

Persulfato Ativado Klozur™ para Remediação de Sítios: Avaliação Comparativa da Eficácia do Tratamento e Custos de Implementação

Philip Block, PhD¹ e William Cutler, PG²

I. Introdução

O persulfato ativado Klozur™ é uma química de oxidação emergente para a destruição de um grande número de contaminantes químicos *in situ* e *ex situ*. O persulfato ativado tem sido utilizado em aplicações-piloto e de escala completa de campo em mais de 60 sítios por mais de 20 estados, tratando eficazmente etenos clorados, etanos clorados, metanos clorados, hidrocarbonetos poliaromáticos, hidrocarbonetos de petróleo, BTEX, MTBE e 1,4-dioxano¹⁻³. Porém, como uma tecnologia emergente, as condições do sítio, em que o persulfato ativado agiu como uma solução corretiva ideal, ainda não foram devidamente documentadas.

Persulfato ativado forma radicais de sulfato que perfazem a principal trajetória de oxidação. Os radicais de sulfato são um dos mais fortes oxidantes disponíveis com um potencial de oxidação de 2,6 V, quando comparado com o radical do hidroxil (2,7 V), o íon de permanganato (1,4 V) e ozônio (2,2V), e são efetivos para a oxidação de um grande número de espécies químicas. Além disso, o ânion de persulfato, não é apenas um oxidante forte (2,1 V), mas também relativamente estável e pode continuar ativo na subsuperfície até diversos meses antes da decomposição. A seleção da química de ativação adequada⁴⁻⁷ pode gerar a cinética para a formação de radicais, desta forma, permitindo a flexibilidade do aplicador no balanceamento da distribuição do persulfato com a velocidade da destruição do contaminante. Além da estabilidade do persulfato, a demanda de persulfato pelo oxidante do solo pode ser ainda menor em caso de peróxido de hidrogênio e permanganato^{8,9}.

A seguir é apresentada uma comparação de oxidação química *in situ* com persulfato ativado (ISCO) com outras tecnologias de remediação, incluindo outros métodos *in situ* e formas convencionais de correção de água subterrânea e solo. Como parte da comparação, as análises de custo para estas tecnologias de remediação são apresentadas para duas condições hipoteticamente distintas de sítios. As comparações de custo são baseadas em características e custos unitários dos sítios hipotéticos, mas comumente encontrados e não em aplicações reais de campo realizadas lado a lado. Para compensar pela variabilidade da comparação lado a lado que seria encontrada em implementações reais, foi utilizado o método de *Monte Carlo* que emprega parâmetros-chave, tais como condições físicas e custos unitários, que variam em uma série de valores típicos. Cada tecnologia de correção foi avaliada qualitativamente em relação à viabilidade técnica e efetividade em diversas classes de contaminantes e aplicabilidade a diferentes condições de sítio, gerando uma distribuição de custos prováveis para muitas destas tecnologias.

¹ FMC Corporation, 1735 Market St, Philadelphia, PA, 19103. Endereço para o envio de correspondências.

² University of Hawaii (Universidade do Havaí), Department of Geology and Geophysics (Departamento de Geologia e Geofísica), 1680 East-West Rd., Honolulu, HI 96822.

II. Comparação Qualitativa da Viabilidade e Efetividade de Tecnologias em Função das Condições dos Sítios.

A escolha da ação corretiva adequada depende de muitas variáveis específicas de projeto e sítio, não sendo ainda todos os requisitos necessários para realização dos objetivos da ação corretiva. A avaliação das resistências e pontos fracos de uma determinada tecnologia em relação a estas variáveis é um passo importante para assegurar o êxito na obtenção dos objetivos de limpeza para um determinado sítio. A Tabela 1 mostra uma avaliação qualitativa da aplicabilidade de uma determinada tecnologia em função das características do sítio e a Tabela 2 em função das propriedades dos contaminantes. As tecnologias estão agrupadas em duas grandes categorias: 1) convencional, que inclui escavação (abertura de valas/poços e transporte de solo), extração de vapor de solo (*Soil Vapor Extraction* - SVE), extração de fase dupla (*Dual Phase Extraction* - DPE), borbulhamento (*air sparging*), bombeamento e tratamento (*Pump and Treat* - P&T), estabilização *in situ* e contenção *in situ*; e 2) inovadora que inclui os processos de oxidação química *in situ* (ISCO), (tais como persulfato ativado, permanganato, reagente de Fenton e ozônio), biorremediação, reduções químicas *in situ* (ISCR), atenuação natural monitorada (*Monitored Natural Attenuation* - MNA) e barreiras de reação permeável (*Permeable Reaction Barriers* - PRB) com ferro de valência nula (*Zero Valent Iron* - ZVI). Estas categorias de tecnologias não têm por objetivo ser totalmente abrangentes, mas sim representantes daquelas empregadas de forma rotineira atualmente.

	Localização				Atributos	
	Solo não-saturado	Solo saturado	Leito de rocha	Água subterrânea	Permeável homogêneo	Baixa permeabilidade heterogêneo
Tecnologias Inovadoras						
ISCO						
Persulfato ativado	X	X	X	X	X	X
Química de Fenton		X	X	X	X	
Permanganato	X	X	X	X	X	X
Ozônio	X	X		X	X	
Biorremediação	X	X	X	X	X	X
ISCR		X	X	X	X	
MNA				X	X	X
PRB – ZVI				X	X	X
Tecnologias Convencionais						
Escavação	X				X	X
SVE	X				X	
DPE	X	X		X	X	
Borbulhamento	X	X	X	X	X	
P&T		X	X	X	X	
Estabilização	X	X			X	X
Contenção	X	X	X	X	X	X

Tabela 1: Comparação Qualitativa e Tecnologias de Ação Corretiva em Função da Localização do Contaminante e Características do Solo / Aquífero. **X** – representa uma tecnologia que poderia ser tecnicamente viável e efetiva para ações corretivas de determinados contaminantes, independentemente do custo. Isto não inclui o grau de tratamento de contaminante que pode ser necessário com relação aos objetivos de limpeza específicas do sítio.

