



Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici
Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali

**CRITERI DI APPLICABILITÀ DELLE BARRIERE PERMEABILI
REATTIVE E DELL'OSSIDAZIONE CHIMICA IN SITU ALLA BONIFICA
DEI SITI CONTAMINATI**

Ing. Daniela Rizzello

Tutor: Ing. Laura D'Aprile

PREFAZIONE

La bonifica delle acque di falda e dei terreni contaminati rappresenta oggi un obiettivo di primaria importanza, per garantire la conservazione delle risorse naturali e l'eliminazione di rischi inaccettabili per la salute umana e per l'ambiente.

Il problema dei siti inquinati si è mostrato con evidenza, nei paesi industrializzati, soltanto negli ultimi decenni, come conseguenza di politiche condotte senza una consapevole coscienza ambientale e senza l'ausilio di opportune regolamentazioni giuridiche. Si tratta di problematiche messe in luce per la prima volta negli Stati Uniti negli anni '80 e recepite in Europa con un ulteriore ritardo. In Italia, ove grandi poli industriali sono stati inseriti in aree vulnerabili dal punto di vista idrogeologico e paesaggistico – Porto Marghera, Priolo e Bagnoli rappresentano i casi più eclatanti – i suoli superficiali e le acque sotterranee, in particolare gli acquiferi non confinati superficiali, sono particolarmente esposti alle conseguenze di decenni di attività industriale, condotta in modo incontrollato ed in assenza di una specifica normativa ambientale. La svolta nella conduzione delle politiche ambientali è stata segnata dal D.Lgs 22/97 (“Decreto Ronchi”) e dal DM 471/99, che, con l'affermazione del principio “chi inquina paga”; ha determinato l'emergere di una serie di problematiche fino ad allora non affrontate che necessitano di soluzioni adeguate. Lo sviluppo di nuove tecnologie di bonifica dei siti contaminati è senza dubbio uno degli strumenti più appropriati per rispondere alle questioni emergenti in campo ambientale. Pertanto la realizzazione di studi di ricerca nel campo delle tecnologie di bonifica, costituisce una fase preliminare imprescindibile per la realizzazione degli interventi.

Il presente lavoro si propone l'obiettivo di approfondire gli aspetti relativi ai principi di funzionamento e all'applicabilità di due tecnologie di bonifica “innovative”, le barriere permeabili reattive e l'ossidazione chimica in situ. All'interno della tesi di stage è stata inoltre sviluppata una proposta di protocollo per l'esecuzione dei test di fattibilità a scala di laboratorio per le due tecnologie. Tale proposta potrebbe costituire un utile spunto per successive elaborazioni, aventi come finalità la standardizzazione delle metodologie di esecuzione degli studi di fattibilità delle tecnologie di bonifica.

INDICE

Capitolo 1		
INTRODUZIONE		pag. 1
Capitolo 2		
METODOLOGIA		pag. 2
Capitolo 3		
NORMATIVA DI RIFERIMENTO		pag. 3
3.1 Generalità		pag. 3
3.2 Normative e/o direttive europee		pag. 3
3.3 Normativa nazionale		pag. 4
3.4 Normative regionali		pag. 9
Capitolo 4		
BARRIERE REATTIVE		pag. 11
4.1 Denominazione e classificazione della tecnologia		pag. 11
4.2 Principio base		pag. 12
4.3 Contaminanti a cui si applica		pag. 16
4.4 Tecnologia e tipologie realizzative		pag. 18
4.5 Necessità impiantistiche		pag. 26
4.6 Prodotti residui e rifiuti		pag. 29
4.7 Scala di applicazione, sviluppo e diffusione		pag. 30
4.8 Tempi di applicazione ed efficienza		pag. 30
4.9 Elementi da valutare in sede di istruttoria progettuale		pag. 31

a) Condizioni di applicabilità al sito	pag. 31
b) Implementazione della fase di caratterizzazione	pag. 34
c) Elementi progettuali e parametri di progetto	pag. 35
4.10 Sicurezza degli operatori	pag. 37
4.11 Controllo e monitoraggio	pag. 37
4.12 Costi	pag. 43
4.13 Vantaggi	pag. 44
4.14 Svantaggi	pag. 45
4.15 Casi studio	pag. 45
4.16 Scheda sintetica	pag. 48

Capitolo 5

PROCESSI CHIMICI ALLA BASE DEL FUNZIONAMENTO DELLE PRBs

	pag. 51
5.1 Composti organici alogenati, trattati con ferro (Fe^0)	pag. 51
5.2 Anioni inorganici che subiscono redox, trattati con ferro (Fe^0)	pag. 55
5.3 Riduzione e rimozione degli anioni tramite intermediazione biologica	pag. 60
5.4 Assorbimento e precipitazione di anioni inorganici	pag. 62
5.5 Riduzione di cationi inorganici	pag. 63
5.6 Riduzione e precipitazione di cationi inorganici mediate biologicamente	pag. 64
5.7 Incremento del tasso di reattività del Fe^0	pag. 65

Capitolo 6

FATTIBILITÀ DI UN INTERVENTO CON PRBs, TRATTABILITÀ IN LABORATORIO E STUDI DI PROGETTO

6.1 Processo di analisi degli interventi e studio di fattibilità, aspetti generali	pag. 66
---	---------

6.2	Studi di trattabilità in laboratorio, per PRBs	pag. 79
6.3	Studi di laboratorio ausiliari	pag. 89
6.4	Fase modellistica di supporto alla progettazione della barriera	pag. 91
6.5	Determinazione del tempo di residenza	pag. 92

Capitolo 7

PROPOSTA DI PROTOCOLLO PER L'ESECUZIONE DEI TEST DI TRATTABILITA', PER PRBs	pag. 99
--	---------

7.1	Premessa	pag. 99
7.2	Test in batch	pag. 99
7.3	Test in colonna	pag. 101

Capitolo 8

OSSIDAZIONE CHIMICA <i>IN SITU</i>	pag. 105
---	----------

8.1	Denominazione e classificazione della tecnologia	pag. 105
8.2	Principio base	pag. 105
8.3	Contaminanti a cui si applica	pag. 107
8.4	Tecnologia e tipologie realizzative	pag. 109
	a) Permanganato	pag. 110
	b) Perossido di idrogeno (acqua ossigenata: H ₂ O ₂)	pag. 111
	c) Ozono (O ₃)	pag. 116
	d) Persolfato di sodio (NaS ₂ O ₈)	pag. 117
8.5	Necessità impiantistiche	pag. 122
8.6	Prodotti residui e rifiuti	pag. 128
8.7	Scala di applicazione, sviluppo e diffusione	pag. 128
8.8	Tempi di applicazione ed efficienza	pag. 129
8.9	Elementi da valutare in sede di istruttoria progettuale	pag. 130
	a) Condizioni di applicabilità al sito	pag. 130
	b) Elementi, geologici e chimici, necessari alla progettazione	pag. 131

c) Parametri di progetto	pag. 133
8.10 Sicurezza degli operatori	pag. 136
8.11 Controllo e monitoraggio	pag. 138
8.12 Costi	pag. 141
8.13 Vantaggi	pag. 144
8.14 Svantaggi	pag. 145
8.15 Casi studio	pag. 147
8.16 Scheda sintetica	pag. 152

Capitolo 9

SCELTA DELL'INTERVENTO ISCO E STUDI DI FATTIBILITA'	pag. 155
9.1 Generalità	pag. 155
9.2 Dati geologici e chimici	pag. 155
9.3 Test di laboratorio e studi a scala pilota	pag. 155
9.4 Obiettivi dei test a scala di laboratorio, per la tecnologia ISCO	pag. 157
9.5 Considerazioni sui test a scala pilota, per la tecnologia ISCO	pag. 158
9.6 Come affrontare lo screening per la valutazione dell'efficacia di un trattamento di ossidazione chimica	pag. 158
FASE 1 – Screening iniziale dell'efficacia	pag. 159
FASE 2 – Screening di dettaglio dell'efficacia	pag. 162
FASE 3 – Valutazione del progetto	pag. 170
FASE 4 – Valutazione dei piani operativi e di monitoraggio	pag. 174

Capitolo 10

PROPOSTA DI PROTOCOLLO PER L'ESECUZIONE DEI TEST DI TRATTABILITA', PER ISCO	pag. 179
10.1 Premessa	pag. 179
10.2 Reagente di Fenton	pag. 179

10.3 Permanganato di sodio	pag. 183
10.4 Persolfato di sodio	pag. 184
Capitolo 11	
CONCLUSIONI	pag. 188
Bibliografia	pag. 191
Appendice A	pag. A1
Appendice B	pag. B1
Appendice C	pag. C1
Appendice D	pag. D1
Appendice E	pag. E1

1. INTRODUZIONE

Le barriere reattive (PRBs) e l'ossidazione chimica in situ (ISCO) sono due tecnologie "innovative", di recente applicazione, per il trattamento dei siti contaminati. Proprio in ragione della loro recente introduzione, necessitano ancora di studi conoscitivi, che consentano di valutarne non solo i meccanismi di funzionamento, ma soprattutto la potenziale applicabilità ad un particolare sito, in termini di efficacia e di fattibilità economica.

Nel presente lavoro in primo luogo, sulla base di fonti di letteratura internazionali, vengono considerate le peculiarità e le potenzialità di ciascuna delle due tecnologie in questione, oltre che gli aspetti da considerare per la determinazione della fattibilità dell'intervento, in un particolare sito. Generalmente gli interventi vengono progettati ed implementati sulla base dei risultati di prove di laboratorio quali "batch tests" e "test in colonna", in combinazione con informazioni specifiche del sito. Talvolta, prima di condurre studi di laboratorio estesi, si rende necessario sviluppare una configurazione di progetto approssimata ed una stima iniziale dei costi, al fine di stabilire se quella individuata sia o meno la tecnologia più conveniente, nel sito in esame. La necessità di studi di trattabilità in laboratorio, successivi alla fase di caratterizzazione, dipende in primo luogo dal tipo di contaminanti presenti e dalla loro concentrazione, nonché dalle condizioni geochimiche del sito. Nel caso di contaminanti per i quali esiste già un ampio database dei risultati di rimozione ottenibili, la progettazione può sfruttare questi dati ed i test di trattabilità possono anche essere omessi. Quando invece le condizioni sono molto diverse da quelle incontrate nei casi esaminati in precedenza, è estremamente raccomandabile eseguire i test di trattabilità.

Quindi, per ciascuna tecnologia, viene proposto un *Protocollo*, con l'obiettivo di fornire le linee guida per l'esecuzione dei test di trattabilità in laboratorio, così da avere una procedura standardizzata e schematizzata.

2. METODOLOGIA

Il lavoro è basato sull'attività di ricerca bibliografica, volta a reperire informazioni sulle due tecnologie di bonifica e risanamento considerate, cioè barriere reattive ed ossidazione chimica in situ, con particolare attenzione agli aspetti legati alla fattibilità di questi interventi ed alle analisi e prove preliminari, che consentono di valutarne l'efficacia e guidarne l'implementazione.

La ricerca ha sfruttato sostanzialmente due tipologie di fonti:

1. Internet;
2. Intranet (biblioteca APAT).

In Internet è stato utilizzando come motore di ricerca *Google*, in Italia e nel mondo, inserendo come parole chiave: barriere reattive, permeable reactive barriers, feasibility test permeable reactive barriers per le PRBs e ossidazione chimica, chemical oxidation, in situ chemical oxidation, feasibility test chemical oxidation per l'ISCO. Inoltre sono stati consultati direttamente siti noti a livello internazionale, quali *clu-in.org* ed *epa.gov*.

Tramite la rete interna APAT, sono state consultate le *riviste specialistiche on-line*, selezionando le pubblicazioni a partire dal gennaio 2000. Le testate prese in considerazione sono state:

- *Environmental Science and Technology*;
- *Environmental Pollution*;
- *Water Research*
- *Waste Management*
- *Water, Air and Soil Pollution*

Sulla base dei risultati ottenuti con la ricerca è stato redatto il testo, giungendo alla formulazione, per ciascuna tecnologia, di un protocollo per l'esecuzione dei test di trattabilità in laboratorio.

3. NORMATIVA DI RIFERIMENTO¹

3.1 Generalità

Il problema dei siti inquinati, con le relative implicazioni per la salute umana e gli ecosistemi naturali, si è mostrato con evidenza, nei paesi industrializzati, soltanto negli ultimi decenni. Si tratta di una questione piuttosto recente, che è stata messa in luce per la prima volta negli Stati Uniti circa 25 anni fa (a seguito del famoso caso Love Canal, del 1978) e in Europa è stata recepita con un ulteriore ritardo. Ciò dà ragione del fatto che la normativa, sia a livello comunitario che nazionale, ha origini molto recenti.

3.2 Normative e/o direttive europee

- ***Direttiva CEE n. 31 del 1999/04/26.*** Direttiva relativa alle discariche di rifiuti nella quale sono previste misure, procedure in grado di ridurre al minimo l'impatto negativo della discarica durante il suo intero ciclo di vita.

(vedi <http://www.ecoserver.cima.unige.it/norm/rifiuti/leggi/frame/fde003199.html>)

- ***Raccomandazione del Parlamento Europeo e del Consiglio del 4 /04/2001.*** Il Consiglio ed il Parlamento Europeo sollecitano gli Stati Membri ad effettuare le ispezioni ambientali di tutti gli impianti industriali e strutture le cui emissioni atmosferiche e/o in ambiente idrico e/o le cui attività di smaltimento o riciclaggio dei rifiuti sono soggette ad autorizzazione.

(vedi <http://ambiente.provincia.milano.it/bonificheonline>)

¹ www.metea.uniba.it/database/normativa.htm, 11/10/2004

- **Decisione CEE n. 573 del 2001/07/23.** Modifica dell'elenco dei rifiuti contenuto nella decisione 2000/532/CE della Commissione.

(vedi <http://www.ecoserver.cima.unige.it/norm/rifiuti/leggi/cee/ds057301.pdf>)

- **Decisione Quadro CEE del 2003/01/27**, relativa alla protezione ambientale attraverso il diritto penale. I danni provocati all'ambiente vengono considerati da tutti gli Stati Membri reati pertanto devono essere affrontati dal diritto penale.

(vedi <http://www.ecoserver.cima.unige.it/norm/aria/leggi/cee/ds27ge03.pdf>)

3.3 Normativa nazionale

In Italia solo alla fine degli anni '80 è avvenuto il superamento della “logica dell'emergenza”, smettendo di considerare la contaminazione ambientale come un fenomeno episodico, dovuto ad eventi accidentali; si è cominciato piuttosto ad affrontare la contaminazione delle varie matrici ambientali come un “*problema diffuso e a carattere strutturale*”.² Il **D.M. del 16/05/89**, successivo alla **L. 441/87**, chiedeva alle regioni il *consimento* dei siti contaminati o potenzialmente tali, presenti sul proprio territorio, per decidere poi le priorità degli interventi di risanamento a breve e a medio termine, tramite la predisposizione dei *Piani Regionali di Bonifica*.

E' solo con il **Decreto Ronchi** (art. 17) che per la prima volta si parla esplicitamente di “*Bonifica dei siti inquinati*” ed è il **D.M. 471**, ovvero il “*Regolamento attuativo dell'art. 17 del D.L. 22/97*”, che fornisce una specifica normativa tecnica che regolamenti tali interventi, oltre – di fatto – ad avviare a livello nazionale la complessa questione dei siti da bonificare.

In particolare, le norme che disciplinano la bonifica dei siti contaminati sono:

² Mariotti et Merlo, La Gestione dei Siti Inquinati, 2003, p. 1

- **D.L. del 15 Febbraio 1997 n. 22.** (Noto come *Decreto Ronchi*) "Attuazione delle direttive 91/153/CE sui rifiuti, 91/689/CE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti d'imballaggio". Il presente decreto disciplina la gestione dei rifiuti, dei rifiuti pericolosi, degli imballaggi.

(vedi <http://ambiente.provincia.milano.it/bonificheonline/>)

- **D.L. 8 Novembre 1997, 389.** "Modifiche ed integrazioni al decreto legislativo del 15 Febbraio 1997, n. 22 in materia di rifiuti, di rifiuti pericolosi, di imballaggi e di rifiuti di imballaggi"

(vedi <http://ambiente.provincia.milano.it/bonificheonline/>)

- **Legge 9 Dicembre 1998, n. 426.** " Nuovi interventi in campo ambientale" Definisce i siti inquinati nei quali devono essere realizzati interventi di bonifica e di ripristino ambientale.

(vedi <http://ambiente.provincia.milano.it/bonificheonline/>)

- **Decreto Legislativo 11 maggio 1999, n. 152.** "Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole."

(vedi <http://ambiente.provincia.milano.it/bonificheonline/>)

- **Decreto Ministeriale 25 ottobre 1999, n. 471.** "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del Decreto Legislativo 15 febbraio 1997, n. 22 e successive modificazioni e integrazioni". In Italia dopo quasi tre anni dalla pubblicazione del D.lg. n. 22 del 05/02/1997 che, per la prima volta, regolamentava a livello nazionale la bonifica ed il ripristino ambientale dei siti contaminati dall'industria, è stato emanato il D.M. n. 471 del 25/10/1999. In questo decreto sono definiti siti contaminati, tutte quelle aree nelle quali, in seguito ad attività umane svolte

o in corso, è stata accertata un'alterazione puntuale delle caratteristiche naturali del suolo, da parte di un qualsiasi agente inquinante presente in concentrazioni superiori a certi limiti tabellari stabiliti dallo stesso decreto.

(vedi <http://ambiente.provincia.milano.it/bonificheonline/>)

- **Legge 28 luglio 2000, n. 224.** "Conversione in legge, con modificazioni, del decreto-legge 16 giugno 2000, n. 160, recante differimento del termine per gli interventi di bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati"

(vedi <http://ambiente.provincia.milano.it/bonificheonline/>)

- **D.M. 18 settembre 2001, n. 468.** Regolamento recante: "Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale". In questo D.M. è approvato l'art. 1, comma 3, della Legge 9 Dicembre 1998 n. 426.

(vedi

<http://www.ambientediritto.it/Legislazione/INQUINAMENTO/2002/DM%202001%20n.%20468.htm>)

- **Deliberazione del 12/12/2001.** Criteri e requisiti per l'iscrizione all'albo nazionale delle imprese che effettuano la gestione dei rifiuti, nella categoria 9: bonifica dei siti.

(vedi <http://ambiente.provincia.milano.it/bonificheonline/>)

- **Legge 18 Maggio 1989, n. 183.** "Norme per il riassetto organizzativo e funzionale della difesa del suolo". Questa legge ha lo scopo di assicurare la difesa del suolo, il risanamento delle acque, la fruizione e la gestione del patrimonio idrico.

(vedi http://www.arno.autoritadibacino.it/leggi/Legge_183_1989.pdf)

- **Legge 15 Dicembre 2004, n. 308.** "Delega al Governo per il riordino, il coordinamento e l'integrazione della legislazione in materia ambientale e misure di diretta applicazione.". Con questa legge (Art. 1) il Governo è delegato ad adottare uno o più decreti legislativi di riordino, coordinamento ed integrazione delle disposizioni legislative in vari settori e materie, tra cui la gestione dei rifiuti e la bonifica dei siti

contaminati. I decreti legislativi suddetti definiscono i criteri direttivi da seguire al fine di adottare i necessari provvedimenti per la modifica e l'integrazione dei regolamenti di attuazione ed esecuzione e dei decreti ministeriali per la definizione delle norme tecniche.

(vedi <http://www.ambientediritto.it/Legislazione/VARIE/2004/1%202004%20N.308.htm>)

*Osservazione*³ –

“A seguito dell'esperienza maturata in un decennio, l'articolo 17 del D.L. 22/97 (...) ha introdotto una disciplina generale ed organica che ha permesso l'avvio su tutto il territorio nazionale, in modo sistematico, degli interventi di bonifica dei siti inquinati. Il D.L. 22/97 ha operato alcune *scelte di fondo* che possono essere così sintetizzate:

- l'obbligo di bonifica riguarda tutti i siti per i quali anche una sola sostanza superi i valori di concentrazione dei limiti accettabili; questi valori sono stati successivamente definiti nell'Allegato 1 del D.M. 471/99. Questa scelta comporta che la normativa è rivolta a siti di dimensioni e caratteristiche estremamente variabili. Sono, infatti, inclusi tutti i tipi di siti, dal punto vendita di carburante ai siti di interesse nazionale, quale Porto Marghera;
- i valori di concentrazione limite accettabili variano in base all'uso del suolo;
- qualora anche l'adozione delle migliori tecnologie di bonifica disponibili non permetta di raggiungere i valori di concentrazione limite accettabili, gli interventi di bonifica possono essere realizzati prevedendo la realizzazione di misure di sicurezza;
- la responsabilità dell'approvazione dei progetti di bonifica ricade in massima parte su Comuni e Regioni; le Province hanno una precisa responsabilità nell'organizzare i controlli e nel dichiarare conclusi gli interventi approvati;
- le azioni di bonifica sono parte integrante della pianificazione urbanistica e territoriale;
- i costi della bonifica sono a carico dei privati responsabili dell'inquinamento ma è possibile l'integrazione con finanziamenti pubblici.

A questi elementi si è data attuazione normativa e tecnica nel D.M. 471/99 che comprende anche 5 Allegati tecnici. (...) In sintesi, l'assieme degli *passaggi tecnici*, indicati nel D.M. 471/99, che concorrono a definire le modalità di attuazione degli interventi di bonifica, sia pubblici che privati, possono essere sintetizzati da:

- comparazione dei valori di concentrazione delle sostanze inquinanti rilevati nel sito con i valori di concentrazione limite accettabili (CLA) per suolo, sottosuolo e acque sotterranee, se la concentrazione risulta superiore ai valori tabellari si ha l'obbligo di bonifica
- chiara definizione dei documenti progettuali e dei criteri di progettazione
- valutazione dell'impatto posto dal sito, mediante la caratterizzazione estensiva dell'area interna e dell'ambiente esterno potenzialmente influenzati
- mediante la redazione dei documenti progettuali viene svolta l'analisi delle migliori tecnologie di bonifica disponibili a costi sostenibili che è possibile adottare nel sito e selezione della tecnologia adeguata
- definizione in sede di progettazione, mediante l'analisi di rischio riferita all'uso del sito, dei valori di concentrazione residui accettabili
- possibilità di eseguire misure di sicurezza o limitazioni all'uso del sito nel caso non sia possibile raggiungere i valori di CLA
- definizione di una lista di priorità per gli interventi da eseguire con finanziamenti pubblici, integrando la bonifica con l'assieme degli interventi di recupero territoriale, urbanistico e la gestione dei rifiuti
- fare emergere l'interesse dei privati a restituire il sito ad un uso più funzionale
- garantire nel tempo i controlli sulle opere e il monitoraggio che attestino l'efficacia degli interventi e la tutela dell'ambiente e della salute pubblica.”

³ www.issi.it/archivio/documenti/download/BONIFICHE/Biotrattamenti_preliminare.pdf

3.4 Normative regionali.

LIGURIA

- **Legge Regionale Liguria 22 gennaio 1999, n. 4.** Norme in materia di foreste e di assetto idrogeologico.

(vedi <http://www.ecoserver.cima.unige.it/norm/suolo/leggi/frame/flr100499.html>)

- **Legge Regionale Liguria 22 gennaio 1999, n. 4.** Modifiche ed integrazioni alla legge regionale 28 gennaio 1993 n. 9 " Organizzazione regionale della difesa del suolo in applicazione della Legge 18 maggio 1989 n. 183".

(<http://www.ecoserver.cima.unige.it/norm/suolo/leggi/frame/flr101893.html>)

- **Legge Regione Liguria 28 gennaio 1993, n. 9.** Organizzazione regionale della difesa del suolo in applicazione della legge 18 maggio 1989 n. 183.

(vedi <http://www.ecoserver.cima.unige.it/norm/acqua/leggi/frame/flr100993.html>)

PIEMONTE

- **Legge Regionale Piemonte 7 aprile 2000, n. 42.** Bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati (articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, da ultimo modificato dalla legge 9 dicembre 1998, n. 426). Approvazione del Piano regionale di bonifica delle aree inquinate. Abrogazione della Legge Regionale 28 agosto 1995, n. 71.

(vedi <http://www.ecoserver.cima.unige.it/norm/suolo/leggi/frame/flrp04200.html>)

LOMBARDIA

- **Deliberazione Giunta Regionale 11 aprile 2001, n. 7/4219.** " Procedure semplificate per la realizzazione degli interventi di bonifica e ripristino ambientale ai sensi dell'art. 13 del D.M. 25 ottobre 1999, n. 471". I soggetti di cui all'articolo 17 del D.L. n. 22/97 possono procedere alla bonifica e ripristino ambientale senza preventiva autorizzazione di cui all'articolo 10 del D.M. n. 471/99.

(vedi

http://ambiente.provincia.milano.it/bonificheonline/Doc/QN/RegioneLombardia_7_4219.htm)

ABRUZZO

- **Legge Regionale Abruzzo 117/96.** Istituzione di un fondo regionale per la realizzazione di interventi di prevenzione e di bonifica delle aree inquinate.

(vedi http://leggi.regione.abruzzo.it/_vti_script/ricerca_ricerca.htm0.idq)

TOSCANA

- **Regolamento Regionale Toscana 17 luglio 2001, n. 32.** Regolamento regionale di attuazione ai sensi della lettera e) comma 1 dell'art. 5 L.R. 25/98 "Norme per la gestione dei rifiuti e la bonifica dei siti inquinati", contenente norme tecniche e procedurali per l'esercizio delle funzioni amministrative e di controllo attribuite agli Enti Locali.

(vedi <http://www.regione.toscana.it/ius/ns-leggi>)

4. BARRIERE REATTIVE

4.1 Denominazione e classificazione della tecnologia

Le *barriere reattive*, dette anche *barriere permeabili reattive*, *barriere semipermeabili* o *PRBs* (*Permeable Reactive Barriers*) possono essere impiegate per realizzare interventi *in situ* di:

- bonifica;
 - bonifica con misure di sicurezza;
 - messa in sicurezza permanente,
- su *acque sotterranee* contaminate.

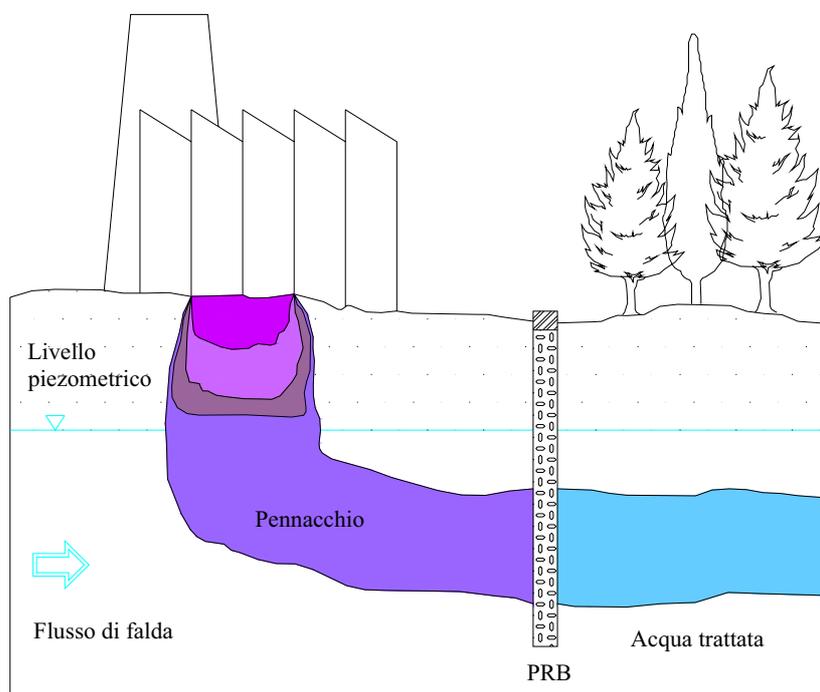


Fig. 4.1 – Configurazione generica di una barriera reattiva⁴.

4.2 Principio base

La barriera reattiva è una zona di trattamento delle acque sotterranee, costituita da materiale reattivo e posizionata nel sottosuolo in modo tale da intercettare il pennacchio contaminato. Il plume che attraversa la barriera viene in contatto con il materiale che la costituisce e reagisce con esso (fig. 4.1). L'agenzia statunitense EPA (Environmental Protection Agency) ha proposto la seguente definizione di PRB⁵: “una installazione di materiali reattivi nel sottosuolo progettata per intercettare un pennacchio contaminato, creare un percorso preferenziale attraverso il mezzo reattivo e trasformare il/i contaminante/i in forme non pericolose per l'ambiente così da ottenere gli obiettivi di concentrazione fissati”.

Perché l'intervento sia efficace, l'intero pennacchio deve essere convogliato attraverso l'elemento reattivo della barriera, senza che si verifichino fenomeni di aggiramento della barriera stessa, in qualsiasi direzione.

Le reazioni tra i contaminanti contenuti nell'acqua ed il substrato reattivo possono essere l'*assorbimento* alla superficie del solido e la *degradazione* (vedi tab. 4.1). Nel primo caso i contaminanti vengono sottratti alla fase liquida in movimento restando assorbiti al substrato solido, il quale è costituito generalmente da carboni attivi, efficaci soprattutto sui composti organici apolari, o da zeoliti, naturali o artificiali.

Tab. 4.1 –Tipo di reazioni che avvengono nella zona di trattamento costituita dalla barriera.

<i>Reazioni tra pennacchio contaminato/barriera reattiva</i>	
	Assorbimento
	Degradazione: <ul style="list-style-type: none"> ▪ chimica ▪ biologica ▪ mista chimico-biologica

⁴ www.web.genie.it/utenti/r/rsethi/SCHEDA_20prb.pdf, p. 3, 12/11/2004

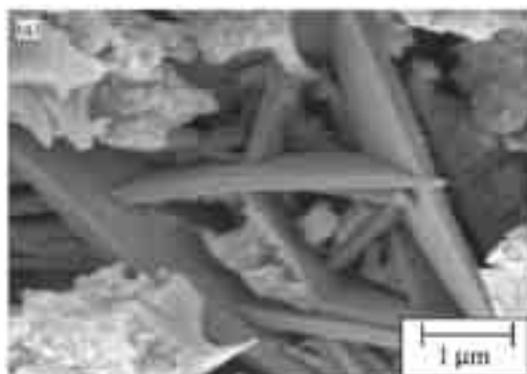
⁵ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-97-008, 1997 (remediat.pdf), 12/11/2004.

Nel secondo caso invece, a seconda del tipo di materiale reattivo utilizzato, si sviluppano reazioni di degradazione *chimica* o *microbiologica* dei contaminanti in fase liquida; in entrambe le tipologie la degradazione può essere sia totale che parziale, con formazione di prodotti intermedi a tossicità diversa rispetto ai composti iniziali. Le reazioni chimiche che avvengono sono sostanzialmente quelle di riduzione ed ossidazione del substrato e il mezzo reattivo funge, di volta in volta, da agente riducente o ossidante. La “bioremediation” invece, è essenzialmente basata sul sostegno nutrizionale/energetico ai microrganismi già presenti nel sito da decontaminare, in grado di effettuare la degradazione degli inquinanti e si concretizza nell’introduzione di nutrienti ed ossigeno, o prodotti che rilasciano ossigeno.

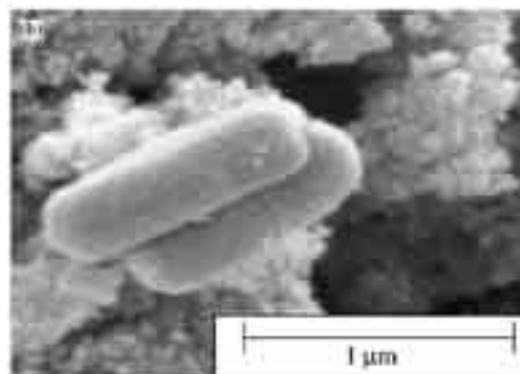
Inoltre possono esistere barriere che sfruttano trattamenti *misti chimico-biologici*: nel caso di degradazione chimica, il materiale solido può essere ferro granulare, anche combinato con altri materiali solidi come la sabbia silicea, e può fungere da supporto per la crescita delle popolazioni batteriche autoctone. In tal caso, aggiungendo nutrienti ed ossigeno in quantità e tempi opportuni si stimola la crescita batterica, sostenendo la degradazione biologica.

Le reazioni di degradazione richiedono un monitoraggio costante, per il fatto che possono essere accompagnate da fenomeni di assorbimento al substrato (soprattutto biofilm) e di precipitazione in soluzione delle sostanze contaminanti, fenomeni che nel tempo alterano la reattività della barriera, compromettendo l’efficacia del trattamento. In fig. 4.2 sono riportate le scansioni al microscopio elettronico di campioni di Fe^0 prelevati da reattori per prove in colonna⁶, le quali mostrano la colonizzazione della superficie del ferro granulare da parte dei microrganismi.

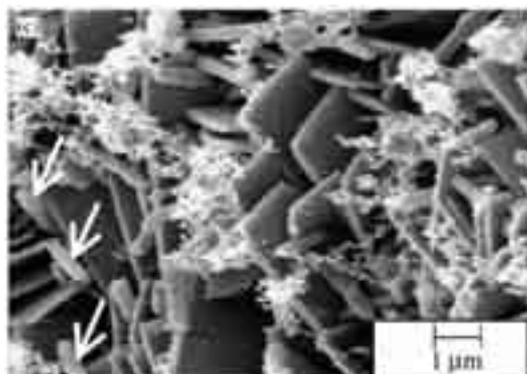
⁶ Gandhi et al., 2002.



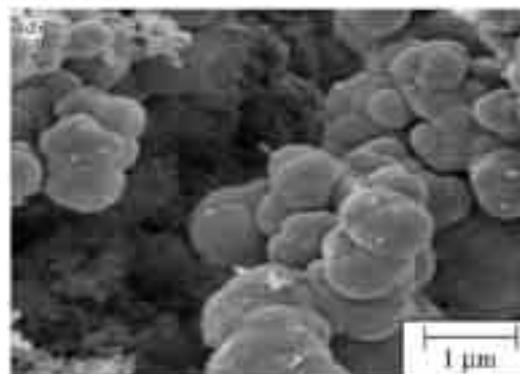
(a) *Colonna sterile.*
Non ci sono colonizzazioni di microbi.



(b) *Colonna con microbi indigeni.*
La colonna non ha subito bioaugmentation ed il campione mostra la presenza di batteri indigeni, a forma di bacchetta, sulla superficie degli ossidi di ferro. Ciò suggerisce la possibilità che tali batteri siano riducenti del ferro, che sfruttano l'idrogeno catodico come donatore di elettroni, per respirare gli ossidi di ferro.



(c) *Colonna con inoculo di Shewanella algae BRY.*
Nella colonna è stato inoculato questo tipo di batteri riducenti del ferro, a forma di bacchetta (evidenziati dalle frecce) che hanno colonizzato la superficie del Fe^0 .



(d) *Colonna con inoculo di una coltura miscelata, contenente SRB.*
Sulla superficie del Fe^0 sono stati osservati microrganismi di forma circolare. Questa stessa forma è propria di diverse specie batteriche che riducono i solfati, come *Desulfosarcina* (che formano "grappoli" come quelli in figura) o *Desulfococcus*⁷.

Fig. 4.2 – Scansioni al microscopio elettronico (SEM) di campioni di Fe^0 prelevati dalle varie colonne.

L'effetto dei composti precipitati sulla barriera è mostrato nella fig. 4.3, relativa al caso di flusso di acqua contaminata da TCE (tricloroetilene) che attraversa una PRB di Fe^0 . L'immagine (A) evidenzia la situazione subito dopo l'installazione della barriera: entra TCE ed esce etilene, con velocità pari ad 1 e tempo di residenza pari ad 1, come da progetto. (B) Con l'inizio del fenomeno di precipitazione si forma uno strato che ricopre le

⁷ Madigan et al., 1997.

particelle di ferro, limitando l'accesso del TCE e quindi le reazioni di dechlorurazione. Velocità e tempo di residenza restano sostanzialmente invariati (pari ad 1) ma tale tempo non è più sufficiente ad assicurare la dechlorurazione completa, quindi si trovano in uscita anche prodotti intermedi, quali DCE e VC. (C) L'ulteriore precipitazione di composti solidi porta all'ispessimento dello strato che ricopre il ferro e quindi all'occlusione di alcune porosità interparticellari. Tutto il flusso d'acqua contaminata passa attraverso i canali ancora aperti, con un conseguente aumento della velocità e quindi con diminuzione del tempo di residenza: la dechlorurazione è incompleta e possono facilmente verificarsi fenomeni di aggiramento della barriera; nell'effluente è presente anche TCE non trattato.

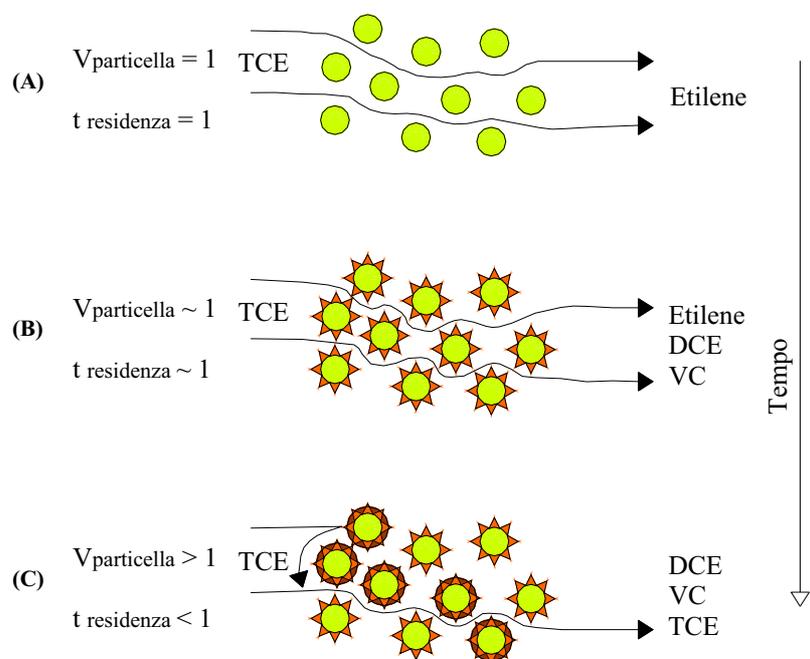


Fig. 4.3 – Effetto della precipitazione di composti sulla superficie del ferro granulare, nel tempo⁸.

Sono in corso tentativi ancora a livello di laboratorio per ridurre i fenomeni associati a tali perdite di efficienza nel tempo; per le barriere a ferro, è proposto l'impiego di ultrasuoni che dovrebbero demolire le incrostazioni prodotte da precipitazioni indesiderate

⁸ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), 12/11/2004.

di composti inorganici. Altre soluzioni utilizzano il controllo di pH per superare gli inconvenienti originati da reazioni geochimiche⁹.

In Italia la EniTecnologie ha svolto una serie di sperimentazioni sulle biobarriere, secondo un approccio basato sulla possibilità di utilizzare microrganismi autoctoni immobilizzati su materiali porosi. I consortia di popolazioni batteriche sono selezionati dalle acque di falda da decontaminare per assicurare un'adeguata attività degradativa; supporti inerti provenienti dall'acquifero o di origine sintetica sono utilizzati per l'immobilizzazione dei batteri. Il maggior vantaggio rispetto alla bioremediation tradizionale è dovuto all'utilizzazione di microrganismi autoctoni, nonché alla possibilità di concentrare tale popolazione microbica attiva in una zona bioreattiva, (per esempio il gate di una barriera a configurazione funnel and gate) e alla conseguente riduzione di competizione per i nutrienti o cometaboliti necessari alla attività degradativa. Ulteriori vantaggi, rispetto alla "normale" bioremediation, sono la facilità di sostituzione, nel caso di trattamenti a lungo termine, e la possibilità di non risentire dei fenomeni di stagionalità per i quali, al variare del flusso dell'acqua, gli effetti di stimolo dei nutrienti somministrati perdono la loro efficacia. Un'ulteriore ipotesi prevede l'inoculo direttamente in falda di opportuni microrganismi mediante una serie di pozzetti ad hoc, predisposti in modo da formare una barriera mobile¹⁰.

4.3 Contaminanti a cui si applica

Questa tipologia di trattamento è stata applicata con successo ad un ampio spettro di contaminanti presenti nelle acque di falda, quali:

- solventi, tra cui tetracloroetilene (PCE), tricloroetilene (TCE) e cloruro di vinile (VC);
- idrocarburi aromatici (BTEX, cioè benzene, toluene, etilbenzene e xilene), trattati con successo con barriere di tipo misto, chimico-biologico;
- cromo esavalente, Cr(VI);
- metalli quali nichel, piombo, cadmio, arsenico, rame, zinco (Ni, Pb, Cd, As, Cu, Zn);

⁹ www.enitecnologie.it/tpoint/articoli/FT_monitambientale/BarrierePermeabili1_2001.pdf, p. 3, 12/11/2004.

¹⁰ www.enitecnologie.it/tpoint/articoli/FT_monitambientale/BarrierePermeabili1_2001.pdf, p. 4-5, 12/11/2004.

- solfati e fosfati;
- DDT;
- composti nitroaromatici.

Tab. 4.2 – L'EPA¹¹ ha suggerito i seguenti elenchi: **(a)** Contaminanti trattabili mediante barriere reattive permeabili a Fe⁰.

<i>Composti Organici</i>		<i>Composti Inorganici</i>	
<i>Metani</i>	<ul style="list-style-type: none"> - tetraclorometano - triclorometano - diclorometano 	<i>Metalli</i>	<ul style="list-style-type: none"> - cromo (Cr) - nichel (Ni) - piombo (Pb) - uranio (U) - tecnezio (Tc) - ferro (Fe) - manganese (Mn) - selenio (Se) - rame (Cu) - cobalto (Co) - cadmio (Cd) - zinco (Zn)
<i>Etani</i>	<ul style="list-style-type: none"> - esacloroetano - 1,1,1-tricloroetano - 1,1,2-tricloroetano - 1,1-tricloroetano 	<i>Contamin. anionici</i>	<ul style="list-style-type: none"> - solfati - nitrati - fosfati - arsenico
<i>Etileni</i>	<ul style="list-style-type: none"> - tetracloroetilene (PCE) - tricloroetilene (TCE) - cis-1,2-dicloroetilene (DCE) - trans-1,2-dicloroetilene (DCE) - 1,1-dicloroetilene (DCE) - cloruro di vinile (CV) 		
<i>Propani</i>	<ul style="list-style-type: none"> - 1,2,3-tricloropropano - 1,2-dicloropropano 		
<i>Aromatici</i>	<ul style="list-style-type: none"> - benzene - toluene - etilbenzene 		
<i>Altri</i>	<ul style="list-style-type: none"> - esaclorobutadiene - 1,2-dibromoetano - freon 113 - N-nitrosodimetilammina 		

(b) Contaminanti non trattabili mediante barriere reattive permeabili a Fe⁰.

<i>Composti organici</i>	<i>Composti inorganici</i>
Diclorometano 1,2-dicloroetano Cloroetano Clorometano	Cloro Perclorato

(c) Contaminanti per cui non è nota la trattabilità mediante barriere reattive permeabili a Fe⁰.

<i>Composti organici</i>	<i>Composti inorganici</i>
Clorobenzeni Clorofenoli Alcuni pesticidi PCB	Mercurio

4.4 Tecnologia e tipologie realizzative

La messa in opera delle barriere reattive si fa generalmente ricorrendo a due diverse configurazioni planimetriche (fig. 4.4), quelle di:

- *barriera continua*;
- “*funnel and gate*”, che a sua volta può essere a “*single gate*” oppure a “*multiple gate*”.

Una PRB *continua* è costituita da una cella che si estende senza interruzioni, in modo da intercettare il pennacchio in tutta la sua estensione, senza alterare le condizioni di flusso del sito: il pennacchio attraversa la barriera sotto il gradiente naturale, senza che ci siano variazioni di velocità.

Una barriera reattiva con la configurazione “*funnel and gate*” più semplice, quella con singola zona di trattamento (“*single gate*”) comprende:

- due sezioni a bassa permeabilità (*funnel*) esterne, costituite da uno o più diaframmi plastici (ad es. in cemento-bentonite) o da palificazioni, che servono a convogliare il pennacchio verso la zona centrale;
- una sezione permeabile (*gate*) interna, costituita da una trincea e contenente il materiale reattivo.

¹¹ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), 12/11/2004.

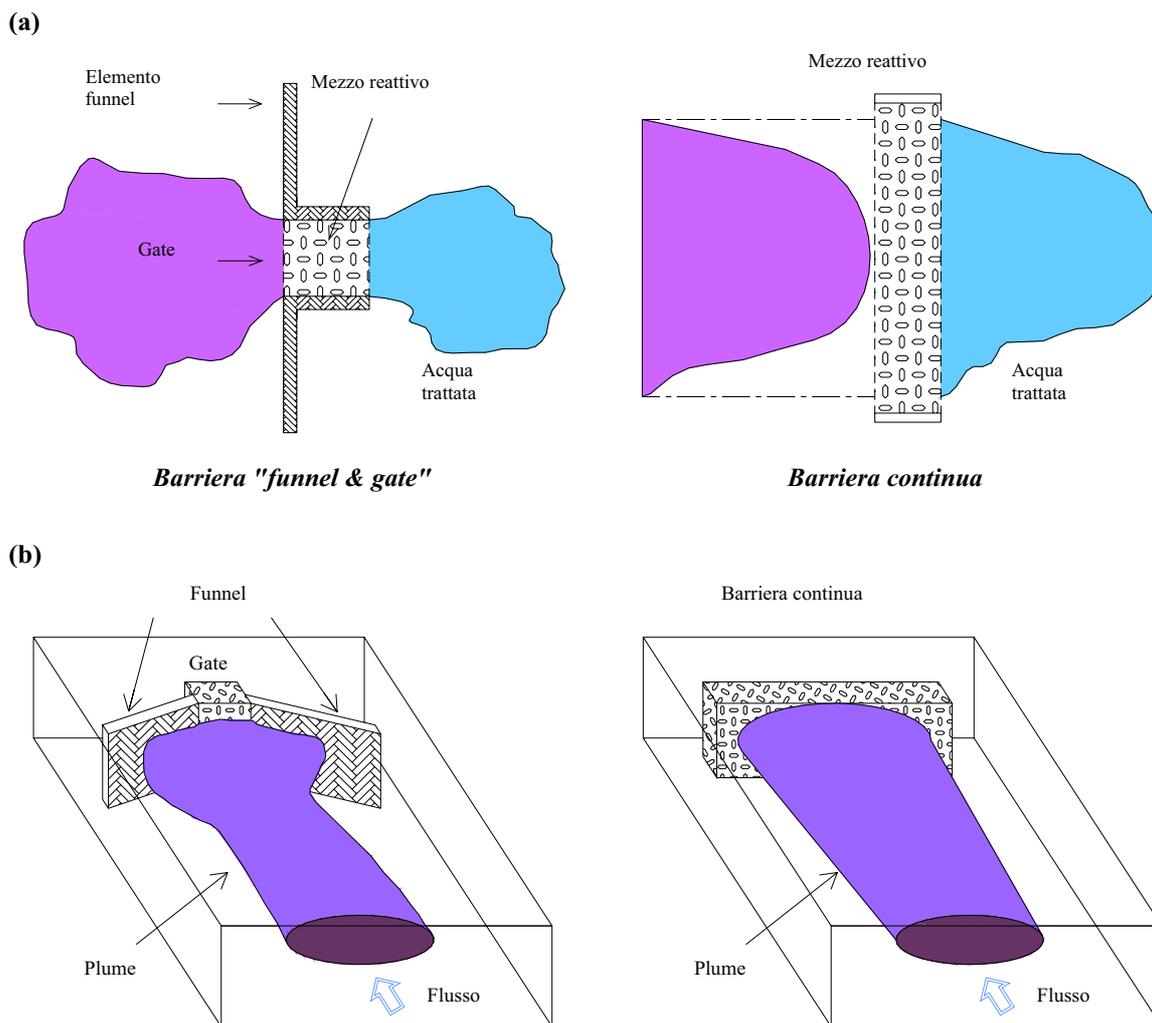


Fig. 4.4 – Configurazioni delle PRBs: (a) “funnel and gate” e barriera continua (pianta)¹², (b) “funnel and gate” e barriera continua (vista tridimensionale)¹³.

Dal momento che l’acqua che attraversa l’intera sezione trasversale viene convogliata nella sezione del gate, più piccola, la velocità all’interno dell’elemento reattivo risulta maggiore, rispetto a quella del flusso indisturbato alimentato dal gradiente naturale. La forma del gate dipende dalle tecniche costruttive adottate; generalmente è rettangolare, ma esistono delle varianti, quali cassoni riempiti, o recipienti di reazione (“vessels”) piazzati. In questo secondo caso l’acqua sopragradiente contaminata viene convogliata nel recipiente contenente il mezzo reattivo e l’acqua trattata è scaricata attraverso un tubo che arriva

¹² www.enitecnologie.it/tpoint/articoli/FT_monitambientale/BarrierePermeabili1_2001.pdf, p. 2, 12/11/2004.

¹³ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 28, 12/11/2004.

sottogradiente, attraverso il muro impermeabile (fig. 4.5). Nel caso di gate rettangolare la costruzione avviene impiegando palificazioni temporanee o costruendo muri sottosuperficiali removibili: nell'area interna viene estratta l'acqua e si procede allo scavo, per poter inserire poi il materiale reattivo. Per minimizzare le riduzioni di flusso, il materiale interno deve avere permeabilità maggiore o uguale a quella dell'acquifero ed è fondamentale curare la connessione tra funnel e gate, per evitare il bypass delle acque contaminate al di là dell'elemento reattivo¹⁴.

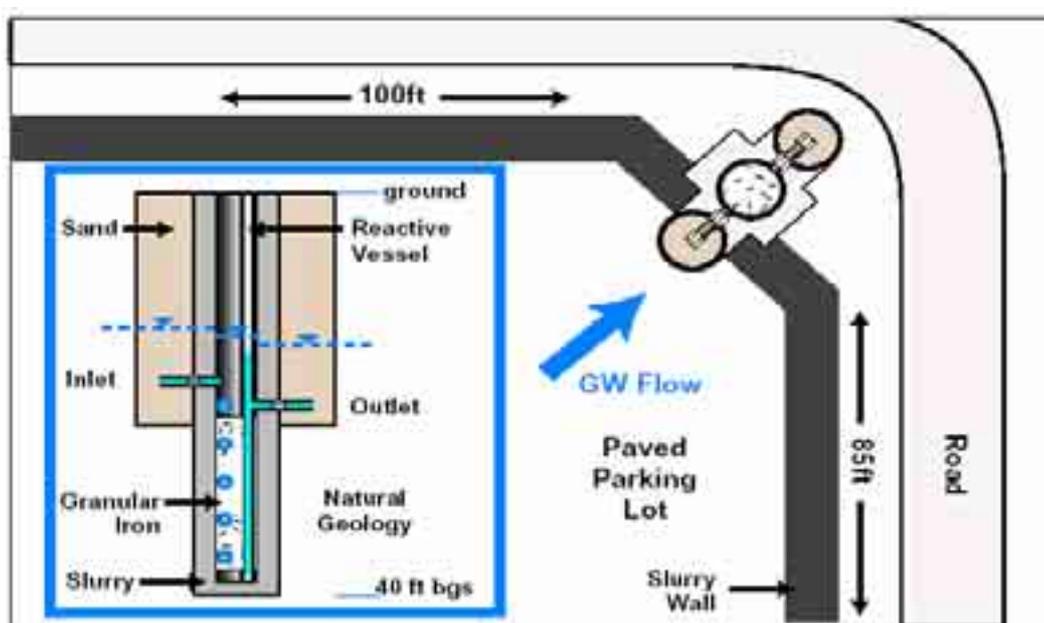


Fig. 4.5 – PRB con configurazioni “funnel and gate” e gate tipo “vessel”, Belfast, Irlanda del Nord (dicembre 1995)¹⁵. Il recipiente di reazione, circolare, è stato installato ad una profondità di circa 12 m in un sito industriale, per trattare acque con TCE in concentrazione pari a 300 ppm e relativi prodotti. Due diaframmi laterali convogliano le acque verso la condotta di ingresso al “vessel”, che ha diametro di circa 1.2 m e contiene ferro per uno spessore di circa 4 m. L'acqua attraversa la zona contenente ferro per effetto della gravità e poi viene scaricata all'esterno, mediante un tubo, nella zona sottogradiente esterna ai funnel.

Questa configurazione è particolarmente adatta nei casi in cui il pennacchio contaminato sia molto esteso e/o il terreno che costituisce l'acquifero sia molto eterogeneo. Inoltre, qualora la distribuzione della contaminazione non sia uniforme, la struttura “funnel

¹⁴ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 29, 12/11/2004.

¹⁵ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 44, 12/11/2004.

and gate” favorisce l’omogeneizzazione delle concentrazioni dei contaminanti, in corrispondenza dell’ingresso alla zona di trattamento.

Si realizzano invece sistemi con più zone di trattamento, detti “*multiple gate*”, quando il pennacchio è particolarmente esteso e la velocità del flusso di falda è elevata e si voglia perciò assicurare un tempo di contatto sufficientemente alto tra la barriera ed il flusso contaminato. Un altro caso in cui sono pressoché indispensabili le barriere “multiple gate” è quello in cui la zona da trattare sia piuttosto estesa e la particolare tecnologia scelta per la realizzazione del gate (ad esempio i gate messi in posto con cassoni) non consente di raggiungere dimensioni elevate.

L’elemento che indirizza il flusso, il funnel, può essere orientato in vario modo rispetto al gate, a seconda delle esigenze contingenti, dettate dalla presenza di manufatti e infrastrutture o dalle caratteristiche geologiche del terreno, sebbene l’applicazione di modelli idraulici elaborati di recente abbia dimostrato che la configurazione più efficace è quella con funnel e gate allineati.

Talvolta si realizza anche un *tappo di fondo*, in cemento-bentonite, che serve a garantire la perpendicolarità del flusso rispetto alla barriera, qualora l’acquifero sia particolarmente eterogeneo e possano perciò formarsi moti di filtrazione al di sotto della barriera stessa.

Il funnel può arrivare fino a una lunghezza di 100 m, con profondità tra i 6 e i 12 m, e il gate, con uno spessore tra 0,6÷5 m, può avere una larghezza tra i 3 e i 50 m¹⁶.

Indipendentemente dalla configurazione planimetrica che viene selezionata, lo sviluppo in verticale del sistema può seguire due schemi: l’elemento reattivo può essere *sospeso*, oppure *intestato nel substrato impermeabile* (fig. 4.6) La seconda soluzione è sempre quella preferibile, allo scopo di evitare fenomeni di aggiramento verticale o laterale della barriera da parte delle acque contaminate.

Il quantitativo di materiale da immettere nell’elemento reattivo della barriera è proporzionale alla massa di contaminante presente nel flusso da trattare e perciò teoricamente indipendente dal tipo di configurazione scelta. In realtà succede spesso che nei sistemi continui, con trincea, la richiesta di ferro sia superiore rispetto al caso di

¹⁶ www.enitecnologie.it/tpoint/articoli/FT_monitambientale/BarrierePermeabili1_2001.pdf, p. 1, 12/11/2004.

sistema “funnel and gate”, soprattutto se il plume è molto esteso e richiede una trincea estesa: la causa è la necessità di evitare la presenza di “zone d’ombra”, non reattive.

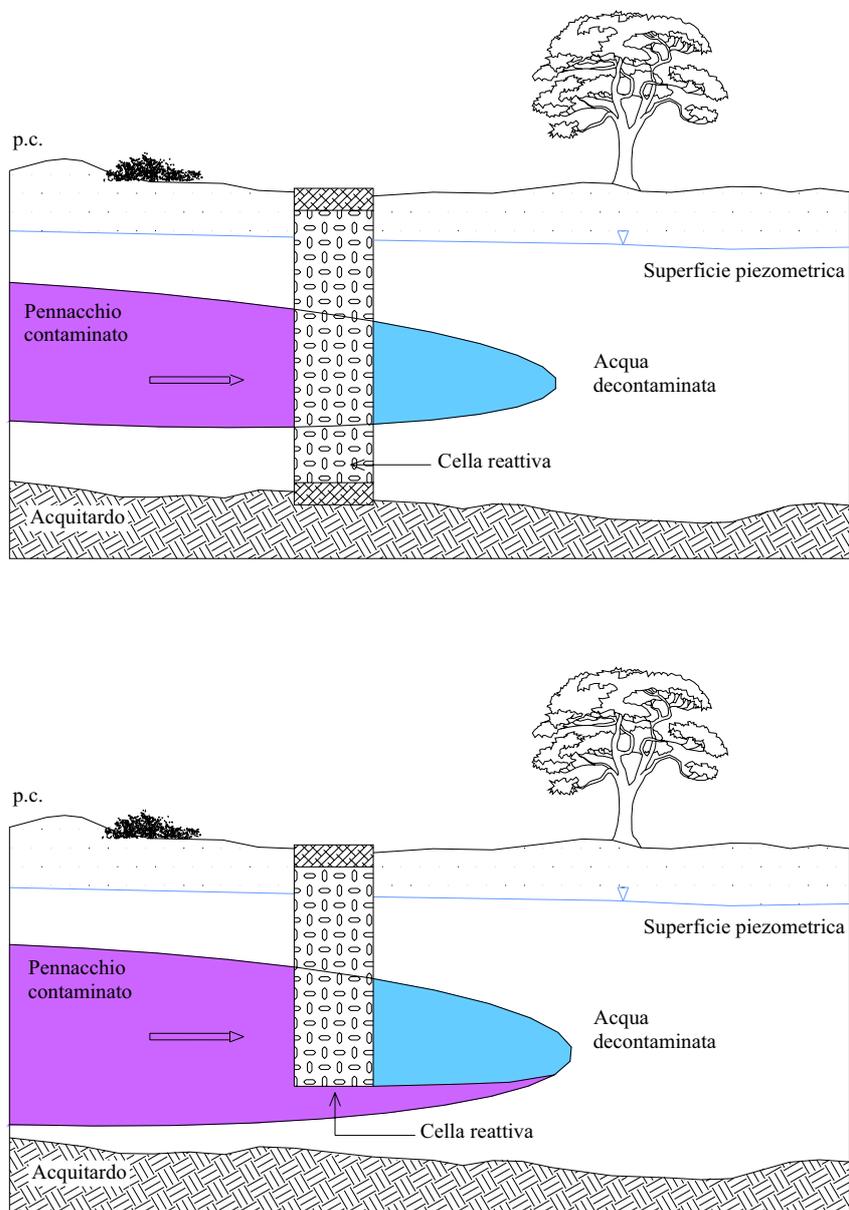


Fig. 4.6 – Sezione verticale, con elemento reattivo: **a)** intestato nel substrato impermeabile, **b)** sospeso.¹⁷

¹⁷ Tunesi et Napoleoni, 2003.

Per tutti questi motivi la scelta della configurazione del sistema e delle tecniche di realizzazione va fatta sulla base delle caratteristiche specifiche del sito, tenendo conto anche dell'analisi dei costi e considerando aspetti quali:

- la necessità di estrarre acqua durante gli scavi;
- la necessità di smaltimento dell'acqua e del terreno estratti;
- interruzione dell'attività del sito;
- questioni legate alla sicurezza degli operatori¹⁸.

Le tipologie di materiali reattivi fino ad ora applicate o in fase di studio a scala di laboratorio sono molteplici. Per barriere permeabili che stimolino degradazione chimica si utilizzano:

- *metalli in forma granulare* (Fe^0 , Cu^0 , Al^0 , Mg^0 , Sn^0 , Zn^0 , Mn^0);
- *ferro granulare con ammendanti* (Fe^0 + pirite, calcopirite, zolfo);
- *complessi bi-metallici* (Fe-Ni per clorofenoli e PCB¹⁹, Fe-Pd, Fe-Cu,);
- *“iron foam”*;
- *ferro colloidale*;
- *composti contenenti ferro* (FeS , FeS_2);

sebbene il ferro granulare resti ancora il materiale più diffuso.

I substrati metallici agiscono su una vasta gamma di composti organici clorurati, metalli pesanti, pesticidi, composti nitroaromatici, metil-terbutiletere (MtBE, additivo delle benzine). *“La trasformazione all'interno della barriera reattiva è comunemente una reazione redox in cui il contaminante è ridotto o ossidato; il mezzo reattivo può fornire elettroni per la riduzione, come nel caso della barriera a ferro metallico. Nel caso della degradazione del tetracloroetilene a etilene, per esempio, questa procede attraverso intermedi successivi [tetracloroetilene (PCE) → tricloroetilene (TCE) → dicloroetilene (DCE) → cloruro di vinile (VC) → etilene (ETH)]. Per assicurare il completamento delle reazioni di decontaminazione, si rende necessario aumentare lo spessore della barriera”*²⁰.

¹⁸ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 30, 12/11/2004.

¹⁹ www.enitecnologie.it/tpoint/articoli/FT_monitambientale/BarrierePermeabili1_2001.pdf, p. 3, 12/11/2004

²⁰ www.enitecnologie.it/tpoint/articoli/FT_monitambientale/BarrierePermeabili1_2001.pdf, p. 2, 12/11/2004.

Per sviluppare la degradazione biologica si immettono:

- *miscele di materiali solidi*, con funzione di supporto alla crescita batterica, tra cui *segatura, torba, compost*. Si usano anche *oli vegetali*.²¹

Invece, per realizzare barriere ad assorbimento si usano:

- *carboni attivi* (GAC = carbone attivo granulare);
- *zeoliti*²²;
- *materiali calcarei*.

In particolare, i carboni attivi sono adatti per le acque contaminate da composti organici apolari, mentre le zeoliti, naturali o modificate, sono da preferire nel trattamento dei contaminanti polari, come ad esempio i metalli.

Questi infatti, sono trattati con sistemi normalmente basati sull'adsorbimento con *attrazione elettrostatica* o *complessazione superficiale*. Un'attenzione particolare è rivolta alle zeoliti naturali, per la caratteristica struttura a cavità larghe e per le alte capacità di scambio. Inoltre le zeoliti sono ulteriormente migliorate attraverso modifiche chimiche per consentirne un impiego anche con composti apolari. Il successo dei materiali assorbenti nelle PRB è dovuto principalmente al vantaggio di non rilasciare nella falda nessun prodotto chimico, ma il limite maggiore risiede nella scarsa specificità che, se permette la rimozione di contaminanti diversi, determina però interferenze da parte di componenti comunemente presenti come lo ione H_3O^+ , gli anioni e i cationi delle acque di falda²³.

La scelta del materiale reattivo, in virtù del tipo di barriera che si intende realizzare, va fatta tenendo in considerazione aspetti quali:

- *reattività*: sono da preferirsi quei materiali che danno maggiori velocità di reazione, consentendo un tempo di residenza²⁴ nella zona di trattamento minore;
- *stabilità*: è la capacità di un mezzo reattivo di mantenere le caratteristiche di reattività inalterate nel tempo; da essa dipende l'efficienza a lungo termine della barriera;

²¹ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, 2002, Naval Facilities Engineering Service Center, Port Hueneme, CA. NFESC-TDS-2089-ENV, DTIC (ADA410697.pdf), p. 5, 12/11/2004.

²² Le *zeoliti* sono dei minerali, silicati idrati di Al e altri metalli quali Ca, Na, Ba, K, che vengono facilmente decomposti dagli acidi.

²³ www.enitecnologie.it/tpoint/articoli/FT_monitambientale/BarrierePermeabili1_2001.pdf, p. 2, 12/11/2004.

²⁴ Il *tempo di residenza* è il tempo richiesto per l'attraversamento della barriera da parte dell'acqua di falda, affinché l'acqua in uscita abbia concentrazione di inquinanti pari ai valori imposti come obiettivi di bonifica.

- *disponibilità e costi*. Va osservato che non sempre a costi maggiori corrisponde una maggior efficacia del mezzo reattivo;
- *permeabilità*: la granulometria del mezzo, da cui la permeabilità dipende, deve essere tale da garantire un tempo di residenza sufficiente alla degradazione o all'assorbimento dei contaminanti. Inoltre la permeabilità richiesta deve restare inalterata nel tempo;
- *compatibilità ambientale*: il mezzo reattivo non deve produrre residui dannosi, come ad esempio ossidi, idrossidi, carbonati.

La scelta non può prescindere da una attenta valutazione delle caratteristiche geologiche ed idrogeologiche del sito e delle proprietà dei contaminanti e deve comunque essere successiva all'esecuzione di *test di trattabilità*, a scala di laboratorio, che hanno come obiettivo:

- accertare che il mezzo reattivo scelto sia idoneo a trattare i contaminanti presenti nel sito;
- stimare le cinetiche di degradazione o le isoterme di assorbimento dei contaminanti;
- individuare le reazioni chimiche principali su cui si basa il processo di degradazione/ossidazione/riduzione/assorbimento degli inquinanti;
- stimare l'efficienza idraulica a lungo termine del mezzo reattivo, servendosi di prove di permeabilità in colonna, protratte per periodi sufficientemente lunghi. Infatti, dopo un certo periodo di attività del sistema, iniziano a formarsi dei precipitati (ossidi ed idrossidi insolubili) che si depositano sulla superficie del substrato e di conseguenza ne riducono la permeabilità, oltre che la reattività.

I test da eseguire sono costituiti sia da *prove statiche* (batch test) che da *prove dinamiche* (prove in colonna) e dovrebbero preferibilmente sfruttare campioni di acqua prelevati in sito, vista l'importanza che hanno le caratteristiche geochimiche dell'acqua nel determinare l'efficienza del trattamento.

