

## LUCRAREA NR. 9

### TEHNICI DE DECONTAMINARE A ACVIFERELOR UTILIZÂND METODE CHIMICE

#### 9.1. Introducere

Datorită influenței puternice a condițiilor de mediu asupra reacțiilor chimice, aplicabilitatea tehnicilor de decontaminare bazate pe acest tip de reacții este relativ redusă. Pentru ca un proces chimic să aibă loc în condiții optime, este necesar ca reactantul și apa subterană să fie bine omogenizați. lucru greu de realizat în mediul subteran.

Procesele chimice specifice tratării *in situ* cuprind: adsorbția, precipitarea, dehalogenarea, oxido-reducerea, fixarea și transformarea fizică.

Astfel de procese pot fi realizate prin:

- introducerea de reactivi în subteran prin puțuri sau prin infiltrate directă de la suprafața terenului;
- instalarea de bariere reactive, care au rolul de a intercepta frontul poluant și de a asigura un mediu controlat pentru realizarea reacției de neutralizare a contaminantului.

#### 9.2. Tratarea prin introducerea de reactivi în subteran

Tratarea chimică prin introducerea de reactivi în subteran este o metodă dependentă de o multitudine de factori specifici poluantului și acviferului. Până în prezent, această tehnică s-a dezvoltat având la bază două concepte aparent diferite, care, din punctul de vedere al instalațiilor folosite, se aseamănă:

- tehnici care asigură transformarea și imobilizarea poluanților *in situ*;
- tehnici care urmăresc mobilizarea și extragerea (spălarea) poluanților din mediul subteran.

#### *Degradarea și imobilizarea poluanților*

Metoda constă în utilizarea unor substanțe chimice cu ajutorul cărora se realizează transformarea poluanților din subteran în elemente netoxice pentru mediu.

Substanțele chimice introduse în mediu au de asemenea și rolul de a imobiliza poluanți în scopul opririi înaintării lor, prevenind astfel extinderea ariei contaminate.

Aplicarea tehnologiei de tratare chimică *in situ* necesită realizarea unor puțuri de injecție, pentru introducerea în subteran a substanțelor utilizate (Neag, Gh., 1997).

Stabilirea amplasamentului puțurilor reprezintă un element esențial în asigurarea succesului tehnologiei. Pentru a opri extinderea contaminării, acestea sunt dispuse în mod obișnuit la extremitatea aval a frontului poluant.

Metoda poate fi aplicată și prin asocierea a două tipuri de puțuri, unul destinat injectării substanțelor chimice, iar altul necesar extracției în vederea recirculării amestecului apă subterană – poluant – agent oxidant. În acest caz, puțurile sunt amplasate la extremitățile zonei contaminate (figura 9.1). Dacă în amplasament există un gradient hydraulic natural, puțul de injecție este amplasat întotdeauna în amonte de zona în care se găsește cantonat poluantul.

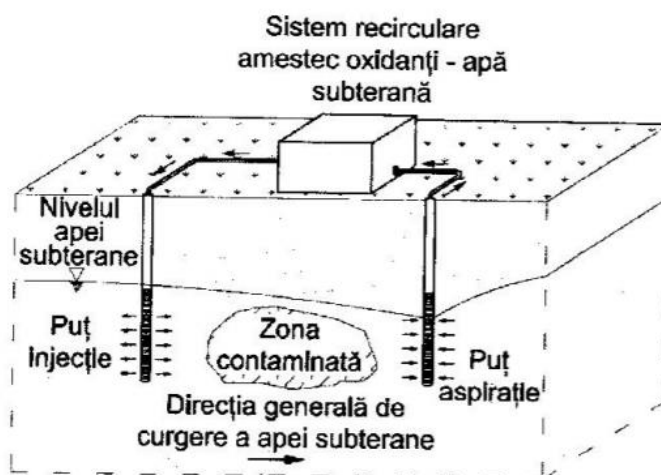


Fig.9.1. Schema de principiu a tratării chimice a zonelor contaminate  
(Sursa: Alboiu, N.I., 2010)

Ca agenți oxidanți, sunt folosite următoarele substanțe: ozon, permanganate de potasiu și hydrogen. Cei mai folosiți agenți de reducere sunt: dioxidul de sulf, sulfiții, fierul metalic, zincul și sulfatul feros.

Aplicarea tehnicilor de tratare chimică este, totuși, limitată, fiind folosită mai ales pentru tratarea zonelor nesaturate (Neag, Gh., 1997; Malschi Dana, 2015).

