



TEMA: Técnicas de Remediação do Solo e da Água Subterrânea; Biorremediação.

Lições Aprendidas em Vinte Anos de Óleo Vegetal Emulsionado

William A. Newman^{1*}, Jeffrey Hanson & Laura V. Tani

¹ RNAS Remediation Products, Minneapolis, MN, EUA

* Corresponding author: bill.newman@masinc.com

Resumo

Existem diversas tecnologias disponíveis para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas. No entanto, para a completa degradação dos compostos organoclorados (PCE, TCE, DCE, CV, eteno) é essencial considerar as melhores estratégias para a redução química in situ, como a abordagem da biorremediação anaeróbica. O uso de produtos bioestimuladores, como os doadores de elétrons, que fermentam muito rapidamente, por isso exigem injeções frequentes para manter um suprimento constante de doador de elétrons. No caso do melaço, por exemplo, a injeção de altas concentrações deste substrato de fermentação rápida pode estimular o crescimento excessivo de microrganismos concorrentes (acidogênicos, metanogênicos, acetogênicos, sulfatogênicos etc). Contudo, ao utilizar doadores de elétrons de liberação lenta, como óleo vegetal emulsificado (EVO, sigla em inglês), o hidrogênio presente no EVO é liberado de forma progressiva e contínua, permitindo o crescimento dos microrganismos que respiram cloro, que demandam apenas baixas concentrações de hidrogênio molecular, e limita o crescimento dos microrganismos concorrentes. Além disso, a mobilidade é fundamental para a boa distribuição dos doadores de elétrons do EVO. As emulsões preparadas em campo podem ser aplicadas com facilidade em areias limpas e rochas fraturadas, mas é necessário um EVO de gotículas pequenas para uma distribuição eficaz do EVO em solos de granulação fina. As gotículas pequenas de EVO serão adsorvidas nas superfícies do solo e retidas nas áreas de tratamento. Dentre as vantagens do uso da emulsão de óleo vegetal como doadores de elétrons de liberação lenta, vale destacar que, o EVO de gotículas pequenas fornece mais energia potencial por peso do que outros doadores de elétrons solúveis comuns. Uma única injeção de EVO com gotículas pequenas pode manter o hidrogênio por cinco anos ou mais sem criar concentrações excessivamente altas de hidrogênio molecular. Isso possibilita a distribuição eficaz do óleo, permitindo que fique retido na área de tratamento, fermentando e liberando hidrogênio lentamente. A aplicação do EVO deve ser diluída em água (solução 10%), e pode contar com a adição de um "buffer", ou seja, um tampão de carbonato de cálcio coloidal para criar e manter um ambiente ideal para o tratamento de solventes clorados, com pH na faixa ideal entre 6,5-7,5, e/ou culturas de bioaugmentação para acelerar o processo de biodegradação. Essa mistura pode ser aplicado no aquífero de forma eficaz, tão facilmente quanto água, usando vários métodos de injeção e distribuição eficazes, incluindo poços injeção direta, redes de poços de injeção, biobarreiras com zonas reativas e sistemas de circulação temporária. Dessa forma, os custos de mobilização frequente e injeções repetidas de doadores de elétrons de liberação rápida se tornam muito altos para ser rentável quando comparado com o EVO em projetos de longo prazo.

Palavras chave: Biorremediação, Anaeróbica, In Situ, EISB, Biobarreiras, Cloroetenos.

Antes de 2022, os doadores de elétrons de óleo vegetal emulsificado (EVO) para biorremediação eram produzidos no site com misturadores de alto cisalhamento para preparar emulsões com gotículas de óleo que variavam de um a dez microns de diâmetro. Em fevereiro de 2002, a RNAS Remediation Products fabricou o primeiro produto EVO com gotículas de óleo submicrônicas. Desde a primeira produção em 2002, mais de 12 milhões de quilos de EVO com gotículas pequenas foram aplicados em mais de mil locais em todo o mundo. Com o uso de produtos EVO com gotículas de óleo de tamanho submicrônico cineticamente estável, um doador de elétrons de liberação lenta pode ser aplicado de forma eficaz usando uma variedade de métodos de injeção e distribuição. Serão apresentados breves históricos de casos para ilustrar os métodos eficazes de aplicação da EVO, bem como para ilustrar problemas comuns e como resolvê-los. O óleo vegetal fornece mais energia potencial por peso do que outros doadores de elétrons solúveis comuns, como os açúcares. Um quilo de óleo vegetal tem o potencial de fornecer mais de cinco vezes mais hidrogênio do que um quilo de melaço. Igualmente importante é a taxa de liberação de hidrogênio após a injeção. Os doadores de elétrons solúveis, como o melaço, fermentam muito rapidamente e exigem injeções frequentes para manter um suprimento constante de doador de elétrons. A injeção de altas concentrações de substratos de fermentação rápida pode estimular o rápido crescimento de micróbios concorrentes, como os metanogênicos e os acetogênicos.

