

PANORAMICA SU KLOZUR PERSOLFATO

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 ossidrilico (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:

- 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

KLOZUR CR – TECNOLOGIA COMBINATA DI OSSIDAZIONE CHIMICA E BIORISANAMENTO AEROBICO

Il Klozur SP risulta essere una tecnologia molto efficace per il trattamento della maggior parte dei composti organici contaminanti, anche recalcitranti. Tuttavia, i contaminanti possono trovarsi in zone a bassa permeabilità o in porzioni a valle dei pennacchi di contaminazione, in cui l'eterogeneità del suolo può rendere difficile il raggiungimento degli obiettivi di bonifica, sia economicamente che tecnicamente, da parte di qualsiasi tecnologia di trattamento *in situ*. Inoltre, una volta terminata la fase ISCO, la lenta retro-diffusione dei contaminanti adsorbiti alla matrice solida dei terreni può determinare un effetto di ritorno delle concentrazioni contaminanti nelle acque sotterranee fino anche a valori pre-trattamento. Di conseguenza, possono essere necessarie molteplici applicazioni ISCO per favorire il contatto con il contaminante e, quindi, aumentare l'efficienza di bonifica. In alternativa, il biorisanamento aerobico potenziato mediante l'uso del prodotto PermeOx Ultra a lento rilascio di ossigeno potrebbe rappresentare un'alternativa efficace per il trattamento di contaminazioni residue come BTEX, TPH ed altri composti aerobicamente biodegradabili. Infatti, il lento rilascio di ossigeno, caratteristico di PermeOx Ultra, garantisce una prolungata longevità di trattamento in falda rispetto all'ossidazione chimica classica. Questo prolungato trattamento può contribuire alla degradazione dei contaminanti residuali in aree difficilmente raggiungibili oppure al raggiungimento di stringenti obiettivi di bonifica. Tuttavia, la bonifica di zone sorgenti e hot-spots mediante il solo biorisanamento può risultare difficile da raggiungere in quanto le elevate concentrazioni di contaminanti, caratteristiche di tali aree, potrebbero risultare tossiche per le popolazioni microbiche autoctone. Inoltre, i tempi di trattamento mediante biorisanamento possono risultare spesso lunghi a causa delle lente cinetiche di trasferimento di massa, rendendo, quindi, tale tecnologia poco indicata per interventi di bonifica urgenti oppure in zone altamente contaminate.

Pertanto, una combinazione di approcci tecnologici differenti, come ISCO e BIO, che sfrutti i punti di forza di ciascuna tecnologia, aumenta la probabilità di successo nel raggiungimento degli obiettivi di bonifica, anche nei casi più difficili. In particolare, la miscelazione dei prodotti Klozur SP e PermeOx Ultra in un unico prodotto, denominato Klozur CR, combina i processi di ossidazione chimica ISCO con il biorisanamento aerobico in falda, favorendo, quindi, sia il trattamento immediato ISCO di hot-spots e aree sorgenti caratterizzati dalla presenza di una significativa massa contaminante, sia il successivo biorisanamento aerobico della contaminazione residua mediante il lento rilascio di ossigeno da parte di PermeOx Ultra. Inoltre, il Klozur CR contribuisce all'aumento dei livelli di materia organica naturale in falda attraverso la parziale ossidazione dei composti organici del suolo e la rispettiva solubilizzazione dovuta all'aumento temporaneo di pH fino a valori maggiori di 10. È stato ipotizzato^{3,4} che tale aumento di materia organica naturale sia di beneficio alla crescita delle popolazioni microbiche, aumentandone la densità e, di conseguenza, influenzandone il tasso di biodegradazione del contaminante.

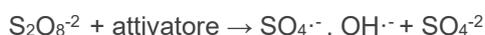
Klozur CR combina, quindi, la velocità e la potenza di trattamento ISCO del persolfato attivato alcalinamente con l'efficacia a lungo termine del biorisanamento aerobico potenziato. Inizialmente ingegnerizzato per essere applicato su fondo scavo per il trattamento di contaminazioni residue, il Klozur CR può essere iniettato in pressione in falda, sotto forma di malta fluida, via Direct Push. Il Klozur CR è stato utilizzato in una grande varietà di applicazioni, tra cui la bonifica di terreni e acquiferi contaminati da BTEX e oli combustibili⁵ e la degradazione di pentaclorofenoli e IPA, compreso il naftalene⁴.

KLOZUR CR – MODALITÀ DI AZIONE

Il Klozur CR degrada i contaminanti mediante tre differenti modalità di azione: ossidazione chimica ISCO, biorisanamento aerobico potenziato e biorisanamento anaerobico.

1. Auto-attivazione del persolfato e ossidazione chimica

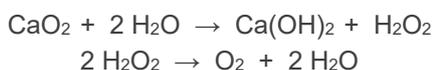
Così come per il Klozur SP ad attivazione alcalina, anche il Klozur CR consente di ottenere fino a tre mesi di ossidazione chimica ISCO mediante la chimica del persolfato.