Complexitatea structurii geologice a mediului subteran ridică unele probleme în folosirea acestei tehnici, mai ales în ceea ce privește controlul injectării și migrării în subteran a compușilor chimici folosiți în tratare. Pe de altă parte, o serie de reacții chimice sunt întâmplătoare, astfel că oxidantul poate reacționa cu Fe(II), Mn(II), H<sub>2</sub>S și alți reducători organici și anorganici existenți în subteran (Bica, I., 1998). Acest fapt conduce la necesitatea introducerii în subteran a unor cantități mult mai mari de reactant decât ar fi necesar strict pentru neutralizarea poluantului.

Degradarea chimică a poluanților are câteva avantaje importante. Unul dintre acestea este reprezentat de facilitățile reduse necesare la suprafață, fapt ce elimină practic expunerea personalului și a publicului la acțiunea toxică a poluanților.

Dificultățile aplicării acestei tehnici de remediere se datorează incertitudinilor existente în faza de pre-implementare referitoare la comportarea substanțelor chimice introduse în subteran.

### **Spălarea mediului subteran**

Această metodă de remediere se referă, în primul rând, la depoluarea fazei solide.

Agenții chimici introduși în subteran prin puțuri de injecție, drenuri sau bazine de infiltrare micșorează tensiunile existente la interfața apă - poluant, măresc solubilitatea poluanților și reduc vâscozitatea acestora, favorizând astfel recuperarea lor prin puțuri sau drenuri de captare. După pomparea la suprafață a poluanților se realizează tratarea *ex situ* a volumului de poluant extras.

Metoda este aplicată, în principal, pentru recuperarea poluanților a căror solubilitate în apă este redusă: punji de NAPL, poluanți adsorbiți etc. Agenții chimici folosiți pentru spălare sunt de două tipuri: cosolvenți și detergenți.

Cosolvenții sunt substanțe chimice care, în amestec cu apa, măresc solubilitatea unor compuși organici - alcooli (metanol), cetone (acetone) - reduc factorul de întârziere al NAPL și favorizează degradarea acestora.

Detergenții sunt substanțe chimice ale căror molecule au două unități structurale, manifestând afinitate și adversitate pentru apă. Pe această bază, detergenții determină creșterea solubilității în apă a poluanților, dizolvă compușii de tip NAPL și favorizează recuperarea poluanților adsorbiți (Bica, I., 1998).

Cantitatea de poluant recuperată și eficiența spălării mediului subteran depind de: structura chimică a agenților chimici folosiți (cosolvenți și detergenți), de concentrația la care se injectează agentul chimic în subteran, de condițiile geo-chimice ale subteranului, de structura chimică a poluantului și de temperatură.

Eficiența metodei este diminuată de prezența unui mediu subteran eterogen cu permeabilitate redusă și de prezența poluanților în amestec.

Avantajele metodei sunt reprezentate de creșterea mobilității poluanților, îmbunătățind recuperarea lor, reducerea timpului de recuperare și a volumului de apă ce trebuie pompat pentru atingerea nivelului de depoluare propus (Bica, I., 1998).

### **9.3. Tehnici pasive pentru tratarea apei subterane contaminate**

Această soluție de decontaminare presupune realizarea perpendicular pe direcția de curgere a apei subterane a unei tranșee umplute cu un mediu de reacție, permeabil. Curentul subteran contaminat străbate această „barieră permeabilă”, poluantul fiind neutralizat prin reacțiile ce au loc ca urmare a interacțiunii cu reactantul, transformându-l în substanțe inofensive pentru mediu.

Din punct de vedere economic, reprezintă una dintre cele mai profitabile tehnologii existente pentru tratarea *in situ* a apei subterane poluate.

Aceasta se datorează, în special, lipsei consumurilor energetice din timpul exploatării și a personalului necesar - în cazul celorlalte soluții de tratare. În general, singura operație

desfășurată este înlocuirea mediului de tratare atunci când acesta și-a epuizat capacitatea de reacție.

Datorită deprecierii lente a substanțelor folosite ca reactivi, această operație se efectuează foarte rar, unele sisteme funcționând perioade îndelungate.

Reactivii utilizați în cadrul acestei soluții de decontaminare sunt, în general, cărbunele activ (pentru tratarea poluanților organici volatili), carbonatul de calciu (pentru precipitarea ionilor metalici dizolvați) sau fierul (pentru reținerea compușilor de carbon organic) (Delleur, J.W. s.a., 1999).

