



Attivazione Alcalina del Persolfato Klozur®

Il persolfato Klozur® attivato alcalinamente (brevetto U.S. n°: 7,576,254) è una tecnologia di bonifica ampiamente utilizzata, in grado di trattare i più comuni contaminanti organici di interesse ambientale. Il persolfato di sodio attivato alcalinamente, infatti, produce specie radicaliche ossidanti, riducenti e nucleofile (Furman et al, 2010) che generano un attacco multi-radicalico in grado di trattare gli eteni clorurati (TCE, PCE, DCE, e cloruro di vinile), il 1,4-diossano, MTBE, TBA, gli idrocarburi (BTEX e IPA), i pesticidi ed i composti più recalcitranti, compresi i metani clorurati, come il tetracloruro di carbonio, e gli etani clorurati, tra cui il 1,1,1-tricloroetano. Per un elenco completo delle specie contaminanti trattabili, si prega di contattare un tecnico PeroxyChem o di consultare il sito www.peroxychem.it.

I reagenti più comuni utilizzati per creare le condizioni alcaline necessarie all'attivazione del persolfato Klozur sono:

➤ **Idrossido di sodio (NaOH) al 25%, liquido:**

Per motivi di gestione e sicurezza, si consiglia l'uso di una soluzione di idrossido di sodio (NaOH) al 25%, in quanto risulta essere scarsamente esotermico se diluito, rimanendo in soluzione anche a temperature inferiori rispetto alle forme più concentrate. Per ulteriori informazioni consultare il Bollettino Tecnico di PeroxyChem sulle soluzioni di Persolfato Klozur oppure consultare un tecnico di PeroxyChem.

➤ **Idrossido di calcio (Ca(OH)₂), solido:**

L'idrossido di calcio (Ca(OH)₂) viene comunemente chiamato anche calce spenta, calce idrata o calce caustica. Nella maggior parte dei casi si consiglia l'uso di idrossido di calcio piuttosto che di ossido di calcio (CaO), in quanto Ca(OH)₂ è un composto che rilascia molto meno calore (meno esotermico) rispetto a CaO se idratati. In ogni caso, quando opportunamente dosati, entrambi i composti sono in grado di generare le condizioni alcaline necessarie all'attivazione del persolfato Klozur.

➤ **Ossido di calcio (CaO), solido:**

L'ossido di calcio (CaO), comunemente chiamato anche calce viva, è un composto che, una volta idratato, rilascia una significativa quantità di calore (esotermico). Ciò è dovuto al fatto che l'ossido di calcio consuma acqua per formare idrossido di calcio (Ca(OH)₂), nel processo noto col nome di "spegnimento della calce". Anche quando viene mescolato direttamente con terreno idratato, CaO può rilasciare energia sufficiente a creare le condizioni di attivazione del persolfato mediante calore. La salute, la sicurezza e l'evoluzione del calore rilasciato sono fattori da tenere in considerazione quando si usa l'ossido di calcio per l'attivazione del persolfato.

➤ **Cemento Portland, solido:**

Il cemento Portland contiene una notevole quantità di ossido di calcio insieme ad altri composti principali come silice, ossidi di alluminio e gesso e risulta essere stato applicato con il persolfato Klozur al fine di migliorare le caratteristiche geotecniche dei terreni rimaneggiati. A dosaggi elevati, il cemento Portland può costituire una strategia di bonifica combinata in grado di ridurre sia la massa contaminante presente (attraverso l'Ossidazione Chimica *In Situ*, ISCO), sia il flusso dei contaminanti in uscita dal sito (mediante Stabilizzazione *In Situ*, ISS), anche con una singola applicazione. In ogni caso, si consiglia di valutare attentamente, prima dell'applicazione in campo, la potenziale evoluzione del calore generato dal sistema.



A causa di possibili problemi legati alla salute e sicurezza, **NON SI CONSIGLIA** l'utilizzo, insieme al persolfato Klozur, dei seguenti reagenti alcalini:

- **Idrossido di sodio ad alta purezza in fiocchi, granuli o polveri, solido, NON CONSIGLIATO**
Le forme solide di idrossido di sodio risultano altamente esotermiche in fase di idratazione. In determinate condizioni, si può generare calore sufficiente a mandar in ebollizione la soluzione, generando vapori ad alta pressione e, quindi, danneggiando le eventuali attrezzature.
- **Soluzioni di idrossido di sodio >25% NaOH, liquido, NON CONSIGLIATO**
L'idrossido di sodio viene venduto commercialmente in una grande varietà di concentrazioni. Per ridurre al minimo i potenziali rischi, PeroxyChem consiglia, per l'attivazione del persolfato Klozur, l'utilizzo di soluzioni con non più del 25% in peso di NaOH. Le forme più concentrate (soluzioni in cui NaOH è presente in quantità > 50% in peso e le forme solide) possono generare reazioni estremamente esotermiche in fase di diluizione.
- **Prodotti della calce a base di carbonati, solidi, NON CONSIGLIATI**
Esistono in commercio diversi tipi di calce, composti interamente, o quasi interamente, da carbonati invece che da idrossidi o ossidi di calcio. Tali forme di calce, come per esempio la calce agricola, non dovrebbero essere usate per la creazione delle condizioni alcaline necessarie all'attivazione del persolfato, in quanto i carbonati potrebbero interferire con il processo ossidativo di bonifica.

