

REMEDIAÇÃO *IN SITU* DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS COM USO DE NANO PARTÍCULAS DE FERRO ZERO VALENTE: AVALIAÇÃO PRELIMINAR

IN SITU REMEDIATION OF GROUND AND GROUNDWATER USING ZERO-VALENT IRON NANO PARTICLES: PRELIMINARY EVALUATION

Caldeira, Laura; *Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, laurac@lnec.pt*
Jorge, Celeste; *Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, cjorge@lnec.pt*
Costa Almeida, Carlos; *Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal*
Gonçalves, Mário Abel; *Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal, mgoncalves@fc.ul.pt*
Barriga, Fernando; *Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal, fbarriga@museus.ul.pt*
Correia, Vítor; *Geoplano Consultores, S.A., Lisboa, Portugal, vcorreia@geoplano.pt*
Gonçalves, Jorge; *Geoplano Consultores, S.A., Lisboa, Portugal, jgoncalves@geoplano.pt*

RESUMO

O consórcio LNEC/Geoplano testou uma metodologia emergente de remediação *in situ* de solos e águas subterrâneas fazendo a aplicação de nanopartículas de ferro zero valente numa parcela de terreno de um parque empresarial no Barreiro. O teste piloto foi efetuado numa área onde predomina a contaminação por metais pesados, sulfatos e nitratos. A execução da remediação *in situ* foi precedida pela caracterização físico química dos solos, das águas subterrâneas e dos lixiviados produzidos pelos solos contaminados. Em laboratório testou-se o efeito da utilização de diferentes dosagens de nano partículas de ferro zero valente na diminuição da concentração dos elementos contaminantes na água. No terreno efetuou-se a injeção de soluções com três concentrações distintas de nano partículas. Após a injeção das nanopartículas implementou-se um programa de monitorização para aferir a variação das concentrações dos elementos contaminantes nas águas subterrâneas e nos lixiviados dos solos. Neste artigo descrevem-se os procedimentos de execução, apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos¹.

ABSTRACT

The LNEC/Geoplano consortium tested an emerging *in situ* methodology of soil and groundwater remediation using zero-valent iron nanoparticles (nZVI), in a brownfield site located south of Lisbon. The area where the pilot tests were conducted has an industrial background with a strong presence of heavy metals, sulphates and nitrates. The implementation of the *in situ* testing was preceded by the physical and chemical characterization of soils, groundwater and lixiviates produced by contaminated soils. The effect of different nZVI dosing was tested at laboratory. The *in situ* tests were executed with three different concentrations of nZVI solutions. After the nZVI injection, a program for monitoring the groundwater quality and the contaminants concentrations was implemented. This paper describes the tests procedures and presents the obtained results.

1 - INTRODUÇÃO

No contexto da premência de soluções de baixo custo que viabilizem a recuperação *in situ* de solos e sistemas aquíferos contaminados e do aparecimento nos EUA de tecnologias de remediação com recurso a nano materiais (O'Hara *et al.*, 2006; Xiao-qin *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2003), o Laboratório Nacional de Engenharia Civil, consociado com a Geoplano, decidiu verificar a aplicabilidade da remediação *in situ* de solos e águas subterrâneas fazendo uso de nano partículas de ferro zero valente (nZVI na terminologia anglo-saxónica, de *nano zero valent iron*).

Os resultados dos estudos efetuados até à data sobre a aplicação de nZVI, sintetizados no Relatório de 2010 do Observatório Nano (Mueller, 2010) são animadores, embora naquele documento se reconheça que existem aspetos pouco conhecidos, tais como o mecanismo de transporte das nano partículas no ambiente, a sua persistência, a interação com organismos e os efeitos toxicológicos em sistemas biológicos.

¹ Por razões de confidencialidade não são apresentados resultados absolutos.

2 - DESCRIÇÃO DA ÁREA INVESTIGADA

2.1 - Localização

Os testes piloto realizaram-se numa área 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 1), entre Dezembro de 2010 e Novembro de 2011.

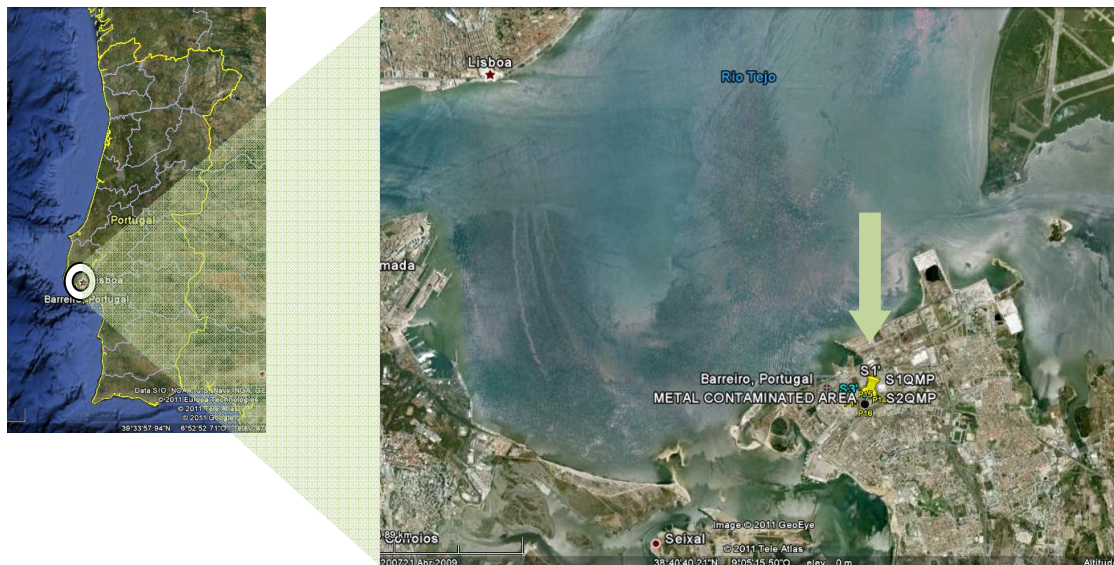


Fig. 1 – Localização da área de testes.

