



III SEMINÁRIO SUL-BRASILEIRO  
Gerenciamento de  
Áreas Contaminadas



11 e 12 de novembro de 2015  
Porto Alegre • RS

# ISCO ou ISCR ?

## Integrando tecnologias na Remediação

Remediação de Solo e Água Subterrânea

Visão Geral das Tecnologias



Afonso Matsura - PeroxyChem  
Paulino Rodriguez - EnviroChem

## Desenvolvidas em sólidos dados Científicos

### Oxidação Química *In Situ*

1. Klozur® Persulfato
2. Klozur® CR

### Redução Química *In Situ*

3. EHC® Reagente
4. EHC® Líquido
5. Daramend® Reagente

### Bioremediação Aeróbica

6. Terramend® Reagente
7. PermeOx® Ultra

### Tratamento de Metais

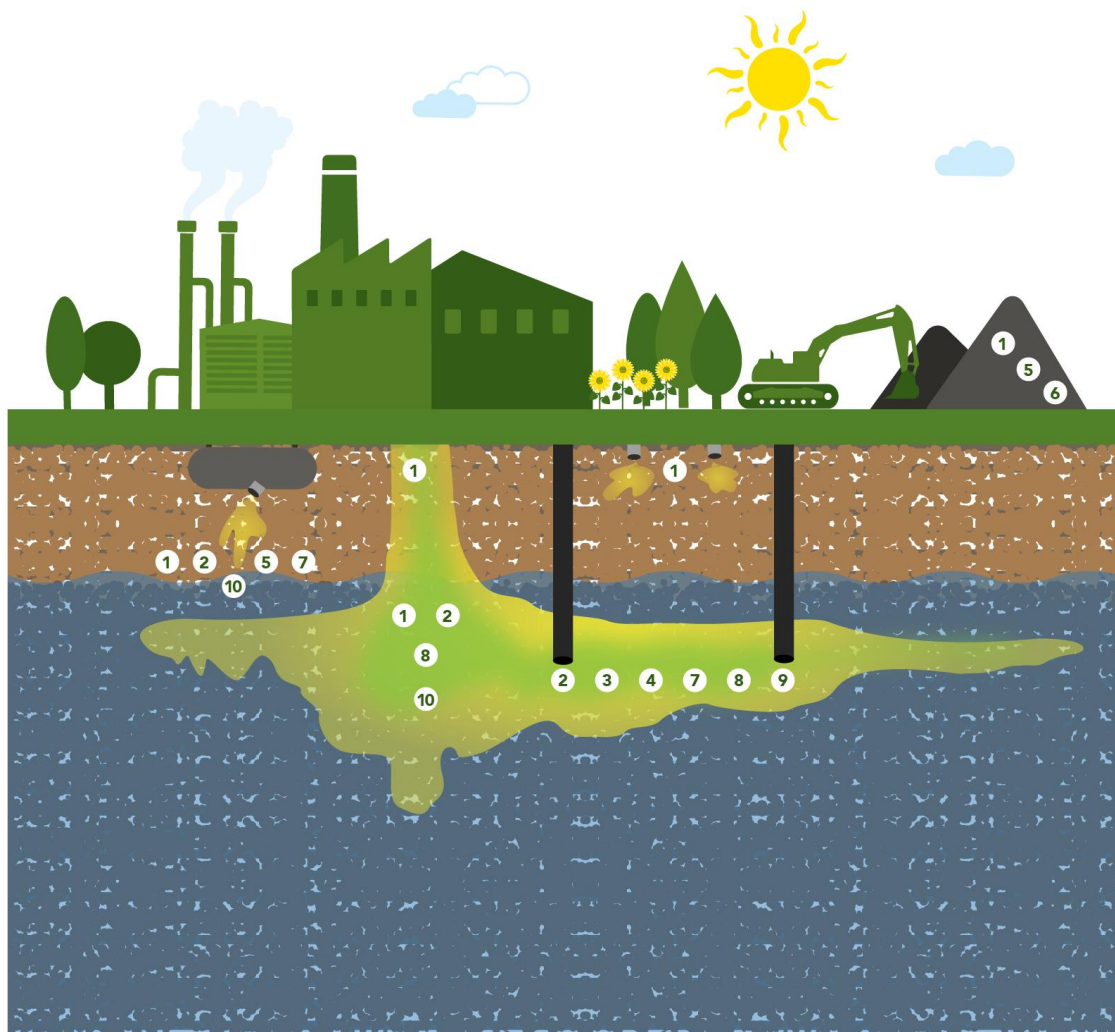
8. MetaFix® Reagente EHC® Metais

### Decloração Redutiva Avançada

9. ELS™ Microemulsão

### Estabilização de NAPL

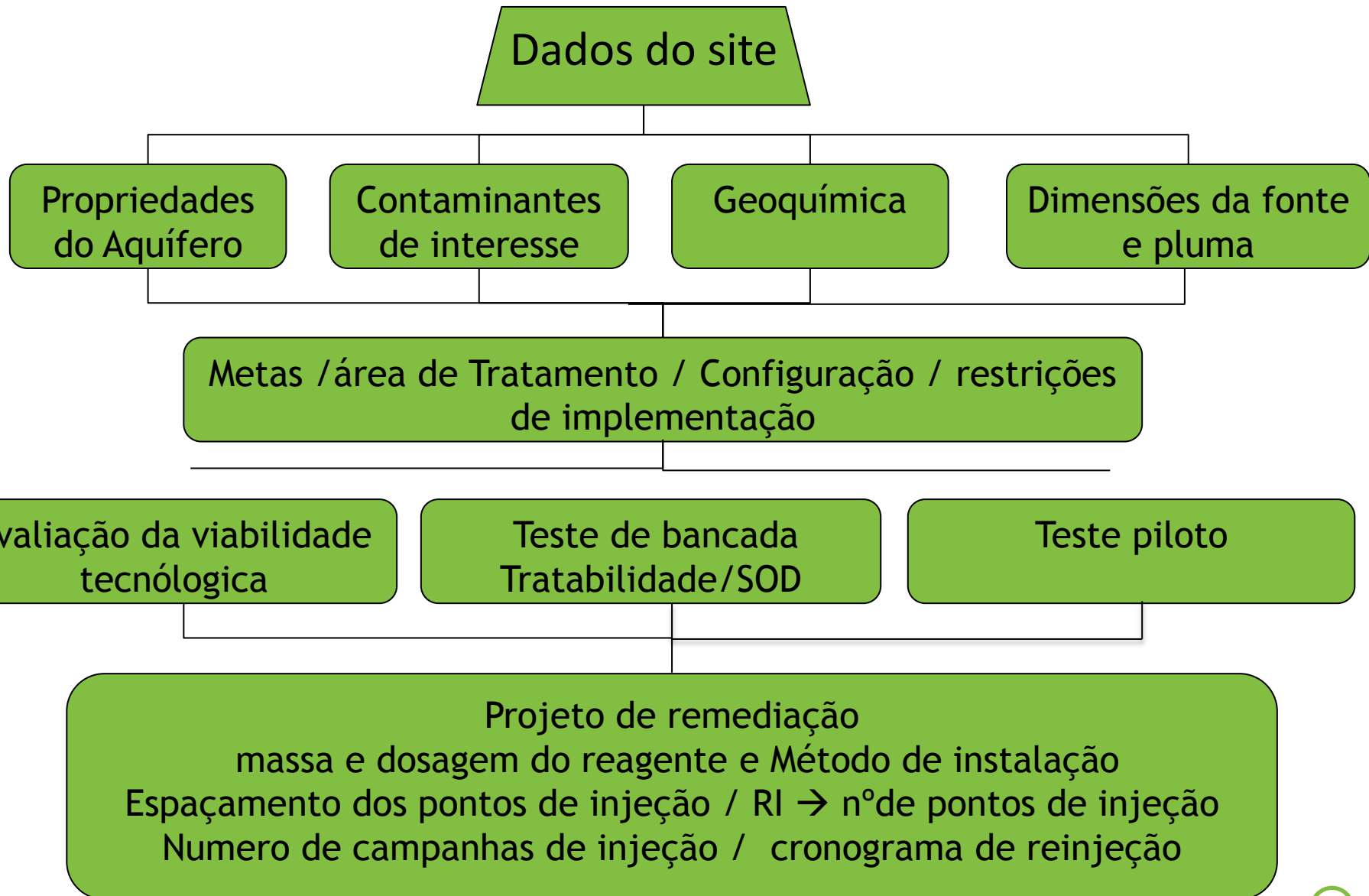
10. ISGS® Technology



# Caracterização do site

O sucesso de qualquer abordagem de remediação in situ é baseada no entendimento profundo do problema e da litologia específica do site.