4.5 Necessità impiantistiche

Le caratteristiche specifiche dell'impianto dipendono dal tipo di barriera che si intende realizzare, nonché dalle prescrizioni della ditta che esegue le operazioni.

Se si utilizzano come mezzo reattivo dei materiali granulari, come ferro o altri, è necessario predisporre in prossimità del luogo di intervento un'area di 50÷100 m² per la

miscelazione del metallo granulare con la sabbia, prima dell'immissione in trincea. Nella scelta della sabbia è sicuramente da preferirsi quella prelevata in sito, non contaminata e preventivamente setacciata per renderla uniforme.

Con configurazioni "funnel and gate" serve una ulteriore area di 50÷500 m² in cui posizionare l'impianto per la produzione in posto della miscela di cemento-bentonite, con la quale realizzare i setti a bassa permeabilità (funnel).

Per la realizzazione della zona reattiva sono diffuse tecniche diverse, tra cui:

- realizzazione di una *trincea* mediante escavatori a braccio rovescio, benne mordenti o escavatori a movimento continuo;
- messa in posto del materiale reattivo mediante *cassoni*, rimossi dopo che il materiale reattivo ha sostituito il terreno;
- messa in posto del materiale reattivo mediante *mandrino*.

Le caratteristiche di queste tipologie sono riportate in tab. 4.3.

Tab. 4.3 –Zona reattiva: modalità esecutive e caratteristiche ad esse associate²⁵.

<i>Modalità esecutiva</i>	<i>Spessore della Trincea</i>	<i>Profondità in condizioni ideali</i>
Scavo <i>trincea</i> , con: <ul style="list-style-type: none"> · escavatore a braccio rovescio · benna mordente · escavatore a movimento continuo 	≤ 60 cm ≤ 80 cm 25÷50 cm	≤ 20 m ≤ 60 m 9÷12 m
Messa in posto con <i>cassoni</i>	(diametro) ≤ 2.5 m	≤ 15 m
Messa in posto con <i>mandrino</i>	dipende dalle dimensioni del mandrino	≤ 15 m

In tab. 4.4 è riportata la descrizione delle tecnologie costruttive applicate negli Stati Uniti, che hanno consentito di raggiungere profondità via via crescenti.

²⁵ Tunesi eT Napoleoni, 2003, p. 116.

Tab. 4.4 – Tecnologie per la realizzazione di PRBs.²⁶

<i>Tecnologia costruttiva</i>	<i>Descrizione</i>	<i>Profondità massima (m)</i>
Scavo in <i>trincea</i> , con: <i>escavatore a braccio rovescio</i> o a <i>benna mordente</i>	Gli escavatori a braccio rovescio convenzionali consentono di scavare trincee con spessore fino a circa 1.7 m e profondità fino 9 m. Nella maggior parte dei casi è necessario stabilizzare lo scavo, prima del riempimento con materiale reattivo, utilizzando strutture di sostegno come armature o palancolate, o fanghi. Escavatori modificati, a benna mordente, consentono di raggiungere profondità anche di circa 25 m, sebbene richiedano la stabilizzazione dello scavo mediante fanghi. Escavatori a benna mordente supportati da gru possono arrivare a profondità di 35 m o superiori; anche in questo caso servono i fanghi di sostegno.	9 25 ≥35
Scavo in <i>trincea</i> , con <i>escavatore a movimento continuo</i>	Lo scavo in continuo, adatto nel caso di profondità contenute, avviene mediante un macchinario dotato di: - dispositivo a motosega, utilizzato per l'escavazione; - scatola per armare lo scavo; - tramoggia, per riempire lo scavo con il materiale reattivo.	20
Messa in posto con <i>cassoni</i>	I cassoni sono contenitori in acciaio, di grosso diametro, che vengono inseriti nel terreno e sono utilizzabili nel caso di configurazione "funnel and gate". Il processo si articola in diverse fasi: - infissione dei cassoni nel terreno; - escavazione del terreno contenuto all'interno; - riempimento con materiale reattivo; - estrazione dei cassoni.	15
Messa in posto con <i>mandrino</i> o con <i>travi vibranti</i>	La tecnica si basa sull'infissione di una trave ad H o di un mandrino, dotati sul fondo di scarpa sacrificale, che serve a creare una cavità. L'infissione avviene ad opera di forze idrostatiche o di un martello vibrante e, non appena raggiunta la profondità voluta, la trave viene estratta, lasciando fuoriuscire, attraverso un ugello posto alla sua estremità, la malta o il fango, contenenti il mezzo reattivo. Ripetendo la procedura lungo un allineamento trasversale e sovrapponendo parzialmente le aree di applicazione si ottiene un muro di trattamento continuo. Con questa tecnica è possibile realizzare una barriera con inclinazione anche superiore ai 45°, ad esempio per evitare l'interferenza con infrastrutture sotterranee.	13 8
<i>Deep Soil Mixing</i>	Questa tecnica impiega 2 o 3 trivelle, sollevate da gru e mosse da	≥12

²⁶ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, 2002, Naval Facilities Engineering Service Center, Port Hueneme, CA. NFESC-TDS-2089-ENV, DTIC (ADA410697.pdf), p. 4, 12/11/2004.

²⁷ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 31, 12/11/2004.

(miscelazione di suolo in profondità)	<p>potenti motori, dotate di pale per la miscelazione allineate in serie. Mentre le trivelle penetrano in profondità, esercitano l'azione di mescolamento del terreno con il ferro fino. Il ferro può anche essere immesso con dei fanghi biodegradabili.</p> <p>In alternativa si possono immettere nel terreno degli alloggiamenti contenenti il ferro e in un secondo momento si procede alla miscelazione, tramite pale.</p> <p>Questa tecnica ha costi molto elevati legati al trasporto e alla installazione dei macchinari e perciò si rivela spesso inapplicabile in interventi di dimensioni medio-piccole.²⁷</p>	
<i>Fratturazione idraulica</i>	<p>Consiste nella creazione di una serie di fori verticali, lungo la lunghezza della barriera. All'interno di ciascuno si causa la propagazione delle fratture tramite l'immissione di fanghi di gomma guar e ferro granulare. Il fango di ciascuna frattura forma un corpo unico con quello delle fratture adiacenti e dà origine ad un muro continuo.</p> <p>Per evitare la separazione del ferro dal gel prima che tutte le fratture siano state raggiunte, è necessaria una reticolazione ("cross-linking"). Tra gli ingredienti costitutivi del gel possono svilupparsi molte reazioni che abbassano la reattività del ferro e perciò tali gel devono essere attentamente testati, prima di poter essere applicati in campo.²⁸</p>	34
<i>Jet Grouting</i>	<p>Consiste nell'iniezione nel suolo di malta o fango ad alta pressione. Un sistema di iniezione a tripla asta di perforazione immette ad alta pressione una miscela costituita da: ferro granulare, gomma guar, aria ed acqua. Generalmente gli ugelli sono incorporati direttamente sulla batteria di aste per la perforazione, al disotto della trivella. L'iniezione comincia alla base della zona reattiva, in profondità, e procede a mano a mano che le aste vengono sollevate, creando un elemento compatto, a forma di pannello o di colonna, quando l'estrazione delle aste è accompagnata da un loro moto rotatorio.</p> <p>Vantaggi: possibilità di aggirare ostacoli come strutture sepolte o ammassi litoidi; ingombro della strumentazione limitato; costi di movimentazione relativamente bassi.²⁹</p>	15

Osservazione. I fanghi di sostegno sono un intervento più economico rispetto alle strutture tradizionali, che comportano invece costi elevati. I fanghi bentonitici utilizzati nella costruzione di muri non sono applicabili nel caso delle barriere permeabili, per le quali si ricorre a soluzioni polimeriche biodegradabili. L'uso di questi fanghi biodegradabili (bioslurries) è un'innovazione piuttosto recente. Nella fase di esecuzione dello scavo viene introdotta una miscela di acqua e gomma guar come additivo unico, con aggiunta di

²⁸ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 31, 12/11/2004.

conservanti e regolatori di pH per evitare la degradazione anticipata del bioslurry. Dopo l'introduzione del mezzo reattivo nella trincea si aggiunge un enzima che avvia la degradazione del fango e rende la barriera permeabile.³⁰



Fig. 4.7 – Immissione di fango biodegradabile (gomma guar) nello scavo della trincea.³¹

4.6 Prodotti residui e rifiuti

Ricorrendo alle barriere reattive come intervento in situ, il residuo di trattamento che si produce è innanzitutto il *terreno* di risulta dalle operazioni di scavo, che va analizzato, per valutarne l'eventuale inquinamento, e poi smaltito.

Inoltre, nel caso di barriere che agiscono per assorbimento è necessario provvedere alla rigenerazione periodica ed infine alla sostituzione ed allo smaltimento dei *materiali assorbenti esausti*.

²⁹ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 31, 12/11/2004.

³⁰ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, 2002, Naval Facilities Engineering Service Center, Port Hueneme, CA. NFESC-TDS-2089-ENV, DTIC (ADA410697.pdf), p. 4, 12/11/2004; www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 31, 12/11/2004.

³¹ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, 2002, Naval Facilities Engineering Service Center, Port Hueneme, CA. NFESC-TDS-2089-ENV, DTIC (ADA410697.pdf), p. 5, 12/11/2004.

4.7 Scala di applicazione, sviluppo e diffusione

La scala di applicazione di un intervento con barriere reattive è generalmente variabile, in relazione a:

- tipologia realizzativa;
- modalità di scavo;
- materiale reattivo.

Comunque, nelle applicazioni fino ad ora realizzate l'elemento reattivo ha in genere estensione, in orizzontale, di alcuni metri. All'aumentare delle dimensioni del pennacchio e della sua complessità di forma aumentano le difficoltà di applicazione, soprattutto in conseguenza dell'incremento dei costi. Altro fattore limitante per l'applicazione su vasta scala è il costo elevato dei materiali reattivi.

Allo stato attuale le barriere reattive sono state impiegate negli Stati Uniti, per trattare acque di falda contaminate da idrocarburi organo-alogenati (soprattutto solventi clorurati), radionuclidi e metalli (Cr(VI) ed As). In Italia solo negli ultimi anni si è iniziato a studiare i materiali reattivi utilizzabili e sono stati avviati esempi di applicazioni di barriere reattive in campo.

4.8 Tempi di applicazione ed efficienza

L'efficienza di un intervento di trattamento in situ delle acque di falda basato sull'installazione di barriere permeabili reattive è estremamente variabile, in funzione di diversi fattori:

- tipo di materiale reattivo scelto e sua stabilità;
- configurazione scelta (continua o "funnel and gate");
- capacità del sistema di intercettare il pennacchio contaminato;
- concentrazione iniziale dei contaminanti.

A titolo di esempio, possono essere riportati i risultati di uno studio condotto presso l'Università "La Sapienza" di Roma, Dipartimento di Idraulica, Trasporti e Strade, che ha messo a punto un metodologia analitica per la determinazione del TCE mediante Solid

Phase MicroExtraction (SPME). I primi risultati hanno riscontrato una rimozione del TCE superiore il 90% per concentrazioni di 1300, 3000, 37000 mg/l in pochi minuti. Ulteriori prove in colonna sono state allestite al fine di stabilire il tempo di emivita dell'inquinante e l'efficienza di abbattimento con un mezzo reattivo costituito da 50% ferro zero-valente e 50% sabbia. Lo studio è ancora in atto e sono state previste ulteriori prove a scala di laboratorio al fine di valutare la possibilità di adozione di materiali reattivi alternativi al ferro zero-valente.³²

4.9 Elementi da valutare in sede di istruttoria progettuale

a) Condizioni di applicabilità al sito

Prima di procedere alla fase di progettazione di una barriera è indispensabile effettuare una approfondita indagine geologica ed idrogeologica, per raccogliere informazione su:

- terreno;
- regime idraulico sotterraneo;
- natura ed estensione della contaminazione.

A questo scopo vengono analizzati:

- litologia, microstruttura e macrostruttura del sito;
- potenza e continuità laterale degli strati geologici,
- conducibilità idraulica del terreno (misurata con prove in situ e di laboratorio);
- parametri geotecnici del terreno, con particolare attenzione alla scavabilità;

Quindi, per quanto riguarda le caratteristiche dell'acquifero e della falda, oltre che del contaminante disciolto, occorre individuare:

- caratteristiche della contaminazione, sia in acqua che, eventualmente, nella matrice solida:
 - natura,
 - grado,
 - estensione,

³² www.w3uniroma1.it/dits/ricerca/indexsani.htm, 12/11/2004.

- profondità;
- caratteristiche geochimiche dell'acqua:
 - pH,
 - E_o ,
 - concentrazione di ossigeno disciolto $[O_2]_{dis}$,
 - concentrazione di ioni Ca e Mg,
 - alcalinità,
 - concentrazione di nitrati,
 - concentrazione di solfati;
 - popolazione microbica naturale, eventualmente presente.

Queste informazioni sono importanti, oltre che per la progettazione e l'implementazione della barriera, anche per avere informazioni sul *tempo di vita* di questi sistemi. E' stato dimostrato che il passaggio di acqua contaminata attraverso una barriera di Fe^0 , ad esempio, comporta una serie di cambiamenti radicali nelle caratteristiche geochimiche, tra cui: incremento di pH (fino a 9 o 10), consumo di ossigeno con abbassamento di E_h , riduzione dell'alcalinità. Spesso poi il solfato viene ridotto a solfuro e compare in soluzione ferro disciolto. Altri cambiamenti geochimici possono manifestarsi con precipitazione sulla superficie del materiale reagente, con conseguente riduzione della reattività e della permeabilità. Perciò acque ricche di carbonato possono produrre ingente formazione di calcite ($CaCO_3$) o siderite ($FeCO_3$). Inoltre possono precipitare anche (ossi)idrossidi o idrossido ferrico, $Fe(OH)_3$, nelle zone di interfaccia sopragradiante, in conseguenza della reazione dell'ossigeno disciolto con il ferro (vedi eq.ni 5 e 6, cap. 5)³³.

Un aspetto importante è l'analisi della popolazione microbica naturalmente presente perché da essa possono derivare sia apporti positivi che svantaggi. I consorzi microbici possono alimentare fenomeni di attenuazione naturale o stimolare la degradazione ad opera del materiale reagente, ma possono anche dar luogo ad accumulo di biofilm che rallenta i processi degradativi ad opera della barriera;

- caratteristiche della falda superficiale, da trattare:

³³ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), pp. 25-26, 12/11/2004.

- livello,
- escursione,
- portate idrauliche,
- gradiente idraulico,
- direzione del flusso.

Un aspetto importante da valutare sono le variazioni stagionali del flusso e della sua intensità, associate generalmente ai fenomeni di ricarica della falda: se la barriera non viene dimensionata prevedendo tali variazioni, può succedere che a seguito delle variazioni del flusso il pennacchio cambi di dimensioni e/o direzione e venga intercettato solo in parte, come mostrato, a titolo di esempio, nella fig. 4.8.

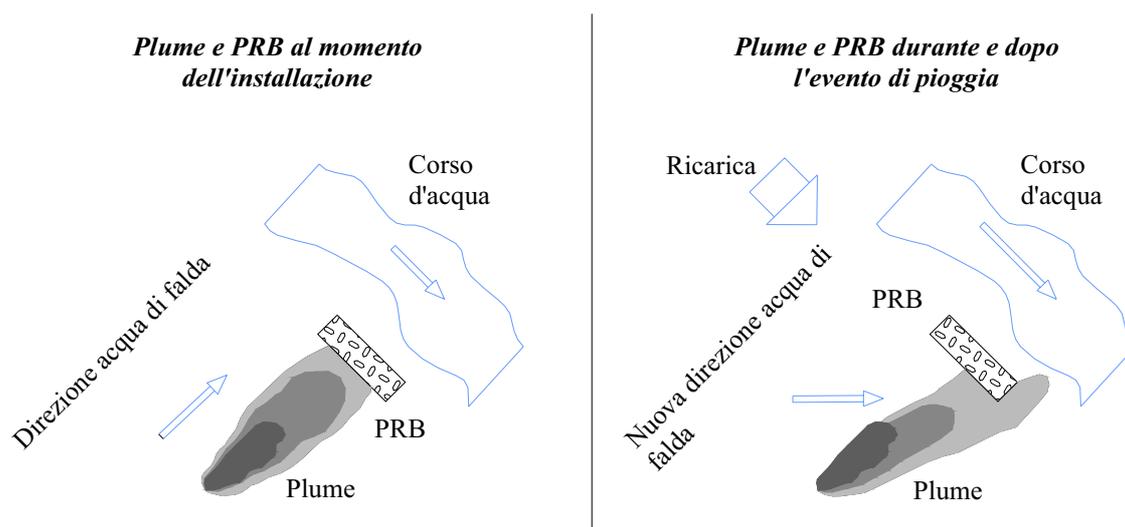


Fig. 4.8 – Potenziale effetto della variazione del flusso d'acqua sulla direzione del plume contaminato³⁴.

Una analisi attenta ed esaustiva delle caratteristiche del sito richiede anche un rilievo di superficie, che permetta di conoscere:

- la topografia:
 - pendenza,
 - linee di drenaggio,
 - presenza di corpi idrici superficiali;

³⁴ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), 12/11/2004.

- la situazione logistica:
 - accessibilità,
 - disponibilità di aree di lavoro;
- la presenza di vegetazione;
- la presenza di insediamenti e/o strutture interrato.

Tutti i dati raccolti in fase di caratterizzazione contribuiscono alla redazione del *Modello Concettuale* del sito, il quale deve essere corredato di planimetrie e sezioni stratigrafiche dell'area interessata dall'intervento e deve evidenziare i bersagli che con esso si intende proteggere, così come prevede il D.M. 471/1999. Sfruttando il Modello Concettuale di dettaglio ed i risultati del piano di investigazione si giunge alla stima dell'efficacia di una barriera ed alla progettazione della configurazione ottimale e delle specifiche tecnologiche. L'impiego di *modelli numerici* per l'elaborazione dei dati raccolti con la caratterizzazione consente di esaminare a priori la variazione delle condizioni idrodinamiche a seguito della costruzione della barriera e potrebbe essere uno strumento importante per la valutazione dell'efficienza a lungo termine del sistema.

b) Implementazione della fase di caratterizzazione³⁵

Prima di procedere alla caratterizzazione in campo, è opportuno reperire tutte le informazioni disponibili riguardanti il sito. Spesso questa prima raccolta di dati avviene già al momento della scoperta dell'inquinamento, visto che si eseguono da subito pozzi di monitoraggio per individuare i contaminanti e le loro concentrazioni. Inoltre, per un primo inquadramento generale, si esaminano registrazioni storiche eventualmente disponibili, caratteristiche di superficie ed informazioni reperite attraverso resoconti di lavoratori vecchi e nuovi. I dati così raccolti sono di estrema importanza nella progettazione dell'intervento di caratterizzazione vero e proprio.

Qualora l'assetto sottosuperficiale sia completamente sconosciuto, l'approccio migliore è quello che prevede l'applicazione di *tecniche geofisiche superficiali*, quali:

- prospezioni elettromagnetiche;

³⁵ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 27, 12/11/2004.

- radar-penetrazione del suolo (GPR);
- prospezioni sismiche.

Queste indagini danno informazioni su serbatoi, tubi e condutture sepolti oltre che sulla profondità della falda e del substrato roccioso, sulla presenza di zone fratturate e sulla potenza degli strati.

Quindi si procede con l'applicazione di *tecniche di perforazione "a pressione"*, che utilizzano:

- Geoprobe®;
- Hydropunch®;
- penetrometro a punta conica;

i quali consentono l'individuazione del plume nel caso di acquiferi superficiali, con suolo a grana da fine a media e densità da bassa a moderata. Sono strumenti veloci da utilizzare e relativamente poco costosi, che possono essere applicati in diversi punti e possono raccogliere campioni di suolo, acqua o gas. Inoltre consentono la raccolta dei campioni lungo una verticale, a distanze molto ravvicinate, consentendo una caratterizzazione migliore di quella ottenibile con pozzi di monitoraggio tradizionali, a perforazione.

Qualora questi strumenti non siano applicabili, si ricorre a pozzi eseguiti con *tecniche di perforazione tradizionali*, valutando in maniera opportuna la dislocazione spaziale dei pozzi e delle profondità di campionamento.

c) Elementi progettuali e parametri di progetto

Avendo a disposizione gli elementi raccolti in fase di caratterizzazione, la progettazione deve definire:

- la geometria del sistema. Per la barriera vanno definite:
 - posizione,
 - configurazione,
 - lunghezza,
- il materiale reattivo;
- la granulometria del materiale reattivo. La scelta deve essere effettuata ottimizzando tra conducibilità idraulica e superficie specifica: se da un lato sono richiesti valori di conducibilità più elevati di quelli del sistema acquifero, e quindi granulometrie elevate,

dall'altro, la superficie specifica, e quindi, le cinetiche dei processi degradativi diminuiscono all'aumentare della granulometria. Recenti sono alcune applicazioni di materiali innovativi quali la schiuma di ferro CerconaTM e l'utilizzo di ferro colloidale, entrambi caratterizzati da elevata superficie di contatto e reattività.³⁶

- lo spessore della zona reattiva (sia essa una barriera continua o un gate). Tale valore dipende da due fattori: il tipo di materiale scelto e il tempo di residenza richiesto, sulla base del flusso idrico naturale e della concentrazione iniziale di inquinante. A mezzi più permeabili competono velocità di percorrenza maggiori e quindi si rendono necessari spessori elevati (dell'ordine di 1÷1.5 m) per avere un sufficiente tempo di contatto; invece nei mezzi dotati di bassa permeabilità, la velocità è minore e sono sufficienti spessori inferiori (dell'ordine di 60÷80 cm) per assicurare gli stessi obiettivi di bonifica;
- dimensioni e profondità dell'eventuale funnel;
- le caratteristiche dell'elemento reattivo:
 - permeabilità,
 - efficacia nel tempo,
 - velocità del flusso che lo attraversa;
- l'eventuale profondità di immersione dei diversi elementi della barriera nel substrato impermeabile. Si consiglia, in genere, di fissare per l'immersione valori $Im \geq 2s$ (con s = spessore della cella).

In particolare, per la scelta della posizione e della configurazione del sistema si usano *modelli idrogeologici*, applicabili a scala di dettaglio, che consentono di valutare diverse alternative e scegliere quella ottimale. Tali modelli devono rispondere a certe caratteristiche:

- sono preferibili modelli tridimensionali, perché consentono di considerare possibili fenomeni di aggiramento della barriera e di interferenza tra acquiferi diversi;
- i parametri richiesti in input devono prevedere l'inserimento di valori diversi di permeabilità, associati alle diverse componenti del sistema (il funnel e il gate);
- il modello deve calcolare la portata ed il carico inquinante che attraversano la zona reattiva.

³⁶ www.web.genie.it/utenti/r/rsethi/PRB_20progettazione_20l.pdf, p. 5, 12/11/2004.

Per una trattazione più completa dei modelli idrogeologici, si veda Gavaskar et al. (1998).

4.10 Sicurezza degli operatori

L'unico rischio specifico associato all'utilizzo di ferro granulare è la potenziale formazione di polveri. Una fase critica dell'installazione di questi sistemi è l'escavazione del gate, che prevede talvolta la presenza di personale negli scavi.³⁷

4.11 Controllo e monitoraggio

I controlli in fase di realizzazione dovrebbero essere finalizzati a:

- verificare la *verticalità* dello scavo;
- verificare la *pulizia* dello scavo (per evitare che i materiali delle pareti finiscano all'interno della zona reattiva);
- assicurare la *miscelazione* ed *omogeneizzazione* del materiale reattivo, nella fase di messa in opera;
- monitorare in continuo la qualità delle acque e la direzione del flusso, così da *rilevare* subito eventuali fenomeni di *aggiramento* della barriera.

Gli elementi a bassa permeabilità (funnel) sono a tutti gli effetti delle barriere verticali e perciò sia le caratteristiche costruttive che i controlli richiesti sono gli stessi, dipendenti dalla tipologia adottata.

I controlli post-operam hanno come obiettivi:

- verificare l'*efficacia* del trattamento, tramite una rete di monitoraggio della qualità delle acque, a valle della PRB. In particolare, tale rete deve mettere in evidenza eventuali:
 - fenomeni di breakthrough dei contaminanti e/o di prodotti intermedi tossici,
 - fenomeni di aggiramento della barriera, da parte delle acque contaminate,

³⁷ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 30, 12/11/2004.

- variazioni delle caratteristiche geochimiche e/o fisiche delle acque, dovute alla formazione di sostanze solubili o di precipitati nella zona reattiva.

Sulla base delle condizioni del sito e delle scelte fatte per i materiali e le configurazioni, vanno stabilite tipologia e frequenza delle analisi. Tutte le caratteristiche del monitoraggio devono essere incluse nel “Piano di Monitoraggio” che è parte integrante del progetto e deve fornire anche l’analisi dei costi, i quali vanno ad incidere sul costo totale dell’intervento.

- verificare la *rispondenza* della barriera alle specifiche di progetto, ricorrendo alla misura:
 - del tempo di residenza effettivo delle acque nella zona di trattamento (tramite misure della velocità di falda e della conducibilità idraulica del mezzo reattivo),
 - della forma e ampiezza della zona di cattura del flusso (sfruttando misurazioni del livello di falda a monte ed eventualmente prove con traccianti e modelli matematici),
- stimare il *comportamento a lungo termine* del materiale reattivo della barriera, così da pianificare eventuali attività di manutenzione. La previsione si fa:
 - facendo una comparazione di serie temporali di dati, relativi alle caratteristiche geochimiche dell’acqua di valle e alla permeabilità della zona reattiva,
 - eseguendo analisi di laboratorio su campioni di materiale reattivo prelevati dal nucleo della zona reattiva (l’insieme delle tipologie di analisi comprende: prove di permeabilità, prove diffrattometriche, analisi al microscopio elettronico a scansione, analisi di superficie specifica, analisi microbiologiche per valutare una eventuale crescita batterica),
 - applicando modelli matematici che sviluppino scenari causa-effetto (e siano quindi in grado di tener conto della riduzione di permeabilità nella zona reattiva, delle variazioni di direzione del flusso e della diminuzione del volume di flusso contaminato).

In particolare il monitoraggio dell'*efficienza* del sistema si concentra sulla barriera stessa, incluso il funnel se è presente, piuttosto che sull'intero sito. Dopo una fase iniziale di caratterizzazione, che fornisce i dati di riferimento per le comparazioni successive, si passa alla rilevazione di parametri fisici, chimici e mineralogici, nel tempo. Ciò deve consentire di rilevare eventuali:

- perdite di reattività;
- diminuzioni di permeabilità;
- diminuzioni del tempo di residenza;
- fenomeni di percolazione o aggiramento del funnel, dove presente.

Inoltre, per monitorare i contaminanti e la qualità dell'acqua, occorre valutare:

- prodotti di degradazione dei contaminanti;
- precipitati;
- parametri idrologici;
- parametri geochimici indicatori (ione ferroso, E_h , ossigeno disciolto, ecc.).

La conoscenza dei meccanismi di trasformazione, distruzione o immobilizzazione dei contaminanti è fondamentale per poter interpretare i dati frutto del monitoraggio e comprendere quali sono le effettive prestazioni di un sistema.

I punti di campionamento sono localizzati sia nelle vicinanze che dentro alla PRB; le collocazioni tipiche sono:

- sopragradiente;
- all'interno della zona reattiva;
- sottogradiente, subito dopo la barriera;
- alle estremità laterali della barriera;
- al di sotto della barriera;
- sopra la zona reattiva (se possibile).

e richiedono delle metodologie di campionamento diverse da quelle tradizionalmente usate nella fase di monitoraggio iniziale, nel sito, a causa delle limitate dimensioni del sistema stesso rispetto alla globalità del sito. In particolare con configurazioni "funnel and gate" i pozzi di monitoraggio vengono inseriti con relativa facilità all'interno della barriera, al momento della costruzione. Al contrario, nelle barriere continue i punti di monitoraggio devono essere installati successivamente, tramite piccole trivelle o mezzi a pressione

idraulica. L'installazione dei pozzi nella barriera risulta talvolta problematica soprattutto con il crescere delle profondità, in quanto deviazioni anche piccole dalla verticale implicano il posizionamento del punto di monitoraggio fuori dalla zona di interesse. Per monitorare le prestazioni, si preferiscono di solito pozzi con piccolo diametro (dell'ordine di 2 cm) o tubi nervati con brevi setti divisorii "short screens" (< di 30 cm).

In questo contesto i metodi di campionamento tradizionali sono inappropriati. Servono infatti tecniche che consentano di rilevare non solo la degradazione di contaminante, ma anche i tassi di degradazione e le variazioni di reattività, conoscendone la distribuzione spaziale. Perciò si utilizzano approcci passivi o semi-passivi, o approcci a livelli discreti o a multi-livelli discreti, che permettono di rilevare le grandezze di interesse ad intervalli spaziali piuttosto ravvicinati.

I parametri geochimici indicatori delle prestazioni di un sistema variano con il tipo di materiale reattivo impiegato. Per una barriera a ferro granulare, ad esempio, vanno misurati i seguenti parametri:

- pH;
- E_h ;
- alcalinità;
- ossigeno disciolto;
- solfuro disciolto totale;
- ione ferroso;
- idrogeno disciolto;

che danno indicazioni sul procedere della corrosione del ferro e sulla formazione di precipitati nelle diverse zone dell'elemento reattivo. Se utilizzati unitamente al monitoraggio della qualità dell'acqua ed a modelli geochimici, questi parametri possono supportare la progettazione di modelli per prevedere la formazione di precipitati. Non conoscendo ancora a pieno i fenomeni, è necessaria una accurata fase di monitoraggio, che potrà divenire meno gravosa avendo una maggiore consapevolezza dei processi di precipitazione. Per valutare la formazione di precipitati esistono diverse tecniche, tra cui:

- scansione al microscopio elettronico, con analisi a raggi X con dispersione di energia;
- spettroscopia a trivella;

- spettroscopia fotoelettronica a raggi X.³⁸

In un recente studio condotto dal Naval Facilities Engineering Service Center³⁹ sono state esaminate le prestazioni di quattro PRBs, che hanno funzionato e sono state monitorate per diversi anni, con l'obiettivo di analizzare la longevità e le prestazioni idrauliche delle barriere, costituite da ferro granulare:

- lo studio sulla *longevità* è stato condotto su due installazioni, per un periodo di 5 anni, prendendo in considerazione: dati relativi alla falda; campioni di ferro; depositi di limo; test in colonna accelerati, a lungo termine e tale studio ha dimostrato che entrambe le barriere funzionano come da progetto, rimuovendo dall'acqua i solventi clorurati riportando la loro concentrazione al di sotto dei valori limite ed è stato previsto che continueranno a funzionare in modo accettabile per circa 30 anni. Nel tempo la reattività della barriera decresce progressivamente, in seguito alla precipitazione di solidi sulla superficie del materiale reattivo, e quindi la "vita della barriera" è stata fissata pari all'intervallo di tempo in cui il tasso di reazione di dimezza. Superato questo arco di tempo, è necessario intervenire, ad esempio rimpiazzando il mezzo reattivo per continuare a trattare il plume;
- le *prestazioni idrauliche* nei quattro siti in esame sono state stimate sfruttando: misurazioni del livello di falda; sensori di flusso in sito; modellazione del flusso; test con traccianti; sensori di flusso "downhole" ed è stato notato come le misurazioni del livello di falda restino tuttora il metodo di maggior efficacia per la caratterizzazione e per la progettazione di un PRB, esse indicano l'entità del flusso, oltre a permettere la determinazione della zona di cattura sopragradiante e del tempo di residenza nella barriera.

In Colorado (USA) è stato sviluppato ed applicato un metodo di valutazione delle prestazioni di una PRB a Fe⁰, installata per trattare acque contaminate da uranio, basato

³⁸ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 37-39, 12/11/2004.

³⁹ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, 2002, Naval Facilities Engineering Service Center, Port Hueneme, CA. NFESC-TDS-2089-ENV, DTIC (ADA410697.pdf), p. 5, 12/11/2004.

sull'analisi di laboratorio dei costituenti che si formano come prodotti di reazione.⁴⁰ Su 279 campioni, sono state analizzate le concentrazioni di tre costituenti non volatili (Ca, U e V) che si rilevano come prodotti di reazione in uscita dalle PRBs. In Appendice D sono riportati i grafici che sintetizzano i risultati analitici.

I dati raccolti nelle analisi sono stati usati per:

- i) raccogliere prove sul bilancio di massa, per determinare i meccanismi di reazione;
- ii) valutare la tendenza del flusso d'acqua a by-passare alcune zone del gate della barriera;
- iii) determinare massa e volume dei minerali precipitati, accumulatisi nei 2.7 anni di attività della barriera;
- iv) determinare la perdita di porosità causata dai minerali precipitati e la potenziale perdita di permeabilità;
- v) fornire una valutazione preliminare della longevità della barriera.

La metodologia usata è facile da implementare e fornisce risultati più accurati di quelli forniti dai metodi comunemente impiegati (ad esempio traccianti o sensori di flusso) per la determinazione della direzione e dell'entità del flusso d'acqua attraverso la barriera.

La distribuzione areale dei prodotti di reazione indica che l'acqua di falda è fluita attraverso ogni porzione della barriera e pressoché tutto il materiale reattivo ha partecipato alle reazioni. Quasi 9 t di carbonato di calcio sono precipitate nella barriera in 2.7 anni di trattamento, ma solo 27 Kg di minerali contenenti U e V sono precipitati nello stesso periodo. Il gradiente di concentrazione di Ca, U e V disciolti in acqua indica che, durante il periodo di attività, una parte della barriera, posta sopragradiente, ha perso di reattività. I calcoli che comparano le variazioni di porosità e la reattività dell' Fe^0 suggeriscono che, a lungo termine, le perdite di reattività influiscono più pesantemente delle perdite di porosità sulle prestazioni della barriera.

I calcoli basati sul gradiente di concentrazione dell'acqua di falda e sulle concentrazioni della fase solida indicano che il flusso medio della falda ha assunto valori oscillanti nel range 11÷24 l/min, ben al di sotto del flusso di progetto, pari a 185 l/min. Inoltre i valori di flusso calcolati con i tre costituenti erano tra loro in accordo.

⁴⁰ Morrison, 2003.

4.12 Costi

Il costo per la costruzione di una barriera permeabile reattiva, sia essa continua o a struttura “funnel and gate”, dipende dalla profondità, dall’ampiezza e dallo spessore del plume contaminato, da cui dipendono le dimensioni globali del sistema. Le voci di costo più significative, nel bilancio complessivo, sono rappresentate da:

- 1) materiali reattivi;
- 2) costruzione dell’elemento reattivo;
- 3) materiali per il funnel (dove necessario) e realizzazione.

Altri elementi che influenzano il costo sono:

- estrazione di acqua durante gli scavi;
- smaltimento dell’acqua e del terreno estratti;
- interruzione dell’attività del sito;
- questioni legate alla sicurezza degli operatori⁴¹.

La stima dei costi viene abitualmente espressa in termini di sezione trasversale intercettata dal plume (A), così come la quantità di materiale reattivo richiesta per trattare il plume viene espressa in termini di peso per sezione trasversale (W/A). In particolare, nel caso dei costi per una configurazione “funnel and gate” ci si riferisce all’area totale del sistema e non semplicemente al gate. Le voci di costo possono essere così determinate⁴²:

- 1) costo del materiale reattivo:

$$\frac{\text{Costo}_{\text{Mat.Rea.}}}{A} = \frac{\text{Prezzo}_{\text{Mat.Rea.}}}{\text{Peso}} \cdot \frac{W}{A} \quad (1)$$

- 2) costo per l’installazione del gate:

⁴¹ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 30, 12/11/2004.

⁴² www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. C-81, 12/11/2004.

$$\frac{\text{Costo}_{\text{Gate}}}{A} = \frac{\text{Prezzo}_{\text{Instal.}} \cdot \frac{W}{A}}{\text{Volume} \cdot \rho_b} \quad (2)$$

essendo ρ_b la densità di bulking del materiale reattivo; per il ferro zero-valente è pari a 160 lb/ft³;

3) costo dell'elemento funnel: dipende dalla tipologia che viene scelta.

4.13 Vantaggi

Il trattamento di acque di falda contaminate tramite barriere reattive presenta una serie di vantaggi:

- è applicabile *in situ* e non richiede perciò estrazione o movimentazione delle acque contaminate (se non durante la fase di scavo, per l'installazione);
- è un sistema di tipo *passivo*, in cui le acque si muovono spinte da un gradiente idraulico naturale e raggiungono la zona di trattamento senza che debba essere fornita energia (come succede invece con il "Pump & Treat"), con costi di gestione minimi;
- *non altera* le condizioni di *flusso* naturali del sito;
- è relativamente *semplice*, visto che le metodologie realizzative sono piuttosto diffuse e i processi chimici su cui si basa il funzionamento (precipitazione, ossidazione, riduzione, assorbimento) sono definiti;
- è applicabile ad una *vasta gamma di contaminanti*, purché si scelga in maniera opportuna il mezzo reattivo;
- produce prodotti finali *non tossici*;
- non richiede strutture in superficie, oltre ai pozzi di monitoraggio, e permette l'*utilizzo* produttivo dell'area sottoposta a trattamento;
- è un trattamento ottimo *per sorgenti distribuite e/o difficilmente localizzabili*.

4.14 Svantaggi

Al trattamento con barriere reattive sono però associati anche alcuni svantaggi:

- la formazione di *precipitati* può compromettere l'efficacia a lungo termine della barriera;
- la degradazione dei contaminanti, soprattutto per quelli organici, può portare alla formazione di *sottoprodotti tossici* (come ad esempio il cloruro di vinile che si forma dalla degradazione del TCE) se il tempo di residenza non è adeguato;
- per le barriere ad assorbimento, è necessario *smaltire* il materiale reattivo esausto (CAG);
- il materiale reattivo, soprattutto il ferro granulare, ha *costi* abbastanza elevati;
- è necessario un *monitoraggio costante*, al fine di valutare la continuità e l'efficacia dell'intervento.

4.15 Casi studio

Esempi di interventi a scala reale con PRBs per il trattamento di TCE e/o Cr(VI) con Fe⁰, riportati dall'EPA⁴³:

Tab. 4.5 – Sei esempi di interventi a scala reale (full-scale) con PRBs, per il trattamento di TCE e/o Cr(VI) con Fe⁰.

Caratteristiche	Sito					
	Sito industriale, Sunnyvale, California (USA)	Sito industriale, Mountainview, California (USA)	Sito industriale, Belfast, Irlanda del Nord	Sito industriale, Coffeyville, Kansas (USA)	Sito USCG industriale, Elizabeth City, North Carolina (USA)	Sito governativo, Lakewood, Colorado (USA)
Data di installazione	gen. 1995	set. 1995	dic. 1995	gen. 1996	giu. 1995	ott. 1996
Concentrazioni di progetto	0.5 mg/l VC 1.4 mg/l cDCE 0.2 mg/l TCE	2 mg/l cDCE	300 mg/l TCE	400 mg/l TCE	10 mg/l TCE 10 mg/l Cr(VI)	700 µg/l TCE 700 µg/l DCE 15 µg/l CV
Tipo di barriera	funnel & gate	escavazione & riempimento	“vassoio” (vessel) di reazione	funnel & gate	trincea continua	funnel & gate multiplo
Materiale del funnel	fango suolo-bentonite	non applicabile	slurry walls	fango suolo-bentonite	non applicabile	giunti sigillati e palificazioni di sostegno
Lunghezza del funnel	220 ft + 250 ft	non applicabile	100 ft + 100 ft	490 ft + 490 ft	non applicabile	1040 ft, in totale

⁴³ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 41, 12/11/2004.

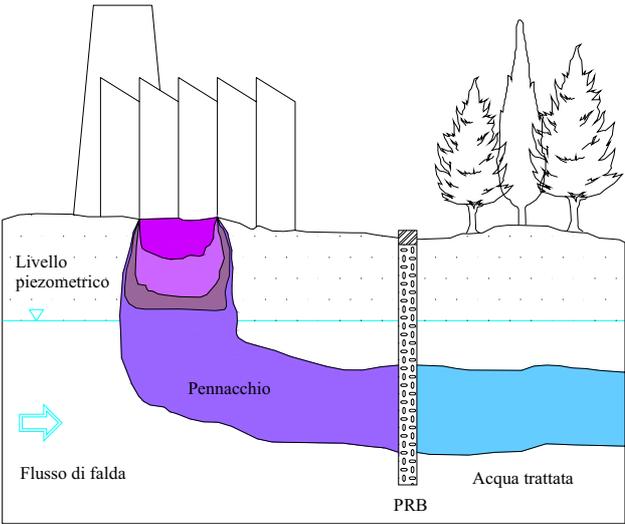
N° gates	1	non applicabile	1 vessel	1	non applicabile	4
Materiale reattivo	Fe ⁰	Fe ⁰	Fe ⁰	Fe ⁰	Fe ⁰	Fe ⁰
Altezza zona reattiva	10 ft	5 ft	16 ft nel vessel	11 ft	circa 23 ft	10-15 ft
Lunghezza zona reattiva	36 ft	44 ft	—	20 ft	150 ft	40 ft ciascuno (4x40=160)
Massa totale di reagente	220 t	90 t	15 t	70 t	450 t	NO informazioni
Profondità muro di trattamento	20 ft	15-20 ft bgs	18-40 ft bgs	17-28 ft bgs	3-26 ft bgs	da 10-15 a 20-25 ft bgs
Lunghezza totale sistema	506 ft	44 ft	circa 200 ft	1000 ft	150 ft	1200 ft
Costi	770 \$ K	100 \$ K	375 \$ K	400 \$ K	500 \$ K	1000 \$ K

Casi studio tratti da Tunesi et Napoleoni (2003):

Sito:	Marzone Superfund site: Tifton, Georgia, USA (agosto 1998)
Contaminanti:	pesticidi clorurati e organofosfati (DDT, atrazina, xilene, etil-benzene).
Condizioni idrogeologiche:	contaminazione dell'acquifero superficiale (fino alla profondità di 8÷9 m) delimitato inferiormente da strati argillosi e dotato di lenti di sabbia discontinue; velocità del flusso di falda: 3÷6 m/anno.
Tecnologia:	PRB tipo "funnel and gate", con carbone attivo granulare (GAC).
Descrizione:	il sistema originario "funnel and gate" è stato modificato, a causa dell'eterogeneità del terreno, aggiungendo: <ul style="list-style-type: none"> - una trincea drenante per assicurare una distribuzione uniforme delle acque che attraversano la zona di trattamento; - una trincea per reinfiltrare l'acqua trattata a valle del sistema di trattamento.
Risultati:	riduzione di tutti i composti organici clorurati al di sotto dei limiti di legge (es.: la concentrazione dello xilene è passata da 12000÷20000 µg/l a meno di 1 µg/l).
Riferimenti bibliografici:	Williamson D., 2002, "Construction of "funnel and gate" systems for pesticide-contaminated groundwater", <i>Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds</i> , Wickramanayake G.B., Gavaskar A.R. & Chen A.S.C., Battelle Press, Columbus (OH)
Sito:	Moffett Federal Airfield: Mountain View California, USA
Contaminanti:	solventi clorurati (provenienti da serbatoi perdenti): TCE = 20 mg/l e PCE = 0.5 mg/l.
Condizioni idrogeologiche:	contaminazione dell'acquifero superficiale situata 1.5 m sotto il piano campagna; velocità del flusso di falda: 9÷120 cm/giorno.
Tecnologia:	PRB tipo "funnel and gate", con Fe ⁰ .
Descrizione:	il sistema è costituito da: <ul style="list-style-type: none"> - 2 elementi a bassa permeabilità (funnel) realizzati con palandole infisse; - zona ad alta permeabilità a monte ed a valle della zona reattiva; - zona reattiva (gate) con Fe⁰.

	Dimensioni della barriera: <ul style="list-style-type: none">- spessore: 180 cm;- ampiezza: 3 m,- profondità: 6 m. Velocità media di flusso nella barriera: 15 cm/giorno.
<i>Risultati:</i>	riduzione di tutti i contaminanti trattati (TCE e PCE) al di sotto dei limiti di legge (rilevata con monitoraggio ad 1 anno dall'installazione).
<i>Riferimenti bibliografici:</i>	http://bigisland.ttcliens.com/frtr/00000117.html
<i>Sito:</i>	Vancouver, Canada
<i>Contaminanti:</i>	metalli pesanti: Zn > 2'300 µg/l, Cd > 15 µg/l, Ni > 115 µg/l, Cu > 200'000 µg/l.
<i>Condizioni idrogeologiche:</i>	contaminazione dell'acquifero superficiale non confinato situato circa 1 m sotto il piano campagna ed esteso per circa 20 m, costituito da depositi sabbioso-ghiaiosi; conducibilità idraulica: $10^{-2} \div 10^{-3}$ cm/s; gradiente idraulico medio: 0.001.
<i>Tecnologia:</i>	PRB <i>continua</i> , con: <i>compost</i> (15%), <i>ghiaia</i> (84%), <i>calcare</i> (1%).
<i>Descrizione:</i>	il sistema è costituito da una barriera permeabile reattiva continua con: <ul style="list-style-type: none">- profondità: 5.9 m;- lunghezza: 10 m.
<i>Risultati:</i>	riduzione significativa delle concentrazioni dei metalli in soluzione (rilevata con monitoraggio ad 21 mesi dall'installazione): Zn < 85 µg/l, Cd < 2 µg/l, Ni = 23 µg/l, Cu = 4.4 µg/l; pH riportato in campo neutro (6÷7) da valori acidi, grazie all'aggiunta di calcare nel mezzo reattivo.
<i>Riferimenti bibliografici:</i>	Ludwig R., Mountjoy K., McGregor R. e Blowes D., 2000, "Treatment of heavy metals using an organic sulfate reducing PRB", <i>Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds</i> , Wickramanayake G.B., Gavaskar A.R. & Chen A.S.C., Battelle Press, Columbus (OH).

4.15 Scheda sintetica

Denominazione tecnologia	BARRIERE PERMEABILI, BARRIERE PERMEABILI REATTIVE, PRBs (Permeable Reactive Barriers)
Tipologia	<p>E' una tecnologia <i>in situ</i> per la:</p> <ul style="list-style-type: none"> - bonifica; - bonifica con misure di sicurezza; - messa in sicurezza permanente, di <i>acqua di falda</i> contaminata.
Principio base	<p>La barriera reattiva è una zona di trattamento delle acque sotterranee, costituita da materiale reattivo e posizionata nel sottosuolo in modo tale da intercettare il pennacchio contaminato. Il pennacchio (plume) che attraversa la barriera viene in contatto con il materiale che la costituisce e reagisce con esso.</p> <p>Le reazioni tra i contaminanti ed il substrato reattivo possono essere:</p> <ul style="list-style-type: none"> - l'<i>adsorbimento</i> alla superficie del solido, - la <i>degradazione: chimica, biologica o mista</i>.
Schema di funzionamento	 <p>Il diagramma illustra il funzionamento di una Barriera Reattiva (PRB). A sinistra, un edificio industriale è collegato a una falda contaminata (pennacchio) in strati superiori del sottosuolo. Una barriera reattiva (PRB) è installata nel sottosuolo per intercettare il pennacchio. A destra, l'acqua è trattata e emerge in superficie. Una linea blu indica il livello piezometrico, e una freccia verde indica il flusso di falda verso la barriera.</p>
Contaminanti a cui si applica	<p>Contaminanti organici: metani (tetra-, tri- e di-clorometano), etani (esacloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano e 1,1-tricloroetano), etilene (PCE, TCE, DCE, CV), propani (1,2,3-tricloropropano, 1,2-dicloropropano), aromatici (benzene, toluene, etilbenzene) e altri (esaclorobutadiene, 1,2-dibromoetano, freon 113, N-nitrosodimetilammina).</p> <p>Contaminanti inorganici: metalli (Cr, Ni, Pb, U, Tc, Fe, Mn, Se, Cu, Cd, Zn) e contaminanti anionici (solfati, nitrati, fosfati, arsenico).</p>
Tecnologia e tipologie realizzative	<p>Le configurazioni planimetriche che si adottano sono:</p> <ul style="list-style-type: none"> - <i>barriera continua</i>; - <i>“funnel and gate”</i>, che a sua volta può essere a <i>“single gate”</i> oppure a <i>“multiple gate”</i>.

	<p style="text-align: center;">Barriera "funnel & gate" Barriera continua</p>
<p>Materiali reattivi impiegati per il trattamento</p>	<p>Per barriere permeabili che stimolino <i>degradazione chimica</i> si utilizzano:</p> <ul style="list-style-type: none"> - metalli in forma granulare (FeO, CuO, AlO, MgO, SnO, ZnO, MnO); - ferro granulare con ammendanti (FeO + pirite, calcopirite, zolfo); - complessi bi-metallici (Fe-Ni per clorofenoli e PCB, Fe-Pd, Fe-Cu,); - "iron foam"; - ferro colloidale; - composti contenenti ferro (FeS, FeS₂). <p>Per sviluppare la <i>degradazione biologica</i> si immettono:</p> <ul style="list-style-type: none"> - miscele di materiali solidi. <p>Per realizzare barriere ad <i>assorbimento</i> si usano:</p> <ul style="list-style-type: none"> - carboni attivi (GAC = carbone attivo granulare); - zeoliti; - materiali calcarei.
<p>Prodotti residui e rifiuti</p>	<p>1) il <i>terreno</i> di risulta dalle operazioni di scavo; 2) i <i>materiali adsorbenti esausti</i>.</p>
<p>Tempi di applicazione ed efficienza</p>	<p>Sia i tempi di applicazione che l'efficienza di un intervento di trattamento con PRBs sono estremamente variabili, in funzione di diversi fattori.</p>
<p>Costi</p>	<p>Le voci di costo più significative, nel bilancio complessivo, sono:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. materiali reattivi; 2. costruzione dell'elemento reattivo; 3. materiali per il funnel (dove necessario) e realizzazione.
<p>Vantaggi</p>	<ul style="list-style-type: none"> - è applicabile <i>in situ</i> e non richiede perciò estrazione o movimentazione delle acque contaminate (se non durante la fase di scavo, per l'installazione); - è un sistema di tipo <i>passivo</i>, in cui le acque si muovono spinte da un gradiente idraulico naturale e raggiungono la zona di trattamento senza che debba essere fornita energia, con costi di gestione minimi; - <i>non altera</i> le condizioni di <i>flusso</i> naturali del sito; - è relativamente <i>semplice</i>, visto che le metodologie realizzative sono piuttosto diffuse e i processi chimici su cui si basa il funzionamento sono definiti; - è applicabile ad una <i>vasta gamma di contaminanti</i>; - produce prodotti finali <i>non tossici</i>; - non richiede strutture in superficie, oltre ai pozzi di monitoraggio, e permette l'<i>utilizzo produttivo dell'area</i> sottoposta a trattamento; - è un trattamento ottimo <i>per sorgenti distribuite e/o difficilmente localizzabili</i>.
<p>Svantaggi</p>	<ul style="list-style-type: none"> - la formazione di <i>precipitati</i> può compromettere l'efficacia a lungo termine della barriera; - la <i>degradazione</i> dei contaminanti, soprattutto per quelli organici, può portare

	<p>alla formazione di <i>sottoprodotti tossici</i> (come ad esempio il cloruro di vinile che si forma dalla degradazione del TCE) se il tempo di residenza non è adeguato;</p> <ul style="list-style-type: none">- per le barriere ad assorbimento, è necessario <i>smaltire</i> il materiale reattivo esausto;- il materiale reattivo, soprattutto il ferro granulare, ha <i>costi</i> abbastanza <i>elevati</i>;- è necessario un <i>monitoraggio costante</i>, al fine di valutare la continuità e l'efficacia dell'intervento.
--	--

5. PROCESSI CHIMICI ALLA BASE DEL FUNZIONAMENTO DELLE PRBS⁴⁴

5.1 Composti organici alogenati, trattati con ferro (Fe⁰)

Dopo ampie ricerche condotte negli anni passati e superate le riserve iniziali, la degradazione dei solventi clorurati, come ad esempio PCE e TCE, mediante reazioni sulle superfici di ferro (Fe⁰) è ormai ampiamente riconosciuta come una dealogenazione riduttiva abiotica, basata sulla corrosione del ferro ad opera degli idrocarburi clorurati.

I processi di corrosione del ferro nei sistemi acquosi (vedi Appendice A) sono stati già ampiamente investigati, mentre lo studio della corrosione in concentrazioni acquose diluite di solventi clorurati, che agiscono da agenti ossidanti, è piuttosto recente. La reazione netta di dechlorurazione riduttiva promossa dal Fe(0) è espressa nell'eq. 3 ed è il risultato della somma di due reazioni distinte che avvengono sulla superficie del ferro, una anodica (eq. 1) ed una catodica (eq. 2), che portano alla produzione di idrocarburi, se il processo è completo.



In *condizioni aerobiche*, l'ossigeno disciolto è abitualmente l'accettore di elettroni favorito e compete con gli idrocarburi clorurati, visto che ossigeno ed idrocarburi clorurati, come il PCE ed il tetracloruro di carbonio, hanno un potenziale di ossidazione molto simile. Perciò la reazione che si sviluppa è la seguente:



Quando l'ossigeno è presente in quantità sufficiente, il Fe^{2+} prodotto nell'eq. 4 viene ulteriormente ossidato a Fe^{3+} (eq. 5) e può quindi precipitare come idrossido ferrico (eq. 6), nelle elevate condizioni di pH tipiche dei sistemi in cui si sviluppa corrosione del ferro.



La corrosione *anaerobica* del ferro ad opera dell'acqua procede invece lentamente, secondo il meccanismo di reazione illustrato dall'eq. 7.



In questo caso gli ioni ferrosi (Fe^{2+}) subiscono subito precipitazione sotto forma di idrossidi ferrosi, senza essere prima ossidati a ioni ferrici (Fe^{3+}); la reazione che regola il processo è la seguente (eq. 8):



A seguito dei fenomeni di precipitazione, la corrosione del ferro da parte dell'acqua è mediata dalla presenza dello strato di ossidi che si sviluppa all'interfaccia ferro-acqua. La formazione di questi precipitati può isolare la superficie del ferro e quindi alterare le sue proprietà ossido-riduttive, sebbene sembri che questo strato di "rivestimento inerte" venga convertito in magnetite, che non è passivata e sembra consentire un sufficiente livello di degradazione dei contaminanti, anche per periodi lunghi.

Il ferro zero-valente (Fe^0) è un agente riducente moderato, per cui i livelli di dealogenazione variano in relazione ai vari tipi di solventi clorurati che si vogliono trattare. Differenti studi hanno dimostrato che il primo fattore che influisce sulla degradazione è la superficie specifica (S_s), cioè la superficie di ferro per unità di volume di

⁴⁴ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 8-15, 12/11/2004.

acqua presente nei pori⁴⁵. La degradazione degli idrocarburi alogenati segue generalmente reazioni del primo ordine, con costanti di reazione sostanzialmente indipendenti dalla concentrazione iniziale degli idrocarburi, mentre studi ulteriori dimostrano che per i singoli idrocarburi alogenati l'entità della trasformazione è proporzionale alla concentrazione sulla superficie del ferro⁴⁶ e che le costanti osservate possono essere normalizzate rispetto alla superficie del ferro, così da ottenere delle costanti specifiche (k_{sa}) per tali idrocarburi.

Le reazioni attraverso le quali il Fe^0 riduce gli idrocarburi alogenati ed in particolare i clorurati sono state ampiamente individuate ed analizzate e tali conoscenze sono importanti per il progetto ottimale di una PRB, poiché la dechlorurazione incompleta di etileni altamente clorurati può produrre intermedi, come il cloruro di vinile, più pericolosi e più persistenti dei composti originari, che non devono essere presenti nell'effluente dalle barriere, neanche in minime quantità. Perciò il dimensionamento delle PRBs deve fornire un tempo di residenza nella zona di trattamento tale da consentire il completamento delle reazioni, per tale ragione, quando i contaminanti sono costituiti da miscele di idrocarburi clorurati, il tempo di residenza viene fissato sulla base del composto meno reattivo. I peralogenati tendono ad essere ridotti più rapidamente dei composti idrocarburi meno alogenati; inoltre la dechlorurazione è più rapida nel caso di carbonio saturo (per esempio tetracloruro di carbonio) piuttosto che in presenza di carbonio insaturo (per esempio TCE o VC).

Studi approfonditi hanno consentito di elaborare bilanci di massa accurati per le trasformazioni degli *etileni clorurati*⁴⁷ e dei *metani clorurati*. Come mostrato nell'eq. 9, il ferro zero-valente riduce il TCE attraverso due percorsi di degradazione, collegati tra loro:

- (A) idrogenolisi sequenziale;
- (B) β -eliminazione riduttiva⁴⁸.

⁴⁵ Matheson e Tratnyek, 1994; Sivavec et al., 1995.

⁴⁶ Johnson et al., 1996.

⁴⁷ Orth e Gillham, 1996.

⁴⁸ Roberts et. al., 1996.

Attraverso il processo (A) vengono prodotti cDCE (che è quella dominante tra le tre forme del dicloroetilene) e VC, che si degradano più lentamente del TCE originario. Il cloroacetilene invece, prodotto intermedio del processo (B), si riduce molto rapidamente ad etilene. Il meccanismo di β -eliminazione perciò porta ad una più rapida conversione del TCE in etilene (C_2H_4) ed etano (C_2H_6), con formazione relativamente minore di prodotti intermedi.

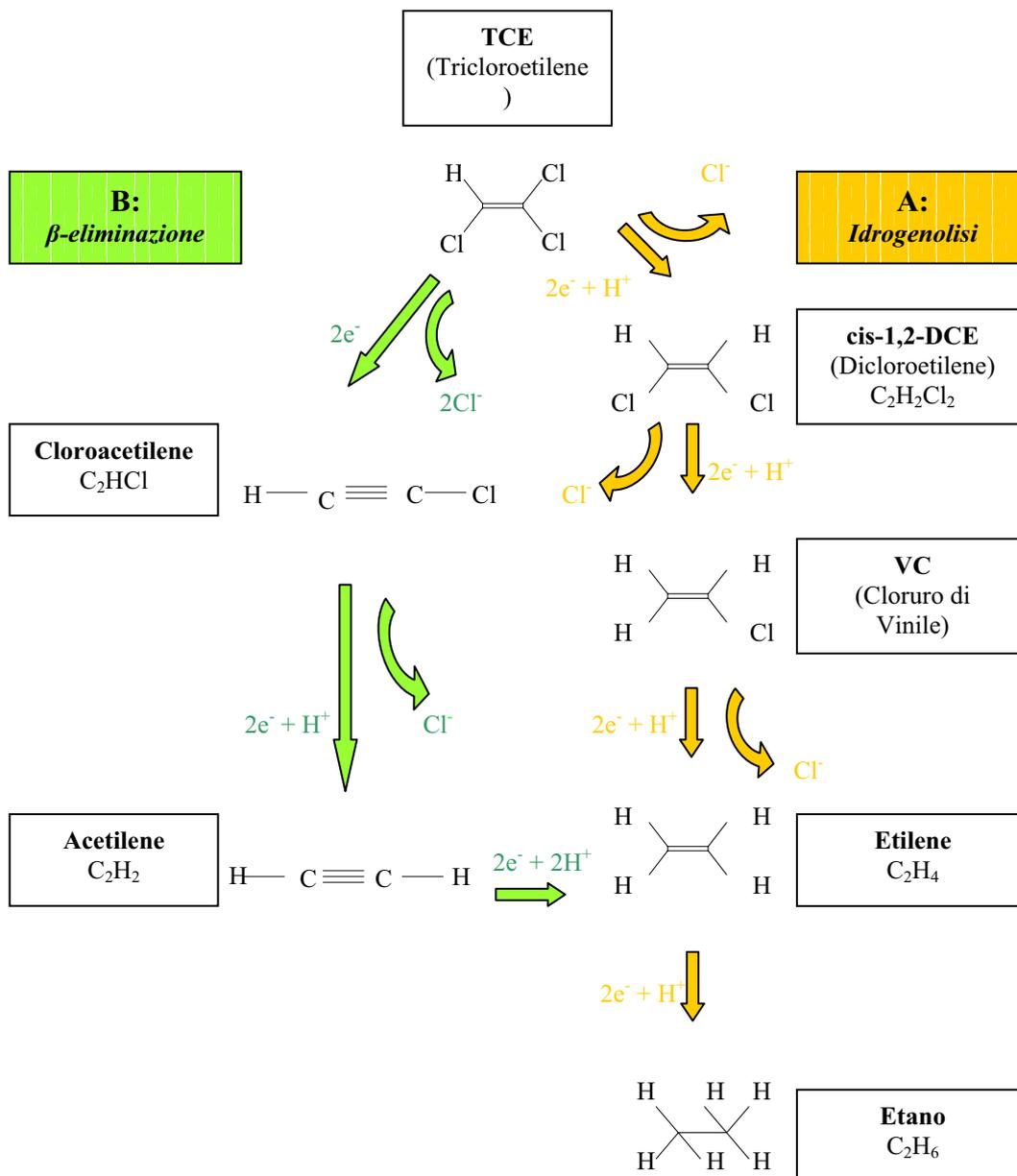
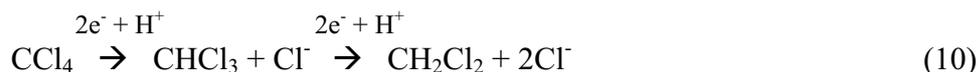


Fig. 5.1 – Equazione (9), meccanismi di trasformazione del TCE⁴⁹.

⁴⁹ www.web.genie.it/utenti/r/rsethi/SCHEDA_20prb.pdf, 12/11/2004.

Per i metani clorurati il percorso di degradazione messo in luce è più semplice, rispetto a quello visto per gli etileni clorurati, dal momento che la β -eliminazione non è possibile per la famiglia dei metani. Come mostrato nell'eq. 10, il tetracloruro di carbonio (CCl_4) segue un processo sequenziale di idrogenolisi, trasformandosi in cloroformio (CHCl_3) e poi in diclorometano (CH_2Cl_2)⁵⁰:



5.2 Anioni inorganici che subiscono redox, trattati con ferro (Fe^0)

Anioni ed osso-anioni, prodotti di dissociazione degli acidi di Lewis formati dall'idrolisi dei cationi, sono una tipologia di contaminanti delle acque sotterranee molto diffusa. Gli elementi chimici che generalmente si presentano nelle acque in forma di anioni o osso-anioni sono: *arsenico*, *selenio*, *cromo*, *tecnizio* ed *antimonio*. Inoltre si presentano in forma di anioni anche specie di nutrienti dissolti, come *nitrati*, *fosfati* e *solfati*. A causa della loro carica negativa, le specie anioniche non vengono attratte dalle superfici dei minerali cariche negativamente, che usualmente si trovano negli acquiferi, in condizioni di pH neutro. Questa limitata tendenza all'assorbimento, unitamente all'alta solubilità dei minerali contenenti osso-anioni, determinano una potenziale persistenza di alte concentrazioni di questi elementi negli acquiferi. Quindi sono stati condotti studi di trattabilità, esperimenti in campo a scala pilota e progetti dimostrativi a scala reale, per una serie di contaminanti inorganici anionici quali SO_4^{2-} , NO_3^- e Cr(VI) , Se(VI) , As(III) , As(V) , Tc(VII) . A tale proposito si può affermare che:

a) il cromato, CrO_4^{2-} , che contiene Cr(VI) , è il composto inorganico anionico più diffusamente esaminato. In natura il cromo può essere presente in due diversi stati di ossidazione, come Cr(III) e come Cr(VI) ; il cromo trivalente è un micro-nutriente, non tossico, che forma precipitati idrossidi solubili nelle condizioni tipiche degli acquiferi e

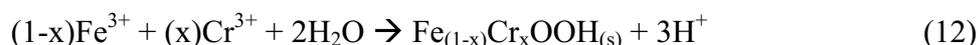
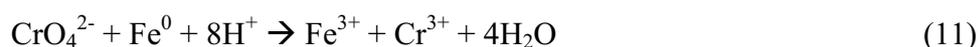
⁵⁰ Matheson and Tratnyek, 1994.

può essere facilmente assorbito da alcuni minerali. Il cromo esavalente invece, è un agente tossico e cancerogeno che forma precipitati relativamente solubili e permane nelle acque di falda in forma disciolta⁵¹. Il Cr(VI) è presente sotto forma di cromato, CrO_4^{2-} , nelle condizioni usuali di pH ed E_h , e ciò comporta un elevato grado di mobilità di questo anione, che non viene assorbito dai materiali carichi negativamente di cui sono per lo più costituiti gli acquiferi. I trattamenti generalmente utilizzati per rimuoverlo si basano su:

- riduzione a Cr(III);
- precipitazione di idrossidi di Cr(III) insolubili.

Per promuovere la riduzione e la precipitazione di Cr(VI) è stato esaminato un insieme di fasi solide contenenti ferro ridotto, tra cui ferro elementare⁵², ossidrossidi contenenti ferro⁵³ e minerali allumino-silicati contenenti ferro⁵⁴. Gli agenti riducenti a base di ferro sono stati esaminati come potenziali materiali da utilizzare nelle barriere reattive per trattare il cromo, ma la comparazione dei valori di abbattimento ottenuti utilizzando Fe^0 , pirite (FeS_2) e siderite (FeCO_3) ha dimostrato che l'agente riducente più veloce è il ferro zero-valente⁵⁵. Inoltre è stato dimostrato che l'entità della riduzione del cromo esavalente dipende dal Fe^0 stesso (in termini di manifattura, presenza di impurità, ecc.) e dalla eventuale presenza di allumino-silicati derivanti dall'acquifero mescolati al ferro⁵⁶.

