

Provect-IRM™

Reactivo Antimetanogénico para ISCR* y Estabilización de Metales Pesados

DESCRIPCIÓN TÉCNICA

Provect-IRM™ (Patentes US 7,828,974; 8,147,694; patente pendiente) integra una fuente de Monacolin-K y otra estatinas naturales que inhiben el crecimiento y proliferación de Archaea (i.e. metanógenos) con múltiples fuentes de carbón orgánico hidrofílico y hierro cerovalente (ZVI—Zero-Valent Iron) micronizado, y otros ingredientes únicos para producir una reducción química in situ (*ISCR in situ Chemical Reduction, por sus siglas en inglés), cómo fue definido por Dolfing et al. (2008).

Provect-IRM™ (Patente pendiente) emplea tecnología ISCR probada y comprobada para facilitar la reacciones estables de absorción y precipitación para la inmovilización de metales pesados. Está compuesto por distintos reactivos en un solo producto:

- ◆ Provect-CH4™ (una fuente propia de Monacolin-K y otra estatinas naturales que actúan como inhibidores metanogénicos).
- ◆ Fuentes múltiples ricas en carbón orgánico hidrofílico (materiales vegetales, kelp, propionato de calcio) → 390 g H/lbs de producto.
- ◆ ZVI micronizado (ca. 10 a 25 μ) 25 Ft de area reactiva de ZVI /lbs de producto.
- ◆ Secuestrantes químicos de oxígeno, que ayudan en mantener condiciones reductoras durante el proceso de mezclado.
- ◆ Vitaminas integradas, fuentes de minerales para promover la formación de complejos minerales de sulfato de hierro, cuando se necesiten.
- ◆ Carbón activado pulverizado (PAC) que ayuda a secuestrar complejos organometálicos.



De manera notable y sobresaliente, Provect-IRM™ inhibe la actividad de metanógenos (Scalzi et al., 2013, 2014) durante el proceso sinérgico ISCR. Esto reduce en gran medida la biosíntesis de los (órgano) metales altamente tóxicos y móviles, que son una consecuencia seriamente negativa del uso de reacciones ISCR convencionales y prácticas de inmovilización de metales pesados contaminantes. Así, todos los tipos de metales son secuestrados de manera segura, estable y largo plazo. Adicionalmente, se evitan riesgos de seguridad, al inhibir la producción de metano, impidiendo su acumulación en subsuelo, suelos e interiores. Provect-IRM™ también promueve el uso eficiente de donadores de hidrógeno para acciones de remediación más eficientes y efectivas, reduciendo costos y tiempo para conseguir resultados.

Metales Pesados Contaminante

Los metales pesados traza, constituyen una clase significativa de contaminantes, cuyo origen son los efluentes de minería, agua residual industrial, lixiviados de rellenos sanitarios, desechos agropecuarios y fertilizantes, y combustibles fósiles. Son tipo de contaminantes muy comunes, pero las estrategias y tecnologías de remediación, son a menudo limitadas. Con base a sus propiedades químicas, las trazas de metales pesados disueltas, pueden ser catalogadas en dos grupos distintivos: i) metales y metaloides reducibles, que suelen estar presentes en cuerpos de agua, en forma de aniones y oxianiones (e.g.; Cr, As, Se, Mo, U) y ii) cationes de metal, que se presentan en ambientes

acuosos como cationes bivalentes (e.g.; Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Ni). Dependiendo de su forma acuosa (Apéndice A), la movilidad de las trazas de los metales en acuíferos, puede ser afectada por varias reacciones químicas, incluyendo la disolución-precipitación, oxidación-reducción, absorción-desorción y complejación (Domenico, 1998; Denver, 1997).

¿Cuál es el problema con la producción de metano durante las reacciones ISCR?

