



CIEEMAT`19

The 5th Ibero-American Congress on
Entrepreneurship, Energy, Environment
and Technology

PROCEEDINGS



5th Ibero-American Congress on

Entrepreneurship, Energy, Environment and Technology

11th – 13th September 2019

Portalegre, Portugal

ISBN 978-84-17934-30-9



9 788417 934309 >

Portugal, September 2019

ORGANIZING COMMITTEE

Conference Management

Chairman: Ronney Arismel Macnebo Boloy, PhD. (Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), Brasil)

Chairman: Paulo Brito, PhD. (Polytechnic Institute of Portalegre, Portugal)

Chairman: Luis Pais, PhD. (Polytechnic Institute of Bragança, Portugal)

Chairman: José Luis Calvo Rolle, PhD. (Universidade de La Coruña, España)

Vocal: Ramon Sanguino Galvan, PhD. (Universidade de Extremadura, España)

Vocal: João Leitão, PhD (Lisbon Technical University and University of Beira Interior, Portugal)

Conference Manager: Monica Martins
(Theorem Conferences, United Kingdom)

SCIENTIFIC COMMITTEE

- Ph.D. Eliseu Monteiro (C3i/IPP, Portugal)
- Ph.D. Isabel Machado (C3i/IPP, Portugal)
- Ph.D. João Miranda (C3i/IPP, Portugal)
- Ph.D. Paulo Brito (C3i/IPP, Portugal)
- Ph.D. Luiz Rodrigues (C3i/IPP, Portugal)
- Ph.D. Valentim Realinho (C3i/IPP, Portugal)
- Ph.D. Nicolau Almeida (C3i/IPP, Portugal)
- Ph.D. Rato Nunes (C3i/IPP, Portugal)
- Ph.D. Luís Filipe Vieira Ferreira (Lisbon Technical University, Portugal)
- Ph.D. Mário Costa, M. (Lisbon Technical University, Portugal)
- Ph.D. António Macías García (University of Extremadura, Spain)
- Ph.D. Josélia Pedro (C3i/IPP, Portugal)
- Ph.D. José Luís Calvo Rolle (Coruña University, Spain)
- Ph.D. Margarida Gonçalves, (UNL-FCT, Portugal)
- Ph.D. Awf Al-Kassir Abdulla, (University of Extremadura, Spain)
- Ph.D. Ronney Arismel Mancebo Boloy, (GEEMAT-CEFET/RJ, Brazil)
- Ph.D. Amílton Ferreira Junior, (GEEMAT-CEFET/RJ, Brazil)
- Ph.D. Daniel de Cerqueira Lima e Penalva dos Santos, (IFPE, Brazil)
- Ph.D. Abel Rouboa (UTAD, Portugal)
- Ph.D. Valter Silva (University of Porto, Portugal)
- Ph.D. Luís Tarelho (University of Aveiro, Portugal)
- Ph.D. Ricardo Chacartegui, (University of Seville, Spain)
- Ph.D. Tamer Ismail, (Suez Canal University , Egypt)
- Ph.D. Cândida Vilarinho, (CVR, Minho University, Portugal)
- Ph.D. Pedro RibeiroMucharreira (Institute of Education, University of Lisbon, ISCE-Institute for Education Sciences, Portugal)
- Ph.D. Marina Godinho Antunes (ISCAL-Lisbon Higher Institute for Accounting and Administration, Portugal)
- Ph.D. Ramón Sanguino Galván (University of Extremadura, Spain)
- Ph.D. Eduardo Álvarez Álvarez (University of Oviedo, Spain)
- Ph.D. Manuel Rico Secades (University of Oviedo, Spain)
- Ph.D. António Navarro-Manso (University of Oviedo, Spain)
- Ph.D. Sílvia Román Suero (University of Extremadura, Spain)
- Ph.D. Santiago Cambero Rivero (University of Extremadura, Spain)
- Ph.D. María Isabel Sánchez Hernández (University of Extremadura, Spain)
- Professor Claire Seaman (Queen Margaret University, United Kingdom)
- Ph.D. Luís Silva (Polytechnic Institute of Porto, Portugal)
- Ph.D. Aizhan Salimzhanova (Kazakh State Women's Teacher Training University, Kazakhstan)
- Ph.D. Luís Loures (C3i/IPP, Portugal)
- Ph.D. Abel Rodrigues (National Institute of Agrarian and Veterinary Research, Portugal)
- Ph.D. José Luis Canito Lobo (University of Extremadura, Spain)
- Ph.D. Diego Carmona Fernández (University of Extremadura, Spain)
- Ph.D. Christopher Sá (Polytechnic Institute of Porto, Portugal)
- Ph.D. Jerónimo González Cortés (Centre for Scientific and Technology Research of Extremadura, Spain)
- Ph.D. Muhammad Ghaffar Doggar (COMSATS, Pakistan)
- Ph.D. Naem Abas Kalair (University of Gujrat, Pakistan)
- Professor Artur Romão (Pro-President for Employment and Entrepreneurship at the Portalegre Polytechnic Institute and C3i/IPPPortalegre)

