

## ABC-CH4™ Liquid, Antimethanogenic ERD Reagent

### DESCRIZIONE DELLA TECNOLOGIA

Nel 2003, Redox Tech, LLC ha introdotto Anaerobic Biochem (ABC®) come una miscela brevettata (Rice *et al*, 1999) di donatori di idrogeno, nutrienti e buffer per accelerare la biodegradazione anaerobica dei solventi alogenati nelle acque sotterranee. Da allora, grandi quantità di ABC sono state utilizzate in centinaia di siti di tutto il mondo. Nel tempo, gli ingredienti essenziali dell'ABC sono stati perfezionati, ed i materiali vengono specificatamente formulati per la particolare geochimica, biologia e idrogeologia di un dato sito.



ABC-CH4™ rappresenta il progresso tecnologico più significativo dell'ultimo decennio: unisce la chimica ormai collaudata dell'ABC con il potere dell'inibitore di metanogeni **Provect-CH4™** per dare un reagente liquido davvero unico, antimetanogeno, utile per l'ERD, che contiene il 60% di carbonio solubile in acqua:

- ◆ inibitore metanogenesi Provect-CH4™
- ◆ glicerina come rapido donatore di idrogeno
- ◆ acido lattico solubile come donatore di idrogeno nel medio periodo
- ◆ etil lattato come solvente naturale ("verde") e donatore di idrogeno
- ◆ acidi grassi disciolti come donatori di idrogeno nel lungo periodo
- ◆ fosfato di potassio per micronutrienti e tampone del pH
- ◆ carbonato di potassio o bicarbonato per il controllo del pH

ABC-CH4™ è l'unico reagente liquido per ERD progettato per **controllare attivamente la produzione del metano** in modo sicuro, affidabile e prevedibile (US Patent Office Scalzi *et al*, 2013, 2014). Oltre ai problemi di sicurezza, associati con elevate valori di metano nelle acque sotterranee, nei gas interstiziali e nell'aria indoor, il suo effetto promuove anche un uso più efficiente del donatore di idrogeno.

### QUAL E' IL PROBLEMA CON IL METANO?

Ci sono benefici riconosciuti ai metanogeni ed alla metanogenesi limitata. Per esempio, i) si sa che i metanogeni giocano un ruolo importante nell'ecologia microbica sinergica, ii) la loro attività metabolica può aiutare a mantenere condizioni anossiche nelle zone di trattamento (attraverso variazioni stagionali), e iii) l'attività del metano monoossigenasi e di altri enzimi può stimolare l'attività co-metabolica di TCE/DCE/VC nelle zone di trattamento. Quindi, una limitata produzione di metano è parte di una corretta applicazione ERD/ISCR. Tuttavia, l'eccessiva produzione di metano può essere pericolosa e rappresenta uno spreco costoso di reagente.

Problemi di costi ed efficienza: La produzione di metano è una indicazione diretta che l'idrogeno generato dai reagenti donatori di elettroni è stato usato dai metanogeni invece che dai batteri di interesse (i.e. *Dehalococcoides spp.*), riducendo sostanzialmente l'efficienza di applicazione. La tabella 1 (riportata sotto) presenta l'esempio di un sito in cui la domanda di idrogeno viene calcolata per una zona, di dimensioni ca. 1.415 mc, altamente aerobica e ossidata. La domanda di idrogeno per la completa dechlorazione di tutta la massa di PCE e TCE in etene all'interno dell'area sorgente in esempio, comprendente sia i contaminanti adsorbiti che in fase disciolta, è inferiore al reagente consumato per produrre 20 mg/L di metano. Lo stesso vale per ridurre l'ossigeno disciolto, i nitrati, i solfati, ed il ferro e manganese

biodisponibili, accettori di elettroni concorrenti all'interno dell'ipotetica zona di trattamento. Quindi, anche se questo sito in esempio è altamente ossidato e con concentrazioni relativamente alte di PCE e TCE, la produzione di solo 20 mg/L di metano costituisce un consumo di reagente, basato sulle moli di H<sub>2</sub>, maggiore del 33%.