Como resultado de la fermentación microbiana, el metano será un producto secundario a la adición de remedidores ISCR y ERD (Enhanced Reductive Deshalogenation — Deshalogenación Reductiva Mejorada, por sus siglas en inglés) convencionales. Se reconocen beneficios de organismos metanogénicos y de la metanogénesis controlada. Por ejemplo: i) los metanógenos juegan papeles importantes en la sinergia ecológica microbiológica, ii) su metabolismo ayuda a mantener condiciones anóxicas en zonas de tratamiento (a través de cambios estacionales), y iii) a través de la actividad de la metano mono-oxigenasa y otras enzimas, se puede estimular la actividad co-metabólica del Tricloro Etileno / Dicloro Etileno / Cloruro de Vinilo en zonas de recuperación redox. Por lo tanto, una producción limitada de metano es parte de una aplicación saludable de ERD/ISCR. No obstante, una producción excesiva de metano, representa un riesgo a la salud y seguridad y un residuo costoso de la mayoría remediantes.

- **Problemas en costos y Eficiencia:** La producción de metano es un indicador directo de que el hidrógeno donado por remedidores donadores está siendo utilizado por metanógenos en vez de los microorganismos objetivos (e.g. Dehalococcoides spp.), reduciendo substancialmente la eficiencia de la aplicación. Por ejemplo, para generar 20 mg/l de metano, constituye más del 33 % del consumo total del remediante, basado en moles de H₂ (Mueller *et al*, 2014).
- **Riesgos potenciales de salud y seguridad:** el metano es considerado como un prominente gas de efecto invernadero. Tiene la cualidad de ser explosivo con 5 % LEL (Lower Explosive Level, Límite Inferior de Explosividad, por sus siglas en inglés) y 15 % UEL (Upper Explosive Level, Límite Superior de Explosividad, por sus siglas en inglés). La producción excesiva de metano derivará en altas concentraciones del gas en acuíferos (hasta 1,000 ppm han sido reportadas), lo que puede conducir a la acumulación del gas en suelos, lo que subsecuentemente impactará el aire en interiores de edificios, teniendo su efecto más significativo en áreas urbanas, con la acumulación de metano en cimientos, sótanos, cobertizos, y otras estructuras, pudiendo migrar a corredores y habitaciones útiles. En menor medida, esta situación se ha reportado en áreas rurales y/o abiertas.
- **Nuevas regulaciones y legislación actualizada:** En EE.UU., las especificaciones estatales para concentración de metano en acuíferos han sido promulgadas, quedando pendiente aquellas para gas en suelos e calidad de aire en interiores. Por ejemplo, las regulaciones vigentes para la concentración de metano varía de estado en estado: ca. 10 a 28 mg CH₄/l (Departamento para el Manejo Ambiental de Indiana, 2014). Como resultado, muchos profesionales de la remediación diseñan activamente sistemas de contingencia que acompañen la implementación de procedimientos ERD/ISCR convencionales, en el caso altamente probable de producción excesiva de metano, sobre pase los límites permitidos de 1 a 10 ppm en acuíferos. Dichos métodos de contingencia suelen resultar en la utilización de implementos caros y por tiempo prolongado, para tratar el metano por medio de sistemas inyección de aire y extracción de vapores.

Específicamente, ¿Cómo impacta la producción de metano en la inmovilización de metales pesados?

Con la posible excepción del plomo (Pb), casi todos los elementos del Grupo IV, V y VI pueden ser biometilados (Bentley y Chasteen, 2002). Así, una gran cantidad de metales y metaloides metilados, pueden ser encontrados en el ambiente. Estos metilmetales y metaloides son usualmente volátiles y, con pocas excepciones, son más tóxicos que sus contrapartes inorgánicas, gracias a su incrementada solubilidad en agua e hidrofobicidad. Por ejemplo, el metilmercurio es una de las toxinas más potentes conocidas por el hombre. Y la biosíntesis de organoarsénico (**Figura 1**) es un problema muy común, que hace muy difícil de alcanzar las metas de remediación, cuando se sobrepasan las 10 ppm (partes por mil millones) de arsénico disuelto.

