um produto químico (ácido ou solvente) para remediar os solos contaminados, ao contrário da lavagem do solo que utiliza a água para essa remediação. O solo contaminado e o produto químico são misturados num extractor que provocam a dissolução dos contaminantes. Essa solução final é extraída e posteriormente tratada. A

extração química com ácido é uma técnica adequada à reabilitação de solos contaminados por metais pesados (FRTR, 2013).

- Oxidação/redução química: Os contaminantes são convertidos em compostos não perigosos ou menos tóxicos, mais estáveis, menos móveis e/ou inertes. Ocorrem processos de transferência de elétrons entre os contaminantes e os compostos utilizados. Os agentes oxidantes mais utilizados são o ozono, peróxido de hidrogénio, compostos de cloro e hipocloritos. Esta técnica é utilizada maioritariamente em contaminantes inorgânicos, sendo também utilizada (mas menos eficaz) em pesticidas, hidrocarbonetos e compostos orgânicos voláteis (FRTR, 2013).
- Separação: São utilizadas na Remediação de contaminantes em solos concentrados para deixarem frações de solo relativamente não contaminadas que podem ser consideradas como solo tratado. As técnicas de separação podem ser realizadas por diversos processos. A separação gravitacional e a separação granulométrica são as técnicas mais utilizadas no tratamento de águas residuais, e a separação magnética é ainda uma técnica recente que ainda se encontra em estudo. A técnica de separação magnética é especificamente utilizada na remediação de locais contaminados com metais pesados e substâncias radioativas (FRTR, 2013).
- Lavagem do solo: É uma técnica à base de água com o objetivo de Remediação dos contaminantes presentes no solo. Esta técnica pode ser efetuada de duas formas, por dissolução ou suspensão da solução de lavagem (que pode ser mantida por manipulação química do pH durante um curto período de tempo) ou através da separação do tamanho das partículas do solo. Esta técnica é utilizada na remediação de solos contaminados por metais pesados, compostos orgânicos voláteis e combustíveis (FRTR, 2013).
- Solidificação/estabilização: Os contaminantes são fisicamente ligados ou contidos em massas estabilizadas (solidificação) ou são induzidas reações químicas entre o agente estabilizador e os contaminantes para reduzir a sua mobilidade (estabilização). A principal diferença desta técnica com a técnica *in situ* prende-se com o facto de esta requerer a eliminação dos materiais resultantes da remediação. Esta técnica é utilizada maioritariamente em contaminantes inorgânicos e radionuclídeos, sendo também utilizada (mas com menos eficácia) em pesticidas e compostos orgânicos (FRTR, 2013).

Técnicas Térmicas:

A descontaminação dos solos, através do tratamento térmico, envolve a evaporação dos contaminantes através da utilização de temperaturas que variam entre os 200°C e os 700°C. Ao mesmo tempo que ocorrem também transformações químicas no solo (Salomons & Förstner, 1995).

As técnicas térmicas *ex-situ* são:

- Dessorção térmica: É uma técnica de separação física na qual os resíduos são aquecidos para volatilizar a água e os contaminantes. É utilizado um gás transportador ou um sistema de vácuo que transporta a água volatilizada e os contaminantes para um sistema de tratamento de gases. Os metais voláteis podem ser removidos por processos de dessorção térmica a elevadas temperaturas. As desvantagens no uso deste processo prendem-se com o facto de a presença de compostos de cloro afetarem a volatilização de determinados metais como o chumbo. Pode também ser produzido um resíduo que requer estabilização após o processo de dessorção o que pode implicar um custo acrescido.
- Incineração: Baseia-se na utilização de elevadas temperaturas (870-1200°C) para induzir à combustão, na presença de oxigénio, dos contaminantes presentes no solo.

Os estudos de remediação devem ter sempre em conta que o solo é um sistema dinâmico e complexo e que o sucesso da sua descontaminação depende não só da escolha da técnica mas também da caracterização do solo e do tipo de contaminantes presentes.

Mais recentemente surge uma nova alternativa, as nanopartículas de ferro zero-valente. Porém o reconhecimento desta nova técnica sobre a capacidade de remediar metais pesados ainda não é totalmente explícito sendo necessário um estudo mais aprofundado sobre a capacidade de remediação destas nanopartículas de ferro zero-valente (Castelo-Grande, 2007; Yao, *et al* 2012).

2.3 NANOTECNOLOGIA

Segundo a National Nanotechnology Initiative a nanotecnologia é a compreensão e o controle da matéria em dimensões entre cerca de 1 e 100 nanómetros (nm), onde fenómenos únicos permitem novas aplicações [*National Nanotechnology Initiative (NNI)* de 2008]. As partículas de tamanho nanométrico, ou “nanopartículas”, apresentam uma grande área superficial e frequentemente exibem propriedades mecânicas, óticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas.

A nanotecnologia é uma área de conhecimento com perspectivas muito promissoras para futuras inovações, não só para um aumento da competitividade industrial, mas também para a criação de novos produtos em todas as áreas (por exemplo medicina, ambiente, electrónica, entre outras), com o objetivo comum de satisfazer as necessidades do ser-humano (Rajan, 2011).

Segundo Tratnyek e Johnson (2001), a nanotecnologia têm aplicações e benefícios ambientais, tais como, remediação de águas subterrâneas e solos contaminadas (Magalhães, & Campos). Neste sentido, diversos materiais em nanoescala...foram investigados para a remediação ambiental, como zeólitos, óxidos metálicos, nanotubos de carbono e fibras, enzimas, vários metais (principalmente como nanopartículas bimetálicas) e dióxido de titânio. Destes materiais, o ferro zero-valente (Fe^0) é atualmente o mais utilizado revelando uma grande eficiência na remediação de solos (Karm, *et al.* 2009).

É conhecido que após a introdução de nanopartículas no meio ambiente, estas sofrem várias alterações que envolvem processos biológicos, físicos e químicos, tornando difícil quantificar a sua prevalência e avaliar o seu grau de ecotoxicidade. Estas alterações incluem alterações químicas (reações redox), aglomeração, pH, teor de matéria orgânica entre outras. O tipo de extensão destes processos depende tanto das propriedades das nanopartículas como do meio recetor influenciando o comportamento destas (Machado, *et al.* 2013).

As atividades antropogénicas ao longo dos tempos têm aumentado o número de substâncias prejudiciais no ambiente não estando excluídas a presença de nanopartículas. É um facto que a engenharia de nanomateriais é uma fonte de poluição quando os nanomateriais são incorretamente produzidas, manipuladas ou recicladas, provocando danos na saúde pública (Buzea, *et al.* 2007). A toxicidade e ecotoxicidade das nanopartículas é uma preocupação atual que exige uma abordagem multidisciplinar. Todos estes aspectos contribuem para o aumento da preocupação sobre o destino e os efeitos desses materiais no meio ambiente. Desta forma, é necessário conhecer o comportamento físico-químico das partículas em função do seu tamanho, forma e superfície; as interações das partículas com outros materiais e com as matrizes ambientais como água, sedimentos e solos, a sua

mobilidade e destino no ambiente, entre outros aspetos. O conhecimento sobre a interação de fatores abióticos (por exemplo: temperatura, pH, matéria orgânica, salinidade ou força iónica etc.) e sobre toxicidade / ecotoxicidade das nanopartículas é igualmente escasso (Wiesner *et al.*, 2006, Heiden *et al.*, 2008, Handy *et al.* 2008, Kerman *et al.*, 2008, Wittmer *et al.*, 2008, Zhang *et al.*, 2009, Wang *et al.*, 2009). Salienta-se que apesar da crescente preocupação em relação às potencialidades negativas da nanotecnologia para o meio ambiente e/ou para a saúde humana, esta área ainda não enfrenta nenhuma oposição tecnofóbica sistemática, sendo por isso uma área de produção de conhecimento e de investigação bastante atual (Quina, 2004).

2.3.1 NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE (NZVI)

O ferro (Fe) foi seleccionado como matéria de estudo por investigadores pelas suas inúmeras vantagens na remediação do solo. Destas vantagens destacam-se as características físico-químicas com capacidade de transformar os contaminantes em compostos potencialmente não perigosos. Para além destas vantagens o Fe é um metal de fácil aquisição e que existe sob a forma de resíduo. Apresenta uma cor cinzenta prateada com massa atómica de 56Da e densidade de 7,8 g/cm³ a 20°C. É considerado o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre (aproximadamente 5%). Como característica principal destaca-se o facto de ser um metal de transição.

Na natureza encontra-se na composição de diversos minerais nomeadamente, na cromatite (FeCr₂O₄), na hematite (Fe₂O₃), na ilmenite (FeTiO₃) e na pirite (FeS₂). Está também presente em todos os seres vivos nomeadamente no sangue, sendo que o no nosso organismo requer cerca de 0,01mg de dose diária (Oliveira de Sousa, 2007).

O Fe têm três estados de oxidação predominantes, 0, +2 e +3 existindo também +4, +5 e +6. É um agente redutor relativamente forte com um potencial padrão de oxi-redução de -0,440V em relação ao eléctrodo de hidrogénio. Por ser um forte agente redutor, o ferro atua na redução de uma série de compostos (pesticidas, metais pesados, contaminantes orgânicos etc), tornando-os menos tóxicos ou mesmo isentos de toxicidade.

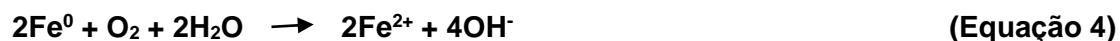
O par redox, formado pelo ferro metálico (estado de oxidação zero) e o ião ferroso (estado de oxidação +2) está descrito a abaixo.



Em meio aquoso puramente anóxico, os receptores de elétrons são H⁺ e H₂O são formados nas espécies H₂ e OH⁻, respectivamente. O processo global de corrosão de nZVI num sistema anaeróbio é descrito pelas equações:



A semi-reação catódica, sob condições aeróbicas, tem como receptores de elétrons a molécula de oxigênio.



Os solos contêm diversos íons metálicos podem ocorrer várias reações electroquímicas. A Figura 2.6 mostra diferentes semi-reações electroquímicas, escritas na forma de redução, com os respectivos potenciais de redução padrão.

O Potencial de redução de um par redox é um parâmetro termodinâmico relacionado com a estabilidade do elemento em solução aquosa. Por outras palavras, é uma medida da actividade electrónica da semi-reação e portanto oferece uma ideia do poder redutor do par redox do elemento em estudo.

	Semi-reação	volt
A	$\text{Na}^+ + 1\text{e}^-$	Na^0 -2,71
B	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	Al^0 -1,66
C	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	Fe^0 -0,44
D	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	Ni^0 -0,25
E	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	H_2 0,00
F	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$	Cu^+ +0,15
G	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	Cu^0 +0,34
H	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^-$	Fe^{2+} +0,77
I	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$2\text{H}_2\text{O}$ + 1,23
J	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	2Cl^- +1,36

Adaptado de Stephan, 2003

Figura 2.6 – Potenciais de redução (E⁰).

Se os sistemas não forem tamponados existe um aumento no valor do pH tanto para o sistema anaeróbio como no aeróbio. O aumento do pH leva à precipitação de hidróxidos de ferro (Saccoccio, *et al.*)

O interesse nas nanopartículas de ferro tem aumentado ao longo das últimas décadas, contudo ainda são necessários estudos mais detalhados sobre os fatores que influenciam a reatividade das nanopartículas e os parâmetros que possam vir a acelerar os processos de degradação.

Nos últimos anos, vários métodos de síntese têm sido desenvolvidos para a obtenção de nZVI, de modo a modificar as propriedades superficiais destas nanopartículas e para aumentar a sua eficiência frente a diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos.

Síntese de nZVI

Dependendo do método de síntese utilizado pode-se obter nZVI com diferentes tamanhos, formas e características (Li, *et al.* 2006). Dos métodos de síntese para obtenção de nZVI destacam-se:

- Método de *top-down* (Li *et al.*, 2006) que provoca uma pulverização catódica (Kuhn *et al.*, 2002) ou uma decomposição de pentacarbonilo de ferro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) em solventes orgânicos (Karlsson *et al.*, 2005);
- Método de *bottom-up* em que a produção de nanopartículas é realizada por síntese química, por exemplo, através da reação de ferro (II) ou ferro (III) com o sal boro-hidreto de sódio (Wang e Zhang, 1997) (Machado, *et al.* 2013).



Os dois métodos não estão isentos de limitações e problemas. O método *top-down* é geralmente caro e requer equipamento específico e dispendioso. Por sua vez, o método *bottom-up* é o método mais usual para a síntese de nanopartículas, apresentando como desvantagens aspetos relacionados com a segurança devido à toxicidade de borohidreto de sódio. Neste método há a produção de gás inflamável, hidrogénio, durante o processo (Li *et al.*, 2006). Uma outra desvantagem é a tendência para formar grandes aglomerados muito rapidamente e com elevada extensão, portanto, tem uma reatividade e capacidade de degradação reduzida. Estas desvantagens incentivaram a produção de nanopartículas por síntese verde, tendo-se iniciado a escolha dos solventes mais "verdes" e de agentes redutores (Hoag *et al.*, 2009).

As nZVI são obtidas na forma de partículas de vários tamanhos, sendo o tamanho médio das nanopartículas de ferro sintético de 60nm e 80% são de dimensão inferior a 100nm. Um estudo de Hwanga demonstra que o tamanho das nZVI está diretamente relacionada com o tempo de síntese, ou seja, para tempos de síntese curtos surgem agregados de nanopartículas com tamanhos aproximados de 3-4nm (Hwanga *et al.* 2011). Verifica-se também que casos de síntese com tempos mais prolongados permitem às partículas a capacidade de formação de um núcleo e um crescimento considerável com diâmetros a rondar os 60-80nm (Yuvakkumar *et al.* 2011, Sun, *et al.* 2006, Hwanga *et al.* 2011). Estes diferentes tempos de síntese são conseguidos através de várias taxas de adição de agente redutor à solução. Como consequência, a cristalinidade das nZVI também está diretamente relacionada com os diferentes tempos de síntese, sendo as partículas mais cristalinas formadas sobre um tempo de síntese mais elevado (Hwanga *et al.* 2011; Azevedo, 2013). O fim de vida útil das nZVI é determinado pelo aparecimento do estado passivado de Fe ligado a certos compostos na sua superfície.

A área superficial e a reatividade são das propriedades mais relevantes das nanopartículas. O aumento da reatividade das nanopartículas é um indicador do aumento da área de superfície de contato entre o metal e a substância poluente, sendo uma das razões pela qual o nZVI apresenta elevados índices de degradação. Outras razões possíveis para justificar o aumento da reatividade do nZVI pode ser o aumento da densidade da superfície reativa do metal e também do aumento da reatividade intrínseca das regiões reativas presentes na superfície metálica. (Nurmi, *et al.* 2005). No entanto, devido à reatividade extremamente elevada, as nanopartículas de Fe⁰ inicialmente formadas tendem a reagir rapidamente com os meios circundantes ou a aglomerarem-se rapidamente, resultando na formação de numerosas partículas grandes e na rápida perda de reatividade (Carvalho, 2008).

As nZVI são muito sensíveis ao oxigênio e devem ser mantidas sob atmosfera de nitrogênio (Auffan, 2007), pois alteram a sua forma química em contato com o ar devido à sua alta reatividade (Mueller & Nowack, 2010). Verifica-se também uma elevada reatividade com poluentes ambientais (Li & Zhang, 2007).

Em meio aquoso, o Fe⁰ reage com a água (Equação 7) originando hidrogênio e hidróxido de ferro e outros produtos de corrosão, os óxidos e hidróxidos de ferro existentes na superfície que rodeia as nZVI e que vão facilitar a ligação ao contaminante.



De maneira geral a estrutura cristalina básica dos óxidos é um octano, no qual, cada átomo de ferro está rodeado por seis íões O^{2-} ou por íões O^{2-} e OH^- . O Fe^{3+} na posição octaédrica pode ser substituído parcialmente por outros catiões metálicos de tamanho similar, como no caso do Al^{3+} , sem alterar a estrutura.

Uma forma de visualizar os produtos de oxidação do ferro em soluções aquosas é através do diagrama de Pourbaix (Figura 2.7). Neste tipo de diagrama, está demonstrado o potencial redox em função do pH de uma solução aquosa contendo uma concentração definida de determinado tipo de íão (neste caso o ferro). Estes parâmetros delimitam regiões nas quais os íões formam diferentes tipos de compostos e em diferentes estados de agregação dependendo dos valores de pH e Eh.

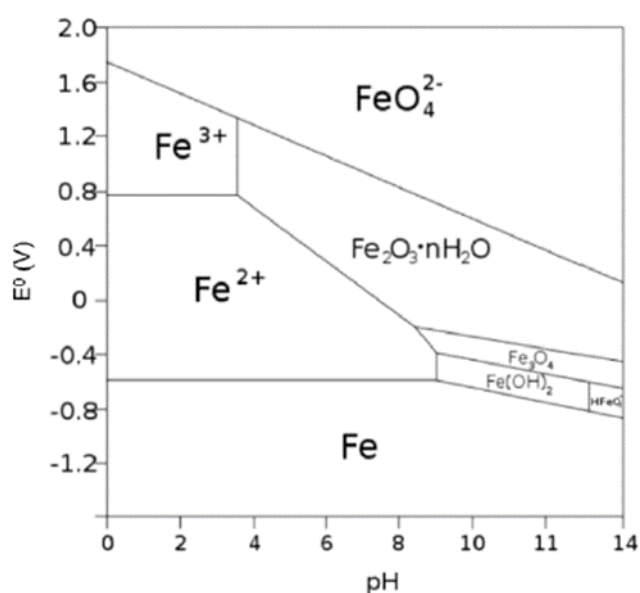


Figura 2.7 - Diagrama de Pourbaix para o ferro em solução a 25°C (Pourbaix, 1963).

Conseqüentemente, podem ser observado no diagrama de Pourbaix do ferro (Figura 2.7) diferentes regiões do estado de equilíbrio (viabilidade termodinâmica) entre o ferro e a água. A região húmida do ferro compreende todo o intervalo de pH com Eh menor a -0.6V. Nas reacções electroquímicas que ocorrem nesta região, o ferro tem tendência a reduzir-se.

É possível também verificar na Figura 2.7, tendo em vista a produção de nanopartículas de ferro, há a possibilidade de formação ferro elementar em soluções com um amplo intervalo de pH (0~14) e em condições redutoras (acontece quando é adicionado um composto redutor a um meio contendo íões ferro). Os restantes diagramas de Pourbaix para os metais em estudo encontram-se apresentados no anexo I.

2.3.2 UTILIZAÇÃO DE nZVI PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM METAIS PESADOS

A falta de informação sobre o mecanismo de deteção das nanopartículas *in situ* dificulta a utilização de nZVI, uma vez que não se conseguem obter informações sobre a forma química, nem sobre a monitorização direta de como a injeção ocorre e o modo pelo qual as nanopartículas são distribuídas no "subsolo" (Guindaste & Scott, 2011).

No entanto, para a injeção de nZVI no aquífero, o movimento de nZVI pode ser seguido nos poços de observação (Mueller & Nowack, 2010). A monitorização contínua da área tratada com nZVI é essencial para identificação dos seus efeitos após injeção, sendo também essencial para perceber o seu comportamento, nomeadamente se as nanopartículas permanecem no local ou se há necessidade de nova injeção sempre que o resultado expectável não seja alcançado (Mueller & Nowack, 2010).

