

IL PERSOLFATO KLOZUR

Il persolfato Klozur[®] è un prodotto chimico ad elevata purezza utilizzato in applicazioni ambientali, e a livello mondiale, come tecnologia di Ossidazione Chimica *In Situ* (ISCO) per il trattamento di una vasta gamma di contaminanti presenti in terreni e acquiferi. Attraverso l'uso delle tecnologie brevettate¹ PeroxyChem, il persolfato Klozur può essere attivato per dar luogo alla formazione di radicali liberi, sia ossidanti che riducenti, altamente reattivi e in grado di trattare in modo efficace i contaminanti di interesse. Si tratta di una tecnologia consolidata, che è stata impiegata con successo in migliaia di siti in tutto il mondo e scientificamente validata in centinaia di pubblicazioni e presentazioni congressuali.

La tecnologia che fa uso di persolfato Klozur comprende diversi prodotti ad elevata purezza, tra cui:

Klozur SP, a base di persolfato di sodio, è un composto altamente solubile, utilizzato da più di un decennio per la bonifica di aree sorgenti contaminate da composti organici, anche recalcitranti.

Klozur KP, a base di persolfato di potassio, presenta una solubilità più bassa di più di un ordine di grandezza rispetto al persolfato di sodio. Questa caratteristica lo rende un ossidante a rilascio prolungato, utile per il trattamento di suoli a bassa permeabilità e per applicazioni all'interno di barriere permeabili reattive.

Klozur CR, costituisce, invece, una tecnologia di bonifica che unisce l'ossidazione chimica (ISCO) al biorisanamento aerobico potenziato. Si tratta di una miscela omogenea a base dei prodotti Klozur SP e PermeOx[®] Ultra e viene utilizzato normalmente per il trattamento di aree sorgenti e pennacchi a bassa o moderata contaminazione.

OSSIDAZIONE E RIDUZIONE CHIMICA

L'ossidazione chimica è un processo abiotico attraverso il quale agenti chimici termo-dinamicamente potenti, come per esempio il persolfato Klozur, entrano in contatto e ossidano (acquisiscono elettroni da) altri composti. Una volta che il persolfato Klozur ha completato l'azione di ossidazione sui contaminanti organici di interesse, quest'ultimi risultano convertiti nei prodotti finali di degradazione quali anidride carbonica e acqua.

La riduzione chimica, invece, è un processo nel quale vengono donati elettroni ai composti organici. Se gli elettroni donati risultano sufficienti, i composti organici saranno convertiti in prodotti finali quali metano o etano. Nonostante l'Ossidazione Chimica *In Situ* (ISCO) sia un processo prevalentemente ossidativo, le ricerche hanno dimostrato come il persolfato Klozur, opportunamente attivato, possa generare sia percorsi ossidativi che riduttivi², favorendo, quindi, il trattamento di quei composti che normalmente non vengono aggrediti dalle tecnologie che si basano esclusivamente su un meccanismo ossidativo.

COMPOSTI COMUNEMENTE TRATTABILI CON PERSOLFATO ATTIVATO

Una volta in soluzione, ognuno dei prodotti Klozur è in grado di rilasciare l'anione persolfato (2.01 V), che risulta estremamente ossidante, e può essere attivato anche per formare altri radicali liberi con un potere ossidativo maggiore come il radicale ossidrile (OH•, 2.59 v), il radicale solfato (SO₄•-, 2.43 v) ed il radicale riducente superossido (O₂•-, -0.33 V). Se opportunamente attivate, queste differenti specie radicaliche creano le condizioni per l'avvio di processi sia ossidativi che riduttivi in un unico sistema di trattamento, rendendo, quindi, il persolfato Klozur potenzialmente adatto alla degradazione di una vasta gamma di contaminanti organici di interesse, tra i quali:

- Idrocarburi: Benzene, Toluene, Etilbenzene e Xilene (BTEX), Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), Diesel Range Organics (DRO), Gasoline Range Organics (GRO)
- Solventi clorurati: Tricloroetilene (TCE), Percloroetilene (PCE), Tetracloruro di carbonio (CT), 1,1,1-Tricloroetano (TCA) e altri
- Esplosivi: Trinitrotoluene (TNT), RDX, etc.
- Benzeni e fenoli clorurati
- Pesticidi: DDT, Clordano, Eptacloro, Lindano etc.
- Contaminanti emergenti: 1,4-diossano, PFOA, etc.