SPONSORS & PARTNERS

SPONSORS



CONFERENCE MANAGEMENT



MEDIA PARTNERS



CONFERENCE JOURNALS



inventions

an open access journal by MDPI



proceedings

an Open Access Journal by MDPI



resources

an Open Access Journal by MDPI



technologies

an Open Access Journal by MDPI

<i>Jéssica M. Machado, Gisele M. R. Vieira, Ronney A. M. Boloy</i>	232
ANALYSIS AND ENERGY CERTIFICATION OF AN ANDALUSIAN PUBLIC HEALTH CENTER OF THE YEAR 1957. COMPARATIVE BETWEEN THE GENERAL OPTION AND SIMPLIFIED PROCEDURES.	
<i>Francisco Javier Montiel Santiago</i>	238
ANÁLISIS Y CERTIFICACIÓN ENERGÉTICA DE UN CENTRO SANITARIO PÚBLICO ANDALUZ DEL AÑO 1957. COMPARATIVA ENTRE LA OPCIÓN GENERAL Y LOS PROCEDIMIENTOS SIMPLIFICADOS.	
<i>Francisco Javier Montiel Santiago</i>	239
Numerical simulation of volatile organic compounds during condensation in a vertical tube	
<i>Kaoutar Zine-Dine, Youness El Hammami, Sara Armou, Rachid Mir and Touria Mediouni</i> ..	240
Segurança de Barragens	
<i>Renata Fonseca, Simone Minioli</i>	241
Efeito do uso de condicionadores do solo na lixiviação de metais pesados	
<i>Ana Segatelli, Tatiane Bosco, Margarida Arrobas, Manuel Rodrigues</i>	246
Estudio de demanda térmica de sistema de cocido de corcho para futura integración de sistema de energía solar de media temperatura	
<i>Lozano, Mateos, Galván, Borrego, Córdoba, Calvo</i>	253
Development and design of a software tool for optical simulation of Fresnel collectors	
<i>Sepúlveda, Miranda, Rodríguez Montero, Arranz, Matamoros, Lozano</i>	259
Impacts Of Extreme Climatic Events On The Agricultural And Forestry Systems – Project Impecaf	
<i>Sofia Ramoa, Célia Gouveia, Inês Vieira, Patrícia Páscoa, Catarina Alonso, Pedro Silva, Ana Russo</i>	266
Qualidade de composto orgânico para plantio de hortaliças	
<i>Ana Segatelli, Andressa Pimenta, Giovanni Peixoto, Marcos Silva, Tatiane Bosco</i>	271
Entrepreneurship and regional development in the European Union	
<i>Vítor João Pereira Domingues Martinho</i>	275
Design of tool for the study of the economic viability of solar thermal energy projects for industrial steam generation	
<i>Miranda, Sepulveda, Lozano, Montero, Arranz, Rodriguez, Matamoros</i>	279
Carbon Cycle Assessment Via Global Ecological Human Dimension Modelling	
<i>Safwat H. Shakir Hanna</i>	284
Analisis of relevant factors in the development of solar concentrator plants for industry	
<i>Miranda, Sepulveda, Lozano, Ventura, Montero, Arranz, Rodriguez</i>	292
Análise de Variáveis de Gestão Ambiental em Parques Industriais - O Caso de Estudo da Zona Industrial de Mirandela, Portugal	
<i>Milena Ianela, Artur Gonçalves, Manuel Feliciano, Leonardo Furst, Lorena Rosado, Marina Alejos, Vanessa Corneli, Felipe Romero</i>	296
Avaliação de conforto térmico em Edifícios de Interpretação Ambiental em áreas protegidas no contexto transfronteiriço (Portugal – Espanha)	
<i>Rafael Costa, Artur Gonçalves, António Ribeiro, Manuel Feliciano, Leonardo Furst, Eliane Almeida, Maria Pérez</i>	304
El BIG FIVE como antecedente de la intención emprendedora de los académicos	
<i>Francisco Gómez, Francisco González, Jesús Mayo</i>	311

Efeito do uso de condicionadores do solo na lixiviação de metais pesados

Ana Segatelli, Tatiane Bosco, Margarida Arrobas, Manuel Rodrigues

Ana Beatriz de Melo Segatelli
Centro de Investigação de Montanha
Instituto Politécnico de Bragança
Bragança, Portugal
anabsegatelli@hotmail.com

Tatiane Cristina Dal Bosco
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná - Câmpus Londrina
Londrina, Brasil
tatianebosco@utfpr.edu.br

Margarida Arrobas
Centro de Investigação de Montanha
Instituto Politécnico de Bragança
Bragança, Portugal
marrobas@ipb.pt

Manuel Ângelo Rodrigues
Centro de Investigação de Montanha
Instituto Politécnico de Bragança
Bragança, Portugal
angelor@ipb.pt

Resumo— A contaminação do solo por metais pesados pode ocorrer de várias formas e resultar em diversas consequências para a saúde humana e para o meio ambiente. Uma delas pode estar relacionada com a utilização de compostos orgânicos provenientes da reciclagem de resíduos sólidos urbanos (RSU) através do processo de compostagem. A aplicação de condicionadores do solo pode ser útil para melhorar as suas características físicas e químicas e diminuir a biodisponibilidade dos metais pesados no solo. Entre este tipo de produto encontram-se o biochar e os zeólitos que, pelas suas características, nomeadamente a sua elevada capacidade de troca catiónica, podem imobilizar cátions, onde se podem incluir os metais pesados. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da aplicação de biochar e zeólitos na disponibilidade de metais pesados aplicados ao solo na forma de RSU e na forma de uma solução preparada em laboratório. Para isso, instalou-se um ensaio de lixiviação dos metais no solo. A quantidade de metais lixiviada foi acompanhada ao longo de 178 dias, em seis datas. Como resultados principais percebeu-se que o biochar tem maior capacidade de imobilização de metais pesados Pb, Ni e Cr. No caso do Cd a tendência é para maior imobilização por parte dos zeólitos. Verificou-se ainda que, ao longo do tempo, aumenta a disponibilidade de metais pesados no solo devido a fenómenos de mineralização da matéria orgânica nativa do solo. A adição de condicionadores, em particular do biochar, parece ser uma técnica adequada para reduzir a biodisponibilidade de metais pesados, podendo vir a ser usados como materiais de remediação de solos contaminados.

Palavras-chave— metais pesados, contaminação de solos, RSU, zeólitos, biochar.

