

Persolfato e Ferro Ferrico Fe(III)

Il persolfato Klozur® è un prodotto chimico ad elevata purezza utilizzato con successo, in tutto il mondo, per il trattamento di una vasta gamma di contaminanti di interesse ambientale. Il persolfato Klozur può essere attivato attraverso l'uso delle tecnologie brevettate¹ PeroxyChem in modo da favorire la formazione di radicali liberi, sia ossidanti che riducenti, altamente reattivi e in grado di trattare in modo efficace i contaminanti di interesse. Il trattamento di tali contaminanti, mediante l'uso del persolfato Klozur attivato, risulta una tecnologia ben consolidata dal momento che è stata impiegata con successo in migliaia di siti in tutto il mondo e scientificamente validata in centinaia di pubblicazioni e presentazioni congressuali.

Per maggiori informazioni sulle tecnologie di attivazione o sul persolfato Klozur, si prega di consultare la *Guida all'Attivazione del Persolfato Klozur* o di contattare direttamente il personale tecnico autorizzato PeroxyChem, che può fornire, su richiesta, l'assistenza sia durante l'applicazione in sito che in fase di selezione della migliore modalità di attivazione sito-specifica.

Persolfato Klozur e Ferro(III) non chelato

Il ferro(III) non chelato, generalmente allo stato di ossido ferrico solido, viene miscelato da alcuni con persolfato e commercializzato, quindi, come un unico reagente a base di persolfato attivato. L'aggiunta di ferro(III) non chelato al persolfato come agente attivatore è stata valutata anche da PeroxyChem (Block, 2004); tale combinazione è risultata moderatamente efficace nel trattamento di alcuni contaminanti in condizioni di pH uguale a 2, quando il ferro(III) risulta generalmente solubile, mentre ha mostrato una efficacia bassa o nulla per valori di pH neutro, quando, invece, il ferro(III) si presenta allo stato solido. Inoltre, è stato osservato come l'attivazione del persolfato con Fe(II) e Fe(III) chelati, dove il composto chelato contribuisce a mantenere il ferro in soluzione, mostrasse non solo un rendimento migliore a pH uguale a 2 ma risultasse efficace anche in condizioni di pH neutro (Block, 2004).

I principali problemi tecnici legati al sistema costituito da persolfato e ferro(III) non chelato, identificati da PeroxyChem nel 2004, risultano tuttora validi:

1. **Efficacia di trattamento**. L'efficacia limitata del ferro(III) non chelato come attivatore, identificata inizialmente da Block (2004), è stata ulteriormente confermata nella letteratura scientifica da Ahmed (2010), Teel (2011) e Liu (2014).
2. **Distribuzione**. Gli ossidi di ferro(III) risultano solidi mentre il persolfato è generalmente solubile e disciolto in fase acquosa. Pertanto, gli ossidi di ferro allo **stato solido** e il persolfato in **fase acquosa** non risulterebbero distribuirsi insieme nel sottosuolo durante la fase di iniezione o attraverso il flusso di falda.

A causa dei problemi di distribuzione di un attivatore di tipo solido, PeroxyChem consiglia generalmente l'uso di attivatori in fase disciolta. Tuttavia, sulla base degli studi effettuati nel 2004, PeroxyChem ha selezionato il ferro chelato come miglior attivatore a base di ferro in quanto permetterebbe un trattamento efficace a pH quasi neutro e, in quanto attivatore in fase acquosa, risulterebbe distribuirsi nel sottosuolo insieme alla soluzione di persolfato.

Gli studi effettuati nel 2004 hanno, però, anche mostrato come la reazione diretta tra gli ossidi di ferro(III) ed il persolfato fosse minima, nella migliore delle ipotesi. Liu (2014a, 2014b) ha, inoltre, dimostrato come la velocità di reazione fosse molto lenta; infatti, con un rapporto di applicazione di più di 400 grammi di ossido di ferro(III) per ogni grammo di persolfato, una concentrazione difficile da riscontrare o ricreare nel sottosuolo, quasi il 40% del persolfato risultava ancora essere presente dopo 32 giorni, mentre, con un rapporto di applicazione di circa 5 grammi di ossido di ferro(III) per ogni grammo di persolfato, la velocità di reazione tra l'ossido di ferro(III) e il persolfato risultava diminuire fino a valori molto prossimi al bianco di controllo. Alcuni operatori del settore commercializzano miscele contenenti 0.01 – 0.25 grammi di ossido di ferro(III) per grammo di persolfato; quantità molto inferiori rispetto a quelle testate.

Pertanto, sulla base dei nostri studi, ci si potrebbe aspettare come una miscela con 0.01 – 0.25 grammi di ossido di ferro(III) per grammo di persolfato possa presentare un comportamento molto simile a quello del persolfato attivato naturalmente. È stato osservato come quest'ultimo processo, disciplinato dal brevetto US 6019548 ed in licenza esclusiva a PeroxyChem, risulterebbe efficace solo con determinati tipi di contaminanti e limitato generalmente dalla quantità e dall'ubicazione dei composti naturali presenti nel sottosuolo. Qualora si dovesse ritenere, in uno specifico sito, che tale rendimento di trattamento possa essere sufficiente, si potrebbe anche effettuare la sola applicazione di persolfato Klozur nel sottosuolo senza l'aggiunta di attivatore.