ATTIVAZIONE DI KLOZUR KP E KLOZUR SP

Esistono diversi metodi brevettati¹ PeroxyChem per l'attivazione di Klozur KP e Klozur SP. Tali metodi prevedono l'uso di calore, di pH elevato (attivazione alcalina), di ferro chelato, di perossido d'idrogeno e di ferro zero-valente (ZVI). Per la scelta del metodo di attivazione migliore in relazione alla specificità del sito, si consiglia di contattare il responsabile tecnico di PeroxyChem.

I metodi di attivazione, che si basano sul calore, sull'innalzamento del pH e sull'utilizzo di perossido d'idrogeno, creano le condizioni per entrambi i percorsi, sia quelli di tipo ossidativo che riduttivo. L'attivazione del persolfato tramite ferro chelato e/o ZVI genera, invece, esclusivamente il percorso ossidativo nonostante la presenza di ZVI favorisca i meccanismi riduttivi, in ogni caso indipendenti da quello di attivazione del persolfato.

KLOZUR KP

Il prodotto Klozur KP si basa sulla molecola del persolfato di potassio (KP) che, una volta in soluzione, si dissocia in catione potassio (K^+) e anione persolfato. Klozur KP differisce da Klozur SP in quanto presenta, nella sua struttura, la molecola di potassio al posto di quella di sodio (Na^+) e, quindi, mostra una solubilità relativamente bassa alle temperature tipiche di un acquifero. Klozur KP si presenta come una polvere secca bianca e inodore i cui cristalli hanno una densità pari a 2.48 g/cm³, mentre la densità apparente del materiale sciolto è di circa 1.30 g/cm³, come si può vedere in Tabella 1.

La solubilità teorica del Klozur KP varia con la temperatura. Nell'intervallo di temperature tipico dell'ambiente sotterraneo, la solubilità teorica del KP è di circa 17 g/L a 0 °C, 29 g/L a 10 °C e 47 g/L a 20 °C. Se il Klozur KP viene preparato con un dosaggio al di sopra del suo limite di solubilità teorica, tende a dissolversi gradualmente e lentamente al fine di mantenere concentrazioni prossime a tale limite. Questo fenomeno crea, quindi, un rilascio prolungato nel tempo, favorendo l'utilizzo di Klozur KP in barriere permeabili reattive (PRBs), nel trattamento di aree sorgenti di contaminazione in presenza di suoli a bassa permeabilità, nel caso di Soil Mixing *in situ* oppure laddove si debbano rispettare i limiti di concentrazioni di sodio nelle acque sotterranee.

Klozur KP Proprietà Fisiche	
Formula	K ₂ S ₂ O ₈
Peso Molecolare	270.3
Densità dei Cristalli (g/cm ³)	2.48
Colore	Bianco
Odore	Nessuno
Densità Apparente (g/cm ³)	1.30

Tabella 1 – Proprietà fisiche di Klozur KP

Solubilità di Klozur KP		
Temperatura (°C)	% in peso	g/L
0	1.6	17
10	2.6	29
20	4.5	47
30	7.2	74
40	9.9	109

Tabella 2 - Solubilità di Klozur KP in funzione della temperatura

RILASCIO PROLUNGATO

Klozur KP è in grado di rilasciare l'anione persolfato per un lungo periodo di tempo una volta che è stato dosato in quantità tali da superare il rispettivo limite di solubilità teorico. In tali condizioni, infatti, il Klozur KP allo stato solido continuerà a dissolversi nel sistema mantenendo una concentrazione vicina al suo limite di solubilità teorico rispetto alla temperatura dell'acquifero. Di seguito viene mostrato un confronto tra i differenti meccanismi di rilascio prolungato, ottenuti in due colonne in cui sono stati applicati il Klozur SP ed il Klozur KP con un dosaggio di 300 g, entrambi valutati in condizioni di temperatura diverse: a circa 2 °C in Figura 1 e a temperatura ambiente (20 °C) in Figura 2.