INTRODUÇÃO

A contaminação do solo por metais pesados pode ocorrer devido a vários fenómenos, naturais ou de natureza antrópica, com consequências que podem ser graves nos ecossistemas tanto para plantas como para animais e seres humanos [1], [2].

Os condicionadores do solo são produtos adicionados ao solo com o intuito de promover a qualidade do solo, nomeadamente as propriedades físicas e químicas em geral, além de poderem contribuir para a libertação gradual de elementos químicos para as plantas ao longo do tempo. Possuem origens diversas, podendo ser obtidos a partir de matéria orgânica, inorgânica ou sintetizada e devem ser aplicados de acordo com as características e necessidades do solo em questão [3] e [4]. Neste estudo deu-se particular ênfase

aos produtos biochar e os zeólitos como condicionadores do solo.

O biochar é o produto sólido obtido através da queima de diversos tipos de biomassa, na ausência ou presença de pequenas quantidades de oxigênio, num processo designado de pirólise [5]. Sua produção tem como objetivo o seu uso em várias situações de que são exemplo: i) a remediação de ambientes contaminados, funcionando como um adsorvente de baixo custo de metais pesados; ii) o tratamento de efluentes; iii) o uso em solos para promover o sequestro de carbono, limitando o seu contributo para o efeito de estufa [6]. O biochar apresenta, em geral, características como grande porosidade e elevada área de superfície, bem como elevada densidade de carga que resulta numa elevada capacidade de troca catiónica (CTC). Por isso, atua na adsorção de iões e na movimentação de água, além de funcionar como habitat para diversos microrganismos. A adsorção de iões é uma função particularmente importante na retenção de poluentes, reduzindo as perdas por lixiviação [5], [7], [8] e os riscos de contaminação de toalhas freáticas.

Já os zeólitos são minerais de aluminossilicatos cristalinos, compostos principalmente por alumínio,

silício e oxigênio, dentre os quais a clinoptilolite é um dos mais conhecidos [9]. A sua estrutura é composta por tetraedros ligados entre si onde 4 iões de oxigênio rodeiam um ião metálico. Esta estrutura contém cavidades abertas e poros que formam canais interligados, normalmente ocupados por água e outros catiões estruturais trocáveis [10] e [11]. Além disso, apresentam também elevada superfície com cargas elétricas (elevada CTC), estabilidade térmica, e estabilidade em diversos ambientes [10], mantendo as suas propriedades por longos períodos de tempo, podendo também ser utilizados como fertilizante de libertação gradual de elementos ou imobilizadores de metais pesados [9]. Possui a capacidade de oxidar o metano, contribuindo para a diminuição da quantidade que está associado ao efeito de estufa. A sua capacidade de reter água em seus poros torna este material útil em ambientes áridos e semi-áridos. Estas propriedades fazem deste condicionador uma esperança para combater os efeitos das alterações climáticas, para além de ser um produto importante para a melhoria das propriedades do solo [12].

Objetivou-se portanto, neste trabalho, avaliar a influência dos condicionadores biochar e zeólitos na biodisponibilidade de metais pesados no solo. Para isso acompanhou-se, por meio de sucessivas lixiviações, a libertação ou retenção dos metais pesados: níquel (Ni), chumbo (Pb), crômio (Cr) e cádmio (Cd), ao longo do tempo, em solo contaminado por metais pesados.

MATERIAIS E MÉTODOS

O ensaio de lixiviação foi instalado no Centro de Investigação de Montanha (CIMO) no Instituto Politécnico de Bragança (IPB), Bragança, Portugal. Foi utilizado um solo com textura franco-argiloso-arenosa (54% de areia, 23% de limo e 23% de argila), de $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ 5,58, com 1,62% de matéria orgânica, CTC 15,00 cmolc kg^{-1} , Ni, Pb, Cr e Cd nas concentrações de 6,88, 2,64, 0,70 e 0,16 mg kg^{-1} , respetivamente. Estes valores de metais pesados no solo justificam-se por se tratar de um solo que já vinha de um ensaio anterior com os mesmos tratamentos. Estes parâmetros foram determinados de acordo com as metodologias em uso na Unidade de Química Analítica da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança (pH numa suspensão 1:5 de solo:solução; matéria orgânica - método Walkley-Black [13]; CTC – extração com acetato de amónio tamponizado a pH 7 [14], com catiões determinados por espectrofotometria de absorção atómica e emissão de chama; metais pesados – extraídos com uma solução de acetato de amónio, ácido acético e EDTA [15] e determinação por espectrofotometria de absorção atómica).

Para o ensaio de lixiviação foram utilizados tubos de PVC com altura aproximada de 20 cm e diâmetro de 4 cm, contendo 200 g de solo passado por um crivo com malha 2 mm. O solo de cada tubo foi retido com uma rede de algodão, presa com um elástico. Para cada tubo

foi utilizado um funil de vidro com papel filtro Whatman® 42 e uma proveta, também de vidro, para a recolha do lixiviado, de acordo com a Fig. 1.

Foram estabelecidos dois ensaios, um com adição de resíduo sólido urbano compostado (RSU) na quantidade de 25 g kg^{-1} e outro com aplicação de uma solução de metais pesados (MP). O biochar e os zeólitos (clinoptilolite) foram aplicados na quantidade de 20 g kg^{-1} . Os tratamentos encontram-se na tabela 1 e foram feitos em triplicata. O RSU apresentava 115, 148, 130 e 2,5 mg kg^{-1} dos metais Ni, Pb, Cr e Cd respetivamente. A lixiviação foi feita inicialmente com 200 mL de água destilada de forma a molhar bem o solo e as lixiviações seguintes foram usados 100 mL de água destilada. Foram feitas 6 lixiviações nos 6, 21, 59, 118, 143 e 178 dias após a montagem (DAM) do ensaio. Em cada data foram analisados os metais Ni, Pb, Cr e Cd, contidos no lixiviado, por espectrofotometria de absorção atómica.