Es ya conocido, que microorganismos son los principales responsables de la biosíntesis de organometales (Challenger, 1945), y la actividad de los metanógenos es su principal fuente de producción. Como se resume en la **Tabla 1 (siguiente página)**, se muestra que un gran número de metanógenos pueden metilar una variedad de metales (Michalke, *et al.*, 2000, 2006). Mediante el uso de *Provect-IRM™* se inducen condiciones ISCR, lo cual limita el número y actividad de metanógenos, por lo tanto los metales objetivos son más disponibles para participar en las deseadas reacciones de estabilización. Más aún, la toxicidad general del sitio no se incrementada a través de la generación de metilmetales (metaloides), como una consecuencia del proceso del tratamiento (vea el ejemplo de la **Figura 1** — biometilación del arsenato).

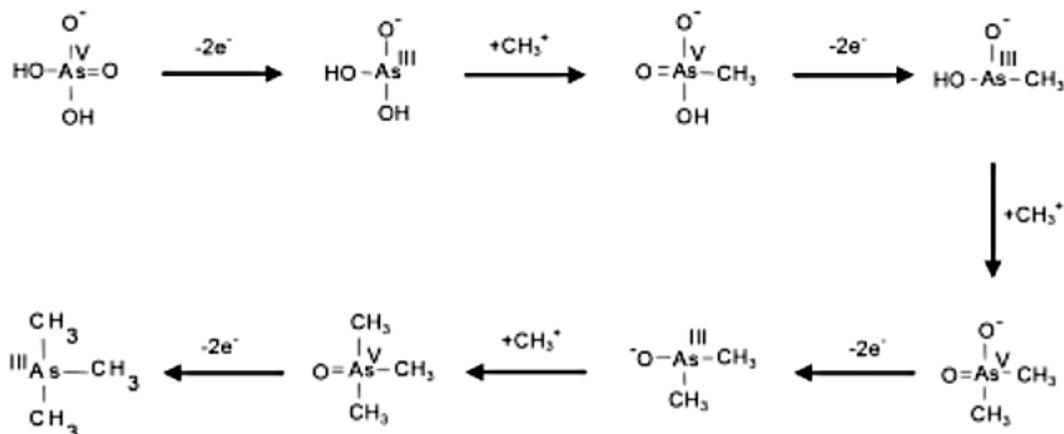
Tabla 1. Metilmetales (metaloides) volátiles producidos por el cultivos en crecimiento de Metanógenos (Archaea)

| | Metal/Metaloides | | | | | Ref. |
|------------------------------------|---|---|--|--|---|------|
| | As | Bi | Se | Te | Sb | |
| <i>Methanobacterium formicicum</i> | AsH ₃ , CH ₃ AsH ₂ , (CH ₃) ₂ AsH, (CH ₃) ₃ As, X | BiH ₃ , CH ₃ BiH ₂ , (CH ₃) ₂ BiH, (CH ₃) ₃ Bi | (CH ₃) ₂ Se, (CH ₃) ₂ Se ₂ | (CH ₃) ₂ Te | SbH ₃ , CH ₃ SbH ₂ , (CH ₃) ₂ SbH, (CH ₃) ₃ Sb | a |
| <i>Methanobrevibacter smithii</i> | CH ₃ AsH ₂ , (CH ₃) ₂ AsH, (CH ₃) ₃ As | CH ₃ BiH ₂ , (CH ₃) ₂ BiH, (CH ₃) ₃ Bi | (CH ₃) ₂ Se, (CH ₃) ₂ SeS, (CH ₃) ₂ Se ₂ , X | (CH ₃) ₂ Te | (CH ₃) ₃ Sb | b |
| <i>Methanococcus vannielli</i> | CH ₃ AsH ₂ , (CH ₃) ₂ AsH, (CH ₃) ₃ As, X | CH ₃ BiH ₂ , (CH ₃) ₃ Bi | (CH ₃) ₂ Se, (CH ₃) ₂ SeS | (CH ₃) ₂ Te | (CH ₃) ₃ Sb | b |
| <i>Methanolacinia paynteri</i> | n.d. | (CH ₃) ₂ BiH, (CH ₃) ₃ Bi | (CH ₃) ₂ Se, (CH ₃) ₂ SeS, (CH ₃) ₂ Se ₂ , X | (CH ₃) ₂ Te | (CH ₃) ₃ Sb | b |
| <i>Methanolobus tindarius</i> | n.d. | (CH ₃) ₃ Bi | (CH ₃) ₂ Se, X | (CH ₃) ₂ Te | CH ₃ SbH ₂ , (CH ₃) ₃ Sb | b |
| <i>Methanoplanus limicola</i> | (CH ₃) ₃ As | (CH ₃) ₃ Bi | (CH ₃) ₂ Se, (CH ₃) ₂ SeS, (CH ₃) ₂ Se ₂ , X | (CH ₃) ₂ Te, X | (CH ₃) ₃ Sb | b |
| <i>Methanosarcina barkeri</i> | AsH ₃ , X | (CH ₃) ₃ Bi* | (CH ₃) ₂ Se, (CH ₃) ₂ Se ₂ | n.d. | (CH ₃) ₃ Sb | a |