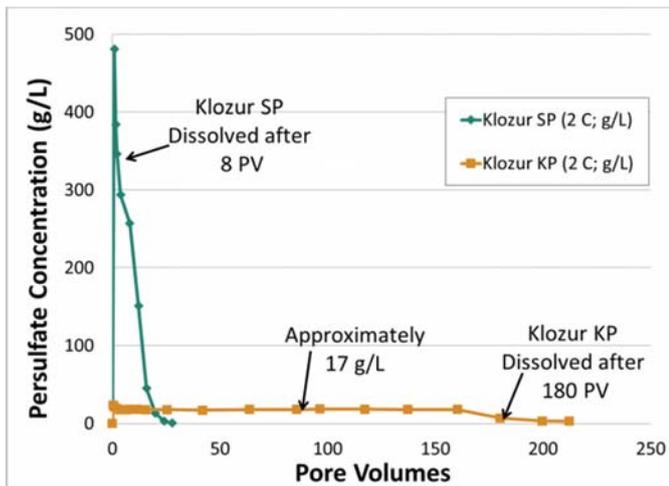


Figura 1 – Solubilità prolungata di Klozur SP e Klozur KP come funzione del numero di volumi dei pori, alla temperatura di 2° C

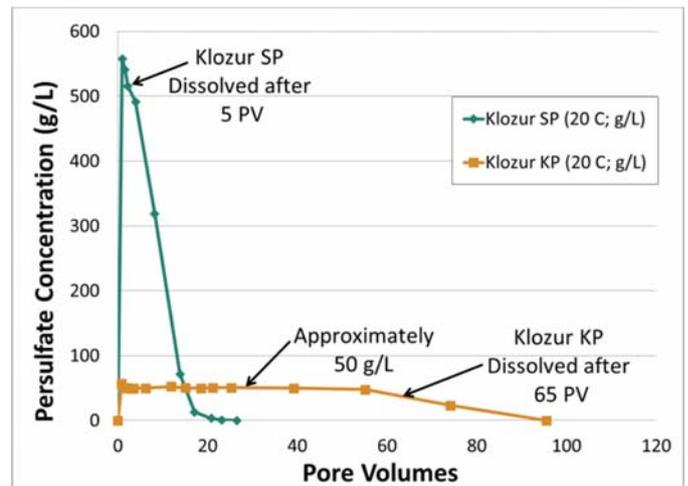


Figura 2 – Solubilità prolungata di Klozur SP e Klozur KP come funzione del numero di volumi dei pori, alla temperatura di 20° C

I dati provenienti dagli studi in colonna hanno mostrato come, nel caso di Klozur SP, la concentrazione in soluzione dell'anione persolfato sia stata rilasciata rapidamente ed il prodotto Klozur SP allo stato solido sia stato completamente solubilizzato anche in presenza di pochi volumi di acqua di diluizione. Al contrario, i sistemi dosati con Klozur KP hanno rilasciato costantemente persolfato mantenendo i valori di concentrazione in soluzione vicini ai massimi teorici di 17 g/L alla temperatura di 2 °C e di 50 g/L nel sistema mantenuto alla temperatura ambiente di 20 °C. Pertanto, grazie alla minore solubilità, il Klozur KP è rimasto a concentrazione costante nel sistema fino a valori di diluizione pari a circa 65 volte il volume dei pori a temperatura ambiente e fino a circa 180 volte il volume dei pori a 2 °C.

Dagli studi di laboratorio mostrati in precedenza, la persistenza di Klozur KP nel sistema risulta funzione della massa iniziale di Klozur KP, della portata della falda (area della sezione trasversale moltiplicata per la velocità dell'acqua di falda) e della solubilità di Klozur KP, che è dipendente dalla temperatura.

$$\text{Persistenza potenziale} = (\text{Massa iniziale}) / (\text{Solubilità} \times \text{Flusso di falda})$$

Nelle reali condizioni di campo, a causa delle reazioni di SOD in falda etc., la persistenza reale di Klozur KP potrebbe essere inferiore a quella attesa calcolabile con la formula precedentemente descritta.