TABELA 1. TRATAMENTOS

Ensaio com RSU	
Solo (S)	
Solo + Nutrientes (S N)	
Solo + Nutrientes + RSU (S N RSU)	
Solo + Nutrientes + B (S N B)	
Solo + Nutrientes + Z (S N Z)	
Solo + Nutrientes + RSU + B (S N RSU B)	
Solo + Nutrientes + RSU + Z (S N RSU Z)	
Ensaio com MP	
Solo (S)	
Solo + Nutrientes (S N)	
Solo + Nutrientes + MP (S N MP)	
Solo + Nutrientes + MP + B (S N MP B)	
Solo + Nutrientes + MP + Z (S N MP Z)	
Solo + Nutrientes + MP + B + Z (S N MP BZ)	

MP: Metais Pesados; RSU: Composto de Resíduo Sólido Urbano; B: Biochar; Z: Zeólitos.

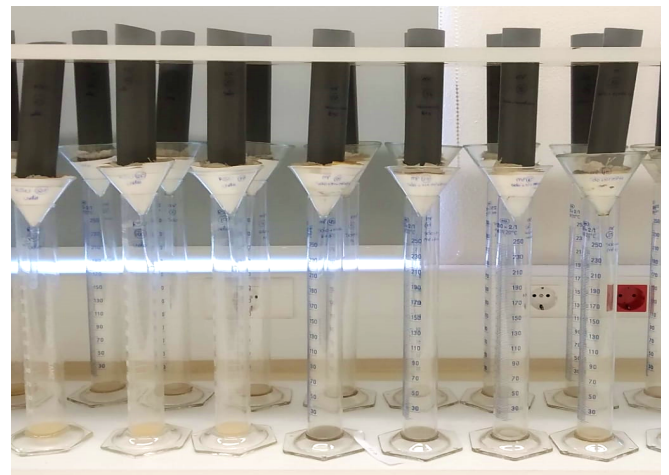


Fig. 1. Parte do Ensaio de Lixiviação.

O ensaio teve início no dia 16 de novembro de 2018 e terminou no dia 20 de maio de 2019, seis meses depois

Antes de colocar o solo nos tubos de PVC, foi incorporado um fertilizante de forma a adicionar 150 mg kg^{-1} de nitrogênio (N), fósforo (P_2O_5) e potássio (K_2O)

em todos os tubos, bem como uma solução de micronutrientes para simular uma adubação completa. Apenas o tratamento ‘Solo’ não levou qualquer tipo de substância a não ser água destilada. Para a contaminação do solo por metais pesados foi utilizada uma solução contendo os metais, de forma a aplicar as quantidades listadas na tabela 2. Nesta tabela encontra-se também o limite admitido por Lei [16] de metais a aplicar ao solo na forma de RSU compostado. Acrescenta-se ainda a quantidade aplicada ao solo com os 25 g de RSU. Os valores de metais aplicados na forma de solução ou de RSU foram substancialmente superiores ao permitido (em média cerca de 5 vezes mais) para acentuar o efeitos da presença dos condicionadores.

TABELA 2. QUANTIDADE DE METAIS PESADOS ADICIONADOS AO SOLO NOS DOIS ENSAIOS.

Elemento	Valor máximo (1) (mg kg ⁻¹)	Quantidade aplicada em (mg kg ⁻¹)	Quantidade aplicada (mg) nas 25 g de RSU
Cd	0,015	0,077	0,063
Cr	1,125	5,624	3,750
Ni	1,500	7,500	2,880
Pb	0,450	2,250	3,700

(1) Valor máximo das quantidades que se podem incorporar por ano nos solos (adaptado do Decreto-Lei n.º 103/2015)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a. Ensaio com RSU

Após a realização das seis lixiviações e realizadas as análises, foram obtidos os gráficos apresentados nas Fig.2, Fig. 3, Fig. 4 e Fig. 5, respetivamente para os elementos Ni, Pb, Cr e Cd.

A maior quantidade de Ni lixiviada esteve associada aos tratamentos com RSU em 4 das seis datas de lixiviação (Fig. 2).

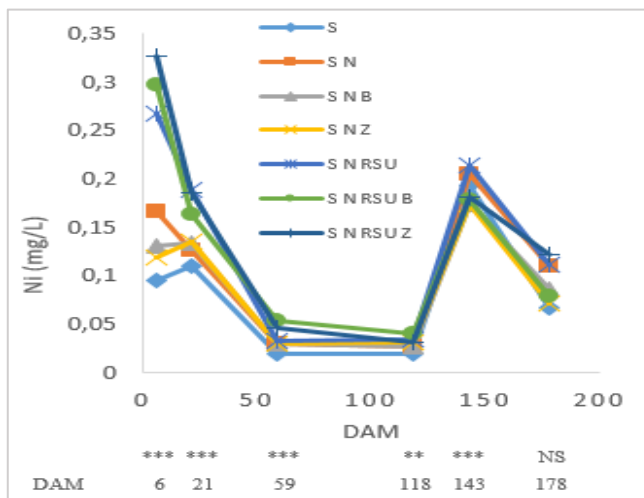


Fig. 2. Concentração de Ni lixiviado ao longo do tempo no ensaio com RSU.

DAM – Dias após o início do ensaio.