| | Metal/Metaloide | | | | | |
|---|--|--|--|------------------------------------|------------------------------------|---|
| <i>Methanosarcina mazei</i> | (CH ₃) ₃ As | (CH ₃) ₃ Bi | (CH ₃) ₂ Se, (CH ₃) ₂ Se ₂ | (CH ₃) ₂ Te | (CH ₃) ₃ Sb | b |
| <i>Methanosphaera stadtmanae</i> | (CH ₃) ₂ AsH, (CH ₃) ₃ As | CH ₃ BiH ₂ , (CH ₃) ₂ BiH, (CH ₃) ₃ Bi | (CH ₃) ₂ Se, (CH ₃) ₂ SeS, (CH ₃) ₂ Se ₂ , X | (CH ₃) ₂ Te | (CH ₃) ₃ Sb | b |
| <i>Methanothermobacter thermautotrophicus</i> | AsH ₃ | n.d. | n.d. | n.d. | (CH ₃) ₃ Sb | a |

X, Metal(oide) Volátil No Identificado; n.d. No Detectado; * Mediado por la adición de octametilciclotetrasiloxano y ionóforos de lasalocida y monensina; a, Michalke *et al.*, 2000; b, Michalke *et al.*, 2007. Volumen del cultivo 50 ml. Composición del medio tal y como lo propone DSMZ. Concentraciones pico de los metaloides a 10⁶ células/ml. Las colonias fueron muestreadas después de 24-72 horas y analizadas mediante la técnica PT-Gc/ICP-MS (Espectrometría de masa de plasma acoplado inductivamente).

Figura 1. Mecanismo de Challenger para la biosíntesis del Arsenato (Challenger, 1945)



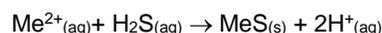
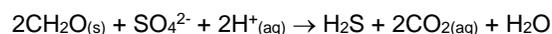
Modo de acción de PROTECT-IRM™— ¿Cómo funciona?

Al usar *Provect-IRM™* para inducir condiciones ISCR, mientras que simultáneamente se inhibe la biometilación de los metales pesados por los metanógenos, se llevarán mucho más efectivamente los mecanismos de las reacciones estabilizadas para la inmovilización de metales pesados bajo condiciones ISCR (**Tabla 2**). Adicionalmente, la toxicidad general del sitio no se verá incrementada por la generación de metilmetales (metaloides), como consecuencia del proceso del tratamiento.

Tabla 2. Resumen de las reacciones de inmovilización de metales pesados, inducidas por el tratamiento ISCR de Provect-IRM