Os microrganismos que respiram cloro requerem apenas baixas concentrações de hidrogênio molecular. A liberação lenta e constante de hidrogênio da EVO favorece o crescimento de micróbios que inspiram cloro e limita o crescimento de micróbios concorrentes. Uma única injeção de EVO pode manter o hidrogênio por cinco anos ou mais sem criar concentrações excessivamente altas de hidrogênio molecular. O alto potencial de hidrogênio e a longevidade da EVO proporcionam muitos métodos eficazes de injeção e aplicação, incluindo injeção direta, poços de injeção e sistemas de poços de circulação temporária. A mobilidade é fundamental para a boa distribuição dos doadores de elétrons da EVO.

O EVO de gotículas pequenas, com tamanho de gotícula de óleo submicrônico, maximiza a mobilidade em solos de granulação fina com conteúdo significativo de silte e argila. As emulsões de EVO com gotículas de óleo maiores podem ser capturadas por deformação (AFCEE 2007). A captura por deformação ocorrerá quando a proporção entre o tamanho das gotículas de óleo e as partículas do solo for maior que 0,008 (Xu, 2006). As emulsões preparadas em campo podem ser usadas com eficácia em areias limpas e rochas fraturadas, mas é necessário um EVO de gotículas pequenas para uma distribuição eficaz do EVO em solos de granulação fina. As gotículas pequenas de EVO serão adsorvidas nas superfícies do solo e retidas nas áreas de tratamento. Os EVOs são produtos ideais para aplicações diretas onde o custo de mobilização frequente e injeções repetidas de doadores de elétrons de liberação rápida é muito alto para ser rentável. Uma única injeção de pequenas gotículas de EVO permite a distribuição eficaz de gotículas de óleo na área de tratamento e, em seguida, as gotículas de óleo são retidas na área de tratamento e fermentam lentamente e liberam hidrogênio por vários anos. A EVO pode ser combinada com um tampão de carbonato de cálcio coloidal e/ou culturas de bioaugmentação para criar e manter um ambiente ideal para o tratamento de solventes clorados.

Um antigo local industrial havia sido afetado pela contaminação por PCE, TCE, DCE e VC no aquífero superficial de areia siltosa. Uma grade de injeções diretas espaçadas a aproximadamente cinco metros de distância foi usada para aplicar EVO, tampão de carbonato de cálcio coloidal Neutral Zone, ferro zerovalente (ZVI) de pequeno micron e uma cultura de bioaugmentação usando um único evento de injeção. O pH inicial era tão baixo quanto 5,6, muito baixo para a atividade ideal de decloração. Após as injeções de emendas, o pH foi mantido acima de 6,5 por vários anos e os contaminantes-alvo foram transformados em eteno. Dois anos após o tratamento, não houve recuperação dos cloroetenos adsorvidos e apenas um poço apresentou baixas concentrações de cloroetenos. Para plumas diluídas de grandes dimensões, uma abordagem de grade de injeção direta não é econômica. A Área 6 da Dover AFB oferece um bom exemplo do uso de várias biobarreiras EVO aplicadas para tratar uma grande pluma diluída de cloroetano. Antes do tratamento, a pluma cobria mais de 120 hectares com um comprimento de mais de 1.800 metros. Os locais de injeção são limitados por edifícios e outras infraestruturas nessa ativa Base da Força Aérea. Onze biobarreiras de EVO foram instaladas, duas usando injeções diretas espaçadas e nove usando uma circulação temporária de EVO entre poços permanentes com aproximadamente 15 metros de distância. O uso da circulação temporária entre os poços reduziu o número de locais de injeção necessários para a distribuição eficaz da EVO. O fluido de injeção para os pontos de injeção direta incluía tanto EVO quanto a cultura de bioaugmentação SDC-9. Para a circulação temporária do poço, tanto o EVO quanto o lactato de sódio adicional foram combinados com a bioaugmentação usando a cultura SDC-9. Os poços alternaram entre o uso como