O melhor parâmetro de monitorização para garantir a eficácia a longo prazo da injeção de nZVI é o nível do potencial de oxidação-redução (Ruiz, *et al.* 2010). Contudo, o valor do potencial redox medido nem sempre é fiável, porque a sonda de injeção pode adsorver as nZVI influenciando, assim, este potencial (Shi, *et al.* 2011).

Outros parâmetros necessários para garantir que as nZVI ainda estão presentes na área tratada são a concentração de contaminante, o pH e o conteúdo oxigénio dissolvido (Carroll *et al.*, 2013). Todos estes parâmetros são importantes para a perceção do comportamento e da eficiência das nZVI. No entanto, é necessário também ter um controlo crítico sobre todos os resultados, de modo a perceber se estes são obtidos devido à injeção das nanopartículas ou devido a outro fator que esteja a ocorrer em simultâneo (Habonimana, 2013).

Um estudo realizado por Li e Zhang, (2007), (Tabela 2.2), (demonstra uma elevada eficiência na remediação de metais pesados), que utilizaram uma concentração de nZVI de 5g/L durante 3 horas.

Tabela 2.2 - Resultados do estudo feito pelos autores Li, e Zhang, (2007).

ião Metálico	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Remediação (%)
Cd (II)	100	63.5	36.5
Ni (II)	100	29.0	71.0
Zn (II)	100	7.5	92.5
Cr (VI)	100	2.5	97.5
Cu (II)	100	0.27	99.7
Pb (II)	100	0.29	99.7
Ag (I)	100	0.25	99.8

Os métodos envolvendo nanopartículas podem ser classificados como adsorptivos ou reativos e como *in-situ* e *ex-situ*, conforme ilustra na Tabela 2.3. Para a remediação de solos e águas, a aplicação de métodos *in-situ* é a mais realizada utilizada devido ao facto de, geralmente, ter um menor custo associado (Mueller & Nowack, 2010).

Tabela 2.3 - Classificação dos métodos de remediação com nanopartículas, de acordo com Mueller e Nowack, 2010.

	<i>In-situ</i>	<i>Ex-situ</i>
Adsorptivos	Captação <i>in-situ</i> dos contaminantes através da adição de agentes ligantes como óxidos de ferro	Extração da solução contaminada que é posteriormente tratada com adsorvente como na nanofiltração
Reativos	Reação <i>in-situ</i> dos nanomateriais com o contaminante alvo	Extração da solução contaminada que é posteriormente trata com reagentes

A contaminação de solos e águas subterrâneas está intimamente relacionada, uma vez que os métodos de remediação de solos contaminados afetam indiretamente a qualidade das águas subterrâneas e vice-versa (Mueller & Nowack, 2010).

A Tabela 2.4 ilustra exemplos do atual uso de nanopartículas na remediação quer de solos quer de águas subterrâneas.

Tabela 2.4 – Exemplos do uso de nanopartículas na remediação, de acordo com Mueller e Nowack, 2010.

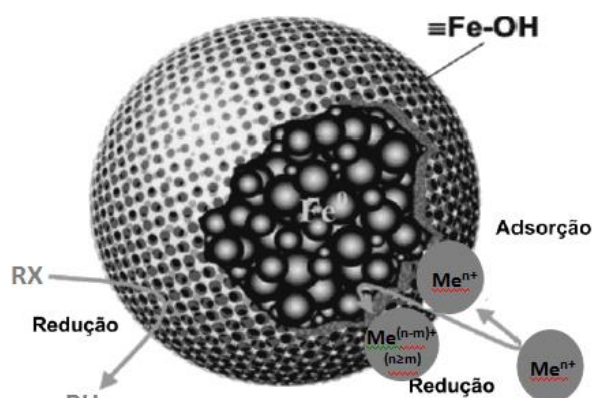
Processo	Nanomaterial	Contaminante Alvo
Adsorção	Óxidos de ferro	Metais, Compostos Orgânicos, Arsénio
Reações Redox	Nanopartículas de ferro zero valente	Metais, Óleos, Nitratos, Arsenatos, Compostos Orgânicos Halogenados

O mecanismo de adsorção e o mecanismo redox para imobilização de metais pesados por nZVI envolvem vários fatores (Tanboonchuy *et al*, 2012):

- Tamanho do adsorvente;
- Presença de iões e compostos químicos que competem com o metal;
- Potencial redox;
- pH do meio;
- Grau de pureza de nZVI;

- Dose de nZVI;
- Tempo de contato entre nZVI e o metal;
- Especificação do metal.

De acordo com os autores Li e Zhang as nZVI podem ser representadas como na Figura 2.8, na forma de agregados. Nestes casos, as nanopartículas são constituídas por ferro elementar no seu interior, enquanto a superfície interage com água em solução formando ligações do tipo Fe-OH. A superfície dos agregados de nZVI (ferro elementar e óxidos de ferro) interage com os diferentes contaminantes de maneira diferente dependendo do tipo de íon metálico, podendo verificar-se três tipos de reações diferentes (Figura 2.8). Escolher entre os três modos de ligação do íon metálico depende da diferença de potencial Standard (E^0) do catião em relação ao do ferro (Li & Zhang, 2007; Habonimana, 2013).



Adsorção: Catiões com E^0 inferior ao $E^0(\text{Fe})$, como por exemplo, Zn^{2+} ; Cd^{2+} .

Redução: Catiões com E^0 superior ao $E^0(\text{Fe})$, como por exemplo, Ag^+ ; Cu^{2+} ; Hg^{2+} .

Adsorção + Redução: Catiões com E^0 ligeiramente superior ao $E^0(\text{Fe})$, como por exemplo, Ni^{2+} ; Pb^{2+} .

Figura 2.8 - Modelo de Remediação de cationes metálicos com nZVI (Li & Zhang, 2007).

Li e Zhang (2007) propõe ainda um segundo modelo para as nZVI mais adequado a uma cinética heterogênea para Remediação de íões. Segundo estes autores a cinética global poderia ser influenciada pelo tipo de interface sólido-líquido onde se produzem as ligações entre os íões e a superfície e, dependendo do íon, poderia ocorrer adsorção ou redução.

A superfície é pouco definida dificultando a identificação do tipo de adsorção (física ou química) que ocorre. Vários tipos de ligações podem ser identificados entre a superfície e os íões adsorvidos: força de *Van der Waals* (adsorção física), adsorção química e pontes de hidrogênio.

Na adsorção física não há troca de elétrons, a superfície da partícula e a substância absorvida estabelecem uma sequência de forças de Van der Waals. É um processo reversível que rapidamente atinge o estado de equilíbrio, não necessitando de energia de ativação e podendo formar múltiplas camadas de moléculas adsorvidas de acordo com a pressão e temperatura. Carroll, *et al.* (2013) afirmam que a velocidade de adsorção do catião à nZVI

pode ser descrita em 3 processos: difusão do catião desde o seio da solução até à partícula, difusão intraparticular e a própria adsorção do catião já no interior da partícula. Os autores asseguram que sendo a adsorção um processo muito rápido, este não influencia a velocidade global do mecanismo. Assim, a velocidade global será controlada por difusão. Para descrever o fenómeno de adsorção de iões sobre sólidos utilizam-se isotérmicas (Freundlich e Langmuir) que têm um proposto de equações que ajustam os dados de adsorção para a situação comum à qual um líquido é adsorvido em sólidos.

A isotérmica de Freundlich considera a heterogeneidade da superfície, assim sempre que os dados e uma solução se ajustem à equação será possível que esta seja uma superfície heterogênea. Esta isotérmica é aplicável tanto á adsorção química como a adsorção física.

A isotérmica de Langmuir obtém-se combinando as equações de velocidade de adsorção e de dessorção e considera a adsorção dependente da velocidade com que as partículas colidem com a superfície, sendo esta proporcional à concentração. A aplicação desta isotérmica parece fornecer bons ajustes para a adsorção química. Neste tipo de adsorção é necessária uma energia de ativação e geralmente estabelece-se uma monocamada. Em geral a adsorção química é de natureza mais específica com troca de eletrões estabelecendo ligações químicas entre eles. Este tipo (adsorção química ou ligação) é frequentemente irreversível e assume-se que é adsorvida apenas uma monocamada de soluto. O poro da superfície da nanopartícula é preenchido e deste modo não é possível ocorrer novamente outro processo de adsorção, assim a superfície pode atingir a saturação e nesse momento atingir a adsorção máxima.

2.3.3 CONSEQUÊNCIAS DA UTILIZAÇÃO DE nZVI NO MEIO AMBIENTE E NA SAÚDE

No que se refere ao impacto ambiental as conclusões dos são controversas dependendo das análises realizadas.

Segundo os autores que não consideram a possibilidade das nanopartículas um problema ambiental, a utilização de nZVI baseia-se na reatividade do ferro tendo tempo de vida limitado. Neste caso considera-se que as nZVI formam óxidos de ferro após reação, sedimentos que existem naturalmente, assim sendo, concluem os autores, não há consequências adversas das nZVI sobre o meio ambiente. Além destes aspectos, os estudos realizados indicaram-nos que a injeção de nanopartículas bimetálicas não inibiu o crescimento de micróbios.

É importante realçar que a toxicidade de uma partícula corresponde às suas características e propriedades físico-químicas, enquanto o risco de exposição está sempre relacionado com a concentração inalada que irá atingir o órgão (Pereira, 2014).

As nZVI são potencialmente tóxicas para os organismos vivos, pois o seu pequeno tamanho e alta reatividade redox das nZVI apresentam um impacto potencial negativo na saúde humana. Alguns estudos demonstram que as nanopartículas são capazes de penetrar no organismo humano através de diversas vias de entrada: inalação, ingestão e contacto dérmico. Destas a inalação por via respiratória é a mais provável de ocorrer, aquando do manuseamento de nanomateriais tanto em processos de uso, de produção ou de fabrico.

Contudo, o potencial de benefícios *versus* malefícios o ambientais do uso das nZVI ainda é bastante desconhecido, carecendo por isso de mais investigação.

2.3.4 NANOPARTÍCULAS DE FERRO ZERO-VALENTE VERDES

A integração dos princípios de química verde na nanotecnologia é uma das questões-chave de pesquisa em nanotecnologia. Nas últimas décadas a investigação neste novo campo, a química verde, tem acoplado os interesses da inovação química simultaneamente com a exploração de metodologias e técnicas químicas que reduzem ou eliminam o uso de solventes e reagentes e até mesmo a produção de produtos tóxicos que são nocivos para a saúde humana e para o meio ambiente.

Associada à química verde, a nanotecnologia apresenta grande importância no desenvolvimento de tecnologia sustentável, possibilitando a exploração de e recursos naturais, como sejam os extratos de plantas, vegetais ou mesmo os resíduos industriais tais como os resíduos resultantes da cozedura da cortiça, ricos em compostos e substâncias de enorme importância (elevada capacidade anti-oxidante).

A indústria corticeira é uma das mais importantes em Portugal, existindo aproximadamente 800 empresas a operar no sector. Os efluentes produzidos pela indústria corticeira resultam essencialmente dos processos de cozedura da cortiça e da lavagem das rolhas. Estas duas etapas envolvem a utilização de água e/ou reagentes líquidos. A mesma água pode ser utilizada cerca de 20-30 vezes em diferentes “caldeiradas” (carga de cortiça para uma cozedura), sendo a temperatura da fervura de cerca de 100°C e o arrefecimento durante períodos irregulares. Deste processo de cozeduras repetidas resulta um efluente escuro contendo uma elevada carga orgânica com níveis de CQO (Carência Química de Oxigénio) entre 4,5 e 5,5 g/L e CBO (Carência Bioquímica de Oxigénio) entre 1,1 e 1,8 g/L e um elevado teor em polifenóis (0,6-0,9 g/L). Os compostos que são libertados no efluente derivam da cozedura do material lenhoso que é a cortiça, e incluem ácidos fenólicos (gálico,

protocatecuico, vanílico, siríngico, ferúlico e elágico), taninos, 2,4,6-tricloroanisol (TCA) e pentaclorofenol. Estes compostos fenólicos presentes no resíduo são promissores agentes redutores para produção de nZVI.

As principais vantagens deste método de produção de nZVI a partir de efluentes resultantes da cozedura de cortiça são:

- Menor nível de toxicidade do agente de redução utilizado em comparação com método de boro-hidreto;
- A matriz do resíduo apresenta-se rica em compostos fenólicos e taninos prolongando a reactividade das nZVI (Nadagouda *et al.*,2010);
- A valorização dos produtos naturais que, em alguns casos, são considerados resíduos e não apresentam valor acrescentado;
- O facto de alguns dos resíduos ou extratos terem elevada solubilidades na água, baixa toxicidade e poderem actuar como uma fonte de nutrientes que podem aumentar a biodegradação complementar (Hoag *et al.*, 2009).

CAPÍTULO III – ESTUDO DE CASO

3.1 LOCALIZAÇÃO

Em Portugal existem situações de contaminação de solos dispersas ao longo do território, embora geograficamente limitadas, em consequência de atividades industriais e urbanas que entraram em declínio encontrando-se atualmente desativadas ou abandonadas. As áreas industriais mais importantes encontram-se localizadas na zona litoral, mais especificamente nos grandes estuários: Porto, Aveiro, Lisboa, Setúbal e Sines. Existem muitos locais, alguns relativos a indústrias já encerradas, sem condições para armazenar resíduos industriais, os quais têm vindo a contaminar os solos e os recursos aquíferos.

As amostras de solo contaminado utilizadas para este trabalho foram recolhidas em Janeiro de 2015, no interior de um complexo industrial em fase de reconversão situado a sul da cidade de Lisboa, na cidade do Barreiro, junto à margem esquerda do rio Tejo (Figura 3.1) -Parque Industrial do Barreiro-.



Figura 3.1 - Localização da recolha de amostras.

3.1.1 CONTEXTO GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO LOCAL

Na área onde foram recolhidas as amostras (Figura 3.2) encontram-se terrenos do Pliocénico (Pais *et al.*, 2006).

As sondagens efetuadas na área intersectaram areias de grão grosseiro a médio, com matriz silto-argilosa, de cor amarelada a alaranjada, com intercalações argilosas centimétricas, de cor avermelhada (Correia, *et al.*, 2011). Dada a natureza destas areias admitiu-se que a porosidade efetiva na área de testes terá o valor de 15% (Fetter, 1993). Da base para o topo desta formação ocorrem conglomerados pouco espessos e descontínuos, seguidos por areias frequentemente arcósicas, finas a grosseiras, de génese fluvial com intercalações lenticulares argilosas. Esta formação em espessura muito variável pode atingir um máximo de cerca de 300 m. No seio das areias podem ocorrer blocos isolados de arenitos cretácicos e nódulos de sílex. Na fração argilosa predominam a ilite e a caulinite (na região de Coia).

Esta área insere-se no sistema multiaquífero da margem esquerda da Bacia do Tejo. Face à proximidade da foz do rio Tejo, ocorre na zona de amostragem a influência do efeito de maré sobre as cotas do nível freático que se posiciona entre os 4,0 e os 5,0m de profundidade.

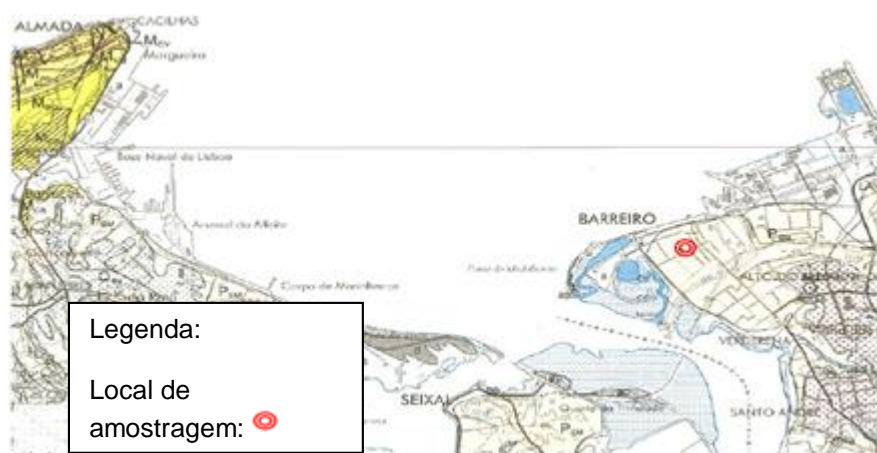


Figura 3.2 - Área onde foram recolhidas as amostras (extrato da Carta Geológica de Portugal na escala 1:50 000, 34-DLisboa, INETI, 2005).

3.1.2 CONTAMINANTES DO SOLO

O Parque Empresarial do Barreiro, onde as amostras foram recolhidas, abrange 30 hectares dos quais 300m² foram reservados para efectuar estudos. O complexo industrial que esteve instalado neste local durante mais de meio século conteve como atividades principais o fabrico de ácido sulfúrico (a partir de sulfuretos maciços polimetálicos) e de adubos.

Previamente ao início deste estudo o local foi alvo de uma avaliação do potencial de contaminação. A avaliação foi realizada em duas fases: uma primeira fase em Outubro de 2003 e uma segunda fase em Julho de 2005. Este estudo de avaliação do potencial de contaminação foi levado a cabo por várias empresas entre elas *Volda – Engenharia e Gestão Industrial, Lda.*, a *eGiAmb* e a *Weber Portugal*.

Mais recentemente foi realizada uma nova avaliação dos principais elementos contaminantes presentes no solo. Os dados apresentados neste capítulo foram obtidos pela empresa *Geoplano Consultores S.A.* e *LNEC* (Laboratório Nacional de Engenharia Civil) (Correia, *et al.* 2011). A avaliação foi efectuada através de 3 sondagens na área (Figura 3.3) com amostragem contínua e integral do solo através do método *Direct Push Soil Sampling* (ASTM D6282 05). As amostragens de solos foram efetuadas na zona não saturada, até aos 4,0 m de profundidade, em Dezembro de 2010. Os horizontes a investigar foram seccionados em função da profundidade e da proximidade ao nível freático. Consideraram-se duas profundidades de análise:

- Um horizonte mais superficial entre 1,0 - 1,5 m;
- Outro mais profundo entre 3,0 – 3,5 m-

As amostras de solo foram acondicionadas em tubos de *liner* transparente com 100 cm de comprimento, seleccionando-se posteriormente os troços para análise química.

Os resultados dos ensaios efetuados sobre as amostras recolhidas revelaram a presença de concentrações elevadas de metais pesados no solo, tais como, Cr, Pb, As, Ni, Sn, Co e Ba com predomínio Zn e Cu (Tabela 3.1).



Figura 3.3 - Localização dos pontos de amostragem inicial.

Tabela 3.1 - Resultado da avaliação inicial ao solo contaminado.

Elementos Químicos	S1QMP		S2QMP		S3QMP	
	(0.5-1.0m)	(3.0-3.5m)	(0.5-1.0m)	(3.0-3.5m)	(0.5-1.0m)	(3.0-3.5m)
	(mg/Kg)	(mg/Kg)	(mg/Kg)	(mg/Kg)	(mg/Kg)	(mg/Kg)
As	72	11	4	3700	8.1	220
Ba	300	14	16	19	67	17
Cr	5.3	9.7	9.4	15	5.8	7.2
Pb	190	18	6.3	320	220	44
Zn	270	46	110	6600	83	49
V	6.2	16	10	16	7.8	12
Cu	920	210	160	4300	440	270

CAPÍTULO IV – MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e as metodologias aplicadas na remediação de solos contaminados com metais pesados, nomeadamente Crómio (Cr), Zinco (Zn), e Cobre (Cu) utilizando nanopartículas de ferro zero valente.