	Tipo de Contaminante				Concentração de Contaminante			
	VOC	Não-VOC	Altamente recalcitrante	metais	Baixa	Alta	NAPL residual	NAPL livre
Tecnologias inovadoras								
ISCO								
Persulfato ativado	X	X	X		X	X	X	X
Química de Fenton	X	X			X	X	X	
Permanganato	X	PAHs			X	X	X	X
Ozônio	X	X	X		X	X	X	
Biorremediação	X	X			X			
MNA	X	X		X	X			
ISCR	X	X	X	Alguns metais	X	X	X	
PRB – ZVI	X	X	X	Alguns metais	X	X		
Tecnologias convencionais								
Escavação	X	X	X	X	X	X	X	
SVE	X		X		X		Se VOC	
DPE	X	X	X		X		Se VOC	
Borbulhamento	X	X	X		X		Se VOC	
P&T	X	X			X	X		X
Estabilização		X	X	X	X	X	X	
Contenção	X	X	X	X	X	X	X	X

Tabela 2: Comparação Qualitativa das Tecnologias de Ação Corretiva em Função das Características do Contaminante [VOC (*volatile organic compound*) – composto orgânico volátil, NAPL (*non-aqueous phase liquid*) – líquido de fase não aquosa, Altamente Recalcitrante – difícil de destruir, tal como metanos e etanos clorados, PCBs].

Focalizando nas tecnologias de oxidação *in situ*, a Tabela 3 ilustra as comparações qualitativas da eficácia de destruição em função do tipo de contaminante. Uma vantagem significativa dos oxidantes químicos é sua velocidade de destruição do contaminante relativa aos processos biológicos ou de remoção física, tal como o SVE e P&T). A Tabela 4 disponibiliza mais orientação para a seleção do oxidante químico adequado.

Tecnologia	Contaminante						
	BTEX	Etenos clorados	Etanos clorados	Metanos clorados	MTBE	Hidrocarbonetos	1,4- Dioxano
Persulfato ativado	H	H	H	H	H	H	H
Química de Fenton	H	H	E-H	N-E	E	H	H
Permanganato	N	H	N	N	N	N	N-E
Ozônio	H	H	H	E	E	H	E

Tabela 3: Comparação Qualitativa da Eficácia de Oxidantes Químicos *In Situ* em Função do Contaminante [H – Altamente Efetiva E – Efetiva, N – De baixa não-efetiva]

Tecnologia	Aplicabilidade (Tabelas 1-3)	Tempo ativo na subsuperfície	Demanda de Oxidante do Solo	Impacto no meio ambiente	Facilidade na utilização	Experiência de campo
Persulfato ativado	Ampla	Semanas a meses	Baixa	Baixo [resíduo de sulfato]	Moderada	Em desenvolvimento
Química de Fenton	Moderada	Horas a dias	Alta	Baixo	Moderada	Conhecido
Permanganato	Pouca	Meses a anos	Moderada	Baixo / moderado [Resíduo de sulfato]	Alta	Conhecido
Ozônio	Moderada	Horas	Alta	Baixo	Moderada	Conhecido

Tabela 4: Oxidantes Químicos *In Situ*: Fatores de Seleção

III. Custos de Implementação de Modelagem

Os custos para a implementação de tecnologias de ação corretiva dependem de muitos fatores que variam de sítio para sítio. Além disso, a escolha da ação corretiva depende dos objetivos de limpeza específicos do sítio, das características físicas e da natureza sítio e da localização e magnitude do contaminante. Para fins ilustrativos, foram definidos dois sítios teóricos, as soluções de ação corretiva foram selecionadas e os custos prováveis foram determinados para cada um. O custo do projeto foi baseado em experiência de projetos de campo reais e em valores-padrão de engenharia. Os custos totais são subdivididos em categorias de custo direto, indireto e de operacional e manutenção (O&M). As simulações pelo método de *Monte Carlo* foram executadas para avaliar a variabilidade de elementos-chave do projeto que poderiam ser encontrados de sítio a sítio, tal como o número de poços ou o custo unitário dos reagentes químicos.

Os cenários dos dois sítios são:

Sítio A – contaminação rasa em material não-consolidado:

A zona dos contaminante é relativamente rasa com uma média de 35 pés abaixo da superfície do solo, dentro da zona mais afetada e saturada. A litologia consiste de solos arenosos / siltosos condutivos (permeáveis), homogêneos, não-consolidados. A zona afetada é de um acre por 10 pés de espessura, o que equivale a 16.000 jardas cúbicas de material afetado e os contaminantes estão confinados nesta zona. A porosidade do solo é de 30% e os contaminantes são VOCs com uma média de 50 ppm, de acordo com a medição em amostras de solos saturados. Os VOCs não são especificamente definidos para este modelo, mas assume-se que os métodos de tratamento sejam efetivos para estes contaminantes. Para os cálculos resultantes, o peso molecular médio do contaminante é de 120 g / mol e assume-se que uma transferência de 10 elétrons seja necessária para completar a mineralização. Não há NAPL e nenhum impacto significativo de zona vadeosa a ser considerado.

O sítio apresenta uma resistividade potencial à ação de correção por escavação, bombeamento e tratamento (P&T), extração de fase dupla

(DPE), ISCO de persulfato ativado, ISCO de permanganato e biorremediação anaeróbica. A pouca profundidade do sítio permite métodos de injeção por cravação direta. Outras opções de tecnologia de ação corretiva podem ser consideradas, tais com PRBs com ferro de valência nula e Química de Fenton, mas para fins ilustrativos, somente as tecnologias mencionadas anteriormente são modeladas para esta análise comparativa.

Sítio B – contaminação profunda em materiais consolidados (leitões de rocha):

A zona dos contaminante encontra-se em uma profundidade média de 100 pés abaixo da superfície do solo. A litologia consiste de um material condutivo, consolidado, tal como argila xistosa altamente fraturada ou arenito permeável com uma porosidade de 20%. A área afetada é de quatro acres por 10 pés de espessura, o que equivale a 60.000 jardas cúbicas de aquífero afetado. O impacto médio do VOC é de 50 ppm, medido na água subterrânea. As mesmas hipóteses citadas para Sítio A em relação à natureza dos VOCs são utilizadas neste caso. Neste sítio não há considerações a serem feitas para NAPLs.

O sítio apresenta uma resistividade potencial à ação de correção (P&T), ISCO de persulfato ativado, ISCO de permanganato e biorremediação anaeróbica. Conforme descrito acima, há outras opções de tecnologias disponíveis, tais como a Química de Fenton, porém, as soluções de ação corretiva são selecionadas para análise de modelagem.

Observação sobre as simulações de *Monte Carlo*.