Ci sono diversi fattori che devono essere presi in considerazione nell'utilizzo di calce come agente attivante (idrossido di calcio e ossido di calcio), tra cui:

Purezza	I prodotti a base di calce, comunemente in commercio, potrebbero presentare delle impurità. Ad esempio, una tipica calce commerciale ad alta purezza potrebbe contenere il 95% del prodotto desiderato (idrossido di calcio o ossido di calcio). Esistono in commercio anche prodotti con percentuali di idrossido o ossido di calcio notevolmente inferiori. Le impurità presenti in tali prodotti possono rappresentare, per l'ambiente sotterraneo, una fonte di composti indesiderati, come per esempio i carbonati (vedi sotto). Risulta, quindi, opportuno calibrare la massa totale di prodotto necessario ad ottenere le quantità equivalenti richieste di idrossido o ossido di calcio.
Carbonati	I carbonati rappresentano le impurità tipiche presenti nei prodotti solidi a base di calce e sono in grado di reagire con determinati radicali ossidativi, comportando una generale diminuzione del rendimento ISCO. Invece, i carbonati presenti in tracce generalmente non costituiscono un problema; tuttavia, i prodotti contenenti notevoli quantità di carbonati dovrebbero essere evitati o sottoposti a test su piccola scala per determinare il loro impatto sull'efficacia di trattamento.
Solfato di calcio	Il calcio residuo, derivante dalla calce, reagirà con il solfato proveniente dalla decomposizione del persolfato per formare gesso. Tale reazione può ridurre drasticamente la quantità di solfato solubile nel sistema e può essere utilizzata per incrementare la resistività del suolo.



DETERMINAZIONE DELLA QUANTITÀ DI ATTIVATORE NECESSARIA

In generale, l'attivazione alcalina del persolfato richiede che il pH del sistema sia mantenuto a valori di almeno 10.5 durante tutta la fase di trattamento mediante persolfato Klozur. Differentemente, il prodotto Klozur CR è formulato in modo da contenere PermeOx Ultra in quantità sufficienti da creare, in condizioni tipiche, un ambiente alcalino attivante per un prolungato periodo di tempo. I prodotti Klozur SP (persolfato di sodio) e Klozur KP (persolfato di potassio) necessitano, invece, dell'aggiunta di un agente alcalinizzante. La richiesta di alcalinità è dovuta principalmente a due fattori:

- 1) Richiesta naturale, da parte del suolo e delle acque di falda
- 2) Neutralizzazione degli acidi prodotti durante le reazioni con il persolfato.

$$\text{Richiesta Alcalina Totale} = (1) \text{ richiesta naturale (suolo e acque di falda)} + (2) \text{ neutralizzazione degli acidi prodotti}$$

Richiesta Naturale di Alcalinità

La soluzione di NaOH al 25% rappresenta il miglior agente attivante, determinato sperimentalmente, in grado di portare il suolo e le acque sotterranee a valori di pH superiori a 10.5. Per la determinazione dei quantitativi di NaOH al 25%, PeroxyChem consiglia di effettuare un test sulla Capacità Tampone della falda (*Base Buffer Capacity, BBC*). Tale test viene effettuato usando una soluzione acquosa di NaOH e i risultati sono riportati in g di NaOH al 25% per kg di suolo. I valori ottenuti possono essere convertiti in quantità di idrossido di calcio o ossido di calcio mediante l'uso dei seguenti fattori di conversione:

- 0.23 g di Idrossido di calcio per g di NaOH al 25%
- 0.175 g di Ossido di calcio per g di NaOH al 25%

Per ulteriori informazioni, si prega di contattare direttamente PeroxyChem.

Richiesta di Alcalinità per la Neutralizzazione degli Acidi Prodotti

PeroxyChem raccomanda anche di considerare un ulteriore quantitativo di agente alcalinizzante per far fronte al processo di decomposizione di tutto il persolfato presente nel sistema. Infatti, per ogni mole di persolfato che si decompone, generalmente si formano due moli di prodotto acido. In Tabella 1 viene riportata la quantità di reagente alcalino necessaria alla neutralizzazione dell'acido così prodotto.



