

## ABC-CH4™

### Reagente ERD Antimetanogênico Líquido

#### DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA

Em 2003, a Redox Tech Ltda. introduziu o produto Bioquímico Anaeróbico (Anaerobic BioChem - ABC®) como uma mistura patenteada (Rice et al, 1999) de doadores de hidrogênio, nutrientes e soluções tampão para acelerar a biodegradação anaeróbica de solventes halogenados na água subterrânea. Desde então, milhões de quilos desse produto (ABC®) vem sendo utilizado em centenas de sites ao redor do mundo. Ao longo do tempo, os ingredientes essenciais do ABC® foram sendo refinados e os materiais formulados especificamente para as especificidades geoquímicas, biológicas e hidrogeológicas de cada área.



**ABC-CH4™** representa o avanço tecnológico mais significativo em uma década: ele combina a química comprovada do ABC® com o poder do **Provect-CH4™** o qual é um inibidor metanogênico. A junção desses dois produtos formou um produto único, o reagente ERD antimetanogênico que contém 60% de carbono solúvel em água. O ERD possui na sua formulação:

- ◆ Provect-CH4™ inibidor metanogênico;
- ◆ Glicerina como doador de liberação rápida de hidrogênio;
- ◆ Ácido Láctico solúvel como doador de liberação média de hidrogênio;
- ◆ Lactato de etila como solvente verde e doador de hidrogênio;
- ◆ Ácidos Graxos como doadores de liberação a longo prazo de hidrogênio;
- ◆ Fosfato de potássio que atua como micronutrientes e tamponamento de pH;
- ◆ Potássio ou bicarbonato para controle de pH

**ABC-CH4™** é o único reagente líquido desenvolvido para controlar ativamente a produção de metano de um modo seguro, confiável e previsível (*US Patent Office Scalzi et al, 2013, 2014*). Além das questões de segurança, associadas à elevada quantidade de metano na água subterrânea, gases do solo e vapores em ambientes fechados, este efeito também promove um uso mais eficiente dos doadores de hidrogênio.

#### QUAL É O PROBLEMA COM O METANO?

Existem benefícios reconhecidos dos metanogênicos e dos microrganismos que promovem a metanogênese controlada. Por exemplo: i) metanogênicos são conhecidos por desempenharem papéis importantes na ecologia microbiana simultaneamente, ii) a sua atividade metabólica pode ajudar a manter condições anóxicas nas zonas alvo (através das variações sazonais) e iii) a atividade das mono-oxigenases do metano e outras enzimas podem estimular a atividade co-metabólica do TCE/DCE/CV em zonas de recuperação reductiva. Portanto, a produção limitada de metano é, parte da aplicação normal do ERD/ISCR. Contudo, sua produção excessiva pode ser perigosa e representar um desperdício de recursos.

**Custo e Eficiência:** A produção de Metano é um indicativo direto de que o hidrogênio gerado através do processo de doação de elétrons foi utilizado pelos organismos metanogênicos e não pelos micróbios alvo (ex: *Dehalococcoides spp.*), reduzindo substancialmente a eficiência da aplicação. A **Tabela 1** abaixo apresenta um exemplo de um local onde a demanda de hidrogênio foi calculada para uma área fonte altamente aeróbica e oxidativa, medindo aproximadamente 1414,4 m<sup>3</sup>. A demanda de hidrogênio para a completa decloração reductiva de toda massa de PCE e TCE para eteno nesta área fonte, por exemplo, incluindo tanto os contaminantes adsorvidos no solo como os dissolvidos, é menor que o consumido para gerar 20 mg/L de metano. O mesmo ocorreu para reduzir todo o oxigênio dissolvido, nitrato, sulfato, ferro e manganês competindo como receptores de elétrons na zona de tratamento hipotética. Portanto, mesmo este exemplo de área sendo altamente propício à oxidação com concentrações altas de PCE e TCE, gerando apenas 20 mg/L de metano constitui mais de 33% do total do consumo baseado em mols de H<sub>2</sub>.