O trabalho experimental foi realizado no laboratório REQUIMTE/LAQV do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

4.1 EQUIPAMENTO

Os equipamentos utilizados ao longo de todo o estudo foram: espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 300 UV usado na medição de absorvâncias (Abs) para avaliar a concentração de crómio ainda presente na solução; potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT 12 com o software GPES 4.9 (Metrohm Autolab), no qual foi utilizado um eléctrodo de referência, um eléctrodo de trabalho e um eléctrodo auxiliar (Figura 4.1) usados para medição da corrente do pico (I_p em amperes) de modo a avaliar a concentração de zinco e cobre ainda presente em solução; e um agitador Multimatic-9N, usado para agitação constante das soluções em estudo.



Figura 4.1 – Potenciostato -galvanostato Autolab PGSTAT 12.

4.2 REAGENTES

Durante a realização deste trabalho foram utilizados sempre reagentes de pureza adequada à operação (analítica ou não) envolvida, nomeadamente reagentes de grau de pureza “P.A.”. Os mais relevantes foram:

- Cloreto de ferro (III) hexahidratado 99% ($\text{FeCl}_{3.6}\text{H}_2\text{O}$) – Merck
- Nitrato de potássio 99% (KNO_3) – Sigma-Aldrich
- Reagentes FRAP P.A.

Foram também utilizados:

- Resíduo de cozedura da cortiça – Corticeira Amorim
- Solo contaminado – Quimiparque, Barreiro

As soluções e diluições utilizadas neste trabalho foram preparadas utilizando água desionizada (resistividade igual $15.0\text{M}\Omega.\text{cm}$) obtida através de um sistema de purificação de água (Milipore Elix 3 Advantage).

4.3 AMOSTRAGEM DE SOLOS

O solo utilizado para estes ensaios foi apresentado no Capítulo III - Caso de Estudo. Na Figura 4.2 é possível verificar o local exacto de onde foi recolhida a amostra.



Figura 4.2 – Local de recolha da amostra assinalado com uma seta a vermelho.

A extração do solo contaminado foi efectuada pela empresa Geoplano Ambiente no dia 15 de Janeiro de 2015 extraíndo dois *liners* de amostras de solo a diferentes profundidades (entre 0-1m de profundidade (*liner 1*) e entre 1-2m de profundidade (*liner 2*)) (Figura 4.4). Para a extração utilizou-se um equipamento específico *Geotool* onde é colocado o *liner* vazio, que ao perfurar o solo recolhe a amostra dentro do *liner* (Figura 4.3).



Figura 4.3 – Equipamento de recolha da amostra.



Figura 4.4 – *Liners* com amostras a diferentes profundidades (*Liner 1* - Esquerda; *Liner 2* - Direita).

Após a extração do solo as amostras foram devidamente acondicionadas de forma a manter as condições geológicas e evitando assim a decomposição ou alterações de compostos orgânicos, microbiológicos, alterações de temperatura e de pH. Posteriormente, as amostras foram transportadas para o Laboratório Requite no Porto onde foram realizados os ensaios.

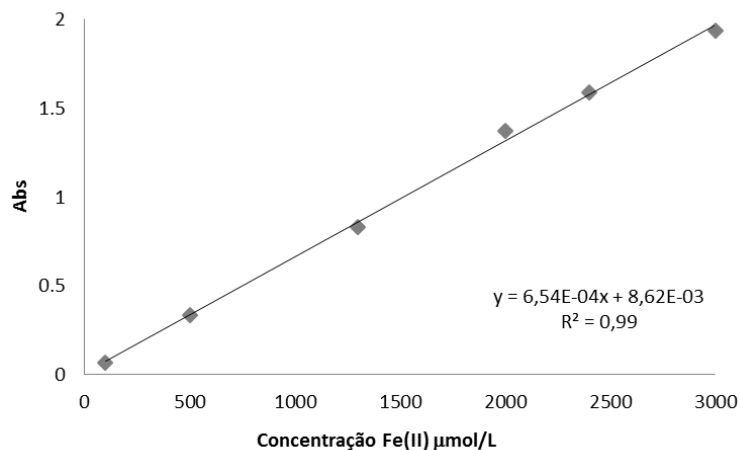


Figura 4.6 – Curva de calibração para determinar a capacidade antioxidante do efluente da cortiça.

A capacidade do efluente em produzir nZVIs foi avaliada utilizando uma mistura de 1 ml de efluente com 250 μL de uma solução de ferro (III) (0,1 M).

Tabela 4.1 – Resultados do efluente da cozedura da cortiça para o método de FRAP.

Efluente da cortiça	Abs	Abs média	Concentração $\mu\text{mol/L}$
Efluente concentrado	2.62	2.68	4091.00
	2.75		
Efluente diluído 5x	1.15	1.15	1744.00
	1.15		
Efluente diluído 10x	0.66	0.61	914.95
	0.55		
Efluente diluído 20x	0.35	0.33	493.70
	0.31		

À semelhança do estudo “*Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts*” (Machado *et al*, 2012) concluímos que o efluente resultante da cozedura da cortiça tem elevada capacidade antioxidante capaz de formar nZVI em solução (Figura 4.7). Para os ensaios de remediação de solo contaminados com metais pesados a produção de nZVI foi feita com efluente da cortiça diluído 10 vezes.



Figura 4.7 – Produção de nZVI verdes a partir do efluente da cozedura da cortiça.

4.4.2 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis)

Os espectrofotômetros UV-Vis têm sido usados nos últimos 35 anos e tornaram-se num dos instrumentos analíticos mais importantes existentes atualmente nos laboratórios. Este é caracterizado pela sua simplicidade, versatilidade, velocidade, precisão e relação custo/eficiência. Existem diferentes tipos de espectrómetros UV-Vis: com um feixe de luz e com um feixe duplo de luz. O mais comum é o de feixe duplo que consiste numa fonte de luz UV-Visível que se reparte em duas células através das quais passa o feixe de luz e um detetor para medir a quantidade de luz que passa através das células. Tal como mostra a Figura 4.8, o feixe da fonte luminosa atinge um espelho rotativo que o direciona alternadamente através das células de referência e da amostra.

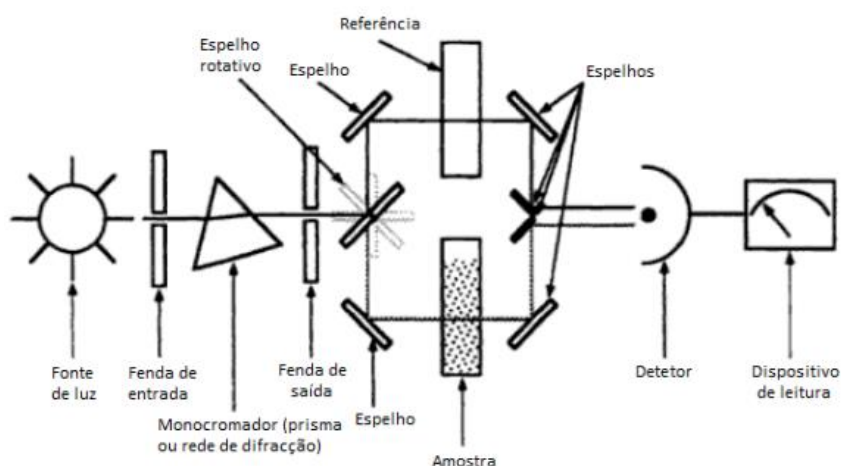


Figura 4.8 – Espectrofotómetro de duplo feixe. Um espelho rotativo envia, alternadamente, a luz monocromática para as células de referência e da amostra.

Uma molécula de qualquer substância tem uma energia que pode ser considerada como a soma das energias dos seus eletrões, energia de vibração entre os seus átomos e a energia associada à rotação da molécula. Os níveis eletrónicos de moléculas simples estão amplamente separados e, normalmente, só a absorção de um fóton com energia elevada (pequeno comprimento de onda) pode excitar uma molécula. Em moléculas complexas os níveis de energia podem estar mais próximos espacialmente e os fótons próximos da luz 5 ultravioleta e visível podem promover a transição de eletrões de um nível de energia estável para um nível superior. Ou seja, estas substâncias vão absorver luz em áreas próximas da região do ultravioleta (400 nm; 595 – 299 kJ/mol) e visível (400-800 nm; 299-149 kJ/mol). As transições entre níveis de eletrónicos requerem muito mais energia, por isso a radiação necessária para que ocorrem é de maior energia e menor comprimento de onda. Transições entre outros níveis de energia, como por exemplo, vibratória ou rotativa, apenas requerem radiação na gama dos infravermelhos (vibratória) ou micro-onda (rotativa). À temperatura ambiente, a maioria das moléculas estão no nível mais baixo de energia eletrónica, bem como no menor nível de vibração, o “estado fundamental”. A absorção da luz UV ou visível permite a promoção de um eletrão de no estado fundamental para o nível eletrónico excitado. A transição eletrónica é acompanhada por transições vibratórias e rotativas para que a mesma se possa dar. Isto explica porque é que as bandas de absorção UV-Vis são caracteristicamente amplas. O facto de existirem muitas transições eletrónicas possíveis não significa que estas irão ocorrer. Existem regras complexas baseadas na simetria dos estados fundamental e excitado da molécula. Basicamente, as transições eletrónicas são permitidas se a orientação do spin do eletrão não se alterar durante as mesmas e se as simetrias das funções iniciais e finais forem diferentes.

A radiação eletromagnética é constantemente notada através da nossa visão e capacidade de sentir calor radiante. É caracterizada por um modelo ondulatório, cujas ondas são dependentes de diversos parâmetros: velocidade de propagação, frequência, comprimento de onda e amplitude. Pode ser considerado em termos de movimento de onda onde λ é a distância entre dois picos sucessivos. A frequência, ν , é o número de picos que passam um certo ponto por segundo. Estes dois termos estão relacionados da seguinte forma: $c = \nu\lambda$, em que c é a velocidade de propagação da luz no vácuo. No entanto, esta teoria não explica fenómenos como a absorção e a emissão de energia radiante, pelo que se deve recorrer à teoria corpuscular em que se admite a presença de fótons com uma energia proporcional à frequência. A radiação absorvida é característica da substância. Por exemplo, uma substância que contenha um ião de crómio hidratado é de cor púrpura porque esse ião absorve a luz amarela e é transparente a outras cores. Assim sendo, a quantidade de crómio numa solução pode ser determinada medindo o grau de absorção da luz amarela em condições padronizadas (Figura 4.9).



Figura 4.9 – Soluções com diferentes concentrações de crómio utilizadas para a curva de calibração pelo método UV-Vis.

Qualquer substância solúvel pode ser quantificada. Se a substância não apresentar coloração ou apresentar uma coloração fraca pode ser adicionada uma outra que, reagindo com esta, lhe confira cor.

4.4.3 VOLTAMETRIA CICLÍCA (CV)

O método electroquímico de voltametria cíclica (*Cyclic Voltammetry*, CV) é um dos métodos mais versáteis no campo da electroquímica e da electroanalítica. As suas aplicações estendem-se desde o estudo de radicais e caminhos de reacção aos estados de oxidação das espécies em solução. Foram também desenvolvidas algumas variantes desta técnica para aplicação no estado sólido, nomeadamente no campo dos transístores de efeito de campo sensíveis a iões (*ion-sensitive field-effect transistor*, ISFET) mas estas aplicações requerem ainda a presença de uma pequena quantidade de solução ou gel. Muita da informação fornecida pelos métodos electroquímicos como a CV é importante para a compreensão de fenómenos associados à conversão de energia solar e dos modelos reacionais que descrevem processos catalíticos.

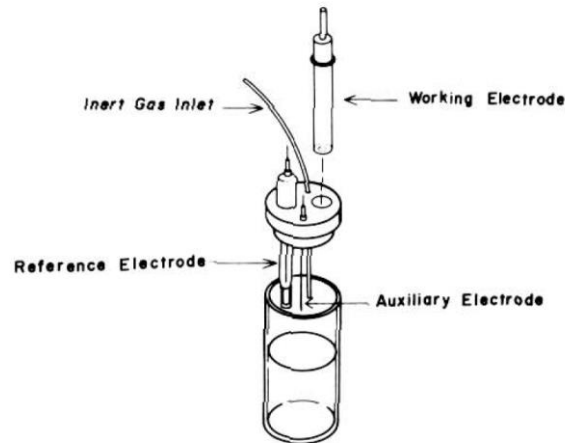


Figura 4.10– Célula electroquímica (adaptado de Kissinger,1983).

Num ensaio de electroquímica usa-se tipicamente uma célula de três eléctrodos associada a um potencióstato (Figura 4.10). A voltagem ou potencial de controlo é aplicada ao eléctrodo de trabalho relativamente ao eléctrodo de referência. O potencial é aplicado num processo de varrimento desde um valor inicial (E_{inicial}) até um valor final (E_{final}). No E_{final} a direcção do varrimento é invertida (Figura 4.11). O varrimento pode ser interrompido a qualquer altura para estudo do sistema ou poderá continuar ciclicamente entre o potencial inicial e final. Representa-se como resultado, tipicamente, a corrente de resposta do sistema versus potencial aplicado (Figura 4.12).

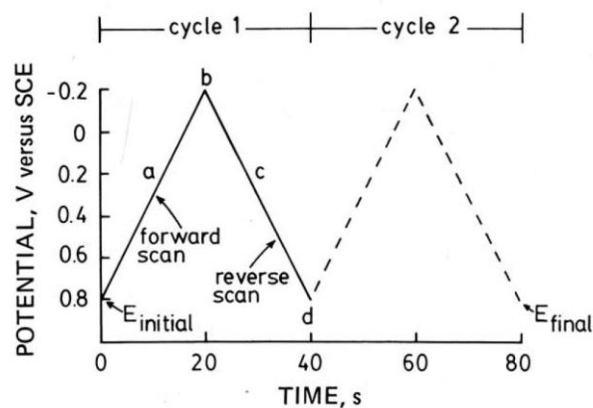


Figura 4.11 – Varrimento típico de uma Voltametria Cíclica: aplicação de uma onda triangular com mudança de sentido de varrimento aos -0.2 V e 0.8 V usando como referência um eléctrodo saturado de calomelanos -SCE, (adaptado de Kissinger,1983).

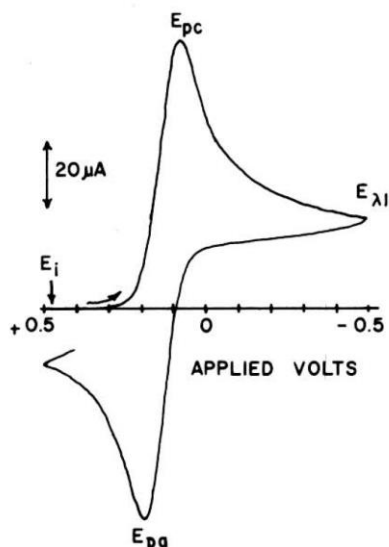


Figura 4.12 – Voltamograma típico (adaptado de Mabbott,1983).

Na Figura 4.12, em que se mostra um Voltamograma para os sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$, pode ver-se o varrimento de potencial desde $E_{\text{inicial}} = + 0.5 \text{ V}$ até ao $E_{\text{final}} = - 0.5 \text{ V}$. A corrente registada cresce até um máximo (pico E_{pc}) e decresce de seguida. Ao inverter-se a direcção do varrimento observa-se agora um pico com corrente negativa denotado por E_{pa} Figura 4.12. Atendendo ao sistema em estudo E_{pc} corresponde à reacção:



Pois estamos em varrimento para potenciais mais positiva e portanto a fornecer electrões ao eléctrodo de trabalho.



O modelo teórico para a Voltametria Cíclica poderá ser consultado em livros de texto tais como Bard (2000) e muitas outras fontes.

A Voltametria Cíclica tem sido utilizada para a análise de metais em solos e outras matrizes ambientais. A sua grande vantagem reside no facto de ser um método capaz de determinar o estado de oxidação das espécies, ou seja, distingue por exemplo o Zinco (II) do Zinco (0), espécies com grau de toxicidade muito diferente. Esta é uma vantagem evidente face a técnicas que apenas determinam os teores totais de metais como são a Absorção Atómica (AAS, GF-AAS) e a espectroscopia por plasma induzido associada a espectroscopia de massa (ICP-MS). Tratando-se de uma área da electro-análise já bastante desenvolvida, as suas aplicações no campo ambiental são extensas como pode ser consultado no artigo de revisão de Farghaly *et al.* (2014).

4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.5.1 CONCENTRAÇÃO DE METAIS CONTAMINANTES EM ESTUDO

Antes de se iniciar a remediação do solo recolhido com as nZVI em estudo, para cada amostra de solo correspondendo a cada *liner* de profundidade diferente foi determinada a concentração inicial dos metais crómio, zinco e cobre para posterior avaliação da remediação.

Cada amostra foi homogenizada e foram recolhidas 40g de solo. A extração dos metais pesados do solo foi feita sob agitação com uma solução de KNO_3 0,01M “*overnight*”, seguida de várias sequências de filtração e centrifugação até se obter uma solução límpida. Para quantificação de cada metal foi necessário fazer rectas de calibração de concentração padrão.

Metodologias Analíticas para quantificação dos metais em estudo:

- Crómio – Espectroscopia Ultravioleta – Visível (procedimento definido pelo laboratório)
- Zinco – Voltametria Cíclica (procedimento definido pelo laboratório)
- Cobre – Voltametria Cíclica (procedimento definido pelo laboratório)

Ao longo dos vários ensaios de remediação o procedimento de extração dos metais pesados do solo e o consequente método de quantificação foi efectuado sempre do mesmo modo.



Figura 4.13 – Extração “*overnight*” dos metais pesados das amostras de solo.

4.5.2 ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO UTILIZANDO nZVI VERDES

Após avaliação inicial dos teores de metais pesados presentes nas amostras elegeu-se a amostra com maior concentração dos metais em estudo para se efectuar os ensaios de remediação do solo com nZVI.

Com base nos conhecimentos já adquiridos em trabalhos similares (Machado, 2013), procedeu-se à remediação do seguinte modo:

Foram preenchidas 4 colunas de ensaio (Figura 4.14) com 200 g de amostra de solo do *liner 1*, obtendo assim a coluna preenchida com 28 cm. De modo a simular as condições reais do solo, a amostra na coluna foi compactada. De seguida, cada uma das colunas foi injectada com um volume de 10 mL de uma solução aquosa de ferro (III) a 5 cm de profundidade do topo da amostra. A solução aquosa de ferro (III) injectada em cada coluna continha diferentes volumes da mesma concentração de ferro (III) 0,1M anteriormente preparada (tabela 4.2): 23 μL , 47.4 μL , 118.7 μL e 237.4 μL de ferro (II). Após o solo absorver a primeira injeção da solução foi de imediato injectado em cada amostra um volume de 20 mL efluente resultante da cozedura da cortiça (com um fator de diluição de 10vezes).

Tabela 4.2 - Concentração de nZVI verdes utilizadas nos ensaios de remediação.