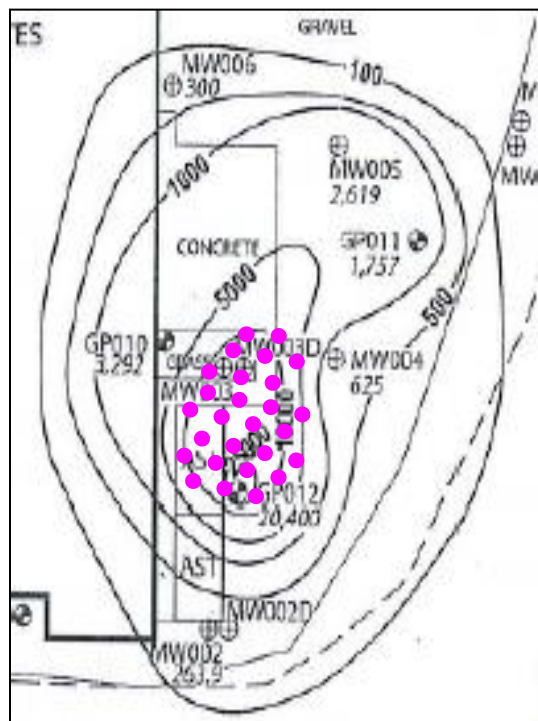
# Etapas de Implementação



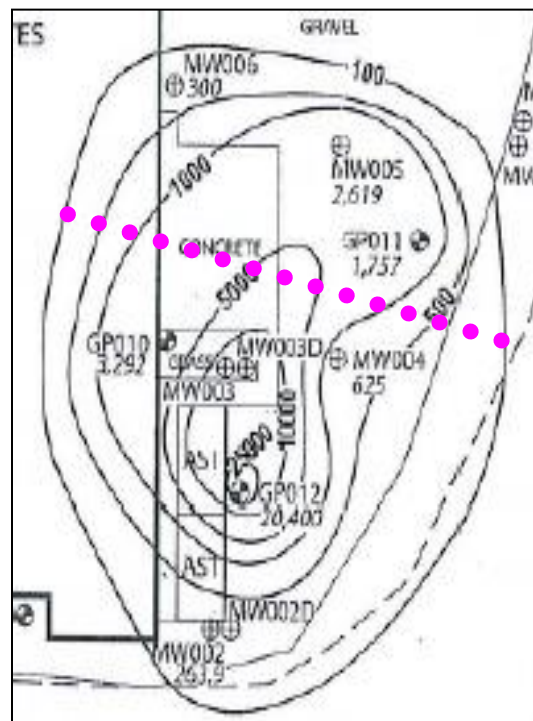
# Objetivos de remediação

- Os objetivos de Remediação podem ser definidos para :
  - O site no geral
  - Remoção de massa, conter a pluma in site
- Objetivos corretivos podem incluir :
  - Concentrações na água subterrânea e solo
  - Redução de massa de contaminante
  - Fluxo de contaminantes no limite do entorno
  - Mudanças visíveis tais como a remoção visível de NAPL
- O projeto de remediação deve considerar todos os fatores necessários para cumprir as metas de reparação:
  - Devido ao particionamento, para atender a uma meta de reparação nas águas subterrâneas, normalmente se exige o tratamento da contaminação do solo.
  - $K_{oc} * f_{oc} = \text{concentração no solo} / \text{concentração na água subterrânea}$

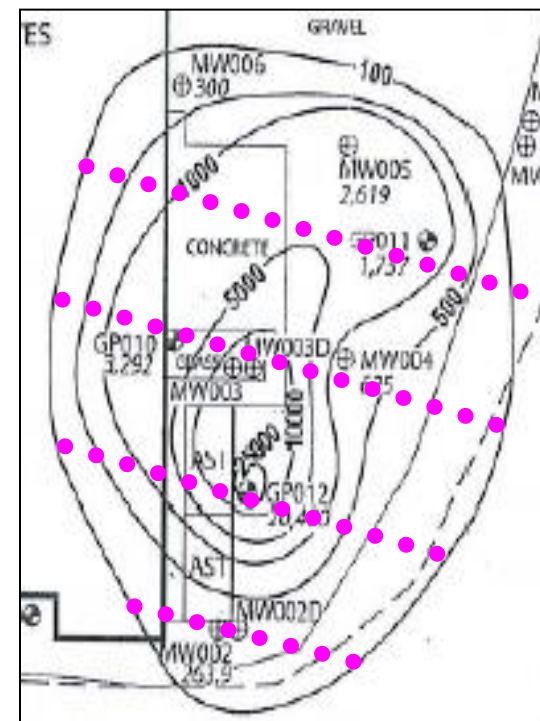
Área da fonte /  
Tratamento do hotspot



Barreira reativa permeável  
para controle de pluma



Tratamento da pluma



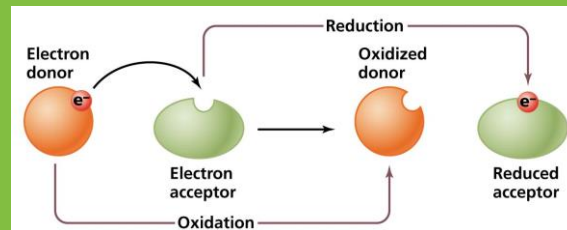
- Restrições aos acessos – edifícios; construções / utilidades (energia; gás; telecom)
- Restrições de implementação – profundidade, litologia

# Abordagens Praticas e frequência da distribuição dos reagentes por tipo de Oxidante

Técnicas de distribuição do reagente em subsuperfície		Permanganato KMnO4	Peróxido de Hidrogenio H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ozonio	Persulfato S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Sonda de Injeção direta Direct-push		Frequentemente implementado	Frequentemente implementado	Tecnicamente impraticável	Frequentemente implementado
Poços de Injeção	Poços Verticais	Frequentemente implementado	Frequentemente implementado	Frequentemente implementado	Frequentemente implementado
	Poços Horizontais	Raramente implementado	Possível, mas não implementado	Raramente implementado	Raramente implementado
Recirculação	Poços Verticais	Menos frequente	Tecnicamente impraticável	Tecnicamente impraticável	Possível, mas não implementado
	Poços Horizontais	Possível mas não implementado	Tecnicamente impraticável	Tecnicamente impraticável	Possível, mas não implementado
Trincheira ou cortina de Injeção		Possível, mas não implementado	Possível, mas não implementado	Menos frequente	Possível, mas não implementado
Mistura de solo (SOIL MIXING)		Raramente Implementado	Implementado raramente	Tecnicamente impraticável	Frequentemente implementado
Mecanismo de inserção de Reagente ISCO em fraturas *	Pneumatico	Raramente implementado	Tecnicamente impraticável	Tecnicamente impraticável	Possível, mas não implementado
	Hidraulico	Raramente implementado	Tecnicamente impraticável	Tecnicamente impraticável	Possível, mas não implementado
Aplicação na superfície ou galerias de infiltração		Frequentemente implementado	Tecnicamente impraticável	Tecnicamente impraticável	Frequentemente implementado

\*Se refere a injeção de oxidante durante o fracionamento e não ao fraturamento somente para melhorar a distribuição .SERDP/ESTP

# TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO ISCO OXIDAÇÃO QUÍMICA IN SITU



Klozur™; klozur CR™

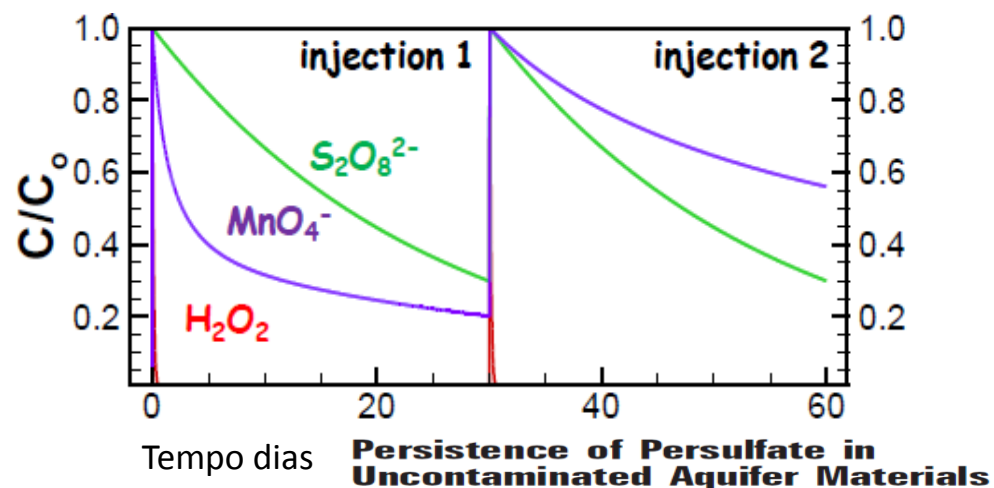
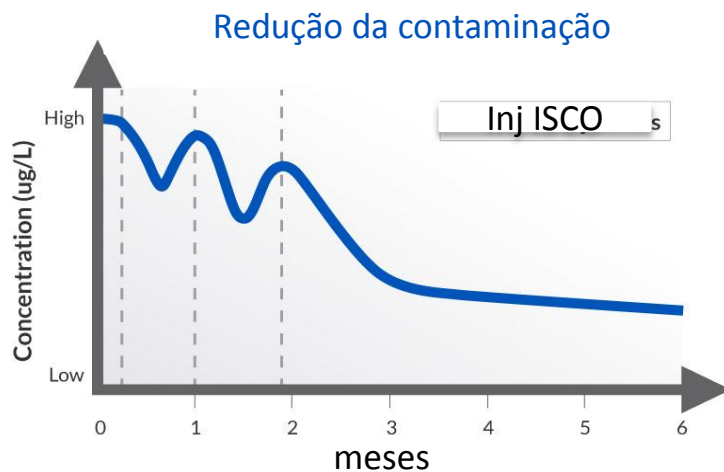
Tecnologias de Ativação patenteadas

# O que é ISCO? Por que ISCO?

## ISCO “In Situ Chemical Oxidation” ou Oxidação Química *In Situ*

Um processo sistemático de reações químicas no qual o Oxidante é aplicado em subsuperfície para oxidar os contaminantes e transforma los em substancias inofensivas (  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  )

- Trata ampla lista de contaminantes.
- Redução de massa da fonte, hot spot
- Processo relativamente rápido
- Transformação das fases (aquosa, adsorvida e não-aquosa)
- Transferência de massa (melhora dessorção e dissolução napl)



## O que é o Klozur Persulfato?

- Persulfato de Sódio especialmente desenvolvido para **utilização ambiental com ESPECIFICAÇÃO RÍGIDA e Registro junto aos Agentes Ambientais (Conama-IBAMA) e EPA (USA)**
- Um **oxidante forte** utilizado para destruir contaminantes no solo e na água subterrânea
- Solução química **agressiva** e de **ação rápida**, com **maior tempo de permanência** em subsuperfície (de semanas a meses) sem **geração de gases** e **elevação de temperatura**.
- Pode ser aplicado para tratar uma extensa e diversificada gama de contaminantes orgânicos
- **Alta solubilidade** em água (Maior massa de oxidante em menor volume de solução)



Pode ser  
solubilizado no  
campo até 500 g/L



SERVICO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE  
INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS  
DIRETORIA DE QUALIDADE AMBIENTAL  
COORDENAÇÃO GERAL DE AVALIAÇÃO E CONTROLE DE SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS  
SCEN, Trecho 2, Edifício Sede do Ibama - CEP 70818-900 - Brasília/ DF  
Tel. (61) 3316-1310 – Fax: (61) 3316-1355 - www.ibama.gov.br

O INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS, DE ACORDO COM A RESOLUÇÃO CONAMA Nº 314, DE 29/10/02, CERTIFICA QUE SE ENCONTRA REGISTRADO O PRODUTO REMEDIADOR ABAIXO DESCRITO.

NOME COMERCIAL DO PRODUTO	Nº DE REGISTRO	VALIDADE DO REGISTRO
KLOZUR PERSULFATO	4858/12-19	3 anos a partir da data de emissão

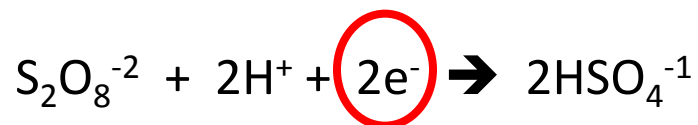
# A Química do Klozur® Persulfato

Princípios da oxidação do Persulfato

“Oxidação Direta”:

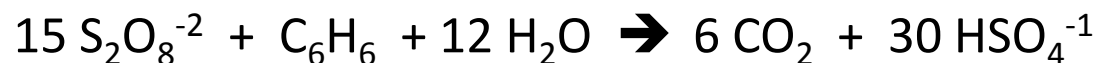
Ânion Persulfato:

$E^0 = 2.12 \text{ v}$



Exemplos:

Benz



20,41Kg / kg

PCE

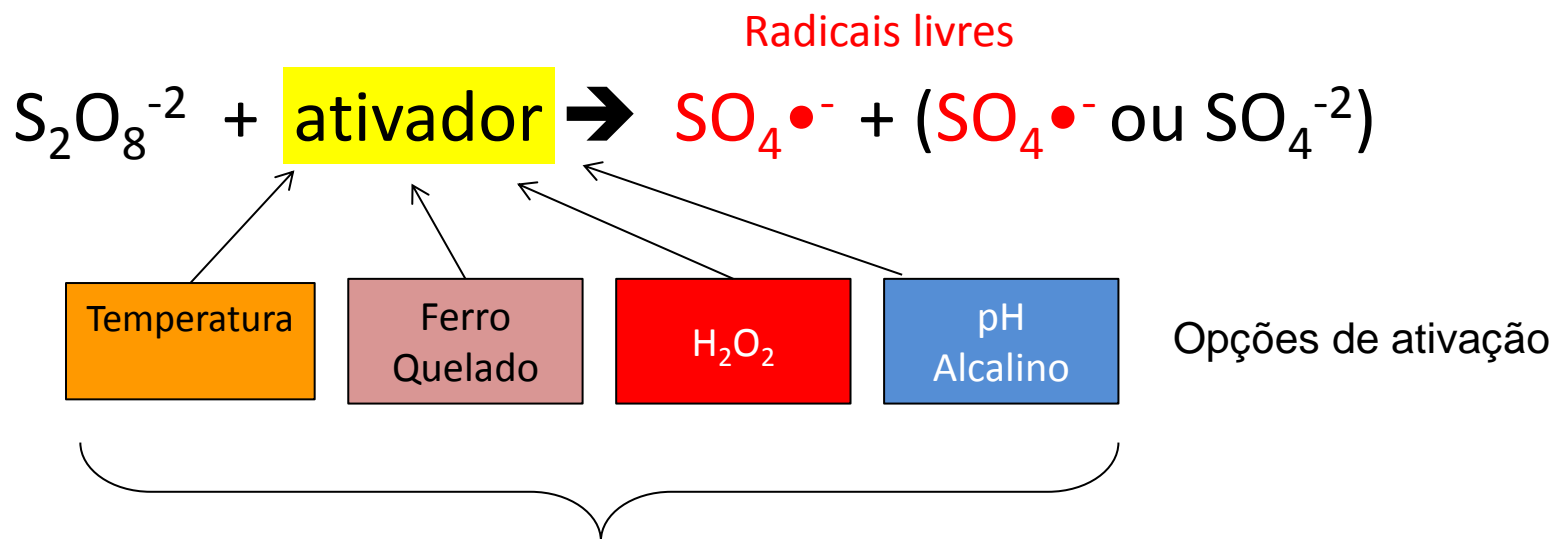


3,17 kg / kg

**Obs: O radical livre Persulfato ativado »  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  possui  $E^0 = 2.6\text{v}$  é cineticamente mais rápido.**

## Klozur® Persulfato Ativado

- A PeroxyChem sempre recomenda o uso de ativador com o Klozur.
- Gera radicais livres extremamente poderosos e de cinética mais rápida.
- A seleção do melhor método de ativação depende do contaminante, da litologia do site e da hidrogeologia.



**Propriedade Intelectual : As formas de ativação do Klozur® Persulfato da PeroxyChem e os direitos de uso das patentes específicas de ativação possuem registro no INPI**

Instituto Nacional da  
**Propriedade Industrial**  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior

Consulta à Base de Dados do INPI

» Consultar por: [Base Patentes](#) | [Finalizar Sessão](#)

**RESULTADO DA PESQUISA** (06/11/2015 às 15:21:26)

**Pesquisa por:**

Todas as palavras: 'PHILIP BLOCK no NomeInventor' \

Foram encontrados 5 processos que satisfazem à pesquisa. Mostrando página 1 de 1.