La ora actuală, există și alte substanțe utilizate pentru tratare, unele dintre acestea fiind aplicate la scară largă, asupra altora făcându-se încă cercetări experimentale.

Din punct de vedere constructiv, sunt aplicate două variante, și anume:

- barierele permeabile reactive;
- ecrane impermeabile cu porți de tratare.

În prezent, ambele soluții au fost aplicate la nivelul unor amplasamente, fiind operaționale. Ca mediu de reacție s-a utilizat cel mai des fierul granular, acesta fiind folosit în ambele variante constructive.

Adâncimea de realizare în cazul ambelor soluții este limitată de capacitățile echipamentelor utilizate la executarea săpăturii. În general, valoarea maximă variază între 10 — 15 m.

### ***Bariere permeabile reactive***

Barierele permeabile reactive asigură tratarea curentului subteran poluat pe întreaga lor lungime, fără a modifica semnificativ structura curgerii ce are loc în condiții naturale (figura 9.2).

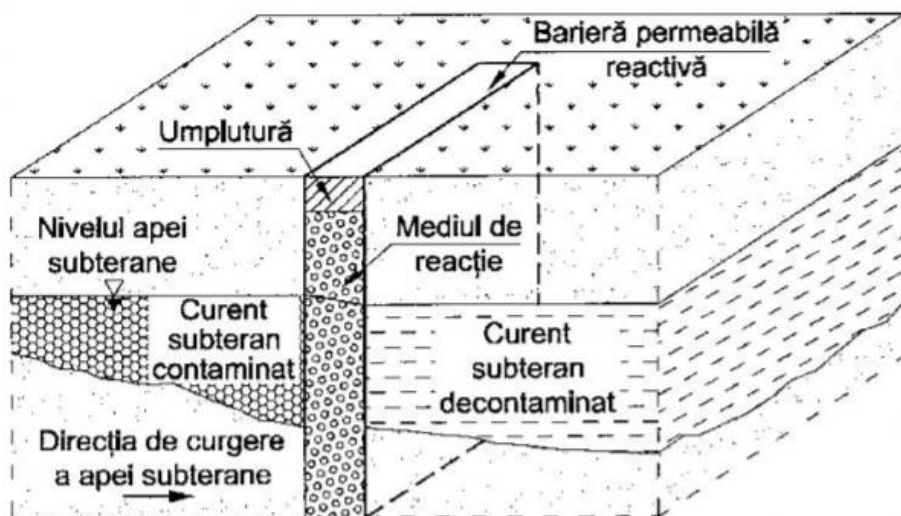


Fig. 9.2. Bariere permeabile reactive (Sursa: Bica, I., 1998)

Eficiența aplicării acestei soluții depinde, în primul rând, de adâncimea barierelor, timpul de rezidență al apei subterane în interiorul zonei de reacție și de capacitatea de tratare a mediului reactant.

La aplicarea acestei tehnici este foarte importantă monitorizarea parametrilor de funcționare.

Datele ce trebuie urmărite în perioada de operare se referă la:

- concentrația și distribuția poluantului;
- prezența unor noi substanțe în avalul sistemului de tratare, rezultate ca urmare a reacțiilor chimice produse în interiorul barierei;
- direcția de curgere, debitul și nivelul apei subterane;
- evaluarea permeabilității barierelor;
- concentrația gazelor dizolvate în apă (oxigen, dioxid de carbon etc.).

Monitorizarea sistemului se realizează prin intermediul unor foraje de observație amplasate amonte și aval de bariera permeabilă (Malschi Dana, 2015).

### ***Ecrane impermeabile cu porți de tratare***

Ecranele impermeabile cu porți de tratare sunt alcătuite din elemente impermeabile (ecrane) care au rolul de a direcționa curentul subteran contaminat spre o zonă permeabilă numită poartă, în care se află mediul de reacție (figura 9.3).