2.2 - Contexto Geológico e Hidrogeológico Local

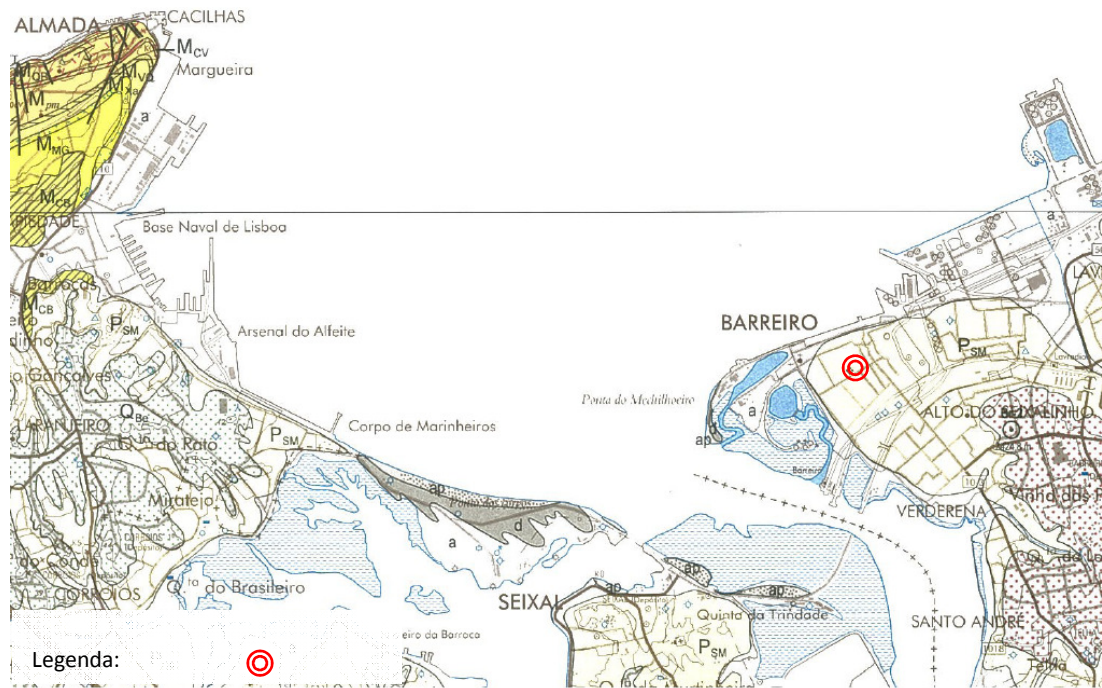
Na área de testes (Figura 2) ocorrem terrenos do Pliocénico (P_{SM} -Formação de Santa Marta; Pais *et al.*, 2006). Na base para o topo desta formação ocorrem conglomerados pouco espessos e descontínuos, seguidos por areias frequentemente arcósicas, finas a grosseiras, de génese fluvial, com intercalações lenticulares argilosas. Esta formação tem espessura muito variável, com um máximo de cerca de 300 m. A cor varia entre o branco (areias de Coina) até ao vermelho ou amarelo. 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 Coina).

As sondagens efetuadas na área de testes intersectaram areias de grão grosseiro a médio, com matriz silto-argilosa, de cor amarelada a alaranjada, com intercalações argilosas centimétricas, de cor avermelhada. Dada a natureza destas areias admitiu-se que a porosidade efetiva (n_e) na área de testes terá o valor de 15% (Fetter, 1993).

Esta área insere-se no sistema aquífero da margem esquerda da Bacia do Tejo-Sado, um sistema multiaquífero, livre, confinado ou semi-confinado, em que as variações laterais e verticais de fácies são responsáveis por mudanças significativas nas condições hidrogeológicas.

Face à proximidade da foz do rio Tejo, ocorre na área de testes a influência do efeito de maré sobre as cotas do nível freático, que se posiciona entre os 4,0 e os 5,0 m de profundidade. As observações do efeito da maré sobre os níveis piezométricos na zona de testes permitiram estimar a difusividade hidráulica do aquífero. A determinação da difusividade hidráulica em aquíferos confinados é possível graças aos trabalhos de Jacob (1950), Ferris (1951), van der Kamp (1973) e Cazenove (1971). Este último apresenta também soluções para aquíferos semi-confinados. Quanto aos aquíferos livres o desenvolvimento de soluções adequadas para descrever o fenómeno da propagação das marés tem sido objeto de trabalhos mais recentes: Ataie-Ashtiani *et al.* (1999 e 2001), Chen *et al.* (2010), Li & Jeng (2001), Li & Jiao (2002), Pandit *et al.*, (1991), Smith & Hick (2001) e Wang & Tsay (2001). Um resumo dos vários trabalhos e métodos que analisam este fenómeno pode ser encontrado em Li & Jiao (2008).

Almeida & Silva (1987) aplicaram as equações desenvolvidas anteriormente, em aquíferos do Algarve. A difusividade pode ser obtida a partir da amplitude das oscilações no aquífero ou a partir do desfasamento entre os máximos (ou mínimos) da maré e os máximos (ou mínimos) da oscilação no aquífero.



Extrato da Carta Geológica de Portugal – Folha 34-D de Lisboa, à escala 1:50 000

Fig. 2 – Implantação da área de testes na carta geológica.

A partir da razão entre amplitudes a difusividade pode ser obtida através da equação:

$$D = \frac{x^2 \pi}{t_0 \cdot \ln^2(\Delta\Delta_0 / \Delta\Delta_0)} \quad [1]$$

A partir do desfaseamento usa-se a equação:

$$D = \frac{x^2 t_0}{4\pi t_L^2} \quad [2]$$

onde D é a difusividade (m²/h), x a distância do piezómetro à costa, t₀ o período da maré, t_L o desfaseamento (h), Δh₀ e ΔH₀, as semi-amplitudes da oscilação no piezómetro e da maré, respetivamente..

Embora a maré resulte da combinação de várias harmónicas, para períodos de observação curtos é suficiente considerar a mais importante, com um período de 745'.

A equação dada por Cazenove (1971):

$$D = \frac{x^2}{2t_L \cdot |\ln(\Delta n_0 / \Delta\Delta_0)|} \quad [3]$$

permite obter a difusividade usando simultaneamente as amplitudes e desfaseamentos.

