

Oxidação Química *In Situ* com Persulfato Ativado Klozur™ Pluma Co-Misturada de Solventes Clorados e 1,4 Dioxano

Executor da Remediação: Redox Tech – Morrisville, NC

Fornecedor Químico: FMC Corporation – Filadélfia, PA

1) Descrição do Sítio

O sítio localiza-se em Piedmont (providência fisiográfica) da Carolina do Norte. A propriedade contém um depósito dividido e um edifício de fabricação ativo equipado com plataformas de carregamento e um pequeno escritório. A propriedade faz divisa com uma via férrea ativa. Houve uma liberação de solventes ou agentes de limpeza de um processo industrial principalmente nas vizinhanças das plataformas de carregamento. Os maiores contaminantes foram 1,1,1 – tricloroetano (1,1,1 - TCA), 1,1 - dicloroetano (1,1 - DCE), e 1,4 - dioxano. O sítio encontra-se em uma zona mista de área industrial e residencial dentro de uma cidade razoavelmente grande. A área afetada pelo impacto é de 1,5 acres ou 68.000 pés quadrados. Metade da área de tratamento estava sob uma edificação existente (piso com laje de concreto) e a outra metade fora dela. Com base na amostra inicial, há grandes concentrações de contaminantes; alguns resultados analíticos indicaram a presença potencial de Líquido Não-Aquoso Menos Denso que a Água (*Dense Non-aqueous Phase Liquid* - DNAPL) nas zonas vadeosa e saturada. Mesmo apesar de não se ter conhecimento da existência de poços de água potável ativos próximos ao sítio, havia um impacto receptor potencial pela intrusão de vapor. O objetivo da remediação foi o de obter níveis realistas de limpeza para permitir que a propriedade seja revendida.

2) Caracterização do Sítio

A contaminação estendeu-se da superfície até 100 pés abaixo da superfície do solo. Os materiais subsuperficiais na área objetivada eram compostos por solos de Piedmont, incluindo uma mistura heterogênea de areia, silte e argila. Nas profundidades mais baixas de tratamento de 50 a 100 pés, havia um pouco de minério Saprolite, que é composto por camadas de silte argiloso e argila siltosa. Com base em uma caracterização anterior executada no sítio, houve um gradiente vertical descendente, assim como algumas formações geológicas complicadas, tais como diques clásticos que produziam contrastes marcantes de curso de fluxo.

O persulfato ativado foi selecionado como o oxidante selecionado por sua conhecida habilidade de degradar contaminantes-alvo. O persulfato de grade de remediação da FMC Corporation, o Klozur™, foi utilizado juntamente com vários métodos de ativação. Os volumes de injeção objetivados de persulfato ativado foram selecionados com base na soma dos dados previamente caracterizados, que incluíam dados de água subterrânea de vários níveis. Intervalos verticais foram determinados com base nos mapas de curvas de nível de isoconcentração. O volume do persulfato ativado foi injetado na área utilizada para o desembarque de 1,1,1 – TCA dos vagões ferroviários, entretanto, foi indicada a presença de volumes discretos de contaminantes a alguma distância da área de origem rasa, por volta de 100 pés de profundidade. Tanto a zona vadeosa quanto a saturada foi tratada neste sítio.

O tratamento da zona vadeosa consistiu de um agrupamento de poços em uma pequena área com uma densidade mais alta de pontos de injeção para assegurar uma distribuição lateral abrangente e um melhor contato. Dois anos antes do tratamento do persulfato ativado, a química do Fenton foi utilizada para tratar uma parte da área de origem em um estudo-piloto.

Esta atividade criou muitos percursos de fluxo superficiais, o que dificultou distribuir lateralmente o persulfato ativado sem a luz do dia. Para superar esta dificuldade, foram instalados agrupamento de poços e aplicadas diversas injeções em volumes menores para diminuir as possibilidades do oxidante vir à tona. Por causa do conhecimento da existência de alta concentração de contaminantes na zona vadeosa, foram injetadas concentrações razoavelmente altas de persulfato (15 a 25 wt% de persulfato).

As injeções em zonas saturadas exibiram uma canalização significativa, provavelmente como resultado dos diques clásticos e outras heterogeneidades de formações. Por causa disso, o produto injetado infiltrou-se em percursos de fluxo significativamente distintos, dependendo dos fluxos estarem dentro ou fora do dique.

3) Seleção / Projeto de Tratamento

A solução e projeto de tratamento compreendeu combinações de vários catalisadores, tais como cal hidratada, hidróxido de sódio (para correções catalisadas por base), FeEDTA (férico) e ativação de vapor utilizados junto ao persulfato.