| Metal disuelto | Mecanismo de Estabilización / Inmovilización | Referencia |
|--|--|---|
| As (III, V) | Precipitación reductiva con minerales de hierro oxidados. Precipitación de As como sulfuro y mezclado con sulfuro de Fe-As | Blowers <i>et al.</i> , 2000; Manning <i>et al.</i> , 2000; Craw <i>et al.</i> , 2003 |
| Cr(VI), Mo(VI), Se(IV,VI),U(VI) | Precipitación reductiva con minerales de hierro oxidados, adsorbidos a óxidos de hierro | Blowers <i>et al.</i> , 2008 |
| Me ²⁺ (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni) | La fuente de carbón orgánico estimula la reducción microbiana heterotrófica de sulfato a sulfuro, y los cationes de metal precipitados a sulfuros. También una fuerte adsorción a productos del hierro corroído (e.g. óxidos y oxihidróxidos de hierro) | Blower <i>et al.</i> , 2000; Dzombak y Morel, 1990. |
| Hg ²⁺ | El mercurio es comúnmente convertido por microorganismos a monometil mercurio (CH ₃ Hg) y dimetil mercurio [(CH ₃) ₂ Hg)]. Si no se a formado el compuesto orgánico, el mercurio puede ser precipitado reductivamente como sulfuro de mercurio. También hay fuerte adsorción a los productos del hierro corroído (e.g. óxidos e oxihidróxidos de hierro) | Blower <i>et al.</i> , 2000; Dzombak y Morel, 1990. |

Por ejemplo, cationes de metales como Cu, Zn, Hg, Pb, Cd y Ni, pueden precipitarse como sulfuros de metal, siguiendo la reducción de sulfuros mediada por microorganismos en el acuífero. La fuente interna de sulfato en la formulación de *Provect-IRM™* para dichos ambientes, permite la inmovilización acuíferos carentes de sulfato disuelto. La biodegradación del carbón estimula a las bacterias sulfato reductoras y el proceso puede ser representado mediante la siguientes ecuaciones:



Donde CH₂O representa el carbón orgánico y Me²⁺ representa el catión bivalente del metal. Otro mecanismo importante para remoción del catión metálico en presencia corrosiva del ZVI es la adsorción a productos de hierro corroído, como el oxihidróxido de hierro.

PROVTECT-IRMTM, PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS:

- ◆ **No incrementa la toxicidad como resultado del tratamiento:** Reduce la metilación del arsénico y otros metales al inhibir metanógenos, reduciendo así la biosíntesis de metilmetales (metaloides).
- ◆ **Formulado para Metales Pesados:** Inmoviliza varios contaminantes inorgánicos (e.g., Hg, Ni, Cd, Cr, Pb, Zn), mientras que simultáneamente mineraliza sus compuestos orgánicos.
- ◆ **Efectivo:** No hay la acumulación de catabolitos intermediarios finales, debido a la adición de sustratos adicionales (condición que sucede muy a menudo cuando se adicionan fuentes emusificadas (aceites) de carbón solas).
 - No se basa solo en secuestro/adsorción física, como mecanismo mayor de “remoción” (como suele ser común con los aceites).
 - Ofrece Control del pH inherentemente — no acidificará el acuífero y liberará metales pesados como potenciales constituyentes de interés (COIs — Constituents of Interest, por sus siglas en inglés) secundarios.
- ◆ **Eficiente:** Reduce costos significativamente, como resultado de una utilización sinérgica de sus componentes, evitando medidas de contingencia adicionales para palear producción secundaria de metano. No hay la necesidad del uso de amortiguadores del pH adicionales.
- ◆ **Seguro:** Muy pocos riesgos de seguridad y salud, con respecto a los reactivos tradicionales ERD e ISCR; Se evitan los problemas asociados con las nuevas regulaciones concernientes a los niveles de metano.
- ◆ **Fácil de Usar:** Verde y sustentable. Todos los componentes son integrados en un solo paquete. Logística sin sorpresas.
- ◆ **Efectos de larga duración:** Las fuentes de carbón han tenido un diseño de ingeniería para tener una longevidad estimada de tres a siete años, basadas en la hidrología específica de cada sitio. Los reactivos permanecerán activos en el sitio, lo que evitará el efecto de rebote.
- ◆ **Desempeño mejorado:** Un uso de donadores de hidrógeno mucho más eficiente (no se desperdician en la formación de metano).
- ◆ **Tecnologías patentadas:** Los usuarios finales y clientes de tecnologías establecidas, están protegidos por las patentes y contra cualquier riesgo legal.