As simulações de *Monte Carlo* são utilizadas para medir os efeitos de condições variáveis sobre um modelo teórico e para disponibilizar estimativas estatisticamente previsíveis com relação a resultados futuros. Em geral, para cada variável é atribuída uma faixa a partir da qual se toma o valor de tal variável. A faixa é especificada por um valor alto, um valor baixo e uma distribuição de probabilidades descrevendo as chances de um determinado valor ser escolhido aleatoriamente dentro da faixa de distribuição. Em todos os casos, exceto um, a distribuição de probabilidade para cada variável foi uniforme (ou seja, a probabilidade de qualquer valor ser selecionado dentro de tal distribuição era igual para todos os outros ou todos os valores tinham probabilidades iguais de serem escolhidos aleatoriamente). Como exemplo, para os modelos de custo, foi permitido que o número de dias para mobilizar o operador de cravação direta variasse aleatoriamente de vinte a trinta dias, com cada valor intermediário oferecendo uma probabilidade igual de ser selecionado. A única exceção foi o preço do substrato do doador de elétron para o modelo de biorremediação. Como há uma distribuição não uniforme de preços no mercado, com um ou dois produtos de alto custo, foi utilizada uma distribuição de probabilidade de "Valor Extremo", que é parecida com uma distribuição lognormal. Os apêndices A e B mostram os valores altos e baixos utilizados para cada variável em suas distribuições de probabilidade para os Sítios A e B respectivamente.

Os cálculos para cada modelo de custo são então utilizados repetidamente, com valores para todas as variáveis selecionados aleatoriamente a partir de suas faixas. Desta forma, foram executados muitos "testes", permitindo que os modelos de custo respondessem pela variabilidade de sítio a sítio que pode ser encontrada no campo. A partir destes testes, poderão ser desenvolvidas distribuições de

probabilidade para o custo de uma determinada tecnologia, possibilitando a aplicação de estatísticas para determinar as faixas de custo mais prováveis de serem encontradas, de acordo com a validade do modelo original. Quanto maior o número de testes, mais previsível será a distribuição de probabilidade de custo. Dois mil testes foram executados para cada modelo de custo para cada tecnologia nos dois sítios hipotéticos, com os resultados discutidos abaixo.

III. A. Resultados de Modelo de Custo para o Sítio A

Os cálculos de custo foram executados para a escavação, P&T, DPE, ISCO de persulfato ativado Klozur™, ISCO de permanganato e biorremediação anaeróbica. Um exemplo de cálculo de custo utilizando os valores médios para cada parâmetro, neste caso para a ISCO de persulfato ativado, é mostrado na Tabela 5. A faixa mínima e máxima de probabilidades utilizada nas simulações de *Monte Carlo* pode ser encontrada nos apêndices. Detalhes sobre como os volumes de persulfato e permanganato ativado foram utilizados para estes modelos de custo podem ser encontrados no Apêndice C.

ISCO de Persulfato Klozur				
	No.	Unidades	Custo unitário	Custo
Custos diretos de capital				
Mobilização para cravação direta	1	cada	US\$ 5.000	US\$ 5.000
Empreiteiro para a cravação direta	25	dias	US\$ 2.500	US\$ 62.500
Poços de monitoração	12	cada	US\$ 5.000	US\$ 60.000
Custos de persulfato Klozur (transportado)	48137	libras	US\$ 1,30	US\$ 62.578
Química de ativação (transportada)	10697	libras	US\$ 0,75	US\$ 8.023
Monitoração de injeção	12	cada	US\$ 1.000	US\$ 12.000
Amostragem pós-tratamento	1	cada	US\$ 30.000	US\$ 30.000
Subtotal de custos de capital direto e indireto				240.101
Subtotal de custos indiretos de operação e manutenção				
Projeto	1	cada	US\$ 40.000	US\$ 40.000
HASP, Permissão	1	cada	US\$ 20.000	US\$ 20.000
Gerenciamento de projeto, apoio de engenharia	20% Direto			46.576
Relatório de conclusão	1	cada	US\$ 20.000	US\$ 20.000
Subtotal de custos indiretos de operação e manutenção				126.576
Monitoração da água subterrânea	4	séries/ano	US\$ 12.000	US\$ 48.000
Subtotal anual de O&M – NPV de O&M por 30 anos (7%)				US\$ -
				US\$ -
Total do projeto (PV)				416.121

Tabela 5: Cálculo de Custo para a ISCO de Persulfato Ativado Klozur™ para o Sítio A

Tecnologia de ação corretiva	Custo de implementação (US\$)
Escavação	1.757.000
P&E	1.699.000
DPE	1.678.000
Persulfato ativado Klozur™	416.000
Permanganato	868.000
Biorremediação	386.000

Foram executados cálculos de custo similares em outras tecnologias de ação corretiva. A Tabela 6 exibe o a média resultante dos custos totais do projeto.

Estes resultados demonstram que os meios convencionais são geralmente mais dispendiosos que as tecnologias químicas e biológicas inovadoras aplicadas *in situ*. O custo médio para a biorremediação é a solução com o custo mais baixo. Entretanto, a biorremediação pode exigir mais que tratamentos químicos *in situ* para atender os objetivos de limpeza.

A Figura 1 mostra os custos médios do projeto para cada tecnologia de ação corretiva, segmentada por categoria de custo. O componente de custo-chave para ambas as ISCOs de persulfato ativado e permanganato é o custo do oxidante que

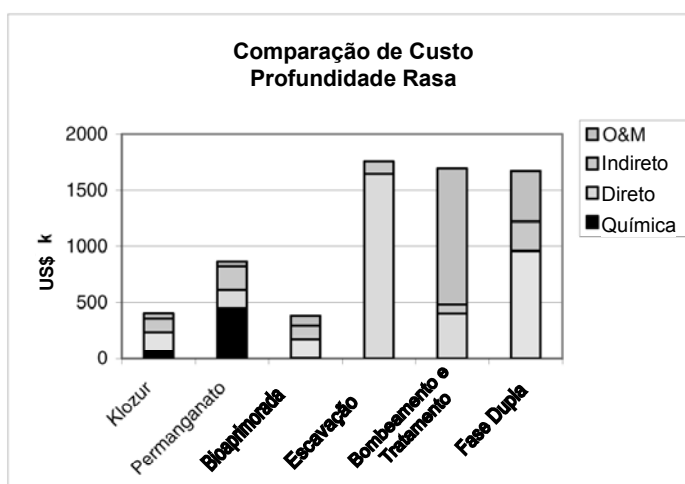


Figura 1: Comparação de Custos em Sítios Rasos

depende da massa de oxidante necessária para a remediação e o custo unitário do oxidante. A massa de oxidantes é controlada pela quantidade de contaminantes a ser destruída e freqüentemente, em grande parte, da demanda de oxidante pelo solo (SOD). A SOD consiste de orgânicos de ocorrência natural e espécies reduzidas de metais que consumirão uma parte do oxidante injetado. Uma SOD alta em muitos projetos de ação corretiva para um oxidante pode ter o maior impacto sobre os custos totais do projeto.