Volume de Ferro (III) injectado (μL)	Concentração de nZVI verdes/g solo
23	6.8×10^{-4}
47.4	1.4×10^{-3}
118.7	3.4×10^{-3}
237.4	6.9×10^{-3}

Ao adicionarmos o ferro (III) e posteriormente o efluente, este vai arrastar o ferro (III) que ficou retido no topo arrastando-se progressivamente ao longo de toda a coluna simultaneamente proporciona a formação das nZVI verdes no solo, junto com o contaminante. Este processo evita assim, a perda de reactividade das nZVI que acontece quando produzidas fora do solo.



Figura 4.14 – Coluna preenchida com 200g de solo contaminado com metais pesados.

Após 24h de reacção o solo foi retirado de cada coluna em 4 fracções de 7cm de profundidade cada (Figura 4.15). Procedeu-se à extração dos metais de cada uma das fracções, pelo método anteriormente descrito, de modo a avaliar a remediação ao longo da coluna. Posteriormente, para cada fracção foram quantificados os metais em estudo, tendo em conta as concentrações iniciais, obtendo-se assim percentagens de remediação para o crómio, zinco e cobre ao longo da coluna para cada uma das concentrações de nZVI verdes testada nos ensaios.

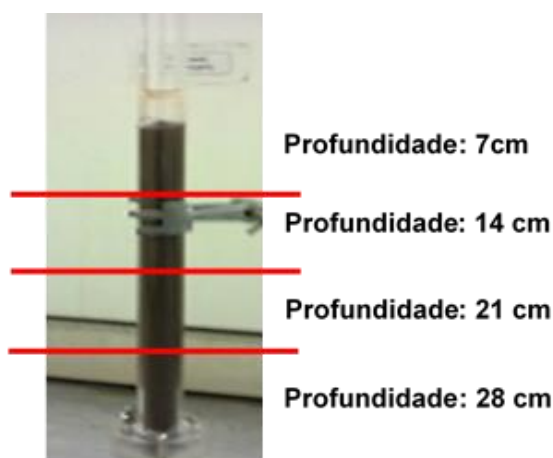


Figura 4.15 – Separação das fracções de amostra de solo da coluna a diferentes profundidades.

4.5.3 OPTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE REACÇÃO DAS nZVI VERDES

Para este ensaio foi usada apenas a concentração de nZVI verdes (3.4×10^{-3} mg nZVI verdes/g solo) que no passo anterior foi identificada como a mais eficaz para a remediação.

Foram preenchidos 7 tubos de ensaio contendo 20g de solo cada um, de seguida e, de acordo com o referido anteriormente, foi injectado um volume de 2 mL de solução aquosa ferro (III) 0.1M seguido de 4 mL de efluente da cozedura da cortiça. Foram estudados vários tempos de reacção, 1, 2, 4, 5, 6 e 7 dias. Para cada um dos tempos de reacção procedeu-se á extração e determinada a concentração de cada metal.

4.5.4 ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO UTILIZANDO nZVI SÍNTÉTICAS

As NANOFER 25S são produzidas pela empresa Nano Iron S.R.O localizada na República Checa sendo estas as nZVI sintéticas escolhidas para remediação do solo contaminado com metais pesados (Figura 4.16). As NANOFER 25S têm uma distribuição de tamanho de partícula entre os 20-10nm e um tamanho de partícula médio de 50nm a área superficial é de $20\text{-}25\text{m}^2$.

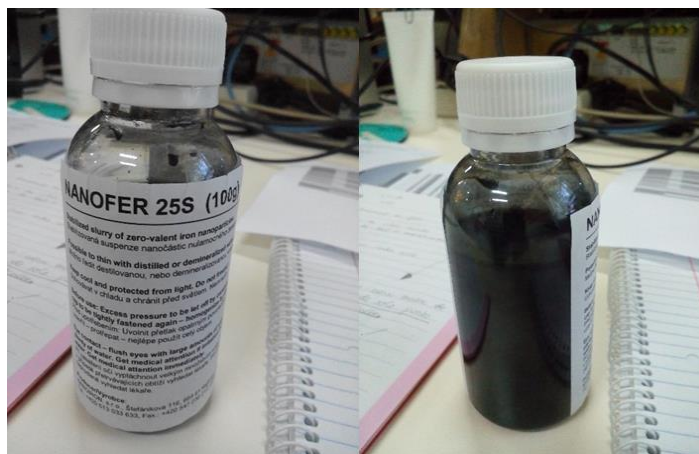


Figura 4.16 – Partículas de ferro zero valente sintéticas (NANOFER 25S).

A concentração de nZVI sintéticas utilizada para este ensaio é de 3.4×10^{-3} mg nZVI sintéticas /g solo (igual á concentração das nZVI verdes escolhida como mais eficaz). O procedimento de ensaio é igual aos passos anteriormente descritos. Inicia-se o ensaio com o preenchimento da coluna com 200g de solo do *liner 1* prosseguindo-se a injeção das nZVI sintéticas, após 24h de reacção o solo é extraído da coluna em 4 fracções. Para cada uma das fracções são extraídos e analisados os 3 metais em estudo.

CAPÍTULO V – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1 CONCENTRAÇÃO DE METAIS CONTAMINANTES EM ESTUDO

Antes de se iniciar a remediação do solo com as nZVI foi necessário saber o estado deste em termos de presença dos metais contaminantes e para os quais se pretendia avaliar a eficácia da remediação. O diagnóstico inicial do estado do solo recolhido em termos de metais contaminantes (Cr, Zn e Cu) foi efectuado através da determinação destes metais pelos métodos analíticos atrás apresentados. Foi assim efectuada uma curva de calibração para determinação da concentração de cada um dos metais em estudo nas duas secções do *liner* recolhidas (0 a 1 m e 1 a 2 m) e analisadas.

Na Figura 5.1. mostra-se a recta de calibração para a determinação do crómio. Nesta recta de calibração há a realçar o elevado valor do R obtido fruto da boa precisão alcançada na preparação dos padrões e do baixo erro do método.

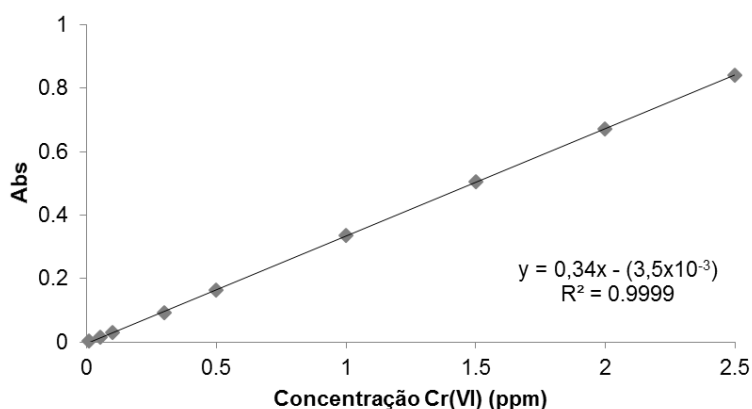


Figura 5.1 – Recta de calibração para determinação da concentração de crómio.

Na tabela 5.1 apresentam-se os resultados obtidos para cada uma das profundidades. De realçar que todos os ensaios foram realizados em duplicado. Face à elevada concentração de metal em análise, as amostras foram diluídas com o factor de diluição indicado na tabela e que possibilitou assim a utilização da recta de calibração do método de análise. A concentração dos metais na amostra diluída foi assinalada como Concentração (*) (ppm) na

tabela. A concentração real de metal na amostra é apresentada na coluna com a indicação de: Concentração (ppm).

No que se refere ao Cr^{6+} regista-se uma pequena diferença de concentração entre as duas profundidades analisadas. As diferenças entre duplicados são bastante pequenas como é atestado pela amplitude da medida.

Tabela 5.1 – Concentração inicial de crómio em ambas as amostras recolhidas.

Amostra a diferentes profundidades	Abs	Concentração (*) (ppm)	Média da Concentração (ppm)	Amplitude de Medida
0-1m	0.015	0.14	0.14	0.01
	0.017	0.15		
1-2m	0.011	0.11	0.12	0.02
	0.014	0.13		

(*) Amostra diluída de 2.5 vezes.

A curva de calibração para o zinco é mostrada na Figura 5.2 onde também se realça o elevado valor do R obtido.

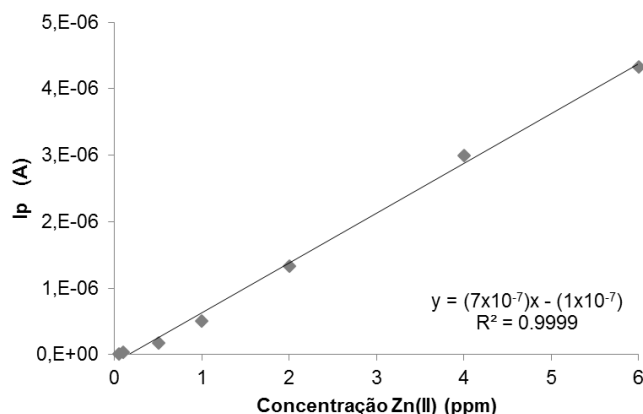


Figura 5.2 - Recta de calibração para determinação da concentração de zinco.

Na tabela 5.2 apresenta-se as concentrações de zinco presentes no solo original e para as duas profundidades analisadas. De realçar que para este metal as diferenças de concentração entre as profundidades 0-1 m e 1-2 m apresentam já alguma diferença. A camada mais superficial (0-1 m) demonstra uma concentração cerca de 44% superior ao valor registado para a camada mais profunda (1-2m). As amplitudes de medida são cerca de 2% para a camada superficial e cerca de 10% para a camada mais profunda. Valores bastante aceitáveis para amostras ambientais.

Tabela 5.2 - Concentração inicial de zinco em ambas as amostras recolhidas.

Amostra a diferentes profundidades	Ip	Concentração (*) (ppm)	Média da Concentração (ppm)	Amplitude de medida
0-1m	1.29×10^{-6}	13.56	13.34	0.31
	1.24×10^{-6}	13.12		
1-2m	9.20×10^{-7}	9.90	9.25	0.92
	7.90×10^{-7}	8.60		

(*) Amostra diluída 10 vezes.

Na Figura seguinte (Figura 5.3) apresenta-se a recta de calibração para a determinação dos teores de cobre nas amostras reais. Também nesta recta de calibração de deve realçar o elevado valor de R fruto da elevada precisão e reprodutibilidade do método e procedimentos utilizados.

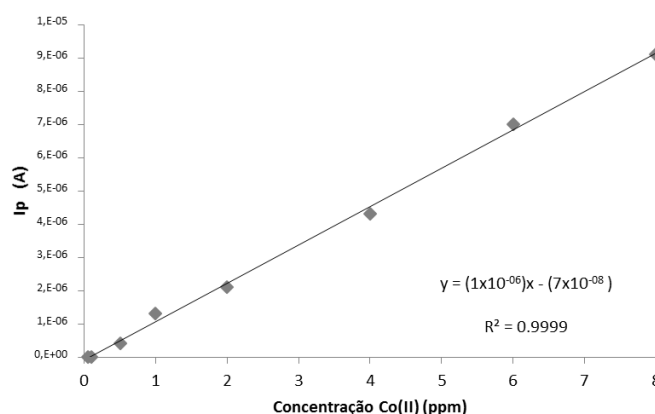


Figura 5.3 – Recta de calibração para determinação da concentração de cobre.

Na tabela 5.3 são apresentados os dados relativos à determinação de Cu^{2+} nas amostras reais de solos e para as duas profundidades consideradas. Para este metal observa-se que os teores de cobre são 50% mais elevados para a maior profundidade quando comparada com a camada mais superficial. As amplitudes de medida situam-se entre os 4.8 e os 6.3%. Valores bastante razoáveis para este tipo de amostras.

Tabela 5.3 – Concentração inicial de cobre em ambas as amostras recolhidas.

Amostra a diferentes profundidades	Ip	Concentração (ppm)	Média da Concentração (ppm)	Amplitude de Medida
0-1m	2.49×10^{-7}	63.76	66.74	4.21
	2.79×10^{-7}	69.72		
1-2m	5.74×10^{-7}	128.78	124.51	6.04
	5.31×10^{-7}	120.24		

(*) Amostra diluída 20 vezes.

Com base nos resultados obtidos seleccionou-se para os ensaios de remediação do solo com nZVI o *liner* da camada mais superficial do solo, 0 a 1 m. Foi nesta camada que se determinou a maior concentração de crómio e zinco, além disso considera-se também que a camada mais superficial é a que mais interfere com a actividade humana: É a partir desta camada que se produzem as poeiras inaladas pelos trabalhadores da área e habitantes das proximidades. Não pretendemos deste modo menosprezar os efeitos da contaminação do solo em profundidade, nomeadamente no aspecto da contaminação dos lençóis freáticos, mas foi uma opção que obrigatoriamente teria que ser tomada face às limitações temporais e materiais do estudo.

5.2 ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO UTILIZANDO nZVI VERDES

Apresentam-se de seguida os resultados obtidos para os ensaios de remediação utilizando as nZVI verdes. Foram preparadas quatro colunas a partir do solo homogeneizado recolhido entre 0 e 1 m tal como descrito atrás no capítulo 4. Em cada uma das colunas foi testada uma concentração específica de nZVI: 6.8×10^{-4} , 1.4×10^{-3} , 3.4×10^{-3} e 6.9×10^{-3} mg de nZVI por grama de solo.

Na tabela 5.4 apresentam-se os resultados obtidos para a remediação do crómio utilizando uma concentração de 6.8×10^{-4} mg nZVI/g solo. Recorde-se que da coluna de solo com uma altura total de 28 cm se retiraram para análise quatro porções contendo as seguintes profundidades da coluna: 0-7 cm, 7-14 cm, 14-21 cm e 21 a 28 cm. Nas tabelas estas porções são apenas identificadas pelo seu limite inferior. A remoção de crómio neste ensaio variou entre 49 e 15% com baixas amplitudes de medida.

Tabela 5.4 – Remediação de crómio utilizando 6.8×10^{-4} mg nZVI/g solo.

Ensaio a diferentes profundidades (cm)	Abs	Concentração (ppm)	Remediação (%)	Média de Remediação (%)	Amplitude de Medida
7	0.010	0.10	31	33	4
	0.009	0.09	36		
14	0.013	0.12	15	15	0
	0.013	0.12	15		
21	0.004	0.06	62	64	4
	0.003	0.05	67		
28	0.007	0.08	46	49	4
	0.006	0.07	51		

Quando se utilizou uma concentração de 1.4×10^{-3} mg nZVI/g solo para a remediação de crómio obtiveram-se os resultados da tabela 5.5. Neste ensaio as remoções variaram entre 36 e 46% apresentando um valor médio de cerca de 40% de remoção de crómio.

Tabela 5.5 – Remediação de crómio utilizando 1.4×10^{-3} mg nZVI/g solo.

Ensaio diferentes profundidades (cm)	Abs	Concentração (ppm)	Remediação (%)	Média de Remediação (%)	Amplitude de Medida
7	0.009	0.09	36	36	0
	0.009	0.09	36		
14	0.008	0.08	41	46	7
	0.006	0.07	51		
21	0.008	0.08	41	44	4
	0.007	0.08	46		
28	0.010	0.10	31	36	7
	0.008	0.08	41		

Para a concentração de 3.4×10^{-3} mg nZVI/g solo os valores de remoção de crómio são mostrados na tabela 5.6 em que a média de remoção se situa nos 55%. A dispersão de resultados não é significativa.

Tabela 5.6 – Remediação de crómio utilizando 3.4×10^{-3} mg nZVI/g solo.

Ensaio diferentes profundidades (cm)	Abs	Concentração (ppm)	Remediação (%)	Média de Remediação (%)	Amplitude de Medição
7	0.006	0.07	51	46	7
	0.008	0.08	41		
14	0.006	0.07	51	56	7
	0.004	0.06	62		
21	0.003	0.05	67	64	4
	0.004	0.06	62		
28	0.006	0.07	51	54	4
	0.005	0.06	56		

Para a concentração de nZVI mais elevada, 6.9×10^{-3} mg nZVI/g solo, os resultados são mostrados na tabela 5.7. Neste ensaio não foi possível separar as camadas de solo 0-7 cm e 7-14 cm pelo que se considerou uma única camada designada 7/14 que engloba o solo da coluna até aos 14 cm de profundidade. Neste ensaio constata-se uma não remoção de crómio na camada mais profunda, apresentando o solo até 21cm uma remoção de cerca de 65%.

Tabela 5.7 – Remediação de crómio utilizando 6.9×10^{-3} mg nZVI/g solo.

Ensaio diferentes profundidades (cm)	Abs	Concentração (ppm)	Remediação (%)	Média de Remediação (%)	Amplitude de Medida
7/14	0.004	06	62	62	0
	0.004	0.06	62		
21	0.003	0.05	67	67	0
	0.003	0.05	67		
28	0.024	0.20	-41	-38	8
	0.023	0.20	-36		

Para o zinco, os ensaios de remediação são mostrados na tabela 5.8. Para a concentração mais baixa de nZVI, 6.8×10^{-4} mg nZVI/g solo, verifica-se uma média de remoção de 62% nas primeiras três camadas e que desce para apenas 7% à maior profundidade. Quando se utiliza a concentração de 1.4×10^{-3} mg nZVI/g solo obtêm-se uma taxa de remediação bastante significativa nas duas primeiras camadas, cerca de 76% até aos 14cm decrescendo para cerca de 30% nas duas camadas mais profundas (14 a 21 e 21 a 28cm). Para a concentração de 3.4×10^{-3} mg nZVI/g solo obteve-se uma remediação decrescente com a profundidade. Atinge os 82% na camada superficial, decresce para cerca de 63% nas duas camadas seguintes e não há remediação na camada mais profunda da coluna.

Tabela 5.8 – Remediação de zinco utilizando 6.8×10^{-4} mg nZVI/g solo.

Profundidades (cm)	Ip	Concentração (ppm)	Remediação (%)	Média de Remediação (%)	Amplitude de Medida
6.8×10^{-4} mg nZVI/g solo					
7	3.53×10^{-7}	4.23	68	66	3
	4.03×10^{-7}	4.73	65		
14	4.22×10^{-7}	4.92	63	65	3
	3.59×10^{-7}	4.29	68		
21	5.10×10^{-7}	5.80	57	55	3
	5.59×10^{-7}	6.29	53		
28	1.22×10^{-7}	12.94	3	7	6
	1.11×10^{-7}	11.80	12		
1.4×10^{-3} mg nZVI/g solo					
7	1.92×10^{-7}	2.62	80	79	2
	2.34×10^{-7}	3.04	77		
14	2.97×10^{-7}	3.67	72	73	1
	2.83×10^{-7}	3.53	74		
21	8.36×10^{-7}	9.06	32	34	3
	7.86×10^{-7}	8.56	36		
28	9.20×10^{-7}	9.90	26	27	2
	8.87×10^{-7}	9.57	28		
3.4×10^{-3} mg nZVI/g solo					
7	1.74×10^{-7}	2.44	82	82	1
	1.63×10^{-7}	2.33	83		
14	4.42×10^{-7}	5.12	62	66	7
	3.97×10^{-7}	4.67	65		
21	5.25×10^{-7}	5.95	55	60	7
	3.15×10^{-7}	3.85	71		
28	1.34×10^{-7}	14.08	-6	-8	3
	1.39×10^{-7}	14.64	-10		
6.9×10^{-3} mg nZVI/g solo					
7/14	1.26×10^{-7}	1.96	85	84	2
	1.66×10^{-7}	2.36	82		
21	2.64×10^{-7}	3.34	75	76	2
	2.25×10^{-7}	2.95	78		
28	7.42×10^{-7}	8.12	39	36	5
	8.33×10^{-7}	9.03	32		

Os resultados de remediação para o cobre são mostrados na tabela 5.9. Verificamos que os valores de remediação são negativos na sua quase totalidade. Apenas para a concentração de $3.4 \times 10^{-3} \text{mg nZVI/g solo}$ se regista alguma capacidade de remediação relativamente a este metal. Para as restantes situações experimentais registou-se uma remediação negativa o que denota que as nZVI não possuem capacidade reductora para actuar sobre os iões Cu^{2+} . Muito provavelmente será até o cobre a oxidar as nZVI.