Il Klozur CR è un prodotto auto-attivante, che utilizza l'alcalinità generata dal perossido di calcio per raggiungere valori di pH prossimi a 11 e consentire, quindi, l'attivazione del persolfato di sodio. Inoltre il perossido di calcio consente anche la lenta formazione di perossido di idrogeno (vedere la sezione seguente), favorendo l'ulteriore attivazione del persolfato mediante perossido. Il persolfato così attivato può essere utilizzato per il trattamento di composti contaminanti quali BTEX, MTBE, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), idrocarburi TPH e solventi clorurati, tra cui PCE, TCE, DCE, TCA, DCA e vinil-cloruro. Poiché il Klozur CR è auto-attivante, per le applicazioni in campo non è necessario aggiungere al prodotto attivatori o altri composti chimici.

2. Biorisanamento aerobico potenziato

Dopo la prima fase di ossidazione chimica ISCO, come conseguenza della lenta idratazione del perossido di calcio ingegnerizzato con nutrienti, il Klozur CR continuerà a rilasciare ossigeno fino a un anno dopo l'applicazione.



L'ossigeno così prodotto fornirà elettro-accettori per la biodegradazione di BTEX, IPA e idrocarburi TPH. La successiva diffusione dell'ossigeno per gradiente di concentrazione supporta poi la biodegradazione della contaminazione presente nelle microporosità del terreno e nelle zone del pennacchio. I benefici derivanti dall'aggiunta di una fonte di ossigeno a lento rilascio alla fase ISCO sono stati ampiamente dimostrati attraverso l'applicazione di PermeOx Ultra in numerosi siti contaminati.

3. Biorisanamento anaerobico

La reazione tra il persolfato di sodio ed i composti organici porta alla formazione di ioni solfato. I batteri solfato-riduttori possono utilizzare i solfati residui, in condizioni anaerobiche, come elettro-accettori per la biodegradazione di BTEX, IPA e idrocarburi TPH. Per esempio, nel caso del benzene:



In generale, il biorisanamento indotto dai solfati ha luogo a seguito del consumo dell'ossigeno disciolto e risulta in grado di sostenere il trattamento della contaminazione presente nei pennacchi di contaminazione, favorendo il trattamento della contaminazione residua.

PROPRIETÀ DEL KLOZUR CR

Come per PermeOx Ultra, Klozur CR è un prodotto parzialmente solubile. Di conseguenza, il reagente deve essere applicato in forma di malta fluida attraverso il posizionamento diretto (ad esempio, sul fondo di uno scavo e in trincea), il soil mixing, *ex situ* e *in situ*, oppure attraverso iniezioni in pressione tipo Direct-Push. Per questo prodotto non sono necessari ulteriori attivatori ma risulta necessario esclusivamente aggiungere l'acqua di miscelazione con lo scopo di portare l'ossidante in contatto con i contaminanti di interesse favorendo i processi ISCO. Le miscele a bassa concentrazione (1% in peso) sono caratterizzate da un valore di pH circa pari a 11, in grado di attivare completamente il persolfato di sodio. Klozur CR ha un contenuto tipico di ossigeno attivo pari a 11.3%.

CONCLUSIONI

Klozur CR è una tecnologia di trattamento dei contaminanti di interesse che unisce la velocità e la forza dell'ossidazione chimica con l'efficacia a lungo termine del biorisanamento aerobico potenziato. Può essere utilizzato sia per il trattamento di aree sorgenti che di pennacchi di contaminazione; è in grado di trattare le concentrazioni elevate di contaminanti e di favorire sul lungo periodo l'eliminazione anche delle basse concentrazioni residuali. È facile da usare e non richiede l'aggiunta di composti chimici di attivazione. Klozur CR può essere utilizzato come tecnologia di bonifica combinata per il trattamento di BTEX, MTBE, IPA e idrocarburi TPH oppure come sistema ISCO a base di persolfato attivato alcalinamente per la degradazione di solventi clorurati e pesticidi. Conseguentemente, Klozur CR può essere utilizzato per il trattamento di pennacchi di contaminazione mista costituiti da idrocarburi e solventi clorurati.

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
3. M. Marley, et al. "A Case Study On Enhanced Reductive Dechlorination Resulting from a Chemical Oxidation Pilot Test". DNAPL-1 Conference, Sept 2006, Pittsburgh, PA.
4. J. Studer, et al. "An Innovative Couple Chem-Bio Treatability Study Leading to Large Scale Pilot Test at a Wood Treating Facility". Rem Tec2007.
5. J. Studer, et al. "Design Considerations for Application of Klozur CR to Promote Sequential Chemical Oxidation and Oxidative Bioremediation". AEHS West Coast Soils Conference, March 2008, San Diego, CA.

Klozur and PermeOx are registered trademarks of PeroxyChem. © 2017 96-01-ESD-17 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.