



**APPLICAZIONE DELLE BARRIERE PERMEABILI REATTIVE E  
DELL'OSSIDAZIONE CHIMICA IN SITU ALLA BONIFICA DELLE ACQUE  
SOTTERRANEE**

**Ing. MARIA MARRAZZO**

**Tutor: ing. Laura D'Aprile**

**Co-Tutor: dott. Marco Falconi – ing. Antonella Vecchio**

| Data | Firma stagista | Firma tutor | Firma Responsabile<br>Servizio |
|------|----------------|-------------|--------------------------------|
|      |                |             |                                |

## INDICE

|  |    |
|--|----|
| INTRODUZIONE .....   | 4  |
| 1. BARRIERE PERMEABILI REATTIVE.....   | 6  |
| 1.1 Principio di funzionamento .....   | 6  |
| 1.2 Tipologie di configurazione .....  | 7  |
| 1.3 Caratterizzazione del sito .....   | 11 |
| 1.3.1 Tecniche di indagine per la caratterizzazione del sito.....                      | 13 |
| 1.4 Metodologie di installazione delle Barriere Permeabili Reattive.....               | 15 |
| 1.4.1 Tecnologie tradizionali.....   | 15 |
| 1.4.2 Tecniche di installazione innovative .....                                       | 16 |
| 1.4.2 Costi di installazione .....   | 17 |
| 1.5 Analisi comparativa dei costi tra PRB e P&T nelle applicazioni a scala reale ..... | 18 |
| 1.6 Monitoraggio delle Barriere Permeabili Reattive.....                               | 19 |
| 1.7 Materiali reattivi impiegati.....  | 22 |
| 1.7 Vantaggi e potenziali limiti dell'impiego di barriere permeabili reattive .....    | 24 |
| 1.8 Calcolo delle grandezze di progetto .....  | 27 |
| 2. IMPIEGO DEL FERRO ZERO-VALENTE PER LA RIMOZIONE DEL TCE.....                        | 28 |
| 2.1 Introduzione .....   | 28 |
| 2.2 Aspetti teorici.....   | 28 |
| 2.2.1 Meccanismi di rimozione del TCE dalle acque mediante ZVI.....                    | 28 |
| 2.3 Materiali e metodi.....  | 31 |
| 2.3.1 Premessa.....  | 31 |
| 2.3.2 Apparato sperimentale.....   | 31 |
| 2.3.3 Tipologie di ferro zero-valente impiegate .....                                  | 33 |
| 2.3.4 Preparazione della soluzione contaminata di TCE .....                            | 35 |
| 2.3.5 Realizzazione delle prove .....  | 36 |
| 2.3.8 Campionamento dei gas.....   | 38 |
| 2.4 Risultati e discussione .....  | 38 |
| 3. IMPIEGO DI MATRICI ORGANICHE PER LA RIMOZIONE DI METALLI PESANTI IN SOLUZIONE.....  | 41 |
| 3.1 Aspetti teorici.....   | 41 |
| 3.1.1 Rimozione biologicamente mediata .....   | 41 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.1.2 Il processo di adsorbimento.....   | 42  |
| 3.2 Materiali e metodi.....  | 44  |
| 3.2.1 Determinazione della stabilità biologica del compost verde.....                      | 44  |
| 3.2.2 Analisi microbiologiche .....  | 47  |
| 3.2.3 Caratterizzazione chimica dei materiali impiegati.....                               | 48  |
| 3.2.4 Caratterizzazione fisico-meccanica dei materiali impiegati.....                      | 48  |
| 3.2.5 Descrizione delle prove sperimentali.....  | 51  |
| 3.2.6 Studi in colonna.....  | 52  |
| 3.3 Conclusioni.....   | 54  |
| 4. CASI STUDIO .....   | 57  |
| 5. OSSIDAZIONE-RIDUZIONE CHIMICA IN SITU .....   | 107 |
| Introduzione .....   | 107 |
| 5.1 Processi abiotici di bonifica degli acquiferi.....                                     | 107 |
| 5.2 Ossidazione chimica in situ.....   | 109 |
| 5.2.1 Trattamenti con perossido di idrogeno (Fenton e Fenton-like).....                    | 110 |
| 5.2.2 Trattamenti con permanganato di potassio .....                                       | 112 |
| 5.2.3 Trattamenti con ozono.....   | 113 |
| 5.2.4 Trattamenti con persolfato di sodio .....  | 114 |
| 5.2.5 Aspetti critici nella selezione di un trattamento di ossidazione chimica.....        | 114 |
| 5.3 Riduzione chimica in situ .....  | 115 |
| 5.3.1 Trattamenti con ferro zero-valente .....   | 116 |
| 5.3.2 Trattamenti con idrogeno molecolare in presenza di catalizzatore al palladio.....    | 117 |
| 5.3.3 Rimozione dei metalli mediante riduzione di solfati .....                            | 117 |
| 5.3.4 Rimozione del cromo esavalente mediante solfato ferroso.....                         | 118 |
| 5.3.5 Altre sostanze riducenti utilizzabili per la modifica del potenziale redox.....      | 119 |
| 5.3.6 Aspetti critici nella selezione di un trattamento di riduzione chimica in situ ..... | 119 |
| 6. CASI STUDIO .....   | 121 |