Di seguito alcune comuni affermazioni commerciali relative alle miscele di persolfato e ossido di ferro(III) non chelato:

<u>Affermazione</u>	<u>Commenti e considerazioni</u>
<p>Le miscele di ferro(III) non chelato e persolfato sono più sicure da gestire rispetto al Persolfato Klozur attivato.</p>	<p>Tutti i tipi di persolfato sono ossidanti di Classe UN 5.1 e devono essere trattati con le appropriate misure per la salute e la sicurezza. Tali misure sono state utilizzate, da oltre un decennio, per l'applicazione di persolfato Klozur attivato in migliaia di siti in tutto il mondo.</p>
<p>Le miscele di ferro(III) non chelato e persolfato favoriscono la bioattenuazione dei contaminanti.</p>	<p>I solfati rappresentano il residuo finale in qualsiasi applicazione ISCO a base di persolfato. In condizioni riducenti, i solfati possono favorire la bioattenuazione dei contaminanti mediante il processo di ossidazione anaerobica. Tale processo può essere utilizzato nel trattamento di alcuni contaminanti, tipicamente specie altamente ridotte, ma non risulta efficace per tutti i tipi di contaminazione. Tuttavia, la presenza di condizioni fortemente riducenti nell'area di trattamento dopo un'applicazione di tipo ISCO (<i>Ossidazione Chimica In Situ</i>) suggerirebbe come l'ossidante possa essere stato intenzionalmente, o involontariamente, sottodimensionato. Pertanto, l'ossidazione anaerobica si verifica quando i solfati residui vengono a contatto con ambienti sufficientemente riducenti.</p>

<p>Le miscele di ferro(III) non chelato e persolfato determinano la formazione di radicali del ferrato.</p>	<p>La letteratura scientifica non conferma, allo stato attuale, la formazione di radicali del ferrato mentre mostra come il Fe(III) venga effettivamente ridotto a Fe(II) (Rodriquez, 2014 e Liu, 2014).</p>
<p>Le miscele di ferro(III) non chelato e persolfato favoriscono la formazione di pirite, contrastando la formazione di solfuro di idrogeno.</p>	<p><u>Non sono mai stati segnalati a PeroxyChem</u> problemi dovuti alla formazione di solfuro di idrogeno a seguito dell'applicazione del persolfato Klozur. Tuttavia, l'aggiunta di ossido di ferro allo stato solido, che non si prevede possa distribuirsi o migrare insieme ai solfati residui presenti in soluzione, è improbabile che possa favorire la formazione di solfuri di ferro, come la pirite. Tuttavia, la formazione di solfuro di ferro è stata osservata dopo l'applicazione di <u>persolfato Klozur attivato mediante ferro chelato</u> (Rosansky et al., 2011). Tale applicazione, utilizzando anche possibili fonti naturali di ferro, ha richiesto l'aggiunta di un elettro-donatore al fine di favorire la riduzione dei solfati.</p>

Sintesi

L'acquisto del persolfato Klozur tramite PeroxyChem fornisce ai professionisti l'ottenimento di una licenza¹ di utilizzo, temporalmente limitata, al fine di selezionare la tecnologia di attivazione maggiormente appropriata in base alle condizioni sito-specifiche. Tali tecnologie di attivazione sono il frutto di più di un decennio di comprovate esperienze in campo, del lavoro di un gruppo di professionisti PeroxyChem, di centinaia di casi applicativi, di numerose presentazioni congressuali e di articoli scientifici focalizzati sulla varietà di tecnologie di attivazione del persolfato Klozur al fine di supportarne la progettazione o l'applicazione in campo.

Per ulteriori informazioni sull'applicazione del persolfato Klozur attivato, si prega di contattare direttamente il personale tecnico autorizzato PeroxyChem o di visitare il sito web www.klozur.com.

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 US 6019548, US 6474908, US 7524141, US 7576254B2, and US 7785038.

Bibliografia

Ahmad, M., Teel, A.L., and Watts, R.J., (2010) "Persulfate Activation by Subsurface Minerals," Journal of Contaminant Hydrology, 115, 34-45

Block, P.A., Brown, R.A., and Robinson, D. (2004) "Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate In Situ Chemical Oxidation," International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA

Liu, H., Bruton, T.A., Doyle, F.M., and Sedlak, D.L. (2014a) "In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Groundwater by Persulfate: Decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-Containing Oxides and Aquifer Materials," Environ. Sci and Technol., 48, 10330-10336

Liu, H., Bruton, T.A., Doyle, F.M., and Sedlak, D.L. (2014b) "Supporting Information Section: In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Groundwater by Persulfate: Decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-Containing Oxides and Aquifer Materials," Environ. Sci and Technol., 48, 10330-10336

Rosansky, S., Darlington, R., Rectanus, H., Nair, D., Smith, B., and Battaglia, L., (2011) "Optimization of In Situ Chemical Oxidation and Enhanced In Situ Bioremediation to Treat a Dilute Chlorinated Solvent Plume," International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies, Reno, NV

Teel, A.L., Ahmad, M., and Watts, R.J. (2011) "Persulfate Activation by Naturally Occurring Trace Minerals," Journal of Hazardous Materials, 196, 153-159