Verificou-se uma diminuição dessa quantidade em 4 datas e um aumento significativo 143 DAM (abril), fenómeno que deverá ter estado associado à mineralização de compostos orgânicos nativos do solo. De notar que nesta altura as condições ambientais eram favoráveis à atividade microbiana que deverá ter acelerado o processo. Relativamente à quantidade total de Ni lixiviado, ela foi significativamente superior nos tratamentos com RSU (entre 0,81 e 0,89 mg/L), que não diferiram estatisticamente entre si. Este composto mascarou o efeito da presença dos condicionadores, uma vez que também contribuiu para as trocas iónicas do solo por possuir igualmente elevada CTC [17]. No entanto, comparando com a quantidade adicionada no RSU (2,88 mg kg⁻¹) verifica-se que a quantidade total lixiviada neste período de 6 meses variou entre 28 e 31% da quantidade adicionada, tendo ficado retido à volta de 70%.

No caso do Pb (Fig. 3) a maior quantidade lixiviada esteve genericamente associada à presença de biochar e zeólitos. A quantidade lixiviada foi significativamente superior nas datas 4 e 5, associada à presença de biochar (118 DAM) e de zeólitos (143 DAM). Foram estes tratamentos que acumularam a maior quantidade de Pb lixiviado. Tal comportamento não está de acordo com as observações de outros investigadores [18] que reportam a imobilização de chumbo pelo biochar mas observam também que a adsorção deste metal varia em função do tamanho dos poros do condicionador. De qualquer forma, em relação às 3,7 mg kg⁻¹ adicionadas (Tabela 2), a quantidade lixiviada representou 8,7 (0,32 mg/L no tratamento SN RSU) a 10,8% (0,40 mg/L no tratamento SN RSU B).

O perfil de lixiviação do Cr (Fig. 4) é semelhante ao do Ni. No entanto, em relação à quantidade total lixiviada, ela foi significativamente superior no tratamento que associa RSU e zeólitos (S N RSU Z) desde a primeira data. De qualquer forma também o RSU foi responsável pela introdução de maior quantidade deste metal no solo tendo sido o efeito mais visível em 6 DAM. Na segunda data, a significativamente superior quantidade libertada no tratamento S N RSU Z tornou as diferenças entre os restantes tratamentos não significativas. A percentagem de Cr libertado por lixiviação variou entre 3,7 e 5,6% da quantidade introduzida no solo.

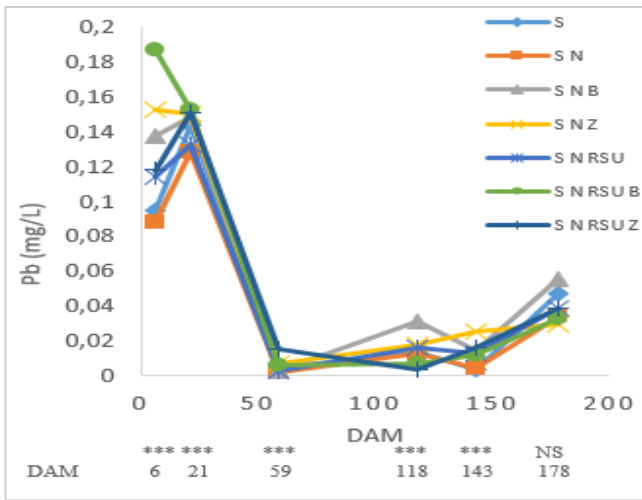


Fig. 3. Concentração de Pb lixiviada ao longo do tempo no ensaio com RSU.

DAM – Dias após o início do ensaio.

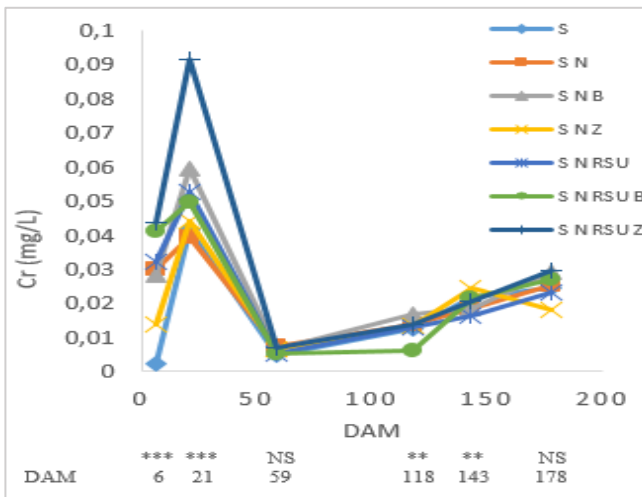


Fig. 4. Concentração de Cr lixiviada ao longo do tempo no ensaio com RSU.

DAM – Dias após o início do ensaio.

O perfil de lixiviação do Cd (Fig. 5) não revela uma influência marcada do RSU na quantidade lixiviada do solo a partir da segunda data. Os valores mais elevados podem estar relacionados com as características do próprio solo e dos nutrientes adicionados que potencializam as trocas de metais nos sítios de troca, nomeadamente na matéria orgânica nativa do solo. Para a quantidade total lixiviada, esta foi significativamente superior no caso do tratamento com RSU (S N RSU). Apesar das quantidades lixiviadas mais baixas, relativamente aos demais metais, de notar que a quantidade lixiviada relativamente à introduzida na forma de RSU teve os valores mais elevados, que variaram entre 63,5% no tratamento com biochar e 95,2% no tratamento com zeólitos (S N RSU Z). Dos elementos estudados, este metal apresentou então a maior mobilidade. De qualquer forma estes resultados

devem ser vistos com precaução, dadas as quantidades muito baixas detectadas.