La reazione globale di riduzione del Cr(VI) ad opera del Fe^0 è espressa dall'eq. 11, mentre l'eq. 12 mostra la successiva precipitazione di ossidrossidi di Cr(III) e Fe(III):



L'estensione e l'entità della rimozione di Cr(VI) con ferro elementare sono state valutate tramite "batch tests" di laboratorio e reattori a miscelazione⁵⁷, test in colonna⁵⁸,

⁵¹ Palmer e Puls, 1994; Puls et al., 1995.

⁵² Gould, 1982; Bowers et al., 1986; Bostick et al., 1990; Blowes e Ptacek, 1992; Powell et al., 1994; Powell et al., 1995a.

⁵³ Eary e Rai, 1989.

⁵⁴ Eary e Rai, 1989; Kent et al., 1994.

⁵⁵ Blowes e Ptacek, 1992; Blowes et al., 1997.

⁵⁶ Powell et al., 1995a; Powell et al., 1995b; Powell e Puls, 1997.

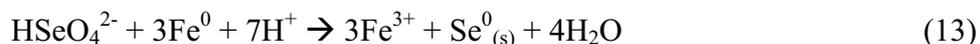
⁵⁷ Blowes e Ptacek, 1992; Powell et al., 1995a

⁵⁸ Blowes e Ptacek, 1992; Powell et al., 1994; Blowes et al., 1997a.

esperimenti in campo a scala pilota⁵⁹ e dimostrazioni in campo a scala reale⁶⁰ e da queste prove è emerso che tale processo di riduzione è sufficientemente efficace per sostenere un intervento di trattamento delle acque di falda in situ. Inoltre è stato osservato che la riduzione del cromo è accompagnata da:

- un netto abbassamento dell' E_h , che porta a condizioni altamente riducenti (E_h passa da valori > 100 mV a valori < -300 mV);
- un netto aumento del pH, che passa da condizioni prossime alla neutralità ($6.5 < \text{pH} < 8.5$) a condizioni basiche ($\text{pH} > 9.5$);

b) a scala di laboratorio sono stati investigati i processi di riduzione e precipitazione di altri elementi formanti anioni, quali il *tecnezio* ed il *selenio*. Nelle prove di trattabilità il Tc ha mostrato una rapida riduzione ad opera del ferro elementare⁶¹, mentre è stato osservato che la riduzione del Se(VI) con ferro elementare e la precipitazione del selenio elementare, Se^0 , sono processi termodinamicamente favoriti. Altri studi⁶² hanno osservato la rimozione di 1000 $\mu\text{g/l}$ di Se(VI) da una soluzione in “batch tests” di laboratorio utilizzando ferro elementare, proponendo la reazione:



Sebbene sia stata esaminata la riduzione di Se(VI), le reazioni secondarie non sono state identificate né isolate;

c) altro elemento studiato è l'*arsenico*, che generalmente si trova come specie dissolta, in due stati di ossidazione, come As(V) ed As(III) oppure, più raramente, in altri stati, come As(0), As(-I) e As(-II). L'As(V) si trova sotto forma di H_3AsO_4 e dei suoi prodotti di dissociazione ed è piuttosto mobile nei sistemi naturali, sebbene sia l'As(III) – più pericoloso per la salute – ad essere considerato la specie più mobile. Inoltre il passaggio da As(V) ad As(III) e viceversa è strettamente legato alle condizioni ambientali. La riduzione

⁵⁹ Puls et al., 1995.

⁶⁰ Blowes et al., 1997b.

⁶¹ Bostick et al., 1990; Del Cul et al., 1993; Clausen et al., 1995.

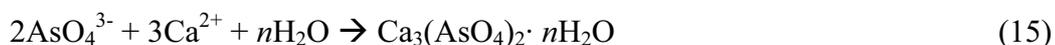
⁶² McRae et al., 1997.

dell'arsenico allo stato di ossidazione As(0) ed i successivi fenomeni di precipitazione come arsenico elementare o di incorporazione in un solfuro d'arsenico secondario sono stati proposti come tecniche di trattamento delle acque⁶³, sebbene l'applicabilità del ferro zero-valente nelle PRBs, per rimuovere l'arsenico in maniera continuativa, richieda ulteriori investigazioni.

Una ricerca condotta in Corea del Sud⁶⁴ ha testato l'efficacia della rimozione di As mediante prodotti di scarto della lavorazione dell'acciaio, eseguendo poi l'analisi mineralogiche dei residui ottenuti nell'esperimento, per scoprire il meccanismo di rimozione dell'arsenico.

Era già stato osservato in precedenza che il Fe⁰ può rimuovere contaminanti quali CrO₄²⁻, UO₂²⁺, MoO₄²⁻ e TcO₄⁻⁶⁵ e nel caso dell'As(V) e dell'As(III) i processi di rimozione sono l'adsorbimento e la precipitazione superficiale. Ma, sebbene i materiali di scarto della lavorazione dell'acciaio considerati nello studio avessero un elevato contenuto di ferro, il processo di adsorbimento anionico è risultato inibito a causa delle elevate condizioni sperimentali di pH (circa 12); perciò la rimozione dell'As è avvenuta principalmente per formazione di composti Ca-As.

Nel caso di As(V), l'H₃AsO₄ (acido orto-arsenico) ha tre valori di pK_a⁶⁶ (pK₁=2.20, pK₂=6.97 e pK₃=11.53⁶⁷) e, con pH di circa 12, le principali specie di *arsenato* acquoso sono HAsO₄²⁻ e AsO₄³⁻, che possono reagire con lo ione Ca²⁺ secondo le seguenti reazioni⁶⁸:



⁶³ McRae et al., 1997.

⁶⁴ Ahn et al., 2003.

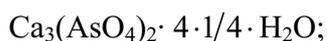
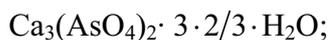
⁶⁵ Cantrell et al., 1995.

⁶⁶ K_a è la *costante di dissociazione acida*.

⁶⁷ Wagman et al., 1982.

⁶⁸ Bothe e Brown, 1999a.

Uno studio sull'immobilizzazione di As mediante arsenato di calcio ha dimostrato che i composti che via via si formano all'abbassarsi del pH sono ⁶⁹:



In questo studio i materiali ECD sono stati analizzati con XRD prima e dopo i test di rimozione dell'As, utilizzando la soluzione iniziale di As(V). I risultati hanno mostrato che la portlandite ed il CaO presenti nel materiale sono scomparsi dopo la rimozione dell'As, giustificando gli aumenti del pH e della concentrazione di Ca nelle soluzioni sperimentali. Dei composti di arsenato di calcio, il $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ è stato identificato nei materiali stagionati per 60 giorni. In sintesi, i composti di arsenato di calcio giocano un ruolo chiave nella immobilizzazione dell'As in soluzione, grazie alla loro bassa solubilità in condizioni di pH elevato e in virtù del fatto che le elevate concentrazioni di Ca disciolto inibiscono la dissoluzione degli arsenati di calcio.

Nel caso di *As(III)*, la rimozione in condizioni di pH elevato deve essere attribuita alla formazione di composti di *arsenito di calcio*. Con pH di circa 12, predomina l' HAsO_3^{2-} ($\text{pK}_1=9.22$, $\text{pK}_2=12.13$ e $\text{pK}_3=13.4$ ⁷⁰) e può reagire con lo ione Ca^{2+} secondo la seguente reazione:



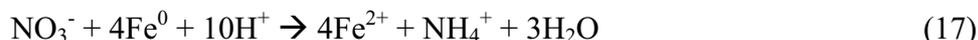
Sebbene gli studi svolti siano pochi, è stato dimostrato che la riduzione della concentrazione di *As(III)* è dovuta alla formazione di CaHAsO_3 nel percolato proveniente dai materiali di scarto solidificati, in presenza di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ⁷¹.

⁶⁹ Bothe e Brown, 1999a; Bothe e Brown, 1999b.

⁷⁰ Wagman et al., 1982.

⁷¹ Dutre e Vandecasteele, 1998.

d) è stato osservato che la riduzione dello *ione nitrato*, NO_3^- , mediante Fe^0 procede molto rapidamente, originando ione nitrito, NO_2^- , e quindi ione ammonio, NH_4^+ . La reazione globale proposta per il processo è la seguente:

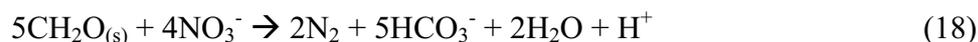


Negli esperimenti è stata rilevata una cinetica del primo ordine. Inoltre l'entità della riduzione ha mostrato un andamento decrescente, con il trascorrere del tempo, soprattutto in presenza di cloruro⁷². La formazione di NH_4^+ non è comunque desiderabile, per il fatto che ha un MCL (Maximun Contaminant Level) inferiore a quello dell' NO_3^- ; una quantità inferiore di NH_4^+ si forma se il ferro zero-valente è utilizzato congiuntamente a consorzi microbici⁷³.

5.3 Riduzione e rimozione degli anioni tramite intermediazione biologica

I processi biologici intervengono nel ciclo di diversi elementi, tra cui *azoto* (N), *zolfo* (S), *ferro* (Fe) e *manganese* (Mn) e tipologie di trattamento che impiegano queste reazioni mediate biologicamente sono state proposte per il trattamento diretto di *nitrati*⁷⁴, di *solfati*⁷⁵ e per la rimozione diretta di altri anioni tramite precipitazione in fase di solfuro.

E' stato messo a punto un sistema di denitrificazione per la rimozione di nitrati dalle acque sotterranee contaminate da sversamenti dei sistemi fognari⁷⁶, il quale intercetta il plume inquinato con barriere reattive contenenti carbonio organico in fase solida. In presenza del carbonio organico e in condizioni anaerobiche, mantenute con una apposita copertura, il processo di riduzione dello ione nitrato, NO_3^- ; ad azoto molecolare, N_2 , è termodinamicamente favorito; la reazione proposta è:



⁷² Rahman e Agrawal, 1997.

⁷³ Till et al., 1998.

⁷⁴ Robertson e Cherry, 1995; Vogan, 1993; Till et al., 1998.

⁷⁵ Blowes et al., 1994; Waybrant et al., 1995.

in cui CH_2O rappresenta una forma semplice di carbonio organico che è catalizzata da batteri del gruppo *Pseudomonas*, i quali utilizzano NO_3^- come accettore di elettroni nell'ossidazione del carbonio organico. Sono stati eseguiti vari esperimenti di laboratorio su differenti tipi di fonti di carbonio organico poco costose, per valutare la loro potenziale applicabilità in sistemi di abbattimento del nitrato mediante PRBs⁷⁷ e dai risultati è emerso che esistono diverse fonti utilizzabili, tra cui segatura e scarti del legno. Inoltre sono stati condotti studi a livello sia privato che pubblico per testare PRBs per il trattamento di NO_3^- , con diversi sistemi settici⁷⁸. Da questi è emerso che la denitrificazione avviene rapidamente, portando la concentrazione di NO_3^- dai valori tipici delle acque di scarico (5÷90 mg/l NO_3^- -N), fino ai limiti standard di potabilità (10 mg/l NO_3^- -N). Sono state implementate barriere con diverse configurazioni geometriche, ma non è stato rilevato alcun effetto della geometria sulla riduzione di NO_3^- e sulla formazione di NH_4^+ .

Un altro studio sperimentale ha esaminato un sistema combinato di Fe^0 e batteri denitrificanti *Paracoccus denitrificans*, per la riduzione dello ione nitrato⁷⁹, nel quale l'idrogeno prodotto dalla corrosione del ferro fungeva da elettro-donatore per la respirazione basata sul nitrato. Utilizzando lana d'acciaio come fonte di Fe^0 è stato osservato che la rimozione di nitrato nel sistema combinato era maggiore rispetto al caso in cui si utilizzava solo lana d'acciaio ed avveniva con trasformazione del nitrato stesso in gas innocui, piuttosto che in ione ammonio.

La riduzione di solfato, SO_4^{2-} , a solfuro, H_2S , con mediazione biologica è accompagnata dalla formazione di solfuri di metallo e segue la sequenza di reazioni:



dove CH_2O rappresenta il carbonio organico e Me^{2+} rappresenta un generico catione metallico divalente, in soluzione. La riduzione di solfato mediata biologicamente è stata

⁷⁶ Robertson e Cherry, 1995.

⁷⁷ Vogan, 1993.

⁷⁸ Robertson e Cherry, 1995.

⁷⁹ Till et al., 1998.

proposta per trattare cationi metallici, in siti minerari ad elevata umidità⁸⁰, in bioreattori⁸¹ e con barriere reattive permeabili⁸². Sebbene questi sistemi siano concepiti per la rimozione dei metalli dissolti, ad essi è associata anche la rimozione di solfato.

5.4 Assorbimento e precipitazione di anioni inorganici

Gli anioni inorganici che non sono sensibili ai processi di ossido-riduzione devono essere rimossi dalla soluzione con mezzi diversi; quali:

- precipitazione;
- assorbimento;
- coprecipitazione;

sulla superficie del minerale.

A tale proposito è stato proposto l'uso di barriere contenenti calcare frantumato per neutralizzare il pH e far precipitare il Cr^{83} ed i test di laboratorio hanno indicato che la rimozione della forma cationica Cr^{3+} avviene con successo, a differenza del trattamento della forma anionica del Cr(VI), CrO_4^{2-} .

Inoltre è stata descritta con prove di laboratorio la potenzialità della torba, del calcare triturato e della calce idrata, $Ca(OH)_2$, per rimuovere *U*, *As*, *Mo* e *Se*⁸⁴.

Lo *ione fosfato*, PO_4^{3-} , di origine antropica, è un nutriente limitante in molti ecosistemi acquatici. Se rilasciato in eccesso, determina una accelerazione dell'attività biologica che culmina in un processo di eutrofizzazione dell'ecosistema. Per promuovere l'assorbimento e la co-precipitazione del fosforo ed arginare così questo fenomeno è stato proposto di utilizzare una miscela di ossido di ferro, ossido di calcio e calcare⁸⁵ e l'insieme di test svolti ha indicato la potenzialità di rimozione del PO_4^{3-} dalle acque di scarico in

⁸⁰ McIntire et al., 1990; Kleinmann et al., 1991; Eger e Wagner, 1995.

⁸¹ Dvorak et al., 1992.

⁸² Blowes et al., 1995; Waybrant et al., 1995; Benner et al., 1997; Blowes et al., 1997b.

⁸³ Artiole et Fuller, 1979.

⁸⁴ Thomson et al., 1991.

⁸⁵ Baker et al. 1996, 1997.

condizioni di flusso continuo. Inoltre la stessa miscela è stata studiata anche per applicarla alla rimozione dell'*arsenico*⁸⁶ e la ricerca in tale ambito è ancora in atto.

5.5 Riduzione di cationi inorganici

I cationi inorganici, comprendenti metalli, come *Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn* e cationi complessi, come UO_2^{2+} , sono contaminanti piuttosto significativi, presenti nei rifiuti di origine industriale, minerale e nucleare.

Per trattarli sono state proposte la riduzione e precipitazione di solidi poco solubili e sono stati analizzati in laboratorio trattamenti di metalli elettroattivi formanti cationi, quali *mercurio, uranio, rame e tecnezio*, mediante riduzione con ferro elementare e co-precipitazione in precipitati secondari. “Batch test” hanno mostrato la rapida rimozione di *U(VI)* e *Tc(VII)* da soluzioni in contatto col ferro⁸⁷. La reazione tra uranio e ferro zero-valente può essere espressa come:



dove UO_2^{2+} è un ossido di uranio precipitato, in forma amorfa o cristallina. Perché la reazione proceda devono essere mantenute condizioni fortemente riducenti e, se si instaurano condizioni ossidanti, l'uranio ridotto può essere reossidato tornando ad essere mobile. Altri metalli trattabili per riduzione con Fe^0 sono *Cu* e *Hg*.

In una ricerca recente su barriere a ferro granulare⁸⁸, per l'U preso in carico dal Fe^0 sono stati ipotizzati due meccanismi di reazione:

- precipitazione riduttiva;
- adsorbimento su prodotti di reazione ossidativi.

⁸⁶ McRae, 1997.

⁸⁷ Bostick et al., 1990; Liang et al., 1996.

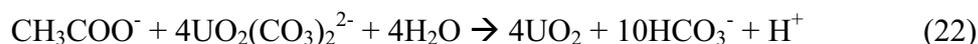
⁸⁸ Morrison, 2003.

5.6 Riduzione e precipitazione di cationi inorganici mediate biologicamente

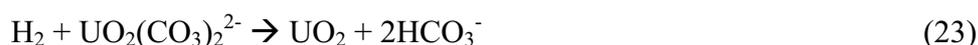
Le reazioni di riduzione mediate biologicamente possono promuovere l'attenuazione dei cationi inorganici. Tali reazioni includono:

- la riduzione diretta dei cationi e la precipitazione di un solido debolmente solubile;
- la precipitazione indiretta, come conseguenza della ossidazione o riduzione di una anione inorganico.

Un esempio di riduzione diretta è quello della riduzione di $U(VI)$ ad $U(IV)$, attraverso una reazione mediata da batteri che abbiano un metabolismo basato su tale reazione di riduzione⁸⁹. Si è scoperto che la riduzione di $U(VI)$ con materia organica o con H_2 è pressoché nulla se non sono presenti microbi e la reazione proposta per la riduzione di $U(VI)$ mediante acetato, con microbi *G. metallireducens* come catalizzatori, è:



Inoltre è stato suggerito che *A. putrefaciens* potrebbe ossidare l'idrogeno per ridurre $U(VI)$, tramite la reazione:



La precipitazione indiretta di cationi inorganici è conseguenza della riduzione di specie formanti anioni, generalmente solfato. La riduzione dello ione solfato, SO_4^{2-} , genera solfuro di idrogeno, H_2S , che si combina con i metalli – tra cui *Ag*, *Cd*, *Co*, *Cu*, *Fe*, *Ni*, *Pb* e *Zn* – a formare precipitati di solfuri di metallo relativamente insolubili⁹⁰.

⁸⁹ Lovely et al., 1991; Lovely e Phillips, 1992a; Lovely e Phillips, 1992b.

⁹⁰ Waybrant et al., 1995; Waybrant et al., 1997a.

5.7 Incremento del tasso di reattività del Fe⁰

Gli studi sulle reazioni degli idrocarburi clorurati e di altri contaminanti con ferro zero-valente hanno mostrato margini di miglioramento del tasso di reattività e le ricerche successive hanno preso in considerazione metalli più riducenti del ferro, oppure hanno considerato l'aggiunta al ferro di metalli alluminio-silicati o l'utilizzo di coppie di metalli. I metalli più riducenti hanno un potenziale di ossidazione superiore e quindi si corrodono più velocemente del ferro, mentre l'impiego di alluminio-silicati e coppie di metalli agisce potenziando la corrosione del ferro stesso.

Gli alluminio-silicati sembrano agire determinando un abbassamento del pH (da valori > 9 fino a valori di 7÷8), dovuto alla dissoluzione dei minerali alluminio-silicati⁹¹, con generazione di idrogeno sotto forma di protoni, H⁺. Questi protoni interagiscono con la zona catodica della superficie del ferro, accettando protoni ed incrementando così la corrosione.

I sistemi bi-metallici vengono preparati placcando la superficie del ferro zero-valente con il secondo metallo, che può essere Cu o Ni⁹², oppure Pd⁹³, ed agiscono accelerando la degradazione del solvente. In particolare è stato dimostrato che il sistema Fe-Pd è efficace con i composti aromatici alogenati, come i bifenili policlorurati (PCBs), oltre che con i composti alifatici clorurati⁹⁴.

⁹¹ Powell et al., 1995a; Powell e Puls, 1997b.

⁹² Sivavec et al., 1997.

⁹³ Muftikian et al., 1995.

⁹⁴ Grittini et al., 1995.

6. FATTIBILITÀ DI UN INTERVENTO CON PBRs, TRATTABILITÀ IN LABORATORIO E STUDI DI PROGETTO⁹⁵

6.1 Processo di analisi degli interventi e studio di fattibilità, aspetti generali

Sulla base di una sintesi delle caratteristiche del sito e della lista e concentrazione delle sostanze inquinanti presenti nelle diverse matrici ambientali, è possibile una prima stima della possibilità di applicare una tecnologia di bonifica nei territori indagati.

La *Scheda*⁹⁶ di seguito riportata permette di sintetizzare:

- i principali dati di tipo amministrativo necessari a definire il grado di avanzamento degli interventi di bonifica ai sensi della normativa vigente;
- la tipologia degli inquinanti presenti nelle diverse matrici ambientali;
- le principali caratteristiche del sito che permettono di definire le condizioni di applicabilità delle singole tecnologie.

<i>Scheda</i>	
<i>Nome identificativo del sito</i>	...
<i>Rilevanza</i>	<input type="checkbox"/> nazionale <input type="checkbox"/> regionale <input type="checkbox"/> locale
<i>Responsabilità della bonifica</i>	<input type="checkbox"/> pubblica <input type="checkbox"/> privata
<i>Comune/Provincia/localizzazione</i>	...
<i>Tipologia dell'intervento</i>	<input type="checkbox"/> bonifica <input type="checkbox"/> bonifica con misure di sicurezza <input type="checkbox"/> messa in sicurezza permanente
<i>Livello conoscitivo della contaminazione</i>	<input type="checkbox"/> inserito nel Censimento

⁹⁵ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. 16-23, 12/11/2004.

⁹⁶ www.issi.it/archivio/documenti/download/BONIFICHE/Biotrattamenti_preliminare.pdf, 12/11/2004.

	<input type="checkbox"/> inserito in Anagrafe <input type="checkbox"/> indagini preliminari <input type="checkbox"/> risultati della caratterizzazione
<i>Azioni di messa in sicurezza d'emergenza</i>	...
<i>Stato progettuale</i>	<input type="checkbox"/> Piano di caratterizzazione <input type="checkbox"/> Esecuzione indagini <input type="checkbox"/> Progetto Preliminare <input type="checkbox"/> Progetto Definitivo <input type="checkbox"/> Esecuzione interventi <input type="checkbox"/> Bonifica conclusa
<i>Volume e tipo dei rifiuti stoccati</i>	...
<i>Tipologia degli inquinanti su suolo e sottosuolo</i>	<input type="checkbox"/> metalli <input type="checkbox"/> solventi clorurati <input type="checkbox"/> solventi aromatici <input type="checkbox"/> IPA <input type="checkbox"/> idrocarburi, prodotti di raffineria <input type="checkbox"/> pesticidi <input type="checkbox"/> ammine, nitrofenoli <input type="checkbox"/> PCB, diossine <input type="checkbox"/> ...
<i>Volume di suolo/sottosuolo inquinato</i>	...
<i>Tipologia degli inquinanti delle acque sotterranee</i>	<input type="checkbox"/> metalli <input type="checkbox"/> solventi clorurati <input type="checkbox"/> solventi aromatici <input type="checkbox"/> IPA <input type="checkbox"/> idrocarburi, prodotti di raffineria <input type="checkbox"/> pesticidi <input type="checkbox"/> ammine, nitrofenoli <input type="checkbox"/> PCB, diossine <input type="checkbox"/> ...
<i>Estensione della contaminazione nell'acquifero</i>	...
<i>Principali caratteristiche geologiche</i>	<input type="checkbox"/> geologia stratificata <input type="checkbox"/> rocce, rocce carsiche <input type="checkbox"/> litologia (sabbioso, argilloso, ghiaioso) <input type="checkbox"/> ...
<i>Permeabilità dominante</i>	<input type="checkbox"/> alta <input type="checkbox"/> media <input type="checkbox"/> bassa
<i>Idrogeologia</i>	<input type="checkbox"/> acquifero superficiale <input type="checkbox"/> acquiferi principali <input type="checkbox"/> ...
<i>Interventi ipotizzati</i>	(descrizione delle tecnologie proposte)
<i>Interventi già realizzati</i>	(descrizione)

<i>Finanziamenti disponibili</i>	...

Il processo di *analisi degli interventi e studio di fattibilità (RI/FS: Remedial Investigation/Feasibility Study⁹⁷)* costituisce una metodologia per caratterizzare la natura e l'estensione dei rischi associati ai siti contaminati e per valutare le possibili opzioni di intervento. Questo processo è concepito come un approccio dinamico, da adattare in base alla circostanze specifiche di ciascun sito, e non come un approccio da seguire “step-by-step”. Lo scopo finale dell'RI/FS è quello di raggiungere un'alta qualità dei risultati in modo efficiente, in termini sia di tempi che di costi.

Come mostrato nei diagrammi in fig. 6.1 e 6.2, questa metodologia, partendo da una valutazione preliminare, dalle indagini nel sito e dalla conoscenza dei siti nazionali, consente, attraverso fasi intercorrelate, di arrivare alla:

- scelta dell'intervento;
- registrazione della decisione;
- progettazione dell'intervento;
- realizzazione dell'intervento.

Gli *studi di trattabilità (treatability investigation)* sono una delle fasi del processo, insieme alla caratterizzazione del sito, allo sviluppo e screening delle alternative ed all'analisi di dettaglio delle alternative, che consentono di pervenire ai risultati menzionati.

Uno degli impieghi basilari del processo di RI/FS è quello di concentrare gli sforzi di investigazione in maniera mirata, così da raccogliere solo i dati effettivamente necessari. La fase iniziale di campionamento ed esecuzione di test deve essere contenuta, fino a che una più completa conoscenza del sito consenta di focalizzare meglio i successivi sforzi per la raccolta di informazioni. Una volta che le informazioni sono state reperite – durante la fase di RI (Remedial Investigation) – e sono state sviluppate le alternative, si rende necessaria una ulteriore raccolta di dati, per una adeguata valutazione, in sede di analisi di dettaglio. Questi dati aggiuntivi possono essere reperiti sia con la caratterizzazione in situ che mediante test di trattabilità.

⁹⁷ EPA/540/G-89/004, 1988.

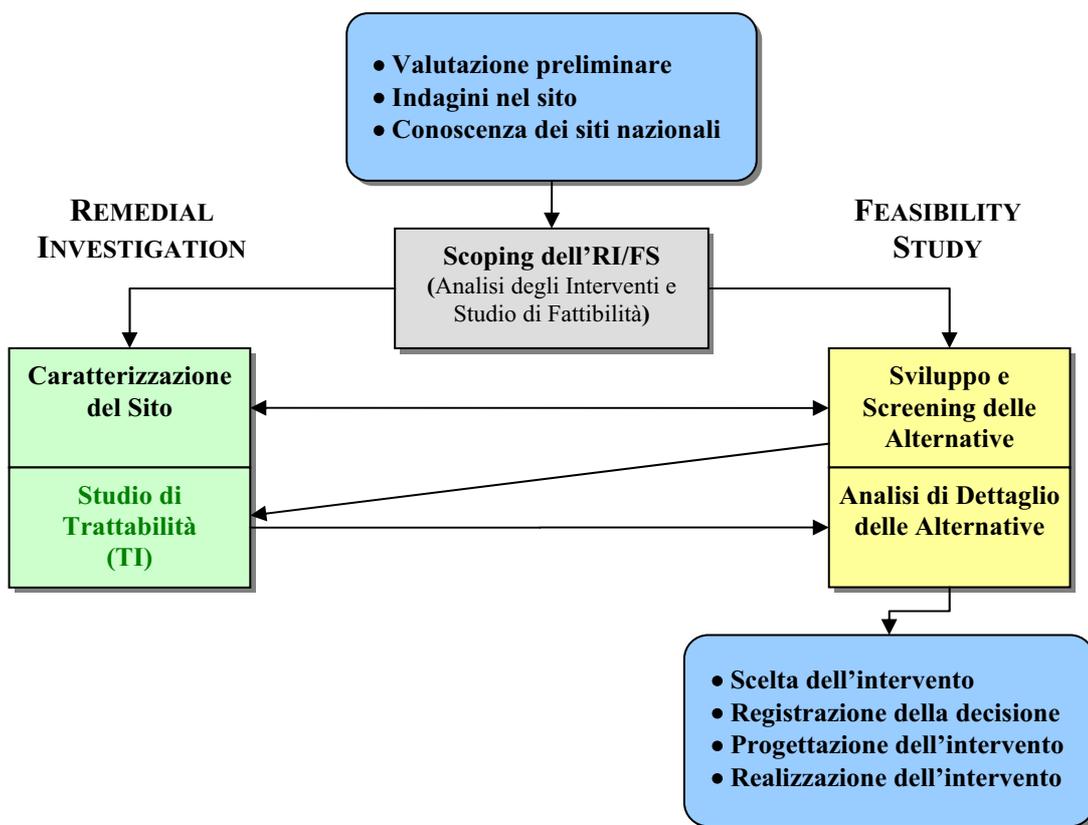


Fig. 6.1 – Studi di trattabilità nel contesto del processo RI/FS (analisi degli interventi e studio di fattibilità).

Gli **obiettivi** primari da raggiungere con gli studi di trattabilità (TI, Treatability Investigations) sono:

- *fornire dati sufficienti* per sviluppare a pieno l'esame delle possibili alternative di trattamento – nell'analisi di dettaglio – e per supportare la successiva fase di progettazione dell'intervento selezionato;
- *ridurre le incertezze sui costi e sulle prestazioni* delle diverse alternative di trattamento ad un livello accettabile, così che sia possibile scegliere una delle soluzioni.

Perciò la TI consente in primo luogo di scegliere una tecnologia di intervento, dopo aver analizzato le possibili alternative. I risultati dei bench-scale test e delle prove pilota intervengono nella fase di analisi di dettaglio, che fa parte dello studio di fattibilità (FS, Feasibility Study) ed anche i risultati negativi sono utili, in quanto consentono di eliminare la tecnologia in questione dalla indagini successive.

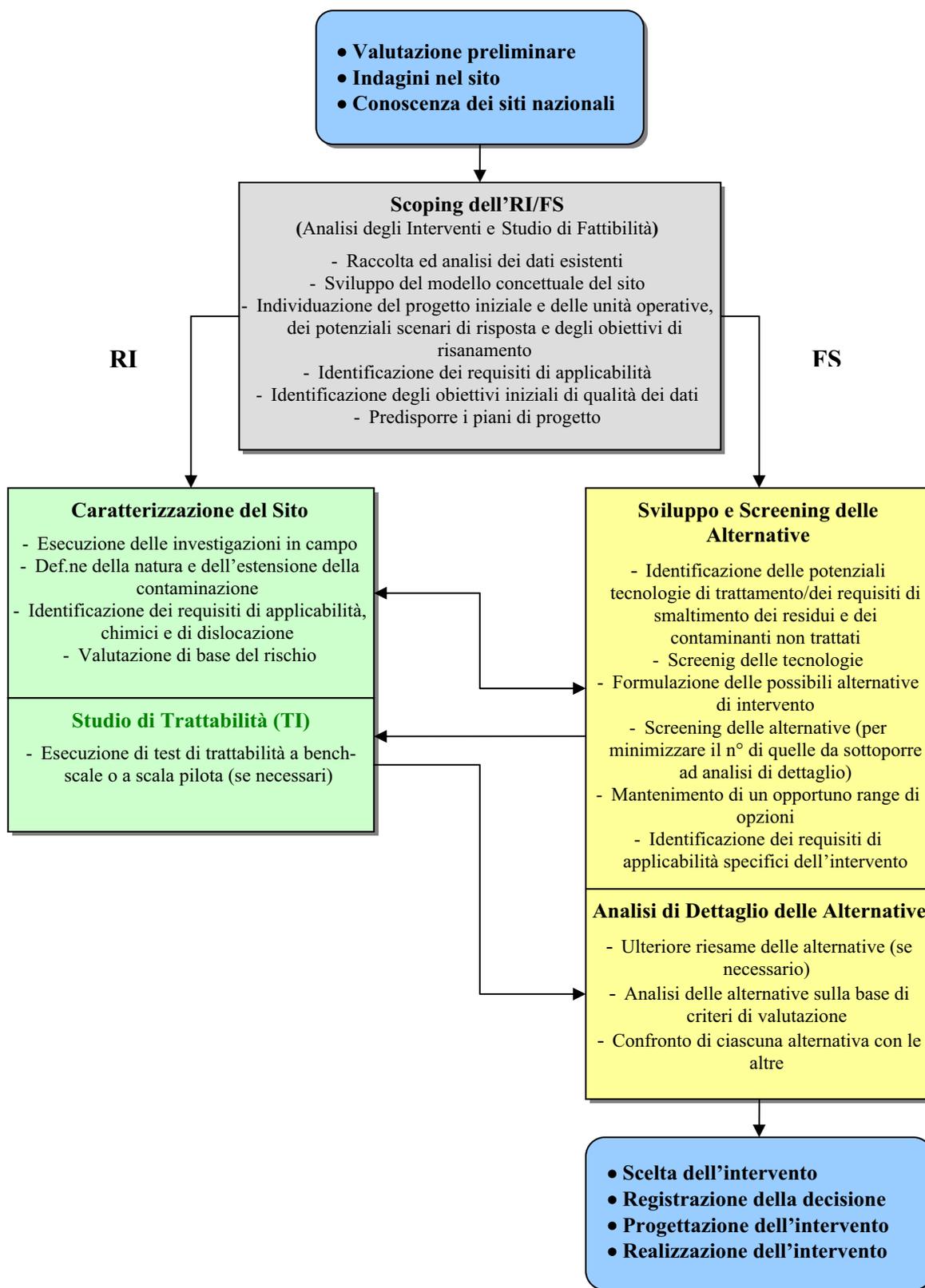


Fig. 6.2 – Studi di trattabilità nel contesto del processo RI/FS (analisi degli interventi e studio di fattibilità): dettagli delle singole fasi del processo.

Inoltre gli studi di trattabilità danno le informazioni basilari per la successiva progettazione di dettaglio della tecnologia selezionata.

Il primo passo di uno studio di trattabilità è stabilire se tale studio è realmente indispensabile, valutando i benefici delle informazioni aggiuntive nel risolvere le incertezze associate alla scelta della tecnologia e, di contro, i costi ed i tempi richiesti per una investigazione. Alcune tecnologie sono già state ampiamente studiate e perciò le informazioni specifiche del sito, raccolte nella fase di caratterizzazione, sono sufficienti per valutare costi e prestazioni dell'intervento, senza dover ricorrere a test di fattibilità. Invece le tecnologie "innovative" non sono ancora sufficientemente testate e talvolta la caratterizzazione della contaminazione da sola non è sufficiente a prevedere le prestazioni o a stimare costi e parametri per un intervento.

Il processo decisionale da adottare è mostrato concettualmente in fig. 6.3 e consiste dei seguenti step:

- determinazione dei dati necessari;
- revisione dei dati disponibili relativi sia al sito che alla tecnologia (tramite letteratura) per valutare se sono sufficienti per valutare le alternative;
- scelta di eseguire i test di trattabilità, se necessari, per stimare: prestazioni, parametri di funzionamento e costi delle tecnologie potenzialmente applicabili,
- valutazione di dettaglio dei dati (per verificare il raggiungimento degli obiettivi di qualità).

Gli studi di trattabilità possono essere eseguiti sfruttando due diverse tecnologie: *test bench-scale* (a scala di laboratorio) e *test a scala pilota*; comunque, in generale, si articolano nelle seguenti fasi:

1. predisposizione di un *piano di lavoro* (o modifica di uno esistente) per i test bench-scale o per i test a scala pilota;
2. *esecuzione* di campionamenti in campo e/o di test di laboratorio e/o pilota;
3. *valutazione* dei dati raccolti,
4. redazione di un *rapporto* sui risultati.

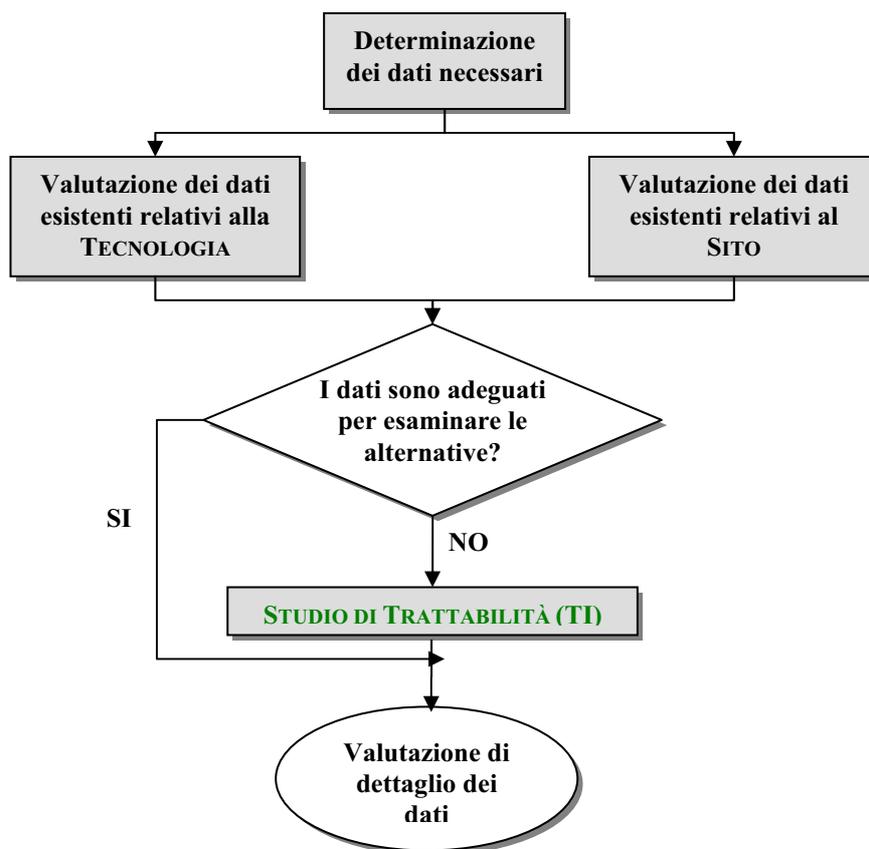


Fig. 6.3 – Studi di trattabilità: processo decisionale per valutarne la necessità⁹⁸.

▪ Studi di trattabilità con bench-scale test

I bench-scale test sono eseguiti generalmente in laboratorio, esaminando i singoli parametri di interesse per la tecnologia su piccoli volumi di matrici contaminate. Sono utilizzati generalmente per valutare la chimica dei processi e, utilizzando piccoli volumi e semplici reattori (bottiglie, provette, contenitori, ...) possono essere utilizzati in modo economico per testare diverse prestazioni e differenti composizioni di contaminante. Sono adatti per tecnologie nuove, in quanto possono essere condotti in un'ampia varietà di condizioni operative ed in quest'ottica possono essere impiegati anche nella successiva fase di ottimizzazione dei processi, come test addizionali. E' anche possibile generare piccoli quantitativi di prodotti residui, per esaminarli. Va osservato che difficilmente possono essere sfruttati direttamente per valutare efficienza di un trattamento a scala reale.

⁹⁸ EPA/540/G-89/004, 1988.

Generalmente i test vengono condotti in serie e i risultati delle prime analisi determinano il nuovo set di condizioni da esaminare; si parte esaminando ampi range di variazione per restringere progressivamente il campo di indagine. I test di screening iniziale richiedono un'accuratezza inferiore rispetto a quelli finali, per la valutazione dell'efficacia del trattamento.

I tempi di esecuzione variano da pochi giorni a qualche settimana ed i costi coprono solo una piccola percentuale del costo complessivo del processo RI/FS.

Gli obiettivi dei bench-scale test sono la determinazione di:

- efficacia del processo sui contaminanti;
- differenze di prestazione tra diverse manifatture;
- differenze di prestazione tra diversi processi chimici;
- richieste per il dimensionamento dei dispositivi per gli studi a scala pilota;
- tecnologie da testare nei successivi test pilota;
- dimensionamento delle unità di trattamento che influenzano significativamente il costo di implementazione della tecnologia;
- compatibilità dei materiali utilizzati con i contaminanti.

Le informazioni preliminari necessarie per allestire test di laboratorio sono:

- piano di campionamento dei contaminanti;
- caratterizzazione dei contaminanti;
- obiettivi del trattamento;
- livello di attendibilità richiesto per le stime sui costi.

▪ *Studi di trattabilità con test a scala pilota*

Gli studi pilota sono volti a simulare i processi che si svolgono in un intervento full-scale, per determinarne parametri fisici e chimici. Costituiscono il passaggio intermedio tra i test bench-scale e le applicazioni full-scale e perciò hanno caratteristiche intermedie, sia in termini di dimensioni delle unità di trattamento che di volumi di contaminanti coinvolti. Vengono dimensionati il più piccoli possibile in modo da ridurre al minimo i costi, ma sufficientemente grandi da fornire dati rappresentativi. Inoltre occorre ridurre al minimo gli effetti di disturbo dovuti alle caratteristiche del dispositivo sperimentale (ad esempio

effetti di bordo, effetti muro, ...) che modificano il funzionamento rispetto ad un impianto reale.

Per ragioni sia economiche che di tempo, questi test possono essere eseguiti solo in un numero limitato di condizioni operative: occorrono tempi piuttosto lunghi prima che questi sistemi si adeguino alle nuove condizioni di funzionamento.

Inoltre, visti gli elevati volumi trattati, è importante scegliere campioni di contaminante e di suolo che siano rappresentativi delle condizioni effettive.

Per predisporre un test pilota occorrono, oltre alle informazioni necessarie per i test di laboratorio:

- informazioni sul sito che possono interagire con i test pilota;
- informazioni sui contaminanti (volumi, pretrattamenti, ...);
- informazioni sulle tecnologie da testare.

Con questo tipo di prove occorre adottare speciali precauzioni nelle fasi di manipolazione, trasporto e stoccaggio delle matrici contaminate, visti gli elevati quantitativi di materiali pericolosi in gioco.

▪ *Bench-scale test versus test a scala pilota*

La scelta tra i due tipi di test di trattabilità dipende fortemente dal tipo di tecnologia che si deve esaminare e dal suo livello di sviluppo. Per valutare l'applicabilità di una tecnologia ben testata a nuove tipologie di contaminanti sono in genere sufficienti test di laboratorio, mentre nel caso di tecnologie "innovative" (come le PRBs e l'ISCO) i test pilota diventano spesso indispensabili, visto che le casistiche precedenti sono spesso limitate o del tutto assenti.

Gli studi pilota dovrebbero essere limitati a situazioni in cui i test di laboratorio o i campionamenti in campo di parametri fisici o chimici forniscano informazioni insufficienti per poter valutare le alternative. Inoltre sono necessari qualora si debbano investigare gli effetti secondari di un processo, o quando siano richiesti trattamenti dei residui per testare processi di trattamento secondari.

Visti i costi elevati ed i tempi associati ai test pilota, durante il processo RI/FS sarebbe opportuno tenere in considerazione anche tecnologie alternative, che non

richiedano l'impiego di queste prove. Nel momento di dover decidere se eseguire o meno i test, si può scegliere di:

- eseguire i test di trattabilità, raccogliendo le informazioni;
- progettare con fattori di sicurezza maggiori, che tengano conto delle incertezze rimaste;
- progettare, accettando le potenziali conseguenze, in termini di costi e di prestazioni, associate alle incertezze.

In tab. 6.1 è riportato un confronto tra le due tipologie di test.

Tab. 6.1 –Studio di trattabilità: confronto tra bench-scale test e test a scala pilota.

<i>Parametro di confronto</i>	<i>Bench-scale test</i>	<i>Test a scala pilota</i>
<i>Finalità</i>	Definire: le cinetiche di processo, la compatibilità dei materiali, l'impatto ambientale, le tipologie e le dosi dei composti chimici, i meccanismi di azione, ...	Definire: i criteri di progetto e di operatività, i materiali di costruzione, i rischi di manipolazione dei materiali, ...
<i>Dimensioni</i>	Scala di laboratorio	1÷100% della scala reale (full-scale)
<i>Quantità di contaminanti e di materiali richiesti</i>	Da piccola a moderata	Relativamente alta
<i>N° di variabili che possono essere considerate</i>	Molte	Poche (maggior specificità, in sito)
<i>Tempo di applicazione</i>	Da giorni a settimane	Da settimane a mesi
<i>Range tipico dei costi</i>	0.5÷2 % del costo complessivo dell'intervento	2÷5 % del costo complessivo dell'intervento
<i>Collocazione più frequente</i>	Laboratorio	On-site
<i>Fattori limitanti</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Effetto muro, effetto di bordo, effetto di miscelazione. - Effetti di volume. - Difficoltà nel simulare processi solidi. - Trasporto di sufficienti volumi di matrice contaminata. 	<ul style="list-style-type: none"> - Limitato numero di variabili. - Richiesta di grossi volumi di matrice contaminata. - Rischi associati alla sicurezza dei lavoratori. - Smaltimento degli scarti del processo.

Il livello di qualità dei dati richiesto influisce notevolmente sui costi e sui tempi di esecuzione delle prove. I risultati dei test di trattabilità possono essere utilizzati anche in altri siti, con caratteristiche simili, e per questo le procedure con cui sono stati eseguiti devono essere sempre specificate e ben documentate. Inoltre campionamenti ed analisi condotti per eseguire una stima delle prestazioni dovranno avere lo stesso livello di accuratezza usato in fase di caratterizzazione. Quindi è sempre opportuno, per limitare i

costi, stabilire il livello di accuratezza e quindi di qualità dei dati che è effettivamente necessario.

I bench-scale test ed i test pilota richiedono livelli di qualità da media a medio-alta, riportati in tab. 6.2. L'EPA riporta cinque livelli di qualità analitica (I, II, ..., V), corrispondenti a qualità via via crescente, e definisce il livello più appropriato a seconda della finalità per cui i dati vengono raccolti.

Tab. 6.2 –Studio di trattabilità: qualità dei dati da raccogliere⁹⁹.

<i>Livello analitico</i>	<i>Dati di campo</i>	<i>Dati di test di trattabilità (bench-scale o pilota)</i>
<i>II-III</i>	Screening di fattibilità	Test per ottimizzare le condizioni operative Monitoraggio Dimensionamento preliminare
<i>IV-V</i>	Valutazione dati richiesti dalla normativa e proposte di progetto	Scelta dei criteri di progetto fissando gli standards che attestano le prestazioni, in studi di trattabilità, per scandagliare le alternative

Il limite di questi test, sia di laboratorio che a scala pilota, è che i risultati non possono essere estesi in maniera lineare alle applicazioni full-scale. Perciò per utilizzarli a scala reale occorre effettuare uno *scaling-up*, sulla base di esperienze precedenti, stabilendo regole di similitudine o sfruttando modelli matematici.

▪ *Studi di trattabilità: piano di lavoro*

La redazione del piano di lavoro è il primo passo di uno studio di trattabilità ed è un documento che consente di completare lo studio in tempo e con risultati accurati, rispettando il budget ed evitando incomprensioni tra le varie parti coinvolte.

L'EPA¹⁰⁰ propone un format per l'elaborazione del piano di lavoro, per le due tipologie di test, riportato in tab. 6.3 e 6.4.

Tab. 6.3 –Piano di lavoro per bench-scale test.

⁹⁹ EPA/540/G-89/004, 1988, fig. 2-3.

¹⁰⁰ EPA/540/G-89/004, 1988, pp. 5-9÷5-11.

BENCH-SCALE TEST		
Fasi del Piano di Lavoro		Descrizione
1)	<i>Descrizione del progetto e background del sito</i>	Descrive brevemente il sito e le tipologie, le concentrazioni e le distribuzioni dei contaminanti da trattare.
2)	<i>Descrizione della tecnologia di intervento</i>	Descrive brevemente la/(e) tecnologia/(e) da testare.
3)	<i>Obiettivi dei test</i>	Descrive: - gli obiettivi dei test, - i dati che devono essere raccolti, - come i dati dovranno essere utilizzati per valutare la tecnologia.
4)	<i>Apparecchiature e materiali</i>	Descrive l'equipaggiamento o i reagenti richiesti per i test.
5)	<i>Procedure sperimentali</i>	- Elenca i singoli steps da seguire per condurre i test bench-scale (volumi da testare, descrizione dei reattori da utilizzare, materiali necessari). - Specifica l'accuratezze delle misurazioni, fissando gli standard dei dispositivi di laboratorio, le modalità di prelievamento dei campioni, i contenitori, ecc.
6)	<i>Piano dei test di trattabilità</i>	Chiarisce le diverse condizioni che devono essere testate ed i parametri che devono essere misurati, se variano con le diverse condizioni sperimentali.
7)	<i>Metodi analitici</i>	- Esamina i metodi analitici disponibili (in base agli obiettivi dei test, alla tecnologia, ai contaminanti e alle caratteristiche del sito) e seleziona il più appropriato. - Descrive le procedure analitiche o cita i riferimenti a procedure standardizzate. - Definisce il livello di accuratezza delle analisi.
8)	<i>Gestione dei dati</i>	Descrive: - i parametri che vanno misurati, - l'accuratezza di registrazione dei risultati, - le modalità di registrazione dei dati. Le procedure di esecuzione delle prove devono essere ben documentate (con appunti, fotografie, ...), vanno fatte copie di backup dei dati "critici" ed adottate procedure per evitare la perdita di dati.
9)	<i>Analisi ed interpretazione dei dati</i>	Descrive in dettaglio le procedure da seguire per trasformare i dati grezzi in una forma facile da interpretare. (I più utili sono i metodi di interpretazione grafica basati su fenomeni fisici o chimici noti).
10)	<i>Salute e sicurezza</i>	Modifica il <i>piano di sicurezza</i> del sito tenendo conto dei rischi associati alla <i>manipolazione dei contaminanti</i> .
11)	<i>Gestione dei rifiuti</i>	Descrive le tipologie e le modalità di smaltimento dei residui.

Tab. 6.4 –Piano di lavoro per test a scala pilota.

TEST A SCALA PILOTA		
Fasi del Piano di Lavoro		Descrizione
1)	<i>Descrizione del progetto e background del sito</i>	Descrive brevemente il sito e le tipologie, le concentrazioni e le distribuzioni dei contaminanti da trattare.
2)	<i>Descrizione della tecnologia di intervento</i>	Descrive brevemente la/(e) tecnologia/(e) da testare.
3)	<i>Obiettivi dei test</i>	Descrive: <ul style="list-style-type: none"> - gli obiettivi dei test, - i dati che devono essere raccolti, - come i dati dovranno essere utilizzati per valutare la tecnologia.
4)	<i>Installazione ed avvio dell'impianto pilota</i>	Per studi pilota on-site, descrive l'equipaggiamento necessario ed il metodo da usare per trasportarlo nel sito ed allestirlo.
5)	<i>Fase operativa e procedure di mantenimento dell'impianto pilota</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Descrive le modalità di esecuzione del test. - Elenca le procedure di avvio e di interruzione (shutdown) dell'impianto. (Viste le notevoli dimensioni degli impianto pilota, è necessario misurare le caratteristiche dei contaminanti ed operare aggiustamenti dei parametri di controllo).
6)	<i>Parametri da testare</i>	Elenca: <ul style="list-style-type: none"> - le condizioni operative in cui l'unità pilota deve essere testata, - le variazioni dei parametri di controllo che devono essere valutati.
7)	<i>Piano di campionamento</i>	Descrive: <ul style="list-style-type: none"> - posizione e tempistica dei campioni da prelevare dall'impianto, per determinarne le prestazioni, - letture dagli strumenti, - metodi di campionamento, - contenitori, conservanti, etichettatura dei campioni, ...
8)	<i>Metodi analitici</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Esamina i metodi analitici disponibili (in base agli obiettivi dei test, alla tecnologia, ai contaminanti e alle caratteristiche del sito) e seleziona il più appropriato. - Descrive le procedure analitiche o cita i riferimenti a procedure standardizzate. - Definisce il livello di accuratezza delle analisi.
9)	<i>Gestione dei dati</i>	Descrive: <ul style="list-style-type: none"> - i parametri che vanno misurati, - l'accuratezza di registrazione dei risultati, - le modalità di registrazione dei dati. Le procedure di esecuzione delle prove devono essere ben documentate (con appunti, fotografie, ...), vanno fatte copie di backup dei dati "critici" ed adottate procedure per evitare la perdita di dati.

10)	<i>Analisi ed interpretazione dei dati</i>	Descrive in dettaglio le procedure da seguire per trasformare i dati grezzi in una forma facile da interpretare. (I più utili sono i metodi di interpretazione grafica basati su fenomeni fisici o chimici noti).
11)	<i>Salute e sicurezza</i>	Modifica il <i>piano di sicurezza</i> del sito tenendo conto dei rischi associati alla manipolazione dei contaminanti.
12)	<i>Gestione dei rifiuti</i>	Descrive le tipologie e le modalità di smaltimento dei residui. (In questo caso la problematica è più complessa, visti i maggiori rischi associati alla movimentazione di grossi quantitativi di contaminanti).

6.2 Studi di trattabilità in laboratorio, per PRBs

Praticamente tutte le barriere permeabili reattive vengono progettate ed implementate sulla base dei risultati di prove di laboratorio quali “batch tests” e “test in colonna”, eseguiti con lo scopo di testare i materiali reagenti e le cinetiche di rimozione dei contaminanti. Questi dati vengono usati in combinazione con informazioni specifiche del sito come, ad esempio, la velocità dell’acqua, il tipo e la concentrazione degli inquinanti, il flusso di massa totale richiesto nel trattamento. Talvolta, prima di condurre studi di laboratorio estesi, si rende necessario sviluppare una configurazione di progetto approssimata ed una stima iniziale dei costi, al fine di stabilire se le PRBs sono la tecnologia più conveniente nel sito in esame.

La necessità di studi di trattabilità in laboratorio dipende in primo luogo dal tipo di contaminanti presenti e dalla loro concentrazione, nonché dalle condizioni geochimiche del sito. Nel caso di contaminanti per i quali esiste già un ampio database dei risultati di rimozione ottenibili, la progettazione può sfruttare questi dati ed i test di trattabilità possono anche essere omessi. Quando invece sono presenti miscele di contaminanti, o le condizioni geochimiche sono molto diverse da quelle incontrate nei casi esaminati in precedenza, o ancora quando si prevede la realizzazione di barriere costituite da diversi materiali reattivi disposti in sequenza, è estremamente raccomandabile eseguire i test di trattabilità. Questi possono essere utilizzati per:

- comparare *reattività* e *longevità* dei materiali reattivi, in condizioni uniformi e controllate,
- stimare il *tempo di emi-vita* ($t_{1/2}$) delle specie che reagiscono;
- valutare (tramite la conduzione di esperimenti a differenti temperature) la dipendenza dei tassi di reazione dalla *temperatura*.

Per estendere la validità dei risultati sperimentali al caso reale si rende spesso necessaria l'applicazione di alcuni fattori correttivi che tengano conto delle differenti condizioni di esercizio del materiale reagente:

- *temperatura*: l'acqua di falda presenta generalmente una temperatura variabile tra 10 e 15°C, decisamente più bassa di quella esistente in laboratorio. Le prove di laboratorio forniscono, pertanto, delle cinetiche di degradazione sovrastimate che dovranno essere corrette con un coefficiente ricavato dalla legge di Arrhenius;
- *densità di bulking*: le celle reagenti reali presentano una densità di bulk minore di quella misurata in laboratorio a causa delle diverse condizioni di sedimentazione del mezzo. Di conseguenza la superficie di materiale reagente per unità di volume di acqua può risultare inferiore in campo che in colonna richiedendo un'ulteriore correzione delle cinetiche.¹⁰¹

I test di trattabilità dovrebbero essere condotti utilizzando acqua estratta dal plume inquinato e, sebbene il tasso di degradazione dei VOC ad opera del ferro granulare non sia molto influenzato dalle caratteristiche geochimiche inorganiche dell'acqua, le informazioni sulle variazioni di tali caratteristiche risultano utili. E' importante inoltre mantenere inalterato il potenziale redox delle acque esaminante, sia in fase di campionamento che nelle successive fasi di conservazione ed analisi dei campioni.

¹⁰¹ www.web.genie.it/utenti/r/rsethi/PRB_20progettazione_20l.pdf, p. 6, 12/11/2004.

▪ Batch tests

Sono test che studiano l'andamento delle concentrazioni dei contaminanti in funzione del tempo in un reattore chiuso ed agitato¹⁰² e costituiscono la tipologia di prova più adatta per scegliere i materiali reattivi da utilizzare nelle barriere: confrontando le prestazioni dei vari tipi di materiale è possibile selezionare il più appropriato e su quello concentrare i successivi test o le applicazioni in campo. Rispetto alle prove in colonna, hanno il vantaggio di essere:

- più veloci;
- più economici;
- più semplici da gestire, consentendo un rapido confronto dei parametri presi in esame¹⁰³.

I batch test, così come i test in colonna, possono essere svolti su: acqua deionizzata addizionata ai contaminanti, acqua di falda pulita addizionata ai contaminanti o acqua di falda contaminata. Inoltre per ciascuna tipologia si eseguono prove in tre o più repliche, mediando poi i risultati. In particolare, per confrontare le prestazioni di due o più mezzi, si analizzano campioni in provetta ciascuno con un mezzo reattivo e con volume di acqua e concentrazione di contaminanti costanti. Dopo il mescolamento, ad intervalli di tempo stabiliti, si procede alla misura delle concentrazioni nei replicati, per rilevare le eventuali differenze di prestazione tra un materiale e l'altro.

Talvolta si possono anche predisporre intervalli multipli di campionamenti, che consentono di determinare il tasso di rimozione dei contaminanti tramite le equazioni cinetiche classiche. A tale proposito i "batch tests" presentano delle limitazioni, per il fatto che il mescolamento nelle provette elimina molti degli effetti diffusivi e di trasporto di massa che agiscono invece in un sistema reale, non miscelato, riducendo le reazioni. Inoltre "*(...) i rapporti tra materiale reagente e soluzione utilizzati nelle prove batch sono molto inferiori a quelli che possono essere raggiunti con prove in colonna o nelle applicazioni pratiche*"¹⁰⁴. Sebbene sia stato dimostrato¹⁰⁵ che batch tests e prove in

¹⁰² www.web.genie.it/utenti/r/rsethi/PRB_20progettazione_20l.pdf, p. 5, 12/11/2004.

¹⁰³ Powell et al., 1995a.

¹⁰⁴ www.web.genie.it/utenti/r/rsethi/PRB_20progettazione_20l.pdf, p. 5, 12/11/2004.

colonna danno risultati non dissimili, quando i dati per i VOCs sono normalizzati rispetto alla superficie del ferro (k_{sa}), è stato anche osservato che le condizioni sperimentali fanno sì che il tasso di degradazione sia determinato dalla reazione o dal processo di diffusione. Quindi serve estrema cautela nel trasferire i dati ottenuti in laboratorio alle applicazioni in campo.

Le procedure per realizzare i test variano in relazione al tipo di contaminante ed alle caratteristiche del materiale reattivo. Una applicazione tipica è quella dell'individuazione del materiale reagente più idoneo, come è stato fatto in uno studio condotto negli U.S.A. nel sito della Coast Guard Air Support Center, nel North Carolina. Qui sono stati presi in considerazione diversi tipi di ferro presenti in commercio, per trattare un plume contaminato da cromo esavalente, Cr(VI), e tricloroetilene, TCE, ed i risultati sono stati sfruttati per scegliere la tipologia di ferro più conveniente, pur tenendo presente che i valori ottenuti per il tempo di emi-vita avrebbero portato ad un sovradimensionamento del sistema.

Un secondo impiego è quello nell'ambito dell'analisi dei nuovi metodi di implementazione delle PRBs. Le tecniche costruttive tradizionali, utilizzate tipicamente per la realizzazione di barriere impermeabili, sono state modificate per riuscire a creare barriere di ferro permeabili a grosse profondità. In questi sistemi è stata usata una frazione ben gradata di ferro, in una miscela fangosa biodegradabile, per consentire l'iniezione nel sottosuolo e sono stati svolti anche test di laboratorio ed a scala reale, per valutare la persistenza della degradabilità del ferro a contatto con queste miscele fangose.

Applicazione: rimozione dell'arsenico con prodotti di scarto della lavorazione dell'acciaio, utilizzati come materiali permeabili reattivi in sistemi di contenimento dei residui di scarto di miniera.¹⁰⁶

Nella Corea del sud è stata effettuata una ricerca, basata su batch test, per esaminare l'efficacia degli scarti di produzione dell'acciaio nella rimozione dei contaminanti inorganici, in particolare dell'arsenico, e valutare la potenziale utilizzazione di questi rifiuti come mezzi per barriere reattive sottosuperficiali, nei sistemi di contenimento dei residui di scarto minerari. Nello stesso studio, i sottoprodotti dell'acciaio sono stati collocati in situ in PRBs, per controllare il rilascio sottosuperficiale di percolato dai sistemi di contenimento dei residui di scarto.

Il lavoro sperimentale ha previsto:

¹⁰⁵ Johnson et al. 1996.

¹⁰⁶ Ahn et al., 2003.

- batch tests a breve termine, condotti per comparare il tasso di rimozione dell'As in corrispondenza dei diversi tipi di prodotti di scarto dell'acciaio impiegati;
- analisi mineralogiche dei residui ottenuti nell'esperimento, per scoprire il meccanismo di rimozione dell'arsenico;
- impiego dei materiali risultati più efficienti per rimuovere l'As, nel trattamento diretto di campioni di percolato dei residui minerari.

I materiali testati sono caratterizzati da vari costituenti, tra cui: ferro elementare, ossidi di Fe, ossidi di Ca e Fe e idrossidi di Ca, tipici dei diversi processi di produzione dell'acciaio. Tra questi materiali, quelli che si sono dimostrati efficaci per la rimozione sia dell'As(V) che dell'As(III) nei batch tests sono stati:

- polvere del raffreddatore di evaporazione (ECD),
- fango di ossigeno gassoso (OGS),
- fango di altoforno (BFS);
- scorie d'altoforno di ossigeno basilare (BOFS),
- (in grado minore) polveri di precipitatore elettrostatico (EPD).

Come mostrato nei grafici in Appendice C (fig. C.1 e C.2), ECD, OGS e BOFS hanno abbassato la concentrazione di As da 25 mg/l a meno di 0.5 mg/l in 72 ore, mostrando una capacità di abbattimento superiore a quella del ferro zero-valente, che è il mezzo più comunemente impiegato nelle PRBs. Le elevate concentrazioni di Ca e le condizioni alcaline (pH prossimo a 12) instaurate dalla dissoluzione degli idrossidi di Ca hanno promosso la formazione di composti di Ca ed As stabili e moderatamente solubili. Nei test a pH controllato, con condizioni iniziali di pH circa pari a 4, la riduzione dell'As è risultata incrementata, probabilmente grazie all'adsorbimento negli ossidi di ferro. Il tasso di eluizione dell'As ritenuto dall'OGS e dall'ECD decresce con il tempo di trattamento e l'accrescimento del tempo di residenza nella barriera può risultare positivo per l'immobilizzazione dell'arsenico. Inoltre l'ECD, nell'applicazione reale su percolato di residui di scarto, si è dimostrato essere il materiale reattivo più efficace per incrementare il pH e rimuovere l'As ed altri metalli disciolti.

Le serie di prove di laboratorio (batch test) per la rimozione dell'As sono state condotte analogamente a quelle di uno studio precedente, per la rimozione di As mediante ferro granulare¹⁰⁷. Sono stati preparati stock di soluzioni contenenti 1'000 mg/l di As a partire da Na₂HAsO₄·7H₂O (Aldrich) per l'As(V) e NaAsO₂ (Farco) per As(III). 1 g di ciascun materiale è stato aggiunto a 50 ml di polipropilene, (C₃H₅)_x, in un tubo da centrifuga, riempito senza spazio di testa con 25 mg/l di As(V) o As(III) in 0.01 M di NaCl. Per fare un confronto è stato testato anche del ferro zero-valente (Merck, con dimensione media di 90 µm). I tubi sono stati miscelati con uno shaker meccanico a 150 rpm (rotazioni per minuto) a temperatura ambiente. Durante i test il pH non è stato controllato. Ad intervalli di tempo prestabiliti (pari a 1, 3, 6, 12, 24, 48 e 72 ore dall'inizio della prova) dai 6 tubi (5 con i materiali derivanti dalla lavorazione dell'acciaio ed 1 con il Fe⁰) sono stati prelevati dei campioni e le soluzioni sono state centrifugate (con 10'000 rpm per 30 minuti). Quindi 20 ml di soluzioni supernatanti sono stati filtrati con filtri a membrana da 0.1 µm e analizzati

¹⁰⁷ Su et Puls, 2001.

mediante ICP-AES, per analizzare l'As residuo ed i metalli dissolti. Per le rimanenti soluzioni di supernatante sono stati misurati pH ed E_h tramite, rispettivamente, misuratore di pH 704 Metrohm e misuratore di potenziale redox TOA RM-12P, i valori dell' E_h sono riferiti all'elettrodo ad idrogeno standard (SHE).

In aggiunta sono stati condotti batch test a pH controllato, per valutare le reazioni dell'As con i materiali in questione, quando si incontrano condizioni acide, tipiche dei residui di scarto della pirite. In queste prove il valore iniziale del pH è stato mantenuto prossimo a 4 con HCl 0.1 M, dopo miscelazione per 30 minuti. I supernatanti sono stati raccolti ed analizzati con le stesse modalità sopra descritte, dopo essere stati sottoposti a miscelazione per 1 giorno. Quindi i risultati ottenuti sono stati comparati con quelli omologhi, relativi ai test a pH incontrollato.

Tutti gli esperimenti sono stati condotti in duplicato, prendendo come risultato il valore medio dei due ottenuti in laboratorio.