Para fins desta análise de custo, a SOD para o persulfato ativado foi selecionada em 1g de oxidante / kg de solo (Apêndice A) e a SOD para o permanganato foi ajustado em 5g / kg. conseqüentemente, estas SODs exigiram uma carga de oxidante dez vezes maior que aquela necessária para uma quantia estequiométrica de oxidante para mineralizar o contaminante. A SOD mais alta para o permanganato é suportada pelos relatórios da literatura^{8,9}, resultando em projetos com custos comparativamente mais altos que os de persulfato ativado, e é o fator principal responsável pelos custos da química para a respectiva tecnologia. Estes resultados também indicam a importância da determinação da SOD para um determinado sítio de projeto, uma vez que pode contribuir significativamente para a determinação da quantidade adequada de oxidante a ser utilizada.

Os custos de projeto de escavação são controlados principalmente pela remoção de solo, tratamento de resíduos e pelos custos de descarte e restabelecimento do sítio. O custo para executar uma remediação P&T é controlado pela instalação do sistema de tratamento e pelos custos para períodos mais longos de operação e manutenção (O&M) (veja informações abaixo). Os custos de projeto com extração de fase dupla são determinados principalmente pela instalação de poços e

sistemas de tratamento e, secundariamente, pelos custos de tempos mais curtos de operação e manutenção.

Mesmo que os custos totais do projeto representem um critério crítico de decisão para a seleção de uma tecnologia de ação corretiva, é ainda muito importante considerar as economias de fluxo de caixa das soluções de ação corretiva alternativas. A Figura 2 mostra os custos de projeto para quatro das tecnologias de ação corretiva selecionadas em função do tempo. Conforme visto na figura, o investimento inicial de recursos financeiros para o P&T é relativamente baixo. No entanto, o custo de O&M extensivo, pelos próximos vinte anos, aumenta consideravelmente o custo total do projeto. Deve-se observar que os sistemas de P&T

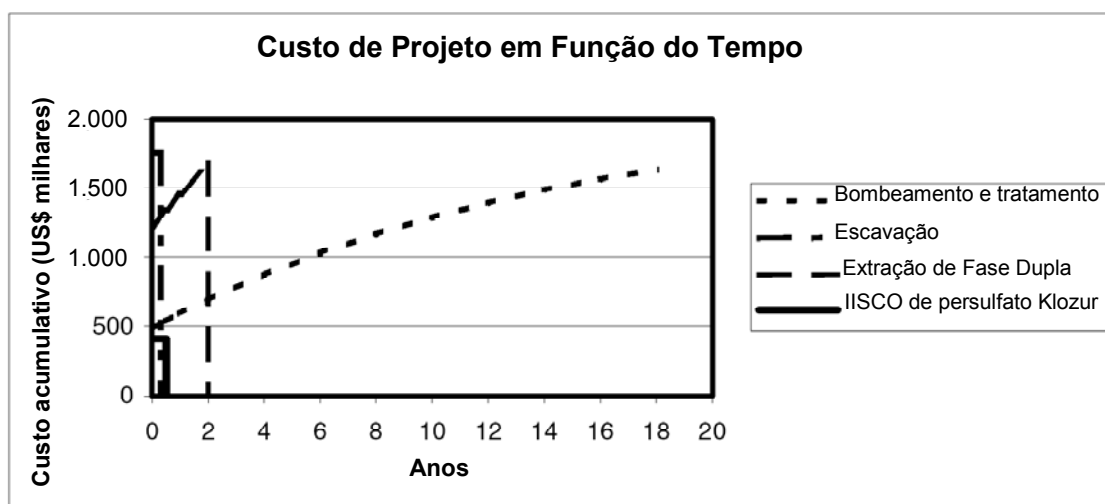


Figura 2: Custo de Projeto em Função do Tempo

podem permanecer operacionais por muitas décadas, porém um desembolso para apenas vinte anos foi considerado neste modelo. Por outro lado, a escavação pode ser inicialmente dispendiosa, mas não há custos a longo prazo. Desta forma, poderá haver compensação pela troca de custos de curto prazo com os custos do projeto total a longo prazo. As tecnologias de oxidação química *in situ* têm normalmente um custo inicial moderado, especialmente quanto à compra de químicas, mas o tratamento do sítio é concluído normalmente em um ano ou menos. A biorremediação apresenta custos de projetos mais baixo em geral, mas a limpeza do sítio pode levar diversos anos para ser concluída, o que certamente pode ser aceitável em função dos regulamentos e das situações empresariais.

A Figura 3 mostra diversas distribuições de probabilidade de custos totais de projeto baseados nas simulações de *Monte Carlo* e calculada em mais de dois mil testes, considerando três tecnologias de ação corretiva que poderiam ser aplicadas no Sítio A: ISCO de persulfato ativado, ISCO de permanganato e P&T. Observe que não é apenas o custo médio da ISCO de permanganato mais alto que o da ISCO de persulfato ativado, conforme abordado acima, mas também a extensão da distribuição (faixa de custos potenciais de projeto). Novamente, isso ocorre por causa da faixa de demanda de oxidante de SOD assumida neste estudo com a faixa de demanda sendo mais extensiva para o permanganato (2 - 8 g de oxidante / kg de solo) em comparação com o persulfato (1 - 2 g / kg).

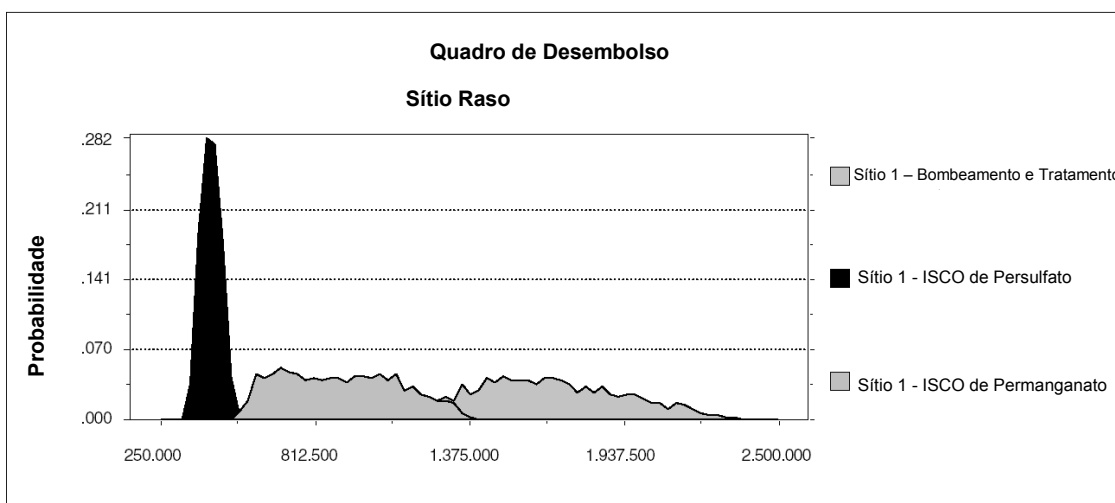


Figura 3: Distribuições de Probabilidade pela Simulação de Monte Carlo em 2000 testes. O eixo X é o custo do projeto em dólares