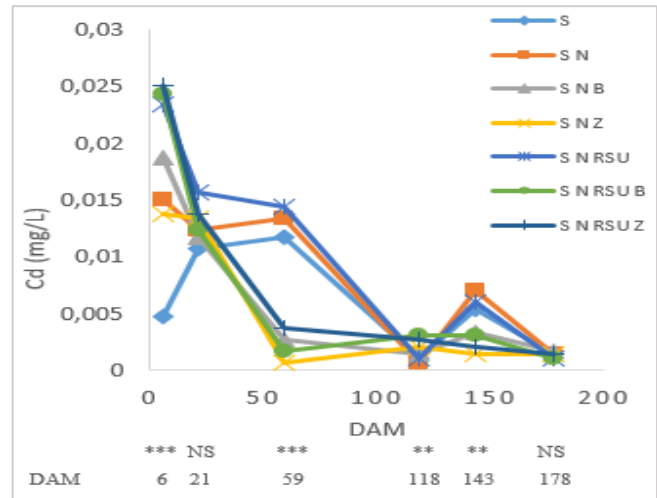


Fig. 5. Concentração de Cd lixiviada ao longo do tempo no ensaio com RSU.

DAM – Dias após o início do ensaio.

De uma forma geral, na ausência de RSU, a presença de zeólitos mostrou retenção dos metais Cd, Cr e Ni que já estavam presentes no solo, o que pode estar relacionado com a de troca de cátions ocasionada pela carga negativa que a presença de Al^{3+} no lugar de Si^{4+} gera em sua estrutura [10]. Esses resultados vão de acordo com o observado por outros investigadores [19] que verificaram que a aplicação de zeólitos não alterou a concentração lixiviada de chumbo, mas obtiveram um efeito significativo na retenção do crómio e do níquel, apresentando este condicionador maior capacidade de imobilização nas três primeiras semanas do ensaio.

Com relação ao biochar, o tratamento S N B também apresentou maior imobilização do Cd e do Ni.

A presença de RSU reduziu a capacidade dos condicionadores na retenção dos metais pesados. Este fenómeno foi já identificado com estando associado à existência de locais dadores de elétrons nas fases orgânicas que podem ser altamente específicos para os metais pesados[20] Percebe-se também que as diferenças mais significativas entre as concentrações lixiviadas (e assim as maiores concentrações lixiviadas pelos tratamentos com RSU) aparecem nas datas iniciais, o que pode ser explicada pelo estado de degradação do composto orgânico e liberação dos metais [21], neste caso Pb, Cd e Cr.

B. Ensaio com Metais Pesados

O perfil da quantidade de Ni lixiviada no ensaio com aplicação da solução de MP ao longo do tempo (Fig. 6) é muito semelhante ao do ensaio com RSU. Como esperado, a maior quantidade lixiviada esteve associada

à adição de metais sem biochar. Verificou-se um efeito significativo da presença deste condicionador na imobilização deste metal, já que, à exceção dos tratamentos sem adição de metais, foi a sua presença que esteve associada à menor quantidade de Ni lixiviado. A imobilização do níquel pelo biochar está de acordo com alguns estudos [22] em que os investigadores observaram que a rápida adsorção de níquel por diversos tipos de biochar é função da difusão intra-partículas, em que as partículas finas de biochar adsorvem os metais pesados mais rapidamente. As características do biochar, como a porosidade, variam de acordo com o material de origem e as características do processo de pirólise [5], com consequências na intensidade dos fenómenos de retenção de metais.

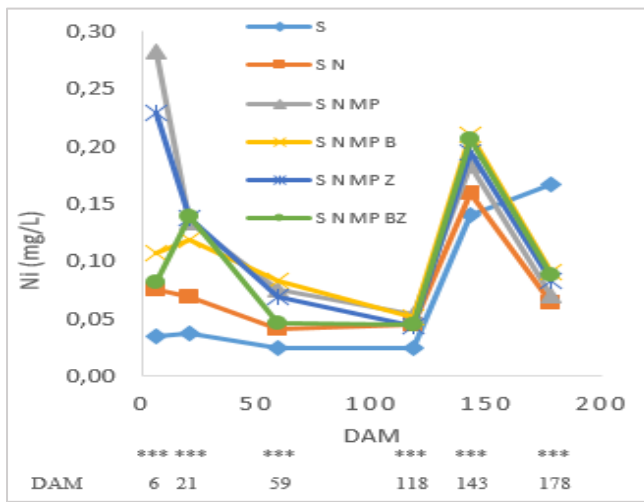


Fig. 6. Concentração de Ni lixiviado ao longo do tempo no ensaio com MP.

DAM – Dias após o início do ensaio.

Quando comparada a percentagem de Ni retido neste ensaio, associado à presença de biochar ou zeólitos, verificou-se que, embora tenha sido adicionada maior quantidade na solução de metais ($7,5 \text{ mg kg}^{-1}$) comparativamente à quantidade aplicada na forma de RSU ($2,88 \text{ mg kg}^{-1}$) nota-se agora um efeito mais acentuado da presença destes condicionadores já que a quantidade lixiviada variou entre 8 (S N MP BZ) e 11% (S N MP Z), valores de perdas por lixiviação substancialmente mais baixos do que no caso do ensaio com RSU.

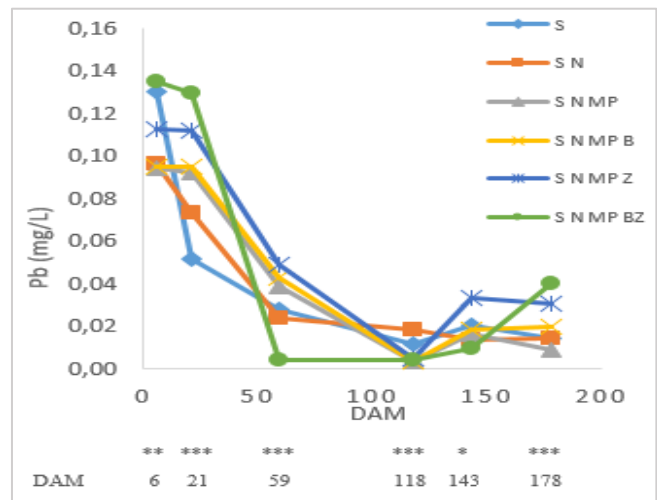


Fig. 7. Concentração de Pb lixiviado ao longo do tempo no ensaio com MP.