▪ Prove in colonna

Queste prove permettono la determinazione, in condizioni che meglio approssimano quelle effettive, dei tassi di rimozione, sui quali si basa poi la determinazione dei parametri di progetto, primo fra tutti il tempo di residenza dei contaminanti nella zona reattiva. Conoscendo i valori del tempo di residenza e del flusso, è possibile fissare lo spessore della zona di trattamento. Inoltre i test in colonna possono includere il campionamento in vari punti della colonna, oltre che all'ingresso ed all'uscita, per esaminare, oltre ai contaminanti, anche i cambiamenti nella concentrazione di ioni presenti in acqua: tali dati forniscono informazioni sulla potenziale precipitazione di minerali sulla superficie della barriera, in seguito a variazioni del potenziale E_h e del pH. Il tasso di precipitazione può inoltre influire sulla operatività dei sistemi di rimozione dei VOCs.

Queste prove, rispetto ai batch test, sono più costose e richiedono tempi più lunghi, ma di contro:

- forniscono tassi di prestazione più realistici ed affidabili;
- consentono di esaminare i prodotti di reazione;
- danno informazioni sul comportamento del sistema a lungo termine.

In tab. 6.5 sono riportate le caratteristiche fondamentali di un test in colonna:

Tab. 6.5 – Test in colonna, caratteristiche fondamentali.

<p><i>Metodologia</i></p>	<p>Il dispositivo è costituito da una colonna di:</p> <ul style="list-style-type: none"> - altezza di 10÷100 cm, - diametro interno di 2.5÷3.8 cm, <p>dotata di <i>punti di campionamento</i> all'ingresso, all'uscita e lungo la sezione verticale, che consentono il prelievo in corrispondenza dell'asse centrale della colonna stessa.</p> <p>Il flusso d'acqua in ingresso è mantenuto costante con una <i>pompa</i>, che impone una velocità che approssima quella stimata per il sito.</p> <p>La <i>concentrazione</i> di <i>contaminanti</i> viene misurata all'ingresso, all'uscita e lungo la colonna, ad intervalli di 10 volumi di porosità (considerando che 1 volume di porosità è uguale al volume totale d'acqua contenuto nella colonna) fino al raggiungimento di condizioni stazionarie.</p> <p>Durante il test si misurano periodicamente anche il <i>pH</i> ed il potenziale E_h, oltre che la concentrazione dei principali <i>cationi</i> ed <i>anioni</i> e dell'<i>alcalinità</i>, se pure con frequenze più basse.</p> <div data-bbox="986 398 1396 918" style="text-align: right;"> </div>
<p><i>Interpretazione dei dati</i></p>	<p>Per ciascuno test e in corrispondenza di tutte le velocità di prova, viene valutato l'andamento della concentrazione dei contaminanti lungo la colonna; il valore del flusso viene usato per determinare il tempo di residenza per ciascun punto di misura (rispetto all'affluente), per ciascun profilo. La degradazione dei contaminanti o il tasso di scomparsa vengono calcolati, per ogni contaminante, nella soluzione in ingresso, usando i modelli cinetici. Per i VOCs e/o i cromati è utilizzato un modello del primo ordine:</p> $C = C_0 e^{-kt} \dots\dots\dots(1)$ <p>con:</p> <ul style="list-style-type: none"> C: concentrazione del contaminante in soluzione, al tempo t; C₀: concentrazione del contaminante in soluzione, al tempo t₀, cioè concentrazione iniziale dell'affluente; k: costante del primo ordine; t: tempo. <p>Da questa, si ottiene:</p> $\ln(C/C_0) = -kt \dots\dots\dots(2)$ <p>e quindi:</p> $t_{1/2} = 0.693/k \dots\dots\dots(3)$ <p>che esprime il “tempo di emi-vita”, cioè il tempo trascorso il quale il valore della concentrazione iniziale si dimezza, ovvero il tempo necessario affinché sia C/C₀=0.5. k ha le dimensioni di [T]⁻¹ e viene calcolata dai dati sperimentali, sfruttando il modello del primo ordine; quindi il tempo t_{1/2} e la sua deviazione standard possono essere calcolati.</p> <p>Oss. Talvolta, con i VOC, i prodotti precipitati possono raggiungere la massima concentrazione in un punto di campionamento interno, piuttosto che all'ingresso e per questo si considera la massima concentrazione in tale punto, in luogo della C₀, relativa</p>

¹⁰⁸ www.web.genie.it/utenti/r/rsethi/PRB_20progettazione_20l.pdf, p. 6, 12/11/2004.

	<p>all'affluente in colonna.</p> <p>I dati ottenuti con batch tests e test in colonna dovrebbero essere combinati con <i>modelli geochimici</i>, per valutare la stabilità dei processi di precipitazione ed assorbimento alla base del meccanismo di trattamento e la potenziale utilità di miscele di materiali reattivi per il trattamento di contaminanti inorganici. Inoltre, nei sistemi mediati biologicamente, è possibile stimare l'effetto limitante dei nutrienti rispetto al processo di degradazione, variando le concentrazioni dei nutrienti (ad es. NH_4^+ e PO_4^{3-}).</p> <p>Questi test consentono una accurata caratterizzazione chimica delle acque che permette poi di eseguire calcoli geochimici di speciazione. I <i>modelli geochimici</i> comunemente usati sono MINTEQA2¹⁰⁹ e PHREEQC¹¹⁰.</p> <p>I risultati degli esperimenti di laboratorio possono essere completati tramite l'applicazione di tecniche di <i>caratterizzazione mineralogica</i> e <i>procedure analitiche di superficie</i>, che consentono di:</p> <ul style="list-style-type: none"> - isolare ed identificare i prodotti di reazione, - identificare lo stato di ossidazione degli elementi assorbiti o precipitati, - caratterizzare la struttura dei prodotti secondari. <p>Se usati insieme a speciazione chimica e calcoli di trasporto di massa, i dati cinetici e del flusso in colonna possono anche essere usati per valutare i singoli steps nell'ambito della reazione globale. L'analisi dei dati degli esperimenti a lungo termine consente di valutare le variazioni del tasso di reazione derivanti dal consumo del substrato e dalla crescita di specie batteriche, nonché dalla formazione di prodotti intermedi indesiderati¹¹¹. Gli stessi dati possono essere impiegati anche per rilevare eventuali cambiamenti nel meccanismo di reazione dominante.</p> <p>Infine i test in colonna condotti per periodi prolungati permettono di esaminare le variazioni nell'efficienza del trattamento, al variare dell'accessibilità della superficie reagente e con il progressivo esaurimento del substrato reagente (nel caso di PRBs ad assorbimento).</p>
<p><i>Interpretazione delle variazioni di concentrazione proprie dei composti inorganici non contaminanti</i></p>	<p>Il passaggio del plume attraverso la barriera può alterare in maniera significativa l'equilibrio del carbonato in esso presente. Nel caso di colonna di Fe^0, le concentrazioni di calcio ed alcalinità decrescono, in seguito all'attraversamento, in conseguenza dell'aumento di pH e della diminuzione di E_h associati alla corrosione del ferro. In tale ambiente gli ioni bicarbonato, HCO_3^- vengono convertiti in ioni carbonato, CO_3^{2-}, che possono a loro volta combinarsi con i cationi presenti in soluzione, Ca^{2+} e Fe^{2+}, a formare precipitati come la calcite, CaCO_3, e la siderite, FeCO_3. In alcuni casi lo ione Mg^{2+} può precipitare con il CaCO_3.</p> <p>Misure del tasso di corrosione del ferro metallico¹¹² indicano che diverse mmol/l di Fe^{2+} dovrebbero essere introdotte in acqua in queste colonne per via della corrosione. In molti casi le specie precipitate comprendono: siderite, idrossidi ed ossidrossidi di ferro e ruggini verdi, depositati sulla colonna. La rilevazione di una perdita di carbonato alcalino maggiore rispetto alla perdita di calcio indica la formazione di siderite, in aggiunta al carbonato di calcio. Si osserva generalmente che la concentrazione del ferro cresce nelle zone sopra-gradiente, a seguito della corrosione, per poi decrescere nelle zone della colonna sotto-gradiente, dove si formano precipitati di ferro.</p> <p>I risultati delle analisi chimiche dell'affluente e dell'effluente possono essere immessi in modelli di speciazione, come ad esempio il già nominato MINTEQA2. In tale modello le concentrazioni acquose servono per calcolare gli <i>indici di saturazione (SIs)</i> delle varie specie minerali, utilizzabili per valutare la potenzialità di precipitazione dei minerali. Valori negativi indicano condizioni di sottosaturazione per la specie chimica, mentre valori positivi sono indice di sovraturazione. Nell'interpretare questi risultati occorre tener conto del fatto che alcuni modelli ipotizzano condizioni di equilibrio,</p>

¹⁰⁹ USEPA, 1993.

¹¹⁰ USGS, 1998.

¹¹¹ Waybrant et al., 1997a.

¹¹² Reardon, 1995.

	senza valutare le possibili reazioni di superficie che coinvolgono la fase solida. In alcune circostanze gli approcci cinetici potrebbero portare a considerare tassi di formazione di precipitati inferiori rispetto a quelli ottenuti per mezzo di modelli.
--	---

Le prove in colonna sono anche un mezzo per stimare la longevità della barriera, se eseguite utilizzando velocità di filtrazione superiori a quelle che si riscontrano in realtà, così da accelerare il processo di invecchiamento e di intasamento causato dalla formazione di precipitati.¹¹³

Applicazione: test in colonna per valutare la degradazione di una miscela di TCE, Cr(VI), solfato e nitrato mediante Fe⁰, sotto differenti condizioni microbiche.¹¹⁴

Presso l'Università di Iowa (USA) sono stati utilizzati dispositivi a colonna, attraversati dal flusso dell'acqua e contenenti uno strato centrale di ferro granulare, Fe⁰, allo scopo di valutare l'applicabilità e le limitazioni delle barriere a ferro granulare con stimolazione biologica, nel trattamento delle acque di falda contenenti miscele di contaminanti.

I profili di concentrazione lungo le colonne hanno mostrato che la degradazione estensiva di Cr(VI), nitrato, solfato e TCE avviene soprattutto in corrispondenza dello strato di ferro.

In una colonna è stata realizzata *bioaugmentation* (introduzione di microrganismi esogeni) con *Shewanella algae* BRY, un batterio che riduce il ferro, capace di incrementare la reattività del ferro granulare tramite la dissoluzione riduttiva di ossidi di ferro passivanti. Questo intervento non ha stimolato la degradazione del cromo esavalente, che è stato rapidamente ridotto dal ferro; la rimozione del nitrato invece ha subito un notevole incremento, passando dal 15% all'80%. Il solfato è stato rimosso (per il 55%) solo nella colonna in cui l'inoculo era costituito da batteri riducenti il solfato, che in apparenza usano l'H₂, prodotto nella corrosione del Fe⁰, come donatore di elettroni. Infine il TCE è stato degradato sostanzialmente in corrispondenza della zona contenente ferro granulare (50-70%) e l'aggiunta di microrganismi ha influito debolmente sull'efficienza di rimozione (producendo un incremento di circa il 10%).

La colonizzazione microbica della superficie del Fe⁰ è stata confermata tramite analisi al microscopio elettronico.

I reattori a colonna impiegati negli esperimenti avevano di altezza di 30 cm e diametro interno di 2.5 cm ed erano dotati di 5 punti di campionamento laterali, chiusi con valvole Mininert®, collocati a distanza di 5.5, 8.5, 12.5, 17 e 22.5 cm dal punto di ingresso dell'affluente (fig. 6.5).

¹¹³ www.web.genie.it/utenti/r/rsethi/PRB_20progettazione_20l.pdf, p. 7, 12/11/2004.

¹¹⁴ Gandhi et al., 2002.

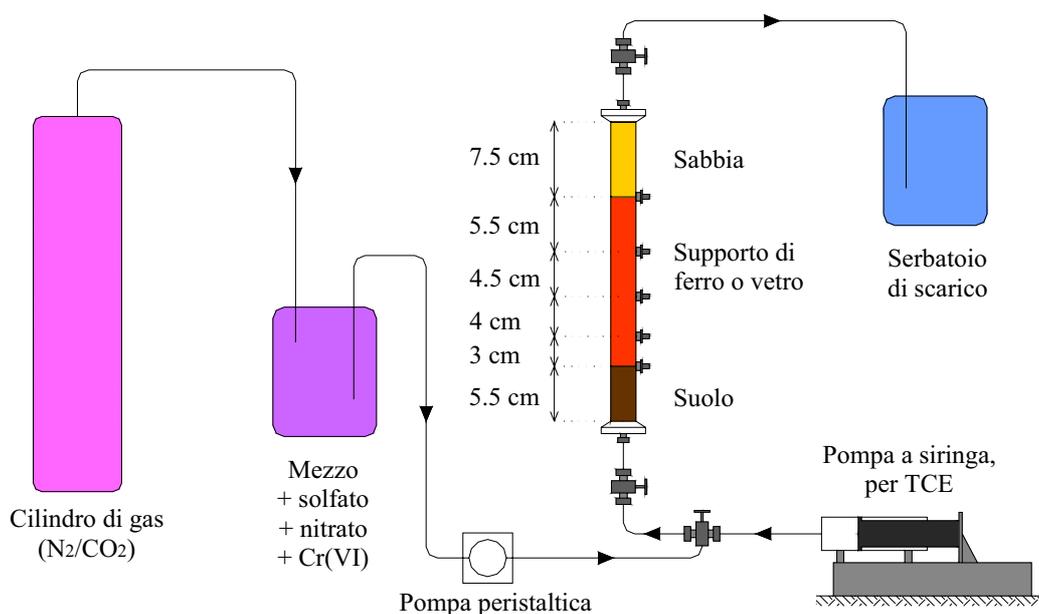


Fig. 6.5 – Colonna a flusso, utilizzata per riprodurre il laboratorio una PRB a ferro granulare.

Sei colonne sono state riempite con uno strato di suolo (in cui poteva verificarsi attenuazione naturale) seguito da uno strato di Fe^0 , rappresentante la barriera e da un ulteriore piccolo strato di sabbia. Le colonne sono state così differenziate:

- *colonna 1 (b)*: è stata sterilizzata con un biocida (Kathon CG/ICP 400 $\mu\text{g/l}$) per individuare il contributo di degradazione dovuto esclusivamente al Fe^0 ;
- *colonna 2 (c)*: non sterilizzata, è servita per determinare se i batteri del suolo, indigeni, avessero colonizzato lo strato di ferro granulare, presumibilmente nutrendosi dell' H_2 prodotto al catodo, nell'ossidazione anaerobica del Fe^0 . Questa colonna ha fornito anche i valori di riferimento per valutare i benefici della bioaugmentation;
- *colonna 3 (d)*: è stata "arricchita" con batteri riducenti del ferro, *Shewanella algae* BRY (ATCC 51181, 10 ml (20 mg proteina/l) in ciascuno dei 5 ugelli) per stabilire se questo inoculo potesse accrescere la reattività del Fe^0 , tramite la dissoluzione riduttiva e/o l'attivazione degli ossidi di Fe(III) ;
- *colonna 4 (e)*: è stata arricchita con l'inoculo di fango anaerobico consortile (6.6 g di solidi volatili sospesi (VSS)/l, 10 ml in ciascun ugello); questa coltura, contenente batteri riducenti del solfato (SRB), aveva lo scopo di valutare l'eventuale incremento della rimozione del solfato, che non reagisce con il Fe^0 ;
- *colonna 5 (a)*: è stata preparata con suolo e grani di vetro inerte, anziché ferro zero-valente, per valutare l'effetto dei microrganismi indigeni sulla degradazione dei contaminanti;
- *colonna 6 (f)*: è stata riempita solo con grani di vetro inerte, con funzione di controllo.

Le colonne sono state nutrite con una soluzione acquosa contenente i minerali (espressi in mg/l di acqua distillata) riportati in Appendice B (tab. B.1), insieme alle caratteristiche degli strati di suolo e di ferro granulare e del campionamento ed ai metodi analitici.

A distanza di 274 giorni dall'allestimento delle prove, sono stati determinati i profili verticali di concentrazione dei contaminanti, lungo le colonne e tali profili hanno mostrato la degradazione diffusa di alcuni inquinanti, principalmente nello strato di ferro granulare. Le figure in Appendice B (fig. B.1÷Bx.4) riportano i profili relativi alle diverse colonne ed ai diversi tipi di inquinanti, dai quali è possibile evincere, per ciascuno di essi, l'entità di rimozione e l'eventuale incremento dovuto alla bioaugmentation. I benefici della bioaugmentation nel ridurre i tempi di degradazione vanno valutati tenendo conto della potenziale formazione di biofilms, che abbassano la permeabilità e l'efficienza della barriera. In particolare, nel caso dei solfati, è stato riscontrato un calo della permeabilità dovuto alla formazione di precipitati di ferro, tra cui: ossidrossidi di ferro (FeOOH), geotite, precipitati di solfuro di ferro, che attestano la riduzione del solfato (ad es. FeS), e precipitati di carbonato come la siderite (FeCO₃) o l'aragonite (CaCO₃). E' evidente che l'elevata alcalinità dell'acqua e gli incrementi di pH dovuti alla corrosione stimolano i processi di precipitazione, compromettendo la longevità delle barriere.

In conclusione, le prove dinamiche condotte in colonna hanno dimostrato che:

- le barriere reattive in ferro possono realmente intercettare e degradare le miscele di contaminanti;
- i microrganismi possono, in alcune circostanze, accrescere l'efficienza di rimozione;
- la bioaugmentation con ceppi specializzati può ampliare il range di contaminanti che possono essere trattati con le barriere permeabili reattive a ferro granulare.

Tuttavia l'effetto dei microrganismi sulla permeabilità a lungo termine delle barriere non è ancora del tutto chiaro; essi possono:

- mediare la dissoluzione o la precipitazione dei minerali, che vanno ad ostruire i siti reattivi;
- formare biofilms, che riducono la permeabilità;
- frenare la riduzione, formando e intrappolando idrogeno gassoso.

6.3 Studi di laboratorio ausiliari

In aggiunta ai batch test ed alle prove in colonna può essere condotta una serie di ulteriori studi di laboratorio più specializzati, che forniscono informazioni utili nel progetto delle PRBs. Tali prove possono essere:

- *misure idrauliche di laboratorio*, che unite a dati raccolti in campo costituiscono l'input per la modellazione del sistema;
- *misure della superficie dei vari materiali reattivi in esame*;

- *analisi dei prodotti precipitati e dei meccanismi di reazione*; tale analisi può svolgersi sia in batch test che con prove in colonna ed è utile per esaminare composti non considerati in precedenza;
- *analisi microbica della fase solida o di campioni di acqua*, prelevati dai sistemi sperimentali (colonne o altro); è utile soprattutto per valutare la capacità del materiale reattivo di stimolare l'attività biologica;
- *prove con traccianti*, su nuclei di materiale reattivo, per valutare l'effetto della precipitazione sull'efficienza del materiale¹¹⁵.

Inoltre possono essere eseguiti *studi mineralogici*, che includono:

- *diffrazione a raggi X (XRD)* : per determinare la presenza e la natura dei prodotti di reazione;
- *scansione al microscopio elettronico (SEM)* : per determinare la morfologia dei precipitati secondari;
- *analisi a raggi X a dispersione di energia (EDX) + SEM* : per valutare i precipitati secondari e la distribuzione qualitativa degli elementi all'interno dei materiali reattivi.

Ulteriori studi possono includere *analisi chimiche di superficie*, tra cui:

- *analisi a trivella elettronica* : per determinare la composizione chimica;
- *spettroscopia fotoelettrica a raggi X* : per determinare la concentrazione degli elementi e il loro stato di ossidazione;
- *spettroscopia a massa ionica secondaria (SIMS)* : per valutare gli elementi costituenti e ottenere il profilo verticale dei livelli di ossidazione.

¹¹⁵Mackenzie et al., 1997; Sivavec et al., 1997.

6.4 Fase modellistica di supporto alla progettazione della barriera¹¹⁶

La modellizzazione del flusso e del trasporto di contaminanti nel sistema acquifero ha lo scopo di:

- determinare la localizzazione e la configurazione ideale della barriera reattiva in relazione al deflusso sotterraneo ed alla disposizione del plume inquinante;
- stimare la velocità dell'acqua all'interno della barriera e quindi il tempo di permanenza;
- valutare la possibilità che si instaurino fenomeni di underflow, overflow o di aggiramento della barriera;
- determinare in maniera accurata la larghezza della cella reattiva o del funnel;
- determinare il volume di materiale di riempimento della barriera;
- stimare la zona di cattura della barriera;
- determinare la localizzazione appropriata dei punti di monitoraggio;
- valutare le conseguenze della perdita di porosità, e quindi di conducibilità idraulica, della barriera sul lungo periodo.

La modellizzazione di flusso e di trasporto si sviluppa ed articola nel corso delle varie fasi della progettazione. Queste includono lo *studio iniziale di fattibilità* ed i *progetti preliminare e definitivo*, la *progettazione della rete di monitoraggio* e lo studio relativo alla *longevità dell'opera*. Per uno studio modellistico si rende indispensabile l'implementazione di un modello numerico di flusso in grado di simulare il comportamento idrodinamico dell'area d'indagine tenendo conto della presenza della barriera (fig. 6.6). I due parametri più importanti che devono essere determinati nel corso di una simulazione di flusso sono la larghezza dell'area di cattura della barriera ed il tempo di permanenza all'interno della cella reattiva. Messo a punto un modello di base, potranno essere studiate le varie configurazioni della barriera che permettono di raggiungere gli obiettivi di bonifica prefissati. Tutto ciò sarà possibile modificando ad esempio la lunghezza e l'orientazione dei setti impermeabili, variando lo spessore o modificando la geometria della cella reagenti o addirittura ipotizzando la presenza di celle reattive multiple.

¹¹⁶ www.web.genie.it/utenti/r/rsethi/PRB_20progettazione_20l.pdf, p. 8-9, 12/11/2004.

Uno studio più sofisticato potrebbe prevedere, oltre alle semplici simulazioni di flusso, la realizzazione di simulazioni di trasporto e di degradazione dei composti durante la fase di attraversamento della barriera.

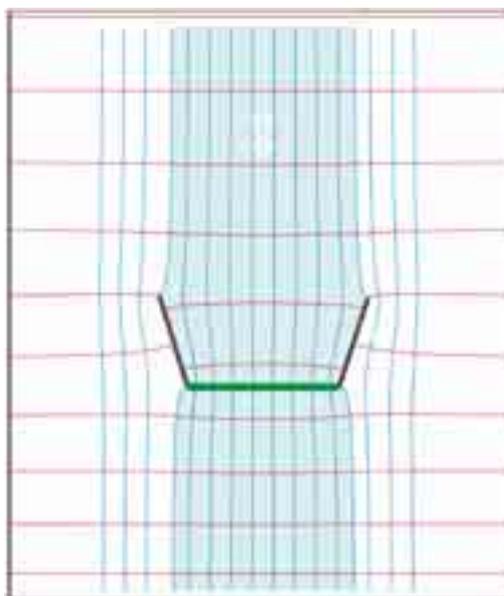


Fig. 6.6 – Esempio di area di cattura di una barriera “funnel and gate” simulata mediante modello numerico di flusso.¹¹⁷

6.5 Determinazione del tempo di residenza

Vengono prese in considerazione due classi di contaminanti:

- a. composti organici volatili (VOCs) clorurati;
- b. composti inorganici.

a) Composti organici volatili (VOCs) clorurati

In presenza di ferro granulare, i contaminanti organici clorurati subiscono degradazione secondo cinetiche del primo ordine. I tempi di residenza possono essere determinati tramite *modelli* che sfruttano come dati in input il tempo di emi-vita e le concentrazioni iniziali degli affluenti (C_0) e forniscono il tempo necessario per il raggiungimento dell'abbattimento desiderato. I più diffusi tra questi modelli riescono a conciliare la

¹¹⁷ www.web.genie.it/utenti/r/rsethi/PRB_20progettazione_20l.pdf, p. 9, 12/11/2004.

degradazione simultanea di composti diversi, oltre formazione e degradazione, in contemporanea, di prodotti precipitati. A titolo di esempio, si considera la degradazione del PCE: nel modello i composti sono prodotti e degradati come descritto dalle equazioni cinetiche del primo ordine ed il modello stesso è espressione della chimica che si svolge in fase acquosa. Per PCE, TCE, cDCE e VC il modello assume la forma mostrata in fig. 6.7:

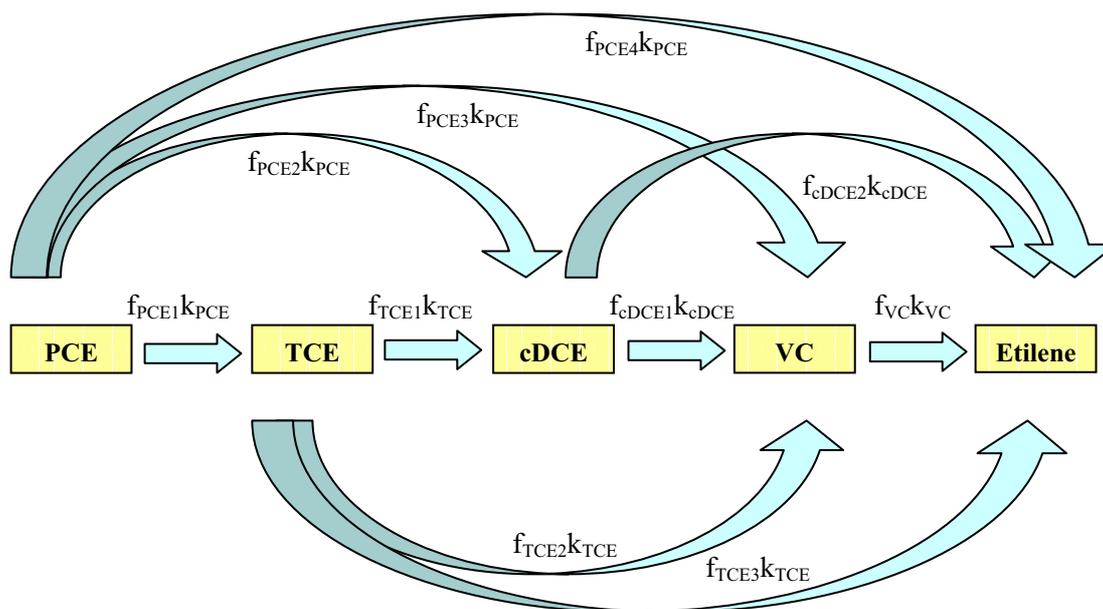


Fig. 6.7 – Modello per la degradazione del PCE.

dove:

f : frazione molare

k : costante del primo ordine.

Per determinare la concentrazione di VOC ad un determinato istante, le equazioni di primo ordine utilizzabili sono sia quelle in forma integrale, sia quelle disponibili in commercio come software.

Il tempo di residenza determinato dai tassi di degradazione dei VOCs misurati in laboratorio con test in colonna deve poi essere aggiustato, per tener conto dell'effetto della temperatura. Le prove si svolgono a temperatura di circa $20^{\circ}\div 25^{\circ}$ C ed i risultati vanno riadattati alla temperatura effettiva del sito (generalmente $10^{\circ}\div 15^{\circ}$ C), sfruttando l'equazione di Arrhenius.

Per il *dimensionamento di massima* di una barriera continua non si tiene conto di tutti i percorsi di degradazione, perché troppo laborioso, e si adotta un modello di degradazione che segue una cinetica del primo ordine. Tale metodo è applicabile solo nel caso di barriere continue, mentre per la tipologia “funnel and gate” gli elementi funnel creano modifiche nel campo di flusso ed è perciò indispensabile creare una modellizzazione di tale campo.¹¹⁸ Si ipotizza il trattamento con ferro granulare di acqua contaminata da solventi clorurati, sebbene il principio sia estendibile ad altri tipi di contaminanti e, in tale schematizzazione, si considerano le grandezze e le espressioni riportate in tab. 6.6.

Tab. 6.6 – Test in colonna, caratteristiche fondamentali.

<i>Velocità di degradazione del composto:</i>	$\frac{dC}{dt} = -\lambda\rho_m C$ (4)	C λ ρ_m	concentrazione dell'idrocarburo clorurato in fase liquida; costante di degradazione di primo ordine (ricavata da test in laboratorio); massa di Fe ⁰ per volume di soluzione;	ML ⁻³ L ³ M ⁻¹ T ⁻¹ ML ⁻³
[integrando]	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\lambda\rho_m t$ (5)	C ₀ t	concentrazione iniziale del solvente clorurato; tempo di permanenza all'interno della barriera reattiva;	ML ⁻³ T
<i>Tempo di permanenza (necessario per raggiungere la concentrazione C):</i>	$t = -\frac{1}{\lambda\rho_m} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ (6)			
<i>Tempo di permanenza (nel caso di reattore a flusso a pistone, quale è una PRB, ed in regime di flusso stazionario):</i>	$t = \frac{\varepsilon V}{Q}$ (7)	ε V Q	porosità della barriera; volume della barriera; portata di acqua in ingresso alla barriera;	adimens. L ³ L ³ T ⁻¹
<i>Portata in ingresso alla</i>	$Q = kiA$ (8)	A	area trasversale attraversata dall'acqua;	L ²

¹¹⁸ www.web.genie.it/utenti/r/rsethi/PRB_20progettazione_20l.pdf, p. 11, 12/11/2004.

<i>barriera (legge di Darcy):</i>		k i	conducibilità idraulica dell'acquifero; gradiente piezometrico;	LT ⁻¹ adimens.
<i>Volume della barriera</i>	$V = \frac{tQ}{\varepsilon}$ (9)			
<i>Massa totale di ferro da impiegare:</i>	$W = V \rho_b$ (10) \Downarrow (9) (8) (6) $W = \frac{tQ}{\varepsilon} \rho_b = \frac{t}{\varepsilon} (kiA) \rho_b =$ $= \frac{kiA \rho_b}{\varepsilon} \frac{1}{\lambda \rho_m} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right)$ (12) \Downarrow $W = \frac{kiA}{\lambda} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right)$ (13)	ρ_b	densità di bulk del ferro, con $\rho_b = \varepsilon \rho_m$ (8)	ML ⁻³
<i>Spessore della barriera (in direzione \perp al flusso)</i>	$S = \frac{V}{A} = \frac{W}{\rho_b A} =$ $= \frac{ki}{\lambda \rho_b} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right)$ (14)			L

Per tener conto dell'incertezza associata alla determinazione dei parametri in gioco si introduce un coefficiente di sicurezza, F, che dà una sovrastima dello spessore e quindi della massa di ferro di usare. Per stimare fattori di sicurezza appropriati sono stati sviluppate delle simulazioni con il "Metodo Monte-Carlo"¹¹⁹. Con concentrazioni dell'affluente variabili del 10%, parametri di reazione variabili del 30% e velocità di falda variabile del 100%, è stato fissato un fattore F pari a 3.5. Con tale valore, e variando le condizioni in campo, il rapporto W/A (massa per unità di superficie trasversale) ha mostrato variazioni nel range 20÷1000 lb/ft².¹²⁰

¹¹⁹ Eykholt, 1997.

¹²⁰ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. C-79, 12/11/2004.

Qualora non sia possibile trascurare la formazione dei prodotti intermedi occorre considerarne tutti i meccanismi di reazione, risolvendo non una bensì un sistema di equazioni differenziali per ottenere il tempo di permanenza nella barriera.

Le cinetiche di produzione e degradazione di un prodotto intermedio possono essere espresse¹²¹ come:

$$\frac{dC}{dt} = -\lambda_1 \rho_m C \quad (15)$$

$$\frac{dD}{dt} = \alpha \lambda_1 \rho_m C - \lambda_2 \rho_m D \quad (16)$$

dove:

D : concentrazione del prodotto intermedio;

α : frazione del composto originario che compare insieme al prodotto intermedio;

λ_2 : costante di reazione del prodotto intermedio.

Risolvendo il sistema si ottiene l'espressione:

$$D = \left(D_0 + \frac{\alpha \lambda_1 C_0}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) e^{-\lambda_2 \rho_m t} - \frac{\alpha \lambda_1 C_0}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_1 \rho_m t} \quad (17)$$

con D_0 concentrazione iniziale del prodotto intermedio. Essendo $\lambda_2 \gg \lambda_1$ si può approssimare la (15) nella forma:

$$D \simeq \left(D_0 + \frac{\alpha \lambda_1 C_0}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) e^{-\lambda_2 \rho_m t} \quad (18)$$

Come nel caso di unica equazione, essendo $Q = nuA$, si otteneva che:

¹²¹ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. C-79, 12/11/2004.

$$\frac{W}{A} = F \frac{nu}{\lambda_1} \ln \left(\frac{C_0}{C} \right) \quad (19)$$

con:

n porosità del suolo;

u velocità media;

così adesso:

$$\frac{W}{A} = F \frac{nu}{\lambda_2} \ln \left(\frac{D_0}{D} + \frac{\alpha \lambda_1 C_0 / D}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) \quad (20)$$

Mentre il TCE si degrada, appaiono spesso in soluzione DCE e CV, in concentrazioni pari a poche unità percentuali rispetto al TCE originariamente presente¹²². L'eq. (20) indica una richiesta di materiale reattivo superiore rispetto a quella data dall'eq. (19).

b) Composti inorganici

Il tasso di reazione per le specie organiche varia ampiamente, in funzione delle caratteristiche specifiche dell'acquifero, dell'acqua di falda e del materiale reattivo. Quindi, per stimare accuratamente il tasso di reazione in campo, occorre eseguire *test di laboratorio* o *test in campo a scala-pilota*. Talvolta lo si può estrapolare dai risultati di batch test, sebbene questi vengano condotti a “breve termine” e non consentano perciò di tener conto dell'accumulazione dei prodotti di reazioni secondarie. Le prove in colonna forniscono invece delle stime più precise del tasso di reazione in condizioni dinamiche, per quanto anche queste siano in qualche modo limitate dalla durata dell'esperimento.

I tassi di reazione ottenuti tramite prove di laboratorio possono essere inseriti in *modelli di trasporto del soluto* per stimare il procedere delle reazioni all'interno di una barriera reattiva. L'applicazione diretta dei tassi ottenuti in laboratorio è possibile invece nel caso di reazioni scarsamente dipendenti dalla temperatura e dai parametri specifici del sito. In particolare il cromo esavalente, Cr(VI), trattato con ferro mostra una lieve

¹²² Focht et al., 1996.

dipendenza dalla temperatura e consente di applicare direttamente i risultati di laboratorio per valutare le prestazioni in campo. I sistemi mediati biologicamente invece sono più sensibili alle variazioni di temperatura e di concentrazione dei nutrienti e perciò è opportuno eseguire, dopo i test in laboratorio, anche test pilota, in campo, per avere una miglior conoscenza dei fattori limitanti.

La stima dei tassi di reazione e dei tempi di residenza deve essere affiancata ad una valutazione della potenziale *variabilità* della barriera. Nella progettazione occorre introdurre opportuni coefficienti di sicurezza che consentano alla struttura di essere efficiente nonostante possibili difetti di costruzione o incertezze nella caratterizzazione del sito; inoltre la velocità del flusso sotterraneo può essere naturalmente soggetta a variazioni temporali anche frequenti e ciò si riflette nella variazione del tempo di residenza nella barriera. Infine il materiale reattivo stesso, nel tempo, subisce variazioni di reattività che ne modificano le prestazioni.

3. PROPOSTA DI PROTOCOLLO PER L'ESECUZIONE DEI TEST DI TRATTABILITÀ, PER PRBS

7.1 Premessa

L'esecuzione di un intervento di bonifica delle acque sotterranee mediante l'utilizzo di barriere permeabili reattive presuppone l'esecuzione di test di trattabilità in laboratorio che consentano:

- 1) di valutare un numero sufficientemente ampio di materiali reattivi;
- 2) di ricavare gli elementi progettuali per la realizzazione della barriera.

Il primo obiettivo può essere agevolmente conseguito mediante l'esecuzione di test "in batch", mentre per il conseguimento del secondo obiettivo si rende necessaria l'esecuzione di test in colonna.

Le modalità di realizzazione dei suddetti test sono brevemente descritte di seguito.

7.2 Test in batch

- 1) Prelevare una quantità di acqua del sito da bonificare, sufficiente all'esecuzione dei test (vedi punto 2). Mantenere il campione di acqua contaminata, opportunamente conservato, in costante agitazione.
- 2) Preparare una serie di bottiglie (3 almeno con funzione di "bianco", ovvero prive di materiale reattivo) da 500 ml in vetro o in materiale tale da non interferire con i composti da trattare (in numero tale da consentire la valutazione di un numero sufficiente di parametri). Se i composti da trattare sono volatili è necessario dotare le bottiglie di una porta equipaggiata con una fiala a carboni attivi per la "cattura" dei composti in forma gassosa (ad es. ORBO della Supelco). Riempire ciascuna bottiglia con materiale/i reattivo/i e acqua contaminata in rapporti variabili da 1:5 a 1:10, facendo sempre in modo di riempire completamente le bottiglie.

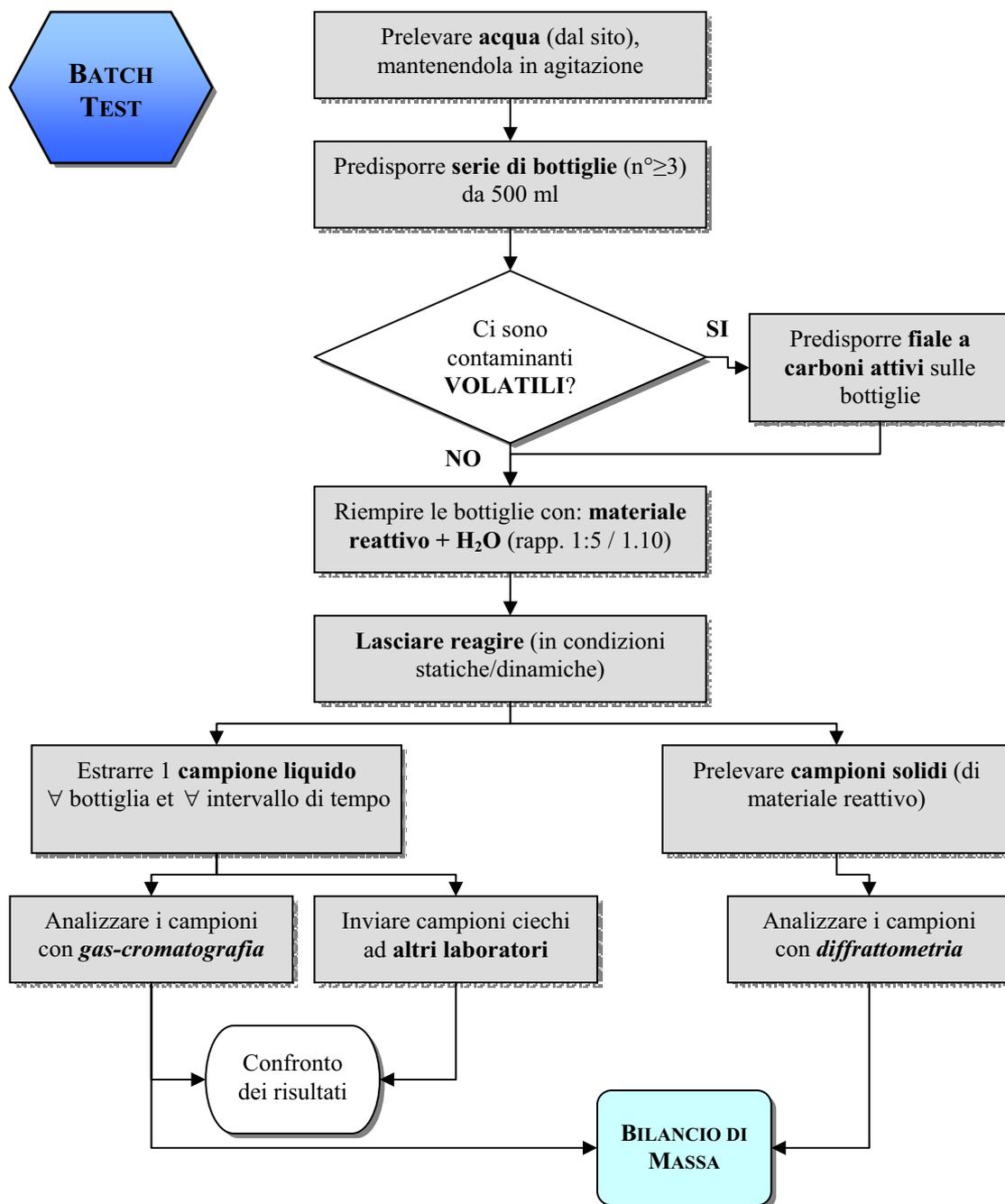


Fig. 7.1 – Diagramma di flusso del Protocollo per l'esecuzione di test di trattabilità *in batch*.

- 3) Lasciar reagire (in condizioni statiche e/o dinamiche) per un tempo variabile (gli intervalli di tempo da analizzare possono essere ad es. 30 min, 1h, 2h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h, 7gg, 14 gg, 21gg, fino ad alcuni mesi; per le prove a lungo termine si può arrivare a 1 o 2 anni).

- 4) Estrarre un campione liquido da ogni bottiglia per ciascun intervallo di tempo (sacrificare il campione) ed analizzare con gas-cromatografia dopo estrazione. Si consiglia di inviare campioni ciechi ad altri laboratori per conferma dei risultati ottenuti. Potrebbe risultare utile analizzare anche i campioni di solido (materiale reattivo) mediante diffrattometria per valutare le caratteristiche qualitative/quantitative degli eventuali precipitati. Tale determinazione può risultare essenziale al bilancio di massa.

7.3 Test in colonna

- 1) Allestire due o più (una almeno con la funzione di “bianco”) colonne in vetro o materiale compatibile con i contaminanti da trattare, di lunghezza opportuna a simulare lo spessore della barriera reattiva. Allestire anche un opportuno sistema di convogliamento del flusso alla colonna (dal basso verso l’alto), secondo gli schemi riportati in letteratura. Il serbatoio dell’acqua da “flussare” all’interno della colonna e le tubazioni devono essere realizzate con materiali inerti rispetto ai contaminanti da trattare. Le colonne devono essere riempite con il materiale reattivo per step successivi, in modo da assicurare l’omogeneità di riempimento e compattate in modo da evitare la presenza di spazi vuoti.
- 2) L’inizio del campionamento della fase liquida dalle porte, dall’inlet e dall’outlet deve avvenire dopo avere “flussato” all’interno della colonna una quantità d’acqua pari ad almeno 30 volte il quantitativo necessario a saturare completamente la fase solida; tale campionamento può avvenire ad intervalli regolari ad es. 30 min, 1h, 2h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h, 7gg, 14 gg, 21gg, fino ad alcuni mesi (per le prove a lungo termine si può arrivare a 1 o 2 anni).
- 3) Il campione liquido estratto da ciascuna porta, dall’inlet e dall’outlet, per ciascun intervallo di tempo deve essere analizzato con gas-cromatografia dopo estrazione. Si consiglia di inviare campioni ciechi ad altri laboratori per conferma dei risultati ottenuti. Potrebbe risultare utile analizzare mediante diffrattometria, al termine dei campionamenti della fase liquida, una volta smontata la colonna, anche i campioni di

solido (materiale reattivo), per valutare le caratteristiche qualitative/quantitative degli eventuali precipitati. Tale determinazione può risultare essenziale al bilancio di massa.

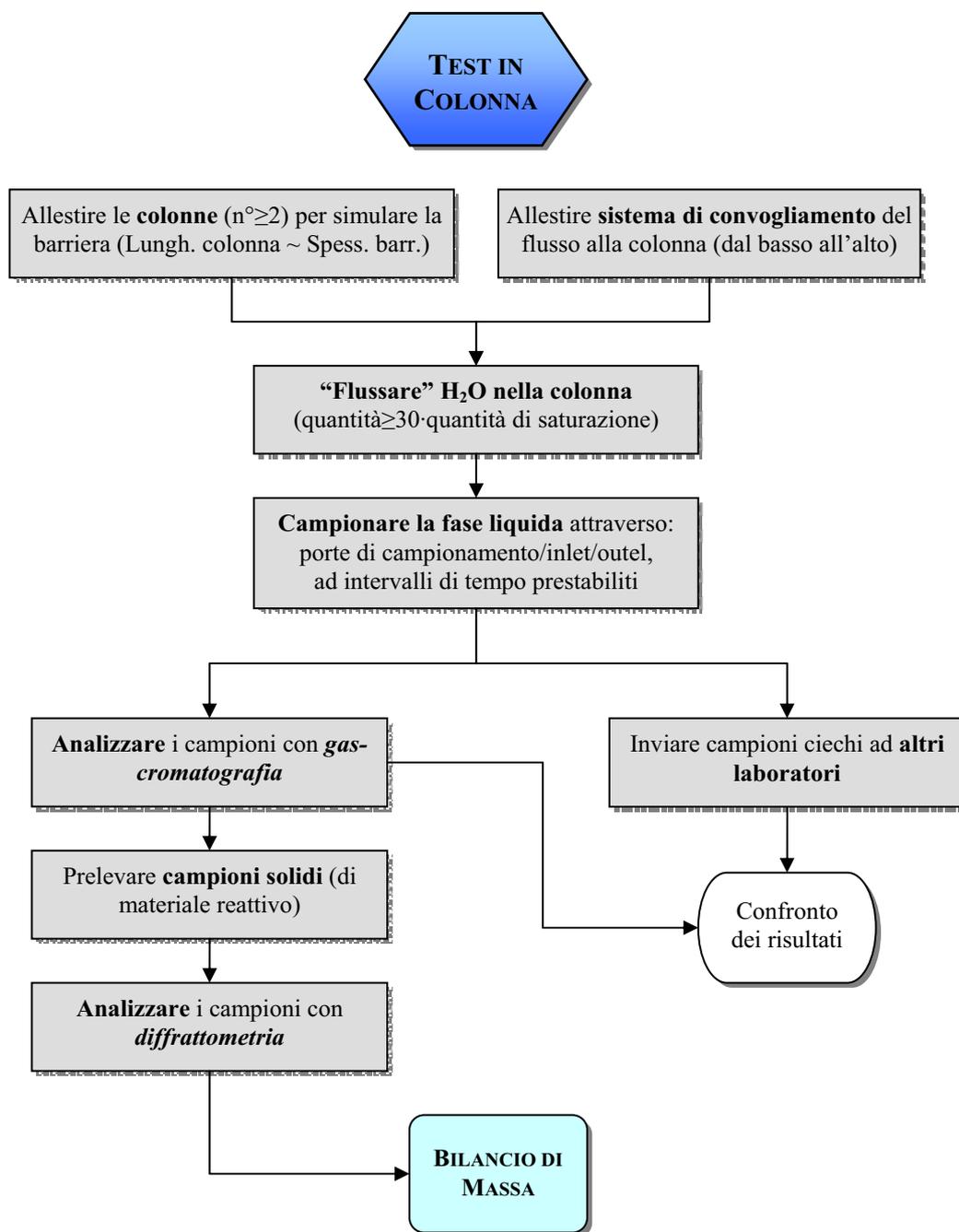


Fig. 7.2 – Diagramma di flusso del Protocollo per l'esecuzione di test di trattabilità *in colonna*.

Per valutare l'effettiva degradazione dei composti organici è opportuno in tutti i casi eseguire un *bilancio di massa* valutando:

- la massa di contaminante target nella soluzione di partenza;
- la massa di materiale reattivo utilizzato;
- la quantità di soluzione contaminata utilizzata;
- il residuo di contaminante target nella soluzione trattata;
- il residuo di contaminante target captato dalle fiale a carboni attivi (gas) o presente all'uscita delle colonne;
- la massa degli eventuali sottoprodotti di reazione;
- la quantità di H_2 generata.

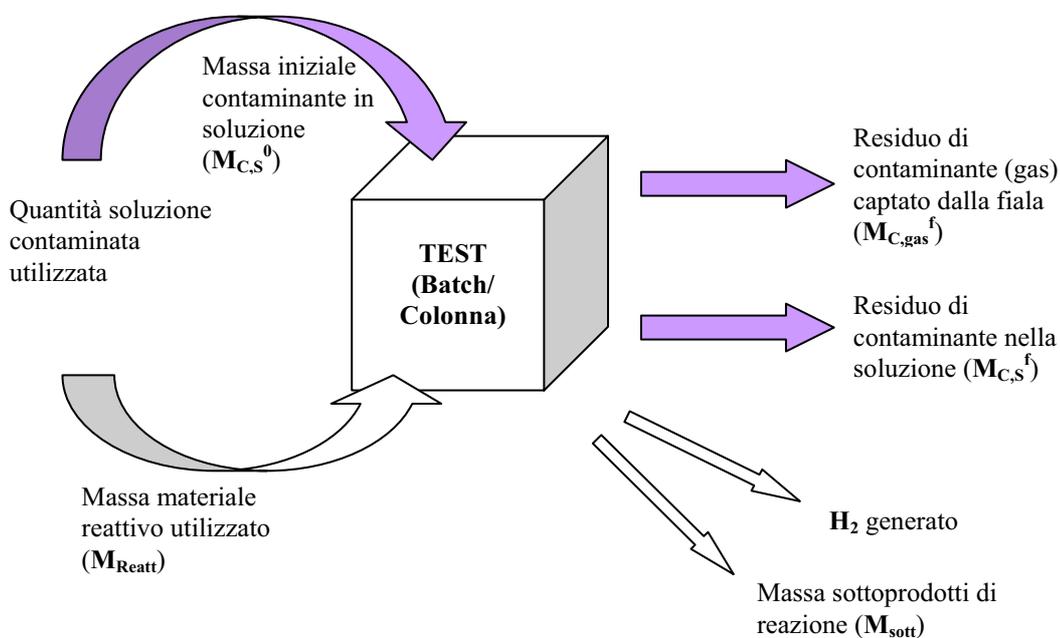


Fig. 7.3 – Rappresentazione simbolica del bilancio di massa.

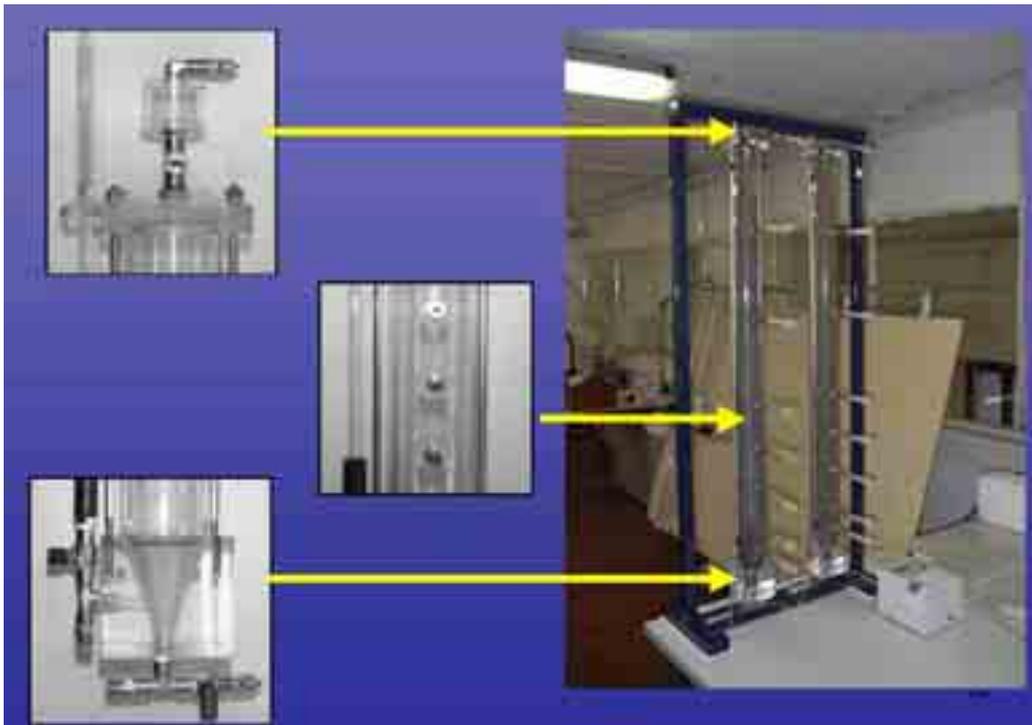


Fig. 7.4 – Esempio di dispositivo per eseguire test in colonna.

8. OSSIDAZIONE CHIMICA *IN SITU*

8.1 Denominazione e classificazione della tecnologia

L'*ossidazione chimica in situ* è classificata come tecnologia di bonifica ed è applicabile a:

- acque sotterranee;
- suolo e sottosuolo.

Sono comunemente diffusi anche altri termini per individuarla, quali *ossidazione in situ* ed *ossidazione avanzata*, o, in inglese, *in-situ chemical oxidation (ISCO)*.

Si tratta di una tecnologia emergente, con grandi potenzialità, che sta incontrando un diffuso interesse in tutto il mondo, sebbene l'efficacia riscontrata sia stata diversa, con notevoli successi ma anche con deludenti fallimenti.¹²³

8.2 Principio base

L'ossidazione chimica è basata sull'iniezione, nel pennacchio contaminato o nella zona della sorgente di contaminazione, di sostanze chimiche ossidanti – con o senza aggiunta di catalizzatori – che reagiscono con gli inquinanti in situ, trasformandoli in composti meno tossici; l'obiettivo è quello di creare una parziale degradazione che possa favorire processi di bioremediation, ovvero arrivare alla completa degradazione, ottenendo come prodotti finali acqua (H₂O) ed anidride carbonica (CO₂).¹²⁴ Questo sebbene, attualmente, non siano ancora completamente noti i prodotti di reazione intermedi per tutti i contaminanti sottoposti a trattamento.¹²⁵

¹²³ www.temi.provincia.mi.it/ambiente/pubblicazione/convegno2k/atti/basel_longoni-ita.pdf, p. 1, 11/10/2004.

¹²⁴ www.frtr.gov/matrix2/section4/4_4.html, (4-4 Chemical Oxidation), 15/10/2004.

¹²⁵ Tunesi et Napoleoni, 2003, p.130.

Tale tecnologia è utilizzabile anche nella zona vadosa, sebbene le applicazioni più comuni abbiano riguardato, ad oggi, le acque di falda, trattate con immissione diretta dei reagenti ossidanti nell'acquifero (fig. 8.1).

Di frequente l'ossidazione chimica *in situ* viene utilizzata per trattare delle sorgenti di contaminazione di dimensioni piuttosto limitate, nelle quali la concentrazione di inquinanti è elevata. Ma in zone in cui le concentrazioni sono basse, o dove sono presenti spessori consistenti di NAPLs, mobili, tale tecnologia è spesso associata a trattamenti ulteriori, quali soil vapor extraction (SVE), nell'insaturo, e air sparging (AR), nell'acquifero, che assicurano efficacia e convenienza economica. Di frequente, il trattamento SVE viene considerato come facente parte del processo ISCO, sebbene non ci sia la necessità specifica di trattare il suolo insaturo, nell'area sorgente. L'uso delle due metodologie combinate può servire a ridurre i rischi associati alla presenza di gas contenenti VOCs, ossigeno, ossidanti e altri prodotti che possono essere generati dagli agenti chimici impiegati.¹²⁶

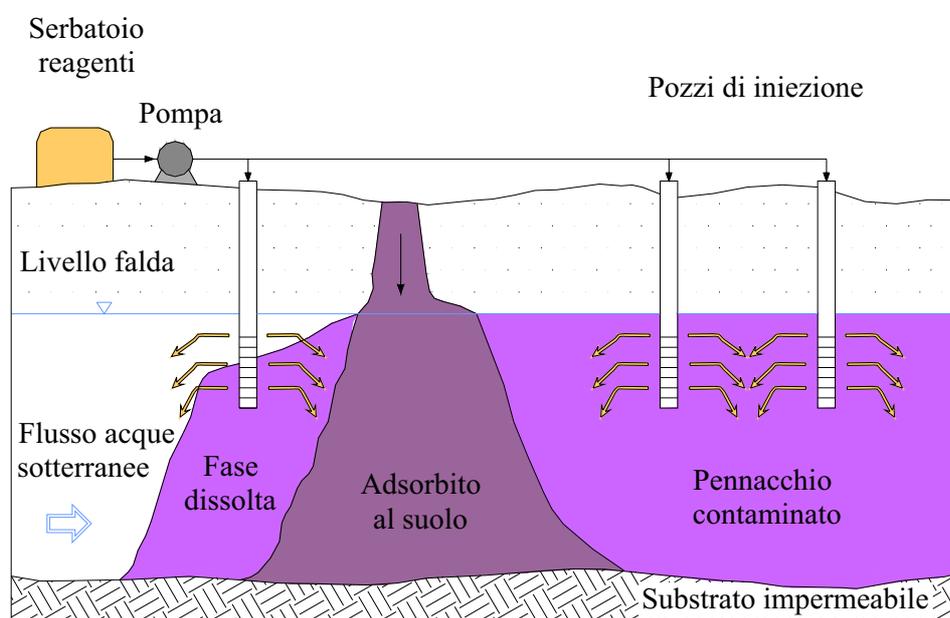


Fig. 8.1 –Rappresentazione della tecnica di ossidazione chimica *in situ*, applicata ad un acquifero.¹²⁷

¹²⁶ www.epa.gov/swrust1/pubs/tum_ch13.pdf, p. 4, 11/10/2004.

¹²⁷ www.enviro.nfesc.navy.mil/erb/restoration/technologies/remed/phys_chem/phc-43.asp, (Chemical Oxidation, In-Situ Tecnology Web page), 11/10/2004.

8.3 Contaminanti a cui si applica

La scelta della sostanza ossidante da iniettare si fa sulla base della tipologia di inquinanti che devono essere rimossi, visto che ciascun contaminante può essere degradato solo da particolari ossidanti.

I contaminanti trattati con successo sono:

- solventi aromatici (BTEX, cioè benzene, toluene, etilbenzene e xilene), sebbene con essi il permanganato sia poco efficace;
- tetracloroetilene (PCE);
- tricloroetilene (TCE);
- cloruro di vinile (VC);
- dicloroetani;
- metil-terbutiletere (MtBE, additivo delle benzine);
- idrocarburi policiclici aromatici (IPA);
- prodotti petroliferi;¹²⁸
- idrocarburi combustibili come benzine, diesel, combustibile per aerei;
- idrocarburi pesanti come l'olio idraulico;
- PCB;
- DNAPL;¹²⁹
- dicloroetilene (DCE);
- composti organici volatili (VOC);
- composti organici semi-volatili (SVOC);
- pesticidi.¹³⁰

I contaminanti su cui il trattamento è inefficace sono:

- idrocarburi alifatici saturi (esano, ottano, ...);
- alcheni clorurati (cloroformio, tetracloruro di carbonio, ...);¹³¹
- metalli pesanti;

¹²⁸ Tunesi e Napoleoni, 2003.

¹²⁹ www.temi.provincia.mi.it/ambiente/pubblicazione/convegno2k/atti/basel_longoni-ita.pdf, p. 7, 11/10/2004.

¹³⁰ www.regione.veneto.it/NR/rdonlyres/B1EFB984-4B6B-4732-BFB5-1DCA9336C954/0/volume2201222.pdf, p. 8, 11/10/2004.

¹³¹ Tunesi e Napoleoni, 2003.

- composti inorganici.¹³²

Il grado di contaminazione necessario per assicurare condizioni favorevoli per l'ossidazione chimica non è un parametro fisso, bensì varia da sito a sito.

Dato che le condizioni del sottosuolo non sono mai completamente caratterizzate, si raccomanda di effettuare *test di trattabilità in laboratorio* e *test pilota in campo* prima dell'applicazione su vasta scala della tecnologia ISCO. Da sempre i suggerimenti convenzionali raccomandano la sperimentazione (testing) di laboratorio, perché i test sono un modo relativamente poco costoso per dimostrare l'efficacia, almeno in condizioni ideali, di una tecnologia innovativa. I test di laboratorio sono molto validi nel fornire le informazioni sulla reazione chimica di ossidazione, valutando la domanda totale di ossidante da parte della matrice oggetto delle bonifiche, e nel fornire una base per controllare le aspettative di tutti le parti interessate sull'efficacia della tecnologia. Una volta che si è dimostrata la chimica dell'ossidazione e valutata la domanda di ossidante, si dovrebbe realizzare un test pilota in campo per mettere a fuoco i problemi del trasporto di massa, ad esempio se è possibile distribuire i reagenti nel sottosuolo del sito con efficacia e senza pericolo.¹³³

Osservazione. Per i trattamenti ISCO in siti contaminati da metil-terbutiletere (MtBE) i dati raccolti in campo sono piuttosto limitati. Alcuni resoconti reperibili in letteratura non riportano misurazioni di concentrazioni che possano assicurare l'efficacia a lungo termine del trattamento e l'assenza di effetti di rebound (cioè di risalita della concentrazione di inquinante dopo l'intervento). Le pubblicazioni che trattano l'applicazione dell'ossidazione chimica in campo con permanganato sono piuttosto esigue, sebbene test di laboratorio condotti di recente mostrino risultati promettenti, e servono perciò delle conferme ottenute direttamente sul campo. Inoltre, nelle reazioni di ossidazione del MtBE si originano prodotti indesiderati quali acetone, TBA (tertiary butyl alcohol) e TBF (tertiary butyl formate). Test di laboratorio hanno indicato che combinando

¹³² www.regione.veneto.it/NR/rdonlyres/B1EFB984-4B6B-4732-BFB5-1DCA9336C954/0/volume2201222.pdf, p. 8, 11/10/2004.

¹³³ www.temi.provincia.mi.it/ambiente/pubblicazione/convegno2k/atti/basel_longoni-ita.pdf, p. 8, 11/10/2004.

raggi ultravioletti (UV)¹³⁴ e perossido di idrogeno nel trattamento del metil-terbutiletere si ottengono quantità minori di sottoprodotti pericolosi, ma i raggi UV possono essere applicati solo ex-situ. Un altro aspetto da considerare è che i trattamenti con tecnologie ISCO sono economicamente convenienti se applicati su zone con elevata concentrazione di contaminante, e possono risultare troppo costosi per intervenire su pennacchi molto estesi e a bassa concentrazione, con sostanze disciolte, quali sono, in genere, quelli in cui il contaminante è il metil-terbutiletere.

8.4 Tecnologia e tipologie realizzative

Le sostanze ossidanti più diffuse nei trattamenti di ossidazione chimica *in situ* sono:

- a) permanganato di sodio (NaMnO_4) o di potassio (KMnO_4);
- b) perossido di idrogeno (H_2O_2);
- c) ozono (O_3);
- d) persolfato di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$);

ciascuna caratterizzata da uno specifico potenziale di ossidazione, E_0 (tab. 8.1).

Tab. 8.1 – Potenziale di ossidazione, E_0 , e altre caratteristiche dei principali agenti ossidanti.¹³⁵ Oss. Il persolfato di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ha $E_0=2.0$, il radicale solfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) ha $E_0=2.5$.¹³⁶

	<i>Reagente di Fenton</i>	<i>Permanganato</i>	<i>Ozono</i>
<i>Stato fisico</i>	liquido	liquido	gas
<i>Composizione molecolare</i>	OH^{\bullet}	MnO_4^-	O_3
<i>Potenziale di ossidazione, E_0 (Volts)</i>	2.80 (OH^{\bullet})	1.70	2.07
<i>Tempo di reazione</i>	molto veloce	lento	veloce
<i>Prodotti finali</i>	Fe^{+3} , O_2 e H_2O	manganese disciolto, MnO_2 e metalli pesanti	O_2
<i>Capacità di stimolare la bioremediation</i>	si (se applicato in condizioni neutre)	sconosciuta	si
<i>Costi</i>	bassi	bassi	alti

¹³⁴ www.epa.gov/swrust1/pubs/tum_ch13.pdf, pp. 15-16, 11/10/2004.

¹³⁵ www.temi.provincia.mi.it/ambiente/pubblicazione/convegno2k/atti/basel_longoni-ita.pdf, p. 3, 11/10/2004.

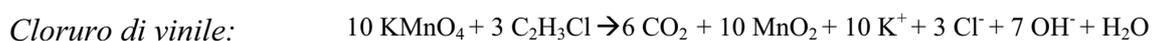
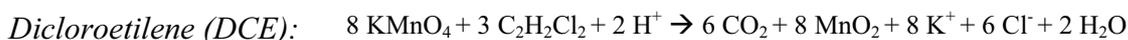
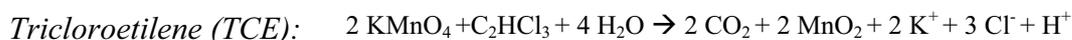
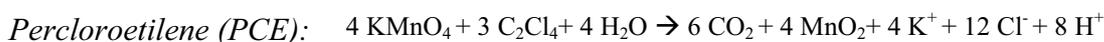
¹³⁶ www.itrcweb.org/ISCO-2.pdf, pp. 11, Gen. 2005.

a) Permanganato

Il permanganato è un agente ossidante con affinità molto forte per i composti organici contenenti doppi legami carbonio-carbonio (C=C), gruppi aldeide (-COH) o ossidrilici (-OH). In quanto sostanza elettrofila, lo ione permanganato è fortemente attratto dagli elettroni dei doppi legami carbonio-carbonio presenti negli alcheni clorurati. In condizioni normali di pH e temperatura, il doppio legame carbonio-carbonio degli alcheni si rompe spontaneamente e gli intermedi di reazione instabili sono convertiti in anidride carbonica attraverso idrolisi o ulteriore ossidazione mediante lo ione permanganato.¹³⁷

In commercio esistono due forme di permanganato: il permanganato di sodio (NaMnO₄) e quello di potassio (KMnO₄) e generalmente si preferisce quest'ultimo, essendo più facile da reperire e meno costoso, oltre che disponibile allo stato solido e per questo più facile da manipolare.