PROPIEDADES FÍSICAS:

- **Tamaño de la partícula:** rangos ca. <5 a 100 μ (podría ser manufacturado a cumpliendo especificaciones del cliente).
- **Densidad en seco:** rangos de 0.35 a 0.45 g/cm³.
- **Densidad del lodo acuoso al 29 %:** rangos desde 0.8 a 1.0 g/cm³.
- **Viscosidad del lodo acuoso al 29 %:** rangos desde 400 a 1,300 cP

GUÍA DE PREPARACIÓN DEL LODO:

Provect-IRM™ puede ser usado para crear barreras permeables reactivas (PRB), para control de emanaciones, o reducción de la masa de la fuente. Los métodos de instalación incluyen inyección directa, fractura hidráulica, fractura neumática, mezclado con el suelo, aplicación directa en diques, trincheras y excavaciones. La presentación del material es como polvo seco en bolsas de 50 lbs o sacos de 2,000 lbs, y debe de mezclarse con agua, para convertirlo en sitio. La aplicación típica en sitio tiene un rango de 0.25 al 1 % (basado en la masa del suelo).

| Porcentaje del contenido de sólidos | Masa de Provect-IR | Volumen de agua (US GAL.) |
|-------------------------------------|--------------------|---------------------------|
| 10% | 25 lb | 27 |
| 20% | 25 lb | 12 |
| 30% | 25 lb | 7 |

LITERATURE CITED:

- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Benner, S.G., McRae, C.W.T., Bennett, T.A. and Puls, R.W., 2000. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 45, pp.123-137.
- Brown, R., J. Mueller, A. Seech, J. Henderson and J. Wilson. 2009. Interactions between Biological and Abiotic Pathways in the Reduction of Chlorinated Solvents. *Remediation Journal* Winter 2009, pages 9-20.
- Challenger, F. 1945. Biological methylation. *Chem. Rev.* 36:315-318.
- Craw D., Falconer D., and Youngson J.H., 2003. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations. *Chemical Geology* Vol. 199, pp. 71-78.
- Dolfing, J., M. Van Eekert, A. Seech, J. Vogan and J. Mueller. 2008. *In Situ* Chemical Reduction (ISCR) Technologies – Significance of Low Eh Reactions. *International Journal Soil & Sediment Contamination* 17 (1): 63-74.
- Domenico, P.A. and Schwartz, F.W. 1998. *Physical and Chemical Hydrogeology*. Wiley and Sons, New York, NY, pp. 506.
- Drever, J.I., 1997. *The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater Environments*. 3rd Ed., Prentice Hall, NJ, pp. 436.
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M., 1990. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. New York: Willey Science.
- Manning, B.A., Hunt, M.L., Amrhein, C. and Yarmoff, J.A., 2002. Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, pp. 5455-5465.
- Michalke, K., Meyer, J. and Hensel, R. 2006. Methylation of Metal(loid)s By Methanoarchaea: Production of Volatile Derivatives With High Ecotoxicological Impact and Health Concern, in *Archaea: Evolution, Physiology, and Molecular Biology* (eds R. A. Garrett and H.-P. Klenk), Blackwell Publishing Ltd, Malden, MA, USA. doi: 10.1002/9780470750865.ch25
- Mueller, J., A. Karachalios and T. Fowler. (2014). Controlling Methane Production during ERD and ISCR Applications. *Poll. Eng.* October (in press).
- 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

CONTÁCTENOS PARA LA REALIZACIÓN DE UNA EVALUACIÓN DEL SITIO

PROVECTUS ENVIRONMENTAL PRODUCTS, INC.

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

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

Contratación múltiple de opciones de remediación por medio de proveedores estratégicos

Llave en mano, Costo-Beneficio, Pago por Desempeño, Remediación Garantizada

Apéndice A: Formas acuosas de Metales bajo condiciones variables de pH y potenciales Eh (Redox).