Salienta-se também que o cobre está presente em concentrações razoavelmente elevadas quando comparadas com as concentrações dos outros iões em estudo. Poderemos também especular se as quantidades de nZVI serão as suficientes para reagir com todo o cobre presente nos solos.

Face à impossibilidade de remediação das nZVI sobre o cobre, assumiu-se que a remediação deste metal por este processo seria, para já, considerada ineficaz nas condições experimentais do presente trabalho pelo que não seria alvo de optimizações futuras.

Após estes ensaios de investigação da capacidade remediativa das nZVI para cada metal em estudo, com excepção do cobre, escolheu-se como concentração mais favorável $3.4 \times 10^{-3} \text{mg nZVI/g solo}$. É nesta concentração que se obtêm maiores taxas de remediação para o crómio e para o zinco. Na Figura 5.4 são mostradas as taxas de remediação para as várias concentrações de nZVI estudadas.

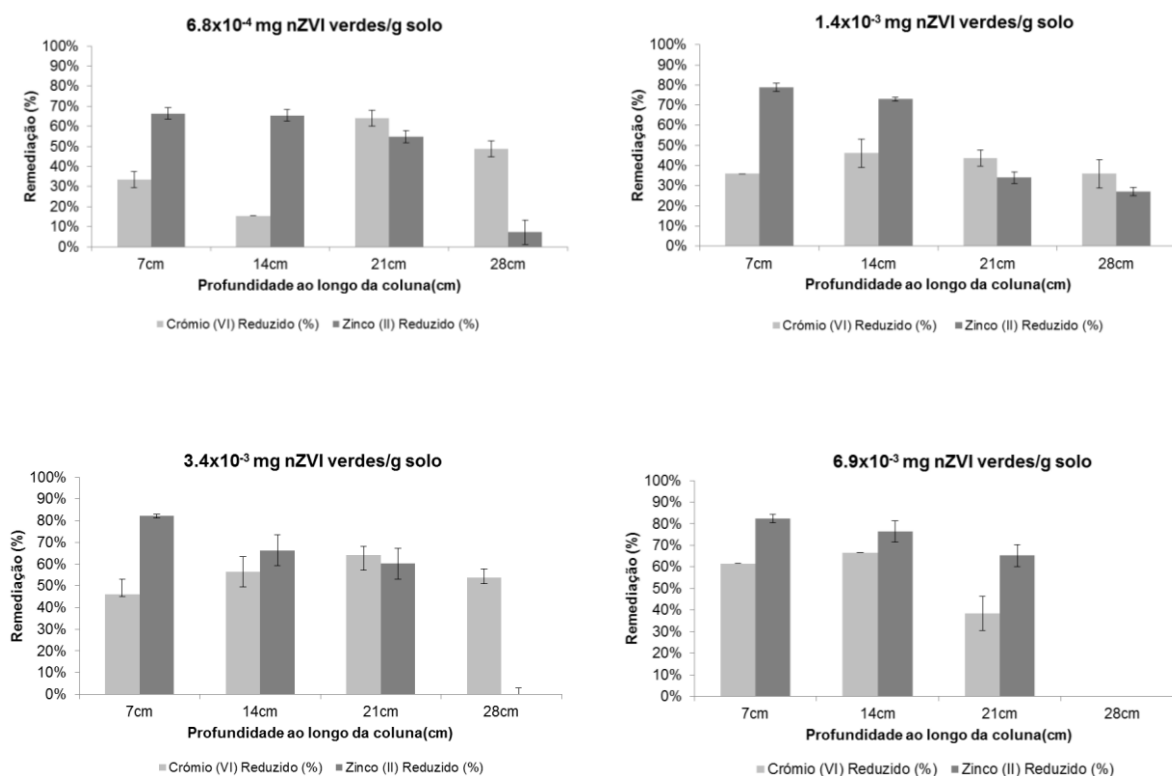


Figura 5.4 – Taxa de remediação dos metais cobre e zinco para as diversas concentrações de nZVI.

Tabela 5.9 – Remediação de cobre utilizando 6.8×10^{-4} mg nZVI/g solo.

Profundidades (cm)	Ip	Concentração (ppm)	Remediação (%)	Média de Remediação (%)	Amplitude de Medida
6.8×10^{-4} mg nZVI/g solo					
7	5.41×10^{-7}	122.26	-83	-78	7
	5.08×10^{-7}	115.60	-73		
14	9.70×10^{-7}	207.98	-212	-224	17
	1.05×10^{-7}	224.40	-236		
21	9.25×10^{-7}	199.04	-198	-202	5
	9.49×10^{-7}	203.72	-205		
28	1.99×10^{-7}	412.80	-519	-588	99
	2.46×10^{-7}	506.00	-658		
1.4×10^{-3} mg nZVI/g solo					
7	6.79×10^{-7}	149.84	-125	-126	2
	6.90×10^{-7}	151.98	-128		
14	1.04×10^{-6}	221,2	-231	-248	24
	1.15×10^{-6}	243.80	-265		
21	1.61×10^{-6}	336.40	-404	-440	51
	1.85×10^{-6}	384.60	-476		
28	1.98×10^{-6}	410.20	-515	-543	40
	2.17×10^{-6}	448.00	-571		
3.4×10^{-3} mg nZVI/g solo					
7	3.98×10^{-7}	93.54	-40	18	83
	2.81×10^{-7}	70.28	77		
14	1.23×10^{-6}	260.20	-290	-301	15
	1.30×10^{-6}	274.60	-311		
21	6.50×10^{-7}	145.44	-118	-106	17
	5.76×10^{-7}	129.14	-93		
28	1.43×10^{-6}	300.80	-351	-311	57
	1.17×10^{-6}	247.20	-270		
6.9×10^{-3} mg nZVI/g solo					
7/14	3.88×10^{-7}	91.62	-37	-22	21
	2.88×10^{-7}	71.58	-7		
21	5.46×10^{-7}	123.16	-85	-69	22
	4.40×10^{-7}	102.04	-53		
28	2.34×10^{-6}	482.00	-622	-640	25
	2.46×10^{-6}	505.60	-658		

5.3 OPTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE REACÇÃO DAS nZVI VERDES

Com base na concentração óptima de nZVI (3.4×10^{-3} mg nZVI/g solo) foi efectuado um ensaio para otimizar o tempo de reacção das nZVI verdes. Verificou-se que ao fim de 4 dias cerca de 60% do crómio foi remediado, atingindo-se assim o máximo de remediação deste metal. No caso do zinco verificamos que com apenas 1 dia de reacção atingimos a estabilidade. Deste modo concluímos que o tempo óptimo de reacção é de pelo menos 4 dias. Este tempo é mais perceptível após observação do gráfico da Figura 5.5 em que se verifica que efectivamente após os 4 dias não há uma melhoria significativa no processo de remediação.

Tabela 5.10 – Optimização do tempo de reacção das nZVI verdes para remediação do crómio.

Tempo (dias)	Abs	Concentração (ppm)	Remediação (%)	Média de Remediação (%)	Amplitude de Medida
Branco	0.03	0.27			
	0.04	0.28			
1	0.03	0.25	11	13	4
	0.03	0.23	16		
2	0.02	0.14	51	48	4
	0.02	0.15	45		
4	0.02	0.14	51	56	8
	0.01	0.11	61		
5	0.03	0.23	19	19	0
	0.03	0.23	19		
6	0.02	0.16	43	48	8
	0.01	0.13	53		
7	0.02	0.15	45	48	4
	0.02	0.14	51		

Para a remediação do zinco haverá que assinalar na tabela abaixo, tabela 5.11, uma razoável dispersão de valores obtidos. Também as médias de remediação apresentam algumas oscilações difíceis de perspectivar. Uma das hipóteses poderá ser a grande reactividade do zinco que devido ao seu potencial de redução bastante baixo está disponível para reagir facilmente com outras espécies presentes.

Tabela 5.11 – Optimização do tempo de reacção das nZVI verdes para remediação do zinco.

Tempo (dias)	Ip	Concentração (ppm)	Remediação (%)	Média de Remediação (%)	Amplitude de Medida
Branco	5.97×10^{-7}	6.67			
	5.51×10^{-7}	6.21			
1	5.76×10^{-7}	6.46	0	8	12
	4.68×10^{-7}	5.38	16		
2	6.14×10^{-7}	6.84	-6	-11	7
	6.77×10^{-7}	7.47	-16		
4	4.92×10^{-7}	5.62	13	9	6
	5.42×10^{-7}	6.12	5		
5	3.26×10^{-7}	3.96	39	11	4
	4.82×10^{-7}	5.52	14		
6	5.24×10^{-7}	5.94	8	-3	15
	6.58×10^{-7}	7.28	-13		
7	4.05×10^{-7}	4.75	26	12	21
	5.95×10^{-7}	6.65	-3		

Na Figura 5.5. há também a assinalar a baixa taxa de remediação do zinco quando comparada com o crómio. Aqui teremos como factor adicional a possibilidade de o crómio (VI) poder reduzir-se crómio (III) por acção das nZVI. É necessário também ter em conta as reacções cruzadas entre os três elementos (Fe, Cr e Zn) nos seus diversos estados de oxidação.

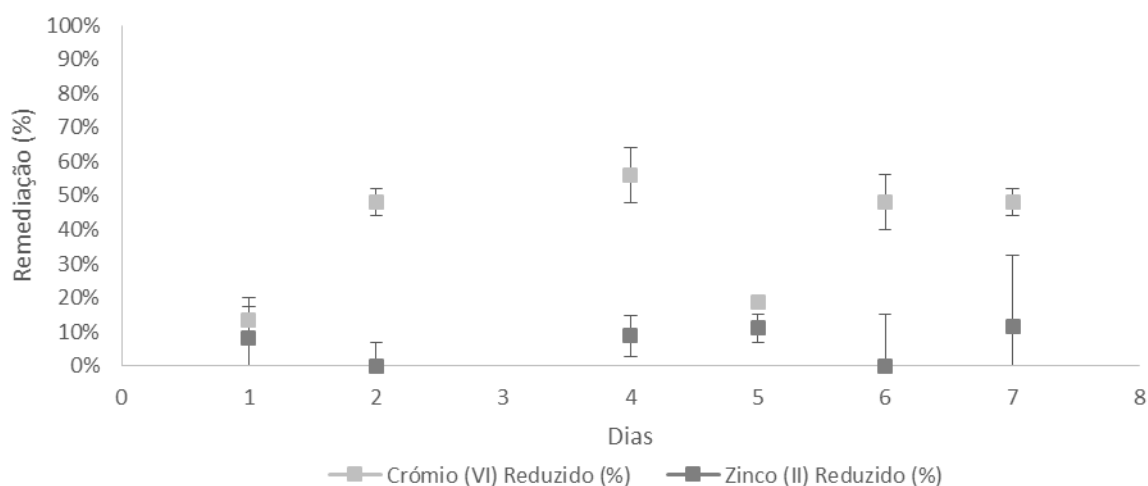


Figura 5.5 – Representação da remediação dos metais em estudo ao longo do tempo utilizando nZVI verdes.

5.4 ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO UTILIZANDO nZVI SÍNTÉTICAS

Para os ensaios de remediação utilizando nZVI sintéticas utilizou-se uma concentração igual à concentração óptima de nZVI verdes. Pretendeu-se assim fazer um estudo comparativo entre os dois tipos de nZVI em idênticas condições experimentais.

Na tabela 5.12 mostram-se os resultados obtidos para a remediação de crómio com as nZVI sintéticas.

Tabela 5.12 – Remediação de crómio utilizando 3.4×10^{-3} mg nZVI/g solo.

Ensaio a diferentes profundidades (cm)	Abs	Concentração (ppm)	Remediação (%)	Média de Remediação (%)	Amplitude de Medida
7	0.007	0.08	34	41	9
	0.005	0.06	47		
14	0.007	0.08	34	31	4
	0.008	0.09	28		
21	0.002	0.04	66	69	4
	0.001	0.03	72		
28	0.003	0.05	59	63	4
	0.002	0.04	66		

Constata-se que se atinge uma taxa de remediação de cerca de 65% nas profundidades mais elevadas (14-28 cm) com uma dispersão de resultados diminuta.

Para a remediação do zinco, utilizando nZVI sintéticas, obtiveram-se os valores mostrados na tabela 5.13. As taxas de remediação são bastante mais baixas que as obtidas para o crómio, aproximam-se de 30% quando para o crómio se atingiam valores de quase 70%. Estes valores são no entanto homogéneos em termos de dispersão de resultados o que nos garante alguma fiabilidade dos mesmos.

Na Figura 5.6 mostram-se os resultados de remediação para os dois metais em estudo, crómio e zinco, com as nanopartículas sintéticas. Verifica-se que a capacidade de remediação é sempre maior para o crómio atingindo-se para este metal as melhores taxas de remediação nas maiores profundidades da coluna de solo.

Relativamente ao zinco, as taxas de remediação são mais reduzidas e não parecem depender da profundidade do solo.

Tabela 5.13 – Remediação de zinco utilizando 3.4×10^{-3} mg nZVI/g solo.

Ensaio a diferentes profundidades (cm)	Ip	Concentração (ppm)	Remediação (%)	Média de Remediação (%)	Amplitude de Medida
7	7.09×10^{-7}	7.79	16	23	11
	5.72×10^{-7}	6.42	31		
14	6.11×10^{-7}	6.81	26	27	1
	5.92×10^{-7}	6.62	28		
21	6.04×10^{-7}	6.74	27	29	3
	5.65×10^{-7}	6.35	31		
28	6.50×10^{-7}	7.20	22	26	5
	5.83×10^{-7}	6.53	29		

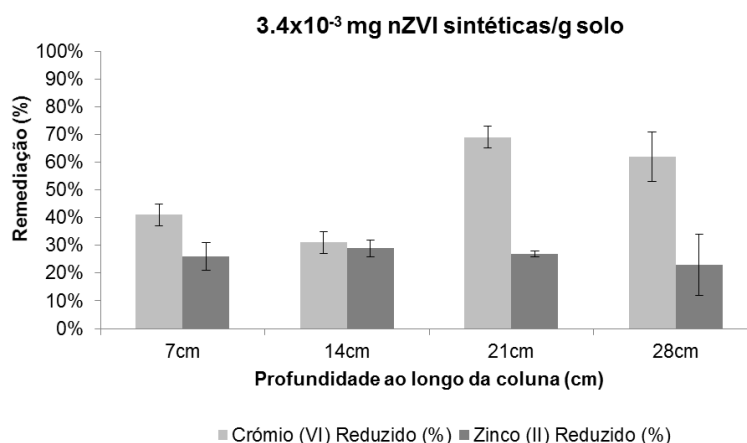


Figura 5.6 – Diagrama de remediação do metal crómio e zinco utilizando 3.4×10^{-3} mg nZVI/g solo.

5.5 ESTUDO COMPARATIVO: nZVI SINTÉTICAS VS nZVI VERDES

Nas Figuras 5.7 e 5.8 mostra-se os valores de remediação obtidos para o crómio e para o zinco com as duas espécies de nanopartículas, verdes e sintéticas.

Constata-se que para o crómio se conseguem melhores taxas de remediação a profundidades menores com as nZVI verdes mas que a maiores profundidades as nZVI sintéticas são mais eficientes. No entanto esta diferença não é muito significativa pelo que globalmente a opção pelas nZVI verdes poderá ser uma boa opção. Para situações de remediação a profundidades maiores, as nZVI sintéticas parecem ter algumas vantagens marginais.

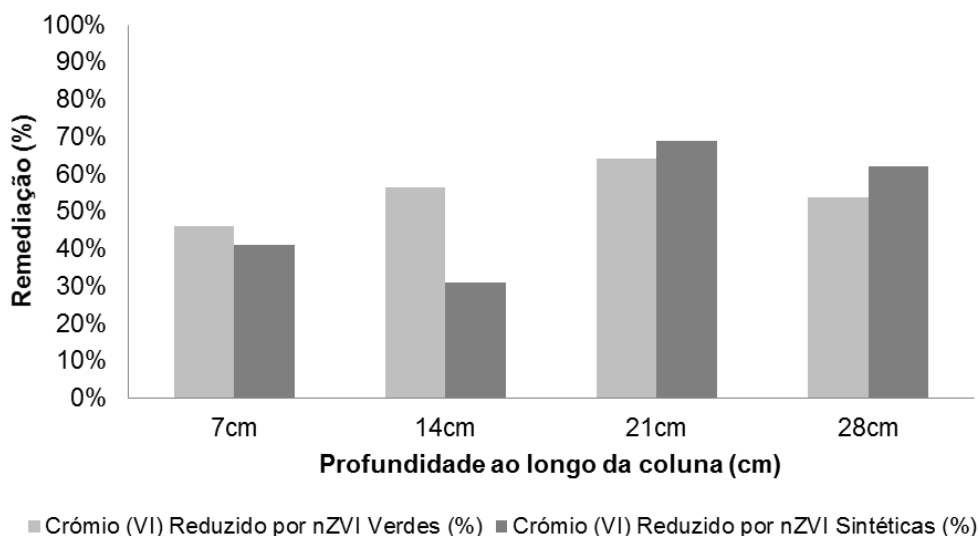


Figura 5.7 – Diagrama comparativo de remediação do crômio.

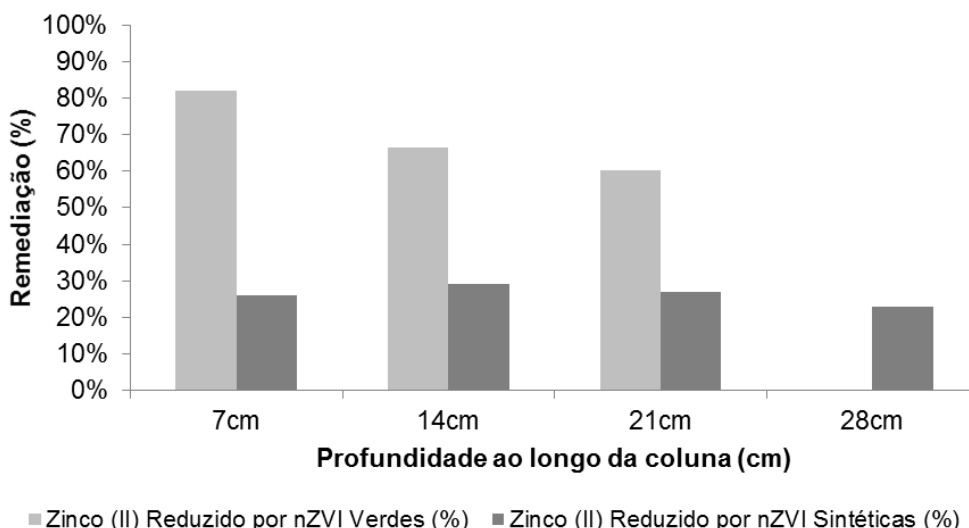


Figura 5.8 – Diagrama comparativo de remediação do zinco.