Per il KMnO₄, le reazioni di ossido-riduzione con alcuni idrocarburi clorurati sono le seguenti:



Se la reazione di degradazione è completa, i prodotti delle reazioni finali sono:

CO₂ (*anidride carbonica*) : è presente naturalmente nel sottosuolo (formata: nei processi di decomposizione biologica della sostanza organica e dalla ripartizione del bicarbonato di origine geologica nell'acqua di falda);

MnO₂ (*biossido di manganese*) : è un minerale comunemente presente in natura, ma quando la sua precipitazione al suolo è eccessiva può ridurre la permeabilità, creando difficoltà nell'iniezione del fluido ossidante. Esso è insolubile in acqua, ma lo *ione manganato* (Mn⁺⁴) può essere ridotto a *manganese* (Mn⁺²) disciolto in condizioni riducenti o di basso pH;

Cl⁻ (*ione cloruro*) : tali ioni possono essere convertiti a *cloro gassoso* (Cl₂) a causa delle forti condizioni ossidanti.

Poi il cloro gassoso reagisce subito con l'acqua di falda e quella

¹³⁷ Tunesi et Napoleoni, 2003, p.131.

interstiziale, formando *acido ipocloroso* (HOCl).

L'acido ipocloroso può reagire con il metano (CH₄) dando luogo a *clorometani*, così che le acque sotterranee subito dopo la zona di trattamento possono essere ricche di tali composti. Il fenomeno si esaurisce in breve tempo, visto che le condizioni ambientali naturali non sono anossiche come nella zona di trattamento.

Il permanganato risulta efficace anche nel trattamento di:

- *composti organici* contenenti *gruppi ossidrile*, quali alcoli primari e secondari;
- *acidi organici* quali i fenoli. Tali reazioni di ossidazione sono favorite da pH elevati, quando l'acido organico presenta il gruppo dissociato ed ha carica negativa. Il permanganato infatti, è attratto dalla carica negativa e dà luogo ad una reazione di ossidazione che converte gli inquinanti in: aldeidi, chetoni o acido carbossilico. Aldeidi sature, metil-chetoni e acidi carbossilici alifatici possono essere ulteriormente ossidati dal permanganato, ma, nel caso di idrocarburi più complessi, le reazioni possono essere incomplete.¹³⁸

Inoltre:

- studi recenti condotti a scala di laboratorio hanno dimostrato la sua efficacia nel trattamento di *MtBE*.¹³⁹

b) Perossido di idrogeno (acqua ossigenata: H₂O₂)

Il perossido di idrogeno è un efficace agente ossidante, grazie alla propria capacità di generare radicali liberi. Nelle attività di bonifica, al fine di raggiungere livelli di degradazione dei contaminanti soddisfacenti, in tempi ragionevoli, si utilizza il perossido di idrogeno con l'aggiunta di un catalizzatore metallico. Il catalizzatore più diffuso è il ferro, che viene mescolato al perossido di idrogeno e ad un regolatore di pH, ottenendo una miscela comunemente denominata "*reagente di Fenton*" (o Fenton Reagent, FR), scoperta da H. J. H. Fenton nel 1894. La reazione di base per il processo di degradazione è la seguente:

¹³⁸ www.itcreweb.org/ISCO-1.pdf, pp. 11-12, 11/10/2004.

¹³⁹ www.epa.gov/swerust1/pubs/tum_ch13.pdf, p. 12, 11/10/2004.



Essa dà luogo a radicali ossidrile (OH^\bullet), che sono un agente ossidante non-specifico potente ed efficace. Tali radicali vanno ad ossidare i composti organici, che si trasformano in idrocarburi alifatici meno complessi. I prodotti intermedi sono generalmente acidi mono o di-carbossilici che non sono pericolosi e inoltre l'attacco della sostanza organica volatile non produce composti organici volatili che possano essere rilasciati in atmosfera.

Le ulteriori reazioni in cui si schematizza il processo di Fenton (o Fenton's Reagent Oxidation Process, FROP) sono le seguenti:



L'equazione (3) rappresenta la reazione globale semplificata, per l'ossidazione di un idrocarburo molecolare (RH) alogenato (X), in presenza di ferro catalitico, fino ad ottenere come prodotti acqua, anidride carbonica e il sale alogenato.¹⁴⁰

Le reazioni seguono cinetiche del secondo ordine e sono estremamente rapide;¹⁴¹ ciò rende il "processo Fenton" piuttosto veloce, se paragonato a tecniche che richiedono anni di applicazione, ed esso consente di arrivare alla degradazione dei contaminanti in giorni o settimane. Gli inquinanti sono trasformati in composti finali innocui e/o già presenti in natura, quali:

- *acqua*, H_2O ;
- *anidride carbonica*, CO_2 ;
- *ossigeno*, O_2 .

Inoltre, quando il reagente viene aggiunto in quantità elevata, l'ossigeno liberatosi durante la decomposizione dell' H_2O_2 va ad incrementare il processo di biodegradazione aerobica dei contaminanti, determinando così un effetto collaterale decisamente benefico.

¹⁴⁰ www.enviro.nfesc.navy.mil/erb/restoration/technologies/remed/tds-2071-chem-ox.pdf, p. 1, 11/10/2004.

¹⁴¹ www.frtr.gov/matrix2/section4/4_4.html, (4-4 Chemical Oxidation), 15/10/2004.

L'impiego del reagente di Fenton ha dato buoni risultati soprattutto nel trattamento di:

- *DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid)* cioè liquido denso non in fase acquosa, oltre che con:
- *LNAPL (Light Non Aqueous Phase Liquid)* cioè liquido leggero non in fase acquosa;
- *VOC*;
- *SVOC*;
- *TPH (Total Petroleum Hydrocarbons)*;
- *PCB e/o TCHs*.¹⁴²

Tale tecnologia ha dei *limiti di applicabilità*, in relazione alla permeabilità ed al grado di eterogeneità del suolo; inoltre, in suoli alcalini, la presenza di ioni carbonato e bicarbonato riducono l'efficacia del trattamento, in quanto reagiscono con i radicali ossidrilici. Per cui:

- l'acqua freatica deve avere quantitativi moderati di carbonato di calcio (<400 ppm), di durezza e di sostanza organica naturale;
- nel suolo saturo, cioè nell'acquifero, la conduttività idraulica (K) deve essere $\geq 10^{-5}$ cm/sec;
- il suolo deve avere basso contenuto di argilla, per consentire le operazioni di penetrazione;
- il pH deve essere aggiustato in un range ottimale.

Negli Stati Uniti sono stati messi a punto e brevettati alcuni processi di tipo Fenton, tra cui i processi:

- GeoCleans® basato sull'impiego di acqua ossigenata mescolata con solfato ferroso ed un acido per modificare il pH;
- Isotec® basato sull'impiego di acqua ossigenata mescolata con ferro (probabilmente sotto forma di sale ferrico) e agenti chelanti;
- CleanOX® basato sull'impiego di acqua ossigenata mescolata con un catalizzatore di ferro (non specificato) ed un acido per modificare il pH.

Alcuni dati relativi all'applicazione di questi processi sono riportati in tab. 8.2.

¹⁴² www.enviro.nfesc.navy.mil/erb/restoration/technologies/remed/tds-2071-chem-ox.pdf, p. 1, 11/10/2004.

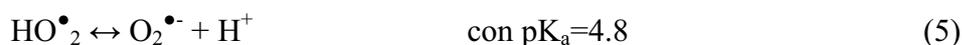
Tab. 8.2 – Alcuni esempi di applicazione dei processi tipo Fenton.¹⁴³

Località sito	Contaminante	Matrice	Installazione	Processo	Concentraz. finale
Army Depot Amnsten, AL	TCE: 1760 mg/kg	suolo	1997, full-scale	GeoCleans ®	TCE: n.d.
Former Sign Manuf. Denver, CO	BTEX: 24 mg/l	acqua	1996, pilot-scale	Isotec®	BTEX: 89 µg/l
Warehouse facility Union County, NJ	MtBE: 6.0 mg/l BTEX: 25.0 mg/l	acqua	1995, pilot/full-scale	Isotec®	MtBE: n.d. BTEX: 25.0 µg/l
Former publischer Framingham, MA	TCA: 4.8÷41 mg/l VC: 0.11÷0.44 mg/l	acqua	1996, pilot/full-scale	CleanOX®	TCA: 440 µg/l VC < 85 µg/l
Active industrial Clifton, NJ	VOC: 44 mg/l TCA: 101 mg/l	acqua	1995, pilot-scale	CleanOX®	VOC: 15 mg/l TCA: 2 mg/l
Westinghouse Site Aiken, SC	TCE: 21 mg/l PCE: 119 mg/l TCE: 10÷150 µg/Kg	acqua e suolo	1997, demonstration	GeoCleans ®	TCE: 0.07 mg/l PCE: 0.65 mg/l

Di recente, nelle applicazioni a scala reale (full-scale), è stato proposto ed analizzato come “strumento” di ossidazione chimica, il *processo di Fenton modificato*, che nasce come evoluzione del processo di Fenton standard, di laboratorio. La procedura di modifica comporta l’utilizzo di catalizzatori alternativi, quali:

- lo *ione ferrico* (Fe^{3+}), che promuove una reazione guidata dallo ione superossido, O_2^- ;
- *ossidi e ossi-idrossidi di ferro*;
- *chelati di ferro*.

Un altro metodo di Fenton modificato è quello che ricorre all’aggiunta di H_2O_2 *in eccesso*, il quale produce una propagazione delle reazioni che generano radicale peridrossico (HO_2^\bullet), radicale anionico superossido ($O_2^{\bullet-}$) e anione idroperossico (HO_2^-).



Il superossido, $O_2^{\bullet-}$, è un debole nucleofilo e un riducente, mentre HO_2^- è un nucleofilo forte.

Watts et al. (1999) hanno suggerito che OH^\bullet , $O_2^{\bullet-}$ e HO_2^- generati nel processo Fenton modificato forniscono una matrice di trattamento con più facilità di quanto faccia il processo standard, rendendo possibile il desorbimento, l’ossidazione e l’attacco dei

¹⁴³ Tunesi et Napoleoni, 2003, p.133.

contaminanti da parte dei nucleofili, in un sistema unico. La notevole reattività del processo modificato è stata dimostrata in merito alla degradazione del tetracloruro di carbonio¹⁴⁴, in uno studio che ha evidenziato come il CCl₄ venga degradato con un meccanismo che prescinde dal radicale ossidrilico, OH•, suggerendo che la specie responsabile sia l'O₂•⁻, sebbene i risultati e i percorsi proposti fossero in disaccordo con i precedenti risultati in merito alla reattività dell'O₂•⁻ in acqua^{145,146}. Sebbene l'O₂•⁻ sia altamente reattivo con il CT nei solventi aprotici^{147,148,149}, è considerato non reattivo con il CT in acqua^{150,151}. Evidenze sperimentali hanno già che il CT è degradabile con un reagente di Fenton modificato con concentrazioni di H₂O₂ >0.1 M.

Sulla base di queste acquisizioni è stato condotto un ulteriore studio con l'obiettivo di individuare, nel reagente di Fenton modificato, le specie reattive responsabili della degradazione del CCl₄, tetracloruro di carbonio (CT)¹⁵². In estrema sintesi, i *risultati* di questa ricerca hanno dimostrato che:

- il reagente di Fenton modificato degrada il CT attraverso un meccanismo che non coinvolge il radicale ossidrilico OH• né il radicale perossico (HO•₂);
- i prodotti di degradazione del CT sono correlati alla degradazione mediante O₂•⁻, l'altra specie di ossigeno reattiva, presente nei processi Fenton modificati;
- sebbene il CT sia non reattivo con l'O₂•⁻ in reazioni acquose con KO₂, l'aggiunta di solventi meno polari dell'acqua, incluso l'HO₂⁻, ne aumenta significativamente la reattività;
- l'incremento di reattività dell'O₂•⁻ in presenza di H₂O₂, composto meno polare dell'acqua, può portare alla decomposizione di altri composti diversi dal CT, che non sono reattivi all' OH•;
- la semplice presenza di H₂O₂ incrementa la reattività dell'O₂•⁻ nei processi Fenton modificati.

¹⁴⁴ Teel et Watts, 2002.

¹⁴⁵ Pignatello, 1992.

¹⁴⁶ Halliwell et Gutteridge, 1985.

¹⁴⁷ Frimer, 1988.

¹⁴⁸ Roberts et Sawyer, 1981.

¹⁴⁹ Roberts et al., 1983.

¹⁵⁰ Asmus, 1988.

¹⁵¹ Monig et al., 1983.

c) Ozono (O₃)

L'ozono è uno degli ossidanti più forti disponibili per l'ossidazione in sito ed è utilizzato per trattare soprattutto:

- *IPA*;
- *BTEX*;
- *VOCs*;

oltre che:

- *composti fenolici*.

In condizioni standard di temperatura e pressione l'ozono si trova nello stato di gas ed è perciò particolarmente indicato per il trattamento della zona vadosa.¹⁵³

L'ozono può produrre l'ossidazione dei *contaminanti organici* in due diversi modi:

- a) direttamente, nel caso di composti aromatici e alcheni clorurati;
- b) per generazione di radicali liberi intermedi; in tal caso il processo è più veloce, in quanto i radicali ossidrilici sono ossidanti non selettivi, che attaccano i contaminanti organici in breve tempo (di solito meno di 10 secondi) e rompono i legami C=C.

Come con il perossido di idrogeno, anche con l'ozono si ha, come effetto collaterale, la stimolazione dei processi di degradazione biologica. L'ozono è instabile e si decompone in ossigeno molecolare, O₂, reso disponibile per le comunità microbiche: nell'arco di 20 minuti circa la metà dell'ozono immesso subisce degradazione, producendo ossigeno molecolare. Al tempo stesso però l'ozono, se presente in quantità eccessive o per tempi troppo lunghi, agisce da agente sterilizzante, inibendo la crescita batterica.

L'ozono deve essere prodotto on-site, in modo da ovviare a problemi di immagazzinamento e trasporto, e ciò comporta un incremento dei costi, rispetto alle altre tipologie di reagenti.¹⁵⁴

¹⁵² Smith et al., 2004.

¹⁵³ www.temi.provincia.mi.it/ambiente/pubblicazione/convegno2k/atti/basel_longoni-ita.pdf, p. 4, 11/10/2004.

¹⁵⁴ www.itrcweb.org/ISCO-1.pdf, p. 13, 11/10/2004.

d) Persolfato di sodio (NaS_2O_8)¹⁵⁵

Il persolfato di sodio è il più nuovo degli agenti ossidanti impiegati nella tecnologia ISCO e le fonti letterarie che trattano l'argomento sono ancora limitate.

I sali di persolfato si dissociano in acqua in anioni persolfato ($S_2O_8^{2-}$) che, sebbene siano forti ossidanti, hanno cinetiche di reazione lente nel distruggere molti composti organici. La tab. 8.3 riporta la solubilità di tre differenti sali di persolfato disponibili in commercio: per le applicazioni ISCO il persolfato di potassio ha una bassa solubilità, mentre l'iniezione di persolfato di ammonio può portare alla formazione di ammoniaca; perciò il sale più comunemente impiegato è il persolfato di sodio.

Tab. 8.3 – Solubilità dei sali di persolfato.¹⁵⁶

<i>Sale</i>	<i>Solubilità (a 25 C°)</i>
Persolfato di <i>ammonio</i>	46 %
Persolfato di <i>sodio</i>	40 %
Persolfato di <i>potassio</i>	6 %

L'anione persolfato è un ossidante più forte del perossido di idrogeno. Le reazioni di decomposizione variano con la concentrazione di persolfato e di ossigeno e con il pH e possono produrre: perossido di idrogeno o perossimonosolfato. In condizioni debolmente acide l'idrolisi dell'anione persolfato produce anioni bisolfati e perossido di idrogeno. La tab. 8.4 mostra la variazione delle reazioni di decomposizione del persolfato al variare del pH.

L'aggiunta di sale di ferro (ferro II) o la presenza di fonti calore aumentano enormemente il potere di ossidazione del persolfato e tale incremento è da attribuire alla produzione di radicali liberi di solfato ($SO_4^{\bullet-}$), che sono frammenti molecolari con un elettrone disaccoppiato, che conferisce loro alta reattività e vita breve. Il radicale di solfato libero è un agente ossidante molto potente, approssimativamente equivalente al radicale ossidrilico generato usando perossido o ozono. Le reazioni che coinvolgono questi radicali possono essere sia reazioni con propagazione a catena che reazioni con arresto a catena. Le

¹⁵⁵ www.itcreweb.org/ISCO-2.pdf, pp. 16÷19, Gen. 2005.

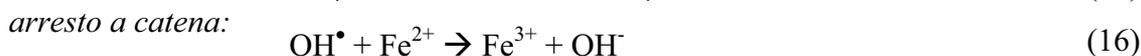
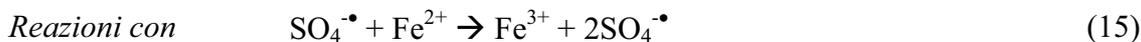
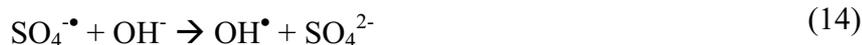
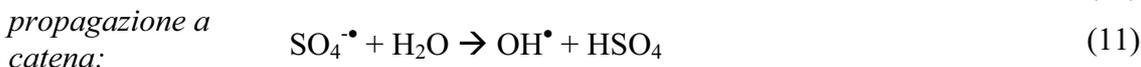
¹⁵⁶ www.itcreweb.org/ISCO-2.pdf, p. 16, Gen. 2005.

prime producono un altro radicale, le seconde no; ambedue le tipologie di reazione possono comprendere o meno reazioni con i composti-bersaglio (i contaminanti).

Tab. 8.4 – Reazioni di decomposizione dell’anione persolfato ($S_2O_8^{2-}$) al variare del pH.¹⁵⁷

<i>pH della soluzione</i>	<i>Reazione</i>
Neutro (=7)	$S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + \frac{1}{2}O_2$
Debolmente acido (3÷7)	$S_2O_8^{2-} + 2H_2O + H^+ \rightarrow 2HSO_4^- + H_2O_2$
Fortemente acido (<3)	$S_2O_8^{2-} + 2H_2O + H^+ \rightarrow HSO_4^- + HSO_5^-$
Alcalino (>13)	$S_2O_8^{2-} + OH^- \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{2-} + \frac{1}{2}O_2$

Di seguito sono riportati esempi di reazioni che coinvolgono radicali liberi e persolfato¹⁵⁸:



Nelle equazioni è riportato come “attivatore” il ferro perché è l’elemento comunemente utilizzato per avviare la produzione di radicali solfato (SO_4^{\bullet}); in realtà

¹⁵⁷ www.itcreweb.org/ISCO-2.pdf, p. 16, Gen. 2005.

¹⁵⁸ Kislenco et al., 1995.

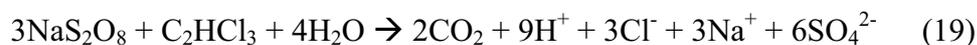
anche altri metalli, quali rame, argento e manganese potrebbero essere utilizzati, sebbene siano raramente impiegati in interventi di risanamento ambientale. Va osservato che il ferro interviene anche nelle reazioni di arresto della catena, perciò la concentrazione di ione ferroso (Fe^{2+}) è importante nel regolamentare l'equilibrio tra reazioni di propagazione e di arresto. Per i radicali liberi di solfato è stato riscontrato un tempo di emi-vita di circa 4 secondi, in condizioni di temperatura elevata ($\sim 40\text{ C}^\circ$)¹⁵⁹. Ci si aspetta che i radicali ossidrili (OH^\bullet) abbiano un tempo di emi-vita minore, essendo cineticamente più veloci. Gli ioni ferrosi richiedono condizioni altamente riducenti e quindi un pH acido per restare in soluzione e per ottenere queste condizioni può essere necessario un abbassamento di pH, così come si fa nei sistemi a perossido di idrogeno. Perché il persolfato sia efficace nelle applicazioni in campo, l'attivatore deve essere immesso e trasportato insieme al persolfato. Uno dei problemi associati ai sali di ione ferroso (Fe^{3+}) è che questi tendono a ossidarsi a ioni ferrici (Fe^{3+}): nel suolo, che ha la capacità di contenere il pH, gli ioni ferrici formati precipitano sulla superficie del suolo stesso, determinando una perdita di reattività del ferro all'aumentare della distanza e con il trascorrere del tempo. Un rimedio è quello che prevede l'uso di *agenti chelanti*, che aiutano a mantenere inalterata la solubilità dello ione ferroso, grazie al gruppo carbossilico degli acidi inorganici (ossalico, citrico). Composti quali EDTA (acido etildiammino-tetra-acetico) STPP (tri-poli-fosfato di sodio) HEDPA (acido idrossido-etilene di-fosforico), che generalmente si utilizzano nei sistemi di Fenton modificati, possono essere impiegati anche in sistemi con persolfato.¹⁶⁰

Un altro approccio per attivare i radicali solfato è quello di produrre un elevato pH. In teoria, una soluzione basica dovrebbe accrescere la produzione di radicali ossidrili liberi (OH^\bullet), visto che possono essere generati dalla reazione di OH^- e di un altro radicale. In fase di ricerca, è stata aggiunta calce per generare un eccesso di ioni ossidrili (OH^-) e quindi il persolfato è stato attivato termicamente per formare radicali solfato liberi (sfruttando il calore di idratazione della calce), ottenendo un efficace metodo di dechlorurazione dei PCBs. Inoltre lavori recenti hanno anche dimostrato che il persolfato, in condizioni alcaline (con pH di 10.5) può decomporre gli etani clorurati, come il TCA (tricloroetano) e il DCA (dicloroetano) ed i metani clorurati, come il tetracloruro di

¹⁵⁹ Banerjee e Konar, 1984.

¹⁶⁰ Liang et al., 2003a; Liang et al., 2003b; Liang et al., 2003c.

carbonio o il cloroformio. La reazione stechiometrica dell'ossidazione diretta del TCE (tricloroetilene) con persolfato di sodio è riportata di seguito:



I processi dei radicali solfato liberi seguono un modello più complesso, articolato nelle fasi di avvio, propagazione ed arresto, come mostrato dalle equazioni 7÷18, e portano alla formazione non solo di radicale solfato (SO_4^{\bullet}) – che è cineticamente più veloce dell'anione persolfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) – ma anche di radicali ossidrili (OH^{\bullet}) e di radicali organici. La formazione di questi radicali multipli costituisce uno strumento molto efficace nella distruzione dei composti recalcitranti. In teoria, se i processi di arresto della catena sono più lenti rispetto ai percorsi di propagazione, allora quantitativi relativamente piccoli di radicali persolfato, inferiori alle quantità stechiometriche previste nell'eq. 19 per l'ossidazione diretta, possono produrre una significativa decomposizione dei contaminanti. Poiché l'anione persolfato è cineticamente lento nell'ossidazione, è stato osservato che la sua interazione con NOM (Natural Organic Matter, materia organica naturale) è piuttosto contenuta e inferiore a quella del perossido o del permanganato. Studi recenti hanno inoltre dimostrato che la *domanda di ossidante del suolo* per i radicali solfato è inferiore a quella per il permanganato e per i radicali ossidrili.

E' stata studiata anche una variante del metodo, in cui a siti contaminati da etani clorurati è stata applicata una "tecnologia termica" in situ, sfruttando in sinergia due meccanismi:

- *degradazione termica dei contaminanti;*
- *attivazione termica del persolfato, per formare radicali solfato liberi.*

L'attivazione termica è molto efficace per avviare il processo di formazione dei radicali solfato e presenta inoltre il vantaggio di degradare termicamente molti dei composti organici volatili (VOCs), riducendo così il quantitativo di persolfato richiesto e compensando il costo per la produzione di calore. Va posta particolare attenzione perché i composti non volatilizzino nel suolo, migrando fuori dal sito prima di essere distrutti. L'ossidazione dei VOCs nell'acqua di falda con persolfato ha anche la proprietà di abbassare il pH. In acqua, senza l'effetto di contenimento del suolo, il pH generalmente

scende fino a 1.5÷2.5, a seconda della quantità di persolfato impiegato. Questo cambio di condizioni potrebbe agire mobilizzando i metalli di origine naturali o antropica, presenti nel suolo. Nel sistema suolo comunque, la caduta del pH non è così marcata come osservato in acqua, vista la capacità del suolo di controllare la caduta di pH e di mitigare la formazione di acido solforico.

In teoria, quando si utilizza persolfato per ossidare VOCs nel suolo o nella acqua, occorre valutare una serie di aspetti.

- lo ione ferroso (Fe^{2+}) non appare essere molto efficace nell'attivare il persolfato con gli etani clorurati (1,1,1-TCA, ...) e con i metani (cloroformio, ...), sebbene studi recenti abbiano dimostrato l'efficacia del persolfato con questi contaminanti, in condizioni alcaline;
- l'effetto catalitico del ferro decade nel tempo e all'aumentare della distanza dal punto di iniezione. (La causa può essere il cattivo trasporto del ferro dissolto (Fe^{2+}) nel sistema, oppure l'esaurimento del ferro a seguito dell'attivazione del persolfato. Il ferro chelato accresce la solubilità del ferro e la longevità dello ione ferroso in acqua);
- i bassi valori di pH possono essere originati dalla decomposizione del persolfato, che determina un aumento della concentrazione di metalli disciolti. (La capacità naturale di "buffering" del suolo può attenuare questo fenomeno);
- il persolfato può degradare metalli teneri come il rame o l'ottone. Perciò i materiali costruttivi usati devono essere compatibili con l'esposizione a lungo termine al persolfato; generalmente si scelgono: acciaio inossidabile, polietilene ad alta densità (HDPE) e PVC;
- il carico di ossidanti (come per le altre tipologie di trattamento) dovrebbe essere determinato prima dell'iniezione;
- all'interno dell'area di trattamento (come per le altre tipologie di trattamento) può esserci la mobilizzazione dei metalli, a seguito di variazioni dello stato di ossidazione o del pH.

Sebbene la letteratura non tratti ancora a fondo questo metodo, basato sull'iniezione di persolfato nel suolo, varie ricerche hanno confermato che i composti chelati di ferro (III)

possono agire con successo come attivanti, nell'ossidazione dei VOCs tramite persolfato. In molti casi l'attività di questi composti è comparabile a quella dei sali di ferro (II). Il ferro-EDTA rimane attivo nel suolo e non precipita come i sali di ferro (II), così da essere trasportato insieme al persolfato. Il *carico ottimale* per l'ossidazione con persolfato è di 100÷200 mg/l come Fe.

La ricerca ha dimostrato inoltre che per controllare il calo di pH è efficace introdurre del *carbonato di sodio* nella miscela di persolfato, in quanto rallenta la reazione del persolfato ma non inibisce l'ossidazione finale dei VOCs. Il *carico ottimale* di carbonato è pari a circa il 20% del carico di persolfato, espresso in moli. Con questi valori, il pH si attesta intorno a 4÷5. Inoltre il carbonato ha l'ulteriore effetto di stabilizzare il persolfato. La concentrazione di persolfato sembra influire sull'efficienza di reazione, che aumenta al crescere della concentrazione.

8.5 Necessità impiantistiche

Un intervento di ossidazione chimica *in situ* si basa sull'introduzione di un reagente chimico ossidante nel sottosuolo, la quale può essere realizzata con tecniche diverse: può avvenire per iniezione, oppure aggiungendo l'ossidante all'acqua di falda estratta e successivamente rimessa in ricircolo, o ancora immettendolo come sale in fase solida (permanganato). Inoltre, le soluzioni possono avere differenti concentrazioni di ossidante e pressioni variabili, che vanno da condizioni di flusso per gravità a condizioni di iniezione ad alta pressione. La scelta del meccanismo di distribuzione ha un impatto significativo sia sul rischio potenziale per la salute e la sicurezza dei lavoratori, sia sulla potenziale efficacia della bonifica.¹⁶¹

Il sistema di iniezione delle sostanze ossidanti è composto essenzialmente da uno o più serbatoi e pompe di immissione, mobili. Inoltre nei casi in cui si ricorre all'ozono è necessario anche un impianto per la produzione dell'O₃ on-site.

Esistono diverse *modalità di iniezione* delle sostanze ossidanti:

¹⁶¹ www.temi.provincia.mi.it/ambiente/pubblicazione/convegno2k/atti/basel_longoni-ita.pdf, p. 5, 11/10/2004.

1. iniezione attraverso pozzi verticali e/o orizzontali preesistenti (utilizzati ad esempio per altri trattamenti);
2. iniezione attraverso pozzi verticali e/o orizzontali appositamente installati;
3. punti di iniezione diretta temporanei, tramite:
 - Geoprobe^{TR};
 - penetrometro a punta conica;
 - sonde ad iniezione direct-push.

Anche i *sistemi di alimentazione* possono essere di diverso tipo:

1. il sistema tradizionale prevede l'impiego di lance di iniezione, con apposito ugello per l'immissione nel terreno della miscela liquida di reagenti ad alta velocità e pressione, in modo da favorirne l'ingresso nelle porosità del terreno stesso.

E' stato perfezionato un prototipo di lancia di alimentazione rotante – adatto per suoli sabbiosi – che va installato verticalmente e, tramite un ugello, produce un getto di miscela in direzione orizzontale; ruotando la lancia il getto può essere indirizzato in un arco completo di 360°.

Un altro brevetto, della Geo-Cleans Technology, propone una lancia di iniezione dotata di una testa per il mescolamento di ossidanti e contaminanti, al fine di ottenere una rapida diffusione e dispersione dei reagenti;

2. la tecnica del “deep soil mixing” – applicata per l'immissione di permanganato di potassio in suoli a bassa permeabilità – utilizza coclee speciali, montate in serie ed equipaggiate con pale meccaniche per il mescolamento del suolo. inoltre, per aumentare la distribuzione dei reagenti, si può iniettare la soluzione liquida in una corrente d'aria, così da ottenere una sorta di atomizzazione del liquido.
3. la tecnica della fratturazione idraulica – applicabile in siti a bassa permeabilità – si realizza in due tempi: in prima istanza si pompano acqua o aria in pressione nel sottosuolo; ciò produce delle fratture orizzontali nel terreno, le quali vengono sfruttate per l'immissione della miscela di reagenti. Va osservato che la spaziatura tra le fratture non è mai inferiore ai 5 piedi¹⁶² (pari a circa 1.52 m) e quindi, se la permeabilità è molto bassa, i tempi di percorrenza restano comunque piuttosto alti.

¹⁶² www.epa.gov/swerust1/pubs/tum_ch13.pdf, p. 10, 11/10/2004.

4. la tecnologia ISCOR (In-Situ Chemical Oxidation through Recirculation) – sviluppata per suolo ad alta permeabilità o laddove non sia accettabile la distruzione del terreno – prevede di iniettare e ricircolare la soluzione ossidante nell’acquifero contaminato, tramite pozzi verticali ed orizzontali, multipli.

In generale, l’iniezione può avvenire a diverse pressioni. Si possono iniettare nei pozzi piccoli quantitativi di reagenti che in periodi piuttosto lunghi percolano nel terreno; con questo approccio la distribuzione degli ossidanti nella zona satura viene regolata dalle caratteristiche idrogeologiche e si riducono i rischi associati al metodo ISCO. Inoltre, a seguito dei tempi di applicazione elevati, gli ossidanti riescono a penetrare più in profondità, anche negli strati a bassa permeabilità.¹⁶³ Nel caso di flussi di iniezione da bassi a moderati si ottengono le condizioni di moto di Darcy, non turbolente, tipiche del mezzo poroso. Per velocità di iniezione elevate invece, il flusso può provocare fratture. La scelta di iniettare a pressioni elevate può garantire una maggiore diffusione laterale della miscela immessa, ma di contro, se la pressione è eccessiva, si creano canali preferenziali che rendono difficile il controllo dei volumi trattati. Inoltre una distribuzione non omogenea degli ossidanti può causare la mobilitazione di contaminanti assorbiti, in zone a minore permeabilità che fino a quel momento non contribuivano alla diffusione dell’inquinante in soluzione.

Indipendentemente dalle pressioni adottate, è opportuno procedere intervallando le iniezioni con fasi di monitoraggio delle acque di falda, per poter raggiungere i risultati di bonifica.

In siti inquinati caratterizzati da eterogeneità del sottosuolo e/o bassa permeabilità della zona insatura la distribuzione dei reagenti può risultare difficoltosa e non omogenea, perciò può essere più efficace una tecnologia di trattamento basata sulla ricircolazione degli ossidanti, piuttosto che su iniezioni singole, sebbene questi sistemi siano soggetti ad occlusioni, dovute alla precipitazione di composti solidi frutto dell’ossidazione. In alternativa, si può ricorrere all’associazione di altre tecnologie, quali l’SVE, per la zona insatura, e l’AS, per la zona satura.

A seconda del tipo di reagente scelto per il trattamento, occorrono inoltre degli accorgimenti particolari:

¹⁶³ www.epa.gov/swerust1/pubs/tum_ch13.pdf, p. 12, 11/10/2004.



Fig. 8.2 – Esempi di applicazioni in campo con processo di Fenton.¹⁶⁴

- se si utilizza reagente di Fenton, esistono diverse soluzioni:
 - a) si iniettano separatamente una soluzione di H_2O_2 al 35% e ioni ferrosi, in modo che la miscelazione e quindi la reazione avvengano solo nel terreno e non nel tubo di immissione;
 - b) si applicano ioni ferrosi direttamente nel suolo, si aspetta il raggiungimento dell'equilibrio e poi si inietta H_2O_2 al 50%, in pressione;
 - c) mediante sonda si inietta direttamente nel suolo una miscela di composti ossidanti, brevettati, contenente H_2O_2 al 5% ed un catalizzatore ferroso. In tal caso l'iniezione avviene durante l'avanzamento della sonda nel terreno;
- se si utilizza permanganato, essendo questo molto più persistente nel terreno, rispetto al perossido di idrogeno, lo si può distribuire:
 - a) per iniezione diretta nel terreno di soluzioni contenenti permanganato. In tal caso si impiegano soluzioni dall'1 al 5%, preparate on-site da cristalli di permanganato;¹⁶⁵
 - b) per immissione di tali soluzioni, o di permanganato solido (che crea una vera e propria barriera reattiva, persistente nel tempo), mediante fratturazione idraulica. Tale metodo può risultare l'unico applicabile nel caso di terreni argillosi;

¹⁶⁴ www.itrcweb.org.

¹⁶⁵ www.enviro.nfesc.navy.mil/erb/restoration/technologies/remed/phys_chem/phc-43.asp, (Chemical Oxidation, In-Situ Technology Web page), 11/10/2004.

Sono state eseguite con successo iniezioni di permanganato dissolto, in pozzi di immissione o di ricircolo, in concentrazioni variabili da 100 a 40 000 mg/l. Oppure sono stati eseguiti interventi con iniezioni di fanghi, soil-mixing o fratturazione idraulica in cui si avevano concentrazioni delle soluzioni di permanganato da 5 000 a 40 000 mg/l o permanganato solido superiore al 50% (in peso).¹⁶⁶



Fig. 8.3 – Operazioni di miscelazione del KMnO_4 .¹⁶⁷

▪ se si utilizza ozono, le modalità di applicazione e di trasporto nel sottosuolo sono diverse rispetto a quelle proprie degli ossidanti in fase acquosa; in quanto l'ozono viene prodotto in fase gassosa, mentre le reazioni di ossidazione hanno luogo principalmente in fase acquosa. Si può immettere l'ozono nel sottosuolo in fase acquosa, o, più comunemente, si inietta ozono gassoso, sia nella zona insatura che nell'acquifero. Nel primo caso la distribuzione dipende dal contenuto d'acqua nel terreno e dalla sua eterogeneità; nel secondo invece l'iniezione segue il meccanismo di flusso tipico di altri trattamenti (quali l'AS), in cui i gas iniettati vanno a sostituire l'acqua nei pori del terreno e creano un flusso.

¹⁶⁶ www.epa.gov/swerust1/pubs/tum_ch13.pdf, p. 14, 11/10/2004.

¹⁶⁷ www.itrcweb.org.



Fig. 8.4 – Azione dimostrativa per l'immissioni di ozono.¹⁶⁸

- se si utilizza persolfato di sodio:

per immettere le soluzioni nel sottosuolo esistono due approcci: l'addizione "in batch" e la ricircolazione. Il persolfato è più persistente rispetto all' H_2O_2 o all' O_3 e perciò il raggio di influenza (R_i), in suoli saturi altamente permeabili, è maggiore. Inoltre, come per il permanganato, con il persolfato non sono richiesti pozzi pressurizzati e c'è un limitato rilascio di gas nei pozzi di immissione. Si può ricorrere a sistemi con ricircolo, nel caso in cui l'area interessata o la quantità di contaminati siano particolarmente grandi. Il tipo e la collocazione dei pozzi, come negli altri casi, variano ampiamente e la scelta va fatta in base al sito, caso per caso.

Ci sono degli accorgimenti tecnologici che consentano di gestire il rischio associato all'applicazione delle tecnologie ISCO:

- usare un field photo-ionization (PID) o un flame ionization detector (FID) e un esplosimetro per monitorare le condizioni di esplosività;
- predisporre, se si utilizza reagente di Fenton, un sistema di raccolta dei vapori, che resti in funzione finché è dimostrato che non c'è ulteriore pericolo;
- utilizzare una sonda di calore per rilevare la temperatura al di sotto della superficie (il perossido di idrogeno ad esempio, si decompone a temperature superiori ai 65 C°);
- monitorare assiduamente le iniezioni di perossido di idrogeno e catalizzatori e fare gli aggiustamenti sulla base dei risultati delle analisi;

¹⁶⁸ www.itrcweb.org.

- controllare che durante il trattamento le pressioni indotte non facciano espandere il plume contaminato.¹⁶⁹

8.6 Prodotti residui e rifiuti

L'ISCO è un trattamento che si esegue *senza* alcuna escavazione e perciò non produce rifiuti. Nonostante ciò gli *agenti ossidanti* presenti in eccesso possono costituire dei residui di trattamento. Inoltre, qualora le pressioni di iniezione siano troppo elevate – soprattutto nel caso si utilizzi ozono – gli *inquinanti volatili* presenti nel terreno possono subire un passaggio dalla fase acquosa alla fase di vapore e ciò rende necessario un sistema di trattamento dei gas.

8.7 Scala di applicazione, sviluppo e diffusione

La scala di applicazione dell'ossidazione chimica in situ è piuttosto *variabile*: il volume trattato varia in relazione alle caratteristiche idrogeologiche del sito, al numero di punti di iniezione che vengono realizzati ed al loro raggio di influenza.

Attualmente questa tecnologia “emergente” è piuttosto diffusa negli Stati Uniti, sebbene necessiti ancora di una serie di approfondimenti conoscitivi. Sono perciò in atto molteplici *attività di ricerca*, sia in laboratorio che a scala pilota, per:

- lo studio e l'ottimizzazione di alcuni parametri guida del processo, tra cui le variazioni di pH;
- l'identificazione di alcuni prodotti intermedi dannosi;
- la persistenza dei radicali liberi (generati nei processi che usano reagente di Fenton o ozono);
- la definizione della stechiometria delle reazioni, per evitare di introdurre reagenti ossidanti in eccesso.

¹⁶⁹ www.epa.gov/swerust1/pubs/tum_ch13.pdf, p. 11, 11/10/2004.

Inoltre si mira ad un progressivo miglioramento delle caratteristiche costruttive dei pozzi di immissione.

8.8 Tempi di applicazione ed efficienza

Un trattamento di ossidazione avanzata può avere durata variabile tra *alcuni giorni* e *alcuni mesi*, a seconda:

- dell'estensione dell'area da trattare;
- delle proprietà della acquifero;
- del flusso di immissione dei reagenti;
- dell'obiettivo della bonifica.

Le applicazioni di reagenti sono ripetute a distanza di tempo e sempre accompagnate da campagne di monitoraggio, per il fatto che è necessario attendere il ristabilirsi di condizioni di equilibrio tra i contaminanti assorbiti al suolo e le acque sotterranee; del resto il raggiungimento degli obiettivi di bonifica è legato alla effettiva degradazione delle sostanze assorbite alla fase solida, le quali possono subire nel tempo fenomeni di rilascio.

Le efficienze di rimozione del trattamento sono piuttosto variabili, in relazione al tipo di inquinante e di reagente impiegato. In letteratura sono riportati diversi valori (tab. 8.5).

Tab. 8.5 – Efficienze di rimozione tramite tecnologia ISCO, per alcuni tipi di contaminanti.¹⁷⁰

<i>Contaminanti</i>	<i>Reagenti ossidanti</i>	<i>Efficienza (%)</i>
TCE e PCE	permanganato	> 99
DNAPLs	reagente di Fenton	> 90
VOCs	perossido di idrogeno (H ₂ O ₂)	70 ÷ 90
IPA e PCP	ozono (O ₃)	67 ÷ 90
PCE	ozono (O ₃)	> 91

¹⁷⁰ Tunesi et Napoleoni, 2003, p.135.

8.9 Elementi da valutare in sede di istruttoria progettuale

Perché un intervento di ossidazione avanzata abbia successo devono verificarsi due situazioni:

1. efficacia della reazione di ossidazione e abilità di controllarne lo svolgimento;
2. effettiva distribuzione dei reagenti nelle zone contaminate.

Il realizzarsi di tali situazioni e di conseguenza l'esito della bonifica, sono condizionati da una serie di elementi, di seguito citati:

a) Condizioni di applicabilità al sito

- Tipologia del contaminante.
- Assenza di eterogeneità stratigrafiche.
- Buona permeabilità, del terreno.
- Basso contenuto di sostanza organica, nel terreno.
- Basso contenuto di ferro in forma solubile, nel terreno.
- Condizioni di pH adeguate:
 - con permanganato pH=7 ÷ 8 (valori ottimali)
 - pH=3.5 ÷ 12 (estremi di compatibilità)¹⁷¹,
 - con reagente di Fenton pH=2 ÷ 4 (comunque efficace fino a 7),
 - con ozono pH tipici dei suoli.

Osservazione. Esiste un processo Fenton “modificato” che agisce in condizioni di pH neutro o anche più elevato, sfruttando perossidi solidi e catalizzatori metallici o organo-metallici, con il vantaggio di non dover ricorrere all'acidificazione delle acque di falda. Il processo produce un mix di reazioni di riduzione ed ossidazione e ciò regola la dissoluzione e la formazione di perossido di idrogeno, moderando la sua reazione con i contaminanti. In questo modo il rilascio di ossidanti e di ossigeno avviene in un arco di tempo più lungo promuovendo la degradazione aerobica.¹⁷²

¹⁷¹ www.frtr.gov/matrix2/section4/4_4.html, (4-4 Chemical Oxidation), 15/10/2004.

¹⁷² www.epa.gov/swrust1/pubs/tum_ch13.pdf, p. 10, 11/10/2004.

In fase di caratterizzazione del sito occorre raccogliere tutti i dati necessari alla costruzione del Modello Concettuale idrogeologico, oltre che ulteriori elementi quali la topografia, la presenza di strutture ed edifici in superficie e di strutture e reti tecnologiche interrato. Altra fase importante è la caratterizzazione geochemica del sito.

d) Elementi, geologici e chimici, necessari alla progettazione

- **Classificazione del suolo** Per valutare l'applicabilità dell'agente ossidante, occorre una analisi qualitativa del terreno, che rilevi sia le eterogeneità, dalle quali dipende la diffusione dell'ossidante, sia la porosità, utile per stimare la velocità dell'acqua.
- **Concentrazione dei contaminanti** Occorre determinare:
 - la distribuzione della contaminazione;
 - la massa totale di inquinanti in fase acquosa;
 - l'eventuale presenza di fase organica separata (DNAPL o LNAPL);allo scopo di fissare:
 - la quantità di agenti ossidanti;
 - i punti di iniezione.
- **Contenuto di sostanza organica naturale** E' importante stimarlo perché le sostanze organiche naturalmente presenti nel suolo e/o nelle acque consumano i reagenti ossidanti immessi, rendendo necessaria l'iniezione di quantitativi maggiori di sostanze chimiche. Tali reazioni comportano perciò una diminuzione di efficacia del trattamento.
- **COD (Chemical Oxygen Demand)** E' un parametro essenziale per definire la domanda di ossidanti. Il valore di COD infatti, include il potenziale di ossidazione: della sostanza organica naturale presente, del ferro, del manganese, dell'arsenico, del monossido di carbonio (CO), del metano (CH₄) e dell'acetato.
- **pH (:del suolo e/o delle acque sotterranee)** E' un parametro utilizzato per la scelta dell'agente ossidante appropriato, oltre che per stabilire le condizioni iniziali del sito.
- **Permeabilità del terreno** Si utilizza (insieme alla velocità di decomposizione dell'agente ossidante) per decidere:
 - il posizionamento dei pozzi;
 - la frequenza delle applicazioni;
 - la concentrazione dell'agente ossidante,

visto che le misure di permeabilità consentono di stimare la zona di influenza di ciascun punto di immissione e la velocità del flusso di falda.

- [VOC], [CO₂], [O₂]¹⁷³ e limite inferiore di esplosività

Sono parametri utili per controllare la possibilità di reazioni esplosive durante le reazioni di ossidazione nel suolo, soprattutto in presenza di strutture superficiali o interrato. La misura di tali parametri consente di stabilire le condizioni iniziali e di monitorare la migrazione dei gas.
- Contenuto di ossigeno disciolto in acqua e potenziale redox

Consentono di:

 - verificare l'applicabilità di un agente ossidante;
 - stabilire le condizioni iniziali;
 - prevedere eventuali fenomeni di speciazione e di mobilità dei metalli presenti in soluzione.

Per il permanganato:

- [] di manganese nel suolo e nelle acque di falda

I valori post-trattamento non devono scostarsi significativamente dai valori di fondo esistenti. (Attenzione particolare va posta nel caso di vicinanza con fonti di approvvigionamento di acqua potabile).
- Impurezze nel permanganato

In commercio si trovano sali di permanganato che contengono metalli (soprattutto cromo) come impurezze. Essi possono contaminare fonti di acqua potabile.

Per il reagente di Fenton:

- Contenuto di ferro nel suolo e/o nelle acque di falda

Il valore iniziale consente di calcolare la quantità di ferro da aggiungere. (Il sovradosaggio può causare una riduzione di permeabilità, dovuta alla precipitazione di ossidi di ferro che possono interferire con le reazioni di ossidazione).
- pH ed alcalinità del suolo e/o delle acque di falda

La misura di tali parametri consente di determinare la necessità di eventuali aggiustamenti di pH.
- Velocità di degradazione del reagente di Fenton

Il reagente si degrada facilmente al contatto con suolo e acqua di falda.

Per l'ozono:

- pH ed alcalinità del suolo e/o delle

La misura di tali parametri consente di determinare la necessità di eventuali aggiustamenti di pH.

¹⁷³ Il simbolo [] indica la concentrazione del composto tra parentesi.

acque di falda

- **Conenuto d'acqua nel terreno** L'efficienza di un trattamento con ozono si riduce all'aumentare del contenuto d'acqua. Infatti, la presenza di acqua nei pori riduce la permeabilità del terreno all'aria, ostacolando il flusso di ozono verso la zona contaminata.

c) Parametri di progetto

- *Concentrazione dei reagenti:*

occorre determinare:

- la concentrazione di ogni agente ossidante da iniettare;
- il volume totale da immettere,

considerando la dose totale di ossidante richiesta sia dalle reazioni stechiometriche sia dalle caratteristiche idrogeologiche del sito che condizionano l'applicabilità e calcolata anche in base al volume della porosità efficace.

L'immissione di un quantitativo eccessivo di soluzione reagente può causare la diluizione della contaminazione.

Nelle applicazioni commerciali:

- nel *processo di Fenton*: si usa una miscela contenente dal 5 al 35% in peso di H₂O₂.

Le prime applicazioni dell'ossidazione chimica in situ ricorrevano all'uso di elevate concentrazioni di perossido di idrogeno in acqua (dal 35 al 50%), con lo scopo di generare un calore in eccesso che servisse a volatilizzare le concentrazioni residue del contaminante. Sfortunatamente, la reazione è stata a volte incontrollata ed ha provocato l'innalzamento eccessivo della temperatura del sottosuolo, dal momento che le reazioni sono sufficientemente violente da causare elevati incrementi di temperatura e possibili esplosioni. La chimica di Fenton è stata migliorata, così che non sono più necessarie temperature elevate per raggiungere l'obiettivo e sono stati conseguiti buoni risultati impiegando concentrazioni relativamente basse di perossido di idrogeno, variabili dall'8 al

12 %. A queste concentrazioni, l'aumento di temperatura tipico ai punti di immissione è inferiore a 5° Celsius.¹⁷⁴

Il peso iniziale di H₂O₂ da iniettare e la quantità di ioni ferrosi da aggiungere dipendono dal livello di contaminazione, dalle caratteristiche del terreno e dal volume di terreno/acqua sotterranea da trattare. Talvolta si possono iniettare reagenti in eccesso, allo scopo di ritardare la composizione del perossido di idrogeno, garantire un maggior tempo di contatto tra H₂O₂ e contaminanti, far avvenire l'ossidazione anche a profondità maggiori. Se il pH naturale non è sufficientemente basso (2÷4) si possono aggiungere in soluzione degli acidi;

- il *permanganato di potassio* viene miscelato in concentrazioni variabili da 0.5 al 40%; ma il valore effettivo di concentrazione varia in base alla temperatura ed ai solidi disciolti nell'acqua di soluzione e generalmente tale intervento non richiede modificazioni del pH;
- il *permanganato di sodio* si trova in commercio in forma liquida al 40% in peso e le concentrazioni tipiche di iniezione variano fino al 25%. Va osservato che il permanganato rimane stabile nel sottosuolo per diversi mesi;
- l'*ozono* viene generato in sito allo stato gassoso, a partire da ossigeno atmosferico o compresso. Le concentrazioni sono nel range del 5% in peso quando viene prodotto da ossigeno puro e dell'1% quando viene generato da aria atmosferica. Come le concentrazioni, anche la velocità di flusso del gas prodotto dal generatore varia in un range piuttosto limitato.

La capacità di un generatore di ozono viene generalmente espressa in termini di massa che fuoriesce per unità di tempo (es. Kg/giorno); i generatori funzionano producendo un flusso continuo di ozono e la capacità richiesta dipende: dalla quantità complessiva di ossidante richiesta, dai flussi di gas che il sottosuolo può accettare e dalla tempistica prevista per il trattamento. Ad esempio: se in un sito la richiesta complessiva di ozono è di 7000 lbs (libbre) e si è stimato un periodo di trattamento pari ad 1 anno, allora la capacità del generatore di ozono risulta pari a $7000 \text{ lbs} \div 365 \text{ giorni} \approx 20 \text{ lbs/giorno}$.¹⁷⁵

¹⁷⁴ www.temi.provincia.mi.it/ambiente/pubblicazione/convegno2k/atti/basel_longoni-ita.pdf, p. 6, 11/10/2004.

¹⁷⁵ www.itcreweb.org/ISCO-1.pdf, p.15, 11/10/2004.

▪ *Modalità di distribuzione dei reagenti:*

al fine di garantire il completo trattamento della zona contaminata, è necessario fissare opportunamente:

- numero dei punti di iniezione;
- localizzazione dei punti di iniezione,

ricorrendo a modelli numerici per il calcolo del raggio massimo di distribuzione degli ossidanti.

Data l'incertezza sia nei dati di caratterizzazione che nell'efficacia delle reazioni di ossidazione, si rende indispensabile procedere per fasi, realizzando i pozzi di immissione in tempi successivi e provvedendo alla regolazione dei flussi di immissione di reagente sulla base della risposta effettiva del sito, sfruttando i risultati di ciascuna fase per ottimizzare la successiva. I fattori principali che determinano la possibilità di contatto tra il contaminante e l'agente ossidante sono:

- le condizioni geologiche ed in modo particolare l'eterogeneità;
- il trasporto degli ossidanti, che è limitato dalla loro velocità di reazione con gli inquinanti; la concentrazione diminuisce al procedere della reazione e perciò il raggio effettivo di trattamento risulta inferiore al raggio idraulico (o pneumatico, per l'ozono). Maggiore è la velocità di reazione, minore è il tratto percorso dagli agenti ossidanti e quindi minore risulta l'ampiezza della zona trattata.

La modellazione del trasporto di ossidanti reattivi è in fase di sviluppo, sebbene non sia ancora applicabile nell'attività di progettazione di routine e comunque modelli di trasporto sia numerici che analitici sono stati utilizzati per valutare la dipendenza del trasporto di ossidanti dai vari parametri. Clayton (1998) ha sviluppato modelli per valutare gli effetti dei parametri idraulici e delle reazioni cinetiche di primo e secondo ordine ed i risultati hanno mostrato che gli ossidanti tendono a muoversi esternamente rispetto al fronte di reazione e, mentre il materiale ossidabile viene consumato in prossimità del punto di iniezione, gli ossidanti possono migrare per lunghi tratti. Sempre Clayton (1998) fornisce una soluzione analitica per la massima distribuzione dell'ossidante, in stato stazionario, attorno al punto di iniezione, ottenuta combinando

l'equazione del flusso radiale con quella della reazione di decadimento dell'ossidante, del primo ordine.¹⁷⁶

8.10 Sicurezza degli operatori

Nella fase di progettazione si deve tener conto che tutte le operazioni devono essere svolte in condizioni di sicurezza per i lavoratori. *“L'applicazione di un intervento di bonifica/ messa in sicurezza permanente e ripristino ambientale di un sito inquinato deve garantire che non si verifichino emissioni di sostanze o prodotti intermedi pericolosi per la salute degli operatori che operano sul sito, sia durante l'esecuzione delle indagini, dei sopralluoghi, del monitoraggio, del campionamento e degli interventi. Per ogni sito in cui i lavoratori sono potenzialmente esposti a sostanze pericolose sarà previsto un piano di protezione con lo scopo di indicare i pericoli per la salute e la sicurezza che possono esistere in ogni fase operativa ed identificare le procedure per la protezione dei dipendenti.(...)”*¹⁷⁷

Due rischi comuni per la sicurezza nell'applicazione dell'ossidazione chimica in situ sono:

- il rischio potenziale causato dall'uso di prodotti chimici pericolosi;
- la possibilità di reazioni incontrollate.

Il perossido di idrogeno ed il permanganato di potassio sono tossici e se inalati producono irritazione dei tratti respiratori; l'inalazione di polveri o vapori in grosse quantità o per tempi prolungati può produrre edema polmonare e distruzione dei tessuti polmonari. Essendo tali composti scarsamente volatili, il rischio incorre solo qualora ci sia una manipolazione errata, che produce eccessiva formazione di polveri e vapori e viene meno a reazione completata, quando si formano prodotti finali innocui. A tale proposito, mentre il perossido di idrogeno si degrada in un periodo che va da alcune ore ad alcuni giorni, il permanganato persiste anche per dei mesi. L'altro rischio associato alla manipolazione di questi composti è quello legato al contatto cutaneo, che può produrre bruciore e lesioni a pelle, occhi e mucose.

¹⁷⁶ www.itcreweb.org/ISCO-1.pdf, p. 16, 11/10/2004.

In quanto ossidanti chimici, il perossido di idrogeno ed il permanganato di potassio sono anche potenzialmente infiammabili ed esplosivi, qualora vengano in contatto con dei combustibili; le reazioni sono violente e avvengono con rilascio di ossigeno gassoso, che può alimentare la fiamma o l'esplosione. Inoltre il perossido di idrogeno può rapidamente auto-decomporsi quando è a contatto con metalli o con materiali combustibili ad elevata temperatura, liberando calore ed altro ossigeno gassoso e per evitare tale rischio occorre utilizzare delle soluzioni con concentrazione inferiore all'11%.

Per l'ozono vengono meno i problemi legati al trasporto ed alla manipolazione perché viene prodotto in sito, ma l'ozono puro è comunque un gas esplosivo oltre che un agente ossidante. Nelle applicazioni è utilizzato in forma diluita, mescolato ad aria e quindi potenzialmente meno pericoloso, sebbene concentrazioni superiori a 2 ppm possono causare irritazione o danneggiare gli occhi ed i tratti respiratori.¹⁷⁸

Poiché i forti ossidanti impiegati sono altamente corrosivi e potenzialmente esplosivi, si deve tenere una cura particolare nelle attività sul campo, soprattutto nel maneggiare e nell'immettere la soluzione. Sono qui riportate delle indicazioni per gestire il problema sicurezza:

- le operazioni devono essere eseguite da personale qualificato;
- devono essere rispettate le procedure appropriate;
- le operazioni non devono essere avventate;
- si devono utilizzare ossidanti nelle minime concentrazioni possibili;
- il personale deve indossare gli appositi dispositivi di protezione individuale (DPI);
- il personale deve operare in aree ben ventilate per minimizzare il rischio di inalazioni;
- la movimentazione degli ossidanti deve avvenire in maniera opportuna e controllata.

L'ossidazione chimica è una reazione esotermica che genera calore che può innalzare la temperatura e pressurizzare i gas, a seconda delle velocità di caricamento e di reazione e questi rischi possono essere gestiti da professionisti esperti nella pianificazione e nell'implementazione di tutte le attività di cantiere.¹⁷⁹

In tale ottica può risultare utile prevedere:

¹⁷⁷ DM 471/99 – Allegato 3 – Misure di sicurezza, Protezione dei lavoratori

¹⁷⁸ www.itcreweb.org/ISCO-1.pdf, pp. 10-11, 11/10/2004.

¹⁷⁹ www.temi.provincia.mi.it/ambiente/pubblicazione/convegno2k/atti/basel_longoni-ita.pdf, pp. 6-7, 11/10/2004.

- sistemi ausiliari di ventilazione o raccolta vapori, per evitare la formazione di sacche di vapori e diminuire pressioni localizzate troppo elevate;
- mappatura delle reti tecnologiche interrato, per valutare la possibilità di migrazioni di vapore lungo vie preferenziali o di formazione di sacche di vapore.

8.11 Controllo e monitoraggio

Secondo la normativa *“Le azioni di monitoraggio e controllo devono essere effettuate nel corso e al termine di tutte le fasi previste per la o la messa in sicurezza permanente e il ripristino ambientale del sito inquinato per verificare l’efficacia degli interventi nel raggiungere gli obiettivi prefissati. In particolare:*

- *al termine delle azioni di messa in sicurezza d’emergenza*
- *a seguito della realizzazione delle misure di sicurezza, per verificare che: i valori di contaminazione nelle matrici ambientali influenzate dal sito corrispondano ai livelli di concentrazione residui accettati in fase di progettazione, non siano in atto fenomeni di migrazione dell’inquinamento; sia tutelata la salute pubblica*
- *nel corso delle attività di bonifica/messa in sicurezza permanente per verificare la congruità con i requisiti di progetto*
- *a seguito del completamento delle attività di bonifica/messa in sicurezza permanente e ripristino ambientale, per verificare, durante un congruo periodo di tempo, la efficacia dell’intervento di bonifica e delle misure di sicurezza.”*¹⁸⁰

Perciò, anche in un intervento ISCO, è fondamentale portare avanti un’attività di monitoraggio del processo e della sua efficienza, che ponga l’attenzione: sull’applicabilità della tecnologia, sul progetto dell’intervento, sulla sua sicurezza e sulle prestazioni tecniche. Ogni processo di bonifica dovrebbe essere monitorato per avere la conferma costante che la particolare tecnologia ISCO scelta ed il progetto esecutivo siano realmente applicabili al sito, oltre che per avere informazioni importanti sulla sicurezza del trattamento. Inoltre il monitoraggio costituisce il mezzo imprescindibile attraverso il quale

¹⁸⁰ DM 471/99 – Allegato 3 – Bonifica e ripristino ambientale, messa in sicurezza permanente.

è possibile sancire il successo o il fallimento di un intervento, in termini di risultati ottenuti.¹⁸¹

Per tutti questi aspetti il controllo va eseguito prima, durante e dopo le iniezioni dei reagenti nel terreno e tale attività ha la funzione di:

- controllare, per i reagenti ossidanti iniettati: le *concentrazioni*, i *volumi* e le *velocità di flusso*;
- misurare le *concentrazioni* di reagenti ossidanti nelle acque sotterranee e nei campioni di gas del sottosuolo;
- misurare la *persistenza* delle sostanze ossidanti.

Il monitoraggio dell'*efficienza del trattamento* viene effettuato subito dopo l'iniezione, avendo determinato in precedenza i valori pre-intervento, e si svolge analizzando sia le acque che la matrice solida, allo scopo di verificare se la tecnologia di bonifica è applicabile nelle particolari condizioni del sito. Per il fatto che le reazioni non avvengono con omogeneità spaziale, può succedere che la concentrazione nelle acque manifesti picchi di diminuzione o di innalzamento che non rispecchiano i valori nel suolo. Inoltre, a seguito dell'immissione di reagenti nel terreno, può verificarsi un iniziale, temporaneo aumento della concentrazione di contaminanti organici disciolti. Tale fenomeno è da attribuirsi al fatto che i reagenti immessi degradano non solo gli inquinanti, ma anche la sostanza organica naturale.

L'attività di monitoraggio ha l'ulteriore funzione di rilevare l'eventuale formazione di sottoprodotti di reazione tossici, che potrebbero diffondersi nelle acque sotterranee. I test di laboratorio da svolgere in fase progettuale hanno proprio, tra le altre, la funzione di determinare gli intermedi di reazione.

Un altro elemento importante da rilevare è l'eventuale presenza di metalli disciolti in acqua: metalli pesanti come ad esempio cromo, uranio, vanadio, selenio, piombo e molibdeno se vengono ossidati diventano molto più mobili; questi possono trovarsi nel terreno in forma ridotta, insolubili e non essere perciò rilevati nelle acque, ma in presenza di un trattamento di ossidazione chimica *in situ*, tali metalli vengono ossidati e passano in soluzione, divenendo estremamente più mobili. Questo fenomeno può verificarsi in siti con presenza naturale di metalli, o laddove siano in atto processi chimici di riduzione naturale,

¹⁸¹ www.itcreweb.org/ISCO-1.pdf, p. 18, 11/10/2004.

che degradano gli inquinanti metallici presenti. In molti casi i risultati in campo e in laboratorio hanno dimostrato che il fenomeno “si riassorbe” in breve tempo, ma ciò non sempre accade. E’ perciò importante minimizzare il possibile rischio di mobilizzazione e a tale scopo si predispongono test di laboratorio su campioni di suolo e/o acqua, per vedere se il quantitativo di metalli presenti in sito può rivelarsi problematico.¹⁸²

I **controlli post-operam** hanno la funzione di stabilire se le reazioni chimiche sono completate e comunque se l’obiettivo imposto in fase progettuale è stato raggiunto. Nel dettaglio, essi riguardano:

- le condizioni di *pH* e di *temperatura* del suolo;
- la presenza di *agenti ossidanti residui*;
- i livelli di *concentrazione degli inquinanti*, raggiunte su aria, acqua e suolo;
- la formazione di *composti intermedi tossici*;
- le *condizioni geochimiche dell’acqua di falda*.

Come stabilisce la normativa, già in fase di progetto definitivo deve essere predisposto il piano dei controlli post-operam: “(...) *I controlli da eseguire per la verifica dei risultati dell’intervento di bonifica dovranno riguardare tutte le diverse matrici ambientali interessate dal fenomeno di inquinamento. Le procedure di controllo dovranno essere incluse nella progettazione dell’intervento e dovranno indicare le modalità ed i tempi di esecuzione dei controlli, gli standard analitici da utilizzare, le modalità di rappresentazione dei risultati.* (...)”¹⁸³

Una particolare **applicazione** per la valutazione efficienza del processo è stata svolta all’Università di Waterloo (Canada), con studi di laboratorio (batch test) ed in campo sul monitoraggio dell’ossidazione degli etileni clorurati in acqua di falda mediante permanganato, utilizzando isotopi stabili.¹⁸⁴ L’efficacia del permanganato nel trattamento degli etileni clorurati era già stata dimostrata, sia tramite test di laboratorio¹⁸⁵ che con studi in campo¹⁸⁶. Studi precedenti inoltre, avevano sfruttato la concentrazione decrescente di etileni clorurati e l’incremento di concentrazione del Cl⁻ come indicatori della distruzione di contaminanti. Ma in campo può succedere che la concentrazione di etileni clorurati diminuisca a causa dell’effetto di dispersione prodotto dall’iniezione della soluzione reattiva, piuttosto che a seguito della reazione di ossidazione. Inoltre

¹⁸² www.itreweb.org/ISCO-1.pdf, p. 18, 11/10/2004.

¹⁸³ DM 471/99 – Allegato 4 – III. 3) Piano dei controlli post-operam.

¹⁸⁴ Hunkeler et al., 2003.

¹⁸⁵ Yan et al., 1999; Yan et al., 2000.

¹⁸⁶ Schnarr et al., 1998; Nelson et al., 2001; Parker et al., 2002.

tale concentrazione può restare invariata anche quando la reazione è in atto, poiché al diminuire della concentrazione di inquinante in soluzione, le fasi separate (DNAPLs) rilasciano nuovo contaminante dissolto. La concentrazione dello ione Cl^- invece può essere un buon indicatore nella fase iniziale del processo, ma quando il suo quantitativo cresce, diventa difficile interpretarne le variazioni, che possono essere dovute al moto dei fluidi sotterranei indotto dall'iniezione di permanganato.