Reagenti Alcalini	Formula	Peso Molecolare	Rapporto Molare	Massa di Reagente Alcalino per Massa di Klozur SP (Kg per Kg)	Massa di Reagente Alcalino per Massa di Klozur KP (Kg per Kg)
25% Idrossido di Sodio ¹	NaOH	40	2	1.34	1.18
Idrossido di Calcio ²	Ca(OH) ₂	74.1	1	0.31	0.27
Ossido di Calcio ²	CaO	56.1	1	0.24	0.21

Note: 1 – Si assume una massa di **soluzione** di Idrossido di Sodio al 25%.
2 – Si assume il prodotto solido al 100%. Non comprende idratazione o impurità.

Tabella 1 – Fattori di dosaggio per i reagenti alcalini; non comprende la capacità tampone.

Nel caso di soil mixing, per un miglior controllo delle caratteristiche del suolo trattato e, quindi, per il consolidamento dei terreni, possono essere utilizzati cemento di tipo Portland o pozzolanico, bentonite o altri materiali in quantità sufficienti da ottenere una strategia di bonifica combinata ISCO e ISS. La quantità di cemento Portland necessaria per il consolidamento dei terreni può essere differente da quella necessaria alla sola attivazione del persolfato; infatti, le quantità di cemento Portland richieste per la sola attivazione del persolfato oppure per il consolidamento dei terreni devono essere valutate attentamente e, generalmente, si utilizza il quantitativo maggiore calcolato. Si consiglia, inoltre, di eseguire delle prove di stabilità del suolo in campo, direttamente sui terreni trattati con persolfato Klozur.

Di seguito vengono riportati alcuni esempi che mostrano come procedere alla valutazione delle quantità di reagenti alcalinizzanti necessari alla creazione di condizioni ottimali per l'attivazione del persolfato.

Esempio 1:

45.359 kg di Klozur SP vengono applicati in un sito che presenta una capacità tampone di 5 g di NaOH (25%) per kg di suolo. All'interno dell'intervallo di interesse di trattamento (che va da 9 m a 12 m da p.c.), ci sono circa 8.000.000 kg di suolo. Per il sito è stato scelto l'utilizzo di un attivatore liquido a base di NaOH al 25%.

Calcoli effettuati:

- Parte 1 – BBC. La quantità complessiva, dovuta alla capacità tampone del suolo, può essere determinata moltiplicando il valore di 5 g di NaOH (25%)/kg di suolo per 8.000.000 kg di suolo totali. Tale valore risulta pari a 40 milioni di grammi di soluzione di NaOH al 25%, equivalente a 39.964 kg.
- Parte 2 – Neutralizzazione del Persolfato. La quantità totale di soluzione di NaOH al 25%, necessaria a bilanciare gli acidi prodotti durante la decomposizione del persolfato, è data dalla moltiplicazione di 1,34 kg di NaOH al 25% (Tabella 1) per la massa di Klozur SP totale, pari a 45.359 kg. Il risultato è pari a 60.781 kg di soluzione NaOH al 25%.
- Il quantitativo totale di soluzione NaOH al 25% richiesto per il caso specifico sarà dato dalla somma dei due valori calcolati prima: 39.964 kg + 60.781 kg = 100.745 kg di NaOH (25%).



Esempio 2:

25.000 kg di Klozur KP vengono applicati in un sito con una capacità tampone di base di 3 g di NaOH (25%) per kg di suolo. All'interno dell'area di trattamento ci sono circa 3.000.000 kg di suolo. L'intervallo di profondità di riferimento va da 1 m a 4 m dal piano campagna ed è stata scelta, come attivatore, calce idrata (idrossido di calcio).

Calcoli effettuati:

- Parte 1 – BBC. La quantità complessiva, dovuta alla capacità tampone del suolo, può essere determinata moltiplicando il valore di 3 g di NaOH (25%)/kg di suolo per 3.000.000 kg di suolo totali per il fattore di conversione 0,23. Il risultato è pari a 2.070.000 di g di calce idrata, o 2.070 kg.
- Parte 2 – Neutralizzazione del Persolfato. La quantità totale di calce idrata, necessaria per bilanciare gli acidi prodotti durante la decomposizione del persolfato, è data dalla moltiplicazione di 0,27 kg di calce idrata per la massa di Klozur KP totale, pari a 25.000 kg. Il risultato è uguale a 6.750 kg di calce idrata.
- Il quantitativo totale di idrossido di calcio (calce idrata) richiesto per il caso specifico sarà dato dalla somma dei due valori calcolati prima: 2.070 kg + 6.750 kg = 8.820 kg di calce idrata.