Para a remediação do zinco, observamos na Figura 5.8 que as nanopartículas verdes apresentam sempre vantagem com exceção das profundidades maiores. Para a profundidade entre 21 e 28cm não se observou capacidade de remediação das nZVI verdes. No entanto para as profundidades até 21cm a taxa de remediação obtida com as nZVI verdes é bastante superior à taxa de remediação obtida com as nZVI sintéticas. As nZVI verdes parecem ser assim indicadas para remediações mais superficiais do solo e as nZVI sintéticas para a remediação de solos em profundidade.

CAPÍTULO VI – OBSERVAÇÕES FINAIS

6.1 CONCLUSÃO

Este trabalho teve com objectivos, por um lado, estudar a viabilidade de produção de nanopartículas de ferro zero valente (nZVI) por síntese verde, utilizando o efluente resultante da cozedura da cortiça; e por outro lado, avaliar a metodologia de remediação de solos contaminados com metais pesados (crómio, cobre e zinco) utilizando nZVI de síntese verde e nZVI comerciais. Para que o estudo pudesse ocorrer foi realizada a extração de amostras de solo previamente contaminado com metais devido à existência de uma fábrica de produção de ácido sulfúrico e adubos actualmente desactivada.

O trabalho organizou-se em três fases essenciais: ensaios de remediação utilizando nZVI verdes; optimização do tempo de reacção das nZVI verdes; e, por último, ensaios de remediação utilizando nZVI sintéticas.

Os objectivos acima descritos foram cumpridos, tendo-se concluído que é viável produzir nZVI a partir do efluente resultante da cozedura da cortiça. Ao iniciar esta tese desconhecia-se a viabilidade desta produção. No que se refere à avaliação da metodologia de remediação dos solos, a análise comparativa permite concluir que as nZVI verdes apresentam maior potencial de remediação face às nZVI sintéticas.

Especificamente no caso da remediação do cobre, verificou-se que este não foi remediado utilizando nZVI verdes. Face aos resultados analisados também é possível verificar que o cobre reage aos elementos presentes no solo ou aos elementos presentes no efluente da cortiça, desconhecendo-se as características destas reacções. Salienta-se que esta reacção se intensifica ao longo da coluna sendo bastante “forte” na base da coluna. Os resultados apresentados não foram desenvolvidos mais ensaios com este elemento metálico.

No que se refere à redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} através de nZVI verdes, pode concluir-se a remediação é uniforme ao longo de toda a coluna, não variando em função da profundidade da coluna analisada.

No caso do zinco, verifica-se uma ligeira remediação relacionada com a profundidade da coluna, sendo a percentagem de remediação maior no topo da coluna. Com este efeito é possível concluir que o metal em estudo poderá estar mais concentrado no topo da coluna.

Tendo em consideração a redução global de Cr e Zn, a concentração de nZVI verdes selecionadas para os testes de tempo de reacção foi de 3.4×10^{-3} mg nZVI / g solo permitindo eficiências globais de redução de cerca de 50%.

O estudo de optimização do tempo de reacção das nZVI verdes permitiu concluir que a redução máxima de crómio é atingida ao 4º dia de reacção atingindo deste modo o estado estacionário. O zinco mantém um perfil estável desde as primeiras 24h de reacção.

Os ensaios de remediação através de nZVI sintéticas permitem concluir que para o crómio a remediação é também ela uniforme ao longo da coluna, remediando cerca de 50% do metal existente. Relativamente ao zinco verifica-se que a percentagem de remediação (26%), através de nZVI sintéticas, é bastante mais reduzida, comparativamente ao crómio, sendo no entanto, também uniforme ao longo da coluna.

Em termos gerais as nZVI verdes apresentam maior percentagem de remediação para os dois metais em estudo, enquanto que, as nZVI sintéticas apenas apresentam uma elevada remediação para o crómio. Este aspecto, associado às vantagens já descritas da utilização de nZVI verdes, vem reforçar os benefícios da utilização destas, por exemplo, menor nível de toxicidade do agente de redução; valorização de produtos naturais; maior eficácia e eficiência de remediação.

6.2 DESENVOLVIMENTO FUTURO

Em estudos futuros deverá analisar-se a composição do efluente da cortiça garantindo que os seus elementos não interagem com os metais pesados, diminuindo a sua remediação. Considera-se também relevante aprofundar o comportamento atípico do cobre perante as nZVI verdes. É essencial estudar-se as consequências da utilização das nZVI no meio ambiente e na saúde pública.

Considera-se ainda pertinente explorar os efeitos destes contaminantes, bem como técnicas de remediação através de nZVI verdes em lençóis freáticos, uma vez que estes se apresentam apenas a 4m da superfície terrestre tendo impacto directo na saúde da população.

Após explorar os aspectos acima descritos deverá investigar-se a optimização de mais parâmetros que permitam avançar com ensaios à escala piloto.

CAPÍTULO VII – APRESENTAÇÕES

Do trabalho desenvolvido nesta tese surgiram:

- **“Green” Nanoscale Zero-Valent Iron for Remediation of Soil Contaminated with Heavy Metal (poster)**; Euronanoforum 2015, 10-12 June, Riga, Latvia (Anexo II).
- **Zero valent iron nanoparticles for remediation of soils contaminated with heavy metals (apresentação oral)**; NanoMatEn 2016, Paris (Anexo II).

CAPÍTULO VIII – BIBLIOGRAFIA

- ✓ Agency for Toxic Substances and Disease Registry(ATSDR). (2005). *Toxicological profile for tin and tin compounds*. Health Service.Georgia.
- ✓ Albergaria, T.J., Alvim-Ferraz, M.C.M, Delerue-Matos, M.C.F (2010). Estimation of pollutant partition in sandy soils with different water contents. *Environ Monit Assess.* 171:171-180.
- ✓ Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, Wiley, 2000
- ✓ Alloway, B.J., (1995). *Heavy Metals in Soils*. 3ª Edição. Blackie Academic & Professional London.
- ✓ Antizar-Ladislao, B. (2010,). *Bioremediation: Working with Bacteria. Elements An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology: Sustainable Soil Remediation*, Volume 6:389-394.
- ✓ Auffan, M., (2007). *Nanoparticules d'oxides métalliques: Relations entre la reactivite de surface et des réponses biologiques*. Thèse Docteur de L'Université Paul Cézanne. France.
- ✓ Azevedo, I.E.O. (2013). *Remediação de solos contaminados por compostos farmacêuticos*. Tese de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia do Porto. Porto.
- ✓ Bard, A.J., Faulkner, L. R., Wiley, (2000). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* 2nd Edition.
- ✓ Barnum, Dennis W., Potential-pH diagrams, *J. Chem. Educ.*, (1982), 59 (10), p 809.
- ✓ Birkeland, P. (1999). *Soils and Geomorphology*. 3ª Edição. Oxford University Press. Oxford. 430p.
- ✓ Bradl, H. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277:1-18.
- ✓ Bronick, C.J. e Lal, R. (2005). Soil structure and management: a review. *Science direct*. 124:3-22.
- ✓ Buzea, C, Pacheco, I e Robbie, K, (2007). Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*, Vol. II, 4: MR17-MR71.

- ✓ Canadian Council of Ministers of the Environment. [CCME] (1999). Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Lead.
- ✓ Castelo-Grande, T., Augusto, P.A. e Barbosa, D., (2007) *Técnicas de Descontaminação de Solos: uma revisão*. Dossier Comunicações Química 98: 126-131.
- ✓ Carvalho, A.M.G. (2003). *Geologia Sedimentar*. 1ª Edição. Volume 1. Âncora Editora. Lisboa. 444p.
- ✓ Carvalho, G.F.O. (2008). *Determinação preliminar de parâmetros construtivos de barreiras reactivas permeáveis com recurso a colunas para remediação de crómio com ferro zerovalente*. Tese de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia do Porto. Porto.
- ✓ Carroll, D.O., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C., (2013). Nanoscale zerovalent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in water resources* 51: 104-122.
- ✓ Cheng, Y., Holman, H., Lin, Z., (2012). Remediation of Chromium and Uranium Contamination by Microbial Activity. *Elements – An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology: Mineral, Microbes and Remediation*, Volume 8: 107-112.
- ✓ Chrysochoou, M., Johnston, C.P., Dahal, G. (2012). A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron. *J Hazard Mater* 201:33–42.
- ✓ Costa, N.C. (7 de Março de 2007). Seminário remediação de solos técnicas e aplicações práticas: A problemática dos solos contaminados. ISEP. Porto.
- ✓ Correia, V., Gonçalves, J., Caldeira, L., Jorge, C., (2011). *Pilote Test of Soil and Groundwater Remediation using Nano Particles of Zero-Valent Iron*.
- ✓ Costa, M. (1998). Carcinogenic metals. *Science Progress*, 91: 329-339.
- ✓ Elbachá, A. T. (1989) Estudo da influência de alguns parâmetros no transporte de massa em solos argilosos. Rio de Janeiro: PUC, 178p. Dissertação Mestrado.
- ✓ ENVIRONMENT AGENCY, (2009c). *Contaminants in soil: updated collation of toxicological data and intake values for humans. Nickel*. Science Report SC050021/SR TOX8. Bristol: Environment Agency. 10p.
- ✓ Farghaly, O.A., Abdel Hameed, R.S., Abd-Alhakeem, H., Abu-Nawwas, (2014) Analytical Application Using Modern Electrochemical Techniques. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9: 3287 – 3318.
- ✓ Federal Remediation Technologies Roundtable [FRTR]. (2013). http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html. Acedido a 3 de Junho, 2013 de FRTR em <http://www.frtr.gov>.
- ✓ Fergusson, J.E. (1990). *The Heavy Metals: Chemistry, Environmental impact and health effects*. 1ª Edição, Published by Pergamon Press. Oxford.
- ✓ Fetter, C. W. (1993). *Contaminant Hydrogeology*. Macmillan Pub. Co.

- ✓ Fiúza, A.M.A. (2004). Protecção e Reabilitação de Solos e Aquíferos Contaminados. *Requalificação e descontaminação dos solos, Indústria e ambiente* 54:14-17.
- ✓ Food and Agriculture Organization [FAO]. (2006). *Guidelines for Soil Description*. Food and Agriculture 1362. Organization of the United Nations. Rome. 109p.
- ✓ Gary, W.V. e Stephen, J.D. (2011). *Environmental Chemistry*. 3ª Edição. University press. Oxford. 545p.
- ✓ Gary A., Mabbott, J., *Chem. Educ.*, (1983), 60 (9), p 697, DOI: 10.1021/ed060p697
- ✓ Gillham, R. W. (1981). Physical processes and mathematical models of contaminant migration. Migration from mine and mill waste impoundments. Colorado State university (citado por Carvalho, 2008).
- ✓ Guindaste, R.A., Scott, T.B. (2011). Nanoscale zero-valent iron: future projects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials* 211-212: 112-125.
- ✓ Habonimana, L. (2013). *Contribution à une meilleure compréhension des effets d'adsorption-désorption des complexes métalliques par injection de Fe zero valent dans les sols*. Grade de Master en Sciences Géologiques. Faculte des Sciences. Université Libre de Bruxelles. 23pp.
- ✓ Handy R.D., von der Kammer F., Lead F.R., Hasselov M., Owen R., Crane M., (2008). The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. *Ecotoxicology* 17: 287-314.
- ✓ Harada, M., Nakanishi, J., Konuma, S., Ohno, K., Kimura, T., Yamaguchi, H., et al. (1999). The present mercury contents of scalp hair and clinical symptoms in inhabitants of the Minamata area. *Environ. Resp.* 77:160-164.
- ✓ Hartley, W., Lepp, N.W. (2008). Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake. *Science of the Total Environment*, 390: 35-44.
- ✓ Heiden, T.C.K., Dengler, E., Kao, W. J., Heideman, W., Peterson R.E., (2008). Developmental toxicity of low generation PAMAM dendrimers in zebrafish. *Toxicology and Applied Pharmacology* 225: 70-79.
- ✓ Hoag, G.E., Collins, J.B., Holcomb, J.L., Hoag, J.R., Nadagouda, M.N., Varma, R.S., (2009). Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *J Mater Chem* 19:8671-7.
- ✓ Hwanga, Y.H., Kimb, D.G., Shin, H.S., (2011). Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nano scale zero valent iron. *Applied Catalysis B: Environmental* 1.05: 144-150.

- ✓ Iregren, A. (1999). Manganese neurotoxicity in industrial exposure. Proof of effects, critical exposure level and sensitive test. *Neurotoxicity* , 20: 315-323.
- ✓ Karlsson, M.N.A., Deppert, K., Wacaser, B.A., Karlsson, L.S., Malm, J.O., (2005). Size-controlled nanoparticles by thermal cracking of iron pentacarbonyl. *App Phys A Mater Sci Process* 80:1579–83.
- ✓ Karm, B., Kuiken, T., Otto, M., (2009). Nanotechnology and in Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks. *Environ Health Perspect* 117(12):1813-1831.
- ✓ Kerman, K., Saito, M., Yamamura, S., Takamura, Y., Tamiya, E., (2008). Nanomaterial-based electrochemical biosensors for medical applications. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 27 (7): 585-592.
- ✓ Kelley, C. (1999). Cadmium therapeutic agents. *Curr. Pharm. Des* , 5: 229-240.
- ✓ Khan, S, Cao, Q, Zheng, Y.M, Huang, Y.Z, Zhu, Y.G., (2008). Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environ Pollut.*152(3):686-92.
- ✓ Kuhn, L.T., Bojesen, A., Timmermann, L., Nielsen, M.M., Morup, S., (2002). Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles. *J Phys Condens Matter* 14:13551–67.
- ✓ Kurt, K.W., (2012). *Surface Science: Foundations of Catalysis Nanoscience*. 3ª Edição. Wiley.
- ✓ Li, L., Fan, M., Brown, R.C., Leeuwen, J.H.V., Wang, J., Wang, W., Song, Y., Zhang, P., (2006). Synthesis, properties and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review. *Crit.Rev.Environ.Sci.Technol.* 36(5):405-431.
- ✓ Li, X.Q., Elliott, D.W., Zhang, W.X., (2006) Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Crit Rev Solid State Mater Sci* 31:111–22.
- ✓ Li, X.Q., Zhang, W.X., (2007). Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles. A study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). *J.Phys.Chem.C* 111:6939-6946.
- ✓ Liendo, M.A., (2011). *Utilização de partículas de ferro para Remediação de Al, Cu, e Ni em soluções sintéticas*. Tese Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- ✓ Machado, S., Pinto S.L., Grosso, J.P., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Delereure-Matos, C. (2013). Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of the Total Environment*: 445-446.
- ✓ Magalhães, L. e Campos, A. Aplicação da Nanotecnologia como Técnica e Controle, Monitoramento e Remediação da Poluição Química da Água. Programa de Pós-Graduação em Biociência Forenses. Brasília.

- ✓ McGrath, S. P., (1995). *Chromium and Nickel*. Alloway, B.J. Heavy Metals in Soils. (2ª ed., cap. 7, pp. 152-174). London: Blackie Academic & Professional.
- ✓ Meers, E. & Tack, F. (2010). Assisted Phytoextraction: Helping Plants to Help Us. *Elements – An Internacional Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology: Sustainable Soil Remediation*, Volume 6, Número 6, pp. 383-388.
- ✓ Mueller, N., Nowack, B. (2010). Nanoparticles for Remediation: Solving Big Problems with Little Particles. *Elements – An Internacional Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology: Sustainable Soil Remediation*, Volume 6: 395-400.
- ✓ Mueller, N., Nowack, B. (2010). Nano zero valent iron - The solution for water and soil remediation? *Report of the Observatory NANO*. www.observatorynano.eu.
- ✓ Nadagouda, M.N., Castle, A.B., Murdock, R.C., Hussain, S.M., Varma, R.S. (2010) In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols. *Green Chem* 12:114–22.
- ✓ Nowack, B., Xue, H., Sigg, L., (1997). Influence of Natural and anthropogenic ligands on metal transport during infiltration of ater to groundwater. *Environmental Science & Technology*.31:866-872.
- ✓ Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K.H., Wang, C., Linehan. J.C., Matson, D.W., Penn, R.L., Driessen, M.D. (2005). Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry and kinetics. *Nanoscale Environmental Science and Technology Issue of Environmental Science and Techonology* 39: 1221-1230.
- ✓ Oliveira de Sousa, M. G. (2007). *Utilização de nanopartículas de ferro na remediação de águas subterrâneas contaminadas por compostos orgânicos*. Tese de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.
- ✓ Pourbaix, M., "Lições de Corrosão Electroquímica", CEBELCOR, Bruxelas, 1988.
- ✓ Pourbaix, M., " Atlas d'Équilibres Électrochimiques à 25 °C", Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1963.
- ✓ Pais, J., Moniz, C., Cabral, J., Cardoso, J., Legoinha, P., Machado, S., Morais, M. A., Lourenço, C., Ribeiro, M. L., Henriques, P., Falé, P. (2006). Carta Geológica de Portugal na escala de 1:50 000. Notícia explicativa da folha 34-D Lisboa. Depart. Geologia, INETI.
- ✓ Peter T. Kissinger and William R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, (1983), 60 (9), p 702, DOI: 10.1021/ed060p702
- ✓ Pereira, C.A.R. (2014). *Contribuição para a caracterização da emissão de nanopartículas em processos de soldadura e avaliação de riscos decorrentes do processo*. Tese de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa.

- ✓ Perk, M. (2007). *Soil and Water Contamination - from molecular to catchment scale*. Taylor & Francis Group. London.
- ✓ Quina, F.H. (2004). Nanotecnologia e meio ambiente: perspectivas e riscos. *Quim Nova*. 27: 1028-1029.
- ✓ Rajan, C.S. (2011). Nanotechnology in Groundwater Remediation. *International Journal of Environmental Science and Development*. 2.
- ✓ Raymond, A.W. , Okieimen, F.E. (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Source, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *International Scholarly Research Network* 2011.
- ✓ Ribeiro, M.A.C., (2013). *Contaminação de solos por metais pesados*. Tese de Mestrado. Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologia. Lisboa.
- ✓ Romic, M. (2012). Bioavailability of trace metals in terrestrial environmental: methodological issues. *Bioavailability of trace metals in terrestrial environment*. 15-17.
- ✓ Ruiz Nancy (Navy), Mueller, N.C., Nowack, B., (2010). Nano zero valent iron- The solution for water and soil remediation? *Report of the Observatory NANO*. . www.observatorynano.eu.
- ✓ Saccoccio, E.M., Zeitune, C.P.M., Moraes, S.L. Nanotecnologia e o meio ambiente: Nanopartículas metálicas no tratamento de água e solos contaminados por organoclorados. *II Simpósio Paulista de Nanotecnologia*. Bauru. Brasil.
- ✓ Salomons, W., & Förstener, U. (1995). *Heavy Metals: Problems and Solutions*. New York. Published by Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- ✓ Scherer, M.M., Johnson, K.M., Westall, J.C., Tratnyek, P.G., (2001). Mass transports effects on the kinetics of nitrobenzene reduction by iron metal. *Environmental Science and Technology*. V B80:107-117.
- ✓ Schaetzl, R. e Anderson, S. (2005). *Soils Genesis and Geomorphology*. 1ª Edição. Cambridge University Press. Cambridge.
- ✓ Scindler, P.W., Furst, B., Wolf, P.U., (1976). Lingand properties of surface silhol group I. Surface complex formation with Fe³⁺, Cu²⁺, Cd³⁺, and Pb²⁺. *Journal of colloid and interface Science* 55:469-475.
- ✓ Shi, Z.Q., Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., (2011). Effects of nanozero-valent iron on oxidation-reduction potential. *Environ Sci. Technol.* 45:1586-1592.
- ✓ Steinnes, E., (1995). *Mercury*. In.: Alloway, B.J. Heavy Metals in Soils. (2ª ed., cap. 11, pp. 245-257). London: Blackie Academic & Professional.
- ✓ Sun, Y.P., Li, X.Q., Jiasheng, C., Zhang, W.X., Wang, H.P. (2006). Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*. 120: 47-56.