Pedido	Depósito	Título
PI 0617476-0	20/10/2006	<b>MÉTODO DE OXIDAÇÃO DE UM CONTAMINANTE PRESENTE EM UM MEIO AMBIENTE, E, COMPOSIÇÃO</b>
PI 0507968-3	24/02/2005	<b>OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS A PH ALTO</b>
PI 0412251-8	28/07/2004	<b>TRATAMENTO DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS</b>
PI 0312037-6	25/06/2003	<b>OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS</b>
PI 0312040-6	25/06/2003	<b>MÉTODO DE OXIDAÇÃO DE UM COMPOSTO ORGÂNICO PRESENTE NO SOLO, EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, ÁGUAS DE PROCESSO OU RESIDUAIS.</b>

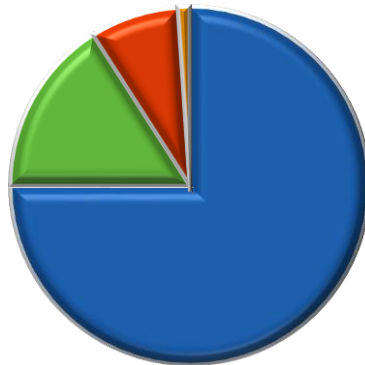
## As principais formas de ativação:

- Alcalina  
(OH●, SO<sub>4</sub>●<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>●<sup>-</sup>)
- Fe<sup>2+</sup>, Fe quelado, espécies solúveis no meio aquoso (SO<sub>4</sub>●<sup>-</sup>)
- Temperatura  
(OH●, SO<sub>4</sub>●<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>●<sup>-</sup>) depende da temperatura 35°C a 45°C
- Peróxido de Hidrogênio  
(OH●, SO<sub>4</sub>●<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>●<sup>-</sup>)

Oxidantes	Potencial de Oxi-redução (V)	Referencia
Radical Hidroxil (OH●)	2,59	Siegrist et al.
Radical Sulfato (SO <sub>4</sub> ● <sup>-</sup> )	2,43	Siegrist et al.
Ozônio	2,07	Siegrist et al.
Anión Persulfato	2,01	Siegrist et al.
Peróxido de hidrogenio	1,78	Siegrist et al.
Permanganato	1,68	Siegrist et al.
Ácido hipocloroso (HClO)	1,48	CRC (76ª Ed)
Oxigênio	1,23	CRC (76ª Ed)
Oxigênio	0,82	Eweis (1998).
Fe(III) reduzido	0,77	CRC (76ª Ed)
Nitrato reduzido	0,36	Eweis (1998).
Fosfato reduzido	-0,22	Eweis (1998).
Radical Superóxido (O <sub>2</sub> ● <sup>-</sup> )	-0,33	Siegrist et al.
ZVI	-0,45	CRC (76ª Ed)

Estimativa do uso de ativadores:

- Alcalina
- Ferro EDTA
- Peróxido
- Temperatura



## Ativação Alcalina

Principal forma de ativação ph 11- 12  
Melhor opção na maioria dos casos

## Ativação com $Fe^{2+}$ ou ferro quelado (FeEdta)

Hidrocarbonetos e cloroetenos  
Para baixas concentrações

## Ativação com peróxido de hidrogênio

Para sites que necessitam de reações mais agressivas para tratar contaminantes recalcitrantes reagindo tanto com o persulfato de sódio como com o peróxido de hidrogênio

## Ativação por elevação de temperatura

Em sites com acesso a temperatura disponível  
Polimento após remediação térmica

Estequiometria	Demanda de decomposição	Demanda de Oxidante do solo (SOD)	Demanda Total de Oxidante (TOD)
Contaminantes +	Auto decomposição do oxidante +	Componentes oxidáveis do solo	= Demanda de Klozur

Diagram illustrating the components of the total oxidant demand (TOD) for Klozur. The equation is:  $\text{Contaminantes} + \text{Auto decomposição do oxidante} + \text{Componentes oxidáveis do solo} = \text{Demanda de Klozur}$ . Brackets are used to group the terms: 'Contaminantes' and 'Auto decomposição do oxidante' are grouped under 'Estequiometria'; 'Auto decomposição do oxidante' and 'Componentes oxidáveis do solo' are grouped under 'Demanda de decomposição'; 'Componentes oxidáveis do solo' is grouped under 'Demanda de Oxidante do solo (SOD)'; and the entire sum is grouped under 'Demanda Total de Oxidante (TOD)'.

## Demanda de Oxidante do Solo (SOD)

- Demanda do solo resultante da reação com compostos orgânicos e metais naturalmente presentes no solo

Nota: É muito importante determinar o valor do SOD(g/kg solo), somente o calculo teórico não é suficiente para calibrar a dosagem e a falta de reagente pode afetar o resultado

## Solventes Clorados

PCE, TCE, DCE  
TCA, DCA  
Cloro de Vinila  
Tetracloro de carbono  
Clorofórmio  
Cloroetano  
Clorometano  
Dicloropropano  
Tricloropropano  
Cloro de metileno

## Outros

Dissulfeto de Carbono  
Anilina  
PVA/TNT/DNT

## TPH

BTEX  
Gasolina (GRO)  
Diesel (DRO)  
Oleos (ORO)  
creosoto

## Oxigenados

MTBE  
TBA

## Perfluorados

Freon  
PFOS  
PFOA  
PFNA

## Clorobenzenos

Clorobenzeno  
Diclorobenzeno  
Triclorobenzeno

## Fenóis

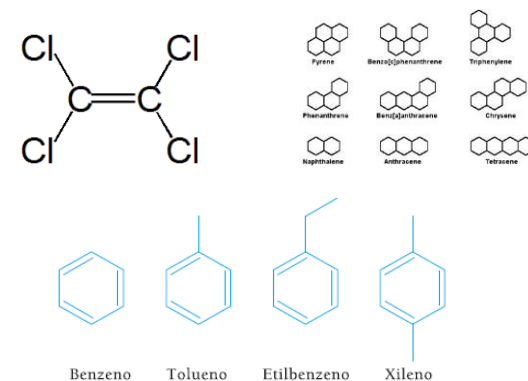
Fenol  
Pentaclorofenol  
Nitrofenol

## PAHs

Antracina  
Benzopireno  
Estireno  
Naftaleno  
Pireno  
Criseno  
Trimetilbenzeno

## Clorobenzenos

DDT  
Clordano  
heptacloro  
lindano  
Toxafeno  
MCPA  
Bromoxynil



# Klozur® Persulfato Ativado – Métodos de Aplicação

## Mistura de solo em cava

- Direct push (Geoprob)
- Poços de Injeção fixos
- *in situ* Mistura no solo
- *ex situ* Mistura no solo



## Poços fixo de Aço Inox



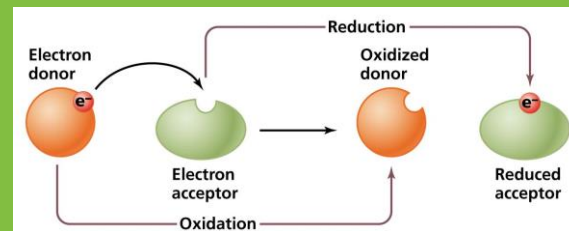
## In situ Mistura no solo



## Direct push

# TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO ISCR

## Redução Química e Biológica In Situ



Carbono Incorporado / ZVI ou Carbono / Ferro ferroso  
Tecnologias de Redução Química in situ