**Tabela 1 – Demanda de Hidrogênio para a decloração reductiva completa de PCE/TCE em uma área fonte hipotética**

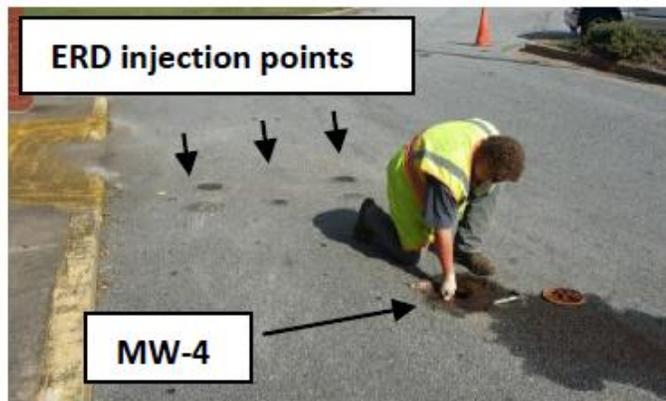
Composto	Concentração na Água Subterrânea (mg/L)	Peso Molecular (g/mol)	Mol de H <sub>2</sub> para reduzir um mol de analito	Mol do aceptor de H <sub>2</sub> na área de tratamento
<b>Aceptor de Elétrons do Contaminante (para o produto final eteno)</b>				
Tetracloroeteno (PCE)	10	165,8	4	1393
Tricloroeteno (TCE)	7	131,4	3	364
Cis-1,2-Dicloroeteno (cDCE)	0	96,9	2	0
Cloreto de Vinila (CV)	0	62,5	1	0
<b>Subtotal (Decloração Completa - Solo + Água Subterrânea)</b>				1757
<b>Aceptor de Elétrons Nativo</b>				
Oxigênio Dissolvido	9	32	2	199
Nitrato (como nitrogênio)	9	62	3	682
Sulfato	50	96,1	4	736
Fe <sup>+2</sup> formado a partir de Fe <sup>+3</sup>	20	55,8	0,5	63
Mn <sup>+2</sup> formado a partir de Mn <sup>+4</sup>	10	54,9	1	64
<b>Subtotal Geoquímica Baseline</b>				1745
<b>Perda de Hidrogênio devido à formação de Metano</b>				
<b>Metano Formado</b>	20	16	4	1769
<b>Uso de Hidrogênio na Área no Tratamento Inicial</b>				5271

**Possíveis Problemas de Saúde e Segurança:** O Metano é considerado o maior gás de efeito estufa. É explosivo e possui LEL de 5% e UEL de 15%. Como resultado do processo microbiológico de fermentação, o metano será produzido na maioria das situações segundo a adição de qualquer substância convencional ERD ou ISCR. A produção excessiva e prolongada de Metano pode resultar em altas concentrações no solo (já foram reportadas concentrações altas de 1000 ppm), que podem acarretar num acúmulo de gás impactando as concentrações de vapores em ambientes fechados, o que pode ser mais relevante em locais urbanos por conta do possível acúmulo de metano em porões, abaixo de pisos, em fundações e/ou migração por corredores de utilidades, a produção excessiva de metano também pode ser observada em áreas rurais e em outros espaços abertos.

Questões Regulatórias Atuais e Emergentes: Regulamentações específicas estaduais americanas para metano em água subterrânea foram promulgadas, juntamente com outras que estavam pendentes relacionadas a vapores do solo e de ambientes fechados. Por exemplo, a regulamentação atual para metano em águas subterrâneas varia de 10 para 28 mg CH<sub>4</sub>/L (Departamento de Administração Ambiental de Indiana, 2014). Notavelmente, diversos projetos utilizando o ERD, que tinham a intenção de utilizar recursos de carbono líquido (óleos emulsificados), falharam ao receber a aprovação regulamentadora devido a questões associadas à excessiva produção de metano durante as aplicações das tecnologias prévias (Comunicação Pessoal – Estado da Califórnia; Estado de Minnesota). Como resultado, diversas praticantes de remediação desenvolveram pró-ativamente contingências para a implementação convencional do ERD/ISCR em um evento em que o metano excederia o limiar de quantificação de 1 a 10 ppm em águas subterrâneas. Essas contingências normalmente implicam em sistemas caros e duradouros de tratamento de metano em vapores do solo capturado por sistemas SVE.