Lo scopo del lavoro è stato perciò quello di dimostrare le potenzialità dell'isotopo stabile del carbonio, utilizzabile come strumento complementare nel monitoraggio delle reazioni di ossidazione chimica in situ degli etileni clorurati mediante permanganato. Questo approccio si basa sul cosiddetto "effetto cinetico degli isotopi", per il quale si manifestano differenze nei quantitativi di reazione tra molecole con isotopi leggeri (^{12}C , H) e pesanti (^{13}C , D). A causa di questa tendenza, con il procedere delle reazioni si ha un incremento di isotopi pesanti nel composto rimanente, che può essere interpretato come prova delle reazioni avvenute.

In questo studio è stata realizzata una *applicazione in campo* del metodo su un acquifero sabbioso superficiale, delimitato inferiormente da un acquitardo di limo argilloso. Il contaminante era tricloroetilene (TCE) presente sia in fase separata (DNAPL), alla sommità dell'aquitardo, che in fase acquosa, in concentrazioni superiori ai valori di solubilità. Il sito è stato equipaggiato con una rete di pozzi nervati multilivello ad alta risoluzione (con spaziatura verticale di 15 cm), attraverso i quali monitorare in dettaglio l'oscillazione del quantitativo di isotopo a seguito delle iniezioni e valutare la sua relazione con le variazioni spazio-temporali di altri parametri, quali le concentrazioni di TCE e Cl^- .

In aggiunta sono stati eseguiti esperimenti di laboratorio (*batch test*) per valutare la ripartizione degli isotopi di carbonio durante l'ossidazione del TCE. Lo studio dell'isotopo in campo è rientrato nell'ambito di un test a scala pilota, condotto per valutare la prestazione del metodo "passivo" di aggiunta del permanganato.

In Appendice E sono riportati alcuni grafici che sintetizzano i risultati delle prove condotte.

8.12 Costi

Il trattamento ISCO, a causa della non specificità del trattamento, ha mediamente costi elevati, stimati tra gli 800 ed i 1000 €/t e talvolta anche maggiori.¹⁸⁷ Fonti diverse suggeriscono costi di $40 \div 240$ \$/m³ per il suolo e di $0.4 \div 0.7$ \$/l per le acque.¹⁸⁸

I *fattori* che intervengono nella determinazione dei costi sono:

- la quantità di contaminanti da trattare;

¹⁸⁷ www.regione.veneto.it/NR/rdonlyres/B1EFB984-4B6B-4732-BFB5-1DCA9336C954/0/volume2201222.pdf, p. 9, 11/10/2004.

- la concentrazione iniziale dei contaminanti;
- il limite di concentrazione finale, da ottenere con l'intervento;
- la profondità della contaminazione;
- le caratteristiche dei suoli;
- la preparazione del sito;
- le caratteristiche dei rifiuti residui.

Nella determinazione del costo complessivo di un trattamento ISCO intervengono diverse voci, così suddivisibili:

- *costi* per le attività *di pre-trattamento*: sono quelli per realizzare gli studi pilota;
- *costi fissi*: per l'installazione dei punti di iniezione e per i campionamenti per i pozzi di iniezione;
- *costi variabili*: per la supervisione del sito, per i reagenti chimici, per il campionamento e le analisi di controllo.¹⁸⁹

La ITRC (Interstate Technology Regulatory Cooperation) ha proposto delle equazioni che consentono una stima dei "costi chimici" associati ai trattamenti ISCO, quelli cioè per gli ossidanti, da usare come strumento di prima valutazione e tenendo presente che generalmente questa voce di costo ricopre dal 15 al 30% del costo complessivo. Le equazioni, riportate in tab. 8.6, sono basate sulle seguenti assunzioni:

- 1 mg/Kg di COD è equivalente a 2.5 mg/Kg di domanda di KMnO_4 ;
- 1 mg/Kg di COD è equivalente a 2.1 mg/Kg di domanda di H_2O_2 ;
- la gravità specifica del perossido di idrogeno (H_2O_2) all'11% è di 1.1;
- la concentrazione carbonato/bicarbonato si riferisce all'alcalinità di carbonato di calcio come determinato con titrazione acida ad un pH di 4;
- 1.07g di acido solforico neutralizzano 1 g di carbonato di calcio;
- densità del suolo: $1,85 \text{ g/cm}^3$ (cioè 1'400 Kg/yd);
- la domanda di ione ferroso è lo 0.5% della domanda totale di perossido;
- il solfato di ferro eptaidrato ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) è costituito per il 20% da ione ferroso;
- costo dell' H_2O_2 : 0.25 \$/lb (valore riferito al 1999);
- costo dell' KMnO_4 : 1.60 \$/lb (valore riferito al 1999);

¹⁸⁸ Siegrist, 2000.

¹⁸⁹ www.enviro.nfesc.navy.mil/erb/restoration/technologies/remed/phys_chem/phc-43.asp, (Chemical Oxidation, In-Situ Tecnology Web page), 11/10/2004.

- costo del solfato di ferro eptaidrato: 1.00 \$/lb (valore riferito al 1999).

Tab. 8.6 – Equazioni per determinare il “costo chimico” associato ai trattamenti ISCO.¹⁹⁰

<i>Costo chimico per m³ di terreno da trattare</i> ($\$/yd^3$) ¹⁹¹	
<i>Con processo di Fenton</i>	$H_2O_2 \left(\frac{\$}{yd^3} \right) = \left[\left(\frac{COD_{gw}}{1.85} \right) \cdot 0.25 + COD_{suolo} \cdot 0.75 \right] \cdot 2.1 \left(\frac{mg H_2O_2}{g \text{ suolo}} \right) \cdot 1400 \left(\frac{Kg}{yd^3} \right) \cdot 1 \left(\frac{lb H_2O_2}{453600 mg} \right) \cdot 0.25 \left(\frac{\$}{lb} \right)$ $= \left[\left(\frac{COD_{gw}}{1.85} \right) \cdot 0.25 + COD_{suolo} \cdot 0.75 \right] / 617$ <p>(20)</p> $H_2O_2 \left(\frac{\$}{yd^3} \right) = \left[\left(\frac{COD_{acqua}}{1.85} \right) \cdot 0.25 + COD_{suolo} \cdot 0.75 \right] \cdot 2.1 \left(\frac{mg H_2O_2}{g \text{ suolo}} \right) \cdot 1400 \left(\frac{Kg}{yd^3} \right) \cdot 1 \left(\frac{lb H_2O_2}{453600 mg} \right) \cdot 0.25 \left(\frac{\$}{lb} \right)$ <p style="text-align: right;">(21)</p> $= \left[\left(\frac{COD_{acqua}}{1.85} \right) \cdot 0.25 + COD_{suolo} \cdot 0.75 \right] / 617$ $H_2SO_4 \left(\frac{\$}{yd^3} \right) = \left[\left(\frac{Alcalinit\grave{a}_{acqua}}{1.85} \right) \cdot 0.25 + Carbonato_{suolo} \cdot 0.75 \right] \cdot 1.07 \cdot 1400 \left(\frac{Kg}{yd^3} \right) \cdot 1 \left(\frac{lb H_2SO_4}{453600 mg} \right) \cdot 0.10 \left(\frac{\$}{lb} \right)$ <p style="text-align: right;">(22)</p> $= \left[\left(\frac{Alcalinit\grave{a}_{acqua}}{1.85} \right) \cdot 0.25 + Carbonato_{suolo} \cdot 0.75 \right] / 3028$ $FeSO_4 \cdot 7H_2O \left(\frac{\$}{yd^3} \right) = \left[\left(\frac{H_2O_{costo}}{1.85} \right) \cdot 0.5 \cdot \left(\frac{1.00 \$}{0.25 \$} \right) \frac{1}{0.2} \right]$ <p style="text-align: right;">(23)</p>
<i>Con KMnO₄</i>	$KMnO_4 \left(\frac{\$}{yd^3} \right) = \left[\left(\frac{COD_{acqua}}{1.85} \right) \cdot 0.25 + COD_{suolo} \cdot 0.75 \right] \cdot 2.5 \left(\frac{mg KMnO_4}{g \text{ suolo}} \right) \cdot 1400 \left(\frac{Kg}{yd^3} \right) \cdot 1 \left(\frac{lb KMnO_4}{453600 mg} \right) \cdot 1.60 \left(\frac{\$}{lb} \right)$ <p style="text-align: right;">(24)</p> $= \left[\left(\frac{COD_{acqua}}{1.85} \right) \cdot 0.25 + COD_{suolo} \cdot 0.75 \right] / 81$

¹⁹⁰ www.itrcweb.org/ISCO-1.pdf, Appendice D, 11/10/2004.

8.13 Vantaggi

Il trattamento di ossidazione avanzata presenta una serie di vantaggi:

Tab. 8.7 – Tecnologie ISCO a confronto: vantaggi.¹⁹²

	<i>Tecnologia ISCO:</i>		
	<i>Reagente di Fenton</i>	<i>Permanganato</i>	<i>Ozono</i>
VANTAGGI			
Intervento in tempi brevi	x		
Capacità di ossidare MtBE e benzene	x		x
Il calore di reazione non produce significativa evaporazione di VOCs	x	x	
L'ossidazione per periodi prolungati aumenta la possibilità di contatto con i contaminanti		x	
Aumento dei livelli di ossigeno disciolto, con potenziale stimolazione della bioremediation aerobica	x		x
Rischi per la salute e la sicurezza risotti, durante le applicazioni		x	
Possibile applicazione con sistemi automatici			x

- elevata *velocità* di esecuzione;
- *semplicità* di applicazione;
- *non* richiede *escavazione* di terreno contaminato;
- *non* produce *residui e/o rifiuti*.

Inoltre:

- alcuni reagenti (eccetto i reagenti di Fenton) riescono ad ossidare completamente il *MtBE*;
- è compatibile con un post trattamento di *attenuazione naturale*, monitorato e può inoltre favorire la biodegradazione aerobica e anaerobica degli idrocarburi residui;

¹⁹¹ Per esprimere il costo in \$/m³ si applica la conversione 1 yd³=0.73 m³.

¹⁹² www.epa.gov/swrust1/pubs/tum_ch13.pdf, p. 8, 11/10/2004.

- è un intervento poco invasivo, che crea un *limitato disturbo* alle attività del sito.¹⁹³

8.14 Svantaggi

Il trattamento di ossidazione avanzata presenta una serie di svantaggi che possono limitarne l'applicabilità o comunque l'efficacia:

- la *bassa permeabilità* o la presenza di *eterogeneità* nel sottosuolo possono causare una distribuzione non uniforme dell'ossidante;
- la porosità efficace del suolo può essere ridotta per la formazione di *precipitati* di ossidi di metalli;
- spesso è necessaria *più di una applicazione* di ossidanti per ottenere gli esiti voluti;
- il reagente di Fenton *non* può essere impiegato in ambienti altamente *alcalini*;
- la presenza di *composti organici naturali* fa aumentare i costi, in quanto determina un sovraconsumo di reagenti ossidanti;
- la tecnologia non è economicamente conveniente per concentrazioni di contaminanti inferiori a *5 mg/l*.¹⁹⁴

Inoltre:

- con il reagente di Fenton c'è elevata produzione di gas esplosivi e la possibilità di *reazioni esotermiche incontrollate*;
- possibilità di formazione di *composti intermedi tossici*;
- il flusso di reagenti immessi, se eccessivo, può causare la *mobilizzazione di contaminanti* da porzioni dell'acquifero, con rischi che fuoriescano al di fuori della zona di trattamento;
- si ricorre all'*introduzione di agenti chimici* nell'ambiente;
- se le caratteristiche del sito non sono idonee, il trattamento può rivelarsi *costoso*.

¹⁹³ www.epa.gov/swerust1/pubs/tum_ch13.pdf, p. 6, 11/10/2004.

¹⁹⁴ www.enviro.nfesc.navy.mil/erb/restoration/technologies/remed/phys_chem/phc-43.asp, (Chemical Oxidation, In-Situ Technology Web page), 11/10/2004.

Tab. 8.8 – Tecnologie ISCO a confronto: svantaggi.¹⁹⁵

	<i>Tecnologia ISCO:</i>		
	<i>Reagente di Fenton</i>	<i>Permanganato</i>	<i>Ozono</i>
SVANTAGGI			
Incapacità di ossidare in maniera efficace MtBE e benzene		x	x
Rischio che i composti gassosi vadano ad immettersi nelle cavità di edifici e infrastrutture, soprattutto in assenza di sistemi di raccolta dei vapori	x		x
Aumento del rischio di riconfigurazione del plume	x		x
Gli strati a bassa permeabilità sono più resistenti al passaggio degli ossidanti, in tempi brevi	x	x	x
Manipolazione e stoccaggio di reagenti chimici on-site	x	x	x
Produzione di gas on-site e necessità da apposita strumentazione			x
Poche applicazioni su contaminanti petroliferi sono state portate a termine, data la scarsa efficacia		x	
Possibile formazione, nel sottosuolo, di composti indesiderati o di prodotti intermedi	x	x	x
Potenzialità di precipitazione di solidi ed occlusione dei pori	x	x	

¹⁹⁵ www.epa.gov/swerust1/pubs/tum_ch13.pdf, p. 9, 11/10/2004.

8.15 Casi studio

L'ITRC riporta una serie di casi studio¹⁹⁶:

<i>Sito:</i>	Former Laundry and Cleaning Company, 7 Street Site, Garden City, KS (USA)
<i>Contaminanti:</i>	PCE
<i>Tecnologia:</i>	Ozono (O ₃)
<i>Descrizione:</i>	E' stato installato un allineamento di 4 pozzi, per un intervento combinato di SVE e diffusione di ozono, all'interno di un acquifero superficiale non confinato, costituito da sabbie e ghiaie alluvionali. Il pennacchio contaminato era costituito da PCE dissolto in acqua che rischiava di raggiungere un pozzo pubblico per l'approvvigionamento di acqua.
<i>Sito:</i>	Dry Cleaning Site, 25 and Main, Hutchinson, KS (USA)
<i>Contaminanti:</i>	PCE
<i>Tecnologia:</i>	Ozono (O ₃)
<i>Descrizione:</i>	E' stato installato un allineamento di 6 pozzi, per un intervento combinato di SVE e diffusione di ozono, all'interno di un acquifero superficiale semi-confinato, costituito da sabbie fluviali, allo scopo di ridurre al di sotto del limite massimo accettabile (Maximum Contaminant Level) la concentrazione di PCE dissolto nel pennacchio contaminato, che minacciava pozzi d'acqua privati.
<i>Sito:</i>	Quick-N-Easy/Former Artistic Site, Wichita, KS (USA)
<i>Contaminanti:</i>	PCE e TCE
<i>Tecnologia:</i>	Permanganato di sodio (NaMnO ₄)
<i>Descrizione:</i>	E' stata iniettata, con un trattamento in due fasi, una soluzione acquosa di permanganato di sodio mediante un insieme di punti di iniezione diretta, all'interno di un acquifero superficiale semi-confinato, costituito da sabbia e ghiaia fluviali, allo scopo di ridurre la concentrazione di PCE dissolto nel pennacchio contaminato al di sotto del limite massimo accettabile (MCL).
<i>Sito:</i>	Former Isleta Chevron Filling Station, Albuquerque, NM (USA)
<i>Contaminanti:</i>	Componenti della benzina
<i>Tecnologia:</i>	Perossido di idrogeno (H ₂ O ₂)/ Reagente di Fenton
<i>Descrizione:</i>	E' stata iniettata una soluzione modificata di reagente di Fenton (BiOx®) al 5% di

¹⁹⁶ www.itrcweb.org/ISCO-1.pdf, pp. 22-23 et Appendice B, 11/10/2004.

perossido di idrogeno, mediante un insieme di punti di iniezione diretta, all'interno di un acquifero superficiale non confinato, costituito da sabbia, allo scopo di ridurre al di sotto del limite massimo accettabile (MCL) la concentrazione della benzina, presente nel pennacchio contaminato sia in fase dissolta che non.

Sito: **Former Manufactured Gas Plant, Long Beach, CA (USA)**
Contaminanti: IPA ed idrocarburi pesanti derivati del petrolio
Tecnologia: Ozono (O₃)
Descrizione: E' stato usato un insieme di pozzi di iniezione orizzontali e verticali per fornire ozono sia all'acquifero superficiale, sia alla zona insatura, per riportare la concentrazione di inquinanti al di sotto del limite massimo accettabile (MCL).

Sito: **Former Wood Treatment Facility, Sonoma County, CA (USA)**
Contaminanti: IPA e pentaclorofenolo
Tecnologia: Ozono (O₃)
Descrizione: E' stato usato un insieme di pozzi di iniezione al fine di fornire ozono sia all'acquifero superficiale, sia alla zona insatura, per riportare la concentrazione di inquinanti, presenti in fase dissolta e non, al di sotto del limite di legge. Il trattamento ha avuto durata di un anno.

Sito: **San Francisco Bay, CA (USA)**
Contaminanti: PCE, TCE, VC e benzene
Tecnologia: Permanganato di potassio (KMnO₄) o perossido di idrogeno (H₂O₂)
Descrizione: Nella baia sono stati realizzati degli impianti-pilota o impianti full-scale, in cui gli ossidanti venivano forniti in punti di iniezione diretta, in acquiferi superficiali a bassa permeabilità, costituiti da sabbie, limi ed argille, allo scopo di bonificare vari siti inquinati riportando la concentrazione dei contaminanti al di sotto dei limiti di legge.

Sito: **Service Station Site in Madison, WI (USA)**
Contaminanti: Petrolio
Tecnologia: Perossido di idrogeno (H₂O₂)
Descrizione: L'intervento ha riguardato una stazione di rifornimento carburante in cui si era verificato un rilascio di petrolio: la tecnica scelta prevedeva l'escavazione di terreno nei punti a maggior contaminazione e l'introduzione di perossido di idrogeno e solfato di ferro e a tale scopo sono stati realizzati 45 pozzi di iniezione e 14 pozzi di aerazione. Il trattamento è stato eseguito tra l'agosto ed il settembre del 1998 e si è concluso con

successo.

Sono di seguito elencate le pubblicazioni citate dall'ITRC, in merito ad ulteriori casi studio:

- Baker, D.P., "Application of Fenton's reagent as an In Situ Remediation Technique," Master's Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Boston, MA, 1997.
- Clayton, W.S., "Ozone and Contaminant Transport during In Situ Ozonation," conference proceedings of *First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey CA, 1998.
- EPA 542-B-00-003, "An Analysis of Barriers to Innovative Treatment Technologies: Summary of Existing Studies and Current Initiatives," March 2000.
- EPA 542-R-95-011, "Surfactant Injection for Groundwater Remediation: State Regulator's Perspectives and Experiences," EPA Technology Innovation Office (5102 W), December 1995.
- EPA 542-R-96-001, "State Policies Concerning the use of Injectants for In Situ Groundwater Remediation," EPA Technology Innovation Office (5102 G), April 1995.
- EPA 542-R-96-001, "State Policy and Regulatory Barriers to In Situ Groundwater Remediation," March, 1996.
- EPA 542-R-98-008, "In Situ Remediation Technology: In Situ Chemical Oxidation," EPA Solid Waste and Emergency Response (5102G), September 1998.
- EPA 542-R99-001, "Cleaning Up the Nation's Waste Sites: Markets and Technology Trends, 1996 Edition," EPA Solid Waste and Emergency Response, 1997.
- ESTCP, "Technology Status Review, In Situ Oxidation," November 1999.
- Frisbie, S.H., "The Oxidation of Benzene in Aquifer Water Using Fenton's Reagent: a Feasibility Study," Ph.D. Dissertation, Cornell University, Ithaca, NY, 1992.
- Greenberg, R., T. Andrews, P. Kakarla, and R. Watts, "In Situ Fenton-Like Oxidation of Volatile Organics: Laboratory-, Pilot-, and Full-Scale Demonstrations," *Remediation*, Vol. 8, No. 2, John Wiley and Sons, pp. 29-42, 1998.
- Haines A.H., "Methods for the Oxidation of Organic Compounds," Academic Press, Orlando, FL., 1985.

- Hartsfield, B., Florida DEP, Memorandum, "In Situ Chemical Additives for Hazardous Waste Site Remediation," April 4, 2000.
- ITRC – Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical June 2001 Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater 24.
- Hill, S., California RWQCB, "Innovative Technologies for Groundwater Cleanup: A Regulatory Perspective," materials presented at the IT Corporation seminar *Innovative Technologies for Site Closure*, May 26, 2000.
- ITRC, "Technology Overview: Dense Non-Aqueous Phase Liquids (DNAPLs): Review of Emerging Characterization and Remediation Technologies," June 2000.
- ITRC, "Technical and Regulatory Requirements for Enhanced In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvents in Groundwater," December 1998.
- Lee, D.G., "The Oxidation of Organic Compounds by Permanganate Ion and Hexavalent Chromium," Open Court Pub. Co., La Salle, IL, 1980.
- Looney, B.B., and R.W. Falta (eds.), "Vadose Zone Science and Technology Solutions," Battelle Press, 2000, Ch. 7, pp. 1049–54 and 1200–05.
- Mohanty, et al., "Oxidation of 2,4-Dinitrotoluene Using Fenton's Reagent: Reaction Mechanisms and Their Practical Applications," *Journal of Hazardous Wastes and Hazardous Material*, 10, 71–183, 1992.
- Oberle, D.W., and D.L. Schroder, "Design Considerations for In Situ Chemical Oxidation," Secor International, Inc., 2000.
- Patai, S., "The Chemistry of Alkenes," Interscience Publishers, New York, NY, 1964.
- Siegrist, R.L., K.S. Lowe, L.C. Murdoch, T.L. Case, and D.A. Pickering, "In Situ Oxidation by Fracture Emplaced Reactive Solids," *J. Environmental Engineering*, 125(5):429–40, 1999.
- Siegrist, R.L., M.A. Urynowicz, O.R. West, M.L. Crimi, and K.S. Lowe, "Guidance for In Situ Chemical Oxidation at Contaminated Sites: Technology Overview with a Focus on Permanganate Systems," Battelle Press, 2001.
- Sole, M., "In Situ Chemical Oxidation Safety Advisory," Bureau of Petroleum Storage Systems, Florida Department of Environmental Protection, October 1997.
- Stewart R., "Oxidation Mechanisms," W. A. Benjamin, New York, NY, 1964.
- Struse, A.M., "Mass Transport of Potassium Permanganate in Low Permeability Media and Matrix Interactions," M.S. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, 1999.

- Weeks, et al., “Use of Fenton’s Reagent for the Degradation of TCE in Aqueous Systems and Soil Slurries,” *J. Soil and Sediment Contamination*, 9(4):331–45, 2000.
- Yan, Y.E. and F.W. Schwartz, “Oxidative Degradation and Kinetics of Chlorinated Ethylenes by Potassium Permanganate,” *J. Contaminant Hydrology*, 343–65, 1999.
- Yujun, Y., and H.E. Allen, “In Situ Chemical Treatment,” *Groundwater Remediation Technologies Analysis Center*, July 1999.
- Zhang, H. and F. Schwartz, “Simulation of Oxidative Treatment of Chlorinated Compounds by Permanganate,” *Chemical Oxidation and Reactive Barriers: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (C2-6)*, ed. G.B. Wickramanayake et al., Battelle Press, pp. 1–8, 2000.

8.16 Scheda sintetica

Denominazione tecnologia	OSSIDAZIONE CHIMICA IN SITU, OSSIDAZIONE AVANZATA, ISCO (In Situ Chemical Oxidation)
Tipologia	E' una tecnologia <i>in situ</i> per la bonifica di: - acque di falda; - suolo e sottosuolo (<i>zona vadosa</i>).
Principio base	L'ossidazione chimica è basata sull'iniezione, nel pennacchio contaminato o nella zona della sorgente di contaminazione, di sostanze chimiche ossidanti – con o senza aggiunta di catalizzatori – che reagiscono con gli inquinanti in sito, trasformandoli in composti meno tossici. L'obiettivo è quello di creare una parziale degradazione che possa favorire processi di bioremediation, ovvero arrivare alla completa degradazione, ottenendo come prodotti finali acqua (H ₂ O) ed anidride carbonica (CO ₂).
Schema di funzionamento	
Contaminanti a cui si applica	<p>I contaminanti trattati con successo sono:</p> <ul style="list-style-type: none"> - solventi aromatici (BTEX, cioè benzene, toluene, etilbenzene e xilene); - tetracloroetilene (PCE); - tricloroetilene (TCE); - dicloroetilene (DCE); - cloruro di vinile (VC); - dicloroetani; - metil-terbutiletere (MtBE, additivo delle benzine); - idrocarburi policiclici aromatici (IPA); - prodotti petroliferi; - idrocarburi combustibili come benzine, diesel, combustibile per aerei; - idrocarburi pesanti come l'olio idraulico - PCB - DNAPL - composti organici volatili (VOC); - composti organici semi-volatili (SVOC); - pesticidi.

Tecnologia e tipologie realizzative	<p>Le sostanze ossidanti più diffuse nei trattamenti di ossidazione chimica in situ sono:</p> <ul style="list-style-type: none"> - <i>permanganato di sodio</i> (NaMnO_4) o di <i>potassio</i> (KMnO_4); - <i>perossido di idrogeno</i> (H_2O_2); “<i>reagente di Fenton</i>”; - <i>ozono</i> (O_3); - <i>persolfato di sodio</i> ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$).
Prodotti residui e rifiuti	<p>L'ISCO è un trattamento che si esegue senza alcuna escavazione e perciò <i>non produce rifiuti</i>.</p> <p>Nonostante ciò gli agenti <i>ossidanti</i> presenti <i>in eccesso</i> possono costituire dei residui di trattamento. Inoltre, qualora le pressioni di iniezione siano troppo elevate – soprattutto nel caso si utilizzi ozono – gli inquinanti volatili presenti nel terreno possono subire un passaggio dalla fase acquosa alla fase di vapore e ciò rende necessario un sistema di trattamento dei <i>gas</i>.</p>
Tempi di applicazione ed efficienza	<p>Un trattamento di ossidazione avanzata può avere durata variabile tra <i>alcuni giorni</i> e <i>alcuni mesi</i>.</p> <p>Le efficienze di rimozione del trattamento sono piuttosto <i>variabili</i>, in relazione al tipo di inquinante e di reagente impiegato, e possono variare tra il 67 % ed i 99 %.</p>
Sicurezza degli operatori	<p>Due rischi comuni per la sicurezza nell'applicazione dell'ossidazione chimica in situ sono:</p> <ul style="list-style-type: none"> - il rischio potenziale causato dall'uso di prodotti chimici pericolosi; - la possibilità di reazioni incontrollate.
Costi	<p>Le voci di costo più significative, nel bilancio complessivo, comprendono:</p> <ol style="list-style-type: none"> 4. costi <i>per le attività di pre-trattamento</i>: sono quelli per realizzare gli studi pilota; 5. costi <i>fissi</i>: per l'installazione dei punti di iniezione e per i campionamenti per i pozzi di iniezione; 6. costi <i>variabili</i>: per la supervisione del sito, per i reagenti chimici, per il campionamento e le analisi di controllo.
Vantaggi	<ul style="list-style-type: none"> - elevata <i>velocità</i> di esecuzione; - <i>semplicità</i> di applicazione; - <i>non richiede escavazione</i> di terreno contaminato; - <i>non produce residui e/o rifiuti</i>. - alcuni reagenti (eccetto i reagenti di Fenton) riescono ad ossidare completamente il <i>MtBE</i>; - è compatibile con un post trattamento di <i>attenuazione naturale</i>, monitorato e può inoltre favorire la <i>biodegradazione</i> aerobica e anaerobica degli idrocarburi residui; - è un intervento <i>poco invasivo</i>, che crea un limitato disturbo alle attività del sito.
Svantaggi	<ul style="list-style-type: none"> - la bassa permeabilità o la presenza di eterogeneità nel sottosuolo può causare una <i>distribuzione non uniforme</i> dell'ossidante; - la <i>porosità efficace</i> del suolo può essere <i>ridotta</i> per la formazione di precipitati di ossidi di metalli; - spesso è necessaria <i>più di una applicazione</i> di ossidanti per ottenere gli esiti voluti; - il reagente di <i>Fenton</i> <i>non</i> può essere impiegato in <i>ambienti altamente alcalini</i>; - la presenza di <i>composti organici naturali</i> fa aumentare i <i>costi</i>, in quanto determina un sovrac consumo di reagenti ossidanti; - la tecnologia <i>non</i> è economicamente conveniente per concentrazioni di contaminanti <i>inferiori a 5 mg/l</i>.

	<p>Inoltre:</p> <ul style="list-style-type: none">- con il reagente di Fenton c'è elevata produzione di <i>gas esplosivi</i> e la possibilità di reazioni esotermiche incontrollate;- possibilità di formazione di <i>composti intermedi tossici</i>;- il flusso di reagenti immessi, se eccessivo, può causare la <i>mobilizzazione di contaminanti</i> da porzioni dell'acquifero, con rischi che fuoriescano al di fuori della zona di trattamento;- si ricorre all'introduzione di <i>agenti chimici</i> nell'ambiente;- se le caratteristiche del sito non sono idonee, il trattamento può rivelarsi <i>costoso</i>.
--	---

9. SCELTA DELL'INTERVENTO ISCO E STUDI DI FATTIBILITÀ¹⁹⁷

9.1 Generalità

Per poter progettare ed implementare un intervento ISCO è indispensabile una approfondita caratterizzazione del sito, che consenta di metterne in luce l'assetto fisico ed eventuali restrizioni e regolamentazioni legislative. Aspetti importanti sotto l'aspetto fisico sono la topografia del luogo, le strutture ed infrastrutture superficiali e sotterranee, le riserve idriche superficiali e le risorse ecologiche. Al fine di avere una visione il più possibile completa e dettagliata, è importante raccogliere tutte le fonti di informazione disponibili, compresi permessi, registrazioni in atto, interviste, mappe di ricognizione del sito e foto aeree, risultati di studi e analisi precedenti. Quindi, per ciascun sito contaminato è opportuno sviluppare un programma di campionamento ed analisi, per raccogliere i dati specifici che consentano lo sviluppo di un progetto appropriato.

9.2 Dati geologici e chimici

Per stimare il quantitativo di ossidanti, per stabilire le condizioni iniziali, prima del trattamento e per valutare l'efficacia dell'intervento è necessario reperire una serie di dati geologici e chimici relativi al sito (vedi par. 8.9, b)).

9.3 Test di laboratorio e studi a scala pilota

I dati raccolti in fase di caratterizzazione del sito, per la scelta della tipologia di intervento, raramente sono sufficienti per consentire di progettare ed implementare un intervento a full-scale, soprattutto se la tecnologia selezionata è del tipo ISCO. La

¹⁹⁷ www.itcreweb.org/ISCO-1.pdf, pp. 7-9, 11/10/2004.

complessità delle condizioni reali in sito e la varietà di tecnologie applicabili nell'ambito della stessa ISCO richiedono una analisi più approfondita, che possa rilevare la fattibilità dell'intervento, se non addirittura ottimizzarlo. Tipicamente i test per verificare la fattibilità tecnologica dell'intervento nel sito specifico si svolgono durante la fase di scelta della tipologia di intervento o in una successiva fase di screening tecnologico. L'ottimizzazione invece viene portata avanti in un secondo momento, in concomitanza con gli studi di fattibilità ingegneristica o nelle prime fasi della progettazione.

I *test di fattibilità tecnologica* in genere, sono condotti a scala di laboratorio (bench-scale test) ed assimilati a studi di trattabilità. Dal sito vengono opportunamente prelevati campioni della matrice contaminata (suolo e/o acqua), analizzati in laboratorio; si misurano i parametri critici, fisici e chimici, ed i risultati vengono esaminati per determinare la rispondenza generale della tecnologia alle esigenze del sito, oltre che per individuare gli aspetti che necessitano di ulteriori approfondimenti conoscitivi. In genere i risultati di questi test di laboratorio vengono sfruttati per la scelta definitiva della tecnologia e quindi per predisporre i successivi test in campo. Solo occasionalmente si rivelano sufficienti a supportare un progetto full-scale e quando succede sono in grado di attestare la fattibilità dell'intervento, oltre che di fornire le informazioni necessarie all'ottimizzazione del sistema.

I *test di ottimizzazione* sono condotti sulla base dell'assetto in campo e avvengono a scala pilota. Gli studi pilota vengono eseguiti ad una scala che consenta una analisi più approfondita dell'efficacia della tecnologia e testano gli schemi di ottimizzazione. Chi esegue gli interventi ISCO deve concepire questi test come il passo iniziale per la progettazione di un trattamento a scala reale. Tipicamente i test-pilota sono seguiti dalla progettazione full-scale e solo occasionalmente i loro risultati rilevano aspetti particolari in base ai quali la tecnologia risulta inapplicabile al sito in esame.

In generale non è detto che i risultati dei test di laboratorio per una tecnologia di ossidazione chimica in situ possano essere applicati direttamente (linearmente) alla progettazione di un corrispondente studio a scala pilota e lo stesso si può dire dei risultati di test a scala pilota, nei confronti dei progetti full-scale. Perciò si rende necessario un processo di trasferimento non lineare dei risultati, dalla piccola alla grande scala. Lo scaling up è in genere applicabile agli studi di laboratorio, mentre quelli a scala pilota

vengono eseguiti ad una scala che è già comparabile con quella del sistema reale. Inoltre nelle prove su banco si opera su volumi di suolo estremamente piccoli e molto disturbati o sull'acqua di falda estratta e le apparecchiature non ricreano adeguatamente la configurazione geometrica e le condizioni di flusso effettive, in campo. Spesso, ad esempio, si ricorre a strumentazioni che non tengono conto della tridimensionalità del sistema reale o si eseguono prove basate su sistemi statici, mentre in campo si hanno condizioni dinamiche. Inoltre nei test di laboratorio si manifestano effetti di bordo che non esistono a scala reale.

9.4 Obiettivi dei test a *scala di laboratorio*, per la tecnologia ISCO

1. Isolare uno o più processi chimici o fisici, per valutare la fattibilità di base della tecnologia.
2. Valutare gli effetti dei NAPL (mobili e/o come fase residua) sull'efficacia del trattamento.
3. Determinare la durata delle varie fasi di rimozione dei contaminanti.
4. Stabilire se i campioni di suolo ed acqua prelevati sono sufficienti ad eseguire i test programmati, inclusi i controlli richiesti per una adeguata analisi statistica.
5. Valutare l'efficacia del trattamento per tutti i contaminanti di interesse.
6. Individuare eventuali prodotti intermedi che possano essere pericolosi o compromettere il buon esito del processo.
7. Valutare la tendenza a volatilizzare, inclusa la tendenza alla formazione di CO₂ gassosa.
8. Valutare l'impatto biologico e chimico sull'ambiente.
9. Osservare gli effetti degli aggiustamenti del pH e del potenziale redox sulla mobilità degli ioni metallici (ad es. arsenico, piombo e cromo) e sull'attività del processo di ossidazione.
10. Valutare la persistenza dei radicali liberi (nel caso si utilizzi reagente di Fenton oppure ozono) all'attacco di carbonati ed acidi.

11. Valutare la potenziale tendenza alla riduzione di permeabilità dovuta alla presenza di colloidali di MnO_2 , ossidi di ferro precipitati e bolle di gas.
12. Determinare la stechiometria dei reagenti al fine di ottimizzare le prestazioni.

9.5 Considerazioni sui test a *scala pilota*, per la tecnologia ISCO

1. L'impianto pilota deve essere posizionato in un luogo che sia il più possibile rappresentativo delle condizioni del sito.
2. Assicurarsi che le infrastrutture, le apparecchiature, i sistemi di gestione dei rifiuti siano sufficienti a garantire l'esecuzione delle prove senza ostacoli.
3. Determinare i criteri di valutazione delle prestazioni della tecnologia e fissare standards o criteri per individuare i tempi minimi di ottenimento della bonifica, basandosi su valori numerici prestabiliti o sulle prestazioni del sistema.

Tanto gli studi di laboratorio quanto quelli pilota sono soggetti alle vigenti leggi sulla sicurezza ambientale, di trasporto e dei lavoratori e particolare attenzione va posta nelle attività di trasporto, immagazzinamento e trattamento di campioni contaminati.

9.6 Come affrontare lo screening per la valutazione dell'efficacia di un trattamento di ossidazione chimica¹⁹⁸

L'obiettivo dello screening è valutare un *piano di azione correttiva* che proponga di ricorrere all'ossidazione chimica. Il processo di valutazione della fattibilità di un intervento può essere diviso in quattro fasi:

- 1) screening iniziale dell'efficacia dell'ossidazione chimica: consente di stabilire se, in prima istanza, il trattamento può essere un approccio adatto per il recupero del sito;

¹⁹⁸ www.epa.gov/swerust1/pubs/tum_ch13.pdf, 11/10/2004.

- 2) screening di dettaglio dell'efficacia dell'ossidazione chimica: fornisce ulteriori criteri di analisi, in base ai quali confermare l'eventuale fattibilità dell'intervento;
- 3) valutazione del progetto del sistema di ossidazione chimica, nel piano di azione correttiva: consente di stabilire se sono state raccolte le informazioni basilari per il progetto, se sono stati specificati gli elementi necessari alla progettazione, se l'elaborazione delle procedure da seguire è conforme agli standard in uso e se sono stati eseguiti gli adeguati test di fattibilità.
- 4) valutazione dei piani operativi e di monitoraggio: consente di stabilire se i sistemi operativi e di monitoraggio, di base, iniziali e a lungo termine, sono stati adeguatamente predisposti (in termini sia di entità che di frequenza) e permette inoltre di valutare se il monitoraggio dell'avanzamento dell'intervento e i piani contingenti sono appropriati.

❖ **FASE 1 – Screening iniziale dell'efficacia**

Questa fase consente di eseguire una indagine iniziale per capire se l'ossidazione chimica può essere un approccio corretto nella rimozione dei contaminanti nel sito; prima di sceglierla come metodo di trattamento, occorre valutare se il piano di azione correttiva ha preso in considerazione le caratteristiche chiave, proprie del sito. Inoltre è importante formulare molteplici “*linee guida*” che sanciscano i limiti generali di fattibilità di un intervento che sfrutti ossidazione chimica, da sfruttare nella valutazione del piano d'azione correttiva. In primo luogo si accerta la *fattibilità generale* (overall viability) dell'approccio mediante ossidazione chimica; poi vanno esaminate le informazioni di base inerenti il sito ed i contaminanti, per procedere alla valutazione dell'efficacia.

▪ ***Fattibilità generale***

Le *linee guida* qui riportate propongono delle caratteristiche che limitano l'applicazione della tecnologia di trattamento mediante ossidazione chimica. Se esaminando il piano di azione correttiva si rileva la presenza di alcune di queste condizioni, l'ossidazione chimica non è un intervento fattibile o appropriato.

- a)** *Presenza di contaminanti in forma libera, mobili, senza che il piano di azione correttiva preveda interventi aggiuntivi per il loro recupero.* I prodotti liberi presenti in volumi e spessori elevati devono essere rimossi con tecniche convenzionali, prima di procedere all'introduzione degli agenti per l'ossidazione. Inoltre, con alcune tipologie di tecnologie di ossidazione chimica, la presenza di sostanze libere costituisce un pericolo, aumentando il rischio di esplosione.
- b)** *Presenza di infrastrutture (fognature, acquedotti, condutture di gas, ecc.) nelle immediate vicinanze dell'area di trattamento.* Le reazioni inducono liberazione di calore, formazione di vapori di VOC e determinano presenza di elevate quantità di ossigeno, nonché di condizioni corrosive: ciò preclude l'uso della tecnologia in prossimità di infrastrutture, a meno che queste non vengano rimosse o spostate. I rischi in cui si incorre sono quelli di combustione, esplosione e diffusione di vapori nelle strutture.
- c)** *L'area contaminata sia costituita, anche solo in parte, da argille compatte non stratificate.* La bassa permeabilità propria di argille e terreni argillosi determina grosse difficoltà nella migrazione dei reagenti e quindi nel loro contatto con gli inquinanti adsorbiti. Un rimedio può essere quello di ricorrere alla fratturazione del suolo, immettendo reagenti persistenti (come il permanganato) o, in alternativa, si può agire con iniezioni multiple di ossidanti, ma considerazioni sia tecniche che economiche conducono molto spesso all'adozione di approcci diversi.

Il diagramma di flusso riportato in fig. 9.1 funge da guida per l'esecuzione dello screening iniziale, che consente di stabilire la potenziale efficacia di un metodo di ossidazione chimica. Va osservato che la prima fase dell'analisi proposta prevede la conoscenza di una serie di informazioni che possono essere acquisite solo con una attenta e approfondita caratterizzazione del suolo. Prima di affrontare la scelta della tecnologia da applicare, è sempre indispensabile aver delineato le caratteristiche tridimensionali del sistema suolo-sottosuolo e del pennacchio contaminato.

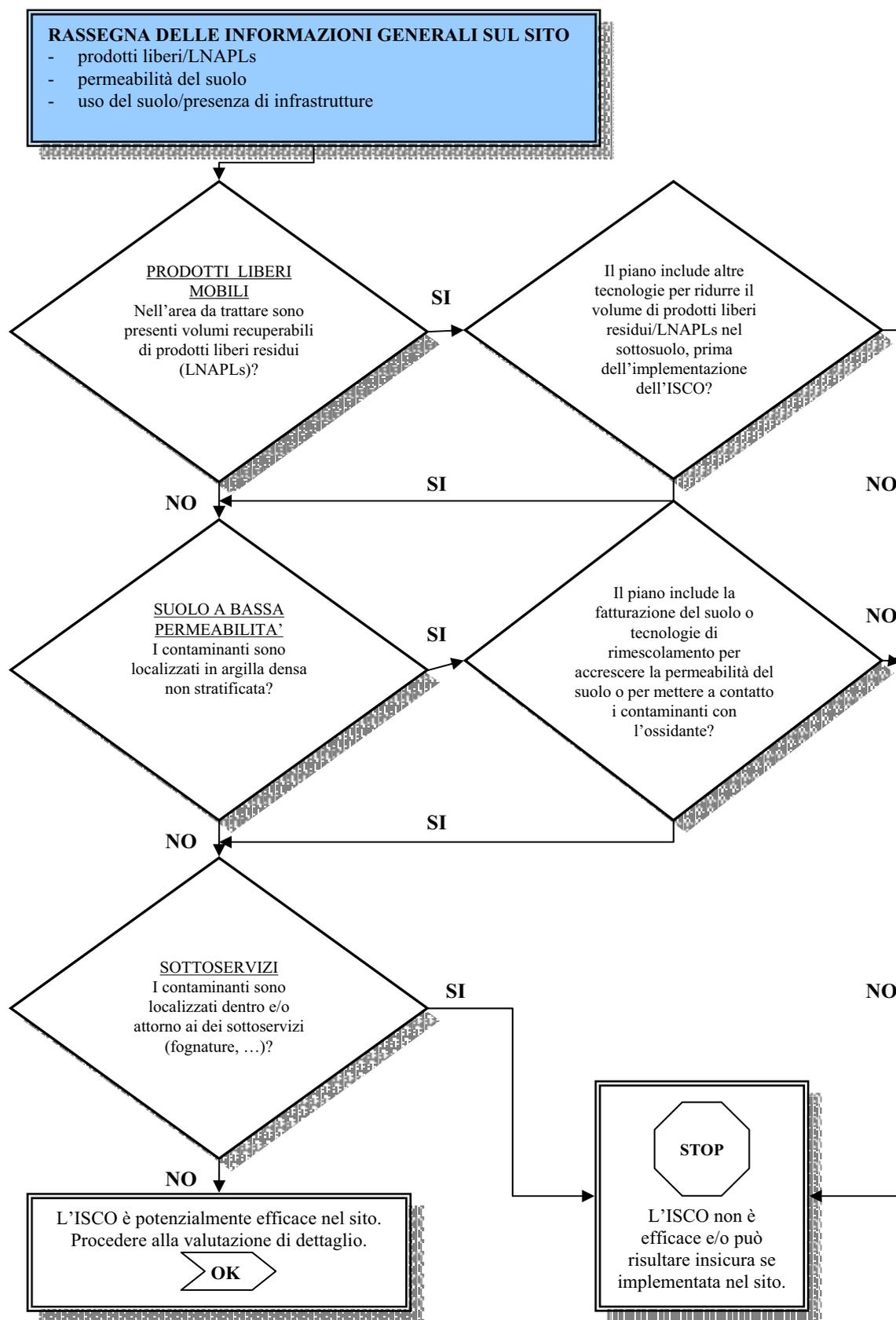


Fig. 9.1 – Screening iniziale per valutare la potenziale efficacia di un trattamento di ossidazione chimica.

▪ **Potenziale efficacia**

Prima di intraprendere una valutazione più dettagliata della potenziale efficacia del trattamento di ossidazione chimica e dei risultati specifici ottenibili nel sito in esame, è utile riconsiderare alcuni *fattori chiave*, tra cui la permeabilità del suolo, ricordando che l'ossidazione chimica dei contaminanti è molto più efficace in terreni a grana grossa, come sabbie e ghiaie, che non nei terreni a grana fine, quali limi o argille, in cui la bassa permeabilità rende difficile il contatto tra inquinanti e reagenti ossidanti. Inoltre è altrettanto importante verificare la capacità di ossidazione del reagente scelto, rispetto al contaminante presente in sito.

❖ **FASE 2 – Screening di dettaglio dell'efficacia**

Se le valutazioni eseguite nella prima fase hanno avuto esito positivo, dimostrando la fattibilità e la potenziale efficacia dell'ossidazione chimica nel sito, allora si procede ad una investigazione più approfondita, per confermare la scelta del metodo. In questo contesto vanno esaminate caratteristiche specifiche del sito, che nella fase iniziale non erano state considerate o sufficientemente analizzate, e devono essere discusse con maggior dettaglio le caratteristiche chiave dei contaminanti, che possono avere effetti sull'efficacia dell'intervento.

Per l'esecuzione dello screening di dettaglio, viene suggerito il seguente diagramma di flusso in fig. 9.2. Nella tab. 9.1 sono elencati i *fattori chiave* da esplorare in dettaglio, relativi al sito ed ai contaminanti:

Tab. 9.1 – Parametri chiave usati per valutare l'applicabilità di un intervento di ossidazione chimica.

<i>Caratteristiche del <u>sito</u></i>	<i>Caratteristiche dei <u>contaminanti</u></i>
a) Fattori di richiesta di ossigeno	a) Struttura chimica e sensibilità all'ossidazione chimica
b) Fattori di trasporto, avvevivo e dispersivo: <ol style="list-style-type: none"> 1. permeabilità intrinseca; 2. struttura e stratificazione del suolo; 3. gradiente idraulico; 4. presenza di ferro e di altri composti inorganici ridotti nell'acqua di falda. 	b) Caratteristiche di solubilità: <ol style="list-style-type: none"> 1. solubilità, S; 2. coeff. di ripartizione in carbonio organico, K_{oc}.

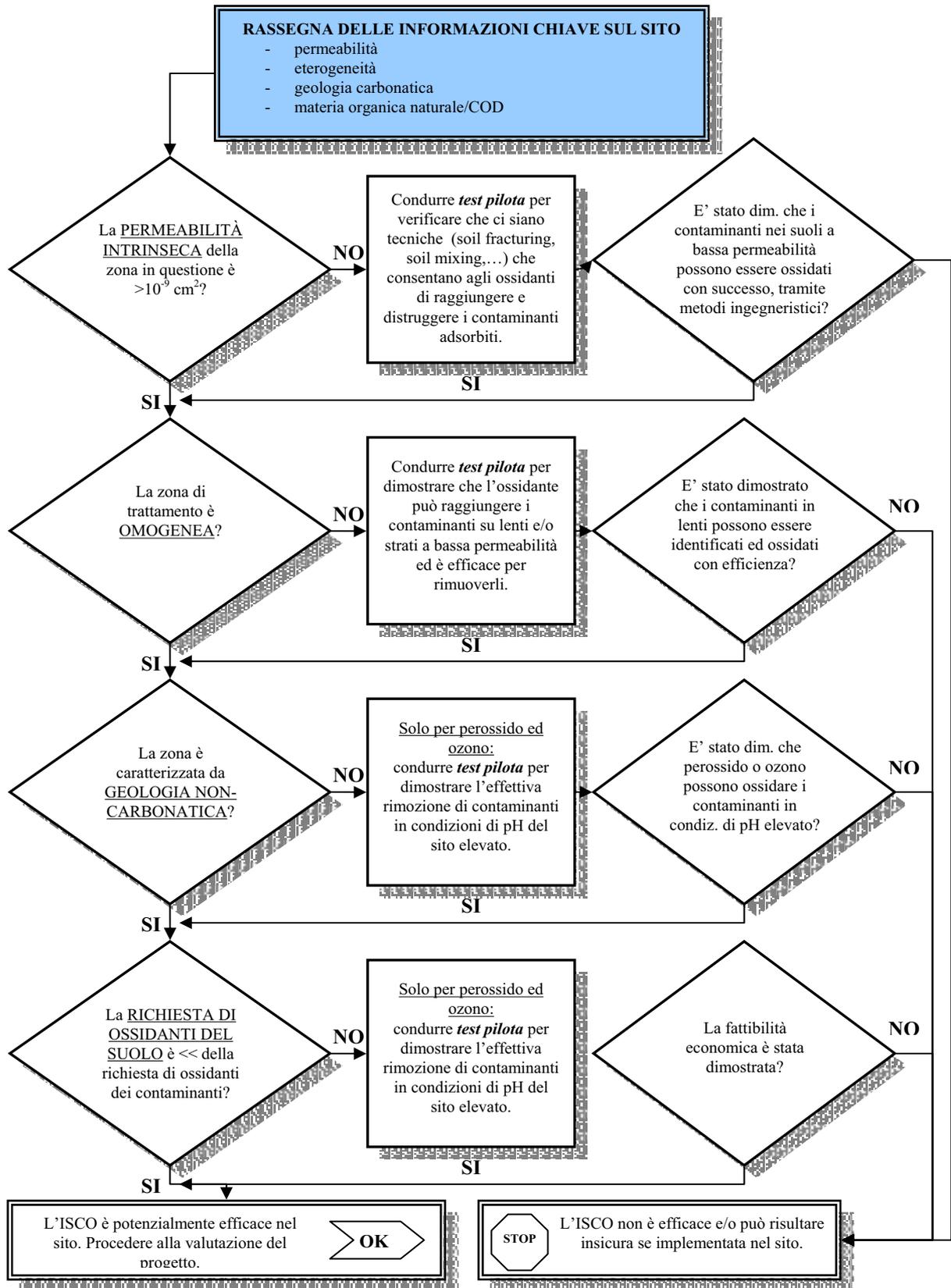


Fig. 9.2 –Screening di dettaglio, per valutare la potenziale efficacia di un trattamento di ossidazione chimica.

▪ **Caratteristiche del sito, che influenzano l'ossidazione chimica**

a) Fattori di richiesta di ossigeno

Gli ossidanti ed i catalizzatori, introdotti nella zona satura, si muovono per raggiungere il bersaglio del trattamento mediante due meccanismi: il moto ha una componente avvertiva ed una dispersiva. In condizioni ideali, gli ossidanti procedono dal punto di iniezione alla zona bersaglio mantenendo invariata la concentrazione; ma di fatto la loro concentrazione tende progressivamente a diminuire lungo il tragitto, a causa di due fenomeni: il mescolamento con l'acqua sotterranea pura e il consumo di ossidanti in reazioni che non sono collegate con la rimozione dei contaminanti. Questo secondo aspetto è da attribuire alla *domanda naturale di ossidante* (natural oxidant demand, *NOD*), cioè alla richiesta di sostanze ossidanti da parte di alcune specie chimiche, sia organiche che inorganiche, presenti naturalmente nel sottosuolo. Gli ossidanti che reagiscono con la *materia organica naturale* (natural organic matter, *NOM*) sono persi, non più disponibili per le reazioni con i contaminanti da degradare e perciò tale fenomeno è fondamentale nella valutazione della fattibilità economica dell'intervento, nonché nella stima dei quantitativi di ossidante da iniettare. In alcuni tipi di suolo, come ad esempio nelle torbe, la *NOM* e di conseguenza la *NOD* possono essere anche molto elevate e quindi compromettere l'intervento. La *domanda di ossidante inorganico* può manifestarsi quando siano naturalmente presenti nell'acqua sotterranea o nell'acquifero delle specie minerali ridotte, come ad esempio lo ione ferroso, Fe^{2+} , che possono reagire con gli ossidanti e consumare l'ossigeno disponibile per la degradazione dei contaminanti. In tab. 9.2 sono riportati alcuni dei processi inorganici comuni, che consumano ossigeno ed ossidanti nell'acqua di falda.

Tab. 9.2 – Parametri chiave usati per valutare l'applicabilità di un intervento di ossidazione chimica.

<i>Processo</i>	<i>Reazione</i>
Ossidazione dei solfati	$O_2 + \frac{1}{2}HS \rightarrow \frac{1}{2}SO_2^- + \frac{1}{2}H^+$
Ossidazione del ferro	$\frac{1}{4}O_2 + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + \frac{1}{2}H_2O$
Nitrificazione	$O_2 + \frac{1}{2}NH_4^+ \rightarrow \frac{1}{2}NO_3^- + H^+ + \frac{1}{2}H_2O$
Ossidazione del manganese	$O_2 + 2Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2MnO_2 (s) + 4H^+$
Ossidazione del solfato di ferro	$15/4O_2 + FeS_2 (s) + 7/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 (s) + 2SO_4^{2-} + 4H^+$

La NOD risulta quasi sempre superiore alla domanda di ossidante dei contaminanti e per stimarla, nella zona satura, è sempre opportuno effettuare prove di laboratorio. In tab. 9.3 sono mostrate le reazioni di ossidazione dei più comuni prodotti petroliferi e la richiesta teorica di ossigeno.

Tab. 9.3 – Reazioni stechiometriche di ossidazione di alcuni composti organici di origine petrolifera.

<i>Idrocarburi petroliferi</i>	<i>Reazioni di ossidazione</i>	<i>Richiesta di ossigeno (g O₂/g contaminanti)</i>
<i>MtBE</i>	$C_5H_{12}O + 7.5O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O$	2.7
<i>Benzene</i>	$C_6H_6 + 7.5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	3.1
<i>Toluene</i>	$C_6H_5CH_3 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$	3.1
<i>Etilbenzene</i>	$C_2H_5C_6H_5 + 10.5O_2 \rightarrow 8CO_2 + 5H_2O$	3.2
<i>Xileni</i>	$C_6H_4(CH_3)_2 + 10.5O_2 \rightarrow 8CO_2 + 5H_2O$	3.2
<i>Cumene</i>	$C_6H_5C_3H_7 + 12O_2 \rightarrow 9CO_2 + 6H_2O$	3.2
<i>Naftalene</i>	$C_{10}H_8 + 12O_2 \rightarrow 10CO_2 + 4H_2O$	3.0
<i>Fluorene</i>	$C_{13}H_{10} + 15.5O_2 \rightarrow 13CO_2 + 5H_2O$	3.0
<i>Fenantrene</i>	$C_{14}H_{10} + 16.5O_2 \rightarrow 14CO_2 + 5H_2O$	3.0
<i>Esano</i>	$C_6H_{14} + 9.5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 7H_2O$	3.5

Numerosi esperimenti e test di laboratorio hanno dimostrato che la NOD in sito è molto variabile e difficile da determinare. Ad esempio, la NOD associata a trattamenti a base di permanganato risulta variabile da 2 a più di 100 mg di MnO_4^- per mg di carbonio organico totale (total organic carbon, TOC) e maggiore o uguale alla domanda di ossigeno dei contaminanti.

Inoltre i processi ossidativi associati alla NOD possono produrre dei precipitati solidi, che tendono ad occludere i pori riducendo la permeabilità del suolo. Ma l'effetto di questi processi non è stato ancora ben esaminata e compresa.

b) Fattori di trasporto avvevivo e dispersivo

Le caratteristiche del sito che influenzano la convezione e la dispersione dell'ossigeno dissolto sono:

1. permeabilità intrinseca;
2. struttura e stratificazione del suolo;

3. gradiente idraulico e velocità dell'acqua;
4. presenza di ferro e di altri composti inorganici ridotti nell'acqua di falda.

1) *Permeabilità intrinseca*

Rappresenta la capacità di un mezzo poroso di lasciarsi attraversare da un fluido sottoposto ad un determinato carico idraulico, cioè la capacità di un suolo di trasmettere un fluido. Può essere calcolata a partire dalla conducibilità idraulica misurata in sito, con prove di emungimento; i valori così ottenuti, qualora il terreno presenti delle eterogeneità, sono dei valori medi di permeabilità. In alternativa può essere stimata con prove di laboratorio, che danno però risultati meno accurati. In ogni caso i valori di permeabilità intrinseca ottenuti sono solo delle approssimazioni delle condizioni effettive. La permeabilità intrinseca di un sito può variare in un range estremamente ampio, da 10^{-16} a 10^{-3} cm^2 , e può subire ulteriori variazioni nel corso dei processi di ossidazione chimica, principalmente a seguito di fenomeni di precipitazione. Perciò, soprattutto quando i valori di permeabilità sono prossimi alla sogli di applicabilità, è importante eseguire indagini approfondite per chiarire la natura geochimica dell'ambiente. La tab. 9.4 mostra

Tab. 9.4 – Effetti della permeabilità intrinseca sull'ossidazione chimica.

<i>Conducibilità idraulica (K)</i> [ft/sec]	<i>Permeabilità intrinseca (k)</i> [ft ²]	<i>Efficacia dell'ossidazione chimica</i>
$K > 10^{-6}$	$k > 10^{-12}$	da efficace a generalmente efficace
$10^{-6} \leq K \leq 10^{-7}$	$10^{-12} \leq k \leq 10^{-13}$	possibile efficacia; necessità di valutazioni ulteriori
$K < 10^{-7}$	$k < 10^{-13}$	marginalmente efficace; inefficace

2) *Struttura e stratificazione del suolo*

Generalmente le aree da trattare non hanno permeabilità uniforme e piuttosto, presentano una variabilità sia a piccola che a grande scala, dovuta ad esempio a variazioni della litologia. Questo aspetto gioca un ruolo determinante nelle tecnologie di ossidazione chimica, per il fatto che i reagenti immessi si distribuiscono con maggior facilità nei tratti a più alta permeabilità, limitando l'effetto dell'intervento a queste zone. Inoltre i processi Fenton o l'uso di ozono possono essi stessi creare dei percorsi preferenziali.

Perciò, a meno che il sito non sia omogeneo, i valori medi di permeabilità intrinseca non sono strumenti adeguati per valutare la fattibilità e nella maggior parte dei casi è prudente valutare la distribuzione della massa di contaminanti in tutte le tipologie di suolo. Può succedere infatti che piccoli strati o lenti di suolo a bassa permeabilità contengano grossi quantitativi di contaminante e l'intervento con agenti ossidanti diventa inefficace, a meno che non si ricorra a tecnologie ausiliarie, come la fatturazione del suolo, che accrescono la permeabilità.

3) *Gradiente idraulico e velocità dell'acqua di falda.*

Nell'acquifero, il moto degli ossidanti chimici è regolato dalle condizioni idrogeologiche del sito; avviene mediante due meccanismi, quello di avvezione e quello di dispersione.

La *velocità effettiva di falda* rappresenta la velocità di infiltrazione, q_s , che può essere calcolata con la seguente equazione:

$$q_s = \frac{K \cdot i}{n_e} \quad (1)$$

dove:

- i = dh/dl = gradiente idraulico dell'acquifero, o cadente piezometrica; è dato dal rapporto tra la differenza di quota piezometrica tra due punti della superficie della falda [L] e la distanza che li separa [L];
- K = conducibilità idraulica, [L/T];
- n_e = porosità efficace del mezzo.

La relazione mostra la relazione di diretta proporzionalità della velocità effettiva, q_s , sia con il gradiente idraulico, i , che con la permeabilità intrinseca, K .

Anche il trasporto dei contaminanti dissolti nelle acque di falda risulta influenzato dai meccanismi di avvezione dispersione, oltre che dall'effetto di reazioni fisiche e chimiche. L'*avvezione* è il movimento delle sostanze trasportate dalle acque di falda nella direzione del flusso ed è controllata dalla velocità lineare dell'acqua sotterranea. La *dispersione* è la componente del moto che determina un allargamento del plume di ossidanti rispetto al percorso atteso se agisse solo l'avvezione, ed è causata dalla diffusione molecolare delle sostanze dissolte e dalla miscelazione meccanica delle acque. La prima interviene solo nel

caso di movimenti delle acque molto lenti; la miscelazione invece si manifesta con il procedere del flusso d'acqua lungo i percorsi della matrice solida, attorno ai grani ed attraverso i pori interconnessi, con velocità differenti da un punto all'altro. Le reazioni chimiche o fisiche agiscono riducendo la velocità di trasporto e riducendo la concentrazione dei contaminanti nel pennacchio.

4) *Presenza di ferro e altri composti inorganici ridotti, dissolti nell'acqua di falda.*

Come già accennato, la presenza naturale di ferro o di altre specie minerali ridotte nella zona di trattamento può ridurre sensibilmente la permeabilità del terreno, e il fenomeno si manifesta spesso in prossimità dei punti di diffusione dei reagenti, come ad esempio i pozzi di iniezione. Quindi servono test di laboratorio per valutare la domanda di ossidanti naturali inorganici (Inorganic NOD).

Nella determinazione dell'efficacia dell'intervento, può essere oggetto di studio ingegneristico anche il gradiente idraulico: se non è sufficiente a sostenere il flusso di ossidanti nella zona contaminata, si prevedono interventi per incrementarlo (punti di applicazione più ravvicinati, creazione di gradienti artificiali, ecc.).

▪ ***Caratteristiche dei contaminanti, che influenzano l'ossidazione chimica***

Le caratteristiche dei contaminanti che più influenzano le prestazioni di un trattamento di ossidazione chimica sono la *struttura chimica*, le *proprietà chimiche*, la *concentrazione* e la *tossicità*. Con particolare riferimento ai prodotti petroliferi, va detto che questi sono miscele composte da centinaia, se non migliaia, di idrocarburi differenti, oltre che da additivi ed altre specie chimiche; e ciascuno di questi costituenti ha una propria struttura chimica, dalla quale dipende la maggiore o minore efficacia di ossidazione. E' stato dimostrato che la maggior parte degli idrocarburi petroliferi è ossidabile con tutti e tre i metodi considerati (a base di permanganato, reagente di Fenton ed ozono). Fa eccezione il benzene che è scarsamente trattabile con il permanganato, ed il MtBE, per il cui trattamento con permanganato sono stati condotti, sostanzialmente, solo studi a scala di laboratorio.

Le caratteristiche chimico-fisiche e la struttura molecolare regolano la ripartizione delle sostanze inquinanti tra le fasi (solida, liquida e di vapore), la loro mobilità tra le matrici ambientale, e di conseguenza la loro sensibilità ai processi di ossidazione chimica.

In particolare, i parametri fondamentali da cui dipendono le caratteristiche di solubilità in acqua di un contaminante sono la solubilità, S , ed il coefficiente di ripartizione in carbonio organico, K_{oc} .

1) Solubilità, S

E' una proprietà tipica di una sostanza, definita come la massima concentrazione della sostanza stessa che può essere disciolta in acqua, in fissate condizioni di temperatura e pressione, senza dar luogo alla formazione di una seconda fase, liquida o solida. Si esprime in termini di massa per volume (mg/l o moli/l) o di peso per peso (mg/Kg o $\mu\text{g/Kg}$).

Composti a più alta solubilità sono in genere più piccoli, hanno peso molecolare inferiore e, nel terreno, migrano verso le zone a minor concentrazione più velocemente di quanto facciano i composti più pesanti. Questi, al contrario, sono meno solubili e quindi la loro concentrazione in forma dissolta, in acqua, è inferiore. In tab. 9.5 sono riportati i valori propri dei più comuni idrocarburi petroliferi.

Tab. 9.5 – Peso molecolare, S e K_{oc} per alcuni idrocarburi petroliferi.

<i>Composto</i>	<i>Peso molecolare (g/mol)</i>	<i>Solubilità in acqua (g/l)</i>	<i>Coeff. di carbonio organico, K_{oc} (ml/g)</i>
MtBE	88	51	12
Benzene	78	1.78	58
Toluene	92	0.53	130
Etilbenzene	106	0.21	220
Xileni (totali)	106	0.175	350
Cumene	120	50	454
Naftalene	128	0.031	950
Acenaftalene	154	0.035	4'900

La solubilità è anche un indicatore della facilità di un contaminante a muoversi nel suolo; un composto ad alta solubilità ha una ridotta tendenza a trovarsi assorbito alla matrice solida ed è quindi più facile che venga in contatto con l'ossidante in fase acquosa. Viceversa, una bassa solubilità è indice di elevato grado di assorbimento e quindi di una minor tendenza del composto ad essere ossidato.

2) Coefficiente di ripartizione in carbonio organico, K_{oc}

E' definito come il rapporto tra la concentrazione del composto assorbito al carbonio e la concentrazione del composto disciolto in acqua e si esprime in l/Kg. Questo parametro è un indice della tendenza che hanno i composti a legarsi con il carbonio organico presente naturalmente nel terreno ed ovviamente la tendenza all'assorbimento dipende anche dalla quantità di sostanza organica presente in sito. Detti:

f_{oc} : la quantità di carbonio organico totale (espressa come % in peso di carbonio organico sul volume di suolo considerato);

K_d : il coefficiente di ripartizione solido/liquido (definito come rapporto tra la concentrazione della specie i nel suolo e la concentrazione della specie i in soluzione), espresso in l/Kg,

risulta:

$$K_{oc} = K_d / f_{oc}$$

Tale relazione mostra come l'ammontare assorbito sia proporzionale alla percentuale di sostanza organica nel suolo. Nell'insaturo i valori tipici di f_{oc} sono pari all'1÷3.5 %, mentre nell'acquifero risultano inferiori di un ordine di grandezza, con valori che si attestano tra lo 0.1 e lo 0.01 %, poiché la sostanza organica è per lo più collocata nella matrice solida o in prossimità della superficie. Valori elevati di K_d e K_{oc} indicano che un quantitativo maggiore di contaminante è trattenuto nella matrice solida e quindi potenzialmente più difficile da ossidare, e viceversa.