- ✓ Tanboonchuy, V., Grisdanurak, N., Liao C.H., (2012) Background species effect on aqueous arsenic removal by nano zero-valent iron using fractional factorial design. *J. Hazard. Mater.*, 205–206: 40–46.
- ✓ Tyrovola, K. e Nilolaidis, N.P., (2009). Arsenic mobility and stabilization in topsoils. *Eater Research*. 43: 1589-1596.
- ✓ U.S Department of Health and Human Services. (2007). *Toxicological Profile for Arsenic. Georgia*.
- ✓ Valle-Orta, M., Diaz, D., Santiago-Jacinto, P., Vazquez-Olmos, A., Reguera, E., (2008) Instantaneous synthesis of stable zerovalent metal nanoparticles under standard reaction conditions. *J Phys Chem B* 112:14427–34.
- ✓ Wang H., Wick R.L., Xing B., (2009). Toxicity of nanoparticulate and bulk ZnO, Al₂O₃ and TiO₂ to the nematode *Caenorhabditis elegans*. *Environmental Pollution* 157: 1171–1177.
- ✓ Wang, C.B., Zhang, W.X., (1997). Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ Sci Technol* 31:2154–6.
- ✓ White, R.E. (2006). *Principles and Practice of Soil*. 4ª Edição. Blackwell Publishing. Austrália.
- ✓ Wiesner M.R., Lowry G.V., Alvarez P., Dionysiou D., Biswas P., 2006. Assessing the Risks of Manufactured nanomaterials. *Environmental Science & Technology* 40: 4336-4345.
- ✓ Wiesner, M.R., Bottero, J. (2007). *Environmental Nanotechnology. Applications and Impacts of nanomaterials*. McFraw-Hill Professional. Pennsylvania, USA
- ✓ Wittmer, C.R., Phelps, J.A., Lepus, C.M., Saltzman, W.M., Harding, M.J., Van
- ✓ Tassel, P.R., 2008. Multilayer nanofilms as substrates for hepatocelular applications. *Biomaterials* 29: 4082-4090.
- ✓ Yao, Z., Jinhui, L., Xie, H., Yu, C. (2012). Review on Remediation Technologies of Soil Contaminated by Heavy Metals. *Environmental Science* 16:722-729.
- ✓ Yuvakkumar, R., Elango, V., Rajendran, V., Kannan, N., (2011). Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles. *Digest journal of nanomaterials and biostructures*, 6(4): 1771-1776.
- ✓ Zhang, Wei-xian (2003) Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5: 323–3332.
- ✓ Zhang, L., Webster, T.J., (2009). Nanotechnology and nanomaterials: promises for improved tissue regeneration. *Nano Today* 4: 66-80.
- ✓ II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT'2005.

ANEXO I – DIAGRAMAS E-PH

INTRODUÇÃO

Os diagramas E-pH, também conhecidos por Diagramas de Pourbaix fornecem uma perspetiva da efeito do pH sobre os equilíbrios electroquímicos, sobre o estado de oxidação das espécies dissolvidas, sobre a solubilidade dos metais e não metais sólidos e sobre a solubilidade dos óxidos e hidróxidos.

A sua representação gráfica facilita a identificação das espécies mais estáveis em cada situação de potencial electroquímico e pH. Por esta razão apresentamos neste anexo os diagramas de E-pH dos metais envolvidos neste estudo.

Nestes diagramas estão sempre presentes as rectas que determinam o domínio de estabilidade da água - (a) e (b) na figura seguinte. Entre estas rectas a água é estável como composto. Acima da recta (b) a água é oxidada a O_2 e abaixo de (a) a água é reduzida a H_2 . Estas rectas são particularmente importante pois a maioria dos diagramas E-pH referem-se a soluções aquosas.

Mais pormenores sobre estes diagramas poderão ser encontrados em diversos artigos e livros de texto (Barnum, 1962, Pourbaix, 1988, Pourbaix, 1963). De realçar a última referência (Atlas d'Équilibres Electrochimiques à 25 °C) onde podem ser encontrados os diagramas E-pH para a maioria dos metais.

DIAGRAMA E-PH DO FERRO A 25 °C

Considerando apenas como sólidos Fe, Fe(OH)₂ e Fe(OH)₃.

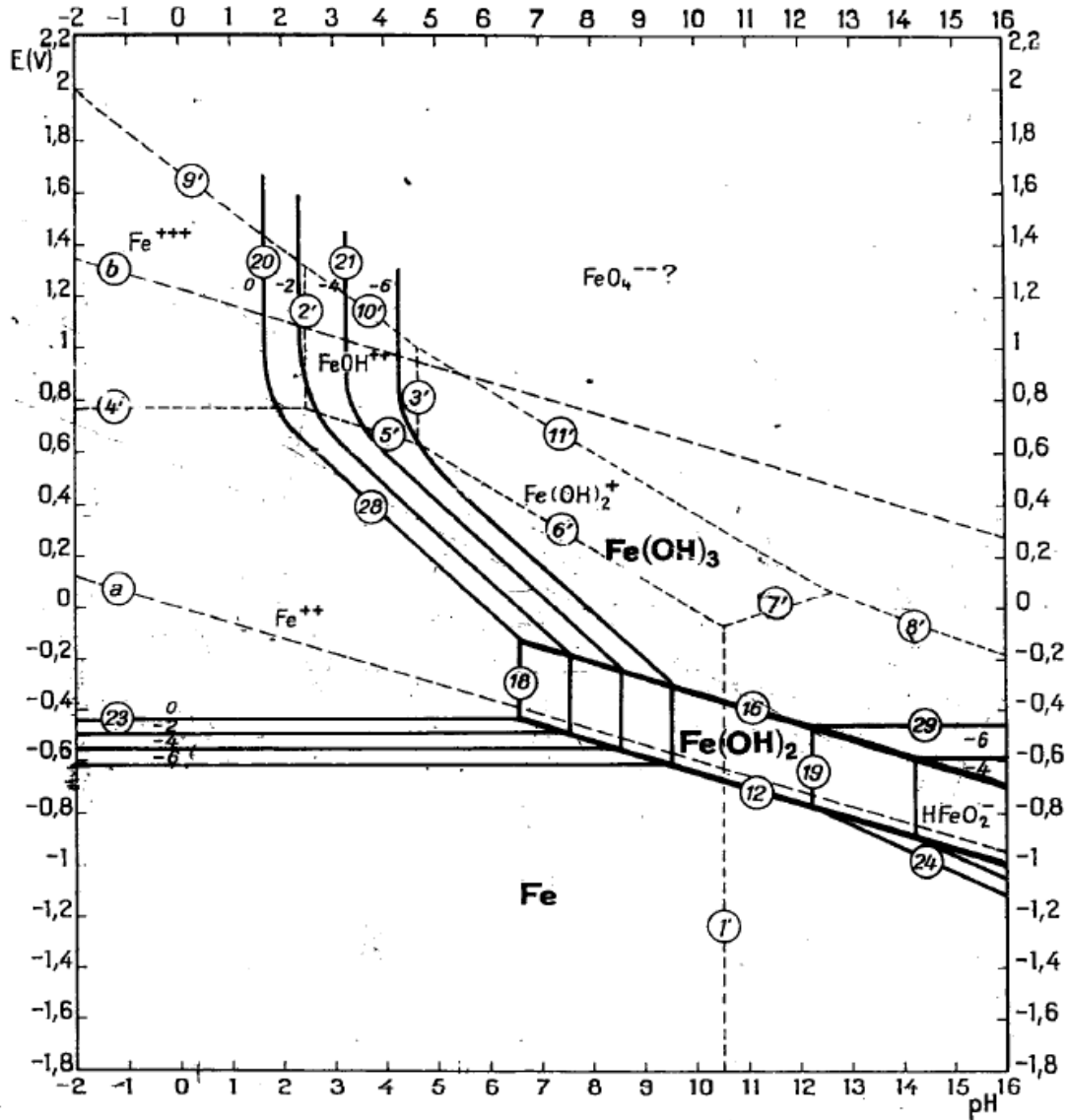


Figura I.1 - Diagrama de E-PH DO FERRO A 25 °C (Adaptado de Pourbaix, 1963).

DIAGRAMA E-PH DO ZINCO A 25 °C

Considerando apenas $Zn(OH)_2$.

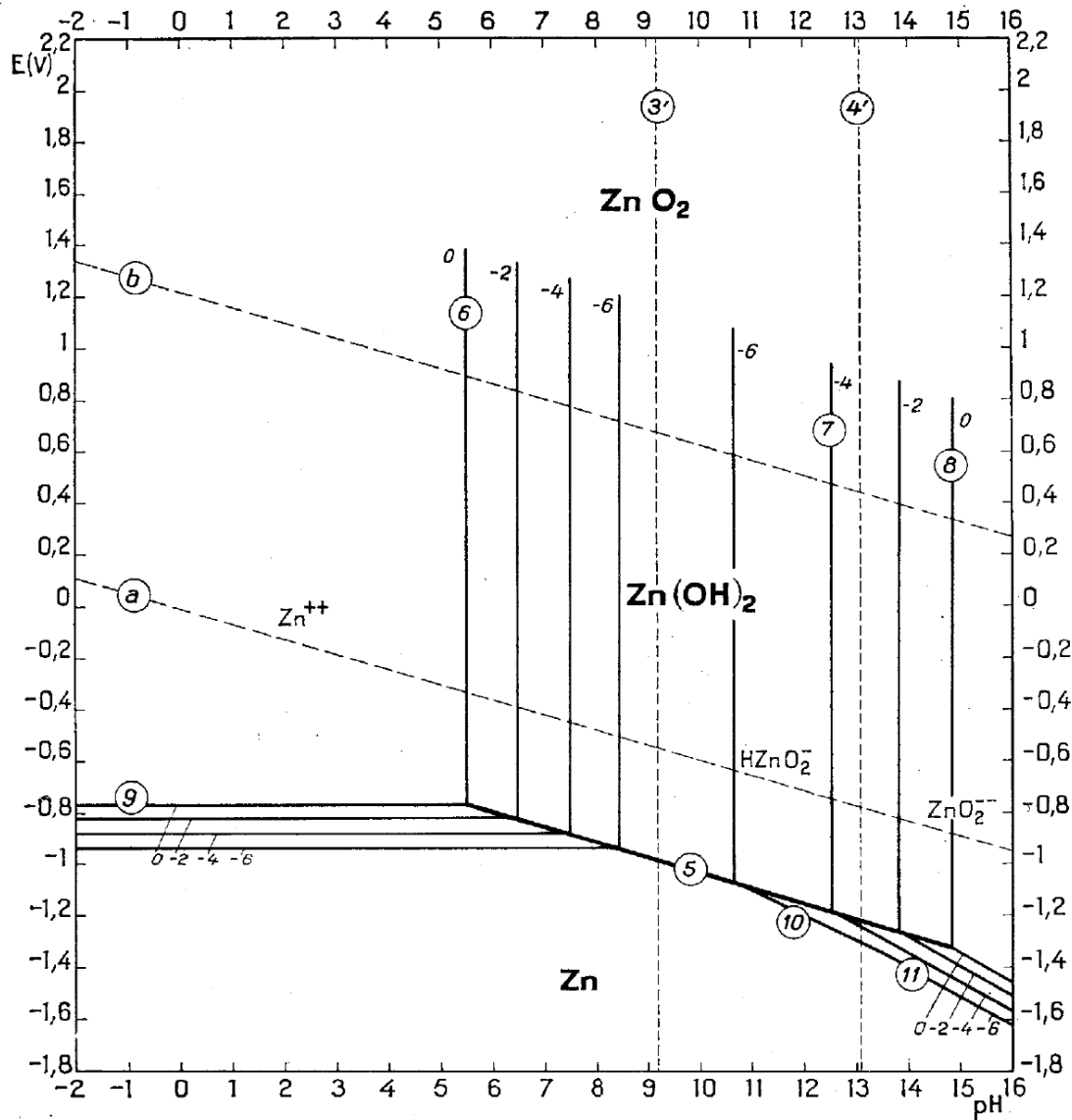


Figura I.2 - DIAGRAMA E-PH DO ZINCO A 25 °C (Adaptado de Pourbaix, 1963).

DIAGRAMA E-PH DO COBRE A 25 °C

Considerando apenas como sólidos Cu, Cu₂O Cu(OH)₂.

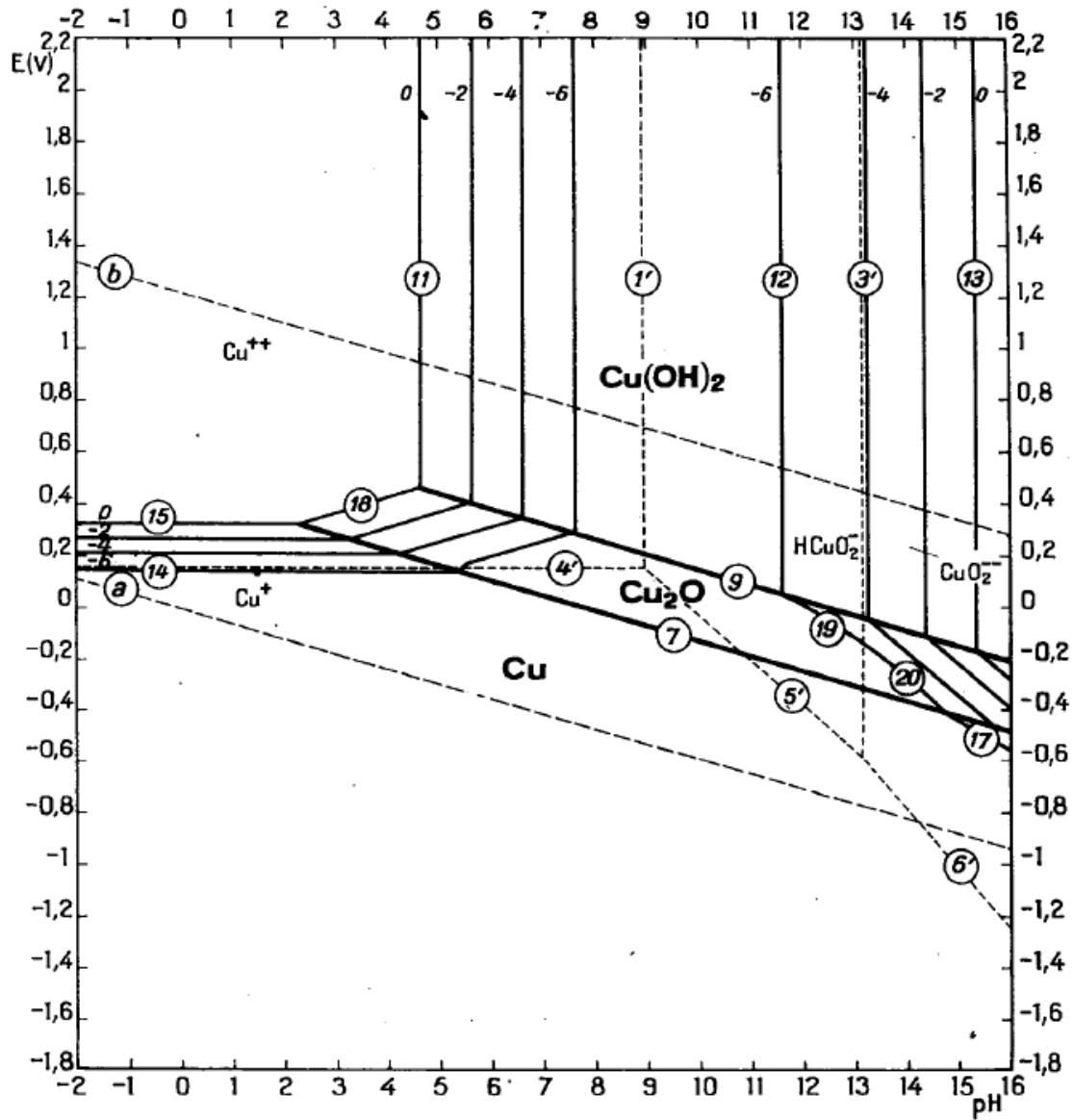


Figura I.3 - DIAGRAMA E-PH DO COBRE A 25 °C (Adaptado de Pourbaix, 1963).

DIAGRAMA E-PH DO CRÓMIO A 25 °C

Soluções não cloradas e considerando apenas o Cr(OH)_3 .

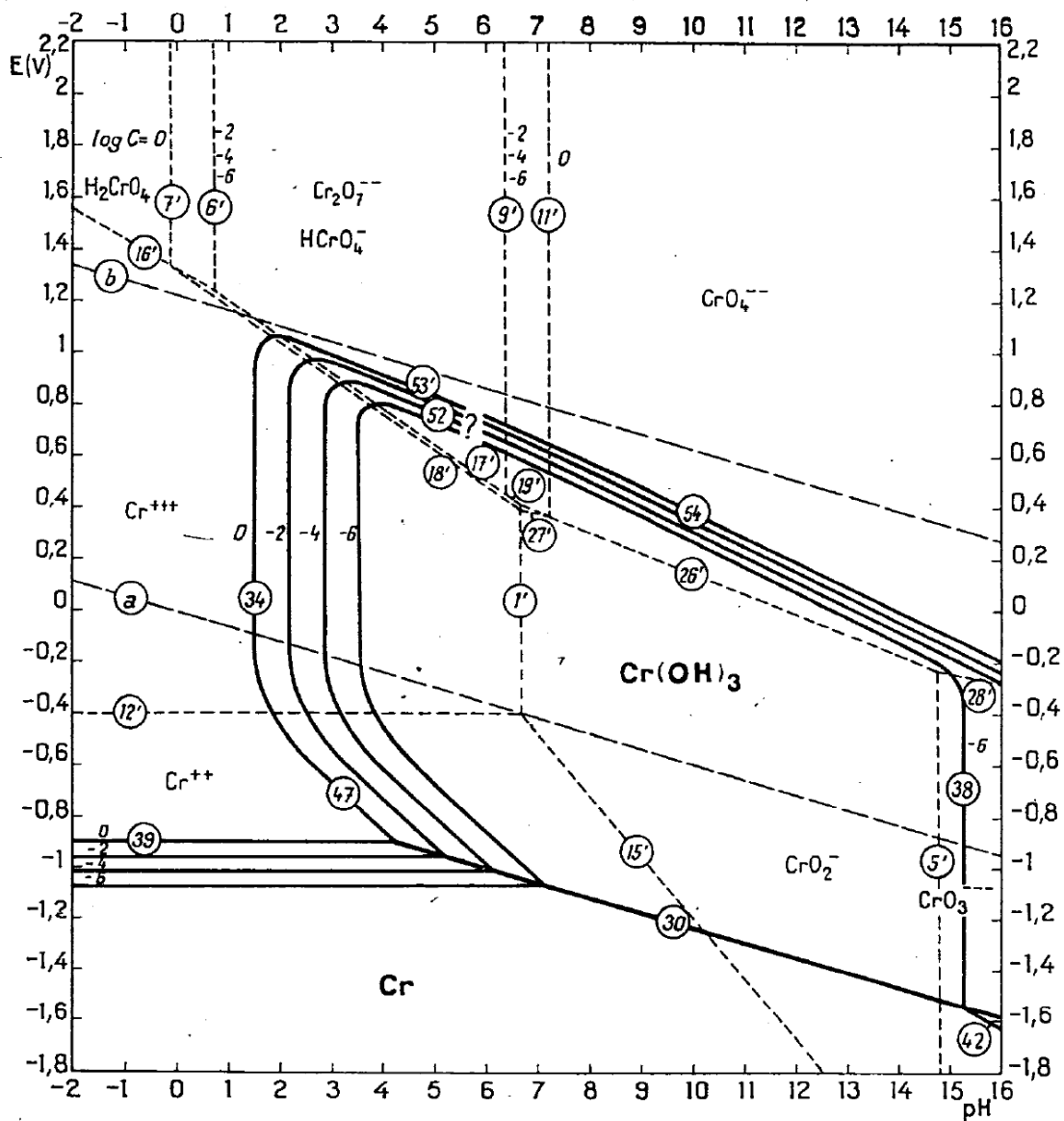


Figura I.4 - DIAGRAMA E-PH DO CRÓMIO A 25 °C (Adaptado de Pourbaix, 1963).