A partir destas distribuições de probabilidade, o custo aproximado de uma ação corretiva em um dado sítio pode ser estimado com alguma margem de segurança. A Figura 4 mostra os intervalos de segurança de custo relativa às diversas tecnologias para o Sítio A. A faixa de segurança intermediária de 50% inclui a variação de custos com uma probabilidade de 50% de que o custo de um projeto futuro, baseado no modelo utilizado neste documento, incidirá dentro desta faixa. O intervalo de segurança de 90% também é mostrado. Novamente, a amplitude das faixas de segurança de custo para a ISCO de permanganato está principalmente associada com a faixa ampla dos custos da química necessária para o atender a SOD. Em geral, dentro da variabilidade do estudo, as técnicas inovadoras *in situ* mantêm um perfil de custo similar e menor que os custos de tecnologias convencionais para sítios rasos.

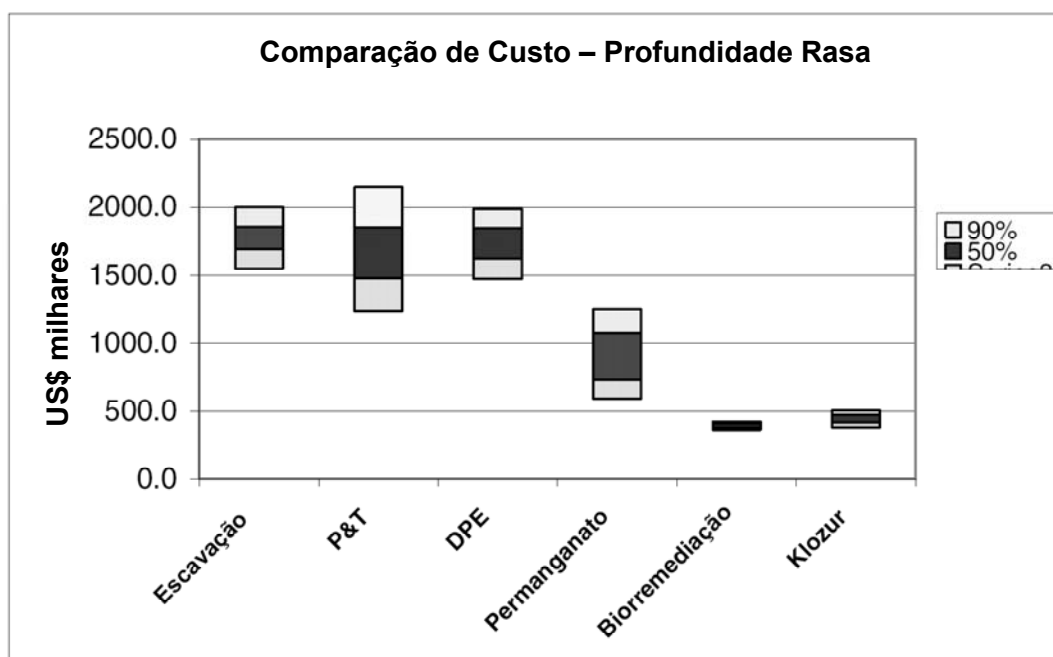


Figura 4: Intervalos de Segurança para Custo de Remediação. O eixo Y é o custo total do projeto.

III. B. Resultados de Modelo de Custo para o Sítio B

Para o Sítio B hipotético de contaminante profundo, os cálculos de custo foram executados para P&T, ISCO de persulfato ativado, ISCO de permanganato e biorremediação anaeróbica (veja o apêndice B). Os custos médios de projeto para estas tecnologias podem ser encontrados na Tabela 7.

Tecnologia de Ação Corretiva	Custo de Implementação (US\$)
P&T	3.811.000
Persulfato ativado Klozur™	1.359.000
Permanganato	1.645.000
Biorremediação	1.246.000

Tabela 7: Custo de Implementação para Sítios Profundos

Conforme o observado anteriormente para a situação de sítio raso, os custos totais de projeto para tecnologias inovadoras são geralmente mais baixos que os custos de projeto de vida operacional ativa do P&T. A Figura 5 mostra os custos das tecnologias, segmentados pelo tipo de custo.

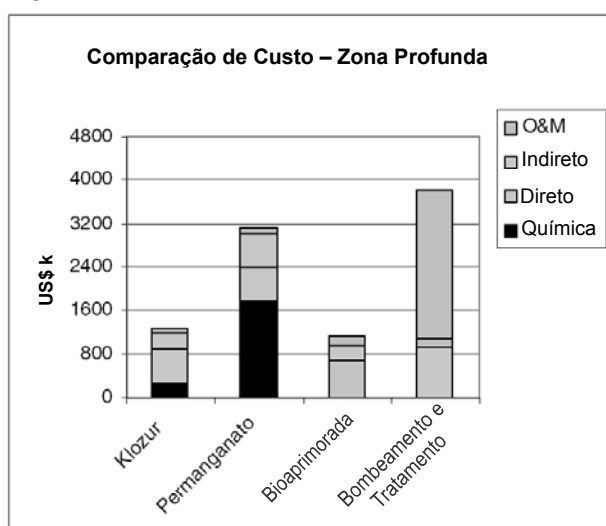


Figura 5: Comparação de Custos em Sítios Profundos

Para implementar tecnologias *in situ* neste sítio mais profundo, com solo consolidado ou leito de rocha, assumiu-se que seriam necessários poços fixos, ao contrário da tecnologia de colocação de reagente por cravação direta e mais econômica, que poderia ser utilizada para o Sítio A raso com solos não consolidados.

Conseqüentemente, os custos diretos são mais significativos com relação às despesas gerais do projeto para as tecnologias de ISCO de persulfato ativado e ISCO de permanganato. Os custos desembolsados inicialmente para o P&T são mais baixos que os para tecnologias inovadoras (não

assumimos um sistema de tratamento altamente complexo). No entanto, como visto anteriormente, os custos de O&M de longo prazo contribuem significativamente para o custo da vida do projeto. Desta forma, qualquer comparação entre o P&T e a ISCO requer um balanceamento entre as economias de custo de curto prazo e o tempo para concluir a remediação do sítio.