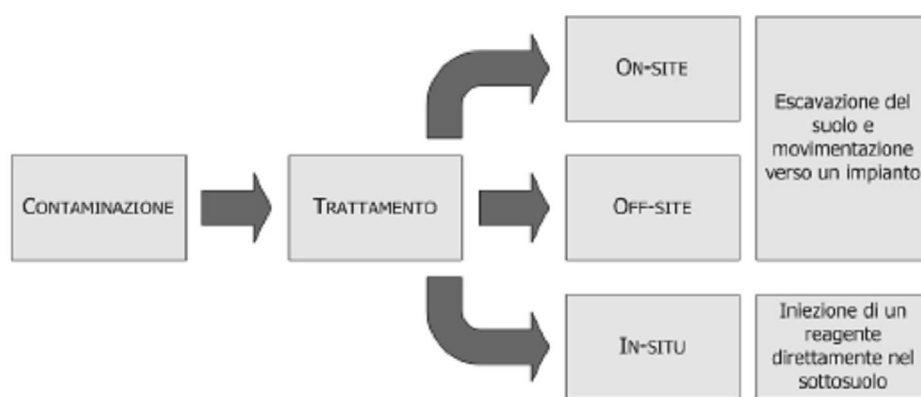
## INTRODUZIONE

Il lavoro di stage svolto presso l'Istituto Superiore per la Ricerca Ambientale di Roma si è concentrato sullo studio di due tecnologie innovative di bonifica delle acque sotterranee: le Barriere Permeabili Reattive e l'Ossidazione Chimica in sito. La presente tesi affronta separatamente le due tecnologie, riportando i principi di funzionamento, vantaggi e limiti di ciascuna ed alcune esperienze svolte per quanto riguarda le Barriere Permeabili Reattive dall'ing. Laura d'Aprile, tutor della presente esperienza di stage, nel corso della sua esperienza di dottorato in Ingegneria Ambientale presso l'Università "La Sapienza" di Roma.

In aggiunta a tale sguardo sintetico sulle tecnologie suddette, si analizzano una serie di casi studio: dimostrazioni di campo, test pilota, applicazioni a larga scala. In generale le applicazioni si sono svolte tra gli anni '90 e i primi anni 2000, soprattutto negli USA. Tali tecniche non hanno ancora trovato applicazioni nel nostro paese, ancora molto vincolato a tecniche più tradizionali, come il Pump & Treat.