Esempio 3:

Per il trattamento di un'ampia area industriale dismessa, si è deciso di applicare una strategia di bonifica combinata attraverso l'uso di Klozur SP attivato unitamente alla tecnica ISS. Il sito è caratterizzato da una capacità tampone pari a 2 g di NaOH (25%) per kg di suolo ed è stata stimata una quantità totale minima di Klozur SP pari a circa 181.437 kg. Sono presenti circa 11.793.402 kg di suolo all'interno dell'area da trattare. Per la stabilizzazione del terreno si è scelto, come attivatore, un cemento Portland composto per il 63% da ossido di calcio; dopo test di stabilità effettuati sui terreni miscelati con il prodotto Klozur SP, si è determinata la percentuale di cemento sufficiente a stabilizzare i terreni. Tale percentuale è risultata pari all'8% di cemento Portland per massa di suolo.

Calcoli effettuati:

- Parte 1 – BBC. La quantità complessiva, dovuta alla capacità tampone del suolo, può essere determinata moltiplicando il valore di 2 g di NaOH (25%) per kg di suolo per 11.793.402 kg di suolo, e moltiplicando nuovamente per il fattore 0,175 di conversione da NaOH (25%) a ossido di calcio (CaO). Il valore risultante è pari a circa 4.1 milioni di grammi (4.127,69 kg) di ossido di calcio.
- Parte 2 – Neutralizzazione del Persolfato. La quantità totale di ossido di calcio, necessaria a bilanciare gli acidi prodotti durante la decomposizione del persolfato, è data dalla moltiplicazione di 0.24 kg di CaO (Tabella 1) per 181.437 kg di Klozur SP, che corrisponde a 43.545 kg di ossido di calcio.
- Il quantitativo totale di ossido di calcio (calce viva), richiesto per il trattamento ISCO del sito, sarà dato dalla somma dei valori ottenuti precedentemente, ossia 4.127,69 kg + 43.545 kg = 47.672,69 kg. Poiché il cemento Portland utilizzato è caratterizzato dall'aver il 63% di ossido di calcio, la quantità totale di cemento necessaria per il trattamento ISCO risulta pari a $47.672,69 \text{ kg} / 0,63 = 75.670,94 \text{ kg}$.
- Il passaggio finale consiste nel confrontare la quantità di cemento Portland necessaria per l'attivazione alcalina con la quantità che era stata determinata per la migliore stabilizzazione dei terreni; tale quantità era stata determinata pari all'8% della massa originaria di terreno. Nel caso specifico, quindi, tale massa sarebbe equivalente a $11.793.402 \text{ kg} \times 0,08 = 943.472,16 \text{ kg}$ di cemento Portland. Come si può notare, tale quantità risulta maggiore della quantità, già determinata, necessaria all'attivazione del persolfato e, quindi, sarà utilizzata per la progettazione dell'intervento.



GESTIONE E SICUREZZA

A causa dell'elevata reattività tra il persolfato e i reagenti alcalini, **PeroxyChem raccomanda che i prodotti Klozur e i reagenti alcalini vengano conservati separatamente. PeroxyChem raccomanda, inoltre, che le soluzioni di persolfato Klozur e le soluzioni contenenti i reagenti alcalini siano conservate separatamente e in contenitori chimicamente compatibili, anche dopo la loro preparazione.** Prima dell'applicazione, il contatto tra i materiali alcalini e il persolfato dovrebbe essere ridotto al minimo, in modo tale da evitare l'innescò della reazione di attivazione. Ciò viene, in genere, effettuato mescolando i reagenti in linea subito prima dell'iniezione, oppure iniettando i reagenti separatamente in modo sequenziale così da creare condizioni sufficientemente alcaline per l'attivazione del persolfato.

Il persolfato Klozur ad attivazione alcalina è stato applicato in modo sicuro ed efficace in numerosi siti. Tuttavia, come per qualsiasi tipo di sostanza chimica, si raccomanda di mettere in atto le opportune procedure e di utilizzare attrezzatura adeguata. Quando si lavora con il persolfato Klozur, assicurarsi di avere una ventilazione adeguata e opportuni dispositivi di protezione individuale, tra cui occhiali e vestiti protettivi adeguati, scarpe antinfortunistiche, guanti resistenti alle sostanze chimiche, elmetti protettivi, e cuffie per la protezione dell'udito (quando si usa strumentazione Direct Push). Si raccomanda inoltre di indossare mascherine e occhiali protettivi in caso di esposizione a polveri, a schizzi, a vapori e spray. In aggiunta agli occhiali può essere utilizzata anche una visiera.

Per le linee guida relative alla gestione dei prodotti, si prega di consultare le specifiche Schede di Sicurezza (SDS). Per i prodotti a base di persolfato Klozur, le SDS possono essere reperite consultando il sito: <http://www.peroxychem.it>. Per le operazioni meccaniche e di cantiere possono essere necessari ulteriori dispositivi di sicurezza.

Per ulteriori informazioni, contattare PeroxyChem.