A Figura 6 mostra os intervalos de segurança de custo de remediação para o Sítio B profundo, obtidos a partir de simulações de *Monte Carlo*. As técnicas *in situ*, apresentam perfis de custo similares e são muito mais baixas que a opção do P&T. Para profundidades mais profundas de impacto e/ou solos consolidados, a demanda de oxidante de solo e o custo das químicas não contribuem muito como um fator diferenciador das tecnologias inovadoras. Em vez disso, a eficácia do oxidante químico específico no tratamento dos contaminantes em questão e a vida ativa da subsuperfície serão os fatores-chave decisivos na seleção da tecnologia.

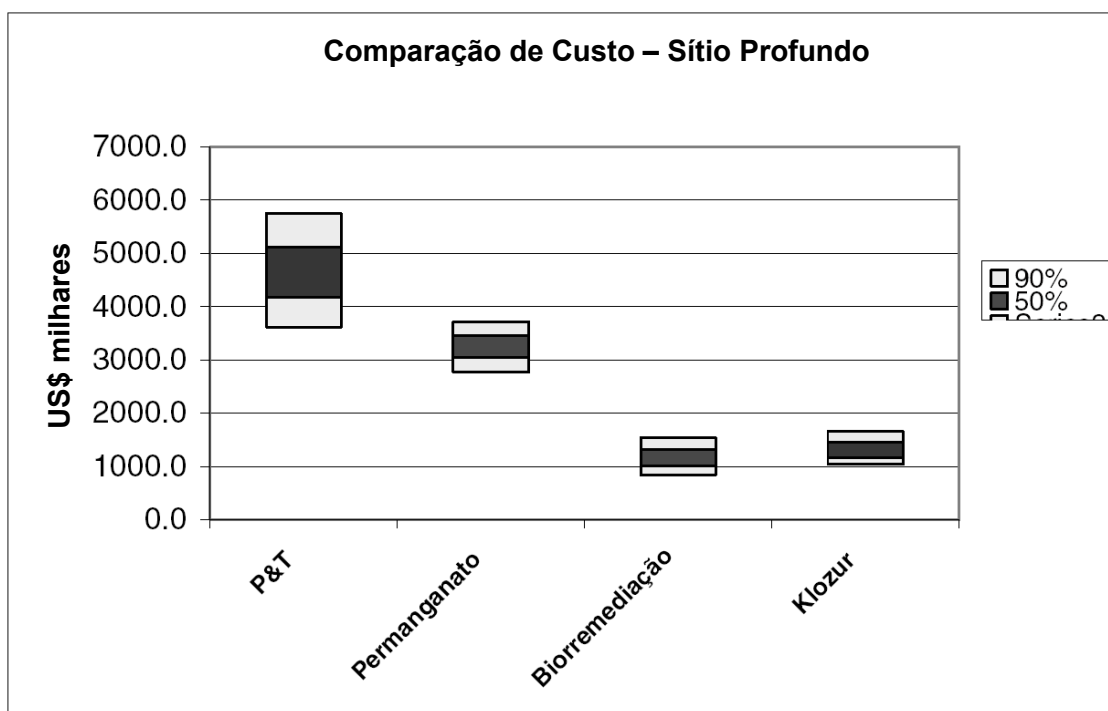


Figura 6: Intervalos de Segurança para Custo de Remediação. O eixo Y é o custo total do projeto.

V. Conclusões:

A oxidação química *in situ* é um método efetivo e econômico para o tratamento de uma ampla variedade de contaminantes e alcança objetivos de limpeza de sítio em um período de tempo relativamente curto. A ISCO de persulfato ativado Klozur™ disponibiliza muitos atributos positivos, incluindo uma ampla eficiência para uma variedade de contaminantes e boa estabilidade e longevidade na subsuperfície, fazendo que seja uma tecnologia atrativa para muitas aplicações de ação corretiva. O custo de químicas oxidantes e a demanda por oxidante de solo, que controla a quantidade de oxidante exigida, e, portanto, o custo para química oxidante em questão, são os fatores principais na seleção da tecnologia de ação corretiva, especialmente para sítios rasos onde a colocação de reagente por cravação direta possa ser utilizada. A análise da SOD do sítio para o oxidante é, portanto, um fator importante na determinação da eficácia e custo de um projeto de ISCO.

A seleção da tecnologia de ação corretiva adequada depende de muitos fatores, inclusive dos objetivos de limpeza, viabilidade técnica, eficácia e custo (custo total do projeto e considerações de fluxo de caixa). Fluxos de caixa mais baixos de curto prazo podem ser viáveis com determinadas tecnologias, tais como P&T, mas com implicações de custos mais altos a longo prazo. Por outro lado, desembolsos iniciais mais altos de capital normalmente podem disponibilizar um atendimento mais rápido aos objetivos de limpeza e custos totais reduzidos para o projeto.

A química de persulfato ativado oferece um meio termo, com um custo inicial mais alto que o do P&T, mas garante o tratamento dos contaminantes do sítio dentro de vários meses.

V. Agradecimentos do Autor

Os autores desejam agradecer as seguintes pessoas que fizeram a revisão crítica. Susanne Borchert da CH2M Hill, Mike Marley e Ken Sperry da Xpert Diagnostics and Design, Dick Brown da ERM e Stew Abrams da Shaw E&I.

Referências

1. Arquivos da FMC Corporation
2. Huang, Couttenye, Hoag. "Kinetics of Heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether", *Chemosphere* 49(4), p 413.
3. Liang, Bruell, Marley and Sperry. "Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane in Aqueous Systems and Soil Slurries", *Soil Sediment Contam* 12(2), p 207
4. Block, P.A., Brown, R.A. and Robinson, D. "Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate *in situ* Chemical Oxidation", 4th International Conference on the Remedation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (2004).
5. Liang, Bruell, Marley and Sperry. "Persulfate Oxidation for the *in situ* Remediation of TCE: 1. Activated by ferrous iron with and without a persulfate - thiosulfate redox couple", *Chemosphere* 55(9) p 1213.
6. Liang, Bruell, Marley and Sperry, "Persulfate Oxidation for the *in situ* Remediation: 2. Activated by chelated ferrous iron", *Chemosphere* 55(9) p 1225.
7. Brown, R.A. and Block, P.A. "Simultaneous Reduction and Oxidation: Combining Sodium Persulfate with Zero Valent Iron", 3rd ORT
8. Brown, R.A. "Summary Report of the Use of Sodium Persulfate for VOC Oxidation", 2003. Reported submitted to FMC Corporation
9. Brown, R.A. "Response to Naturally Occurring Organic Material: Permanganate Versus Persulfate", 4th International Conference on the Remedation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (2004).