Para ambos os casos, as zonas vadeosa e saturada sob a edificação, foram utilizados principalmente cal hidratada e ativação de vapor em combinação com o persulfato. Estas combinações já comprovaram ser muito econômicas. Deve-se observar que como um produto derivado da reação entre o contaminante e o persulfato ativado resultará o sulfato. Há uma norma secundária de água potável de 250 mg/L para o sulfato (questão de gosto). Além da catalisação do persulfato, a cal hidratada combinará com a solução de sulfato na solução para formar o gesso, portanto, reduzindo a concentração de sulfato na água subterrânea.

Dentro da área de origem principal, que inclui as vias férreas e plataformas de descarregamento ao lado da edificação, foram utilizadas inicialmente a cal hidratada e a ativação de vapor com o persulfato. Por dificuldades com a iluminação natural, que é um percurso superficial não-associado com o diâmetro interno do poço, foi difícil transferir o calor efetivamente mediante a utilização de vapor. Em vez disto, foi utilizado hidróxido de sódio para catalisar o persulfato.

O projeto e instalação do poço para a área de origem rasa foi composto por injeção direta (Geoprobe™) e furos de trado com uma alta densidade de pontos de aplicação. A necessidade de um grande número de pontos ocorreu pela incidência da luz do dia na superfície, resultante das atividades de remediação (química de Fenton) anteriores.

O projeto e instalação do poço para a área de origem profunda foi composto por injeção direta (Geoprobe™ a uma profundidade máxima de aproximadamente 80 pés), e pontos de injeção profundos (100 pés) instalados com a utilização de um aparelho de perfuração giratória em lama. Além disto, foi utilizada uma densidade maior de pontos de injeção na área de origem profunda.

3-a) Energia e Oxidante – Temperatura Objetivada

É necessário um número-limite de calorías (quantidade de calor) para catalisar uma molécula de persulfato. A temperatura média selecionada para este sítio foi de 45°C para 1,1,1 - TCA (contaminante primário), com base na literatura da FMC. A concentração de oxidante foi baseada em um Teste de Demanda Total de Oxidante (*Total Oxidant Demand* - TOD) [ref. Haselow et. el, *Estimating the Total Oxidant Demand for In Situ Chemical Oxidation Design*, Remediation Autumn 2003 (Estimativa da Demanda Total de Oxidante para Projeto de Oxidação Química *In Situ*, Remediação de outono de 2003)]. As temperaturas obtidas na subsuperfície variaram de 25-60°C em média. Temperaturas mais altas (de até 100 °C) ocorreram ocasionalmente nos pontos de monitoração por causa do fluxo de vapor preferencial. As temperaturas subsuperficiais foram monitoradas

em poços de monitoração existentes em diversas profundidades com a utilização de termopares.

3-b) Injeção / Transferência de Calor na Subsuperfície

A injeção de calor foi utilizada para aquecer a subsuperfície. O vapor foi injetado na subsuperfície por meio de poços de injeção. Os mesmos pontos de injeção utilizados para a ativação do vapor também foram utilizados para a injeção de persulfato. O vapor foi injetado sob pressão, variando de 20 a 150 psi. A convecção e a condução foram o mecanismo de liberação empregado para a distribuição de aquecimento na zona de tratamento.

3-c) Injeção de Persulfato na Subsuperfície

Por causa da permeabilidade variável encontrada no sítio, foram utilizadas injeções de pressão. As injeções de pressão de persulfato variaram de 20 a 200 psi dependendo da geologia encontrada dentro do intervalo de injeção. O controle da propagação lateral foi geralmente realizado por injeção a partir da pluma de gradiente descendente em direção à origem. A injeção vertical variou de 20 a 100 pés. Para todos os poços de injeção, exceto os profundos, foram utilizados poços de injeção de ponto simples com intervalos de injeção de 1 a 2 pés aproximadamente.

3-d) Limites do Produto Livre

Com produto de fase independente e oxidação química (neste caso, oxidação de persulfato), foi preciso geralmente realizar uma transferência em massa do contaminante para a fase aquosa. Então, o oxidante (em uma quantidade estequiométrica necessária) teve de entrar em contato com o contaminante em questão para haver a oxidação. A redução da origem é sempre aconselhada quando a fonte for acessível e a remoção foi viável economicamente. A redução da origem pode ser realizada pela remoção direta, extração de vapor do solo (*Soil Vapor Extraction* - SVE), borbulhamento (air sparging) e outros métodos.

4) Monitoração da Implementação / Desempenho do Corretivo

4-a) Objetivos da Ação Corretiva / Limpeza

Os Objetivos da Ação Corretiva foram os de reduzir as concentrações de contaminante aos valores estabelecidos de concentração.