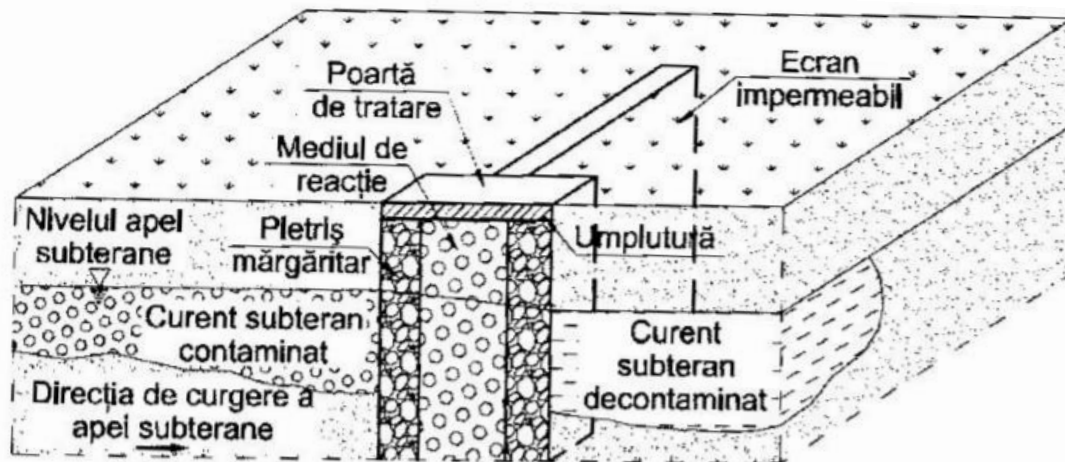


Fig.9.3. Ecrane impermeabile cu porți de tratare – schema constructivă  
(Sursa: U.S. Army Corps of Engineers, DG 1110-345-117, 1997, citat de Alboiu, N.I., 2010)

În comparație cu barierele permeabile reactive, această configurație oferă un control mult mai bun atât asupra direcționării și reținerii frontului poluant, cât și asupra amplasării reactivului.

În cazul siturilor cu eterogenitate pronunțată, acest sistem va permite amplasarea celulei în zonele acviferului cu permeabilitate mai mare.

În cazul unei distribuții neuniforme a contaminantului, un astfel de sistem va produce o omogenizare a concentrației poluantului pătruns în celulă.

Sistemul prevăzut cu mai multe porți de tratare este adoptat în situația contaminării unor arii extinse.

Prin prevederea mai multor zone de reacție, timpul de rezidență al apei poluate în interiorul porții de tratare este mărit.

Modelarea hidraulică realizată de Starr și Cherry (1994) a arătat că dispunerea cea mai eficientă a porților de tratare și a ecranelor impermeabile este aceea continuă în linie dreaptă.

Cu toate acestea, în practică, au fost aplicate și alte dispuneri, la stabilirea acestor configurații contribuind și condițiile locale din amplasament (U.S. Army Corps of Engineers, DG 1110-345-117, 1997, citat de Alboiu, N.I., 2010).

Pentru realizarea ecranelor impermeabile sunt utilizați în mod frecvent pereții bentonitici, palplanșele sau piloții joantivi.

Aplicarea barierele reactive și a ecranelor impermeabile cu porți de tratare ca metodă de decontaminare a apelor subterane poluate aduce o serie de avantaje, dar și dezavantaje.

Deși au fost realizate multe studii pentru optimizarea acestei tehnologii, există încă o serie de probleme cărora nu li s-a găsit o rezolvare optimă.

Acestea sunt legate de construcția propriu-zisă a ecranelor și de dozarea corectă a cantității de substanțe reactive ce sunt introduse în zonele de neutralizare a poluantului.

Avantajele tehnicilor pasive descrise anterior sunt reprezentate de simplitatea proiectării, implementării și a exploatării, aspecte reflectate și în costul de execuție și de operare.

\*\*\*

Buna funcționare a sistemului de tratare in situ este influențată în mare măsură de prezența și concentrația unor elemente chimice în apele subterane, cele mai importante dintre acestea fiind fierul și manganul.

În majoritatea sistemelor de ape subterane aflate în condiții anaerobe sau reducătoare, fierul și manganul sunt prezente în forme dizolvate sau reduse.

**Potențialul redox** al apelor subterane (Eh), măsurat în milivolți, este un alt indicator al condițiilor aerobe/ anaerobe. Potențialul redox este o mărime a stării de oxidare sau reducere din sistem, astfel că un potențial redox ridicat indică un mediu aerob (condiții oxidante), în timp ce un potențial redox scăzut indică un mediu anaerob (condiții reducătoare).

Potențialul redox al apelor subterane poate oferi indicații asupra tipului reacției redox care are loc în zona acvatică. Acest lucru este posibil deoarece reacțiile redox mediate de bacterii urmează o secvență specifică bazată pe potențialul redox al mediului.