**Tabella 1. Domanda di idrogeno per la completa dechlorazione di PCE/TCE in una ipotetica area di sorgente**

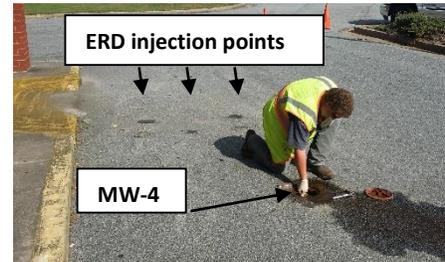
| Constituent   | Groundwater Concentration (mg/L) | Molecular Weight (g/mol) | Moles of H <sub>2</sub> to Reduce Mole Analyte | Moles of H <sub>2</sub> Acceptor In Treatment Area |
|---|----------------------------------|--------------------------|--|--|
| <b>Contaminant Electron Acceptors (To End Product Ethene)</b> |                                  |                          |  |  |
| Tetrachloroethene (PCE)                                       | 10.0                             | 165.8                    | 4  | 1,393  |
| Trichloroethene (TCE)   | 7.0                              | 131.4                    | 3  | 364  |
| cis-1,2-Dichloroethene (cDCE)                                 | 0.0                              | 96.9                     | 2  | 0  |
| Vinyl Chloride (VC)   | 0.0                              | 62.5                     | 1  | 0  |
| <b>Complete Dechlorination (Soil+Groundwater) Subtotal</b>    |                                  |                          |  | <b>1,757</b>                                       |
| <b>Native Electron Acceptors</b>                              |                                  |                          |  |  |
| Dissolved Oxygen  | 9.0                              | 32                       | 2  | 199  |
| Nitrate (as Nitrogen)   | 9.0                              | 62                       | 3  | 682  |
| Sulfate   | 50.0                             | 96.1                     | 4  | 736  |
| Fe <sup>+2</sup> Formation from Fe <sup>+3</sup>              | 20.0                             | 55.8                     | 0.5  | 63   |
| Mn <sup>+2</sup> Formation from Mn <sup>+4</sup>              | 10.0                             | 54.9                     | 1  | 64   |
| <b>Baseline Geochemistry Subtotal</b>                         |                                  |                          |  | <b>1,745</b>                                       |
| <b>Hydrogen Waste for Methane Formation</b>                   |                                  |                          |  |  |
| Methane Formed  | 20.0                             | 16                       | 4  | 1,769  |
| <b>Initial Treatment Area Hydrogen Usage</b>                  |                                  |                          |  | <b>5,271</b>                                       |

**Potenziati problemi di salute e sicurezza:** Il metano è considerato uno dei principali gas serra. E' esplosivo, con un LEL del 5% e un UEL del 15%. Come risultato di un processo di fermentazione microbica, il metano sarà prodotto in molti casi in cui si utilizzano ammendanti tradizionali per ERD o ISCR. Una produzione eccessiva e prolungata di metano può provocare un aumento delle concentrazioni nelle acque sotterranee (sono state riportate concentrazioni fino a 1.000 ppm) che può portare all'accumulo nei gas interstiziali e un successivo impatto nell'aria indoor. Mentre questo è forse più rilevante nelle aree urbane dove il metano può accumularsi negli scantinati, sotto le fondazioni e(o migrare lungo sottoservizi, una eccessiva produzione di metano è stata osservata anche in contesti rurali o in spazi aperti.

**Aspetti normativi nuovi ed emergenti:** Negli Stati Uniti sono stati promulgati regolamenti statali specifici per il metano nelle acque sotterranee, e altri sono in uscita per i gas interstiziali e l'aria indoor. Per esempio, le normative vigenti per il metano variano da ca. 10 a 28 mg CH<sub>4</sub>/L (Indiana Department of Environmental Management, 2014). In particolare, diversi progetti con ERD che prevedevano di utilizzare sorgenti liquide di carbonio (oli emulsionati) non sono riusciti ad ottenere l'approvazione a causa dei problemi associati all'eccessiva produzione di metano durante precedenti applicazioni (comunicazione personale – Stato della California, Stato del Minnesota). Come risultato, molti progettisti di interventi ERD/ISCR considerano l'implementazione di contingencies nel caso in cui il metano ecceda un livello di soglia variabile da 1 a 10 ppm nelle acque di falda. Queste contingencies comportano spesso costosi sistemi di trattamento del metano presente nei gas/vapori interstiziali recuperati con sistemi SVE.