Il coefficiente K_{oc} è legato alla solubilità S da una relazione di proporzionalità inversa: contaminanti con bassi valori di K_{oc} ed elevati valori di S vengono in contatto con gli ossidanti chimici con maggior facilità e per questo sono potenzialmente più ossidabili.

❖ FASE 3 – Valutazione del progetto

Questa fase viene sviluppata solo dopo aver riscontrato, attraverso le due fasi precedenti, che la tecnologia scelta è appropriata e può portare ai risultati auspicati ed ha lo scopo di revisionare e valutare il progetto del sistema di intervento di risanamento tramite ossidazione chimica. In tale ottica vengono messi in evidenza gli elementi chiave del piano

di azione correttiva, in modo che sia assicurata una coerente comprensione degli elementi basilari del progetto.

Nella valutazione vanno tenuti in considerazione due fattori importanti, quali le linee guida per la progettazione e gli obiettivi di risanamento, che vengono di seguito esaminati.

▪ ***Linee guida per la progettazione***

La progettazione si basa su una serie di dati sviluppati ed interpretati in sede di caratterizzazione del sito, i quali includono una approfondita e completa conoscenza della natura e dell'estensione dei contaminanti e della loro eventuale ripartizione in fasi diverse, nonché delle proprietà chimiche, fisiche e biologiche del sito. Perciò nel redigere e revisionare il progetto del piano di azione correttiva, si parte dalla comprensione della geologia e dell'idrologia del sito e dalla conoscenza dei rischi associati ai contaminanti in esso presenti; poi, in un secondo momento, si rendono necessari approfondimenti ulteriori. In taluni casi, ad esempio, la caratterizzazione individua i potenziali bersagli umani ed ecologici che possono essere esposti alla contaminazione, ma non definisce gli obiettivi di risanamento.

Un piano di azione correttiva deve includere anche i risultati e le interpretazioni degli studi successivi, la cui necessità sia emersa a seguito della caratterizzazione, allo scopo di raccogliere ulteriori informazioni per la progettazione. In tab. 9.6 è riportato un elenco delle informazioni che comunemente vengono raccolte in fase di caratterizzazione.

▪ ***Obiettivi di risanamento***

Sia la scelta che il progetto dell'intervento risentono in maniera decisiva degli obiettivi da raggiungere. Inoltre succede spesso che gli obiettivi iniziali, fissati in fase di caratterizzazione, vengano modificati all'aumentare delle conoscenze acquisite sul sito. Gli obiettivi vengono espressi in termini di concentrazioni finali di contaminante e possono essere individuati secondo criteri differenti: si possono fissare valori finali pari alle *concentrazioni massime consentite dalla legge*, anche in relazione alla destinazione d'uso del suolo, oppure determinati sulla base di un'*analisi del rischio* condotta sul sito.

Tab. 9.6 – Linee guida per la progettazione di un intervento di ossidazione chimica.

ISCO	Elementi base per il progetto	Sorgente/i delle informazioni per il progetto
Obiettivi di risanamento	<ul style="list-style-type: none"> - livello dei contaminanti da raggiungere (in acqua e nel suolo); - tempistica; - controllo del pennacchio; - altri. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ esame del recettore; ◦ esposizione pre-progetto o analisi di rischio (comprensiva di modellazione numerica); ◦ limiti di legge.
Geologia	<ul style="list-style-type: none"> - uniformità (omogeneità, eterogeneità); - stratigrafia (profilo verticale...); - geochimica (contenuto di minerali ridotti, contenuto organico, richiesta minerale di ione ferroso, solfato, nitrato, ossigeno disciolto,...); - substrato roccioso (descrizione, profondità, potenza, fatturazione,...); - permeabilità del suolo. 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ caratterizzazione del sito; ◦ perforazioni del suolo; ◦ installazione di pozzi; ◦ campionamenti ed analisi; ◦ osservazioni in campo; ◦ studi geologici di dettaglio.
Idro-geologia	<ul style="list-style-type: none"> - profondità della falda; - potenza e gradiente della falda; - tipologia della falda (confinata, non confinata, con substrato impermeabile,...); - parametri idraulici (conducibilità, trasmissività, capacità di immagazzinamento, porosità efficace,...); - geochimica (richiesta di acqua per ione ferroso, solfato, nitrato, ossigeno disciolto,...); - modellazione (modellazione del flusso sotterraneo ed effetti della modifica dei carichi idraulici). 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ caratterizzazione del sito; ◦ pozzi di misurazione; ◦ prove di emungimento; ◦ analisi dei dati; ◦ studi idrogeologici locali.
Contaminazione con prodotti petroliferi	<ul style="list-style-type: none"> - obiettivi per i costituenti chimici; - concentrazione di altri contaminanti che possono consumare ossigeno, - stima delle masse (adsorbite, disciolte, in fase liquida o di vapore); - estensione (laterale e verticale); - caratteristiche di trasporto (solubilità, coeff. di ripartizione); - pressione di vapore e costante di Henry per i contaminanti, soprattutto se il processo di trattamento ne determina il passaggio allo stato di vapore; - modellazione (simulazione del trasporto di contaminanti in diverse condizioni). 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ campionamento ed analisi di laboratorio di suolo, acqua ed altri mezzi coinvolti; ◦ revisione dei dati pubblicati, relativi ad esperienze precedenti; ◦ interpolazione ed analisi dei dati. <p>Inoltre:</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ possono essere reperite informazioni dalle schede di sicurezza, con i dati dei materiali.

Tra i risultati di progetto da definire preventivamente rientrano anche – oltre alle concentrazioni finali di contaminante – altri elementi, quali il controllo idraulico dei contaminanti, la tempistica dell'intervento ed altri eventuali obiettivi stabiliti nel piano di azione correttiva.

Gli obiettivi di risanamento sono un importante discriminante nell'attestare l'applicabilità di un intervento e l'adeguatezza del progetto: la questione cruciale è stabilire se i limiti fissati sono raggiungibili, con l'intervento progettato, a costi sostenibili.

▪ ***Scelta del tipo di tecnologia di ossidazione chimica***

A seconda dei casi, possono esserci diverse tecnologie applicabili ed appropriate alle condizioni del sito, oppure una sola si rivela preferibile alle altre. Due caratteristiche utili nel valutare la fattibilità sono:

- a) la produzione di ossigeno, che stimola la biodegradazione aerobica;
- b) il potenziale di ossidazione chimica.

L'ozono ed il perossido di idrogeno sono due potenti agenti ossidanti e durante la loro decomposizione possono generare radicale ossidrilico, che è un ossidante ancora più forte. Quando questi ossidanti chimici reagiscono nel sottosuolo, viene prodotto ossigeno, che può favorire le reazioni di biodegradazione aerobica nell'area di trattamento. Inoltre, gli ossidanti chimici possono ossidare lo ione ferroso in ione ferrico e trasformare altre forme ridotte in forme ossidate, utilizzabili dai microbi anaerobici.

Ozono e perossido di idrogeno possono ossidare, completamente o in modo parziale, i contaminanti petroliferi recalcitranti, oltre che favorire la bioremediation. I due processi possono avvenire simultaneamente, con l'ossidazione chimica che agisce al centro del plume e la bioremediation che interviene nella zone perimetrali, oppure possono essere applicati in maniera sequenziale. Entrambe i reagenti sono di tipo non-selettivo e quindi la presenza di grossi quantitativi di materia organica naturale (NOM) può portare ad una minor efficienza del trattamento verso i contaminanti.

▪ ***Elementi di progetto***

In tab. 9.7 sono riportati gli elementi di progettazione comuni alle varie tecnologie di ossidazione chimica.

Tab. 9.7 – Elementi per la progettazione di un intervento di ossidazione chimica.

<i>ISCO – Elementi per la progettazione</i>
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Progetto della diffusione degli ossidanti e dei catalizzatori: <ul style="list-style-type: none"> - richiesta teorica della massa di ossidante; - stima della richiesta naturale di ossidante (NOD); - quantitativi di iniezione; - numero e profondità dei punti di immissione; - equipaggiamento. ➤ Richieste di autorizzazioni. ➤ Piano di monitoraggio delle prestazioni: <ul style="list-style-type: none"> - distribuzione degli ossidanti, in tempo reale; - riduzione dei contaminanti (in fase sia assorbita che dissolta). ➤ Piano degli interventi correttivi: <ul style="list-style-type: none"> - distribuzione inadeguata degli ossidanti; - riduzione della massa di inquinante inferiore alle aspettative; - eccessiva migrazione dei contaminanti; - incremento dei costituenti recalcitranti; - emissioni gassose incontrollate; - difficoltà di trattamento delle acque di scarico contaminate (se è previsto ricircolo); - occlusione dei pori dell'acquifero a causa di composti precipitati o di biomassa.

❖ **FASE 4 – Valutazione dei piani operativi e di monitoraggio**

▪ ***Ruolo del monitoraggio dello stato d'avanzamento dell'intervento***

Frequentemente, anche quando i progetti di un intervento sono stati completati ed implementati, rimangono incertezze notevoli associate alle caratteristiche del sito. Questo comporta che nella fase di avvio ci siano spesso situazioni che differiscono da quelle previste in sede di progetto e si rendano perciò necessari degli aggiustamenti, per adattare il sistema alle condizioni impreviste e al tempo stesso ottimizzarlo.

Un problema diffuso è il fatto che la necessità di interventi correttivi rimane celata per lungo tempo. In alcuni casi il ritardo è legato al fatto che la risposta del terreno alla tecnologia applicata è piuttosto lenta e questo aspetto ha supportato la tendenza ad aspettare periodi lunghi, talvolta degli anni, prima di intervenire con modifiche o

aggiustamenti del progetto iniziale. In altre situazioni però il ritardo degli interventi di regolazione è da imputare ad una errata interpretazione o ad un uso improprio dei dati rilevati. Infine sono molti i casi in cui le prestazioni del sistema di intervento non vengono ottimizzate perché il programma di monitoraggio è incompleto o non adeguatamente implementato, con il risultato che ci si accorge solo dopo anni dell'insuccesso parziale o totale dell'intervento.

Gli aggiustamenti necessari possono essere eseguiti prima che l'intervento venga messo in opera, con un *progetto correttivo*, o quando il processo di ossidazione chimica è già in atto.

Per l'esame dei piani operativi e di monitoraggio è importante discutere due aspetti, quali l'attività di campionamento ed i criteri di valutazione dell'intervento.

▪ *Campionamento*

Ha lo scopo di verificare l'aderenza dell'intervento alle aspettative; in particolare, confrontando i dati relativi ai campioni in campo e i valori attesi sulla base del progetto, si possono individuare gli scostamenti eventuali e prevedere modifiche al sistema o alle procedure operative.

Come impone la normativa vigente (D.M. 471/1999) il campionamento deve interessare tutte le matrici ambientali coinvolte dall'inquinamento. Perciò si esaminano suolo, acqua di falda e fase gassosa del terreno, sia nell'area di trattamento che nelle vicinanze, per valutare:

- se la diffusione degli ossidanti nell'area di trattamento è quella fissata;
- se il contatto con i contaminanti è quello fissato;
- se l'ossidazione ha prodotto la riduzione della concentrazione di contaminanti ipotizzata, sia in falda che nell'insaturo.

La tab. 9.8 riporta i parametri che vengono comunemente monitorati. Va osservato che le condizioni nei punti di immissione o nelle loro immediate vicinanze sono alterate dalle reazioni di ossidazione in corso e non sono perciò rappresentative della globalità del sito. Perciò i punti di monitoraggio dovrebbero essere distinti dai punti di immissione.

Tab. 9.8 – Parametri di monitoraggio e frequenza del campionamento.

Parametri di monitoraggio e frequenza di campionamento				
Parametri analitici	Frequenza di campionamento			Obiettivi
	Fase iniziale (7-10 gg)	Fase di iniezione/ monitoraggio a lungo termine		
	<i>giornaliera</i>	<i>settimanale-mensile</i>	<i>quadrimestrale-annuale</i>	
ACQUA DI FALDA				
<i>Ossigeno disciolto</i>	x	x		Determinare l'effetto degli ossidanti sui livelli di ossigeno disciolto e la capacità di aumentare la biodegradazione aerobica, come effetto secondario.
<i>Potenziale redox</i>	x	x		Fornire dati sulla capacità del sistema di accrescere il grado di aerobicità dell'ambiente sotterraneo.
<i>pH</i>	x	x		Confermare che le condizioni di pH sono stabili – adatte per il reagente di Fenton – o identificarne il trend di variazione.
<i>H₂O₂, ozono o permanganato</i>	x	x		Dare informazioni sulle distanze alle quali i composti ossidanti possono essere trasmessi, prima di decomporsi.
<i>COCs dei prodotti petroliferi</i>			x	Indicare lo stato di avanzamento dell'intervento.
<i>Prodotti di degradazione intermedi</i>			x	Indicare che il processo di ossidazione è incompleto.
<i>Variazioni del livello di falda</i>	x	x		Stabilire se le condizioni idrauliche sono conformi a quelle previste da progetto o meno.
FASE GASSOSA				
<i>CO₂</i>	x	x		Fornire la prova che l'ossidazione chimica è in atto.
<i>O₂</i>	x	x		Indicare potenziali perdite attraverso la zona insatura dell'ossigeno introdotto.
<i>Contaminanti petroliferi volatili (o loro costituenti) (COCs)</i>	x	x		Evidenziare sorgenti residue nel suolo o emissioni volatili associate con l'intervento.
<i>H₂O₂, o O₃</i>	x	x		Determinare le perdite di ossigeno-reagenti prodotti, distribuite nel sottosuolo.
SUOLO				
<i>COCs dei prodotti petroliferi</i>			x	Fornire una misura del progredire del trattamento, della riduzione della massa di contaminanti e del limite di rimozione dei contaminanti adsorbiti al suolo.

▪ ***Criteri di valutazione***

Il campionamento fornisce i dati da esaminare per valutare l'efficacia di un intervento; per procedere alla loro analisi servono dei precisi criteri di interpretazione. In particolare vanno esaminati due aspetti, che sono:

- a) *la diffusione e la distribuzione degli ossidanti;*
- b) *la riduzione permanente della massa di inquinanti e l'ottenimento dei risultati di bonifica.*

In relazione al primo aspetto, cioè la diffusione degli ossidanti, l'intervento può essere giudicato riuscito quando ossidanti e catalizzatori sono distribuiti nel sottosuolo secondo i quantitativi in massa e le concentrazioni stabiliti in sede di progetto, o di aggiustamento, a seguito dei primi dati monitorati. Se viene meno anche una di queste condizioni, il sistema non si attiene ai dati di progetto e deve essere adattato o modificato. Per rimediare alla carenza di ossidanti si può:

- variare i flussi di immissione;
- variare la capacità degli equipaggiamenti sopra-gradiente;
- aumentare la concentrazione di ossidanti nel flusso di immissione.

Ma talvolta l'insufficienza di ossidanti è dovuta alla scarsa capacità del sottosuolo di trasportarli e le cause possono essere la presenza di suolo eterogeneo con strati a bassa permeabilità o dei valori di gradiente idraulico e di flusso idrico sotterraneo troppo bassi.

In tali casi si può intervenire:

- aumentando i punti di immissione;
- aumentando il quantitativo di ossidante immesso;
- aumentando la concentrazione dell'ossidante,
- incrementando il gradiente idraulico ed il flusso idrico sotterraneo.

L'altro criterio che permette di sancire il successo di un intervento è la riduzione della massa di inquinanti, che deve protrarsi nel tempo, anche dopo l'intervento. Il monitoraggio a breve termine delle acque di falda può mostrare dei risultati positivi che in realtà non sono oggettivi e definitivi. Solo successivamente, con il monitoraggio a lungo termine (mesi o anni dopo l'intervento), vengono evidenziati gli eventuali effetti di rebound: a lungo termine infatti si manifesta una risalita dei valori di concentrazione, se esiste una massa di contaminanti non trattati che era rimasta bloccata in zone meno

permeabili e che successivamente va a ri-contaminare la zona a permeabilità maggiore. Va misurata anche la massa di contaminanti distrutti, usando risultati analitici. In particolare si misurano i quantitativi in campioni prelevati prima e dopo il trattamento, utilizzando sempre gli stessi metodi di analisi, e dalla differenza si perviene al quantitativo degradato; ovviamente il successo è decretato dalla rispondenza di tale valori a quelli previsti in sede progettuale. Con il procedere del programma di intervento, può essere necessario rivedere gli obiettivi – soprattutto se la sorgente è stata significativamente ridotta (70-80 %), ma una massa elevata di contaminante rimane presente nel plume – provvedendo ad una seconda fase di intervento. I monitoraggi post-operam dovrebbero essere condotti per almeno un anno, per confermare che i risultati raggiunti vengono mantenuti nel tempo, a testimonianza di una reale distruzione degli inquinanti.

10. PROPOSTA DI PROTOCOLLO PER L'ESECUZIONE DEI TEST DI TRATTABILITÀ, PER ISCO

10.1 Premessa

L'esecuzione di un intervento di ossidazione chimica in-situ presuppone l'esecuzione di test di trattabilità che consentano:

- 3) di simulare il più possibile le condizioni di suolo saturo;
- 4) di valutare il numero più ampio possibile di condizioni operative.

I due obiettivi sopra descritti possono essere quindi agevolmente conseguiti mediante l'esecuzione di test "in batch" secondo le modalità di seguito proposte.

10.2 Reagente di Fenton

▪ *Preparazione dei campioni* (fig. 10.1):

- 5) Prelevare un'aliquota di suolo e di acqua del sito da bonificare, sufficienti all'esecuzione dei test (vedi punto 2). Miscelare il campione di suolo, in modo da assicurarne l'omogeneità. Mantenere il campione di acqua contaminata, opportunamente conservato, in costante agitazione.
- 6) Preparare una serie di provette da 40 ml in vetro o in materiale tale da non interferire con i composti da trattare (in numero tale da consentire la valutazione di un numero sufficiente di parametri). Se i composti da trattare sono volatili è necessario dotare le provette di una porta equipaggiata con una fiala a carboni attivi per la "cattura" dei composti in forma gassosa (ad es. ORBO della Supelco). Riempire ciascuna provetta con 10 g di terreno e determinare il contenuto d'acqua del sito necessario a saturare la fase solida, aggiungendo al terreno con una pipetta 0,1 ml alla volta di acqua contaminata proveniente dal sito, fino ad ottenere la

formazione di un sottile velo d'acqua sulla superficie della fase solida (da accertare tramite ispezione visiva).

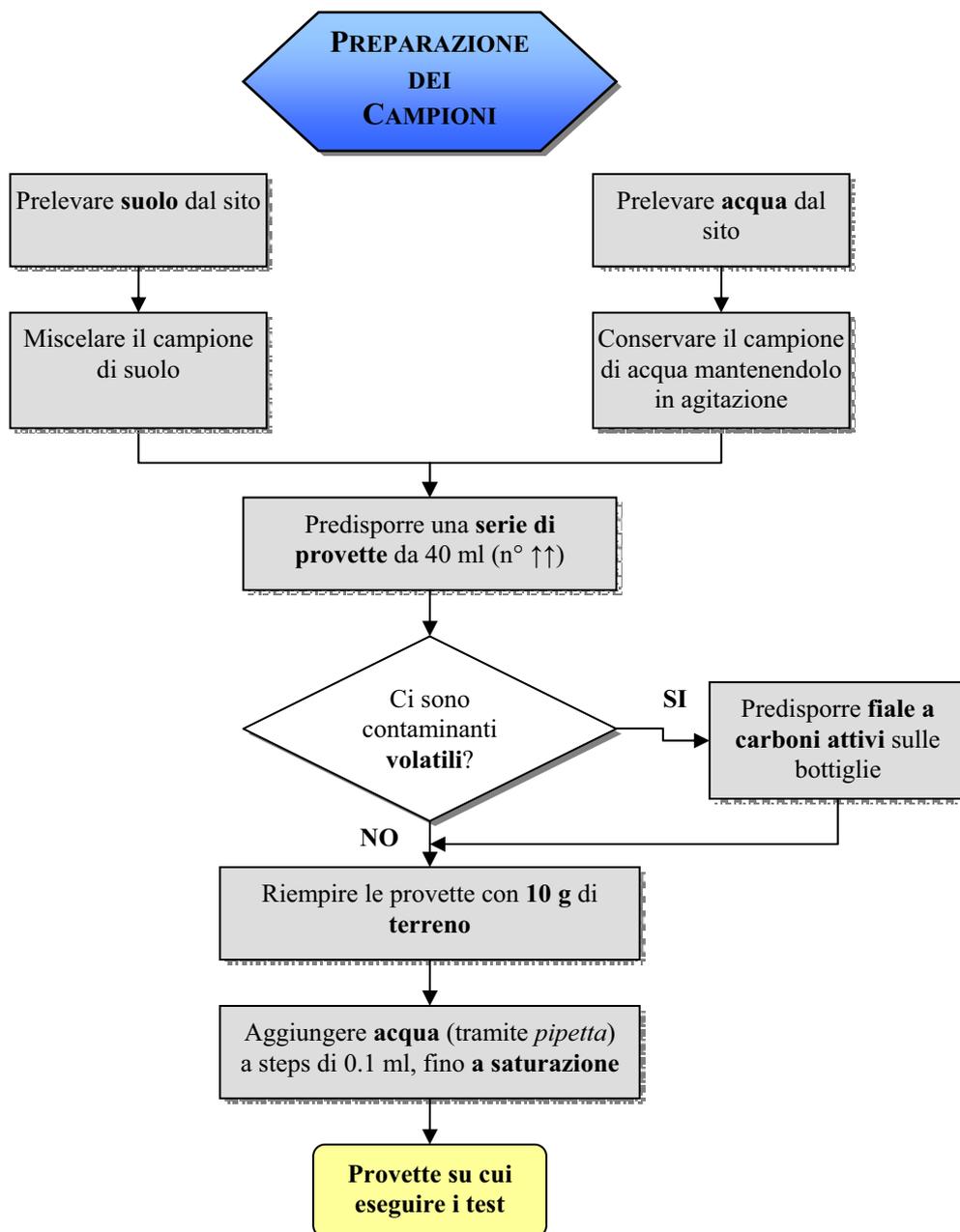


Fig. 10.1 – Diagramma di flusso del Protocollo per l'esecuzione di test di trattabilità: preparazione dei campioni. La procedura è analoga al variare del reagente ossidante impiegato: reagente di Fenton, permanganato di sodio e per solfato di sodio.

▪ *Aggiustamento del pH* (fig. 10.2):

- 7) A tutte le provette così preparate, aggiungere acqua distillata nello stesso quantitativo (misurato nello step 2) dell'acqua del sito utilizzata per la saturazione della fase solida e su 3 campioni misurare il valore di pH;
- 8) Ai 3 campioni di cui è stato misurato il pH, aggiungere con una pipetta per aliquote di 0,1 ml alla volta una soluzione diluita di H₂SO₄, in modo da portare il pH ad un valore intorno a 3. Il controllo del raggiungimento di tale valore deve essere effettuato misurando i valori di pH per alcune ore.

▪ *Reagente Fenton* (fig. 10.2):

- 9) Ai campioni di cui non è stato misurato il pH, aggiungere il quantitativo di H₂SO₄, tale da portare il pH ad un valore intorno a 3 (misurato allo step 4), aggiungere solfato ferrico e H₂O₂ (in un range di concentrazione dal 5 al 20%).
 - 10) Lasciar agire il reagente di Fenton ottenuto per un tempo variabile (gli intervalli di tempo da analizzare possono essere ad es. 30 min, 1h, 2h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h, 7gg).
 - 11) Estrarre il composto trattato con toluene o esano (si raccomanda di agitare il campione durante l'estrazione) e analizzare l'estratto con GC/MS. Si consiglia di inviare campioni ciechi ad altri laboratori per conferma dei risultati ottenuti. Il residuo di H₂O₂ può essere misurato mediante metodo iodometrico prima dell'estrazione con esano.
- Se si utilizzano chelanti (EDTA, NTA, citrato, ecc. in quantità variabili nel range 1mM ÷ 10mM), l'aggiustamento del pH non si esegue.
 - Per la valutazione dell'efficienza/efficacia del reagente di Fenton in condizioni reali, è essenziale misurare il contenuto residuo di H₂O₂ in soluzione, in modo da valutare la potenziale velocità di degradazione dell' H₂O₂ nel suolo da trattare.

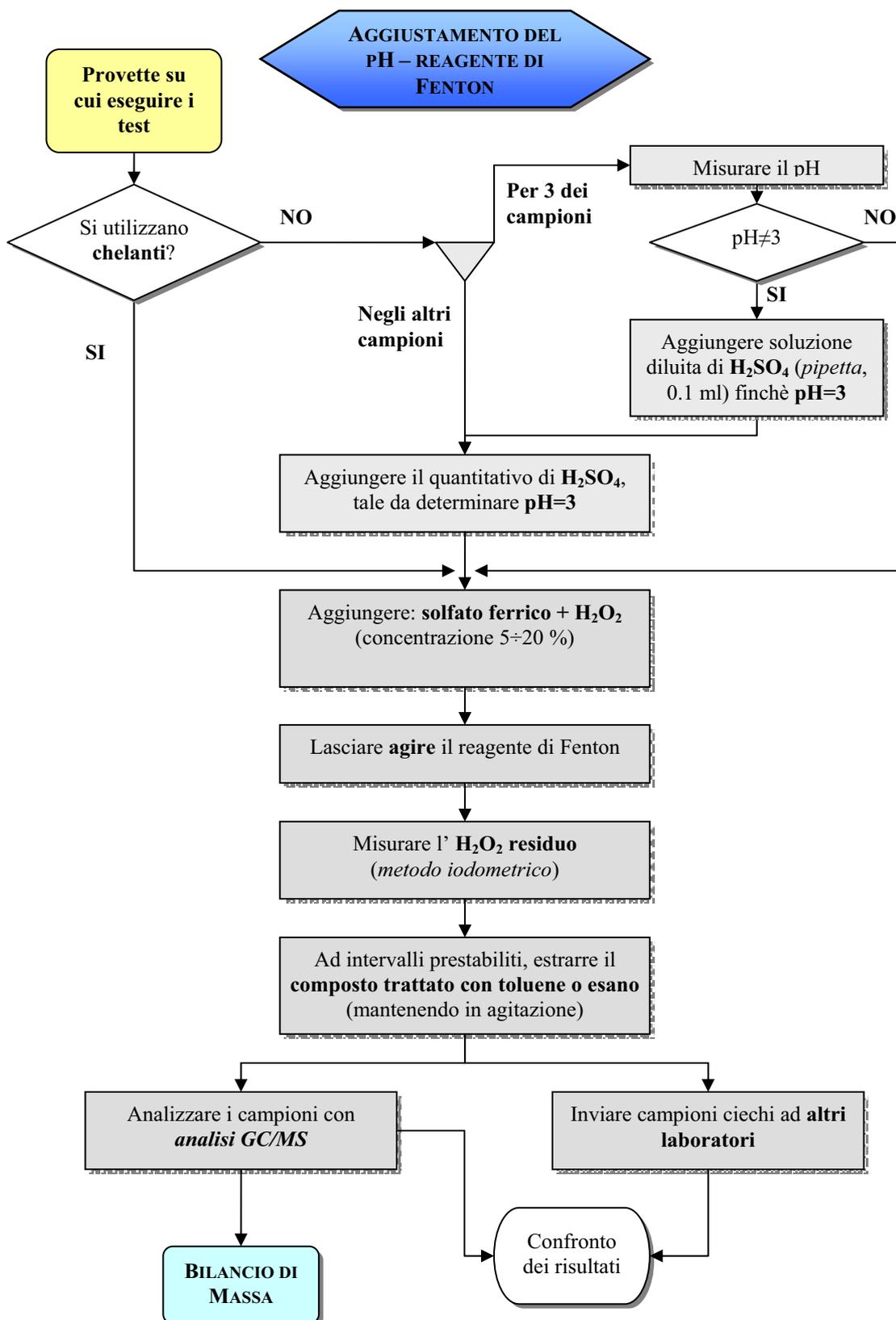


Fig. 10.2 – Diagramma di flusso del Protocollo per l'esecuzione di test di trattabilità: reagente di Fenton.

10.3 Permanganato di sodio

- *Preparazione dei campioni* (fig. 10.1):
 - 1) Prelevare un'aliquota di suolo e di acqua del sito da bonificare, sufficienti all'esecuzione dei test (vedi punto 2). Miscelare il campione di suolo, in modo da assicurarne l'omogeneità. Mantenere il campione di acqua contaminata, opportunamente conservato, in costante agitazione.
 - 2) Preparare una serie di provette da 40 ml in vetro o in materiale tale da non interferire con i composti da trattare (in numero tale da consentire la valutazione di un numero sufficiente di parametri). Se i composti da trattare sono volatili è necessario dotare le provette di una porta equipaggiata con una fiala a carboni attivi per la "cattura" dei composti in forma gassosa (ad es. ORBO della Supelco). Riempire ciascuna provetta con 10 g di terreno e determinare il contenuto d'acqua del sito necessario a saturare la fase solida, aggiungendo al terreno con una pipetta 0,1 ml alla volta di acqua contaminata proveniente dal sito, fino ad ottenere la formazione di un sottile velo d'acqua sulla superficie della fase solida (da accertare tramite ispezione visiva).

- *Permanganato di sodio* (fig. 10.3):
 - 3) Aggiungere alle provette in cui è stata saturata la fase solida, un quantitativo di soluzione acquosa di permanganato di sodio a concentrazione nota, si consiglia di partire da un set a concentrazione elevata, ad es. 50'000 mg/l e da un set a concentrazione bassa, ad es. 50 mg/l.
 - 4) Lasciar agire permanganato di sodio per un tempo variabile (gli intervalli di tempo da analizzare possono essere ad es. 30 min, 1h, 2h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h, 7gg).
 - 5) Estrarre il composto trattato con toluene o esano (si raccomanda di agitare il campione durante l'estrazione) e analizzare l'estratto con GC/MS. Si consiglia di inviare campioni ciechi ad altri laboratori per conferma dei risultati ottenuti.

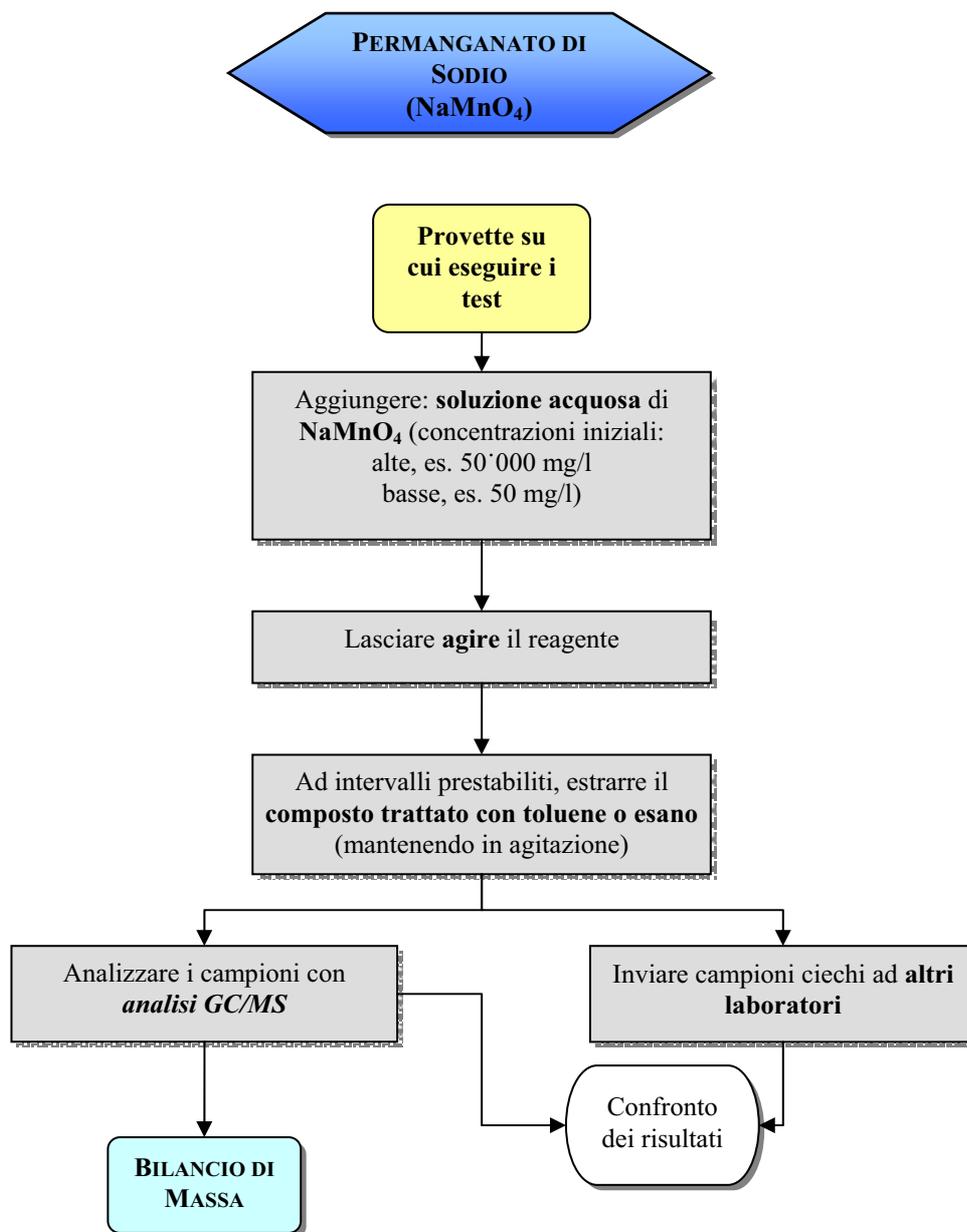


Fig. 10.3 – Diagramma di flusso del Protocollo per l'esecuzione di test di trattabilità: permanganato di sodio.

10.4 Persolfato di sodio

- *Preparazione dei campioni* (fig. 10.1):

2) Prelevare un'aliquota di suolo e di acqua del sito da bonificare, sufficienti all'esecuzione dei test (vedi punto 2). Miscelare il campione di suolo, in modo da

- assicurarne l'omogeneità. Mantenere il campione di acqua contaminata, opportunamente conservato, in costante agitazione.
- 3) Preparare una serie di provette da 40 ml in vetro o in materiale tale da non interferire con i composti da trattare (in numero tale da consentire la valutazione di un numero sufficiente di parametri). Se i composti da trattare sono volatili è necessario dotare le provette di una porta equipaggiata con una fiala a carboni attivi per la "cattura" dei composti in forma gassosa (ad es. ORBO della Supelco). Riempire ciascuna provetta con 10 g di terreno e determinare il contenuto d'acqua del sito necessario a saturare la fase solida, aggiungendo al terreno con una pipetta 0,1 ml alla volta di acqua contaminata proveniente dal sito, fino ad ottenere la formazione di un sottile velo d'acqua sulla superficie della fase solida (da accertare tramite ispezione visiva).
- *Persolfato di sodio* (fig. 10.4):
- 4) Aggiungere alle provette in cui è stata saturata la fase solida, un quantitativo di soluzione acquosa di persolfato di sodio a concentrazione nota, si consiglia di partire da un set a concentrazione elevata, ad es. 40% e da un set a concentrazione bassa, ad es. 2%.
 - 5) Lasciar agire permanganato di sodio per un tempo variabile (gli intervalli di tempo da analizzare possono essere ad es. 30 min, 1h, 2h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h, 7gg).
 - 6) Estrarre il composto trattato con toluene o esano (si raccomanda di agitare il campione durante l'estrazione) e analizzare l'estratto con GC/MS. Si consiglia di inviare campioni ciechi ad altri laboratori per conferma dei risultati ottenuti.

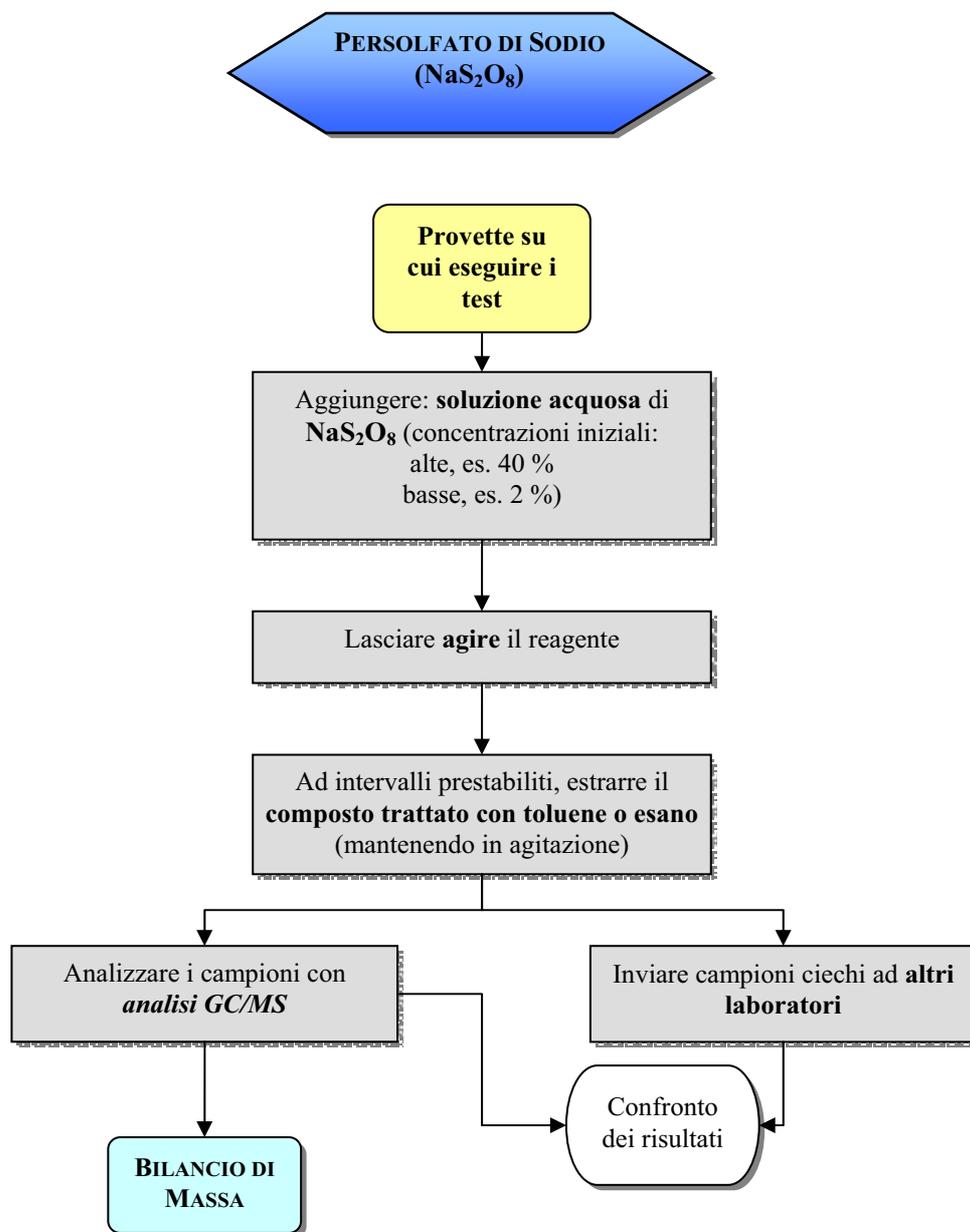


Fig. 10.4 – Diagramma di flusso del Protocollo per l'esecuzione di test di trattabilità: persolfato di sodio.

Per valutare l'effettiva degradazione dei composti organici è opportuno in tutti i casi eseguire un *bilancio di massa* valutando:

- la massa di contaminante target nella soluzione di partenza;
- la quantità stechiometrica di reagente introdotta nella provetta di reazione;
- il residuo di contaminante target estratto dalla provetta dopo la reazione (solido + liquido);

- il residuo di contaminante target captato dalla fiala a carboni attivi (gas);
- la massa degli eventuali sottoprodotti di reazione;
- la quantità di CO₂ generata.

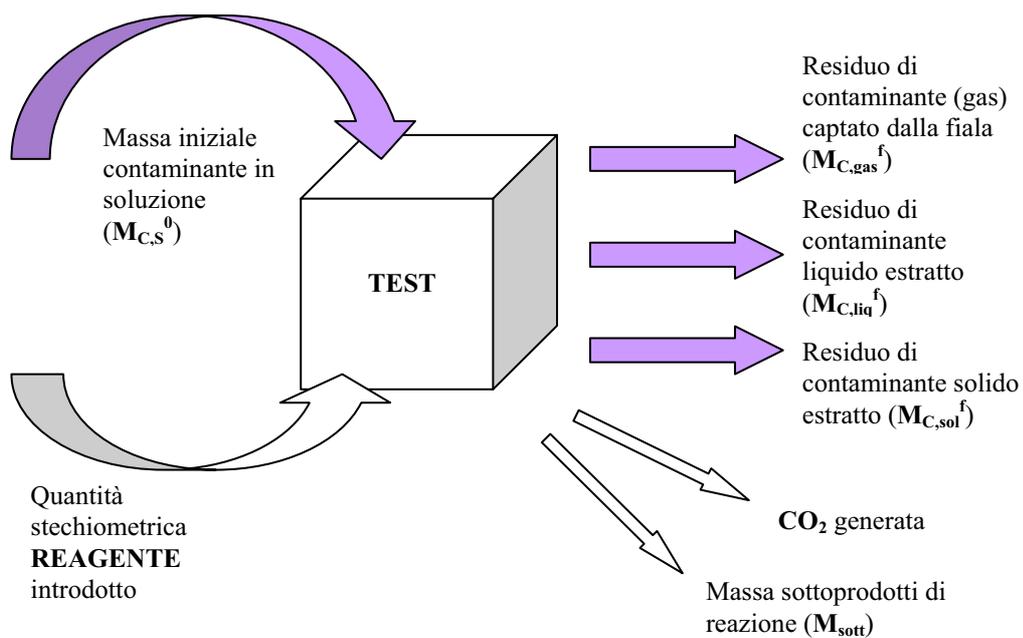


Fig. 10.5 – Rappresentazione simbolica del bilancio di massa.

4. CONCLUSIONI

Le barriere reattive (PRBs) e l'ossidazione chimica in situ (ISCO) sono due tecnologie "innovative" per il trattamento dei siti contaminati, di recente applicazione, e nel presente lavoro sono state esaminate con l'obiettivo di valutarne i meccanismi di funzionamento e soprattutto la potenziale applicabilità ad un particolare sito, in termini di efficacia e di fattibilità economica. Quindi, per ciascuna tecnologia, è stato proposto un *Protocollo*, con l'obiettivo di fornire le linee guida per l'esecuzione dei test di trattabilità in laboratorio, così da avere una procedura standardizzata e schematizzata, ripetibile.

In merito alle *barriere reattive* è possibile osservare che:

- ✚ le barriere reattive sono efficaci nel trattamento di una vasta gamma di contaminanti sia organici che inorganici. Esistono diversi mezzi reattivi testati, sebbene il ferro granulare resti ancora il materiale più diffuso;
- ✚ sono stati evidenziati i *processi chimici* alla base del funzionamento delle PRBs;
- ✚ i fattori più importanti da tenere in considerazione nella scelta del materiale reattivo sono la *reattività* (sono da preferirsi quei materiali che danno maggiori velocità di reazione, consentendo un tempo di residenza nella zona di trattamento minore) e la *stabilità* (è la capacità di un mezzo reattivo di mantenere le caratteristiche di reattività inalterate nel tempo; da essa dipende l'efficienza a lungo termine della barriera);
- ✚ la scelta del sistema non può prescindere da una attenta valutazione delle caratteristiche geologiche ed idrogeologiche del sito e delle proprietà dei contaminanti e deve comunque essere successiva all'esecuzione di *test di trattabilità*, a scala di laboratorio;
- ✚ i test da eseguire per attestare la *fattibilità* sono costituiti da *prove statiche* (batch test) e da *prove dinamiche* (prove in colonna) e dovrebbero preferibilmente sfruttare campioni di acqua prelevati in sito. I primi hanno il vantaggio di essere più veloci;

più economici; più semplici da gestire. I secondi, sebbene siano più costosi e richiedano tempi più lunghi, forniscono tassi di prestazione più realistici ed affidabili; consentono di esaminare i prodotti di reazione; danno informazioni sul comportamento del sistema a lungo termine;

- ✚ sono stati proposti *studi di laboratorio ausiliari*, quali: misure idrauliche di laboratorio; misure della superficie dei vari materiali reattivi in esame; analisi dei prodotti precipitati e dei meccanismi di reazione; analisi microbica della fase solida o di campioni di acqua, prove con traccianti, su nuclei di materiale reattivo, studi mineralogici; analisi chimiche di superficie;
- ✚ sfruttando il Modello Concettuale di dettaglio ed i risultati del piano di investigazione si giunge alla stima dell'efficacia di una barriera ed alla progettazione della configurazione ottimale e delle specifiche tecnologiche, tramite l'impiego di *modelli numerici*;

In merito all'*ossidazione chimica in situ* è possibile concludere che:

- ✚ i *contaminanti* trattati con successo sono: solventi aromatici (BTEX); tetracloroetilene (PCE); tricloroetilene (TCE); dicloroetilene (DCE); cloruro di vinile (VC); dicloroetani; metil-terbutiletere (MtBE); idrocarburi policiclici aromatici (IPA); prodotti petroliferi; idrocarburi combustibili; idrocarburi pesanti; PCB; DNAPL; composti organici volatili (VOC); composti organici semi-volatili (SVOC) e pesticidi;
- ✚ è necessario reperire una serie di *dati geologici e chimici* relativi al sito, per stimare il quantitativo di ossidanti, stabilire le condizioni iniziali e valutare l'efficacia dell'intervento;
- ✚ i test per verificare la *fattibilità tecnologica* dell'intervento nel sito specifico si svolgono durante la fase di scelta della tipologia di intervento o in una successiva fase di screening tecnologico, mediante test di laboratorio (bench-test). L'*ottimizzazione* invece viene portata avanti in un secondo momento, in concomitanza con gli studi di fattibilità ingegneristica o nelle prime fasi della

progettazione. I test di ottimizzazione sono condotti a scala pilota e sono la fase preliminare della progettazione full-scale;

- ✚ la valutazione della *fattibilità* di un intervento può essere divisa in quattro fasi: 1) screening iniziale dell'efficacia dell'ossidazione chimica; 2) screening di dettaglio dell'efficacia dell'ossidazione chimica; 3) valutazione del progetto del sistema di ossidazione chimica, nel piano di azione correttiva; 4) valutazione dei piani operativi e di monitoraggio;
- ✚ è necessario un processo di trasferimento non lineare dei risultati, lo “*scaling up*”, dalla piccola alla grande scala, per estendere i risultati dei test di laboratorio e dei test pilota rispettivamente alla scala pilota ed alla full-scale.

BIBLIOGRAFIA

Libri e riviste

- Ahn J. S., Chon C.-M., Moon H.-S. e Kim K.-W.**, (2003), *Arsenic removal using steel manufacturing byproducts as permeable reactive materials in mine tailing containment systems*, Water Research, vol. 37, pp. 2478-2488.
- Artiole J. e Fuller W. H.**, (1979), *Effect of crushed limestone barriers on chromium attenuation in soils*, Journal of Environmental Quality, vol. 8, pp. 503-510.
- Asmus K. D.**, (1988), *Reactive Oxygen Species in Chemistry, Biology, and Medicine*, Quintanilha A. Ed., NATO ASI Series, Plenum Press, New York.
- Baker M. J., Blowes D. W. e Ptacek C. J.**, (1996), *Development of a reactive mixture to remove phosphorous from on-site wastewater disposal systems*, Waterloo Centre for Groundwater Research Annual Septic System Conference, Disposal Trenches, Pre-treatment and Re-use of Wastewater, Waterloo, Ontario, 13 maggio.
- Baker M. J., Blowes D. W. e Ptacek C. J.**, (1997), *Phosphorous adsorption and precipitation in a permeable reactive wall: applications for wastewater disposal systems*, International Containment Technology Conference and Exhibition, 9-12 febbraio, St. Petersburg, Florida.
- Banerjee M. e Konar R. S.**, (1984), *Comment on the Paper 'Polymerization of Acrylonitrile Initiated by $K_2S_2O_8$ -Fe(II) Redox System*, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry, vol. 22, pp.1193-1195.
- Benner S. G., Blowes D. W. e Ptacek C. J.**, (1997), *Porous reactive wall for prevention of acid mine drainage: results of full-scale field demonstration*, International Containment Technology Conference and Exhibition, 9-12 febbraio, St. Petersburg, Florida.
- Blowes D. W. e Ptacek C. J.**, (1992), *Geochemical remediation of groundwater by permeable reactive walls: removal of chromate by reaction with iron-bearing solids*, Subsurface Restoration Conference, 3rd International Conference on Ground Water Quality Research, June 21-24, Dallas, Texas.
- Blowes D. W., Ptacek C. J. e Jambor J. L.**, (1997a), *In-Situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls*, Environmental Science & Technology, vol. 31, pp. 3348-3357.

- Blowes D. W., Ptacek C. J., Benner S. G., Waybrant K. R. e Bain J. G.,** (1997b), *Porous reactive walls for the prevention of mine drainage: a review*, Mineral Processing.
- Blowes D. W., Ptacek C., Hanton-Fong C. e Jambor J.,** (1995), *In situ remediation of chromium contaminated groundwater using zero-valent iron*, 209th ACS National Meeting, vol. 35, pp. 780–783.
- Blowes D. W., Robertson W. D., Ptacek C. J. e Merkley C.,** (1994), *Removal of agricultural nitrate from tile-drainage water using in-line bioreactors*, Journal of Contaminant Hydrology, vol. 15, pp. 207-221.
- Bostick W. D., Shoemaker J. L., Osborne P. E. e Evans-Brown B.,** (1990), *Treatment and disposal options for a heavy metals waste containing soluble technetium-99*, ACS Symposium Series 422, Emerging Technologies in Hazardous Waste Management, pp. 345-367.
- Bothe Jr. J. V. e Brown P. W. ,** (1999b), *The stabilities of calcium arsenates at 23711C*, J HazardMater, vol. B69, pp. 197–207.
- Bothe Jr. J. V. e Brown P. W.,** (1999a), *Arsenic immobilization by calcium arsenate formation*, Environmental Science & Technology, vol. 33, pp. 3806–3811.
- Bowers A. R., Ortiz C. A. e Cardozo R. J.,** (1986), *Iron process for treatment of Cr(VI) wastwaters*, Metal Finishing 84, p. 37.
- Cantrell K. J., Kaplan D. I. e Wietsma T. W.,** (1995), *Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater*, J HazardMater; vol. 42, pp. 201–212.
- Clausen J. L., Richards W. L., Korte N. E. e Liang L.,** (1995), *ORNL/MMES research into remedial applications of zero-valence metals. 3: Removal of TCE, cis-1,2-DCE, vinyl chloride, and technetium*, 209th ACS National Meeting, American Chemical Society, 2-7 aprile, Anaheim, California.
- Del Cul G. D., Bostick W. D., Trotter D. R. e Osborne P. E.,** (1993), *Technetium-99 removal from process solutions and contaminated groundwater*, Separation Science and Technology, vol. 28(1-3), pp. 551-564.
- Domenico P. A. e Schwartz F. W.,** (1998), *Physical and chemical hydrogeology*, 2nd ed. New York, Wiley.
- Dutre V. e Vandecasteele C.,** (1998), *Immobilization mechanism of arsenic in waste solidi.ed using cement and lime*, Environmental Science & Technology, vol. 32, pp. 2782–2787.

- Dvorak D. H., Hedin R. S., Edenborn H. M. e McIntire P. E.,** (1992), *Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: Results from pilot-scale reactors*, Biotechnology and Bioengineering, vol. 40, pp. 609-616.
- Eary L. E. e Rai D.,** (1989), *Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C*, American Journal of Science, vol. 289, pp. 180-213.
- Eger P. e Wagner,** (1995), *Sulfate-reduction for the treatment of mine drainage: long term solution or short term fix?*, Sudbury '95, Mining and the Environment, CANMET, Ottawa, Ontario.
- EPA/540/G-89/004,** (1988), *Guidance for Conducting Remedial Investigations and Feasibility Studies under CERCLA.*
- Eykholt G. R.,** (1997), *Uncertainty-based scaling of iron reactive barriers*, In situ remediation of the geoenvironment, American Society of Civil Engineers, New York, pp. 41-55.
- Focht R., Vogan J. e O'Hannesin S.,** (1996), *Field application of reactive iron walls for in-situ degradation of volatile organic compounds in groundwater*, Remediation Summer, pp. 81-94.
- Frimer A. A,** (1988), *Oxygen Radicals in Biology and Medicine*, Simic M. G., Taylor K. A., Ward J. F., von Sonntag C. Eds., Plenum Press, New York.
- Gandhi S., Byung-Taek Oh, Schnoor J. L. e Alvarez P. J. J.,** (2002), *Degradation of TCE, Cr(VI), sulfate, and nitrate mixtures by granular iron in flow-through columns under different microbial conditions*, Water Research, vol. 36, pp. 1973-1982.
- Gavaskar A., Gupta N., Sass B. M., Janosy R. J. e O'Sullivan D.,** (1998), *Permeable barriers for groundwater remediation: design, construction and monitoring*, Battelle Press, Columbus, Ohio.
- Gerlach R., Cunningham A. e Caccavo F.,** (2000), *Dissimilatory iron-reducing bacteria can influence the reduction of CCl₄ by iron metal*, Environmental Science & Technology, vol. 34, pp. 2461-2464.
- Gillham R. W. e O'Hannesin S. F.,** (1994), *Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron*, Ground Water, vol. 32(6), pp. 958-967.
- Gould J. P.,** (1982), *The kinetics of hexavalent chromium reduction by metallic iron*, Water Research, vol. 16, pp. 871-877.
- Grittini C., Malcomson M., Fernando Q. e Korte N.,** (1995), *Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system*, Environmental Science & Technology, vol. 29(11), pp. 2898-2900.

- Halliwell B. e Gutteridge J. M. C.**, (1985), *Free Radicals in Biology and Medicine*, Clarendon Press, Oxford.
- Hunkeler D., Aravena R., Parker B. L., Cherry A. e Diao X.**, (2003), *Monitoring Oxidation of Chlorinated Ethenes by Permanganate in Groundwater Using Stable Isotopes: Laboratory and Field Studies*, *Environmental Science & Technology*, vol. 37(4), pp. 798-804.
- Johnson T. I., Scherer M. M. e Tratnyek P. G.**, (1996), *Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal*, *Environmental Science & Technology*, vol. 30(8), pp. 2634-2640.
- Kent D. B., Davis J. A., Anderson L. C. D., Rea B. A. e White T. D.**, (1994), *Transport of chromium and selenium in the suboxic zone of a shallow aquifer: Influence of redox and adsorption reactions*, *Water Resources Research*, vol. 30(4), pp. 1099-1114.
- Kislenko V. N., A. A. Berlin e N. V. Litovchenko**, (1995), *Kinetics of Glucose Oxidation with Persulfate Ions, Catalyzed by Iron Salts*, *Russian Journal of General Chemistry Part 2*, vol. 65(7), pp. 1092-1096.
- Kleinmann R. L. P., Hedin R. S. e Edenforn H. M.**, (1991), *Biological treatment of mine-water an overview*, Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, 16-18 settembre, Montreal.
- Liang C., Bruell C. J., Marley M. C. e Sperry K. L.**, (2003a), *Persulfate Oxidation for In Situ Remediation of TCE: I. Activated by Ferrous Ion with and without a Persulfate-Thiosulfate Redox Couple*, *Chemosphere* (accepted for publication).
- Liang C., Bruell C. J., Marley M. C. e Sperry K. L.**, (2003b), *Persulfate Oxidation for In Situ Remediation of TCE: II. Activated by Chelated Ferrous Ion*, *Chemosphere* (accepted for publication).
- Liang C., Bruell C. J., Marley M. C. e Sperry K. L.**, (2003c), *Thermally Activated Persulfate Oxidation of TCE and 1,1,1-TCA in Aqueous Systems and Soil Slurries*, *Soil and Sediment Contamination*, vol. 12(2);, pp. 207–228.
- Liang L., Gu B. e Yin X.**, (1996), *Removal of technetium-99 from contaminated groundwater with sorbents and reductive materials*, *Separations Technology*, vol. 6, pp. 111-112.
- Lovely D. R. e Phillips E. J. P.**, (1992a), *Bioremediation of Uranium Contamination with Enzymatic Uranium Reduction*, *Environmental Science & Technology*, vol. 26(11), pp. 2228-2234.
- Lovely D. R. e Phillips E. J. P.**, (1992b), *Reduction of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans**, *Applied Environmental Microbiology*, vol. 58(3), pp. 850-856.

- Lovely D. R., Phillips E. J. P., Gorby Y. A. e Landa E. R.,** (1991), *Microbial reduction of uranium*, Nature, vol. 350, pp. 413-416.
- Mackenzie P. D., Sivavec T. M. e Horney D. P.,** (1997), *Mineral precipitation and porosity losses in iron treatment zones*, ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, vol. 37(1), pp. 154-157.
- Madigan M. T., Martinko J. M. e Parker J.,** (1997), *Brock biology of microorganisms*, 8th ed., Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, Inc.
- Mariotti C. e Merlo C.,** (2003), *La Gestione dei Siti Inquinati*, Pitagora Editrice Bologna, Bologna.
- Matheson L. e Tratnyek P.,** (1994), *Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal*, Environmental Science & Technology, vol. 28, pp. 2045-2053.
- Matheson L. J. e Tratnyek P. G.,** (1993), *Processes affecting reductive dechlorination of chlorinated solvents by zero-valent iron*, 205th ACS National Meeting, American Chemical Society, 28 marzo – 2 aprile, Denver, Colorado.
- McIntire P. E., Edenborn H. M. e Hammack R. W.,** (1990), *Incorporation of bacterial sulfate reduction into constructed wetlands for the treatment of acid and metal mine drainage*, National Symposium on Mining, University of Kentucky, 14-18 maggio, Lexington, Kentucky.
- McRae C. W., Blowes D. W. e Ptacek C.,** (1997), *Laboratory-scale investigation of remediation of As and Se using iron oxides*, Sixth Symposium and Exhibition on Groundwater and Soil Remediation, 18-21 marzo, Montreal, Quebec, Canada.
- Monig J., Bahnemann D. e Asmus K.-D.,** (1983), Chem. Biol. Interact., vol. 47, p. 15.
- Morrison S.,** (2003), *Performance Evaluation of a Permeable Reactive Barrier Using Reaction Products as Tracers*, Environmental Science & Technology, vol. 37(10), pp. 2302-2309.
- Muftikian R., Fernando Q. e Korte N.,** (1995), *A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water*, Water Research, vol. 29(10), pp. 2434-2439.
- Nelson M. D., Parker B. L., Al T. A., Cherry J. A. e Loomer D.,** (2001), Environmental Science & Tecnology, vol. 35, pp. 1266-1275.

- Orth W. S. e Gillham R. W.**, (1996), *Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe^0* , Environmental Science & Technology, vol. 30, pp. 66-71.
- Palmer C. D. e Puls R. W.**, (1994), *Natural attenuation of hexavalent chromium in ground water and soils*, U.S. EPA Ground Water Issue. EPA/540/S-94/505.
- Parker B. L., Cherry J. A. e Al T. A.**, (2002), *In Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*, Battelle Press, Columbus, OH.
- Pignatello J. J.**, (1992), Environmental Science & Technology, vol. 26, p. 944.
- Powell R. M. e R. W. Puls**, (1997a), *Permeable Reactive Subsurface Barriers for the Interception and Remediation of Chlorinated Hydrocarbon and Chromium (VI) Plumes in Ground Water*, U.S. EPA Remedial Technology Fact Sheet. EPA/600/F-97/008.
- Powell R. M.**, (1994), *Geochemical Effects on Chromate Reduction and Remediation Utilizing the Thermodynamic Instability of Zero-Valence-State Iron*, The University of Oklahoma, Norman, Oklahoma.
- Powell R. M., Puls R. W., Hightower S. K. e Clark D. A.**, (1995b), *Corrosive and geochemical mechanisms influencing in situ chromate reduction by metallic iron*, 209th ACS National Meeting, American Chemical Society, 2-7 aprile, Anaheim, California.
- Powell R. M., Puls R. W., Hightower S. K. e Sabatini D. A.**, (1995a), *Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation*, Environmental Science & Technology, vol. 29(8), pp. 1913-1922.
- Puls R. W., Powell R. M. e Paul C. J.**, (1995), *In situ remediation of ground water contaminated with chromate and chlorinated solvents using zero-valent iron: A field study*, 209th ACS National Meeting, 2-7 aprile, Anaheim, California.
- Rahman A. e Agrawal A.**, (1997), *Reduction of nitrate and nitrite by iron metal: Implications for ground water remediation*, 213th ACS National Meeting, 13-17 aprile, San Francisco, California.
- Reardon E. J.**, (1995), *Anaerobic corrosion of granular iron: Measurement and interpretation of hydrogen evolution rates*, Environmental Science & Technology, vol. 29, pp. 2936-2945.
- Roberts A. L., Totten L. A., Arnold W. A., Burris D. R. e Campbell T. J.**, (1996), *Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals*, Environmental Science and Technology, vol. 30(8), pp. 2654-2659.
- Roberts J. L. e Sawyer D. T. J.**, (1981), Am. Chem. Soc., vol. 103, p. 712.

- Roberts J. L., Calderwood T. S. e Sawyer D. T. J.**, (1983), *Am. Chem. Soc.*, vol. 105, p. 7691.
- Robertson W. D. e Cherry J. A.**, (1995), *In situ denitrification of septic-system nitrate using reactive porous media barriers: Field trials*, *Ground Water*, vol. 33(1), pp. 99-111.
- Schnarr M., Truax C., Farquhar G., Hood E.; Gonullu T. e Strickney B. J.**, (1998), *Contam. Hydrol.*, vol. 29, pp. 205-224.
- Siegrist R. L.**, (2000), *In situ chemical oxidation*, *Technology Features & Applications*, Colorado school of mines environmental sciences & engineering Golden, Colorado.
- Sivavec T. M. e Horney D. P.**, (1995), *Reductive dechlorination of chlorinated ethenes by iron metal*, 209th ACS National Meeting, 2-7 aprile, Anaheim, CA.
- Sivavec T. M., Horney D. P. e Baghel S. S.**, (1995), *Reductive dechlorination of chlorinated ethenes by iron metal and iron sulfide minerals*, *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII*, Special Symposium of the American Chemical Society, 17-20 settembre, Atlanta, GA.
- Sivavec T. M., Mackenzie P. D. e Horney D. P.**, (1997), *Effect of site groundwater on reactivity of bimetallic media: Deactivation of nickel-plated granular iron*, ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, vol. 37(1), pp. 83-85.
- Smith B., Teel A. e Watts R.**, (2004), *Identification of the Reactive Oxygen Species Responsible for Carbon Tetrachloride Degradation in Modified Fenton's Systems*, *Environmental Science & Technology*, vol. 38(20), pp. 5465-5469.
- Su C. e Puls R. W.**, (2001), *Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation*, *Environmental Science & Technology*, vol. 35, pp. 1487-1492.
- Taylor S. W. e Jaffe P. R.**, (1990), *Biofilm growth and the related change in the physical properties of a porous medium*, I Experimental investigation, *Water Research*, vol. 26, pp. 2153-9.
- Teel A. L. e Watts R. J.**, (2002), *J. Hazard. Mater.*, vol. B94, p. 179.
- Thomson B. M., Shelton S. P. e Smith E.**, (1991), *Permeable barriers: a new alternative for treatment of contaminated groundwater*, 45th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Till B. A., Weathers L. J. e Alvarez P. J. J.**, (1998), *Fe(0)-Supported Autotrophic Denitrification*, *Environmental Science & Technology*, vol. 32, pp. 634-639.

- Tunesi S. e Napoleoni Q.**, (2003), *Tecnologie di bonifica dei siti contaminati*, Il Sole 24 ORE, Milano.
- USEPA**, (1993), *MINTEQA2/PRODEFA2, Metal Speciation Equilibrium Model for Surface and Ground Water*, version 3.11, Center for Exposure Assessment Modeling, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Athens, GA.
- USGS**, (1998), *PHREEQC-A* program for aqueous geochemical calculations, version 1.6, U.S. Geological Survey, Reston, VA.
- Vogan J. L.**, (1993), *The Use of Emplaced Denitrifying Layers to Promote Nitrate Removal from Septic Effluent*, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.
- Wagman D. D., Evans H. H., Parker V. B., Schumm R. H., Harlow I., Bailey S. M., Churney K. L. e Butall R. L.**, (1982), *The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and organic substances in SI units*, J Phys Chem Ref Data, vol. 11, p. 392.
- Watts R. J.; Bottenberg B. C., Hess T. F., Jensen M. D. e Teel A. L.**, (1999), *Environmental Science & Technology*, vol. 33, p. 3432.
- Waybrant K. R., Blowes D. W. e Ptacek C. J.**, (1995), *Selection of reactive mixtures for the prevention of acid mine drainage using in situ porous reactive walls*, Sudbury '95, Mining and the Environment. CANMET, Ottawa, ON.
- Waybrant K. R., Blowes D. W. e Ptacek C. J.**, (1997a), *Prevention of acid mine drainage using in situ porous reactive walls: Selection of reactive mixtures*, *Environmental Science & Technology*, in submittal.
- Yan Y. E. e Schwartz F. W.**, (1999), *J. Contam. Hydrol.*, vol. 37, pp. 343-365.
- Yan Y. E. e Schwartz F. W.**, (2000), *Environmental Science & Technology*, vol. 34, pp. 2535-2541.