Molti sono i limiti di tale tecnologia riconosciuti dalla letteratura tecnica:

1. ripartizione: solo la frazione disciolta viene pompata e dipende dal fattore di ripartizione suolo/acqua del contaminante.
2. permeabilità del suolo: difficoltà dell'acqua a penetrare in frazioni di suolo a bassa permeabilità.
3. eterogeneità del suolo: contaminazione maggiore negli strati argillosi, ma flusso preferenziale in quelli sabbiosi.
4. limitazioni diffusive: controllano il trasporto del contaminante dal suolo verso la fase acquosa; importanti nella fase finale del trattamento.



**Figura 1 – Fasi del trattamento di un sito contaminato**

Considerati i limiti operativi dei processi tradizionali, emerge con forza la necessità di sviluppare processi alternativi: Advanced Oxidation Processes (AOPs).

La bonifica delle acque sotterranee è un obiettivo fondamentale, che consente di garantire la salvaguardia delle risorse naturali e l'eliminazione di rischi inaccettabili per la salute umana e per l'ambiente.

In Italia, alcuni grandi poli industriali sono stati inseriti in aree vulnerabili dal punto di vista idrogeologico e paesaggistico - Porto Marghera, Priolo e Bagnoli, Manfredonia, Taranto; in tali casi, le acque sotterranee, ed in particolare gli acquiferi non confinati superficiali, sono particolarmente esposti alle conseguenze di attività industriale, condotta in modo incontrollato, in mancanza di una specifica normativa ambientale. L'emanazione del D.M. 471/99 (oggi abrogato e sostituito dal D. Lgs n. 152/2006 e dal D. Lgs. 4/2008) ha segnato un punto di svolta nella conduzione delle politiche ambientali.

La contaminazione delle acque sotterranee, data la difficoltà e i costi per la bonifica, è attualmente uno dei problemi ambientali più preoccupanti nei paesi industrializzati.

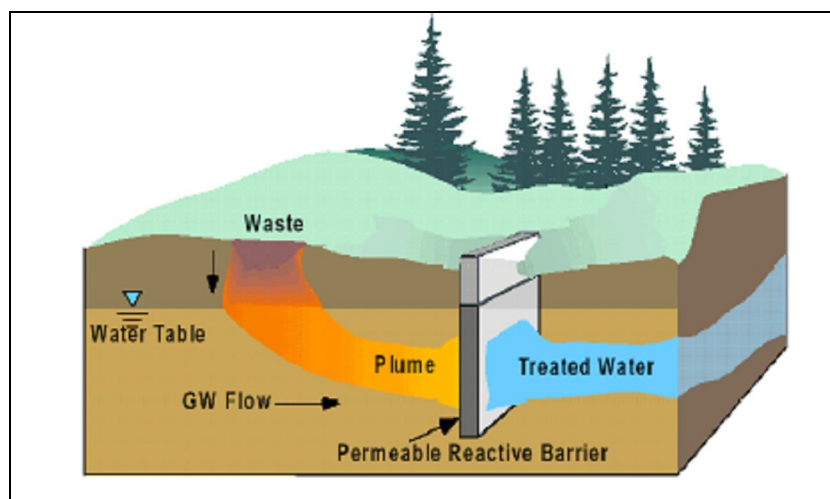
La tecnologia più utilizzata nel nostro paese è il Pump & Treat (emungimento e trattamento), che, però, comporta elevati costi di gestione a causa dei lunghi tempi di applicazione; in alcuni casi, inoltre, risulta inadeguata al raggiungimento delle concentrazioni fissate dagli obiettivi di bonifica, essendo la sua efficacia dipendente dalla tipologia degli inquinanti e all'idrogeologia del sito. Diverse le limitazioni del P&T; è stata, quindi, riconosciuta recentemente l'esigenza di ricorrere a tecnologie innovative orientate alla degradazione in situ dei contaminanti e caratterizzate da minori costi di esercizio (EPA, 1998, A).