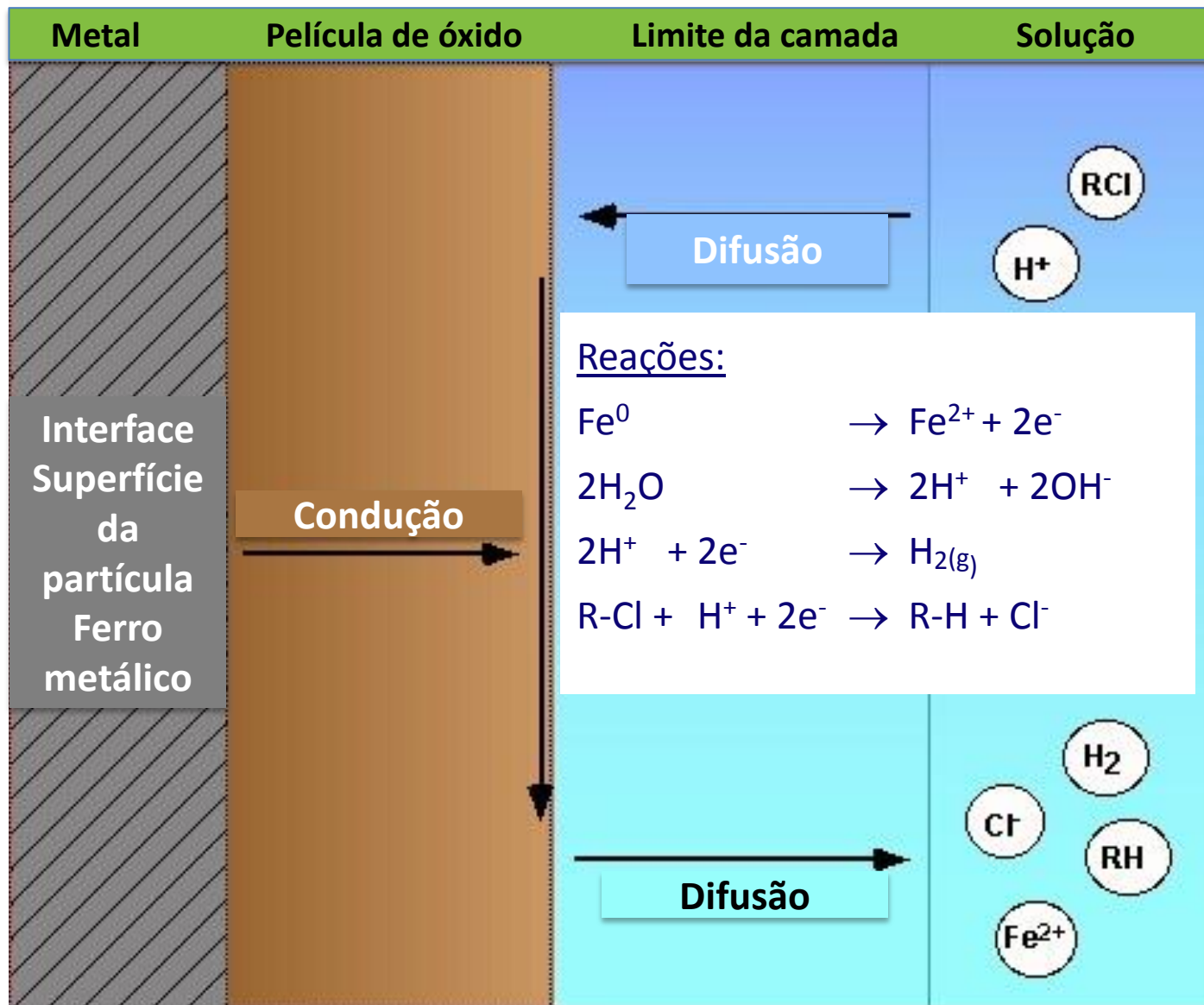
EHC<sup>®</sup>, EHC<sup>®</sup> Liquid, EHC<sup>®</sup> Metals, Metafix e ELS

# Os mecanismos de ação ISCR

Redução química *In situ* (ISCR) é definido como “processo que **combina as reações bióticas e abióticas** para tratamento de contaminantes através da **criação de condições redutoras**”

Mecanismo	Componente	Descrição
Redução Química direta	ZVI	<ul style="list-style-type: none"><li>• Reação Redox ocorre na superfície do ferro, sendo que o solvent recebe elétrons e o ferro doa elétrons;</li><li>• Reação abiótica através de beta-eliminação</li></ul>
Redução Química indireta	ZVI or Fe(II)	<ul style="list-style-type: none"><li>• Declorinação</li><li>• Decloração superficial através da magnetita e do ferro ferroso precipitados da corrosão do ZVI</li></ul>
Redução biológica estimulada	Substrato Carbono Orgânico / H <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Declorinação redutiva anaeróbica envolve microorganismos dehalogenantes</li><li>• Fortemente influenciado pela condição de nutrientes e pH da fase aquosa</li></ul>

# Redução Química Direta



Fonte: Figura cedida P. Tratnyek, Oregon Graduate Institute

# Redução Química Indireta

Processos em que os contaminantes são degradados através de reações abióticas com minerais de ocorrência natural e minerais biogênicos formados na subsuperfície. Estes minerais biogênicos são formados como resultado de reações bioquímicas que ocorrem tipicamente sob condições redutoras anaeróbicas de ferro-sulfato.

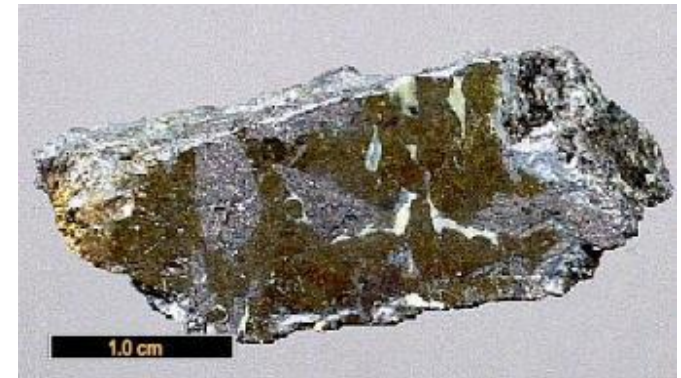
Minerais reativos incluem sulfetos de ferro (por exemplo Pirita, Mackinawite, Greigite) e óxidos (por exemplo, Magnetita)



**Pirita**  
**(FeS<sub>2</sub>)**



**Magnetita(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)**



**Mackinawite (Fe<sub>(1+x)</sub>S)**

# Redução Biológica/ Respiração Anaeróbica

Qualquer receptor inorgânico de elétrons (diferente de oxigênio) é utilizado no processo de respiração:  $\text{NO}_3$ ,  $\text{Mn(IV)}$ ,  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{ClO}_4$

Organismo + Doador de Elétrons + Receptor de elétrons → *Respiração*



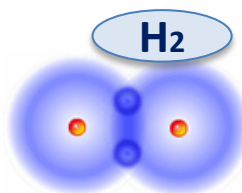
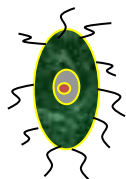
*Respiração Aeróbica*