### ABC-CH<sub>4</sub>™ VALIDAÇÃO DO CONCEITO – ESTUDO DE CASO EM CAMPO:

Em Agosto de 2014, o **ABC-CH<sub>4</sub>** foi adicionado a um local próximo de um poço de monitoramento já existente (MW-207s) usado para o monitoramento da água subterrânea, em um Shopping ativo na Georgia, USA, impactado por PCE e seus catabólitos (TCE, DCE e CV) através de uma operação limpa e seca. Ao mesmo tempo, a mesma quantidade de ERD padrão (sem inibidores de metano) foi adicionada próxima a um poço de monitoramento (MW-4) localizado a 61 metros aproximadamente da fonte de contaminação.



Anteriormente à aplicação da substância, foi realizada uma campanha *baseline* de água subterrânea pra metano dissolvido e para os compostos de interesse da área. Seis semanas após a aplicação, amostras de água subterrânea foram coletadas para realização de uma análise similar. Ao mesmo tempo, a análise do *headspace* (espaço livre com

gases volatilizados) no MW-4 e MW-207s foi conduzida pela *Field Environmental Instruments* (Pittsburgh, PA), utilizando um analisador Thermo/Foxboro TVA – 1000B PID/FID (PID é sensível a 2000 ppm de CH<sub>4</sub>; FID é sensível a 50.000 ppm CH<sub>4</sub>) quanto um LandTec GEM5000 Landfill Gas (LFG) Meter (detector infravermelho calibrado para 15% de metano). Os *headspaces* dos gases dos poços foram analisados do topo das cabeças dos poços imediatamente após a abertura das tampas, com leituras sendo registradas a cada 5 minutos.



Conforme resumido na Tabela 2, o MW-4 (3,63 metros, e pressão de 0,27 mbar) tratado apenas com um substrato do ERD possuía mais de 30% de CH<sub>4</sub> nos *headspaces* preenchidos por gases e monitorados pelo GEM5000 LFG Meter (os detectores TVA excederam o seu nível de sensibilidade e desligaram). Por comparação, o *headspace* do poço MW-207S (distância de 5,48m e, pressão de 0,60 mbar) possuía apenas 0,5% de CH<sub>4</sub> (tabela 2a). As concentrações de metano dissolvido foram reduzidas em aproximadamente 60% na presença de inibidores de metano (Tabela 2b).

**Tabela 2a – Análise de gás na cabeça dos poços de monitoramento em uma antiga lavanderia na Geórgia (6 semanas após aplicação do ERD)**

Localização do Poço	CH4 PID (ppm)	CH4 FID (ppm)	CH4 TGA (%)	CO2 (%)	O2 (%)	Balço (N)
<b>MW-4</b>						
0 min	297	>50000	34,8	65,2	0	0
5 min	439	>50000	35,6	61	0,2	3,2
<b>MW-207s</b>						
0 min	82	Fora da Faixa	0,5	1	12,7	85,8
5 min	41	1599	0,4	0,7	20,2	78,7

**Tabela 2.b – Análise de Gás Dissolvido em uma antiga lavanderia na Geórgia (Método RSK 175)**

Localização do Poço	Pré-injeção (ppm)		6 semanas pós injeção (ppm)	
	CH4	PCE	CH4	PCE
<b>MW-4</b>	13,7	170		
<b>MW-207s</b>	11,8	1200		

## ABC-CH4™ PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS:

**ABC-CH4™** é o único reagente ERD que inclui o Provect – CH<sub>4</sub>, o qual acelera rapidamente a performance da remediação enquanto minimiza a produção de metano. Os benefícios são notáveis:

- ◆ **Mais eficiência = Mais rentável:** A produção de metano é um indicador direto de que o hidrogênio gerado das alterações de carbono orgânico foi utilizado por microrganismos metanogênicos, sendo assim desperdiçadas porque não foram utilizadas por acetogênicos ou na dehalorespiração. Através da inibição do crescimento e da proliferação do metano produzido, a Archaea, bactéria cloroinspiradora pode se tornar a bactéria dominante na população, e com isso, pelo menos 30% a menos de ERD poderá ser aplicado.
- ◆ **Mais Seguro:** Metano é explosivo e apresenta um LEL de 5% e UEL de 15%. A produção de metano irá se formar a partir da adição de qualquer ERD ou ISCR convencional: produção excessiva e prolongada de metano pode resultar em concentrações elevadas nas águas subterrâneas (foram reportadas concentrações tão altas quanto 1000 ppm) e podem levar ao acúmulo de gás no solo que conseqüentemente impactará nos vapores em ambientes fechados. Regulamentações específicas estaduais americanas para metano em águas subterrâneas foram promulgadas, juntamente com outras pendentes para gases no solo e vapores em ambientes fechados.

- ◆ **Tecnologia Verde e Sustentável:** Formulado com produtos originados de processos de energia “verde”, são melhores para o meio ambiente.
- ◆ **Tecnologias Patenteadas:** Os usuários finais desta tecnologia e seus clientes estão totalmente protegidos pelas patentes e por outras questões legais.
- ◆ **Fácil de Usar:**
  - Completamente solúvel em água, portanto, não há necessidade de uma extensa e demorada diluição.
  - Não há necessidade de misturar o produto com ferramentas e equipamentos específicos.
  - Não há transferências de materiais de difíceis diluições.
  - Não há necessidade de quebra de emulsão.
  - Baixas pressões de injeção.
  - Não há formação de sabão quando o pH é elevado.
  - ABC-CH4 é formulado para cada aplicação específica.
  - Evita o custo adicional e a necessidade de planos de contingência para gerenciar a produção excessiva de metano (SVE/AS para tratamento de gás gerado)
- ◆ **Longevidade (>2 anos):** Contém ácidos graxos C14 a C18 que estavam presentes na área por mais de dois anos. Óleos emulsificados quando presentes são quebrados em ácidos graxos biodisponíveis C18 através de hidrólise, portanto, estão sendo utilizados essencialmente os mesmos componentes de longa duração dos óleos emulsionados, porém sem a necessidade de se emulsionar ou de se esperar que a hidrólise ocorra.
- ◆ **Co-Solvente Natural:** Através de uma licença com a Universidade do Estado de Oregon, ABC-CH4™ incluiu o etilactato como um co-solvente “verde”. Isto ajuda na dissolução de ácidos graxos, e também serve como solvente para sites que talvez contenham DNAPL, porque o etilactato serve de solvato para DNAPL e promove um rápido tratamento.
- ◆ **Custo Competitivo:** Preço tabelado de US\$ 3,30/kg (serão aplicados descontos de acordo com volume) para ABC-CH4™ contendo 60% de carbono + inibidor de metano, sendo o modo mais eficiente em termos de custo para a procura de tecnologias combinadas. Quando todos os fatores do ABC-CH4™ são considerados, o preço se torna excelente.
- ◆ **Economiza pelo menos 10% quando comparado apenas ao ERD:** Utilizando o cenário da área resumida abaixo, 30681 kg de ABC-CH4™ (que inclui inibidor de metano) custam US\$121,500, que é um excelente valor quando comparado ao custo de \$135000 por 40823 kg de um ERD convencional que não inclui inibidor de metano.

Dimensões da Zona de tratamento	Valor
Largura da zona alvo (perpendicular ao fluxo da água subterrânea)	266 ft (81,1 m)
Comprimento da zona alvo (paralelo ao fluxo da água subterrânea)	267 ft (81,1 m)
Profundidade para o topo da zona de tratamento	20 ft (6,09 m)
Profundidade para o fundo da zona de tratamento	45 ft (13,7 m)
Espessura da zona de tratamento	25 ft (7,62 m)
Volume Calculado	1.768.900 ft <sup>3</sup> (50.090 m <sup>3</sup> )
Cálculos do Inibidor de Metano	
Porosidade estimada	30%
Líquido impactado calculado	530670 ft <sup>3</sup> (15027 m <sup>3</sup> )
Concentração alvo de RYR na água subterrânea	50ppm