Neste caso é possível obter um parâmetro adicional, ρ, relacionado com o fator de drenância, $\lambda = \sqrt{KB B' / K'}$, onde K é a condutividade hidráulica do aquífero, K' é a condutividade hidráulica do aquífero, B a espessura do aquífero e B' a espessura do aquífero, $x_0 = \sqrt{T t_0 / \pi \pi}$:

$$\rho^2 - 1/\rho^2 = x_0^2 / \lambda^2 \quad [4]$$

No sentido de obter um maior rigor na determinação das amplitudes da oscilação no rio e piezômetro, e dos defasamentos entre os máximos (ou mínimos) nos dois locais, foram ajustadas sinusoides equivalentes. A partir da razão entre amplitudes e do valor dos defasamentos foram efetuados os cálculos da difusividade considerando uma distância da zona de testes ao rio de 580 m. Esta distância constitui apenas uma aproximação dado o contorno irregular da frente do rio na zona mais próxima do local do ensaio.

As sinusoides equivalentes foram obtidas por um método de otimização não linear, minimizando os quadrados dos desvios entre os valores observados e os valores correspondentes da senoide equivalente (programa MARSINUS, Almeida (1987)).

De acordo com este método, a difusividade deste sistema aquífero, considerando a drenância, é de $18\,344\text{ m}^2/\text{h}$, o fator de drenância é de 432 m^2 e ρ é $2,1416$. O resultado obtido é consistente com uma condutividade hidráulica de $5 \times 10^{-5}\text{ m/s}$ (equivalente a $0,18\text{ m/h}$), uma espessura de 10 m e um coeficiente de armazenamento de 10^{-4} .

O valor de difusividade obtido é claramente compatível com o que seria de esperar num aquífero semi-confinado.

3 - SITUAÇÃO DE REFERÊNCIA

3.1 - Contaminantes no solo

No local onde se efetuaram os ensaios funcionou durante mais de meio século um complexo industrial que teve como atividades principais o fabrico de ácido sulfúrico (a partir de sulfuretos maciços polimetálicos) e de adubos.

Com o objetivo de efetuar uma avaliação preliminar dos principais elementos contaminantes presentes no solo foram realizadas 3 sondagens na área de testes (Figura 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 $4,0\text{ m}$ de profundidade. As amostras de solo foram acondicionadas em tubos de liner transparente com 100 cm de comprimento, selecionando-se posteriormente os troços para análise química.

Os horizontes a investigar foram seccionados em função da profundidade e da proximidade ao nível freático. Consideraram-se duas profundidades de análise: a) um horizonte mais superficial entre $1,0 - 1,5\text{ m}$; e b) outro mais profundo entre $3,0 - 3,5\text{ m}$.

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



Fig. 3 – Localização dos pontos de amostragem inicial de solos.

3.2 - Avaliação laboratorial da eficácia da aplicação de nZVI

Com o objetivo de avaliar a eficácia das nano partículas de ferro zero valente na degradação dos contaminantes presentes nas amostras de solo e água da área de estudo foram efetuados ensaios cinéticos de concentração pelo laboratório *Aquatest, a.s.*, da República Checa. Os ensaios laboratoriais foram executados sobre amostras de solo recolhidas em duas sondagens efetuadas quando da instrumentação do campo de testes, tomando-se dois intervalos de profundidade (1,0 – 1,5 m e 3,0 – 3,5 m) obtendo-se assim 4 amostras de solo, e em amostras de água subterrânea recolhidas em dois dos piezômetros instalados (PZ2 e PZ4; ver secção 3.4). O solo contaminado, sem secagem prévia, foi doseado com água na proporção em massa de 1:2, ou seja, aproximadamente 350 g de solo : 700 mL de água, e esta mistura foi homogeneizada num agitador mecânico (Kvapil, 2011).

Foram executados ensaios cinéticos de lote para 3 concentrações diferentes de nano partículas de ferro zero valente (0,3, 1,4, e 7,1 g/L). Foram colhidas amostras para efetuar análises num total de 4 passos após a aplicação das nano partículas, isto é, após 24 horas, e depois de 6, 26 e 58 dias. Durante a amostragem foram medidos o pH e o potencial Redox na fração líquida.

As nano partículas de ferro zero valente usadas nos ensaios foram fornecidas pela *Nano Iron, s.r.o.*, correspondendo-lhes a denominação comercial *NANOFER 25S*. Estas nano partículas foram também utilizadas nos ensaios *in situ* efetuados no Barreiro. As especificações técnicas do *NANOFER 25S* estão sumarizadas na tabela 1.

Tabela 1 – Especificações das nano partículas de ferro zero valente utilizadas nos testes.

Composição química das nano partículas de Fe0	Fe (núcleo), FeO (cápsula)
Percentagem em massa da solução	20%
Massa de Fe0 na fracção sólida	80%
Outras substâncias da fracção sólida	Fe3O4, FeO, C
Outras substâncias na fracção líquida	Estabilizador orgânico
Forma das partículas	Esférica
Granulometria das partículas de Fe0	d50nm < 50
Superfície específica	> 25 m2/g
Cor	Preto
Densidade da solução	1 210 kg / m3
Densidade do Fe0	7 870 kg / m3
Densidade do Fe3O4	5 700 kg / m3

Os ensaios laboratoriais mostraram uma diminuição importante nas concentrações de metais pesados na fração líquida quando foram usadas as concentrações de 1,4 e 7,1 g/L de nZVI, sendo esta a dosagem que permitiu a redução mais rápida e estável das concentrações de todos os contaminantes identificados (Figuras 4 e 5).

3.3 - Definição das zonas de teste

A área de testes foi dividida em quatro zonas – Zona I, II, III e IV (Figura 6), com dimensões e propósitos distintos, resultante dos procedimentos interativos e dos resultados obtidos:

- Zona I – 72m² (6mx12m) – avaliação da zona saturada;
- Zona II – 54m² (9mx6m) – avaliação da zona saturada;
- Zona III – 16m² (4mx4m) – avaliação da zona não saturada;
- Zona IV – 36m² (6mx6m) – avaliação da zona saturada.

Nas zonas I e II foram avaliados os efeitos de injeção de nZVI nas concentrações de contaminantes, na zona saturada, nas áreas de influência dos furos de sondagem S2QMP e S3QMP.