Dehalococcoides

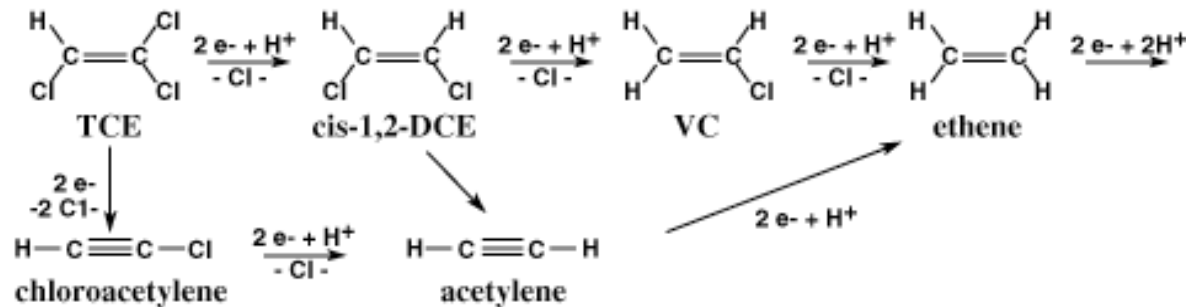


*Respiração Anaeróbica*



*Clororespiração*

## Trajétoria Biotica

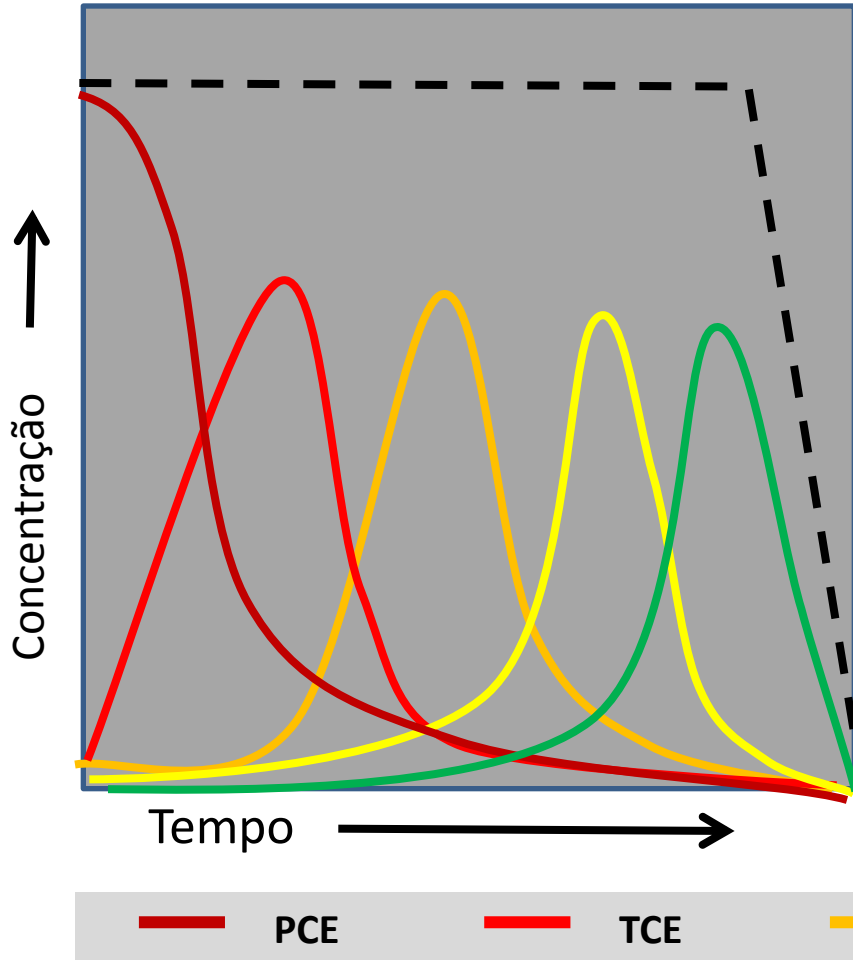


## $\beta$ -Elimination: Trajetória abiótica

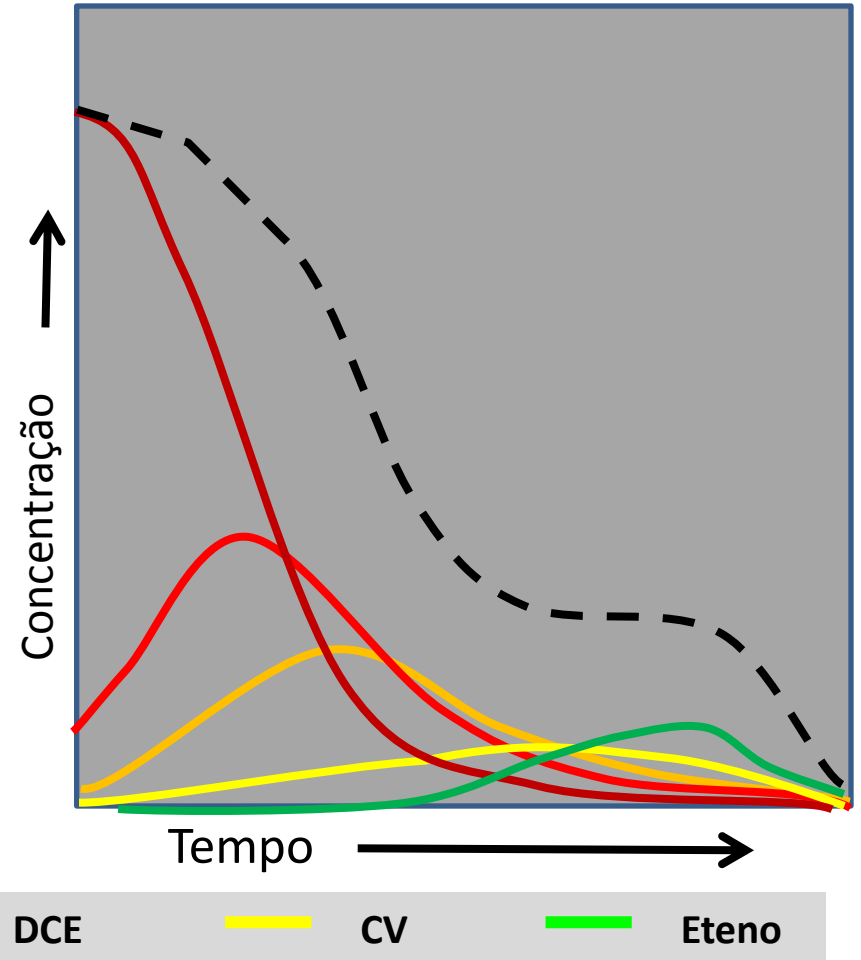
- **$\beta$ -eliminação é o principal trajeto de decomposição (~90%);** ZVI gera hidrogênio o que possibilita alguma condição redutiva biótica
- Para ocorrer é necessário o **contato direto da superfície do ZVI** / minerais de ferro ferrosos

# Múltiplas trajetórias de degradação com ISCR

## Degradação Biótica (Reductive Dechlorination)



## Degradação Abiótica



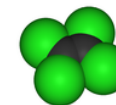
A **Peroxychem** oferece uma extensa **linha de produtos** para a aplicação de redução química *In situ* (**ISCR**) e Decloração redutiva reforçada (**ERD**)

Produto	Composição	Mecanismo		
		Redução biótica estimulada	Redução Química	
			Direta	Indireta
<b>EHC</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Carbono Orgânico (Origem vegetal)</li> <li>•ZVI em micro escala</li> </ul>	SIM	SIM	SIM
<b>EHC Metais</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Carbono Orgânico (Origem vegetal)</li> <li>•ZVI em micro escala</li> <li>•Sulfato</li> </ul>	SIM	SIM	SIM
<b>EHC Líquido</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Substrato de Lecitina emulsionado</li> <li>• Ferro organo Solúvel (Fe(II))</li> </ul>	SIM	NÃO	SIM
<b>ELS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Substrato de Lecitina emulsionado</li> </ul>	SIM	NÃO	NÃO

## Exemplos de contaminantes tratados com o Redução Química *In Situ*

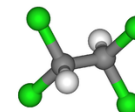
- **Solventes Clorados**

- PCE, TCE, cis-DCE, 1,1-DCE, CV
- 1,1,2,2-TeCA, 1,1,1-TCA
- CT, CF



- **Pesticidas**

- Toxafeno, Clordano, Dieldrin, pentaclorofenol



- **Explosivos**

- TNT, DNT, RDX, HMX, Perchlorate

## Exemplos de contaminantes que necessitam de aditivos orgânicos ao ZVI para sua decomposição

- **Solventes Clorados**

- 1,2-DCA
- DCM, CM

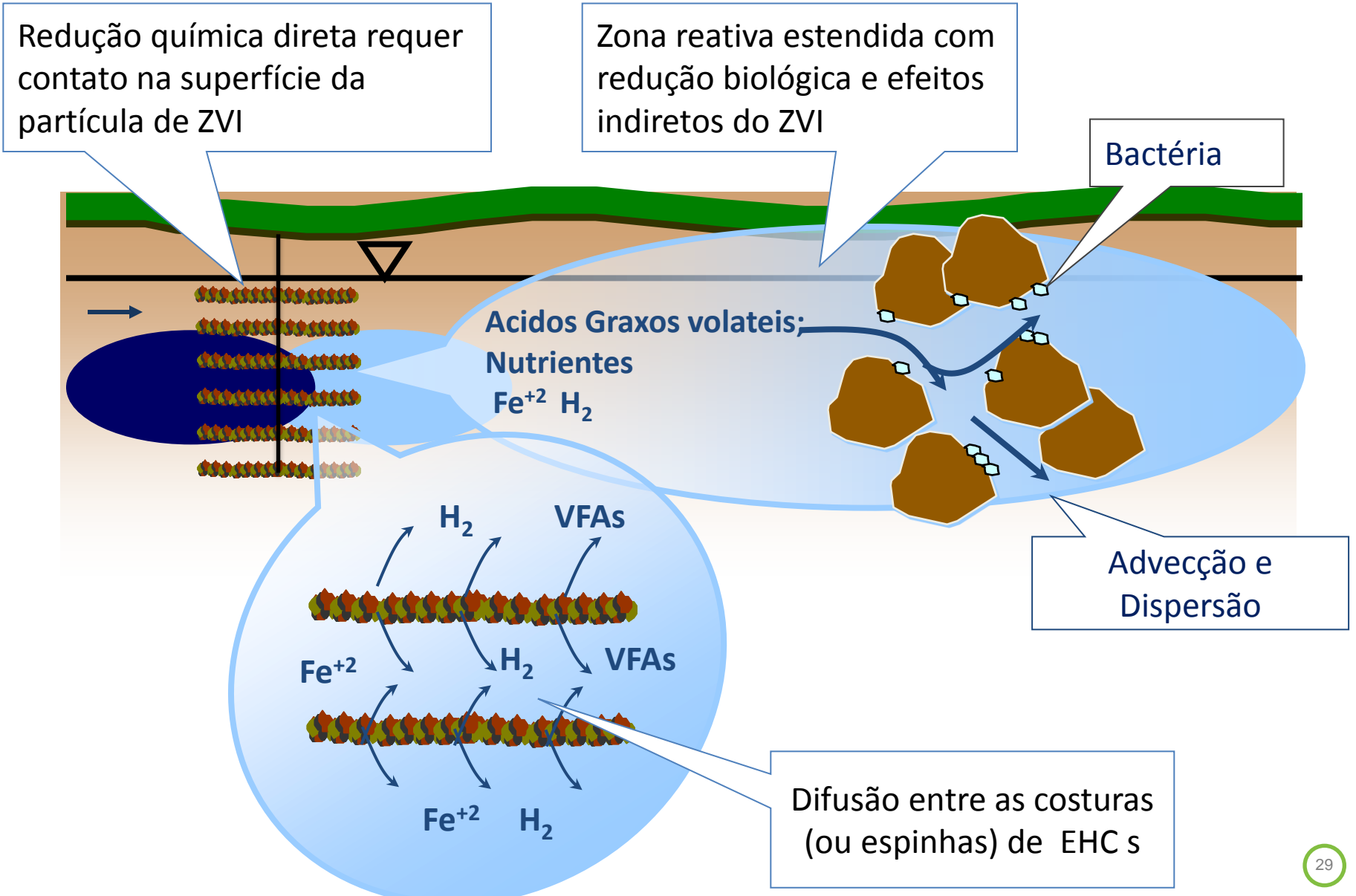
# EHC<sup>®</sup> Composição do reagente