**ABC-CH4™ PROVA DI FUNZIONAMENTO – CASO STUDIO:**

Nell'agosto 2014, ABC-CH4 è stato aggiunto vicino al piezometro di monitoraggio MW-207s per il trattamento delle acque sotterranee presso un centro commerciale attivo in Georgia, USA, che è stato impattato da PCE ed i suoi cataboliti (TCE, DEC e VC) da una passata attività di lavaggio a secco. Nello stesso tempo, la medesima quantità di un ammendante standard per ERD (senza inibitori di metano) è stata aggiunta vicino al piezometro esistente MW-4, che è posizionato a ca. 60 m perpendicolarmente al gradiente.



Prima dell'applicazione dell'ammendante, sono state condotte analisi sulle acque di falda per metano e COIs (composti di interesse). Sei settimane dopo l'applicazione sono stati prelevati campioni di acque sotterranee ripetendo le stesse analisi. Nello stesso tempo, sono state eseguite analisi dei gas dello spazio di testa in MW4 e MW-207s da parte di Field Environmental Instruments (Pittsburgh, PA) utilizzando un analizzatore Thermo/Foxboro TVA-1000B PID/FID (PID sensibile fino a di 2.000 ppm di CH4; FID sensibile fino a 50.000

ppm di CH4) e un analizzatore di gas di scarica LandTec GEM5000 (rilevatore a infrarossi tarato al 15% di metano). I gas dello spazio di testa dei piezometri sono stati analizzati dalle testa pozzo subito dopo l'apertura dei tappi con letture ogni minuto per 5 minuti.

Come riassunto in **Tabella 2**, nel piezometro MW-4 (soggiacenza 3,6 m da p.c.; pressione 3,7 mbar) trattato solamente con un substrato per ERD era presente più del 30% di metano nei gas dello spazio di testa, così come misurato dal GEM5000 LFG meter (nota – i rilevatori TVA hanno rilevato valori eccessivi e si sono spenti). In confronto, i gas nello spazio di testa in MW-207s (soggiacenza 5,5 m da p.c., pressione 8,1 mbar) contenevano solo lo 0,5% di metano.

**Tabella 2a. Analisi dei gas dello spazio di testa dei piezometri in un sito ex lavaggio a secco in Georgia (6 settimane dopo l'applicazione ERD)**

| Well Location | CH4 PID (ppm) | CH4 FID (ppm) | CH4 TGA (%) | CO2 (%) | O2 (%) | Balance (N) (%) |
|---------------|---------------|---------------|-------------|---------|--------|-----------------|
| MW-4          |               |               |             |         |        |                 |
| 0 min         | 297           | >50,000       | 34.8        | 65.2    | 0.0    | 0.0             |
| 5 min         | 439           | >50,000       | 35.6        | 61.0    | 0.2    | 3.2             |
| MW-207s       |               |               |             |         |        |                 |
| 0 min         | 82            | Out of range  | 0.5         | 1.0     | 12.7   | 85.8            |
| 5 min         | 41            | 1,599         | 0.4         | 0.7     | 20.2   | 78.7            |

**Tabella 2b. Analisi dei gas disciolti in un sito ex lavaggio a secco in Georgia (Metodo RSK 175)**

| Well Location | Pre-injection (ppm) |       | 6 weeks Post-Injection (ppm) |     |
|---------------|---------------------|-------|------------------------------|-----|
|               | CH4                 | PCE   | CH4                          | PCE |
| MW-4          | 13,700              | 170   |                              |     |
| MW-207s       | 11.8                | 1,200 |                              |     |

## ABC-CH4™ PRINCIPALI CARATTERISTICHE:

ABC-CH4™ è l'unico reagente ERD che include il Provect-CH4™ per migliorare rapidamente le prestazioni di risanamento minimizzando nel contempo la produzione di metano. I benefici sono notevoli:

- ◆ **Più efficiente = Più conveniente:** La produzione di metano è un'indicazione diretta che l'idrogeno generato dagli ammendanti a base di carbonio organico è stato utilizzato dai metanogeni ed il reagente è stato sprecato perché non è stato utilizzato dagli acetogeni o nella deaerazione. Inibendo la crescita e proliferazione degli Archea produttori di metano, i batteri responsabili della deaerazione riduttiva possono diventare la popolazione di batteri dominante e **può essere utilizzato almeno il 30% in meno di ammendante ERD.**
- ◆ **Più sicuro:** Il metano è esplosivo con un LEL di 5% ed un UEL di 15%. La produzione di metano risulterà dall'aggiunta di un qualsiasi ammendante tradizionale per ERD o ISCR: una produzione eccessiva o prolungata di metano può provocare un aumento delle concentrazioni nelle acque sotterranee (sono state riportate concentrazioni fino a 1.000 ppm) che può portare ad un accumulo nei gas interstiziali e in un successivo impatto nell'aria indoor. Negli Stati Uniti sono stati già promulgati regolamenti statali specifici per il metano nelle acque sotterranee, ed altri sono in attesa per i gas interstiziali e l'aria indoor.
- ◆ **Tecnologia "verde" e sostenibile:** Formulato con sottoprodotti da processi ad energia "verde", quindi è meglio per l'ambiente.
- ◆ **Tecnologie brevettate:** Gli utilizzatori finali della tecnologia e i loro clienti sono pienamente protetti da ogni brevetto e altre questioni legali.
- ◆ **Facile da usare:**
  - Completamente solubile in acqua e quindi non c'è necessità di avere a disposizione molta acqua
  - Nessuna necessità di emulsionare il prodotto con utensili e attrezzatura particolare
  - No laboriosi trasferimenti e diluizioni di materiale
  - Nessuna preoccupazione per la rottura dell'emulsione.
  - Pressioni di iniezione inferiori
  - Nessuna formazione di saponi dovuti all'innalzamento del pH
  - ABC-CH4 è formulato specificatamente per ogni applicazione
  - Evita costi e necessità di contingency per gestire l'eccessiva produzione di metano (trattamento dei gas da SVE/AS)
- ◆ **Longevità (> 2 anni):** Contiene acidi grassi da C14 a C18 che hanno dimostrato in campo di durare oltre due anni. Gli oli emulsionati alla fine si scompongono in acidi grassi C18 biodisponibili attraverso l'idrolisi, così si stanno essenzialmente utilizzando gli stessi componenti a lunga durata degli oli emulsionati senza dover emulsionare o attendere che si verifichi l'idrolisi.
- ◆ **Cosolvente naturale:** Attraverso una licenza con la Oregon State University, ABC-CH4™ include etil lattato che è un co-solvente "verde". Questo aiuta a sciogliere gli acidi grassi, e serve anche come solvente per siti in cui può essere presente DNAPL, perché l'etil lattato scioglie il DNAPL e favorisce il rapido trattamento.
- ◆ **Costi Competitivi:** con un prezzo di listino di \$ 4/Kg (**possono essere applicati sconti di volume**) per l'ABC-CH4™, contenente il 60% di carbonio + l'inibitore di metano, questo è il modo più economico di procurarsi le due tecnologie combinate. Considerando tutti i fattori ABC-CH4™ ha un valore eccellente.
- ◆ **Permette di risparmiare almeno il 10% se comparato con solo ERD:** Utilizzando lo scenario di sito riassunto di seguito, 30.600 kg di ABC-CH4™ (che include l'inibitore di metano) costano \$ 121.500 che è un eccellente valore se comparati ad un costo di \$ 135.000 per 40.800 kg di un ammendante ERD convenzionale che non include inibitore di metano.

## ABC-CH4™ What Does it Cost?



| Treatment Zone Dimensions                             |                 |           |  |
|---|-----------------|-----------|--|
| Width of targeted zone (perpendicular to gw flow)     | 266             | ft        |  |
| Length of targeted zone (parallel to gw flow)         | 266             | ft        |  |
| Depth to top of treatment zone                        | 20              | ft        |  |
| Depth to bottom of treatment zone                     | 45              | ft        |  |
| Treatment zone thickness                              | 25              | ft        |  |
| Calculated Volume                                     | 1768900         | ft3       |  |
| Methane Inhibitor Calculations                        |                 |           |  |
| Estimated Porosity                                    | 30              | %         |  |
| Calculated impacted liquid                            | 530,670         | ft3       |  |
| Targeted RYR Conc in GW                               | 50              | ppm       |  |
| Methane Inhibitor for Project                         | 1,656           | lbs       |  |
| ROUND TO 55 lb units (25 kg drums)                    | 30              |           |  |
| Unit Price as ERD Supplement (VOLUME DISCOUNTS APPLY) | \$35/lb         | 1,650 lbs |  |
| <b>TOTAL (excludes shipping)</b>                      | <b>\$57,750</b> |           |  |