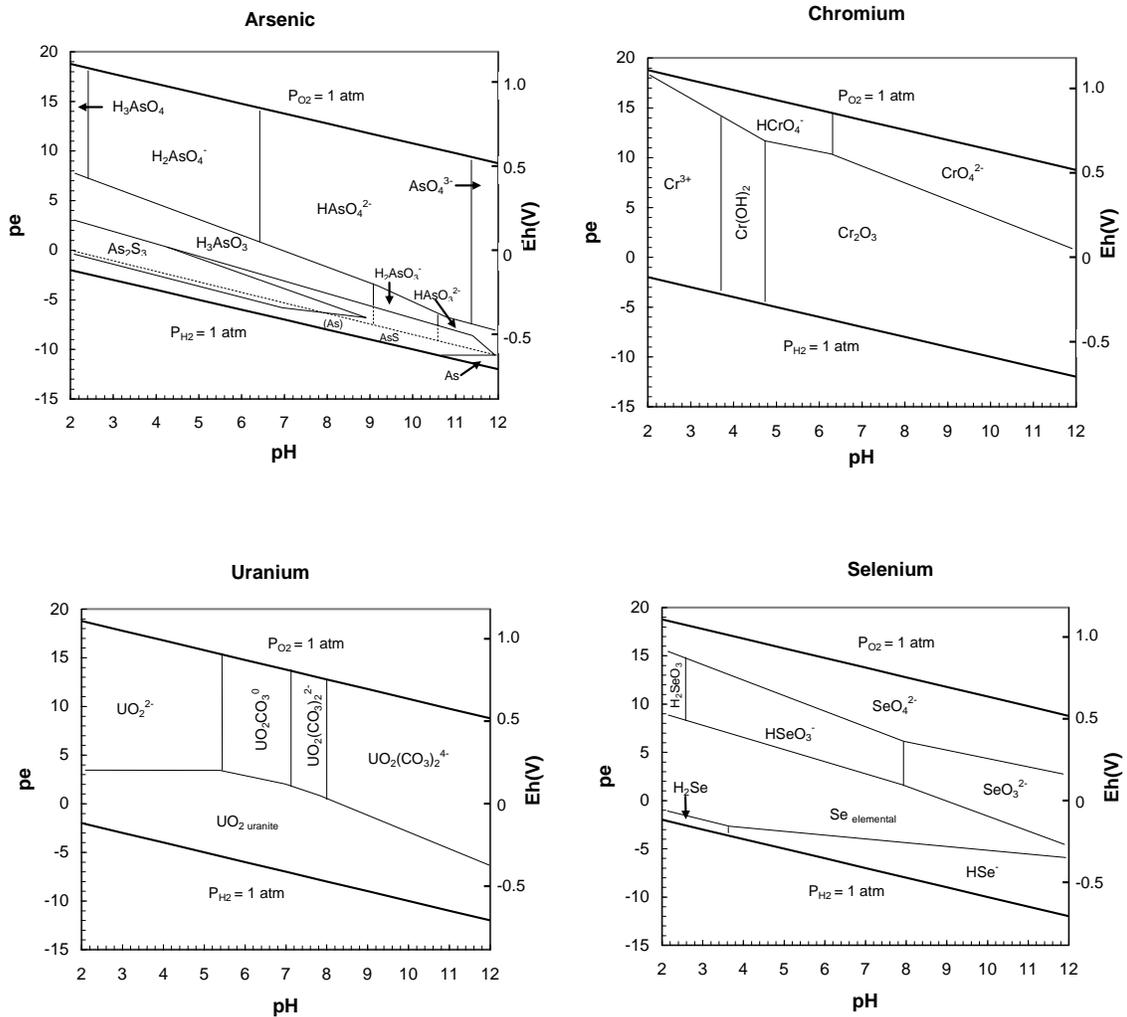


Figura 1. Diagramas simplificados Eh-pH para metales, que ocurren como aniones y oxianiones en acuíferos. Líneas sólidas representan solubilidad en presencia de sulfuro; líneas punteadas representan solubilidades de carbonatos en ausencia de sulfuros.