• EHC é fornecido como uma composição especialmente formulada sólida na forma de pó seco incluindo :

- ZVI Micro partículas de Ferro de valência Zero (standard ~40%)
- Complexo de carbono de fibras vegetais de liberação lenta (standard ~60%)
- Adição de micronutrientes em maior ou menor quantidades
- Agente ligante grau alimenticio
- Solução sustentável
  - Sub produtos do ZVI o hidrogênio gerado pelo ZVI cria condições favoráveis para as bactérias responsáveis pela desalogenação redutiva (Kirschling 2010).
  - Sub produtos de produção de alimentos



# Mecanismos na Zona de Influência



## Métodos de Injeção :

- Injeção direta
- Fraturamento Hidraulico
- Fraturamento Pneumático

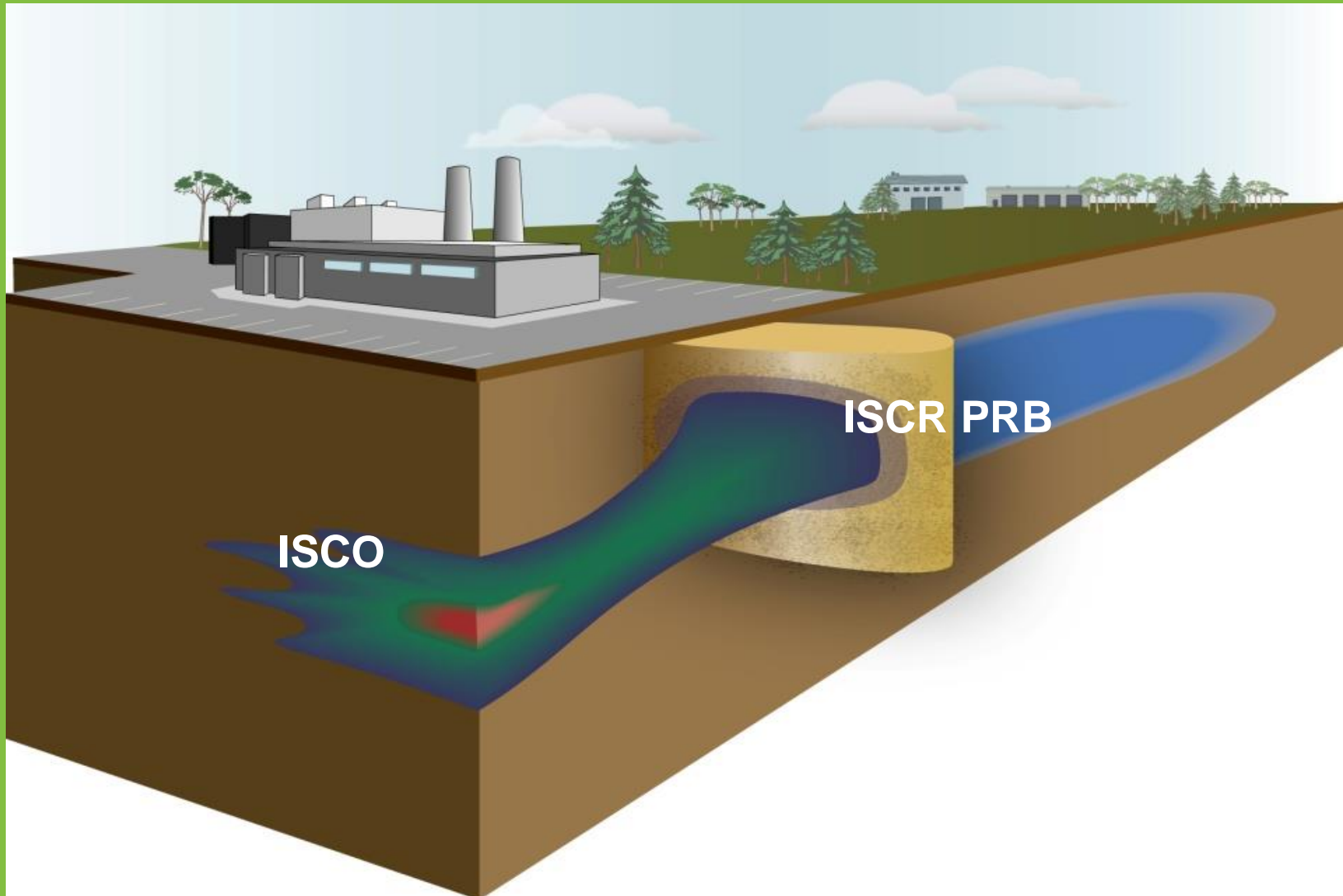


## Aplicação direta em :

- Trincheiras
- Escavações
- Mistura no solo



# ISCR ou ISCO?

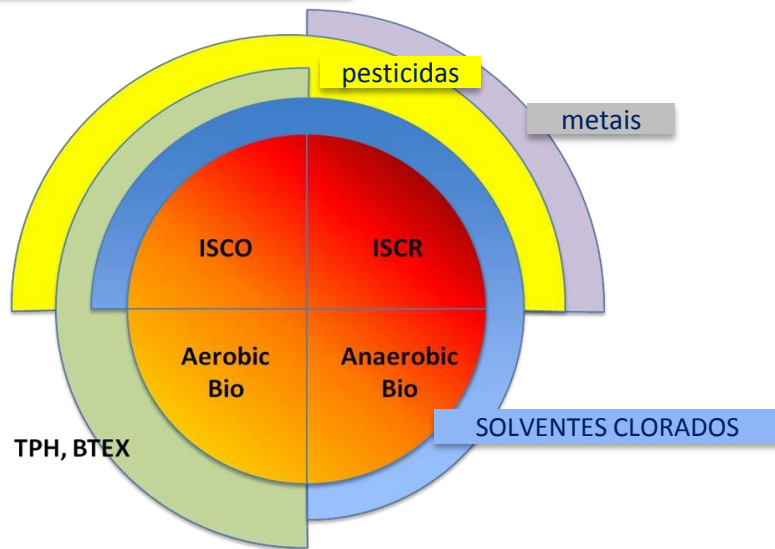


Fatores a serem considerados na análise seletiva da escolha entre as tecnologias ISCO ou ISCR