Apêndice A: Hipóteses de Modelo de Custo para o Sítio Raso

35 pés abaixo da superfície do solo – K alto (solos arenosos)

Homogêneo

Área afetada: 200 pés x 200 pés x 10 pés de profundidade

VOC médio 50 mg / L

Porosidade efetiva 0,3

Tecnologia / Subcusto	ITEM	Unidades	Valor Nº. de itens	Monte Carlo		Valor Custo / unidade	Monte Carlo		
				mínimo	máximo		mínimo	máximo	
Custos diretos	Mobilização / Desmobilização	cada	1			20000	18000	22000	
	Remoção de solo	cap.	88000			6	5	7	
	Esgotamento / tratamento	cada	1			100000	50000	150000	
	Caracterização dos resíduos	cada	1			50000	25000	75000	
	T&D dos resíduos	cap.	15000			40	30	50	
	Amostragem pós- escavação	cada	1			15000	1000	20000	
	Substituição do material de corte de aterro	cap.	15000			5	4	6	
	Restabelecimento do sítio	cap.	88000			3	3	4	
	Custos indiretos	Projeto	cada	1			10000		
		Permissão	cada	1			2000		
Gerenciamento de projeto, apoio de engenharia			5% Direto						
O&M	Relatório de conclusão	cada	1			10000			
		n/a							
Bombeamento e Tratamento									
Custos diretos	Instalação de poço	poços	4	3	6	10000	8000	12000	
	Mecânica, elétrica	cada	1			25000	20000	30000	
	Poços de monitoração	poços	8	6	10	5000			
	Sistema de tratamento	cada	1			300000	200000	400000	
	Custos indiretos	Projeto	cada	1			30000		
Permissão		cada	1			5000			

O&M	Gerenciamento de projeto, apoio de engenharia		20% Direto					
	Relatório de conclusão	cada	1			20000		
	Monitoração da água subterrânea	séries / ano	4			8000	6000	10000
	Tratamento da água subterrânea	kg/ano	31536			2	1	3
	Relatório	cada	1			20000		
	Nº. de anos de operação	anos	20	10	30			
	Taxa de desconto	%	7					
DPE								
Custos diretos	Instalação de poço	poços	25	20	30	10000	8000	12000
	Mecânica, elétrica	cada	1			50000	40000	60000
	Poços de monitoração	poços	12	9	15	5000		
	Sistema de tratamento	cada	1			600000	450000	750000
Custos indiretos	Projeto	cada	1			40000		
	Permissão	cada	1			10000		
	Gerenciamento de projeto, apoio de engenharia		20% Direto					
	Relatório de conclusão	cada	1			20000		
O&M	Monitoração da água subterrânea	séries / ano	4			12000	10000	15000
	Tratamento da água subterrânea	kg/ano	42048			2	1	3
	Tratamento de vapor	ano	1			100000	80000	120000
	Relatório	cada	1			20000		
	Nº. de anos de operação	2	1,5	3				
	Taxa de desconto	%	7					
Persulfato ativado KlozurTM								
Custos diretos	Mobilização para cravação direta	cada	1			5000		
	Empreiteiro para a cravação direta	dias	25	20	30	2500		
	Poços de monitoração	poços	12	9	16	5000		
	Klozur + transporte	libras	101057			1,30	1,20	1,40
	Química de ativação + transporte	libras	22457			0,75	0,5	1
	Monitoração de injeção	cada	12	10	15	1000		
	Amostragem pós-tratamento	cada	1			30000	20000	40000
Custos indiretos	Projeto	cada	1			40000		

	HASP, Permissão	cada	1			20000		
	Gerenciamento de projeto, apoio de engenharia		20% Direto					
O&M	Relatório de conclusão	cada	1			20000		
	Monitoração da água subterrânea	séries / ano	4			12000	10000	15000
Outros parâmetros	Concentração objetivada	g / L	7,5	01	15			
	SOD	g / kg	1	0,5	2			
							*quantidade de ativador em função da quantidade de persulfato (libras de ativador = libras de persulfato / divisor)	
	Quantidade de divisor* de ativador		4,5	2	7			
Permanganato								
Custos diretos	Mobilização para cravação direta	cada	1			5000		
	Empreiteiro para a cravação direta	dias	25	20	30	2500		
	Poços de monitoração	poços	12	10	15	5000		
	Permanganato de potássio (transportado)	libras	225000			2,00	1,75	2,50
	Monitoração de injeção	cada	12	10	15	1000		
Custos indiretos	Amostragem pós-tratamento	cada	1			30000	20	40
	Projeto	cada	1			40000		
	HASP, Permissão	cada	1			20000		
	Gerenciamento de projeto, apoio de engenharia		20% Direto					
O&M	Relatório de conclusão	cada	1			20000		
	Monitoração da água subterrânea	séries / ano	4			12000	10000	15000
Outros parâmetros	SOD	g / kg	5	2	8			
Biorremediação aeróbica aprimorada								
Custos diretos	Mobilização para cravação direta	cada	1			5000		

	Empreiteiro para a cravação direta	dias	25	20	30	2500		
	Poços de monitoração	poços	12	10	15	5000		
	Substrato de doador de elétrons (transportado)	libras	14949			3	Distribuição não-uniforme*	
	Monitoração de injeção	cada	12	10	15	1000		
Custos indiretos	Amostragem pós-tratamento	cada	1			30000	20000	40000
	Projeto	cada	1			40000		
	HASP, Permissão	cada	1			20000		
	Gerenciamento de projeto, apoio de engenharia		20% Direto			42869.17824		
	Relatório de conclusão	cada	1			20000		
O&M	Monitoração da água subterrânea	séries / ano	4			12000	10000	15000

* Foi utilizada uma distribuição de valor extremo para compensar pela extensão não-uniforme em custo de diferentes alterações.

Apêndice B: Hipóteses de Modelo de Custo para o Sítio Profundo

100 pés abaixo da superfície do

solo. K alto

Homogêneo

Área afetada:

1 acre (200 pés x 200 pés) x 10 pés de profundidade

VOC médio

50 mg / L

Porosidade efetiva

0,2

Tecnologia / Subcusto

ITEM

Unidades

Valor

Monte Carlo

Valor

Monte Carlo

Bombeamento e Tratamento

mínimo máximo

mínimo máximo

Custos diretos

Instalação de poço

poços

6

4

8

15000

12000

20000

Mecânica, elétrica

cada

1

120000

100000

150000

Poços de monitoração

poços

12

10

15

10000

Sistema de tratamento

cada

1

600000

500000

750000

Custos indiretos

Projeto

cada

1

60000

Permissão

cada

1

10000

Gerenciamento de projeto,
apoio de engenharia

20% Direto

Relatório de conclusão

cada

1

40000

O&M

Monitoração da água
subterrânea

séries / ano

4

12000

Tratamento da água
subterrânea

Kg/ano

94608

2

2

3

Relatório

cada

1

20000

Nº. de anos de operação

anos

20

10

30

Taxa de desconto

%

7

Persulfato ativado Klozur™

Custos diretos

Mobilização para cravação
direta

cada

1

5000

Empreiteiro para a cravação
direta

dias

32

16

64

10000

6000

12000

Poços de monitoração

poços

20

16

24

10000

6000

12000

Klozur + transporte

libras

194486

1,30

1,20

1,40

Química de ativação +
transporte

libras

43219

0,75

0,5

1

Monitoração de injeção

cada

20

16

20

1000

	Amostragem pós-tratamento	cada	1			80000	60000	100000
Custos indiretos	Projeto	cada	1			60000		
	HASP, Permissão	cada	1			40000		
	Gerenciamento de projeto, apoio de engenharia			20% Direto				
O&M	Relatório de conclusão	cada	1			40000		
	Monitoração da água subterrânea	séries / ano	4			20000		
Outros parâmetros	Concentração objetivada	g / L	7,5	1	15			
	SOD	g / kg	1	0,5	2			
	quantidade de divisor de ativador*		4,5	2	7			
						*quantidade de ativador em função da quantidade de persulfato (libras de ativador = libras de persulfato / divisor)		
Permanganato								
Custos diretos	Mobilização para cravação direta	cada	1			5000		
	Empreiteiro para a cravação direta	dias	32	16	64	10000	6000	12000
	Poços de monitoração	poços	20	16	24	10000	6000	12000
	Permanganato de potássio (transportado)	libras	2225000			2,0	1,75	2,50
	Monitoração de injeção	cada	20	16	24	1000		
Custos indiretos	Amostragem pós-tratamento	cada	1			80000	60000	100000
	Projeto	cada	1			60000		
	HASP, Permissão	cada	1			40000		
	Gerenciamento de projeto, apoio de engenharia			20% Direto				
O&M	Relatório de conclusão	cada	1			40000		
	Monitoração da água subterrânea	séries / ano	4			20000		
Outros parâmetros	SOD	g / kg	5	2	8			
Biorremediação aeróbica aprimorada								
Custos diretos	Mobilização para cravação direta	cada	1			5000		

Custos indiretos	Empreiteiro para a cravação direta	dias	32	16	64	10000	6000	12000
	Poços de monitoração	poços	20	16	25	10000	6000	12000
	Substrato de doador de elétrons (transportado)	libras	39863			3	Distribuição não-uniforme*	
	Monitoração de injeção	cada	32			2000		
	Amostragem pós-tratamento	cada	1			80000	60000	100000
	Projeto	cada	1			60000		
	HASP, Permissão	cada	1			40000		
	Gerenciamento de projeto, apoio de engenharia		20% Direto			0		
	Relatório de conclusão	cada	1			40000		
	Monitoração da água subterrânea	séries / ano	4			20000		

* Foi utilizada uma distribuição de valor extremo para compensar pela extensão não-uniforme em custo de diferentes alterações.

Apêndice C: Determinação da Quantidade Necessária de Oxidante

Persulfato ativado Klozur™

A seguir são mostrados os cálculos utilizados para determinar a quantidade de persulfato ativado necessário para tratar o Sítio A.

Condições do Sítio A:

200 pés x 200 pés x 10 pés = **400.000 pés³** = 14.810 jardas³

porosidade = 30% = 0,3

volume aquoso = 400.000 pés³ x 0,3 = 120.000 pés³ = **3,4 milhões de litros**

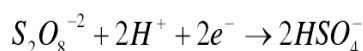
O impacto médio do VOC é de 50 mg / L (na água subterrânea)

Quantidade total do contaminante = 50 mg/L x 3,4 milhões de litros = **169,9 kg**

Carregamento de persulfato:

Para mineralizar o contaminante:

Para os objetivos deste modelo, estamos assumindo que dois elétrons podem ser transferidos por mol de persulfato (oxidação direta, não-oxidação radical) via:



Equação 1

Estamos também assumindo que o “contaminante” tenha um peso molecular de 120 g / mol e necessite da transferência de dez elétrons para concluir a mineralização do dióxido de carbono. Estes valores são escolhidos para representar um contaminante “médio”. Por exemplo, o tricloroetileno (TCE) tem um peso molecular de 131,5 g / mol e necessita da transferência de seis elétrons.



Equação 2

De forma similar, o percloroetileno (PCE) tem um peso molecular de 166 g / mol e necessita da transferência de 4 elétrons, o peso molecular do DCE é 97 e requer 8 elétrons e o benzeno tem um peso molecular de 76 g / mol e requer uma transferência de 30 elétrons.

Desta forma com um peso molecular de 120 g / mol,

o número de kmols do contaminante = 169,9 kg / (120 kg / kmol) = 1,42 kmols

que é diferente de e⁻ kmols para a mineralização = 1,42 kmols de contaminante * 10 e⁻ kmols/kmol de contaminante = 14,2 e⁻ kmol

kmol de persulfato = 14,2 e⁻ kmol / (2 e⁻ kmol / kmol de persulfato) = 7,1 kmol kg de persulfato = 7,1 kmol * 238 kg de persulfato / kmol = **1685 kg = 3707 libras**

Para satisfazer a SOD:

Quantidade de solo = 3000 libras (peso de solo seco / jarda³) x 14.810 jardas³ = 44.430.000 libras = 20.200.000 kg

Demanda de oxidante para o solo com persulfato = 1 g / kg

Carga de SOD de persulfato = 1 g / kg solo * 20.200.000 kg de solo = 20.200.000 g = 20.200 kg = **44,430 libras.**

Carga total de persulfato = 3707 libras + 44.400 libras = 48.137 libras

Observação sobre a quantidade de ativador utilizado para estes cálculos:

Há diversas químicas distintas disponíveis para ativar o persulfato⁴ ativado Klozur™, inclusive calor, metais quelados, cáustico e peróxido. Estes ativadores variam em custo e em “volume” necessário. Um custo “médio” para o ativador foi arbitrariamente estabelecido em US\$ 0,75 / unidade (exemplo: Fe-EDTA tem um custo estimado de US\$ 0,30 – 0,40 / libra, o peróxido tem um custo estimado de US\$ 0,80 / libra a 100% e o custo de eletricidade ou vapor para aquecimento pode ser mais alto). A quantidade do ativador foi selecionada dentro de uma relação estequiométrica para a quantidade de persulfato a 1:4,5, ativador em relação ao persulfato. Este valor variou para as simulações de *Monte Carlo*.

Permanganato de Potássio

Cálculos similares podem ser executados para cargas de permanganato de potássio utilizando os seguintes parâmetros:

Nº. de elétrons transferidos por mol de permanganato = 3

Peso molecular do permanganato = 158 g / mol

Demanda de oxidante para o solo com permanganato = 5 g / kg