Na zona III avaliou-se o comportamento de nZVI num meio não saturado, assumindo um efeito de estabilização hipotético no horizonte acima do nível freático e portanto, a redução do efeito de lixiviação pela água de superfície. A zona III localizou-se a sul das outras zonas, e corresponde à área de influência da sondagem S1QMP.

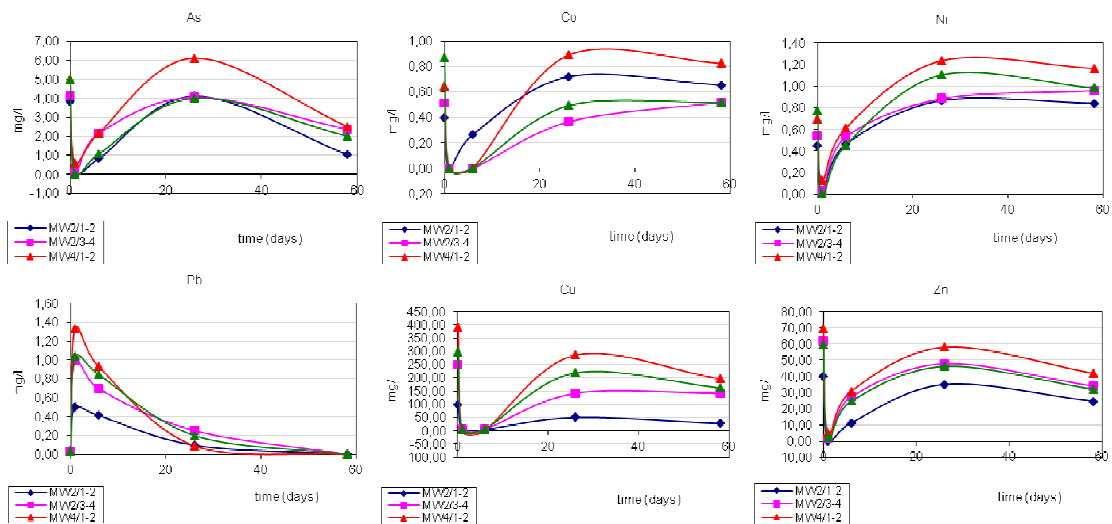


Fig. 4 – Resultados, para um período de 58 dias, da adição de 1,4 g/L de *nZVI* nas 4 amostras ensaiadas em laboratório.

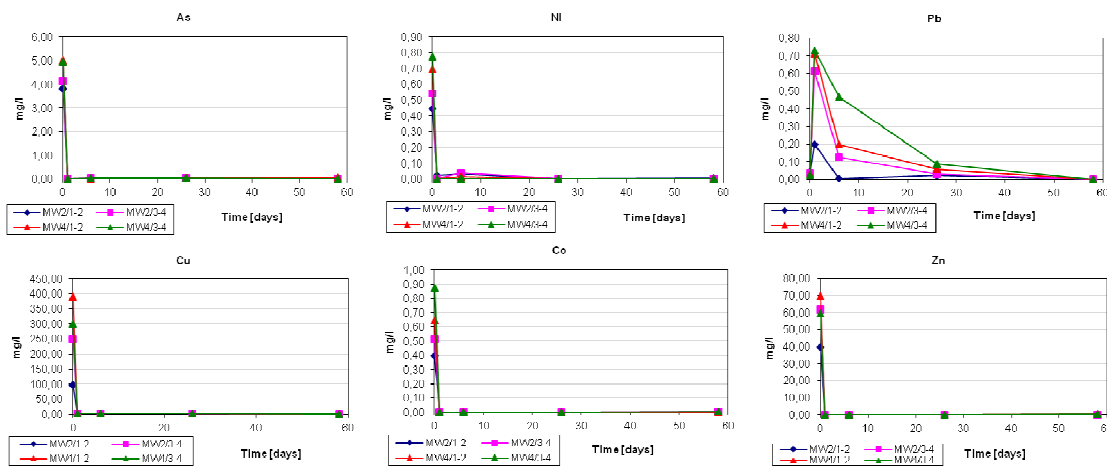


Fig. 5 – Resultados, para um período de 58 dias, da adição de 7,1 g/L de *nZVI* nas 4 amostras ensaiadas em laboratório.

Mais tarde foi efetuada nova injeção de *nZVI* em meio saturado, numa nova zona de testes (Zona IV), localizada entre as duas primeiras zonas.

3.4 - Instrumentação

Nas áreas de teste foram instalados piezômetros, distribuídos de modo a avaliar:

- a) a capacidade de mobilização das nano partículas em ambientes saturados;
- b) a influência do fluxo hidrodinâmico local na dispersão das nano partículas;
- c) a relação entre a concentração de *nZVI* na solução injetada e a diminuição das concentrações de elementos contaminantes.

Os piezômetros foram instalados em furos de sondagem com 6" de diâmetro, abertos para o efeito com sonda equipada com trado oco. O nível freático foi encontrado à profundidade aproximada de 5,0 m. Tendo em conta este dado instalaram-se piezômetros com 10,0 m de profundidade, ficando a zona crepinada posicionada entre os 4,0 m e os 9,0 m de profundidade. Na construção dos piezômetros utilizaram-se tubos em PEAD com 2" de diâmetro, com topos roscados e crepinados de fábrica. O espaço em torno dos tubos foi preenchido com areão calibrado com fração 2-4 mm, desde a base do piezômetro até cerca de 2,5 m da superfície. A selagem do piezômetro foi efetuada com bentonite, desde os 2,5 m de profundidade até à superfície. Nos topos dos piezômetros foram colocadas tampas plásticas estanques

com a referência do piezômetro correspondente. Todos os piezômetros foram desenvolvidos antes da injeção de *nZVI*, para que o sistema aquífero retomasse o equilíbrio após o processo de instalação.

Com base em informação recolhida de anteriores campanhas de amostragem e monitorização admitiu-se como certo que o fluxo hidrodinâmico nesta região se faz para N e NE com uma velocidade média de aproximadamente 30 m/ano, tendo-se definido os pontos de injeção e projetado a posição dos piezômetros nas Zonas I, II e IV tendo em conta estes dados (Figura 6).