DAM – Dias após o início do ensaio.

Este efeito repetiu-se no que respeita ao chumbo, com o biochar a controlar a quantidade lixiviada deste metal (Fig. 7). Os tratamentos com presença de zeólitos originaram os valores significativamente mais elevados. Outros autores [23] também observaram a imobilização dos metais pesados pelo uso do biochar em seus estudos, apresentando uma concentração 3,8 vezes menor de Pb que no solo controle. A quantidade total lixiviada representou valores que variaram entre 11,1% (S N MP B) e 15,4% (S N MP Z) da quantidade adicionada na solução de metais. De notar que a quantidade lixiviada em S N MP B não foi significativamente diferente dos tratamentos com e sem adição de metais pesados, resultado relacionado com a já identificada presença dos metais no solo.

Para o Cr percebe-se um comportamento menos uniforme, se comparado aos outros metais (Fig. 8).

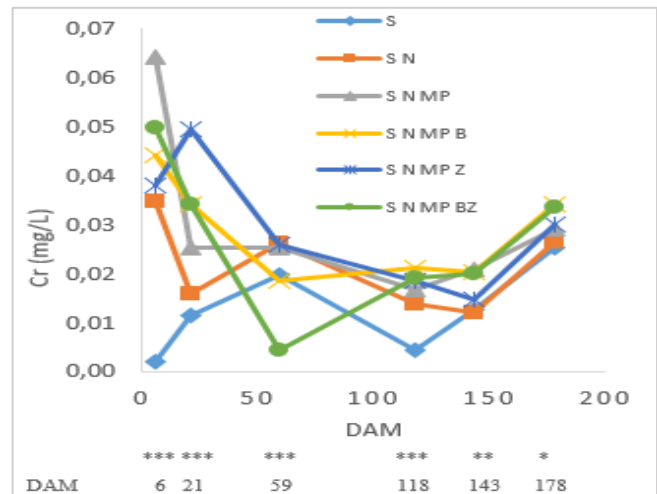


Fig. 8. Concentração de Cr lixiviado ao longo do tempo no ensaio com MP.

DAM – Dias após o início do ensaio.

Este comportamento poderá estar relacionado com o valor de pH deste solo (5,8) já que em solos com pH acima de 5,5, o Cr se torna mais solúvel [23]. A quantidade total lixiviada foi significativamente menor nos tratamentos S e S N. Mesmo assim, a quantidade total lixiviada variou entre 2,8 e 3,2% da quantidade adicionada, o que revela um elevado poder de imobilização quer do solo quer dos condicionadores em foco.

Com respeito ao Cd (Fig. 9), a concentração deste metal também foi significativamente inferior nos tratamentos sem aplicação da solução de metais. Percebe-se que na primeira lixiviação, o tratamento S N MP apresentou a maior quantidade de Cd lixiviada. Já ao final do experimento, todos os tratamentos apresentaram comportamento semelhante. Na quantidade total lixiviada, o tratamento com biochar (S N MP B) apresentou a menor concentração, se comparada aos tratamentos com adição de metais indiciando algum efeito de retenção deste metal. Mas à semelhança dos resultados registados no ensaio com RSU, este elemento também foi o que sofreu maior lixiviação (entre 65% em S N MP B e 78% em S N MP BZ, a par de S N MP).

Alguns autores [19] referem que a textura do solo apresenta grande importância na redução do Cd^{2+} , de forma que solos argilosos apresentaram maior retenção deste metal que solos arenosos. Outros [24] afirmam que, de acordo com seus estudos, pelo uso do biochar, a redução da concentração de Cd foi de 2,5 vezes maior que no tratamento sem biochar. Este solo possui uma quantidade significativa de areia (54%) o que pode justificar a mobilidade deste metal neste solo.

Parece pois verificar-se um efeito cumulativo da ação dos condicionadores zeólitos e biochar com o da presença de matéria orgânica nativa do solo que resulta na imobilização efetiva dos cátions metálicos Ni, Cr, Pb e Cd.

A imobilização dos metais pesados e redução da sua biodisponibilidade no solo é de suma importância, pois evita a absorção pelas plantas, além da poluição de aquíferos subterrâneos. Acresce o valor de pH deste solo que, sendo pouco ácido, apresenta condições químicas para a precipitação/adsorção dos metais pesados pelas cargas negativas não só da matéria orgânica nativa mas da matéria orgânica adicionada que encontram neste ambiente condições favoráveis à ionização de grupos carboxílicos, aumentando o pH e criando oportunidades de adsorção de uma quantidade substancial de metais pesados [25].

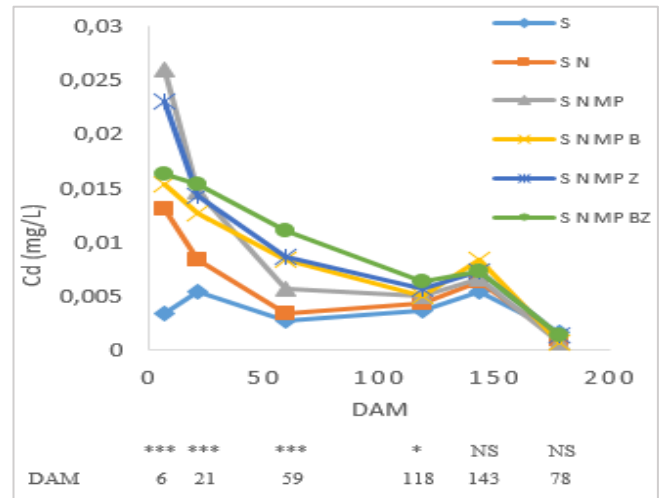


Fig. 9. Concentração de Cd lixiviado ao longo do tempo no ensaio com MP.