poços de injeção ou de extração, primeiro movendo a água alterada por EVO em uma direção de fluxo e depois invertendo o fluxo. Em um período de tratamento de dez anos, as biobarreiras reduziram a massa de cloroetano em mais de 98% (**Figura 1**).

A EVO de gotículas pequenas pode não ser ideal para todos os locais. Uma EVO de gotículas pequenas pode não ter uma retenção suficientemente alta nas superfícies do solo para plumas dissolvidas com areias grossas e cascalho e fluxo advectivo muito rápido. Uma solução é usar um EVO preparado em campo com gotículas de óleo maiores, como o produto Newman Zone HRO, para aumentar a retenção de óleo nos solos. Caminhos de fluxo preferencial inesperados também podem causar problemas com a entrada de EVO em águas superficiais, seja diretamente ou por meio da conexão com bueiros. Embora o EVO não seja tóxico e cause danos mínimos ao meio ambiente, a aparência de uma cor branca brilhante na água pode ser alarmante para o público ou para os proprietários de imóveis. Também é importante evitar deixar altas concentrações de EVO em poços permanentes. Quando não é aplicada água de limpeza suficiente, o EVO residual pode produzir um resíduo espesso semelhante a uma espuma de sabão que pode sujar os poços e dificultar as injeções subsequentes. Em geral, o EVO de gotículas pequenas provou ser um doador de elétrons de liberação lenta extremamente versátil. Ao usar uma emulsão de óleo em água submicrônica cineticamente estável, a EVO tem uma mobilidade muito melhor do que outros doadores de elétrons de liberação lenta. Essa mobilidade permite métodos de injeção e abordagens de circulação que antes só podiam ser usadas com doadores de elétrons solúveis.

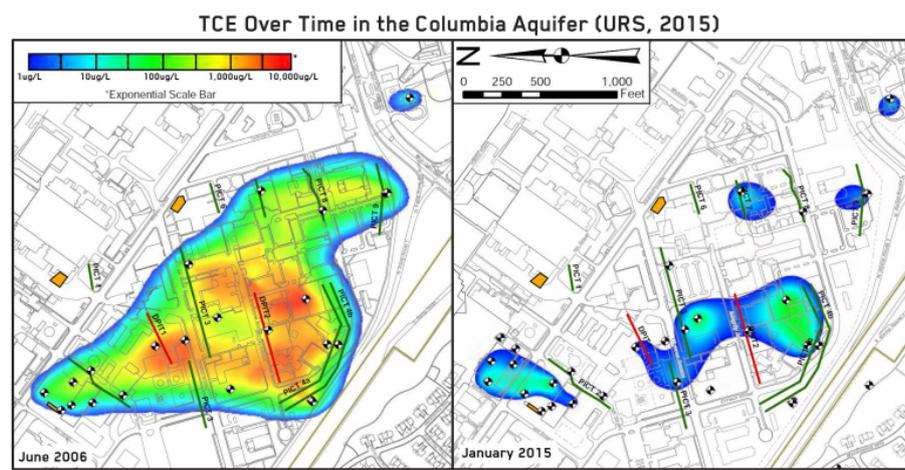


Figure 1 – Dover AFB Area 6 Plume Before and After Installation of the Biobarriers.

Referências

Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE). 2007. *Protocol for Bioremediation of Chlorinated Solvents Using Edible Oil*. Acedido em: 20 de Maio de 2022, em: <https://clu-in.org/download/remed/Final-Edible-Oil-Protocol-October-2007.pdf>

Xu, Shangping. 2006. *Straining of colloidal particles in saturated porous media*. Water Resources Research, Vol 42, W12S16.