Na Zona I efetuou-se a instalação de 9 piezômetros (PZ) a jusante dos pontos de injeção (IP) e de 3 piezômetros a montante. Os piezômetros foram dispostos segundo uma malha quadrada com 3,0 m de lado.

Na Zona II, considerando a possibilidade de a dispersão se fazer de forma radial a partir dos pontos de injeção, optou-se por dispor os pontos de monitorização em semicírculo, deixando a montante um único ponto de monitorização.

Para a Zona III e com o objetivo de avaliar o efeito das nano partículas de ferro zero valente nos horizontes superficiais não saturados projetou-se a aproximação dos pontos de injeção para distâncias de 1,0 m. Neste caso não foram instalados pontos de monitorização, centrando-se a investigação na colheita de solos antes e depois da injeção de *nZVI*, com o objetivo de avaliar o efeito na redução da concentração de contaminantes dos lixiviados dos solos. A aproximação dos pontos de injeção justificou-se com a necessidade de garantir que toda a superfície era afetada pela injeção da solução de *nZVI*, reconhecendo que a mobilização seria reduzida pelo facto de a injeção se efetuar acima do nível freático.

Na Zona IV, efetuou-se a instalação de 6 piezômetros, 3 a jusante do ponto de injeção e 3 a montante. Os piezômetros foram dispostos segundo duas linhas, com espaçamentos entre si de 3,0 m. A montagem de apenas 6 piezômetros na vizinhança imediata do ponto de injeção teve em conta os resultados das injeções anteriormente efetuadas nas Zonas I e II, que comprovaram a reduzida mobilidade das *nZVI* para pouco além dos 3 m de distância.

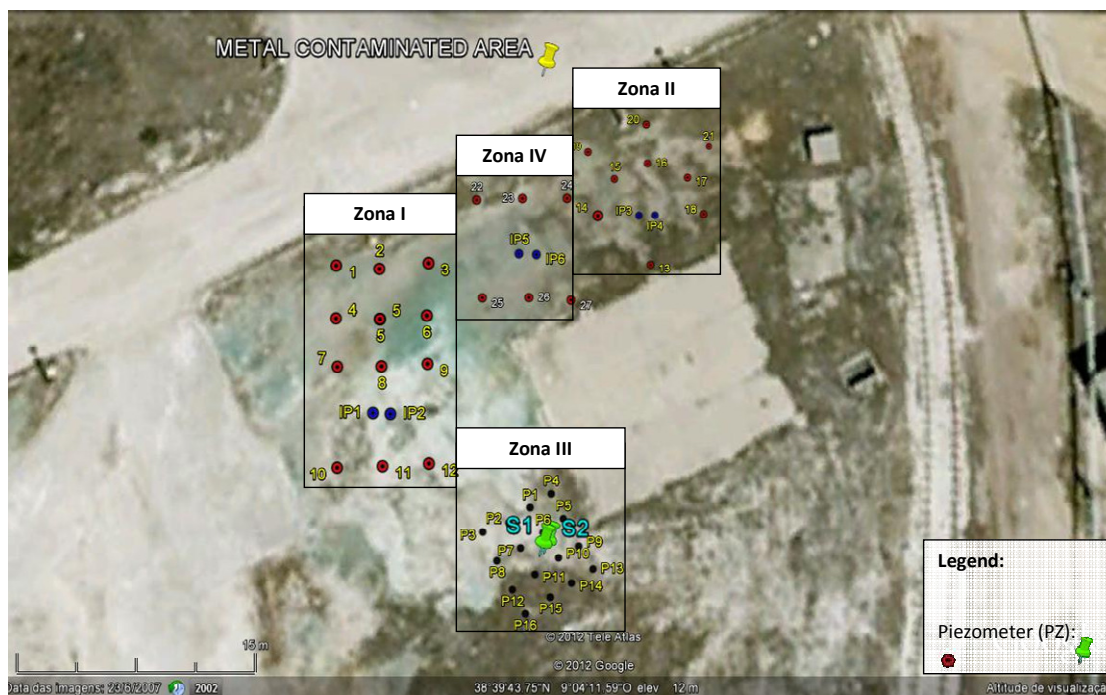


Fig. 6 – Localização das zonas de teste.

4 - INJEÇÃO DE *nZVI*

4.1 - Equipamentos

Para o processo de injeção recorreu-se a uma sonda geotécnica de mobilização autónoma sobre chassis de lagartas, equipada com dispositivos de percussão para a cravação da ponteira para injeção da solução de *nZVI*. A ponteira de injeção utilizada possuía 4 orifícios de saída e uma válvula antirretorno, sendo acoplada a troços roscados de varas ocas com 1,5 m. Através do acoplamento sucessivo de varas obteve-se a extensão necessária para atingir as profundidades preconizadas para cada injeção.

A solução de *nZVI* foi injetada sob pressão, com o apoio de uma bomba *Geoprobe* mod. GP300, mantendo-se a pressão de injeção em torno dos 5 bar.

4.2 - Doseamento

Tendo em conta os resultados dos ensaios de laboratório as soluções injetadas abaixo da zona saturada tiveram as seguintes concentrações: 1, 3 e 7 g *nZVI*/L água. A injeção de *nZVI* na zona não saturada foi efetuada com uma solução contendo 1 g *nZVI*/L de água.

O processo de preparação da solução a injetar decorreu no local da injeção, recorrendo-se a bombas agitadoras no fundo nos depósitos para manter a solução homogeneizada antes da injeção. A água utilizada na preparação da solução foi água da rede de abastecimento público.

4.3 - Injeção

As soluções de *nZVI* foram injetadas nos locais identificados em 3.3. O processo de injeção decorreu de forma contínua, até se terem injetado as quantidades pré-estabelecidas em cada um dos locais e profundidades de ensaio. Para este procedimento foram destacadas para o local equipas compostas por três técnicos, substituídas em turnos de 8 horas.

Na tabela seguinte sintetizam-se as características das soluções injetadas em cada uma das áreas de teste. Importa salientar que a eficiência do transporte das nano partículas depende das características do fluxo de água subterrânea. É por essa razão que a injeção de *nZVI* se efetuou, em 3 das 4 zonas de teste, na zona saturada.