DAM – Dias após o início do ensaio.

CONCLUSÕES

A adição de RSU ao solo contribuiu com uma concentração significativa de Ni lixiviada.

A presença de RSU no solo aumenta a quantidade de cargas disponíveis para as trocas iônicas e mascara a presença de zeólitos e biochar.

Verifica-se uma diminuição da quantidade de metais pesados libertados ao longo do tempo (até 148 DAM) ao que se segue um ligeiro aumento que deverá estar associado a processos de mineralização da matéria orgânica nativa e que estão em curso no solo, resultando na libertação de metais previamente retidos.

De um modo geral, o biochar parece imobilizar os metais durante mais tempo. No caso do Cd parece verificar-se uma menor imobilização em presença de biochar. No entanto, relativamente às quantidades adicionadas, foi o Cd que mostrou uma grande mobilidade no solo, apresentando a taxa de lixiviação maior.

Os resultados levam a crer que os condicionadores, em particular o biochar, poderão ser um produto adequado para a remediação de solos contaminados.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Investigação de Montanha por ter financiado este trabalho através do projeto UID/AGR/00690/2017, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia

REFERENCIAS

- School of Integrative Plant Science (SIPS). Comprehensive Assessment of Soil Health. The Cornell Framework. Cornell University, 5 ed. 2017.
- Selim, H. M. Dynamics and Bioavailability of Heavy Metals in the Rootzone. CRC Press, 2011.
- M. Cooper, A. R. Zanon, M. Y. Reia, R. W. Morato. Compostagem e Reaproveitamento de Resíduos Orgânicos Agroindustriais: teórico e prático. Série Produtor Rural, Edição Especial. Piracicaba: USP/ESALQ, 2010. 35 p.
- A. Wallace e R. E. Terry, Handbook of Soils Conditioners: substances that enhance the physical properties of soil. New York: Marcel Dekker, Inc. 1998.
- J. Lehmann e S. Joseph, Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation. 2 ed. Derby: Saxon Graphics Ltd, 2015.
- J. M. Patra, S. S. Panda and N. K. Dhal. 2017. Biochar as a low-cost adsorbent for heavy metal removal: A review. International Journal of Research in Biosciences Vol. 6 Issue 1, pp. 1-7.
- A. Downie, A. Crosky, P. Munroe, Physical Properties of Biochar. In: J. Lehman, S. Joseph, S. Eds, Biochar for Environmental Management: Science and Technology, Earthscan, London. P. 12-32. 2009.
- F. Verheijen, S. Jeffery, A. C. Bastos, M. Van der Velde, I. Diafas, Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. JRC Scientific and Technical Reports, 2010.
- K. Ramesh; D.D. Reddy. 2011. Chapter Four. Zeolites and their potential uses in agriculture. Advances in Agronomy. 113: 219-241.
- D. L. Bish, D. W. Ming, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Reviews in Mineralogy, v. 45. 2001.
- B. Jha, D. N. Sing, Basic of Zeolites. In: Fly Ash Zeolites, Springer Science+Business Media Singapore, 2016.
- Rob Jordan. 2019. Stanford Researchers outline vision for profitable climate change solution.
- D. W. Nelson, L. E. Sommers. 1996. Total carbon, organic carbon and organic matter. In Methods of soil analysis. Part 3. Chemical Methods-SSSA. Book series nº 5.
- Van Reeuwijk. 2002. Procedures for soil analysis. Technical Paper 9. ISRIC. FAO.
- E. Lakanen, & R. Ervio, (1971). A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. Acta Agr. Fenn(123), p. 223-232
- Decreto-Lei nº 103/2015 de 15 de junho. Diário da República nº 114/2015 – Série I. Ministério do Ambiente, Lisboa.
- I. A. Mirsal, 2008. Soil Pollution. Origin, monitoring remediation. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin.
- J. Konkieni, E. Baltreinaite, Biochar as adsorbent for removal of heavy metals ions [Cadmium (II), Cooper (II), Lead (II), Zinc (II)] from aqueous phase. Int. J. Environ. Sci. Technol. (2016) 13:471-482.
- Mirzaei S. M. J., Heidarpour M., Tabatabaei S; H., Najafi P., Hashemi S. E., Immobilization of Leachate's heavy metals using soil-zeolite column. International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture, 2:20, 201.
- W. Heredia, P. Peirano, G. Borie, M. Aguilera (2002). Soil organic matter-metal interaction in Chilean volcanic soils under different agronomic management. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 33:13-14, 2083-2099.
- J. Singh, A. Kalamdhad, Bioavailability, Leachability, Chemical Speciation, and Bioremediation of Heavy Metals in the Process of Composting. CRC Press, 2019.
- Z. Shen, Y. Zhang, O. McMillan, F. Jin, A. Al-Tabaa, Characteristics and mechanisms of nickel adsorption on biochars produced from wheat straw pellets and rice husk. Environ Sci Pollut Res (2017) 24:12809-12819.
- M. Haroun, A. Idris, S. Omar. 2009. Analysis of heavy metals during composting of the tannery sludge using physicochemical and spectroscopic techniques. Journal of Hazardous Materials 65: 111-119.
- Houben D., Evrard L., Sonnet P., Mobility, Bioavailability, and pH-dependent Leaching of Cadmium, Zinc and Lead in a Contaminated Soil with Biochar. Chemosphere, 92. 1450-1457. 2013.