- ◆ Calculated at least 30% less ERD Amendment required = cost offsets.
  - ◆ 90,000 lbs ERD required x \$1.50/lb = \$135,000
  - ◆ Can use 30% less ERD = 67,500 lbs x \$1.50/lb = \$101,250 (saves \$33,750)
  - ◆ ERD Plus 1,650 lbs Provect-CH4 x \$35/lb = \$57,750 → \$159,000 (adds \$24,000 or ca. 15%)
  - ◆ 67,500 lbs ABC-CH4 x \$1.80/lb = \$121,500 (**\$13,500 less than ERD alone**)
- ◆ Avoids need for contingency planning; Safety and Efficacy assurance

CONFIDENTIAL

### LINEE GUIDA PER L'APPLICAZIONE:

La domanda teorica di idrogeno viene calcolata sulla base delle equazioni redox specificate in Stumm e Morgan (1996) utilizzando dati sito-specifici per quei parametri che influenzano le reazioni di ossidoriduzione: ossigeno disciolto, nitrati, solfati, idrossido di ferro, biossido di manganese, contaminanti specifici (i.e. PCE, TCE, ecc.), nonché pH e potenziale redox. Dalla nostra esperienza, questo valore è generalmente una significativa sottostima della quantità di idrogeno richiesta dal sistema, tuttavia fornisce un limite inferiore per il range di idrogeno che deve essere applicato al sito.

I fattori che aumentano la dose di idrogeno necessario oltre alla dose teorica comprendono l'eterogeneità delle concentrazioni dei composti (sia i contaminanti che i parametri dell'ambiente), l'eterogeneità dei batteri (presenza, vitalità e densità), le condizioni dinamiche (flusso e ricarica delle acque sotterranee), i limiti dell'applicazione (distribuzione non uniforme dell'idrogeno a causa dei metodi di ingresso quali l'iniezione), le inefficienze nella trasformazione dell'idrogeno (l'idrogeno in una molecola dell'ammendante è raramente trasformato con una efficienza del 100%), e altri. Dalla nostra esperienza nell'applicazione di riduzione potenziata (sia biologica che abiotica) con successo in centinaia di siti, è stato sviluppato un range di applicazione che incorpora i dati analitici sito specifici e la conoscenza dei dosaggi di applicazione in siti simili sotto condizioni paragonabili. Generalmente il dosaggio di applicazione varia tra circa 0,8 e 2,4 kg di ammendante per metro cubo di acquifero.

- ◆ Viscosità = 10 cP at 20 C
- ◆ Peso specifico = 1.14

**ORDINI:** tutti gli ordini per l'ABC-CH4™ sono processati attraverso Redox Tech, LLC al seguente indirizzo:

REDOX TECH, LLC   
"Providing Innovative In Situ Soil and Groundwater Treatment"  
200 Quade Drive  
CARY NC 27513  
Phone: (919) 678.0140 Fax: (919) 678.0150  
www.redox-tech.com

**CONTATTACI PER UNA VALUTAZIONE GRATUITA**

**BAW s.r.l.**

**Via Galimberti, 50 – 12030 Manta (CN)**

**Tel: 0175 - 86642 | Fax: 0175 - 571028 | [techsupport@baw-env.it](mailto:techsupport@baw-env.it)**

.....  
**PROVTECTUS ENVIRONMENTAL PRODUCTS, INC.**

**2871 West Forest Road, Suite 2 | Freeport, IL 61032**

**Tel: (815) 650-2230 | Fax: (815) 650-2232 | [Info@Provectusenv.com](mailto:Info@Provectusenv.com)**

**Bibliografia:**

Rice *et al*, 1999. *In Situ* Anaerobic Dehalogenation, US Patent 6,001,252.

Scalzi, M. and A. Karachalios. 2013 and 2014. Inhibition of Methane Production during Anaerobic Reductive Dechlorination. US PTO 13/ 785,840 and CIP 14/268,637.

Stumm and Morgan, 1996 (Aquatic Chemistry, 3<sup>rd</sup> Ed. pp 464-498).