Tabela 2 – Síntese dos dados relativos à com a injeção de *nZVI* na área de testes.

	Zona I	Zona II	Zona III	Zona IV
Alvo	Zona saturada	Zona saturada	Zona não saturada	Zona saturada
Dosagem (g <i>nZVI</i> /L água)	3	1	1	7
Quantidade injetada (L)	8 000	12 000	3 050	8 000
Nr. de pontos de injeção	2	2	16	2
Profundidade de injeção e quantidade de solução injetada (L)	5 m – 1 000 L 6 m – 1 000 L 7 m – 1 000 L 8 m – 1 000 L	4 m – 1 000 L 5 m – 1 000 L 6 m – 1 000 L 7 m – 1 000 L 8 m – 1 000 L 9 m – 1 000 L	0,5 m – 50 L 1,5 m – 50 L 2,5 m – 50 L 3,5 m – 50 L	5 m – 1 000 L 6 m – 1 000 L 7 m – 1 000 L 8 m – 1 000 L
Período	22.12.2010 a 28.12.2010	04.01.2011 a 05.01.2011	12.01.2011 a 15.01.2011	23.07.2011 a 27.07.2011

4.4 - Monitorização

O plano de monitorização da qualidade das águas subterrâneas para as zonas I, II e IV teve por base o seguinte programa de amostragem:

- 1ª amostragem: situação de referência, no dia da injeção, antes do início do processo de injeção de *nZVI*;
- 2ª amostragem: 14 dias após injeção;
- 3ª amostragem: 28 dias após injeção;
- 4ª amostragem: 56 dias após injeção;
- 5ª amostragem: 112 dias após injeção;

A amostragem de água subterrânea foi efetuada aos 7,0 m de profundidade no interior de cada um dos piezómetros instalados. A recolha de água foi efetuada pelo método *Low Flow Sampling* com recurso a bomba peristáltica e monitorização pelo método *Flow Through Cell* dos seguintes parâmetros físicos: temperatura, pH, oxigénio dissolvido e condutividade.

Na zona III realizou-se a colheita de amostras de solo e ulterior análise laboratorial do lixiviado, antes e depois da injeção com *nZVI*. A colheita de amostras foi efetuada de modo contínuo, por *Direct Push Soil Sampling*. Os locais de amostragem antes e depois do processo de injeção foram contíguos e situaram-se

na zona central da área tratada, tendo sido seleccionadas amostras dos troços 0,5 – 1,5 m, 1,5 – 2,5 m e 2,5 – 3,5 m para sujeição a ensaios de lixiviação. As concentrações (em mg/kg de matéria seca) dos principais compostos identificados, antes e após injeção, estão descritas na secção 6.

Com o objetivo de validar o modelo hidrogeológico local e determinar os fatores que controlam os mecanismos de transporte e os parâmetros de dispersão, foram aplicados traçadores de Lítio/Bromo na Zona I no dia 2011.03.15. Atendendo à disposição dos diferentes pontos de monitorização (PZ) e considerando que o fluxo hídrico se faz de Sul para Norte, paralelamente ao alinhamento definido pelo ponto de injeção e os PZ's centrais, o traçador foi adicionado no piezómetro PZ8. Para observação dessa dispersão efetuaram-se amostragens nos PZ's 4, 5 e 6, no dia 2011.04.21, 37 dias após a injeção do traçador. Não se registou qualquer alteração nas concentrações de Lítio/Bromo antes e depois da injeção naqueles PZ's. O facto observado corrobora que o sistema aquífero, na zona de testes, é semi-confinado e que o fluxo hídrico terá nesta zona uma velocidade média que não excede os 30 m/ano, como se referiu já.

5 - CRONOGRAMA

A tabela 3 contém as principais operações executadas e o programa de amostragem subsequente.

Tabela 3 – Calendário das principais operações.

Ações	Zona I (águas subterrâneas)	Zona II (águas subterrâneas)	Zona III (solos; zona não saturada)	Zona IV (águas subterrâneas)
Amostragem (situação de referência)	21.12.2010	27.12.2011	11.01.2011	22.07.2011
Período de injeção <i>nZVI</i>	22.12.2010 a 28.12.2010	04.01.2011 a 05.01.2011	12.01.2011 a 15.01.2011	23.07.2011 a 27.07.2011
1ª amostragem após a injeção (14 dias)	10.01.2011	25.01.2011		10.08.2011
2ª amostragem após a injeção (28 dias)	24.01.2011	08.02.2011		24.08.2011
3ª amostragem após a injeção (56 dias)	21.02.2011	09.03.2011		22.09.2011
4ª amostragem após a injeção (112 dias)	21.04.2011	09.05.2011		16.11.2011
Amostragem de solo após a injeção de <i>nZVI</i> (75 dias)			28.03.2011	



- sem atividades

6 - RESULTADOS

Os resultados dos ensaios sobre amostras de água colhidas nas zonas I, II e IV apresentaram diferenças significativas nas concentrações de metais, antes e depois da injeção de *nZVI*, nos piezómetros localizados na vizinhança imediata (3 m) dos pontos de injeção. Pelo contrário, nos piezómetros localizados a mais de 6 m dos pontos de injeção os efeitos da injeção das nano partículas não traduzem uma tendência definida, pelo que se conclui que o efeito reativo das nano partículas de ferro zero valente só é significativo para distâncias que não excedam os 3 m a partir do ponto de injeção.

As diferenças médias das concentrações de metais nas amostras de águas recolhidas nas zonas I, II e IV são ligeiramente mais significativas a jusante do ponto de injeção de *nZVI*, o que confirma a influência do fluxo hídrico subterrâneo no transporte das nano partículas. O facto de as diferenças serem ligeiras relaciona-se, provavelmente, com a baixa transmissividade na zona de testes.

Na Tabela 4 são apresentadas as proporções, em amostras de água colhidas nas zonas I, II e IV, entre as concentrações médias dos elementos antes e depois da injeção de *nZVI* em 3 piezômetros a jusante dos pontos de injeção.