Normativa

- Decisione CEE* 23 luglio 2001, n. 573.
- Decisione Quadro CEE* 27 gennaio 2003.
- Decreto Legislativo* 11 maggio 1999, n. 152.
- Decreto Legislativo* 15 Febbraio 1997, n. 22.
- Decreto Legislativo* 8 Novembre 1997, n. 389.
- Decreto Ministeriale* 16 maggio 1989.
- Decreto Ministeriale* 18 settembre 2001, n. 468.
- Decreto Ministeriale* 25 ottobre 1999, n. 471.
- Decreto Ministeriale* 25 ottobre 1999, n. 471.
- Deliberazione* 12 dicembre 2001.
- Deliberazione Giunta Regionale* 11 aprile 2001, n. 7/4219.
- Direttiva CEE* 26 aprile 1999, n. 31.
- Legge* 15 Dicembre 2004, n. 308.
- Legge* 18 Maggio 1989, n. 183.
- Legge* 28 luglio 2000, n. 224.**
- Legge* 441/87.**
- Legge* 9 dicembre 1998, n. 426.**
- Legge Regionale* 7 aprile 2000, n. 42.
- Legge Regionale Abruzzo*, 117/96.
- Legge Regionale Liguria* 22 gennaio 1999, n. 4.
- Legge Regionale Liguria* 22 gennaio 1999, n. 4.
- Legge Regione Liguria* 28 gennaio 1993, n. 9.
- Raccomandazione del Parlamento Europeo e del Consiglio* 4 aprile 2001.
- Regolamento Regionale Toscana* 17 luglio 2001, n. 32.

Siti Internet

- www.bulgaro.com/download/univers/varie/sitiinquinati_relazione1.pdf, 12/11/2004.
- www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, 2002, Naval Facilities Engineering Service Center, Port Hueneme, CA. NFESC-TDS-2089-ENV, DTIC (ADA410697.pdf), 12/11/2004.
- www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-97-008, 1997 (remediat.pdf), 12/11/2004.
- www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), 12/11/2004.
- www.enitecnologie.it/tpoint/articoli/FT_monitambientale/BarrierePermeabili1_2001.pdf, 12/11/2004.
- www.enviro.nfesc.navy.mil/erb/restoration/technologies/remed/phys_chem/phc-43.asp, (Chemical Oxidation, In-Situ Tecnology Web page), 11/10/2004.
- www.enviro.nfesc.navy.mil/erb/restoration/technologies/remed/tds-2071-chem-ox.pdf, 11/10/2004.
- www.epa.gov/swerust1/pubs/tum_ch13.pdf, 11/10/2004.
- www.frtr.gov/matrix2/section4/4_4.html, (4-4 Chemical Oxidation), 15/10/2004.
- www.issi.it/archivio/documenti/download/BONIFICHE/Biotrattamenti_preliminare.pdf, 12/11/2004.
- www.itrcweb.org/ISCO-1.pdf, 11/10/2004.
- www.itrcweb.org/ISCO-2.pdf, Gen. 2005.
- www.metea.uniba.it/database/normativa.htm, 11/10/2004.
- www.regione.veneto.it/NR/rdonlyres/B1EFB984-4B6B-4732-BFB5-1DCA9336C954/0/volume2201222.pdf, 11/10/2004.
- www.temi.provincia.mi.it/ambiente/pubblicazione/convegno2k/atti/basel_longoni-ita.pdf, 11/10/2004.
- www.w3uniroma1.it/dits/ricerca/indexsani.htm, 12/11/2004.

www.web.genie.it/utenti/r/rsethi/PRB_20progettazione_20l.pdf, 12/11/2004.

www.web.genie.it/utenti/r/rsethi/SCHEDA_20prb.pdf, 12/11/2004.

APPENDICI

APPENDICE A

Corrosione¹⁹⁹

I metalli nello stato zero-valente, come il Fe^0 , possono fungere da donatori di elettroni per la riduzione delle specie ossidate, ma questi materiali sono instabili in condizioni naturali e devono essere creati con processi di rifinitura del metallo ad alta temperatura; essi tendono generalmente a trasformarsi in forme più stabili dal punto di vista termodinamico.

Quando un metallo è immerso in una soluzione salina acquosa, come è nel caso delle PRBs con ferro, si verifica un meccanismo di corrosione elettrochimica. Gli elettroni sono ceduti dal metallo nella regione *anodica*, formando cationi di metallo solubili e sono catturati da specie ossidate che divengono ridotte, in un'altra parte della superficie del metallo (l'area *catodica*). La stabilità del ferro può fornire l'energia necessaria per le reazioni, senza altri input esterni.

Generalmente l'ossigeno disciolto è l'ossidante (cioè l'accettore di elettroni) preferito, nei processi aerobici di corrosione. Ma i processi possono trasformarsi raggiungendo condizioni anossiche o anaerobiche, se c'è un elevato consumo di ossigeno nelle reazioni; quando sono presenti contaminanti inorganici, come il CrO_4^{2-} , o composti organici altamente alogenati, come il PCE o il TCE, sono loro a fungere da ossidanti, riducendosi. Finché sono presenti accettori di elettroni, il processo di corrosione ed il trasferimento di elettroni all'interno del metallo possono continuare.

Una *cella di corrosione elettrolitica* può formarsi in diversi modi:

1. il contatto tra due metalli diversi, di cui uno diventa l'anodo e l'altro il catodo. La posizione dei metalli nella serie galvanica determina chi dei due funziona da anodo e chi da catodo;

¹⁹⁹ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. B-74÷B-76, 12/11/2004.

2. formazione delle due regioni, anodo e catodo, in due zone distinte della superficie di uno stesso metallo, a causa di: variazioni di composizione, difetti della superficie, differenze nell'orientazione delle strutture dei grani, variazioni chimiche nella soluzione elettrolitica circostante.

Questi processi di trasferimento di elettroni all'interno di un metallo o nel contatto tra due metalli diversi hanno luogo nel cosiddetto *circuito esterno* della cella elettrolitica; per completare la cella è necessario anche un *circuito interno*, costituito dalla soluzione contenente elettroliti. Può trattarsi di acqua contenente sali (come l'acqua di falda), sostanze riducenti, soluti. In alcuni casi, quando il metallo zero-valente è molto in basso nella serie galvanica, è stato osservato che l'acqua di falda stessa può accettare elettroni mediante dissociazione riduttiva. In fig. A.1 è rappresentata una cella di corrosione elettrolitica, costituita da due metalli diversi, ferro e stagno, e una soluzione elettrolitica. Gli elettroni viaggiano attraverso il circuito esterno, dall'anodo (Fe^0) al catodo (Sn^0), dove possono ridurre le specie ossidate.

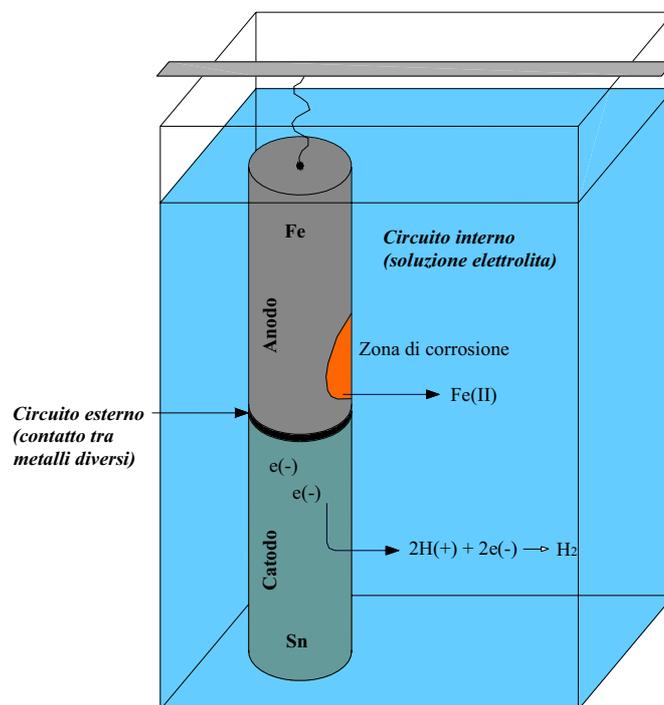


Fig. A.1 – Esempio di cella di corrosione elettrolitica.²⁰⁰

²⁰⁰ www.clu-in.org/topics/default.focus/sec/Permeable_Reactive_Barriers/cat/Overview, EPA 600-F-98-125, 1998 (reactbar.pdf), p. B-75, 12/11/2004.

Alcune delle reazioni di corrosione e riduzione dei contaminanti che possono avvenire in sistemi con ferro zero-valente sono:



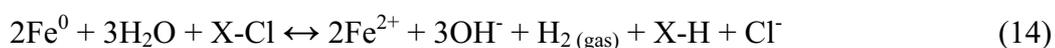
e, quando il sistema è aerobico:



dove l'aumento di pH dovuto al consumo di protoni (eq. 26) determina la precipitazione del Fe^{3+} come $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Il CrO_4^{2-} dovrebbe essere presente come specie ossidata:



Gillham e O'Hannesin (1994) hanno proposto le seguenti reazioni per la dechlorurazione riduttiva dei composti organici clorurati mediante corrosione del ferro:



Quale tra queste, o altre, reazioni sia dominante dipende dalle condizioni in campo. Tutte comunque producono un aumento del pH.

Adsorbimento²⁰¹

L'adsorbimento è l'associazione di un inquinante, solido, liquido o gassoso (adsorbato) con un materiale solido presente nella falda (adsorbente). In generale il materiale solido può essere il terreno o sostanze organiche di varia natura (humus, tessuti vegetali, alghe, ...) ma, nel caso delle PRBs, si identifica con il materiale costitutivo della barriera. L'adsorbimento si distingue in due tipi: l'assorbimento vero e proprio, il quale interessa la struttura interna della particella solida adsorbente, e l'adsorbimento, il quale comporta l'attaccamento del composto alla superficie della particella solida, per lo più laddove ci siano eccessi di carica, positiva o negativa. Non è sempre facile distinguere fra i due e per tale motivo si usa spesso il termine generico di adsorbimento.

Fattori che influenzano l'adsorbimento da una soluzione

L'adsorbimento degli *elettroliti*, sostanze presenti in forma ionica e dissociati in fase acquosa, è trattabile in termini di scambio di componenti elettricamente carichi in un doppio strato formato alla superficie di una particella non porosa, di uno scambiatore ionico (argilla, acido umico), ovvero in una zeolite.

I principali fattori che influenzano l'adsorbimento di elettroliti sono pertanto:

- concentrazione,
- costante dielettrica,
- temperatura,
- carica elettrica dello ione.

Per quanto concerne invece le *sostanze organiche*, è necessario distinguere fra soluzioni diluite o concentrate del contaminante. Nel caso delle soluzioni diluite la trattazione è simile a quella dell'adsorbimento dei gas, mentre nel secondo caso si deve

²⁰¹ www.bulgaro.com/download/univers/varie/sitiinquinati_relazione1.pdf, 12/11/2004.

ricorrere ad una trattazione più specifica, nella quale il ruolo del solvente deve essere studiato in modo specifico. L'adsorbente è spesso un'argilla, naturale o scambiata. I principali fattori che influenzano l'adsorbimento di sostanze organiche in tal caso sono:

- concentrazione,
- polarizzabilità,
- interazioni ione -dipolo.

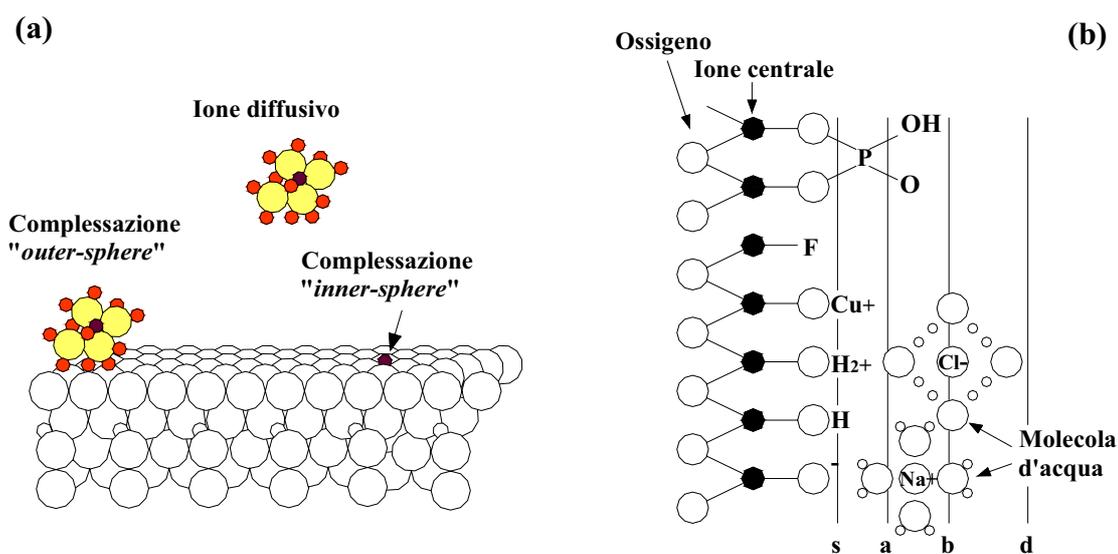


Fig. A.2 – (a) Formazione complessa superficiale di un catione sulla superficie di un idrossido. Lo ione può subire complessazione nella sfera interna ("inner-sphere") (legame covalente), in quella esterna ("outer-sphere") con l'acqua idrata o essere nello strato diffusivo. (b) Superficie dell'idrossido con ioni metallici centrali (cerchi neri), atomi di ossigeno (cerchi bianchi) e ioni coordinati con la sfera interna: PO_4^{3-} , F^- , Cu^{2+} e H^+ , Na^+ e Cl^- sono complessati nella sfera interna. La superficie del solido è individuata dal piano s; l'inizio dello strato diffusivo è individuato dal piano d; i complessati nella sfera esterna giacciono tra i piani a e b.

L'adsorbimento di *non elettroliti* (ad es. molecole organiche non dissociate, pesticidi, benzene,...) all'interfaccia solido-soluzione può essere interpretato sulla base di due meccanismi fisici alquanto diversi:

- meccanismo monostrato: prevede l'adsorbimento confinato in un monostrato collocato sulla superficie e gli strati successivi di adsorbato hanno la stessa struttura che hanno nella soluzione. Il meccanismo è lo stesso che, nel caso dei gas, è chiamato "chemisorbimento". In esso l'interazione è fortissima fra superficie e monostrato ma diminuisce molto rapidamente con la distanza dalla superficie. A differenza tuttavia del caso dei gas, nei quali il chemisorbimento dà luogo a veri e propri legami chimici con

elevati calori di reazione associati, nel caso in esame il calore di adsorbimento dalla soluzione (liberato o assorbito) è molto più piccolo;

- meccanismo multistrato: propone uno strato o regione interfacciale di spessore multiplo rispetto a quello di una molecola, a volte fino a 100 Å, lungo il quale si istituisce un potenziale di interazione che diminuisce lentamente con la distanza dalla superficie. Si ha, in sostanza, una ripartizione del soluto fra una normale fase soluzione ed una fase interfacciale di un certo spessore.

Fra i due modelli, quello monostato è il più idoneo ed è più semplice da trattare. Esso è stato adottato per trattare l'aspetto operativo più rilevante che è quello di comprendere il meccanismo che presiede alla formazione di isoterme di adsorbimento in modo da individuare i parametri di ottimizzazione.

APPENDICE B

Applicazione: test in colonna per valutare la degradazione di una miscela di TCE, Cr(VI), solfato e nitrato mediante Fe⁰, sotto differenti condizioni microbiche.²⁰²

1) *Informazioni sulle condizioni sperimentali ed i metodi di analisi.*

2) *Risultati degli esperimenti.*

1) Condizioni sperimentali e metodi di analisi

Tab. B.1 – Soluzione con i nutrienti, immessa nelle colonne.

<i>Composto</i>	<i>Concentrazione (mg/l di acqua distillata)</i>
K ₂ SO ₄	40.1
NaNO ₃	25.5
CaCl ₂	6.7
MgCl ₂ · 6H ₂ O	12.2
K ₂ HPO ₄	0.1
H ₃ BO ₃	0.00037
Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	0.0017
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.0015
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.0017
CoSO ₄ · 7H ₂ O	0.0017
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.0011
CaCO ₃	5'000

▪ *Strati di suolo e di ferro granulare:*

Suolo di riempimento: era suolo incontaminato, di spessore pari a 5.5 cm, caratterizzato da:

- 1.2% di materia organica;
- 12.9 mqe di capacità di scambio cationico;

- pH=6.1.

Ferro granulare: è stato collocato nelle colonne tra le quote di 5.5 e 22.5 cm ed era costituito da ferro di riempimento delle Master Builder® (GX-027), di tipo variabile da grezzo a medio:

- con area superficiale di $1.2 \div 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$;
- passante al setaccio $0.5 \div 1 \text{ mm}$.

Sabbia pulita: costituiva il riempimento della parte superiore delle colonne, tra le quote di 22.5 e 30 cm.

▪ *Campionamento*

Le colonne sono state dotate, all'ingresso e all'uscita, di valvole di regolazione a tre canali (tipo Hamilton) per il campionamento. Inoltre sono stati prelevati campioni anche dagli ugelli laterali, per costruire i profili di concentrazione; in tal caso il flusso è stato incrementato fino al valore di 12 ml/h per alcuni minuti, durante il campionamento, così da evitare che le colonne si essiccassero. Inoltre è stato inserito una ago da 20 attraverso la valvola Mininert® per prelevare 1 ml di fluido, con una siringa da 3ml (Belton Dickinson Co.). Prima dell'analisi i campioni sono stati sterilizzati attraverso un filtro da $0.22 \mu\text{m}$.

A distanza di 300 giorni, sono stati raccolti e analizzati al microscopio elettronico (SEM) campioni di ferro granulare, per osservare la colonizzazione di microbi e la formazione di ossidi.

▪ *Metodi analitici*

I metodi di analisi utilizzati sono quelli mostrati in tab. B.2.

²⁰² Gandhi, 2002.

Tab. B.2 – Metodi analitici, tabella riassuntiva.

<i>Contaminante da analizzare</i>	<i>Strumenti di analisi</i>	<i>Caratteristiche</i>	<i>Concentrazione minima rilevabile</i>
TCE	<i>Cromatografo a gas</i> Hewlett Pacjard 5890, corredato di: - rilevatore di elettroni; - colonna capillare DB-5 (J&W Scientific); - autocampionatore HP 19395°.	- temperatura della colonna per le analisi: 70 °C; - flusso trasportatore dell'azoto gassoso: 2 ml/min; - campioni di acqua e soluzioni standards (100 µl): raccolti in fiale da 2ml (poi dalla sommità delle fiale sono stati prelevati campioni di 25 µl, con siringhe a tenuta di gas (Sulpeco).	1 µg/l
Cr(VI)	<i>Cromatografo a ioni</i> , corredato di: - modulo distribuzione reagente post colonna, Dionex; - rilevatore UV-Vis, Spectra 100; - autocampionatore Alltech 570; - colonne analitiche Dionex CS5A..	- i dati sono stati elaborati utilizzando un integratore HP 3396A o un Chemstation Software; - l'eluente è stato preparato immettendo in acqua deionizzata: 2 mM di PDCA 2 mM di Na ₂ HPO ₄ 10 mM di NaI 50 mM di CH ₃ CO ₂ NH ₄ 2.8 mM di LiOH; - flusso: 1.0 ml/min; - l'HPLC è stato settato con lunghezza d'onda di 540 nm e corrente di 0.5 A, - il reagente post colonna è stato preparato con: 2 mM di DPC; 10% di CH ₃ OH (v/v); 0.9 N H ₂ SO ₄ ; ed è stato pressurizzato a 60 psi (pounds per square inch, cioè libbre per pollice quadrato, pari a circa 4218 g/cm ²).	0.1 mg/l
Solfato, nitrato e nitrito	- <i>Cromatografo a ioni</i> Dionex (Sunnyvale, CA) BioLC. La separazione è stata ottenuta tramite una colonna Dionex AS4A con 2.2 mM di carbonato e 0.74 mM di bicarbonato eluente con soppressione chimica (25 mN H ₂ SO ₄) e rilevazione di conduttività.	- l'eluente è stato pompato con un quantitativo pari a 1.5 ml/min; - un autocampionatore Alcott modello 728 è stato attaccato al Dionex BioLC.	0.1 mg/l (solfato) 0.5 mg/l (nitrato e nitrito)

Inoltre sono stati determinati i profili verticali, lungo le colonne, per due grandezze: pH e potenziale di ossido-riduzione, misurate con gli strumenti descritti in tab. B.3.

Tab. B.3 – Metodi analitici, tabella riassuntiva.

<i>Grandezze</i>	<i>Strumenti di analisi</i>	<i>Caratteristiche</i>
pH e potenziale di ossido-riduzione	<i>Microelettrodo</i> MI-16/800 collegato ad un Flow-through reference modello 16-702 e ad un misuratore di pH, Fisher Scientific AB15.	Un ago da 20 è stato inserito negli ugelli di campionamento attraverso le valvole Mininert®, per prelevare le acque passate attraverso la camera del microelettrodo, così da analizzare in tempo reale il pH ed il potenziale redox.

Infine i campioni di ferro prelevati dalle colonne sono stati analizzati con il microscopio a scansione elettronica (SEM). I campioni di Fe⁰, privati di aria, sono stati fissati in un sostegno e ricoperti con oro/palladio mediante un spruzzatore (Ashford, Kent, UK). I campioni sono poi stati osservati con un microscopio a scansione elettronica Hitachi S-4000 (Tokyo, Giappone). Le immagini digitali sono state elaborate con un'interfaccia a controllo digitale Kevex ed un software Kevex Ultascan (Thermo Noran, Middleton, WI). Il peso e la percentuale atomica degli elementi presenti nei campioni sono stati determinati con la tecnica della dispersione di energia a raggi X (EDX). Inoltre i campioni di Fe⁰ essiccati sono stati fissati in un sostegno e ricoperti con carbone in un spruzzatore Emitech K550, per la successiva creazione di immagini, utilizzando un SEM operante a 20keV.

2) Risultati

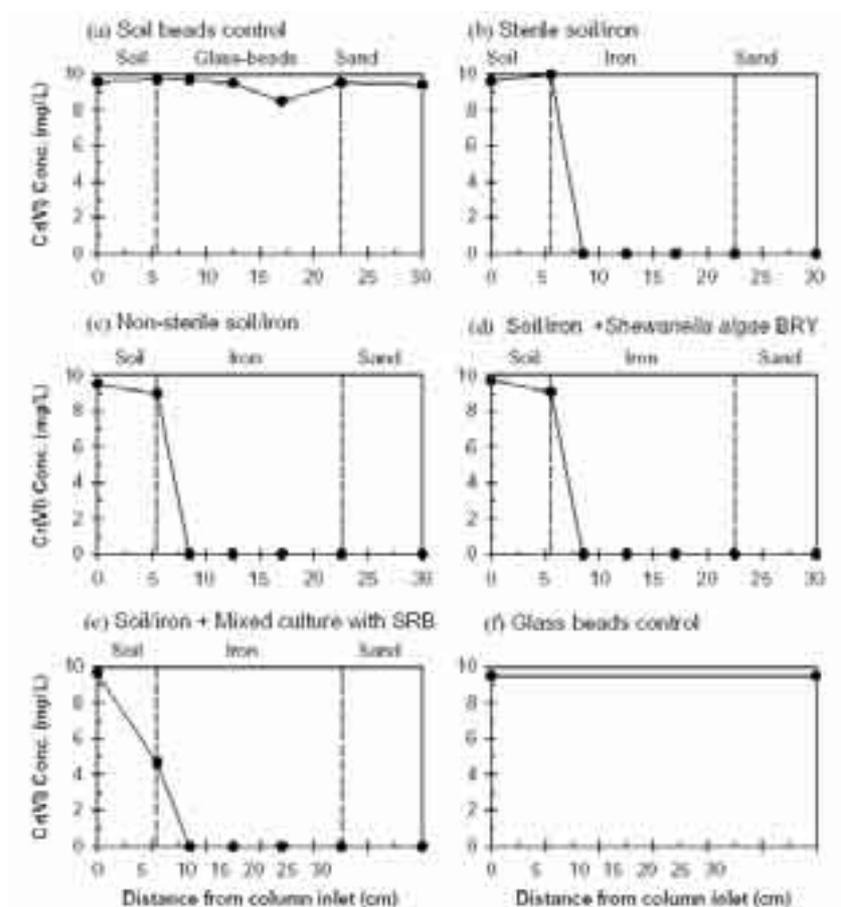


Fig. B.1 – Profili di concentrazione del Cr(VI), nelle varie colonne: esprimono la concentrazione di Cr(VI) (in mg/l) in funzione della distanza dal punto di affluenza alla colonna (in cm).

Il $Cr(VI)$ viene ridotto a $Cr(III)$ e precipita in forme più o meno insolubili²⁰³. Il cromo esavalente è stato rimosso solo nella zona contenente Fe^0 ed è stato ridotto al di sotto del limite di detezione del metodo di analisi, già a distanza di 3 cm dall'inizio del tratto di colonna contenente ferro granulare. Si può affermare che la bioaugmentation non ha alcun effetto visibile sulla rimozione del $Cr(VI)$; il processo abiotico è così efficiente da non lasciar spazio per ulteriori incrementi dovuti all'azione dei microrganismi. Va osservato che la massa complessiva di cromo precipitato nell'esperimento è molto bassa rispetto ai quantitativi di ferro, e perciò potrebbe non essere stata sempre rilevata tramite SEM-EDX.

²⁰³ Blowes et al., 1995; Powell, 1995.

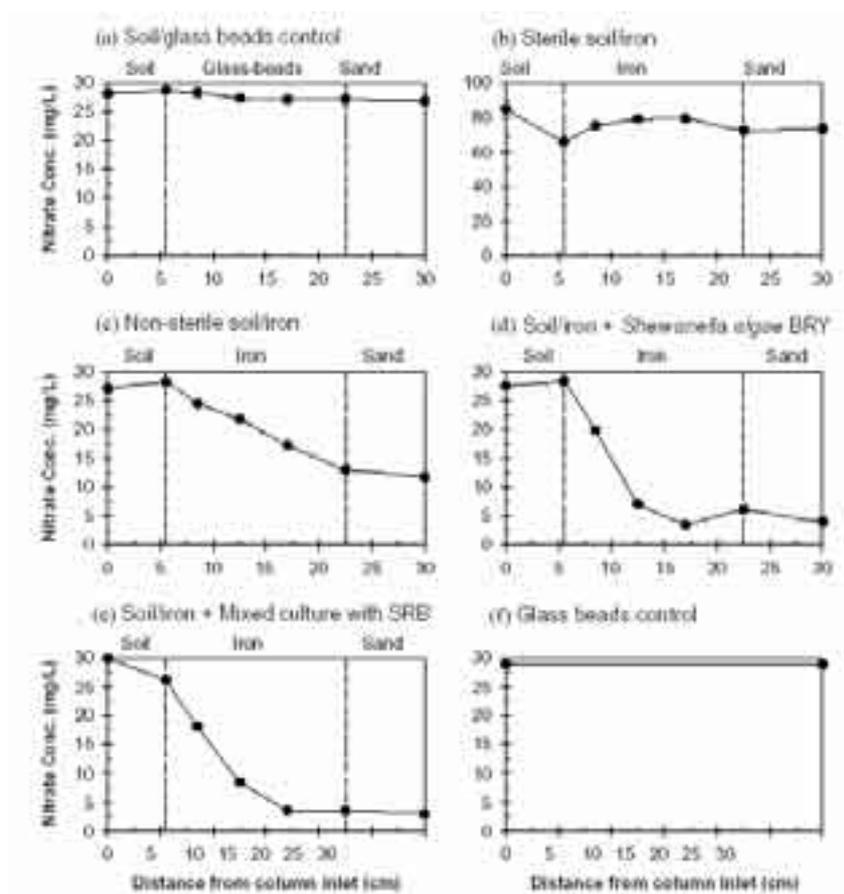


Fig. B.2 – Profili di concentrazione del nitrato, nelle varie colonne: esprimono la concentrazione di nitrato (in mg/l) in funzione della distanza dal punto di affluenza alla colonna (in cm).

La rimozione del nitrato risulta essere piuttosto accresciuta dalla bioaugmentazione e la causa può essere ricercata nella presenza dei denitrificatori, che utilizzano H_2 catodico per respirare NO_3^- . E' stato provato che tali microrganismi favoriscono la rimozione di nitrato nei sistemi con Fe^0 , sia accrescendo il tasso di degradazione che migliorando la distribuzione del prodotto finale, favorendo l' N_2 rispetto all' NH_4^+ prodotto abioticamente²⁰⁴. Dai grafici **e** e **d** risulta evidente che agenti denitrificatori erano presenti sia nel suolo che nella coltura aggiunta. L'aggiunta di *S. algae* BRY ha avuto un evidente effetto benefico (**d**) spiegabile con il fatto che questa specie può utilizzare un ampio range di accettori di elettroni, tra cui appunto anche il nitrato. Un'altra ragione può essere ricercata nell'aumento di reattività nello strato di ferro granular, grazie alla dissoluzione riduttiva degli ossidi di ferro (dimostrata dall'aumento di ruggine nell'effluente) dovuta alla respirazione dei batteri.

²⁰⁴ Till et al., 1998.

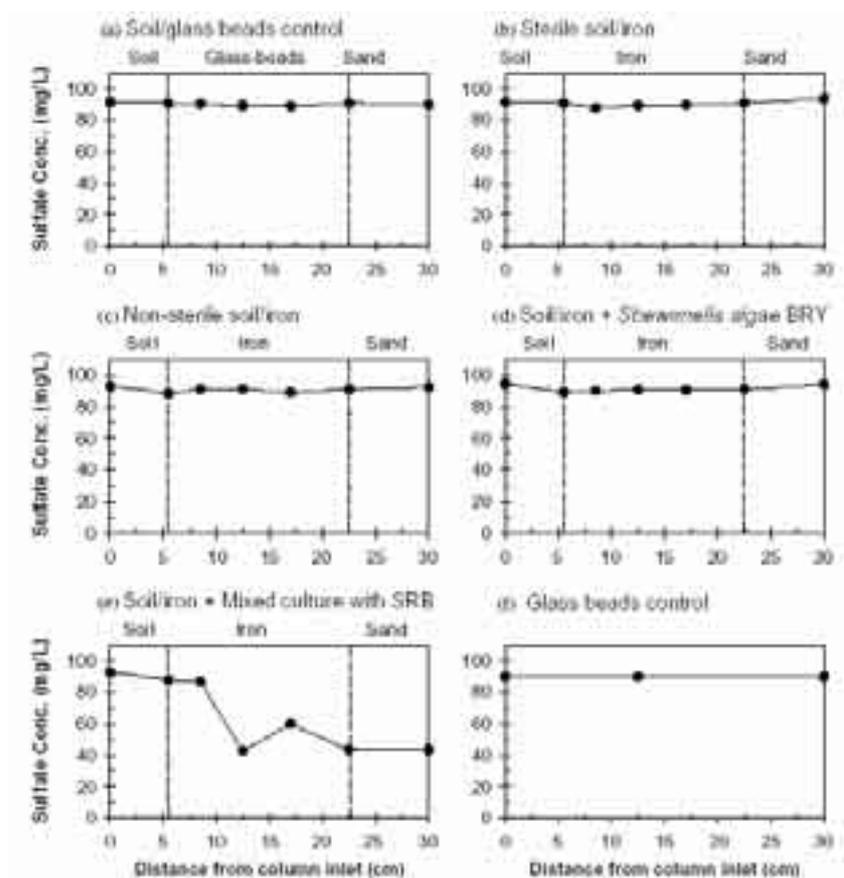


Fig. B.3 – Profili di concentrazione del solfato, nelle varie colonne: esprimono la concentrazione di solfato (in mg/l) in funzione della distanza dal punto di affluenza alla colonna (in cm).

Il solfato è stato rimosso solo nella colonna in cui era stata inoculata la coltura miscelata (e) e sembra che alcuni di questi batteri abbiano usato l' H_2 prodotto dalla corrosione del Fe^0 come donatore di elettroni per respirare il solfato e ridurlo a solfuro. I riducenti di solfato indigeni invece, non hanno mostrato nessuna efficacia durante tutto il periodo dei lavori (c). Ciò dimostra l'importanza della bioaugmentation nel ridurre i tempi di degradazione, sebbene i suoi benefici vadano valutati tenendo conto della potenziale formazione di biofilms, che abbassano la permeabilità e l'efficienza della barriera²⁰⁵. In tutte le colonne infatti, è stato riscontrato un calo della permeabilità dovuto alla formazione di precipitati di ferro tra cui: ossidrossidi di ferro ($FeOOH$), geotite, precipitati di solfuro di ferro, che attestano la riduzione del solfato (ad es. FeS), e precipitati di carbonato come la siderite ($FeCO_3$) o l'aragonite ($CaCO_3$), la cui formazione è dovuta alla elevata concentrazione di carbonato nel mezzo (5 g/l). Nello strato di Fe^0 il pH era sufficientemente elevato (8.0÷8.5) da consentire le reazioni di precipitazione. E' stato osservato che l'elevata alcalinità dell'acqua e gli incrementi di pH dovuti alla corrosione stimolano i processi di precipitazione, compromettendo la longevità delle barriere.

²⁰⁵ Taylor et Jaffe, 1990.

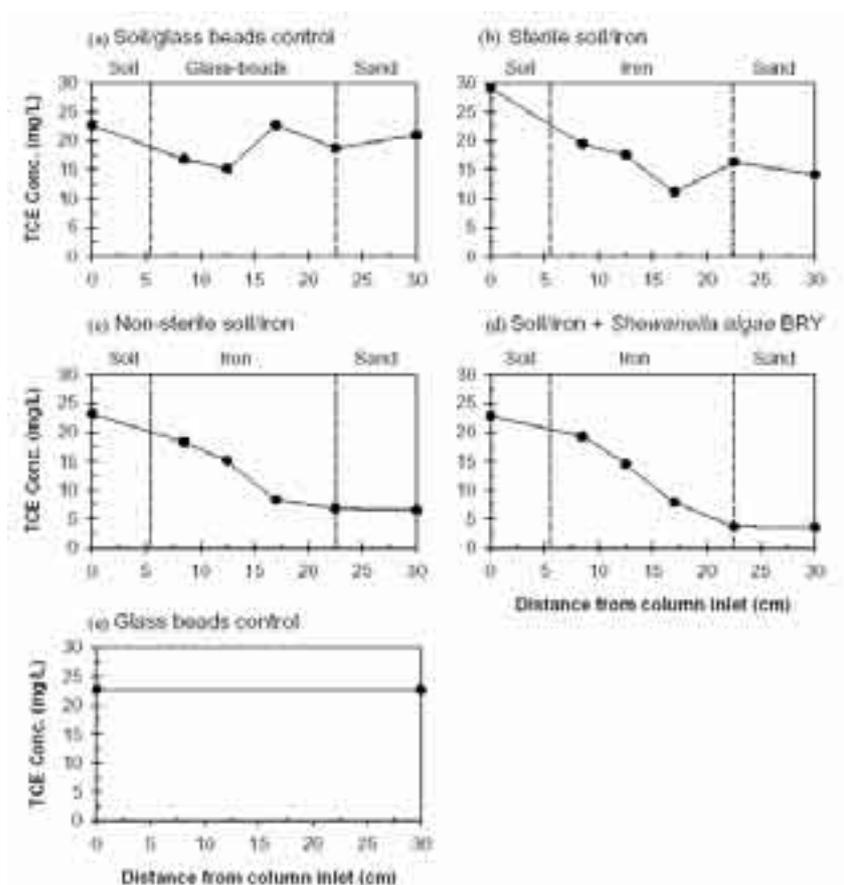


Fig. B.4 – Profili di concentrazione del TCE, nelle varie colonne: esprimono la concentrazione di TCE (in mg/l) in funzione della distanza dal punto di affluenza alla colonna (in cm).

Non ci sono state perdite di TCE per volatilizzazione e ciò dimostra che la rimozione di tale contaminante è avvenuta per degradazione; la maggior parte del TCE inoltre, è stato degradato nel tratto delle colonne contenente Fe⁰ (b+d). In questo esperimento non sono stati rilevati prodotti intermedi clorurati, in accordo con studi precedenti, secondo i quali la dechlorurazione del TCE mediante Fe⁰ produce primariamente alifatici non clorurati (soprattutto etilene ed etano) e cloruro²⁰⁶. Nell'effluente dalle colonne non è stato riscontrato TCE operando con tempi di ritenzione più lunghi, pari a 2 giorni (dati non riportati), ai quali corrisponde una velocità di Darcy pari a 1 cm/sec, che rientra nel range tipico delle acque sotterranee²⁰⁷. Va osservato che l'efficienza di rimozione del TCE decresce considerevolmente nel tempo, passando dal 99% dei primi 4 mesi, al 55%, dopo 7 mesi, nella colonna sterile. Probabilmente tale perdita di reattività nell'esperimento è stata causata dalla precipitazione di minerali presenti in grosse quantità, come ad esempio FeOOH, FeS e FeCO₃ nelle colonne con colture miscelate, contenenti SRB. Nei campioni prelevati dalla colonna con BRY è stata riscontrata una elevata presenza di ferro elementare, mentre era assente ossigeno elementare; ciò attesta la capacità del BRY di rimuovere ossidi di ferro (FeOOH) tramite dissoluzione riduttiva²⁰⁸ e può giustificare la maggior efficienza di rimozione (80%) riscontrata nella colonna con BRY (d).

²⁰⁶ Orth et Gillham, 1996; Roberts et al., 1996.

²⁰⁷ Domenico et Schwartz, 1998.

²⁰⁸ Gerlach et al., 2000.

APPENDICE C

Applicazione: rimozione dell'arsenico con prodotti di scarto della lavorazione dell'acciaio, utilizzati come materiali permeabili reattivi in sistemi di contenimento dei residui di scarto di miniera.²⁰⁹

Risultati degli esperimenti

Le fig. C.1 e C.2 riportano, per ciascuno dei materiali considerati e, per confronto, per il ferro granulare (Fe⁰), i profili temporali di: concentrazione residua di As e di Ca, pH, E_h relativi alla rimozione rispettivamente di As(V) ed As(III) mediante batch test. I risultati mostrano che tutti i materiali esaminati, ad eccezione del BFS, sono in grado di ridurre la concentrazione di As in soluzione. Partendo da una concentrazione iniziale in soluzione di As(V) pari a 25 mg/l, ECD, OGS e BOFS hanno prodotto un abbassamento della concentrazione al di sotto di 0.5 mg/l in 24 ore. Per l'As(III) l'abbassamento di concentrazione è stato inferiore a quello dell'As(V), ma comunque consistente, raggiungendo concentrazioni <0.5 mg/l dopo 72 ore, sempre per ECD, OGS e BOFS. Nel caso di rimozione di As(V) con EPD e Fe⁰, la concentrazione di As è scesa a 3 mg/l dopo 24 ore, senza mostrare ulteriori abbassamenti successivi.

Per l'As(III) invece, i tassi di rimozione sono stati più bassi, con concentrazioni finali (a 72 ore) di 2.4 mg/l nel caso di EPD e 10.7 mg/l con Fe⁰. In presenza delle concentrazioni iniziali molto elevate fissate in questo studio (25 mg/l), la capacità del Fe⁰ di rimuovere l'As – basata sui meccanismi di adsorbimento e precipitazione superficiale – risulta essere notevolmente ridotta. Le efficienze di rimozione di ciascun materiale sono state comparate, dividendo la riduzione percentuale di concentrazione dell'As per il tempo di contatto, ed è emerso che tali efficienze decrescono nel seguente ordine: ECD, OCS, BOFS, Fe⁰, EPD e BFS per As(V) e OGS, ECD, BOFS, EPD, Fe⁰, BFS per As(III). I

²⁰⁹ Ahn et al., 2003.

materiali che hanno mostrato una maggiore attitudine alla rimozione dell'As sono quindi OGS, ECD e BOFS.

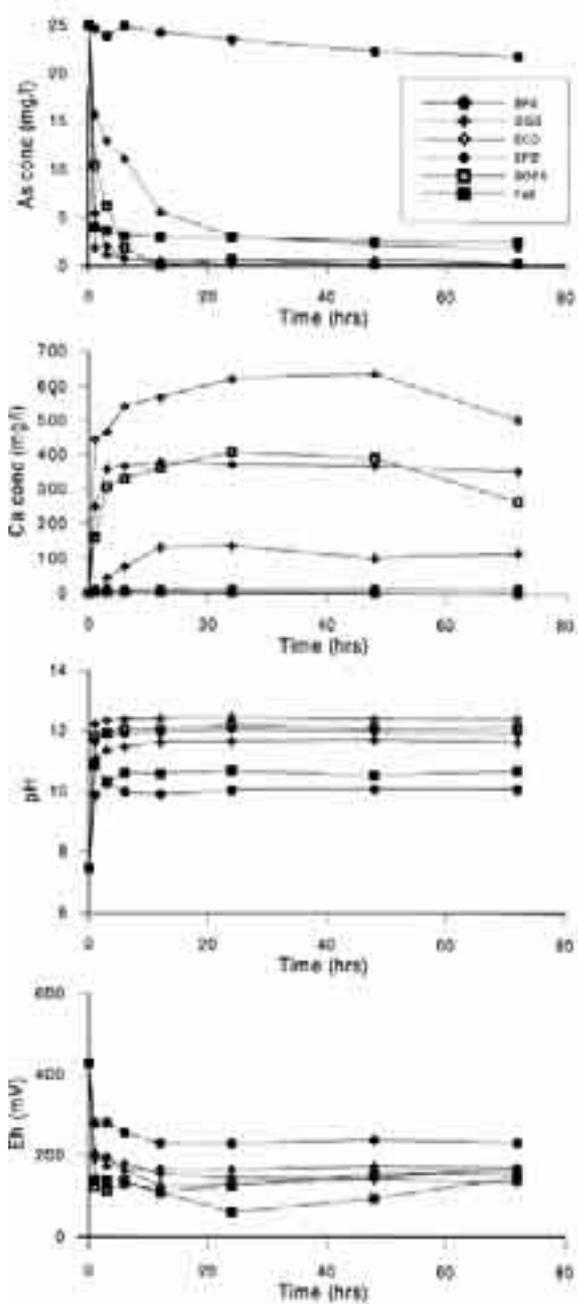


Fig. C.1 – Rimozione dell'As(V) in batch test; variazione temporale di: concentrazione di As, concentrazione di Ca, pH ed E_h.

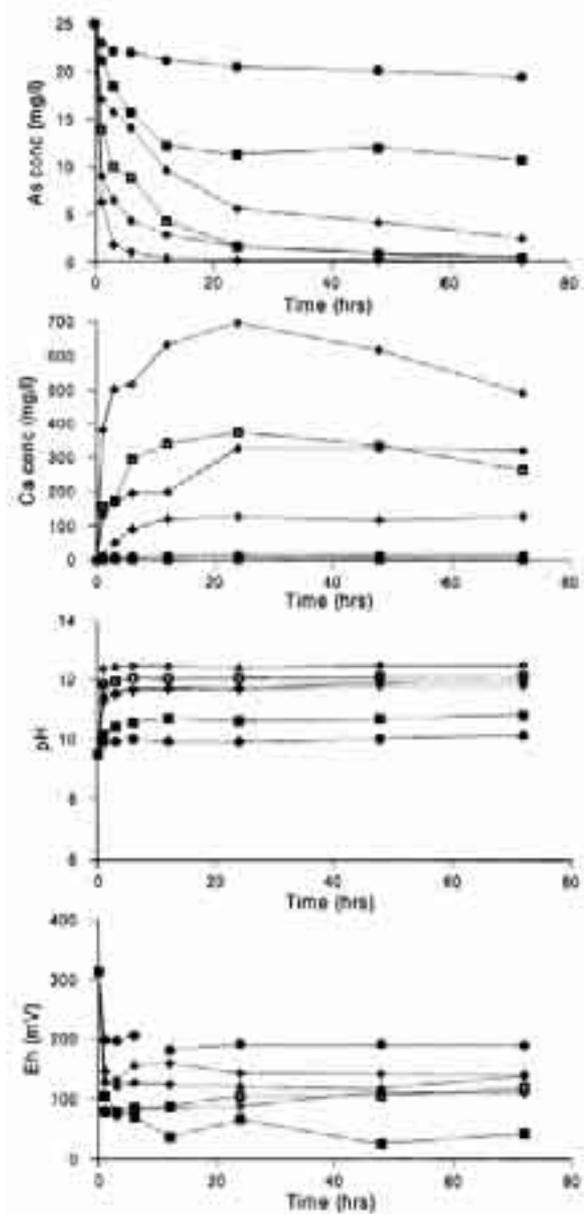


Fig. C.2 – Rimozione dell'As(III) in batch test; variazione temporale di: concentrazione di As, concentrazione di Ca, pH ed E_h.

APPENDICE D

Valutazione delle prestazioni di una barriera reattiva utilizzando i prodotti di reazione come traccianti²¹⁰

Risultati degli esperimenti.

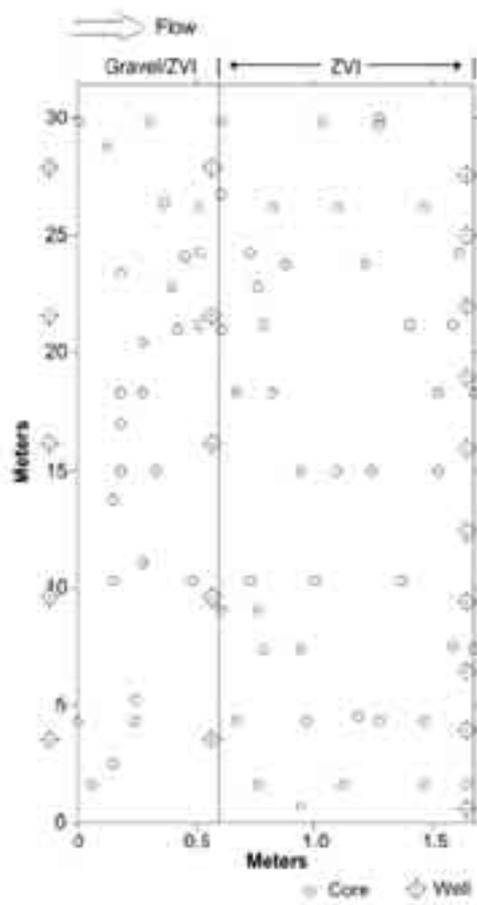


Fig. D.1 – Dislocazione dei carotaggi (cores) e dei pozzi (wells); nel disegno la scala delle ascisse è ampliata per un fattore 10.

²¹⁰ Morrison, 2003.

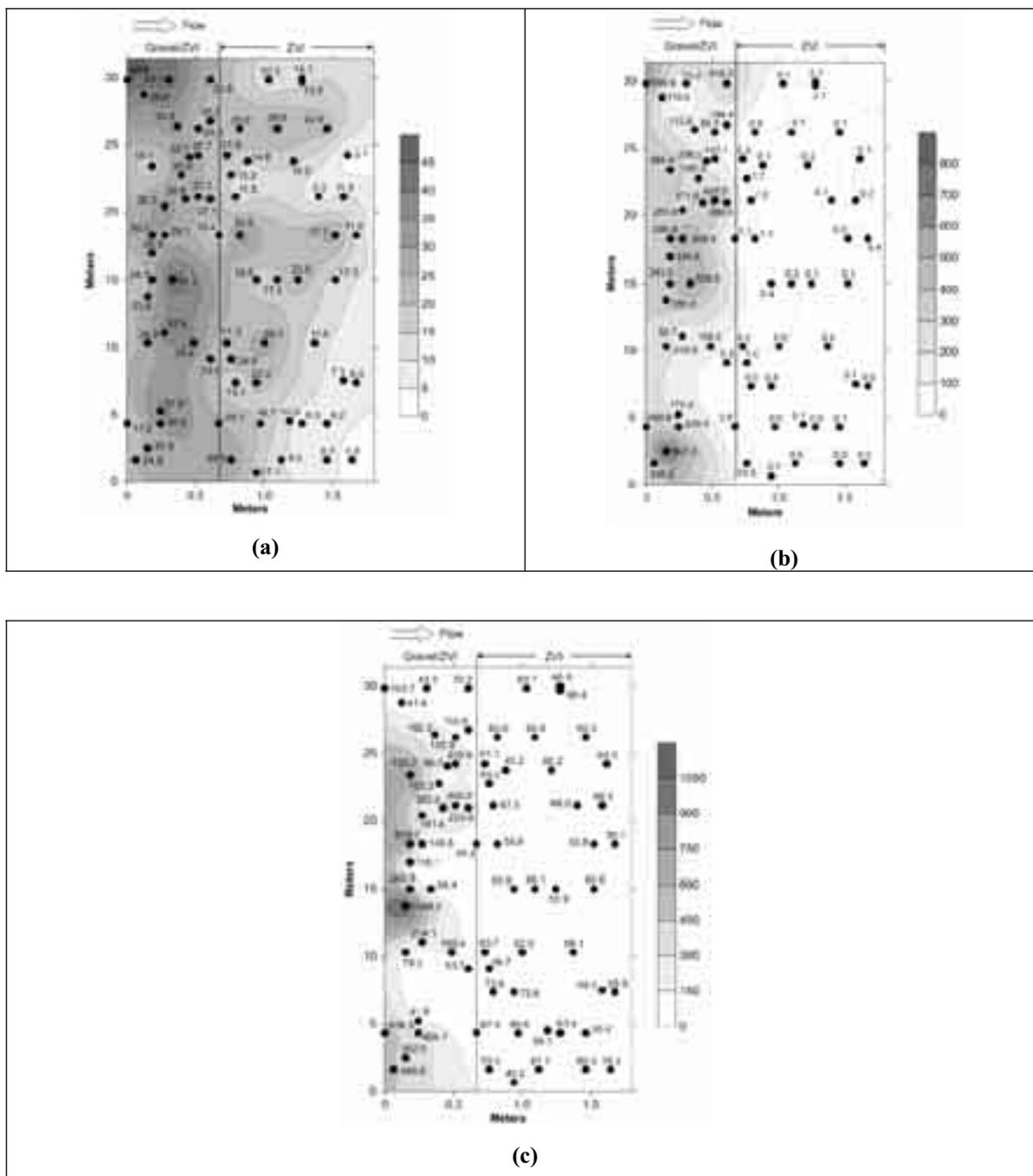


Fig. D.2 – Mappa colorimetrica delle concentrazioni medie (in g/Kg) della fase solida di Ca (a), U (b) e V (c), in campioni relativi a 4 profondità random. Le concentrazioni medie dei campioni dei singoli nuclei, prelevati dalla zona I (ghiaia/Fe⁰), oscillano nel range: 15÷46.8 g/Kg, per il Ca; 70÷59.69 g/Kg, per l'U; 30.2÷1168.3 g/Kg, per il V.

APPENDICE E

Monitoraggio dell'ossidazione mediante permanganato degli etileni clorurati in acqua di falda, utilizzando isotopi stabili.²¹¹

Risultati degli esperimenti.

▪ *Esperimenti di laboratorio*

In fig. E.1 è riportato l'andamento temporale della concentrazione di TCE e del $\delta^{13}\text{C}$ del TCE negli esperimenti di laboratorio condotti con eccesso di agente ossidante.

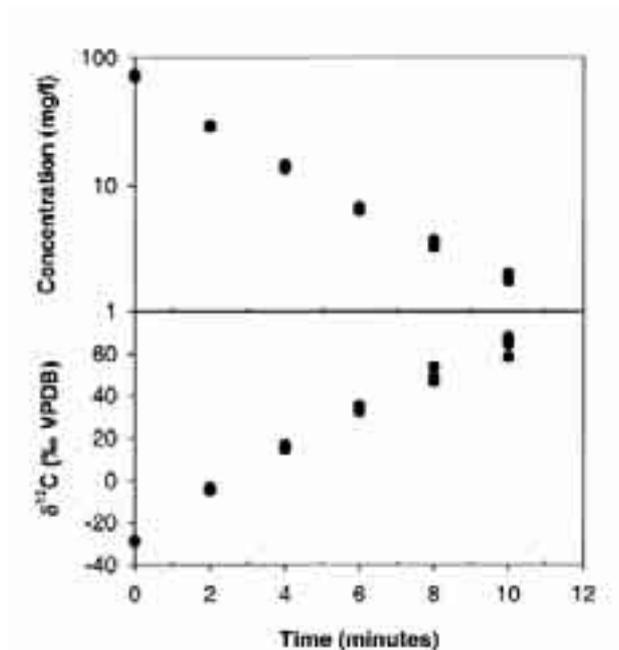


Fig. E.1 – Concentrazione di TCE e del $\delta^{13}\text{C}$ di TCE, in funzione del tempo. (VPDB, Vienna Peedee Belemnite, individua lo standard di procedimento).

La concentrazione decresce esponenzialmente mostrando perciò un andamento linearmente sul piano semi-logaritmico, sebbene esperimenti precedenti avessero mostrato una cinetica del secondo ordine per l'ossidazione di TCE con permanganato. Ciò è da

²¹¹ Hunkeler, 2003.

attribuire al fatto che meno del 15 % di permanganato è stato consumato e così la reazione ha seguito una cinetica del primo ordine.

Il $\delta^{13}\text{C}$ del TCE invece ha seguito un trend lineare, a dimostrazione che il fattore di accrescimento dell'isotopo è rimasto costante. Per verificare più in dettaglio se tale fattore rimaneva costante, è stato calcolato utilizzando una regressione ai minimi quadrati. Sia negli esperimenti con eccesso che in quelli con carenza di permanganato, per il fattore di accrescimento isotopico sono stati ottenuti valori simili: ciò suggerisce che il rapporto tra permanganato e TCE non influisce sul valore del frazionamento dell'isotopo. L'entità del frazionamento dell'isotopo durante la degradazione degli etileni clorurati con permanganato è nel range tipico per gli effetti dell'isotopo primario del carbonio, in accordo con i meccanismi di reazione postulati.

▪ *Studi in campo*

La ricerca è stata condotta nel sito industriale dismesso a North Haven, CT (USA) Lo studio degli isotopi è stato portato avanti focalizzando l'attenzione su 4 pozzi (1B, 1C, 1D, 1E) posti lungo la sezione trasversale A-A', in prossimità del punto di iniezione (INJ) (fig. E.2). Vengono discussi i risultati dei 5 punti più in profondità, per ciascuna delle verticali indagate, riportando i diagrammi che rappresentano gli andamenti con la profondità della concentrazione di TCE, della concentrazione di Cl^- e del $\delta^{13}\text{C}$, in cinque tempi differenti: prima dell'iniezione di permanganato e dopo, rispettivamente, 2, 7, 11 e 19 settimane (fig. E.3).

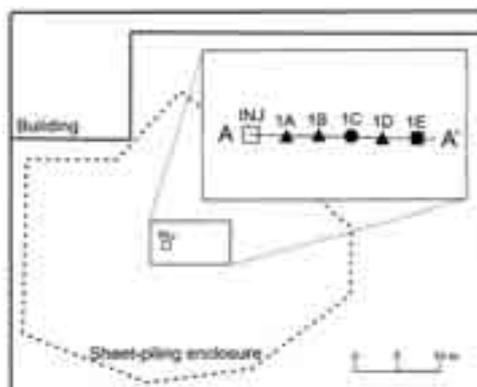


Fig. E.2 – Mappa del sito, raffigurante l'area isolata con lamine di acciaio (linea tratteggiata), il punto di iniezione (INJ) ed i pozzi “nervati”, lungo la sez. A-A'. ●■▲

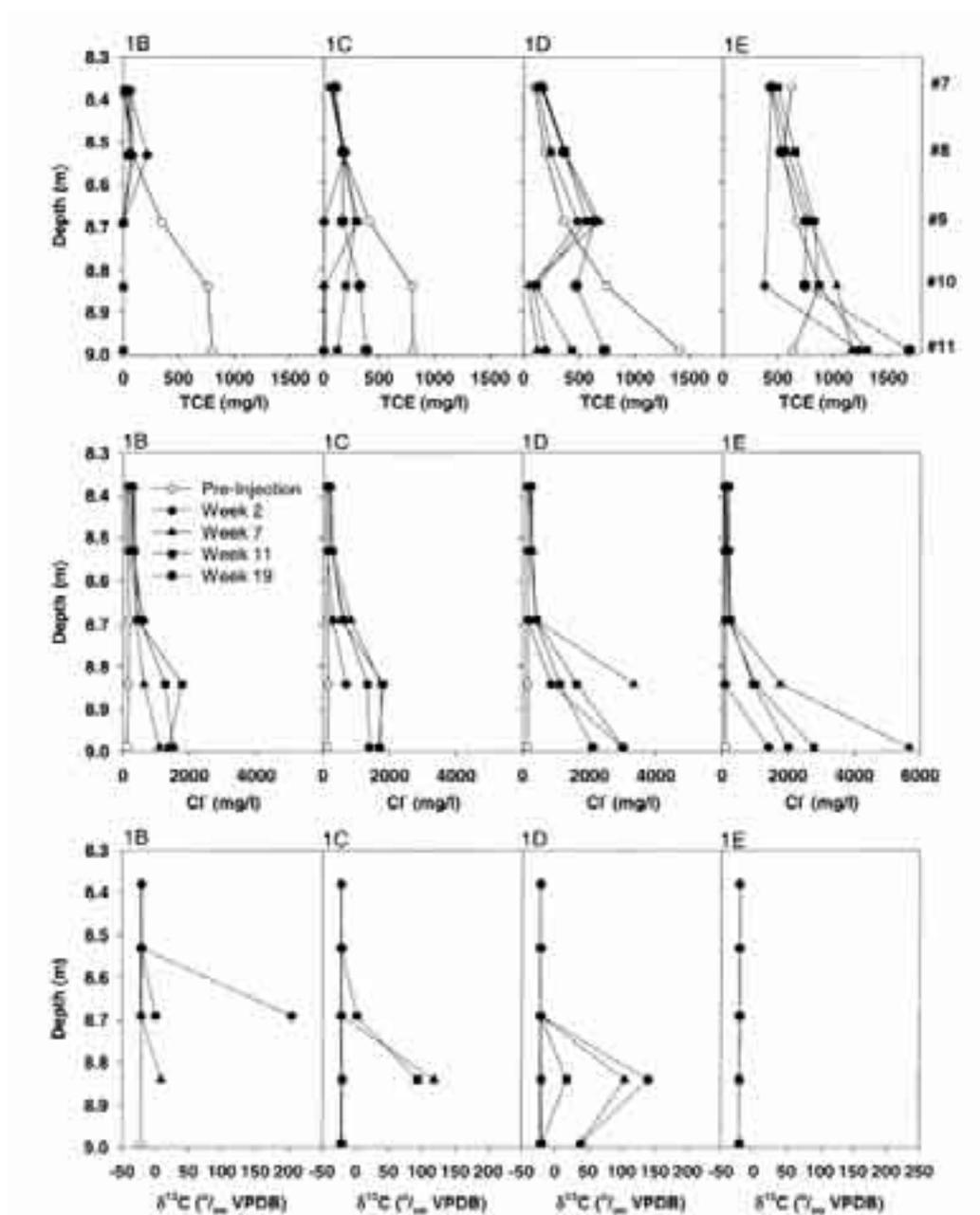


Fig. E.3 – Concentrazione di TCE e del $\delta^{13}\text{C}$ di TCE, in funzione del tempo.

▪ *Valutazione dei dati relativi agli isotopi*

Negli studi in campo, a differenza di quelli condotti in laboratorio, non è possibile applicare l'equazione di Rayleigh per risalire alla quantità di TCE ossidato, visto che viene meno l'ipotesi di riserva finita di reagente ben miscelato. In campo infatti si verificano due fenomeni: la migrazione dei fluidi, dovuta prima all'iniezione di permanganato e poi agli

effetti della densità, e la continua dissoluzione di DNAPL, a seguito dell'ossidazione del TCE in soluzione. Nonostante questo, il calcolo del bilancio della massa di isotopi, reso possibile da un appropriato monitoraggio, consentire di chiarire le relazioni tra l'ossidazione e la dissoluzione del TCE durante la fase di rebound dei valori del $\delta^{13}\text{C}$. In questo frangente la concentrazione del TCE potrebbe essere regolata solo dalla dissoluzione di DNAPL, oppure dai due processi in contemporanea e, per distinguere tra i due scenari, è stato calcolato il $\delta^{13}\text{C}$ nel caso in cui c'è solo dissoluzione e confrontato con il valore misurato (fig. E.4).

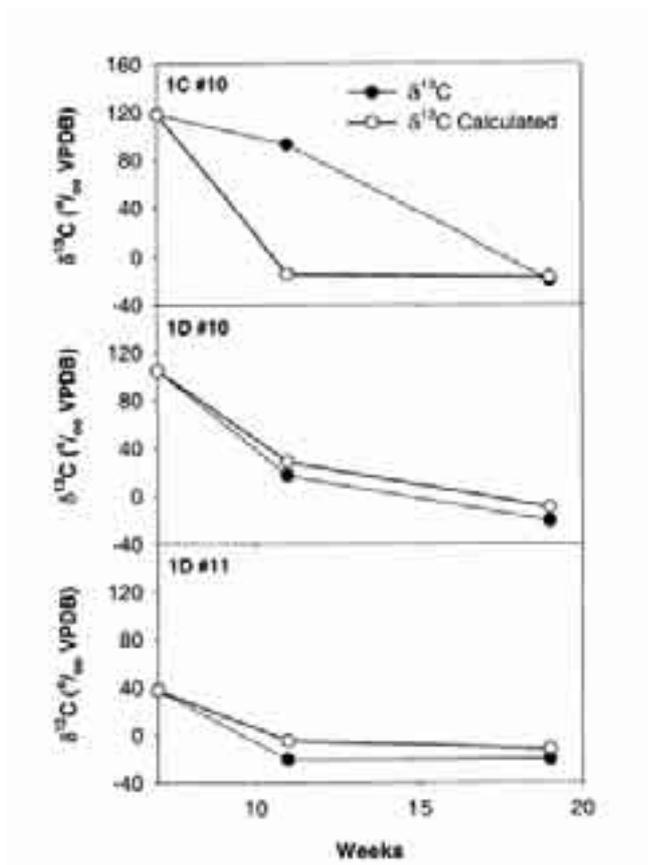


Fig. E.4 – Confronto tra il $\delta^{13}\text{C}$ del TCE misurato (punti neri) e calcolato (punti bianchi), in funzione del tempo, nell'ipotesi che dopo le 7 settimane intervenga solo il processo di dissoluzione del TCE, e non più ossidazione.

Implicazioni nelle applicazioni in campo

Nel sito di studio è stata registrata una marcata oscillazione del $\delta^{13}\text{C}$ di TCE, dovuta all'elevato valore del fattore di accrescimento isotopico rilevato negli esperimenti di laboratorio. Ma tale variazione è stata transitoria e in zone in cui era ancora presente TCE come DNAPL si è ristabilito il valore iniziale. Il rebound del $\delta^{13}\text{C}$, se da un lato impedisce una stima della quantità di TCE ossidato, dall'altro consente di valutare le dinamiche che intercorrono tra l'ossidazione degli etileni clorurati e la dissoluzione di DNAPL ancora presente, indicane inoltre la collocazione. Inoltre, qualora il valore iniziale di $\delta^{13}\text{C}$ venga di nuovo raggiunto, è possibile utilizzare i dati dell'isotopo per monitorare l'ossidazione di TCE in situazioni in cui il permanganato di potassio è iniettato in eventi distinti.

Nel caso si iniezioni ripetute, ci si aspetterebbe che la concentrazione di Cl^- aumenti, al procedere delle reazioni di ossidazione degli etileni clorurati. Ma i dati raccolti in campo evidenziano che tale parametro non sempre può essere assunto come indicatore per localizzare le reazioni di ossidazione del TCE, visto che mostra valori elevati anche dove non è presente permanganato e non si registrano oscillazione del $\delta^{13}\text{C}$. In aggiunta, in siti con elevato flusso sotterraneo il Cl^- è soggetto a continui spostamenti, che lo allontanano dalla zona di origine. Di contro, a differenza dei dati relativi agli isotopi, quelli del Cl^- possono essere sfruttati per determinare la massa totale di TCE che è stato ossidato. Perché ciò sia possibile serve una rete di monitoraggio capillare e il cloro non deve fuoriuscire dalla zona sottoposta a monitoraggio, condizioni che spesso sono difficili da realizzare in sito.

I dati relativi agli isotopi sono utili per fornire informazioni su dove avviene l'ossidazione e sull'interazione tra ossidazione e dissoluzione nei punti in cui è presente DNAPL, soprattutto quando il Cl^- è presente in concentrazioni iniziali elevate e non può essere sfruttato come indicatore.