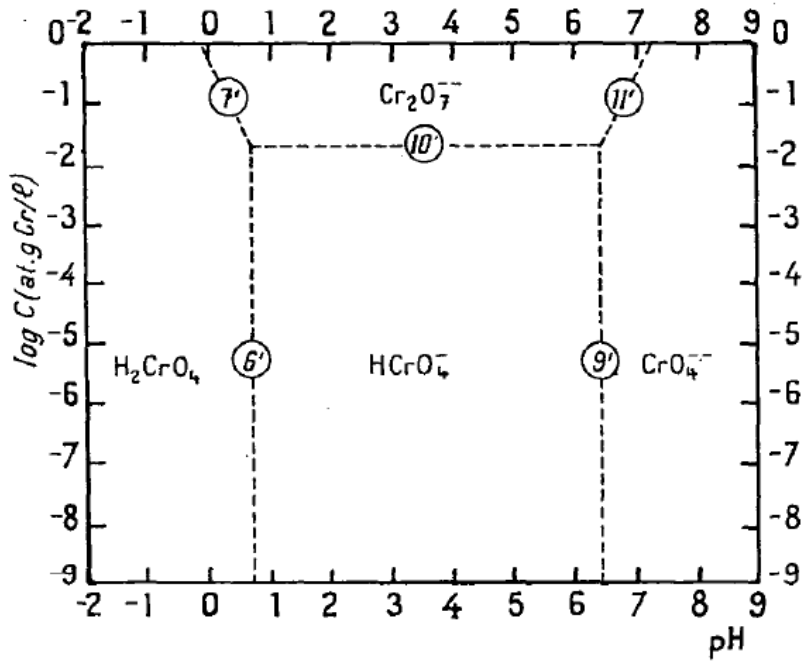


Figura I.5 - Domínios de predominância do Cr(VI) a 25 °C. (Adaptado de Pourbaix, 1963).

ANEXO II – APRESENTAÇÕES

“Green” Nanoscale Zero-Valent Iron for Remediation of Soil Contaminated with Heavy Metal



Olga Cortes¹, Susana Machado², Helena Gouveia¹, Tomás Albergaria², Marco Estrela¹, Ana Rita Soares¹, Cristina Delerue Matos²
¹ISQ, Taguspark – Oeiras, Portugal;
²REQUIMTE, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, Portugal
 E-mail: hmgouveia@isq.pt

Introduction :

Some industrial activities are prone to contaminate soils and groundwater through accumulation of high concentrations of a wide range of contaminants, which are a major risk to the health of millions of people worldwide [1]. The emergence of nanotechnology opened new horizons in the field of soil and water remediation, by providing new solutions either by its own action or as complementary to most conventional ones. One of nanotechnology based solutions rely on the synthesis of zero valent iron nanoparticles (nZVI), which has shown potential as an innovative and cost-effective remediation technology to some of the most challenging environmental clean-up problems [2]. The synthesis methods for the production of nanoparticles present some limitations, among which, can be mentioned stability problems and safety and environmental concerns related to the toxicity of sodium borohydride used as reductant, as observed in the chemical synthesis method. Therefore, other routes are being explored, which consist mainly in using green methods for the synthesis of nZVI, implying the choice of “greener” solvents and reducing agents or the utilization of appropriate capping agents [3]. The benefits of using extracts of natural products or wastes as reducing agent are twofold: its reduced toxicity and the valorization of wastes and natural products it allows.

Objectives:

- ✓ Production of green nZVI using cork extract residues;
- ✓ Remediation of soils contaminated with heavy metals using green nZVI;
- ✓ Determination of the optimal nZVI concentration for Zn and Cr remediation in contaminated soil;
- ✓ Evaluation of remediation efficiency through time;

Materials and Methods:

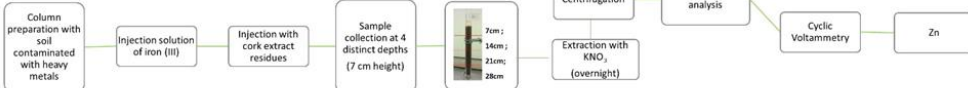
Equipment
 - Spectrophotometer: Thermo Scientific Evolution 300 UV-Vis
 - Autolab PGSTAT 12 potentiostat-galvanostat controlled by GPES 4.9 Software (Metrohm Autolab)

Reagents
 - Iron (III) chloride hexahydrate (≥99%)
 - 1,5-Diphenylcarbazide
 - Acetic acid (≥99,7%)
 - Hydrochloric acid (37%)
 - Ethanol (96%)

Collection of soil samples contaminated with heavy metals

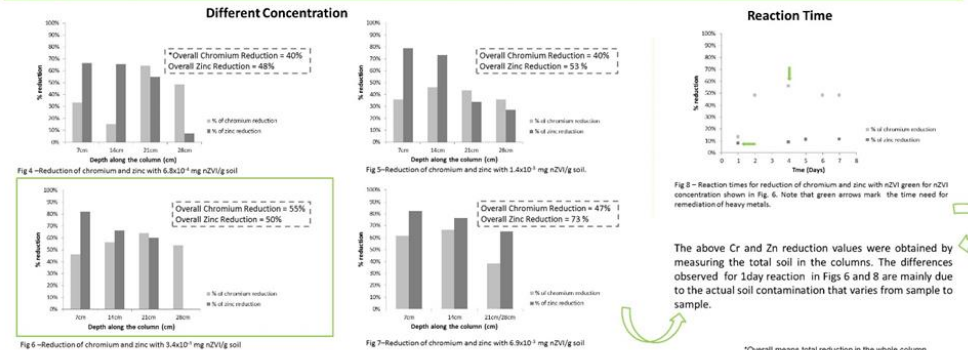


Experimental Procedure



The tests with different nZVI concentrations were made in order to select the most effective nZVI concentration to reduce soil contamination: The reagents were injected 5cm below the soil surface, first the iron (III) solution and then the cork extract residue; The soil samples were collected in 7cm height portions; The reaction time between the just formed nZVI particles and soil was 24hr, after which soil samples were analysed for evaluation of metals' contamination reduction;
 The tests with different reaction times were performed using the nZVI concentration selected in the test with different concentration of nZVI under the same conditions of the previous tests.

Results:



Conclusion:

- From the tests with different concentrations and reactions times it is concluded that:
- ✓ From the overall analysis, the green nZVI remediation is more efficient for Zn than for Cr.
 - ✓ The chromium reduction decreases along the column depth, showing a maximum reduction in portions 7cm and 14cm (closer to the injection point) as a trend.
 - ✓ Taking into consideration the overall Cr and Zn reduction, the nZVI concentration selected for the reaction time tests was 3.4×10^{-3} mg nZVI/g soil.
 - ✓ The maximum reduction of chromium was obtained 4 days after the injection, while for zinc the reduction it kept constant along the time (7 days)
- A preliminar conclusion of this on-going project is that the green nZVI method appears to be effective for remediation of Cr and Zn in industrial contaminated soil.

References :

[1] - Condy A.B., Hopkinson L., Whitty R.L.D., (2008). Science of the Total Environment, 400, 42-51.
 [2] - Taghizadeh M., Kebria D.Y., Darvishi G., Kootenaei F.G., (2013). International Journal of Science Research in Environmental Sciences, 17, 152-157.
 [3] - Machado S., Pinto S.L., Grosso J.P., Nouws H.P.A., Albergaria J.T., Delerue-Matos C., (2013). Science of the Total Environment, 445-446

Euronanoforum 2015, 10-12 June, Riga, Latvia



Figura II.1 – Poster “Green” Nanoscale Zero-Valent Iron for Remediation of Soil Contaminated with Heavy Metal; Euronanoforum 2015, 10-12 June, Riga, Latvia.

NanoMatEn 2016, Paris

Zero valent iron nanoparticles for remediation of soils contaminated with heavy metals

Olga Cortes¹, Susma Machado², Nádia Vital¹, Helena Gouveia⁴,
Vitor Correia³, Tomás Albergaria², Cristina Delerue Matos²

¹ISQ, Tapaspark - Oeiras, Portugal
²REQUIMTE/LAQV, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto, Porto, Portugal
³Graçano Consultores, SA, Lisboa, Portugal



Index

- > Introduction
- > Purpose
- > Methods
- > Results
- > Conclusion



Introduction

In Portugal, there are more than 1000 contaminated sites identified

Some due to **chemical industry complexes, already closed....**



high levels of heavy metals

representing very significant environmental liabilities, and **requiring urgent resolution due to the potential risks to public health and ecosystems.**

Specific Portuguese legislation? Jun 2016? (meanwhile Ontario Rules)



Introduction

Parque Empresarial do Barreiro
brown field site located south of Lisbon

- o Industrial Complex in reconversion whose main activities were sulfuric acid (from Polymetallic massive sulphide) and fertilizers manufacture, for more than 50 years
- o close to the river Tagus and the sea, and presence of an aquifer below the area
- o Soil with a strong presence of heavy metals (mainly Zn, Cu, Pb, As, Ni, Sn, Co e Ba), sulphates and nitrates (Cabeira et al., 2013)



This contaminated site is identified as an environmental national priority for intervention (PNAAS, 2012)



Introduction

Nanotechnology (nZVI)



For soil remediation

Has been used for a while (since 1990):

- Reduced cost;
- High reactivity >> higher pollutants reduction rates due to smaller particle size, larger Specific surface area

But:

- Limited mobility due to rapid agglomeration and oxidation
 - Toxic compounds used during synthesis (e.g. sodium borohydride, has reducing agent)
 - Concerns relatively to nZVI possible EHS risks
- Etc.



Introduction Nzvi – “Green”

Green Synthesis of Nanoparticles

Explore how to stabilize/sinthesise nanoparticles without harmful additives that would pollute water, and soil.



Using extracts of natural products or wastes with high antioxidant capacities

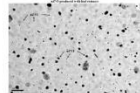
(Machado et al., 2013)

Phenols compounds present in these extracts react with iron(III) in solution to form the nZVIs.

Science of The Total Environment
Volume 495-496, 15 February 2013, Pages 1-8

Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts

S. Machado, S.C. Pinto, J.P. Gomes, M.P.A. Neves, J.F. Albuquerque, C. Oliveira-Ribeiro



1. Leaf preparation
2. Determination of the antioxidant capacity of the extracts >> FRAP Method (Srivastava and Sato, 1999; Pulido et al., 2000)
3. Extration optimization (extraction temperature, contact time, and the leaf mass:solvente volume ratio
4. Production and size determination of the nanoparticles



Best results with Oak, pomegrante and green tea leaves

Introduction Nzvi – “Green” and nZvi commercial

Green nZVI	Commercial nZVI
Size: 10 -20nm (TEM)	Size: 5-40 nm? (TEM?)
Method: bottom up approach	Method: bottom up approach
Reducing agent is a natural (cork extract) – low toxicity and high biodegradability (in principle)	Reducing agent is a sodium borohydride (toxic chemical compound)
currently unknown	production of flammable hydrogen gas during the process
Increase stability and reactivity due to the capping ability that the polyphenol extract matrix induces to the nZVI	Increased stability but still low reactivity
valorization of natural products that, in some cases, are considered wastes or do not have any added value; (Contributing to circular economy)	



Purpose

simulate, at a laboratory scale, the remediation of soils contaminated with Zinc and Chromium (VI), comparing the efficiencies of two distinct types of nZVIs: the green and the commercial ones (Nanofer 25s).

- ✓ Synthesis of **green nZVI** using **cork extract residues**;
- ✓ Analysis of Remediation of **soils contaminated with heavy metals** using **green nZVI**;
- ✓ Determination of the **optimal green nZVI concentration** for Zn and Cr remediation in contaminated soil;
- ✓ Evaluation of remediation **efficiency through time** with green nZVI;
- ✓ Remediation efficiency comparison using **green nZVI** and **synthetic nZVI**;

This is a preliminar study



Methods

1. Soil sampling - Direct Push Soil Sampling Technology (ASTM D6282 05)

Site II – depth: 0 m - 1m (pH 15-1.8)

Site II – depth: 1 m - 2m (ongoing)

Soil characterization previously analyzed – data not presented



2. Quantification of Zn and Cr

Soil removal from column



Methods - Efficiency with different green nZVI doses

Simulate, at a laboratory scale, the remediation of soils contaminated with Zinc and Chromium (VI)

Green nZVI dose tested
6.8×10^{-4} mg nZVI/g soil
1.4×10^{-3} mg nZVI/g soil
3.4×10^{-3} mg nZVI/g soil



Depth: 7cm
Depth: 14cm
Depth: 21cm
Depth: 28cm



3. Column preparation with soil contaminated with heavy metals

4. Injection solution of iron (III), 5 cm depth

5. Injection cork extract, 5 cm depth

↓ 24h

6. Sampling collection 7 cm height portions

7. Zn and Cr extraction

with KNO_3 overnight, constant stirring + centrifugation and filtration

8. Zn and Cr Analysis

UV-Vis	Cr
Cath. Voltammetry	Zn

Methods - Efficiency green nZVI different reaction times

Green nZVI dose tested
3.4×10^{-3} mg nZVI/g soil



Depth: 7cm
Depth: 14cm
Depth: 21cm
Depth: 28cm

All soil from column analyzed



Column preparation with soil contaminated with heavy metals - 8 columns = 8 days

Injection solution of iron (III), 5 cm depth

Injection cork extract, 5 cm depth

6. Sampling collection - 1 column per day

7. Pull all soil of column together

8. Zn and Cr extraction

with KNO_3 overnight, constant stirring + centrifugation and filtration

9. Zn and Cr Analysis

UV-Vis	Cr
Cath. Voltammetry	Zn

Methods - Efficiency commercial nZVI doses

Simulate, at a laboratory scale, the remediation of soils contaminated with Zinc and Chromium (VI)

Commercial nZVI dose tested
3.4×10^{-3} mg nZVI/g soil



Depth: 7cm
Depth: 14cm
Depth: 21cm
Depth: 28cm



3. Column preparation with soil contaminated with heavy metals

4. Injection NANOFER 25S 5 cm depth

↓ 24h



(Nano Iron, s.r.o.)

6. Sampling collection 7 cm height portions

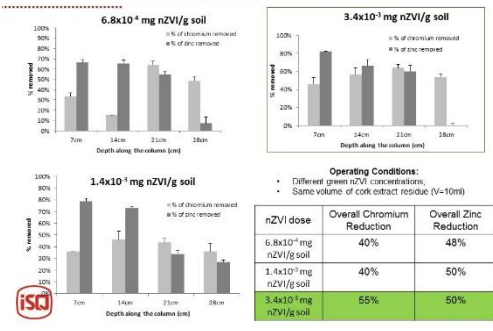
7. Zn and Cr extraction

with KNO_3 overnight, constant stirring + centrifugation and filtration

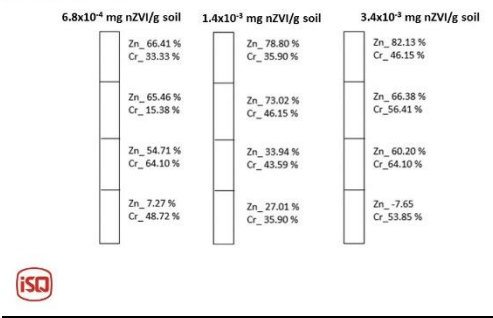
8. Zn and Cr Analysis

UV-Vis	Cr
Cath. Voltammetry	Zn

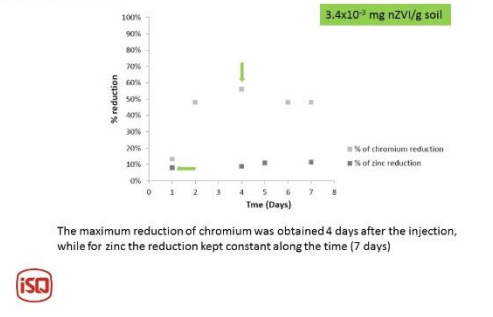
Results – Efficiency with different green nZVI doses



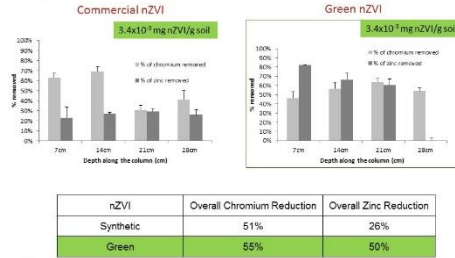
Results – Efficiency with different green nZVI doses



Results – Efficiency different reaction times



Results - Efficiency Commercial nZVI vs Green nZVI vs



Conclusions

Preliminary results suggests that:

- Green nZVI method, using cork extract is a good candidate for remediation of soil contaminated with Zn and Cr, particularly Zn.
- The chromium reduction decreases along the column depth, showing a maximum reduction in portions 7cm and 14cm (closer to the injection point) as a trend.
- Taking into consideration the overall Cr and Zn reduction, the nZVI concentration selected for the reaction time tests was 3.4×10^{-3} mg nZVI/g soil allowing overall reduction efficiencies around 50%
- The maximum reduction of chromium was obtained 4 days after the injection, while for zinc the reduction it kept constant along the time (7 days).



Preliminary results suggests that green nZVI method is more effective for remediation of Cr and Zn in industrial contaminated soil than synthetic nZVI.

Acknowledgments



This work is funded by the Portuguese Foundation for Science and technology (FCT), in the scope of the project "UIDB/EMS/00112/2013".
This work received funds from European Union (FEDER funds through COMPETE) and FCT through project "UIDB/IG/00062/2013".



ISQ – Instituto de Soldadura e Qualidade, Taguspark – Oeiras, Portugal
Contact person: Helena Gouveia hgouveia@isq.pt



REQUIMTE/LAQV, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto, Porto, Portugal
Contact person: Tomás Albergaria talbergaria@isep.upp.pt



Geoplano Consultores, SA, Lisboa, Portugal
Contact person: Vitor Correia vcorreia@geoplano.pt



Figura II.2 - Zero valent iron nanoparticles for remediation of soils contaminated with heavy metals (apresentação oral); NanoMatEn 2016, Paris