Verifica-se que a Zona I é a que melhor permite estabelecer a sequência de mecanismos químicos que se operam com a injeção de *nZVI* (é também a zona mais bem instrumentada e onde, por isso, se pode estabelecer melhor a relação com o fluxo de água subterrâneo). Na Zona I verifica-se, ainda que ligeiramente, uma diminuição inicial dos sulfatos, embora os valores venham a recuperar ao fim dos 56 e 112 dias. Em consonância, os valores de Co e, secundariamente, de Cd diminuem, recuperando subsequentemente. No caso do Zn este efeito é menos pronunciado, mas o padrão é similar. O Cu tende a aumentar inicialmente, diminuindo depois. Nesta zona verifica-se a exceção notável do As, que sofre um forte incremento após a injeção de *nZVI*.

Verifica-se que na Zona II existe uma sequência temporal relativamente constante em cada ponto amostrado, embora tendencialmente decrescente no que respeita à concentração dos metais com o tempo, excetuando também o Arsénio.

Na Zona IV verifica-se que ocorre a diminuição do Arsénio, mas em contrapartida as concentrações de diversos outros elementos sobem drasticamente, apresentado alguns deles comportamentos erráticos ao longo do tempo.

Os resultados dos ensaios em lixiviados de amostras recolhidas antes e após a injeção de *nZVI* na Zona III evidenciam duas situações distintas: a) nas amostras mais superficiais (0,5 – 2,5 m) ocorre a diminuição da concentração nos lixiviados de todos os elementos (acima do limite de deteção do método analítico); b) na amostra colhida a maior profundidade (2,5 – 3,5 m) verifica-se que ocorre o incremento da concentração de Cu e Ba, e que só as concentrações de Zn e Ni diminuem de forma relevante. Na Tabela 5 são apresentados os resultados.

7 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste ensaio piloto verificou-se que existe uma tendência para a diminuição da concentração de uma parte do sulfato no sistema aquífero após a injeção de *nZVI*, que se correlaciona normalmente com o decréscimo de vários metais em solução. Esta correlação pode sugerir que o efeito do *nZVI* se traduz na redução do ião sulfato e conseqüente precipitação dos metais sob a forma de sulfuretos metastáveis. Contudo, é significativo notar que o pH tende, pelo contrário, a baixar ou a manter-se baixo pelo que o mecanismo controlador principal será, com elevada probabilidade, a progressiva oxidação das partículas de Fe com o tempo e conseqüente precipitação do Fe(III) sob a forma de hidróxidos. Mais do que a hipotética redução do sulfato, a formação de hidróxidos de Fe permite assegurar a existência de uma fase sólida com elevada área superficial e capacidade de adsorção, com a qual os metais em solução possuem grande afinidade.

As concentrações em Fe evidenciam sistematicamente um pico inicial (injeção) seguido de uma quebra, mais ou menos acentuada, para níveis consistentemente baixos. Este padrão indicia a progressiva dispersão e oxidação do Fe que, em função do potencial redox, tenderá a precipitar a partir da solução. Estes efeitos tendem assim a propagar-se nas diferentes zonas em resposta à direção do fluxo da água subterrânea.

Uma das particularidades observadas é o decréscimo pronunciado da carência química de oxigénio nas águas amostradas, que sugere que os compostos orgânicos estão a ser degradados por redução. A degradação destes compostos pode explicar o aumento que se verifica por vezes do Cu em solução, dado que este metal tem uma afinidade bastante elevada para a complexação com compostos orgânicos, ao contrário de outros metais, como por exemplo, o Zn. Contudo, este mecanismo não justifica o incremento do cobre em solução que ocorre na zona IV após a injeção de *nZVI*.

Outra das particularidades observadas, que carece ainda de explicação, reside no facto de os ensaios de injeção na Zona I (3 g/L de *nZVI*) terem dados resultados médios melhores que os observados na Zona IV (7g/L de *nZVI*), contrariando o estudo laboratorial prévio do doseamento de *nZVI*, onde se verificou que o excesso de Fe no sistema seria fundamental para manter o equilíbrio redox, estabilizando as fases sólidas onde uma parte dos metais em solução se fixa. Acresce que os mecanismos de oxidação subsequente do Fe e conseqüente precipitação sob a forma de hidróxidos de Fe decrescem o pH da solução (particularmente bem visível nos resultados da Zona IV).

Tabela 4 – Razões entre a média das concentrações dos elementos presentes nas amostras de água de 3 piezómetros a jusante do ponto de injeção, antes (índice 100) e depois da injeção de nZVI (valores em %, exceto pH).

Zona	Daías	Amónia total	Amónia e iões Amónia	Carência Química de Oxigénio (CQO)	Nitratos	Nitritos	Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	Alumínio (Al)	Arsénio (As)	Cobalto (Co)	Níquel (Ni)	Chumbo (Pb)	Manganés (Mn)	Cobre (Cu)	Zinco (Zn)	Cádmio (Cd)	Selénio (Se)	Ferro (Fe)	pH (valor absoluto)
Zona I	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	4,63
	14	0	0	115	5	461	79	54	631	0	0	24	52	114	61	78	35	40	5,03
	28	0	0	77	18	41	78	46	600	0	0	21	48	82	51	62	27	37	5,04
	56	0	0	54	9	12	90	36	631	0	0	15	39	75	45	47	29	27	4,86
	112	45	45	62	48	73	105	74	131	65	78	45	85	68	72	97	101	26	4,64
Zona II	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	3,65
	14	142	142	85	812	158	81	54	66	60	70	46	68	44	70	63	85	0	3,59
	28	142	142	46	655	180	96	93	133	93	106	54	101	76	110	102	117	0	3,61
	56	117	117	38	334	86	66	85	215	90	103	38	97	68	103	97	115	0	3,59
	112	125	125	85	707	32	78	87	233	80	94	62	90	63	95	82	88	319	3,65
Zona IV	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	4,79
	14	32	32	111	113	126	138	202	110	20100	96	88	68	438	127	105	135	14	4,07
	28	34	34	133	68	102	139	209	50	21100	100	119	70	432	130	101	100	22	4,01
	56	37	37	100	107	38	135	225	50	20900	102	123	66	459	136	102	110	15	3,84
	112	47	47	89	253	42	120	171	50	15600	74	73	49	356	100	60	100	0	3,74

Tabela 5 – Razões entre as concentrações dos principais compostos dos lixiviados, antes e depois da injeção de *nZVI* (valores em %).