Concentrações Iniciais:

1,1,1 - TCA – 203 mg/L

1,1 - DCE – 82 mg/L

1,4 Dioxano excedendo 50 mg/L,

A redução dos contaminantes, para as seguintes concentrações, tinha de ser atendida para que a propriedade pudesse ser vendida.

1,1,1 - TCA e 1,1 - DCE combinados < 16 mg/L

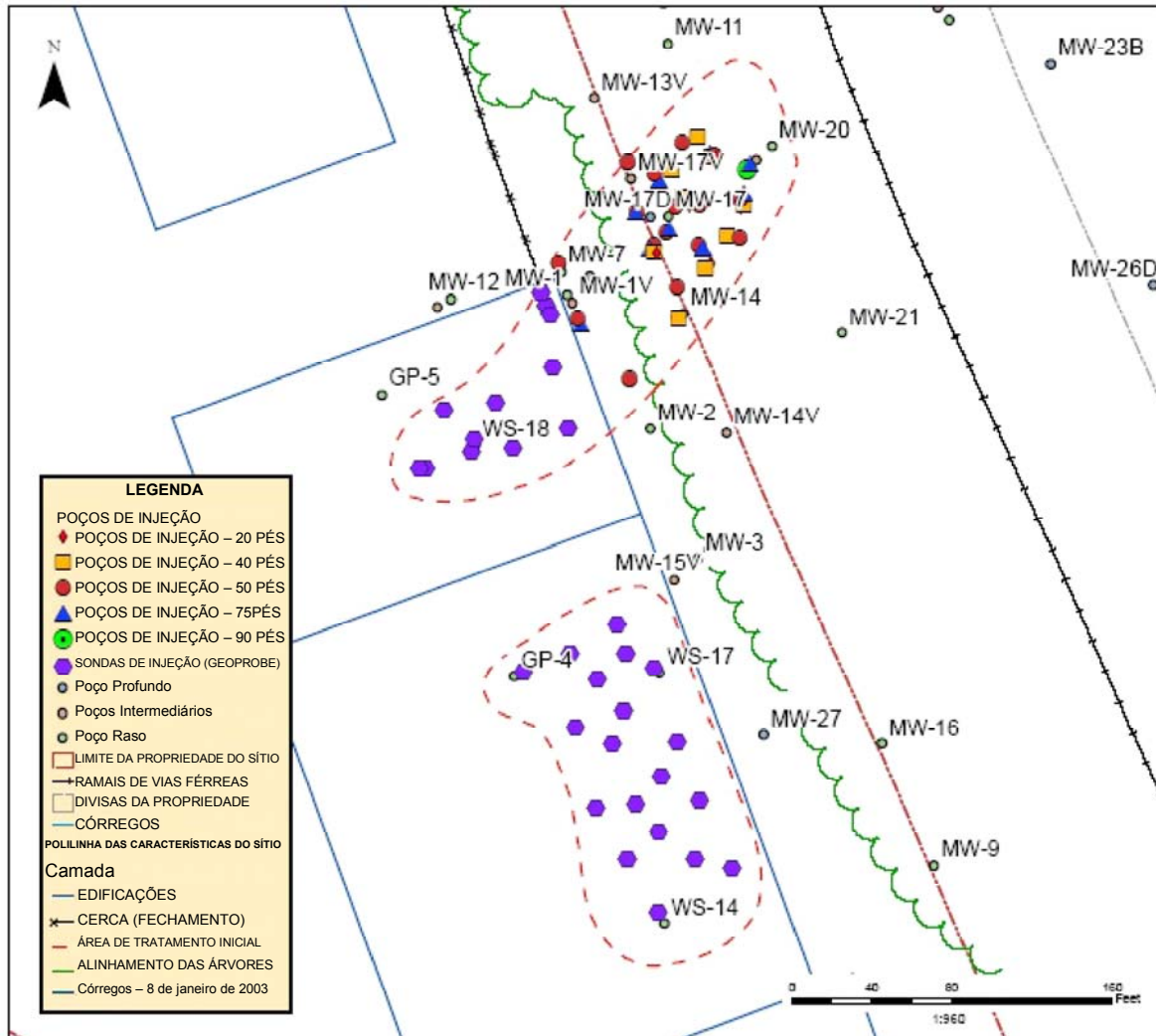
1,4 Dioxano < 5 µg/L

4-b) Liberação de Vapor

O sistema SVE foi utilizado durante a injeção em localizações dentro da edificação. Nenhum excesso de vapor de contaminante foi medido por toda a duração do projeto.