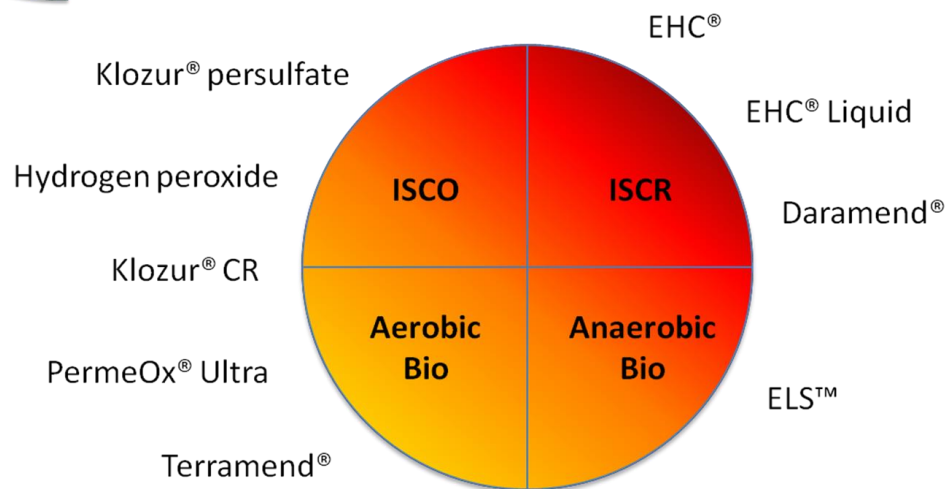
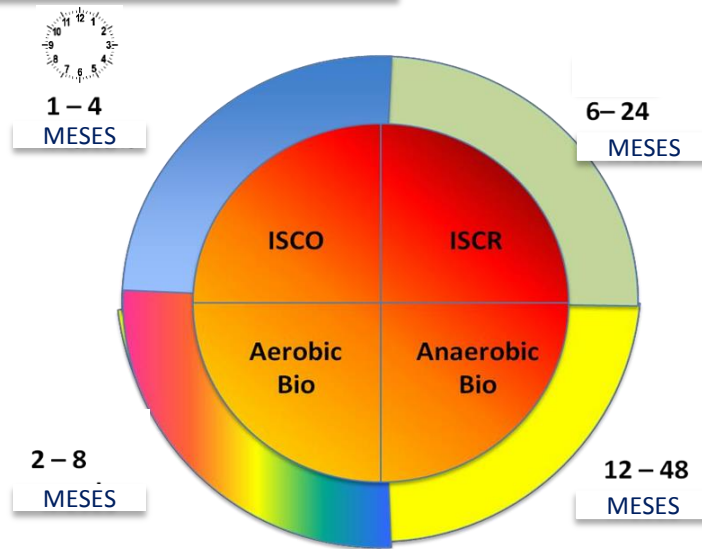
- Contaminantes
- Fonte ou Pluma
- Massa e distribuição em subsuperfície
- Geoquímica
  - Ambiente Redox
- Desempenho das reações

# ISCO OU ISCR soluções tecnológicas eficientes para cada tipo de contaminante

## Tipos de contaminantes



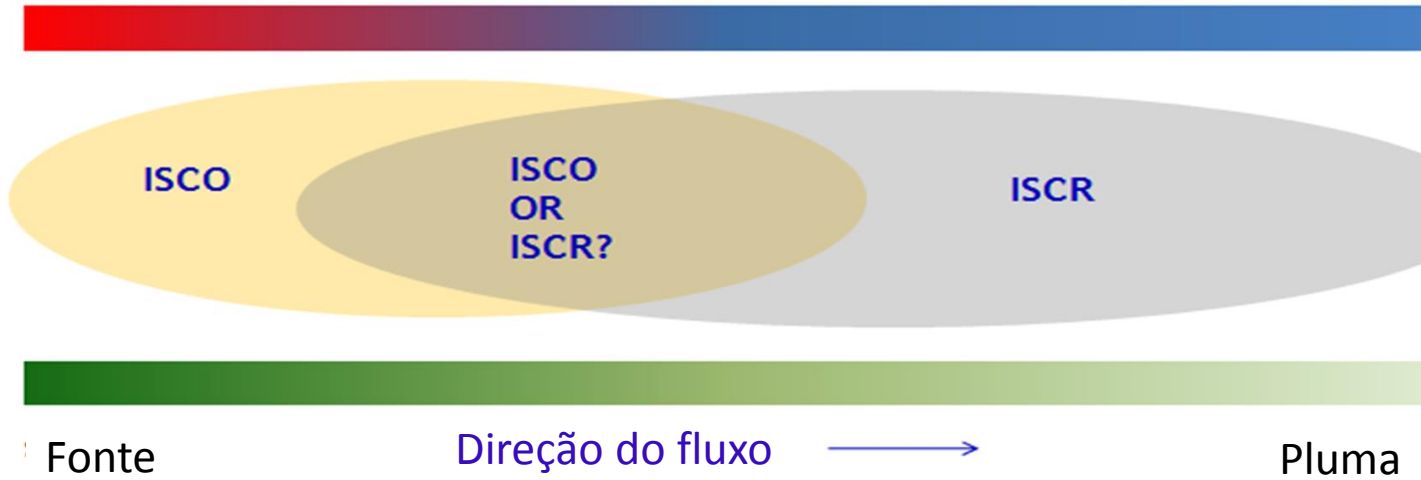
## Velocidade do processo



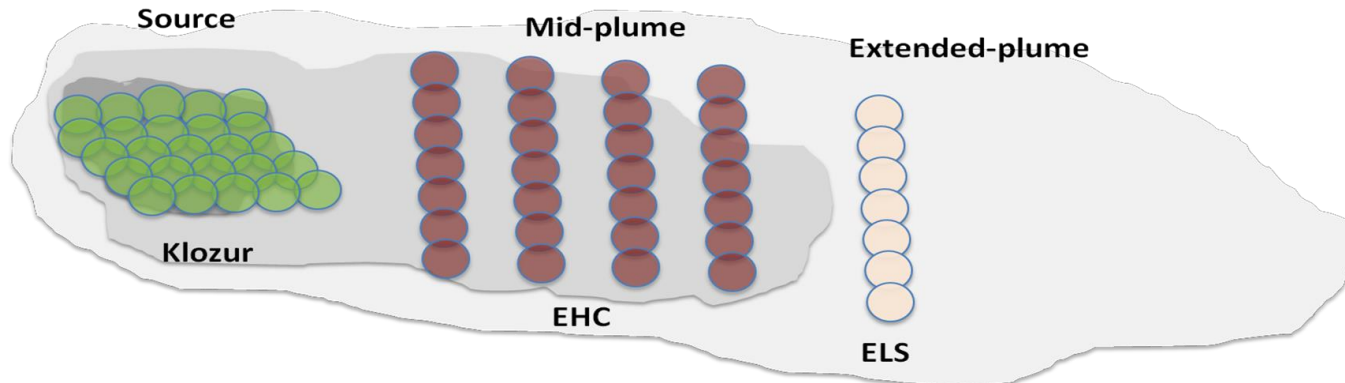
# Soluções tecnológicas da Fonte ou Pluma

## Concentração de Compostos Clorados

> 100 ppm    50 ppm    10 ppm    1 ppm    500 ppb    100 ppb    < 50 ppb



## Tecnologias de remediação combinadas



	<b>QUÍMICO</b> (o substrato reage diretamente com os contaminantes)	<b>BIOLÓGICO</b> (o substrato suporta o crescimento bacteriano)
<b>OXIDAÇÃO</b>	<p><b>Klozur Persulfato</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Forte oxidante químico</li> <li>• Promove o processo ISCO</li> <li>• Trata ampla lista de Cont de Interesse</li> <li>• Para media a altas concentrações</li> <li>• Tratamento de fonte e pluma</li> <li>• Resultados rápidos e longevidade em subsuperfície de 1 a 3 meses</li> </ul>	<p><b>Permeox Ultra, Klozur CR</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Composto com liberação de Oxigênio</li> <li>• Melhora a biorremediação aeróbica</li> <li>• Hidrocarbonetos de Petróleo</li> <li>• Concentrações baixas a moderadas</li> <li>• Tratamento de plumas</li> <li>• Longevidade em subsuperfície maior que 12 meses</li> </ul>
<b>REDUÇÃO</b>	<p><b>EHC, EHC Metals, EHC Líquido</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Inclui metais reduzidos ZVI or Fe<sup>2+</sup></li> <li>• Promove o processo ISCR</li> <li>• Trata ampla lista de compostos halogenados + metais pesados</li> <li>• Para media a altas concentrações</li> <li>• Barreira reativa permeável, pluma e tratamento de fonte</li> <li>• Longevidade de 1 a 6 anos</li> </ul>	<p><b>ELS</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Substrato de lecitina emulsificado</li> <li>• Doadores de elétrons para bactérias anaeróbicas</li> <li>• Decloração redutiva reforçada</li> <li>• Compostos Halogenados</li> <li>• Para baixa a media concentração</li> <li>• Tratamento de plumas</li> <li>• Longevidade de 1 a 3 anos</li> </ul>

## Obrigado pela atenção

TECHNICAL SUPPORT BRASIL

**Josephine Molin**

[Josephine.Molin@peroxychem.com](mailto:Josephine.Molin@peroxychem.com)

+1-773-991-9615

REGIONAL MANAGER,  
MERCOSUR

**Afonso Matsura**

[mercosur@peroxychem.com](mailto:mercosur@peroxychem.com)

+55-11-99641-2205

EnviroChem Brasil  
Distributor & Manuf Rep

**Paulino Rodriguez**

[paulino.rodriguez@envirochem.com.br](mailto:paulino.rodriguez@envirochem.com.br)

+55-11-994013982