Inibidor de Mertano para o Projeto	1656 lbs (751 kg)
Unidade de ~55 lb/tambor (25 kg/tambor)	30 tambores
Valor Unitário para o Suplemento de ERD	\$35/lb (15kg) /1650 lbs (748kg)
<b>Total (não inclui frete)</b>	<b>\$57750</b>

- ◆ Calculado no mínimo 30% a menos de volume de ERD requerido = compensações de custo
- ◆ 40823 kg requeridas de ERD X \$3,30/kg = \$135000
- ◆ Pode ser utilizado 30% a menos de ERD = 30681 kgs x \$3,30/kg = \$101250 (economiza-se \$33750)
- ◆ ERD mais 7485 kg de Provect-CH4 x \$7,71/kg = \$ 57750 -> \$159000 (adiciona-se \$24000 ou aproximadamente 15%)
- ◆ 30681 kg de ABC-CH4 x \$3,96/kg = \$121500 (\$13500 a menos que o ERD sozinho)
- ◆ Evita a necessidade de planos de contingência; garantia de segurança e eficácia.

## DIRETRIZES DE APLICAÇÃO:

Nós calculamos a demanda teórica de hidrogênio de um sistema subsuperficial baseado em equações redutivas específicas de Stumm e Morgan (1996), utilizando os dados específicos da área para definição dos parâmetros que participam das reações redutivas: oxigênio dissolvido, nitrato, sulfato, hidróxido ferroso, dióxido de manganês e espécies de contaminantes (ex; PCE, TCE, *et cetera*), como também pH e potencial de redução. Da nossa experiência, este valor é usualmente subestimado de maneira significativa em relação à quantidade de hidrogênio requerido pelo sistema, no entanto, isto fornece um limite inferior para a gama de hidrogênio que deveria ser aplicada para se alcançar o volume desejado.

Fatores que aumentam a dose de hidrogênio requerido para acima da dose teórica incluem componentes de concentração heterogênea (tanto espécies ambientes como espécies do contaminante), heterogeneidade relevante de bactérias (presença, viabilidade e densidade), condições dinâmicas (recarga de água subterrânea e escoamento), limitações da aplicação (distribuição de hidrogênio inerente não uniforme devido aos métodos de acesso como injeção), conversão das ineficiências do hidrogênio (hidrogênio em uma molécula de solução é raramente convertida com 100% de eficiência) e outros. A partir da nossa experiência de sucesso na aplicação reduções aprimoradas (tanto biológica como abiótica) em milhares de *sites*, nós desenvolvemos uma gama de aplicações que incorporam dados analíticos específicos do local, assim como o conhecimento de taxas de aplicação bem sucedidas para áreas similares em condições similares. Tipicamente, nossas doses de aplicação de sucesso variam aproximadamente entre 0,02 e 0,07 kg de solução por 0,03m<sup>3</sup> de aquífero para injeção.

- ◆ Viscosidade = 10 cP em 20 C
- ◆ Gravidade Específica = 1,14

**PEDIDOS:**

Todos os pedidos por **ABC-CH4™** são processados para Redox Tech Ltda, no endereço abaixo:



**Literatura Citada:**

Rice *et al*, 199. *In Situ* Anaerobic Dehalogenation, US Patent 6,001,252

Scalzi, M. e A. Karachalios. 20123 e 2014. Inhibition of Methane Production during Anaerobic Reductive Dechlorination. US PTO 13/ 785,840 e CIP 14/268,637

Stumm and Morgan, 1996 (Aquatic Chemistry, 3ª Ed. p 464-498)

**ENTRE EM CONTATO PARA UMA AVALIAÇÃO DO SEU CASO**

**PROVECTUS ENVIRONMENTAL PRODUCTS, INC.**

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

**Tel: (815) 650-2230 | Fax: (815) 650-2232 | E-mail: [info@ProvectusEnv.com](mailto:info@ProvectusEnv.com)**