4-c) Número de Pontos de Injeção (figura/diagrama)

Houve um total de 30 pontos de injeção instalados dentro da edificação, englobando metade da pluma de tratamento. Fora da edificação, aproximadamente 60 pontos de injeção foram instalados.



As injeções ocorreram periodicamente de setembro de 2004 a junho de 2005. Foram utilizadas aproximadamente 100.000 libras de persulfato Klozur™. Múltiplos ativadores foram utilizados para catalisar o persulfato. As quantidades foram as seguintes:

Ativadores

- * 2.500 libras de hidróxido de cálcio
- * > 500 milhões de BTU de vapor
- * 17.700 libras de hidróxido de sódio (25 wt%)

Oxidante

* 100.000 libras de persulfato Klozur™

Por ponto de injeção (total de 90 pontos, 30 dentro da edificação e 60 fora dela), em média;

- * 5 milhões de BTU de vapor
- * 25 libras de hidróxido de cálcio
- * 200 libras de hidróxido de sódio
- * 1.200 libras de persulfato Klozur™

Novamente, as quantidades acima foram apresentadas em valores médios; no entanto, foi colocada mais massa e energia em alguns pontos versus outros, dependendo da massa de contaminante e receptividade da subsuperfície.

4-d) Amostra Quente

As temperaturas não foram normalmente altas o suficiente nos poços de monitoração para garantir os procedimentos especiais de amostragem. Desta forma, não foi necessária amostragem quente.

4-e) Intervalo de Tempo entre Injeções

O intervalo de tempo entre aplicações do ativador (injeção de vapor, NaOH, Ca(OH)₂) e injeção de oxidante ocorreu de horas a dias, dependendo das condições específicas da localização da injeção (por exemplo, considerações sobre a iluminação natural).

4-f) Questões com Perfuração em Zonas DNAPL (“arraste descendente”)

Não há comentários sobre a perfuração nas zonas NAPL ou DNAPL. Não foi observado “arraste descendente” com base em dados de concentração de poços.

4-g) Dados de Soerguimento de Água Subterrânea

RESULTADOS ANALÍTICOS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA DE LINHA DE BASE RESULTADOS ANALÍTICOS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA PÓS-REMEDIÇÃO

ZONA DO AQUÍFERO	IDENTIFICAÇÃO DO POÇO	27/08/2004 CONCENTRAÇÃO DO COMPOSTO, PPB				11/07/2004 CONCENTRAÇÃO DO COMPOSTO, PPB				13/03/2004 CONCENTRAÇÃO DO COMPOSTO, PPB			
		1,1-DCE	1,1,1-TCA	Combinações	1,4 Dioxano	1,1-DCE	1,1,1-TCA	Combinações	1,4 Dioxano	1,1-DCE	1,1,1-TCA	Combinações	1,4 Dioxano
S	GP-4	14200	313	14513	NT	<1	7.36	<8.36	NT	<1	<1	<2	NT
S	MW-1	27800	96000	123800	29000	<2	909	<911	<5	<1	3740	<3741	NT
T	MW-1v	89000	99800	188800	24.1	<32	31.9	<63.9	<5	<16	360	<376	NT
T, B	MW-1d	4950	4390	9340	<5	71.2	11700	11771.2	<5	<7	4220	<4227	NT
S	MW-2	94.1	52.3	146.4	NT	23.6	20.7	44.3	NT	NT	NT	NT	NT
S	MW-3	24.3	5.93	30.23	NT	19.6	8.14	27.74	NT	NT	NT	NT	NT
S	MW-7	5670	57700	63370	199	170	7560	7730	<5	<8	7240	<7248	NT
S	MW-9	0.418	0.47	0.888	NT	<1	<1	<2	NT	NT	NT	NT	NT
S	MW-11	711	1410	2121	<5	841	1470	2311	<5	770	1050	1820	NT

S	MW-12	32.7	23.8	56.5	NT
T	MW-13v	<1	<1	<2	NT
S	MW-14	12000	9950	21950	3440
T	MW-14v	58.9	76.2	135.1	NT
T	MW-15v	4.22	<1	<5.22	NT
S	MW-16	3.11	0.96	4.07	NT
S	MW-17	33700	73000	106700	3400
T	MW-17v	18.9	23.7	42.6	NT
B	MW-17d	48.1	1.73	49.83	<5
S	MW-20	71400	63700	135100	<5
T	MW-20d	55300	12400 0	179300	<5
S	MW-21	<1	<1	<2	NT
B	MW-26d	<1	<1	<2	NT
S	WS-14	81700	5180	86880	NT
S	WS-17	44400	23600	68000	NT
S	WS-18	32500	1060	33560	NT