STIMA DELLA PERSISTENZA DI KLOZUR KP IN UNA BARRIERA PERMEABILE REATTIVA

Una volta dosato al di sopra del suo limite di solubilità teorico, il Klozur KP allo stato solido è in grado di persistere e dissolversi gradualmente in falda, mantenendo la sua concentrazione in fase acquosa intorno a valori uguali o molto prossimi al suo limite di solubilità. In Tabella 3 viene riportata la persistenza potenziale di Klozur KP per un'area di 0.09 m², di altezza e larghezza pari a 0.3 m e perpendicolare al flusso di falda, che presenta una profondità di 0.9 m. Supponendo che la PRB sia stata riempita con una miscela di Klozur KP al 50%, con una densità apparente del materiale secco pari a 1.46 g/cm³, il volume di PRB, pari a 0.081 m³, conterrà circa 59 kg di Klozur KP.

Persistenza Teorica di Klozur KP (mesi)						
Temp (°C)		5	10	15	20	25
Solubilità (g/L)		22	29	37	47	59
Velocità di Infiltrazione delle Acque Sotterranee(m/anno)	3	787	597	468	368	293
	7.6	315	239	187	147	117
	15.2	157	119	94	74	59
	22.8	105	80	62	49	39
	30.5	79	60	47	37	29
	152.4	16	12	9	7	6

Si assume: area di 0.09 m², profondità di 0.9 m; 61.2 kg di Klozur KP; porosità efficace del 15%, PRB riempita con Klozur KP al 50%, densità apparente del materiale secco di 1.46 g/cm³.

I dati rappresentano la longevità potenziale basata solo sul tasso di dissoluzione. La longevità sarà influenzata anche da altri fattori sito-specifici, come le reazioni target e non target e la decomposizione del persolfato.

Tabella 3 – Persistenza teorica di Klozur KP in funzione della temperatura e del flusso di acqua sotterranea

Questo esempio mostra come il Klozur KP sia in grado di durare per diversi mesi e, potenzialmente, fino a diversi anni, a seconda delle diverse condizioni di flusso e temperatura dell'acqua sotterranea. Assumendo una velocità dell'acqua di falda di 30.5 m/anno a una temperatura di 10 °C, la persistenza potenziale teorica del Klozur KP, in questo caso, sarebbe di 5 anni.

Si consiglia di eseguire test su piccola scala e/o di laboratorio per stimare quale possa essere la potenziale durata di Klozur KP nelle condizioni sito-specifiche (vedere l'Appendice 1 per un esempio in unità metriche di misura).

DOSAGGIO CONSIGLIATO PER KLOZUR KP

Come accennato in precedenza, il meccanismo di rilascio prolungato necessita di un dosaggio del Klozur KP al di sopra del limite di solubilità in relazione alle specifiche condizioni sotterranee con le quali il prodotto entrerà immediatamente in contatto. Tali condizioni possono variare anche in relazione alle diverse modalità d'applicazione del prodotto, ossia se applicato tramite iniezioni (per fratturazione), mediante PRB oppure attraverso il soil mixing *in situ*. Nel caso di soil mixing e/o di PRBs, il quantitativo massimo di dosaggio consigliato è di circa 130 kg di Klozur KP/m³; analogamente, per soil mixing e barriere reattive permeabili, assumendo una porosità all'interno della matrice del suolo del 40%, PeroxyChem raccomanda un dosaggio minimo di 32,1 kg di Klozur KP/m³. I valori di dosaggio massimo e minimo sono funzione delle condizioni sito-specifiche. PeroxyChem consiglia di contattare un proprio tecnico specializzato per la determinazione dei dosaggi di Klozur KP più idonei al sito in questione (vedere l'Appendice 1 per un esempio in unità metriche di misura).

POTENZIALI APPLICAZIONI

Klozur KP può essere utilizzato in diversi modi e con differenti metodologie. PeroxyChem consiglia:

- Barriere permeabili reattive: come descritto in precedenza, Klozur KP può essere attivato mediante miscelazione congiunta con PermeOx Ultra oppure con ferro zero-valente (ZVI)* posizionato in una barriera permeabile reattiva collocata immediatamente a valle del Klozur KP.
***NOTA:** Klozur KP e ZVI non devono essere miscelati tra loro. Per ulteriori informazioni, contattare PeroxyChem.
- Soil Mixing *in situ*, anche in combinazione con Klozur SP:
 - Klozur KP miscelato con PermeOx Ultra, calce idratata (Ca(OH)₂), calce viva (CaO) o cemento Portland.
 - Applicato in falda all'interno dello scavo in modo tale che la bassa solubilità del Klozur KP faccia sì che il prodotto rimanga nella zona satura sul fondo dello scavo, dove può essere miscelato o coperto con il materiale di riempimento.
- Iniettato in terreni a bassa permeabilità, dove il rilascio prolungato può consentire tempi più lunghi di contatto con i contaminanti.