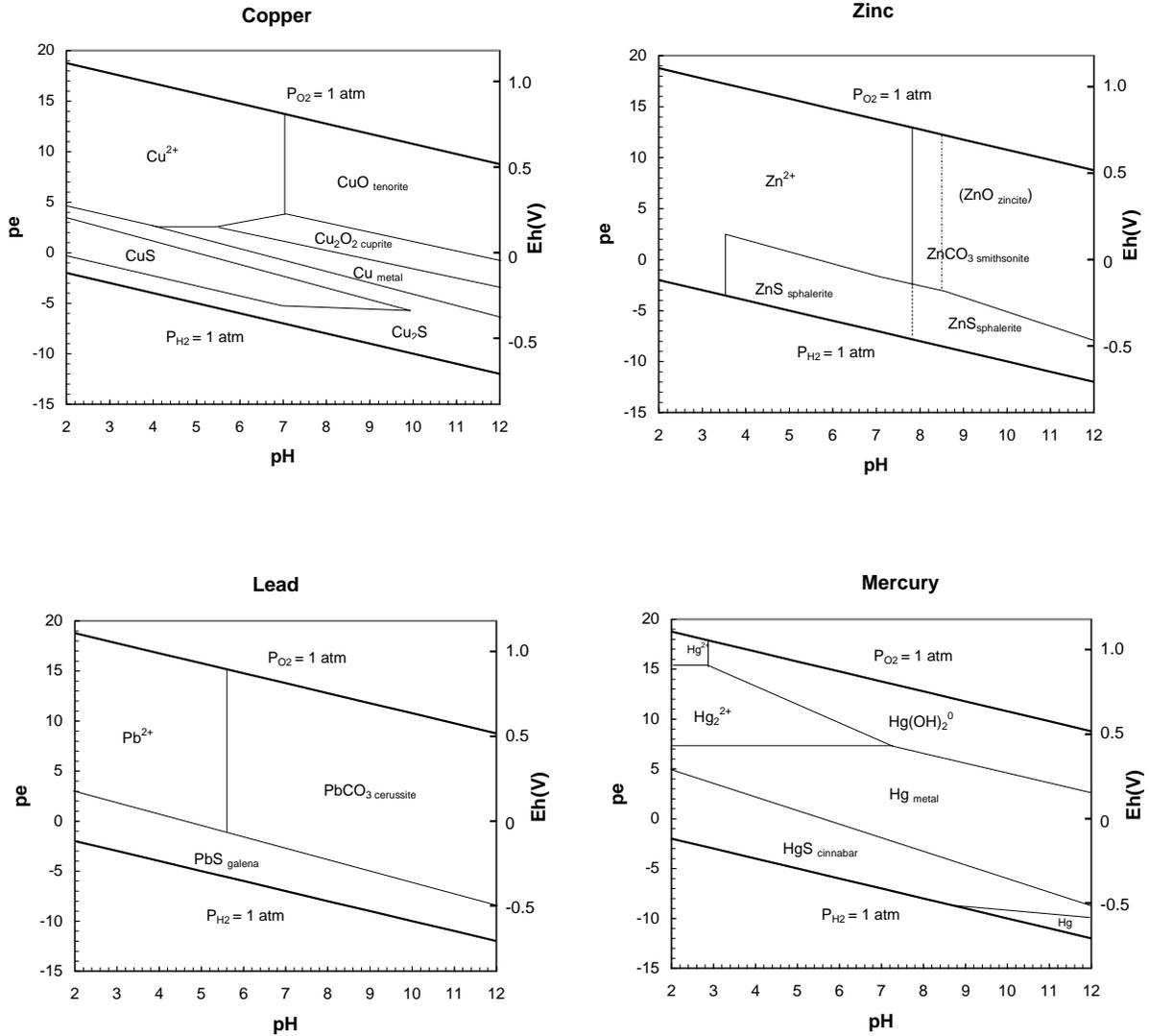


Figura 1. Diagramas simplificados Eh-pH para metales, que ocurren como aniones y oxianiones en acuíferos. Líneas sólidas representan solubilidad en presencia de sulfuro; líneas punteadas representan solubilidades de carbonatos en ausencia de sulfuros.