136	43.3	179.3	NT
<1	<1	<2	NT
<1	23.9	<24.9	<5
1490	1120	2610	NT
7.84	<1	<8.84	NT
3.31	0.5	3.81	NT
<1	262	<263	<5
<1	1910	<1911	NT
127	<1	<128	<5
46.1	3270	3316.1	<5
<5	4740	<4745	<5
<1	<1	<2	NT
<1	<1	<2	NT
<2	1090	<1092	NT
<10	11800	<11810	NT
<2	664	<666	NT

NT	NT	NT	NT
NT	NT	NT	NT
<1	13.8	<14.8	NT
NT	NT	NT	NT
NT	NT	NT	NT
NT	NT	NT	NT
<1	217	<218	NT
<2	491	<493	NT
NT	NT	NT	NT
<4	3020	<3024	NT
<4	7510	<7514	NT
NT	NT	NT	NT
NT	NT	NT	NT
<1	928	<929	NT
<4	7270	<7274	NT
NT	NT	NT	NT

Zonas do Aquífero (Observação: As zonas são interligadas entre si, as distinções são indicadas somente para finalidades de apresentação de relatórios)

S = Zona de Saprolite

T = Zona de Transação

B = Zona de Leito de Rocha

<1 = Resultado menor que o limite de quantificação prática laboratorial (mostrado em PPB).

1,1- DCE = 1,1-Dicloroetano

1,1,1- TCA = 1,1-Tricloroetano

NT = Não testado para este Composto

PPB – Partes por Bilhão ou microgramas por litro (ug/L)



Indica a área de origem

Manter o pH do aquífero o mais próximo possível do neutro para diminuir a solubilização / mobilização de metais.

4-h) Controle de Processo *In Situ*

A monitoração próxima a poços para a verificação das alterações de níveis, presença de persulfato, concentrações de sulfato (produto derivado da reação), ORP, pH e temperatura em função do ativador pode ser utilizada para avaliar o andamento e êxito da aplicação do oxidante. Um aumento da condutividade elétrica é uma forma importante de compreender a zona de influência da injeção. Outros controles de processo incluem o registro de volumes injetados em profundidades, sondagem química com informações de profundidade e geofísica superficial, tal como radar de penetração no solo em locais adequados.

Foram implementadas alterações de controle de processo por questões de iluminação natural na área de origem (onde foram utilizados pontos de injeção de densidade mais alta e hidróxido de sódio). Foram utilizados entelamentos de campo intermediários porque alguns contaminantes apresentavam mais massa em áreas específicas do que a anteriormente identificada. Dentro destas áreas, a quantidade de persulfato foi aumentada por causa da massa mais elevada de contaminante. A utilização da otimização de controle de processo permitiu que o sítio fosse remediado.

4-i) Valores Intermediários Monitorados

Concentrações de 1,1,1 – TCA e 1,1 – DCE foram monitoradas após os eventos de injeção utilizando um GC portátil SRI. Foram ocasionalmente observadas concentrações de oxidação de intermediários de pouca duração e relativamente baixas contendo menos etanos e metanos clorinados (por exemplo, clorometano, cloroetano). 1,4 dioxano foi monitorado periodicamente pela necessidade de teste de laboratório versus o teste de campo.

5) Informação de Custo

Foi estabelecido um contrato de preço fixo garantido de < \$ 1 milhão. O consultor que executou o trabalho para este sítio atendeu a necessidade de financiamento do preço fixo garantido. As concentrações permaneceram abaixo dos níveis objetivados por um ano após a conclusão dos custos de remediação.

Os custos da limpeza geral foram de aproximadamente \$ 5/t de solo saturado. O custo químico para o tratamento foi de aproximadamente \$ 2/t de solo. O custo remanescente foi referente aos custos de vapor e injeção.

6) Componente MNA ou ENA

Atenuação natural monitorada (*Monitored Natural Attenuation* - MNA) foi um componente do corretivo utilizado nesse sítio. A MNA foi utilizada para negociar os níveis de tratamento acima dos MCLs.

O produto derivado da reação de persulfato é o sulfato. O sulfato poderia prejudicar potencialmente a redução completa dos contaminantes com a adição de sulfato ao sistema, mas isto é uma condição muito específica do sítio. Os íons de sulfato dissolvido são altamente solúveis e geralmente se movem mais rápido por meio do aquífero, de modo que as condições do sulfato normalmente retornam em alguns meses. As concentrações de sulfato no sítio foram mantidas abaixo de 250 ppm, o que representa um padrão secundário de água potável.