**Benzenul** este considerat unul din cei mai importanți poluanți organici în apele subterane (Malschi Dana, 2015) prezintă un factor de risc ridicat pentru sănătatea populației datorită toxicității și solubilității sale ridicate. Este clasat pe locul 5 pe lista priorităților naționale din Statele Unite ale Americii (NPL = National Priorities List) și s-a găsit în mai mult de 50% din 1428 site-uri ale NPL.

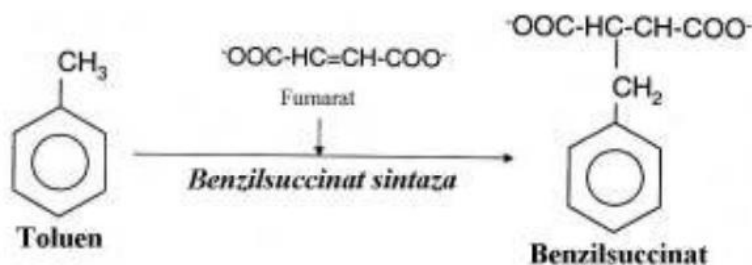
**Hidrocarburile** cu un singur nucleu aromatic, ca: benzenul, toluenul, etilbenzenul, xilenul, cunoscute sub numele generic de **BTEX**, sunt, de obicei, conținute în benzină și sunt foarte volatile.

Datorită toxicității și solubilității lor ridicate, aceștia reprezintă factori de risc important pentru sănătatea populației.

**Toluenul.** În ceea ce privește biodegradarea toluenului, *Geobacter metallireducens* a fost primul organism obținut în cultură pură capabil să oxideze anaerob toluenul, transformându-l complet în CO<sub>2</sub>, cu reducerea Fe III.

Specia a fost incapabilă să reducă alți compuși BTEX. Primul pas în catabolismul toluenului este adăugarea de fumarat la gruparea metil a toluenului, cu formare de benzilsuccinat, reacție realizată de enzima benzilsuccinat sintază.

Benzilsuccinatul liber se întâlnește în bulionul de *Thauera aromatica*, drept produs intermediar și se consideră a fi cel care determină calea genetică pentru catabolismul toluenului (Malschi Dana, 2015).



Diferite studii au demonstrat că specii ale genurilor *Thauera* și *Azoarcus* degradează toluenul.

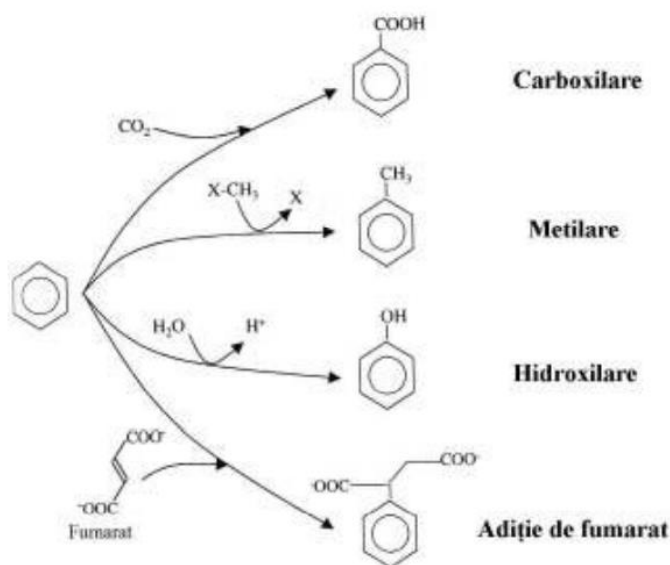
*Thauera aromatica* și *Azoarcus tolulyticus* (Raport RESOLMET, 32161/2008, citat de Malschi Dana, 2015):

Primele două microorganisme capabile de degradarea anaerobă a benzenului au fost izolate și descrise de Coates et al., 2001, 2002, citați de Raport RESOLMET, 32161/2008); aceste microorganisme sunt înrudite și fac parte din genul *Dechloromonas*; ele oxidează benzenul la CO<sub>2</sub> în absența O<sub>2</sub>.

Calea biochimică de degradare anaerobă a benzenului nu este cunoscută, dar există idei pentru reacțiile inițiale, incluzând o alchilare cu formare de toluen, o hidroxilare cu formare de fenol sau o carboxilare cu formare de benzoat.

Studii anterioare independente, realizate pe sedimente sau pe culturi îmbogățite, au demonstrat formarea fenolului și benzoatului ca intermediari extracelulari în timpul procesului de degradare anaerobă a benzenului.

*Degradarea anaerobă a etilbenzenului.* Doar trei microorganisme au fost descrise ca fiind capabile de acest tip de metabolism (Raport RESOLMET, 32161/2008, citat de Malschi Dana, 2015).