Relação com injeção <i>nZVI</i>	Antes		Depois		Antes		Depois	
	S1 0,5-1,5 m	S2 0,5-1,5 m	S1 1,5-2,5 m	S2 1,5-2,5 m	S1 2,5-3,5 m	S2 2,5-3,5 m	S1 2,5-3,5 m	S2 2,5-3,5 m
Cádmio	100	71	100	27	100	100	100	100
Crómio	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Antimónio	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Bário	100	86	100	45	100	100	150	
Zinco	100	23	100	18	100	100	60	
Mercúrio	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Chumbo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Selénio	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Arsénio	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Molibdénio	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Níquel	100	37	100	24	100	100	23	
Cobre	100	31	100	25	100	100	132	
Sulfatos	100	70	100	46	100	100	103	

<LD – resultado abaixo do limite de deteção do método analítico.

Ora o decréscimo do pH tende a desfavorecer a adsorção dos metais (catiões) nas superfícies dos hidróxidos, com a exceção do As, que forma complexos aniónicos em solução. A adsorção de metais é francamente mais favorável a pH alcalino e, nesse aspeto, os valores registados de pH para a Zona I são mais baixos do que os medidos na Zona IV. Sendo ainda a Zona que recebeu a injeção de 3 g/L de *nZVI*, por comparação com os 7 g/L injetados na Zona IV, conclui-se a explicação para o melhor comportamento verificado em termos médios resulta de outros fatores que não apenas do pH do meio.

No que respeita à capacidade do *nZVI* para reter contaminantes na zona não saturada (acima do nível freático), testada na Zona III, admite-se que a redução considerável de metais nos eluatos dos solos desta área se explica pela rápida oxidação das nano partículas de Fe injetadas, potenciada pelo ambiente aeróbico. Assim, a conjugação da maior superfície específica das nano partículas com a grande capacidade de adsorção do Fe(III) é o mecanismo explicativo mais provável para a diminuição da concentração de metais pesados nos lixiviados dos solos tratados com *nZVI*. O facto de as concentrações de Cu e Ba aumentarem no lixiviado da amostra colhida a maior profundidade é outra particularidade que carece de explicação.

REFERÊNCIAS

- Almeida, C. & Silva, M. L. (1987). Novas observações sobre o efeito de maré em aquíferos costeiros do Algarve, Bol. da Soc. Geol. de Portugal 24: 289-293
- ASTM D6282 - 98(2005). Standard Guide for Direct Push Soil Sampling for Environmental Site Characterizations.
- Ataie-Ashtiani, B., Volker, R. E., Lockington, D. A. (1999). Tidal effects on sea water intrusion in unconfined aquifers, Journal of Hydrology 216: 17-31.
- Ataie-Ashtiani, B., Volker, R. E., Lockington, D. A. (2001). Tidal effects on groundwater dynamics in unconfined aquifers, Hydrological Processes 15: 655-669.

- Cazenove, E. de (1971). Ondes phréatiques sinusoidales. Houille Blanche, Paris, vol. 26, pp. 610-616.
- Chen, Y.-J., Chen, G.-Y., Yeh, H.-D., and Jeng, D.-S. (2010). Estimations of tidal characteristics and aquifer parameters via tide-induced head changes in costal observation wells, Hydrology and Earth System Sciences Discussions 7: 9155-9171.
- Ferris, J. (1951). Cyclic fluctuations of water level as a basis for determining aquifer transmissibility. Ass. Int. Hydrol. Sci., Assemb. Générale, Bruxelles, t. 11, 148 pp.
- Fetter, C. W. (1993). Contaminant Hydrogeology. Macmillan Pub. Co.
- <http://www.lmnoeng.com/Groundwater/transportStep.htm#Introduction>
- Jacob, C. E. (1950). Flow of Groundwater. In Engineering Hydraulics, Ed. H. Rouse. John Wiley & Sons, New York.
- Kvapil, P., Lacinová, L., (2011). Technical report laboratory tests NZVI, Geoplano Consultores. Aquatest a.s., Prague, 15 pp.
- Li, L. & Jeng, D.-S. (2001). Tidal fluctuations in a leaky confined aquifer; Dynamic effects of an overlying phreatic aquifer, Water Resources Research 37(4): 1095-1098.
- Li, H., & Jiao, J. J. (2002). Analytical solutions of tidal groundwater flow in coastal two-aquifer system, Advances in Water Resources 25: 417-426.
- Li, H., & Jiao, J. J. (2008). Review of Analytical Studies of Tidal Groundwater Flow in Coastal Aquifer Systems, Water Resources and the Urban Environment: 86-91.
- Muller, N.C., Nowack B. (2010). Nano zero valente iron – The Solution for water and soil remediation? – ObservatoryNANO focus report 2010.
- http://www.observatorynano.eu/project/filesystem/files/nZVI_final_vsObservatory.pdf
- O'Hara, S., Krug T., Quinn, J., Clausen C., and Geiger, C. (2006). Field and Laboratory Evaluation of the Treatment of DNAPL Source Zones Using Emulsified Zero-Valent Iron. Remediation Journal, Wiley Periodicals, Inc. U.S. Environmental Protection Agency National Risk Management (2008) Nanotechnology for Site Remediation.
- 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.
- Pandit, A., El-Khazen, C. C., Sivaramapillai, S. (1991). Estimation of Hydraulic Conductivity Values in a Coastal Aquifer, Ground Water 29(2): 175-180.
- Smith, A. J. & Hick, W. P. (2001). Hydrogeology and Aquifer Tidal Propagation in Cockburn Sound, Western Australia, CSIRO Land and Water Technical Report 6/01.
- van der Kamp, G. S. J. P. (1973). Periodic flow of groundwater. Editions Rodopi N. V., Amsterdam: 121 pp.
- Wang, J., Tsay, T. – K. (2001). Tidal Effects on Groundwater Motions, Transport in Porous Media 43: 159-178.
- Xiao-qin Li, Daniel W. Elliott, and Wei-xian Zhang (2006). Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 31:111-122.
- Zhang, Wei-xian (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. Journal of Nanoparticle Research 5: 323-332.