A causa della bassa solubilità di Klozur KP, si dovrebbe prevedere che, in ogni applicazione, la miscela abbia concentrazioni di iniezione al di sopra del limite di solubilità del KP. In tale situazione, assicurarsi che il materiale solido possa fluire attraverso lo strumento di iniezione.

1. A limited use license is included with the purchase of Klozur Persulfate for PeroxyChem's suite of national and international patents for the *in situ* activation of persulfate to remediate environmental contaminants of concern including, but not limited to US 6019548, US 6474908, US 7524141, US 7576254B2, and US 7785038.

2. Furman, O.S., Teel, A.L., and Watts, R.J. (2010) "Mechanism of Base Activation of Persulfate" Environ. Sci. Technol. 44, 6423-6428

Klozur and PermeOx are registered trademarks of PeroxyChem. © 2016 16-01-ESD-16 The information contained herein is presented to the best of our knowledge, PeroxyChem makes no representations or warranties regarding the accuracy, quality, or reliability of this information and shall under no circumstances be liable with respect to such information.

APPENDICE 1: ESEMPI IN UNITÀ METRICHE

STIMA DELLA PERSISTENZA DI KLOZUR KP IN UNA BARRIERA PERMEABILE REATTIVA

Una volta dosato al di sopra del suo limite di solubilità teorico, il Klozur KP allo stato solido è in grado di persistere e dissolversi gradualmente in falda, mantenendo la sua concentrazione in fase acquosa intorno a valori uguali o molto prossimi al suo limite di solubilità. In Tabella 4 viene riportata la persistenza potenziale di Klozur KP per un'area unitaria di altezza e larghezza pari a 1 m e perpendicolare al flusso d'acqua sotterraneo, che ha una profondità di 1 m. Supponendo che la PRB sia stata riempita con una miscela di Klozur KP al 50%, con una densità apparente del materiale secco di 1.45 g/cm³, il volume di PRB, pari a 1m³, conterrà circa 725 kg di Klozur KP.

Questo esempio mostra come il Klozur KP sia in grado di persistere per diversi mesi e, potenzialmente, fino a diversi anni, a seconda delle diverse condizioni di flusso e temperatura dell'acqua sotterranea. Assumendo una velocità dell'acqua di falda di 30 m/anno a una temperatura di 10 °C, la persistenza potenziale teorica del Klozur KP, in questo caso, sarebbe di 5 ½ anni. In ogni caso, la reale durata totale attesa di Klozur KP nel sottosuolo dovrebbe essere inferiore a causa dei processi di decomposizione e delle reazioni target e non target.

Si consiglia di eseguire test su piccola scala e/o di laboratorio per stimare quale possa essere la potenziale persistenza di Klozur KP nelle condizioni sito-specifiche.

Persistenza Teorica di Klozur KP (mesi)						
Temp (°C)		5	10	15	20	25
Solubilità (g/L)		22	29	37	47	59
Velocità di Infiltrazione delle Acque Sotterranee(m/anno)	3	879	667	523	411	328
	10	264	200	157	123	98
	20	132	100	78	62	49
	30	88	67	52	41	33
	60	44	33	26	21	16
	150	18	13	10	8	7

Si assume: area unitaria 1 m x 1 m, profondità 1 m; 725 kg di Klozur KP; porosità efficace del 15%, PRB riempita con Klozur KP al 50%, densità apparente materiale secco di 1.45 g/cm³.

I dati rappresentano la longevità potenziale basata solo sul tasso di dissoluzione. La longevità sarà influenzata anche da altri fattori sito-specifici, come le reazioni target e non target e la decomposizione del persolfato.

Tabella 3 – Persistenza teorica di Klozur KP in funzione della temperatura e del flusso di acqua sotterranea