Biodegradarea anaerobă a celor trei izomeri structurali ai **xilenului** a fost studiată în condiții azotat- și sulfat-reducătoare.

Studii bazate pe sedimente sau culturi îmbogățite au demonstrat biodegradarea p-xilenului în absența oxigenului, dar nu există nici o cultură pură care să mineralizeze complet p-xilenul, până la  $\text{CO}_2$ . De asemenea, au fost izolate diferite microorganisme capabile să mineralizeze complet meta- și orto-xilenul.

Multe din aceste microorganisme sunt înrudite una cu cealaltă, dar și cu cele care degradează toluenul.

Reacțiile inițiale implicate în oxidarea anaerobă a m-xilenului sunt considerate ca fiind similare cu cele care oxidează toluenul în condiții azotat-reducătoare și presupun o adiție inițială de fumarat la una din grupările metil, cu formare de 3-metilbenzilsuccinat (sau 2-metilbenzilsuccinat, după caz) care este rapid oxidat la 3-metilbenzoat (sau 2-metilbenzoat, după caz) (Raport RESOLMET, 32161/2008, citat de Malschi Dana, 2015).



**Hidrocarburile alifatice saturate (alcanii)** sunt larg răspândite în mediul terestru și marin. Aceștia fie sunt produși de organismele vii sau rezultă din diferite procese.

În comparație cu numeroase hidrocarburi aromatice, alcanii sunt considerați netoxici, chiar dacă cei cu catenă scurtă se știe că afectează membranele biologice.

Prima evidențiere a procesului de degradare anaerobă a alcanilor de către o cultură pură s-a realizat cu un microorganism sulf-reducător, înrudit cu specii ale genului *Desulfococcus* (Raport RESOLMET, 32161/2008, citat de Malschi Dana, 2015).

**pH-ul mediului.** Procesul de bioremediere se desfășoară în condiții optime pentru un pH cuprins între 6 și 8, cu valoarea ideală în jurul valorii 7.

În zonele în care activitatea bacteriană este intensă, există posibilitatea apariției unor soluri ușor acide, datorate prezenței unor componenți acizi intermediari. În plus, dioxidul de carbon, un produs final al metabolismului hidrocarburilor, contribuie la scăderea pH-ului deoarece dioxidul de carbon dizolvat formează acid carbonic.

Majoritatea produșilor disponibili în procesul de bioremediere oferă și agenți de neutralizare și soluții tampon.

**Temperatura** este un factor care influențează bioactivitatea, astfel că rata de biodegradare a hidrocarburilor aproape se dublează, la fiecare variație de 10°C peste o temperatură medie cuprinsă între  $\pm 5$  și  $\pm 25$  °C. În plus, temperatura apelor subterane poate afecta disponibilitatea oxigenului, deoarece acesta este dependent de temperatură, astfel că oxigenul este mai solubil în apă rece decât în apă caldă.

Un avantaj al bioremedierii *in situ* este acela că temperatura în subteran rămâne aproape constantă în timpul anului.

O strategie potențială de remediere a locurilor contaminate o constituie **atenuarea naturală monitorizată**, care în accepțiunea Agenției de Protecție a Mediului din SUA se referă la sprijinul pe care procesele naturale îl oferă pentru atingerea obiectivelor de remediere specifice locului.

Pentru a fi considerată o alternativă acceptabilă, această metodă trebuie să realizeze obiectivele remedierii într-un timp care este rezonabil prin comparație cu cel oferit de alte metode mai active (Pope și Jones, 1999, citați de Malschi Dana, 2015).

**Atenuarea naturală** monitorizată este întotdeauna folosită în combinație cu controlul sursei, care constă în îndepărtarea sursei de contaminanți cât mai mult posibil.

Procesele de atenuare naturală includ o varietate de procese fizice, chimice ori biologice, care, în condiții favorabile, acționează fără intervenția oamenilor pentru a reduce masa, toxicitatea, volumul lor, concentrarea contaminanților în sol sau în apa freatică.

Atenuarea naturală se referă și la metodele de tratare cunoscute sub numele de remediere intrinsecă, bioatenuare ori bioremediere intrinsecă.

Aceste procese includ: ♦biodegradarea, ♦dispersia, ♦diluția, ♦sorbția, ♦volatilizarea și ♦stabilizarea chimică ori biologică, ♦transformarea ori destrucția contaminanților (Malschi Dana, 2015).