## 1. BARRIERE PERMEABILI REATTIVE

### 1.1 Principio di funzionamento

Una delle soluzioni innovative più promettenti è l'impiego di **Barriere Permeabili Reattive (Permeable Reactive Barriers, PRBs)**.

Questa tecnologia prevede il posizionamento di materiale reattivo in una trincea scavata nel sottosuolo con l'obiettivo di intercettare il flusso di un plume contaminato, fornire allo stesso un cammino preferenziale attraverso il mezzo reattivo e trasformare i contaminanti, attraverso processi biotici o abiotici, in specie tali da consentire il conseguimento degli obiettivi di bonifica a valle della barriera (Figura 1.1-1).



**Figura 1.1-1 Sezione di un plume di contaminante trattato mediante una PRB (EPA 1998)**

Il principale vantaggio nell'utilizzo di questa tecnologia, rispetto ad un convenzionale sistema P&T, è quello di creare un sistema passivo che non necessita di energia, riducendo così il numero di operazioni e i costi complessivi. I contaminanti vengono in tal caso trasportati lungo la zona reattiva in virtù del naturale gradiente idraulico dell'acqua.

La tecnologia delle BPR risulta oggi una delle più diffuse tecnologie innovative nei Paesi all'avanguardia nel campo della bonifica dei siti contaminati. In Italia, invece, si continuano a privilegiare trattamenti convenzionali e non si registrano applicazioni delle barriere a scala reale.

Attualmente, il mezzo reattivo più impiegato nelle applicazioni in scala reale è il ferro zero valente, altrimenti designato come  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}(0)$ , il quale agisce riducendo specie organiche ossidate, solventi clorurati, metalli pesanti e radionuclidi.

Studi di laboratorio hanno comunque dimostrato che molti altri contaminanti possono essere trattati selezionando il reagente appropriato.

## 1.2 Tipologie di configurazione

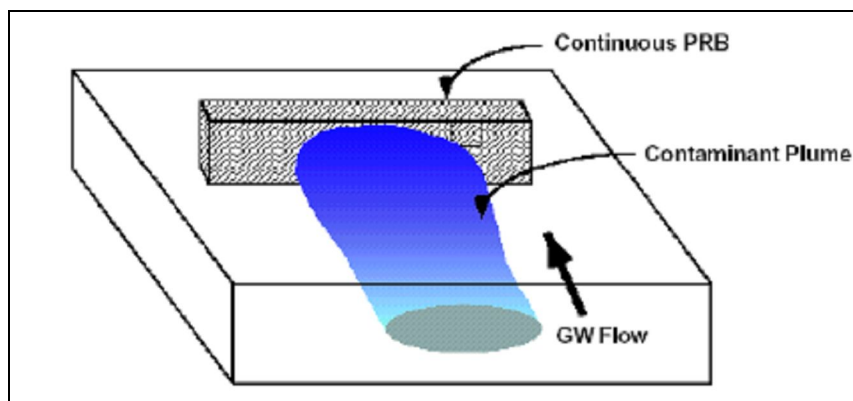
L'installazione delle barriere permeabili reattive viene correntemente realizzata secondo due configurazioni di base:

- Barriera continua;
- Sistema funnel & gate;

Per entrambe le configurazioni, la conducibilità idraulica del materiale reattivo utilizzato deve essere uguale o maggiore della conducibilità idraulica dell'acquifero; questo per minimizzare restrizioni di flusso e percorsi preferenziali all'interno della cella reattiva e fenomeni di by-pass.

### 1.2.1 Barriera continua

Tale configurazione viene realizzata mediante una trincea verticale, realizzata nel terreno, continua e di forma parallelepipedica poi riempita di materiale reattivo. La velocità alla quale l'acqua contaminata attraversa la barriera è paragonabile alla velocità del flusso all'interno dell'acquifero in quanto il sistema, costituito dalla sola barriera reattiva, non si avvale di nessuno strumento idraulico di canalizzazione del flusso, per cui le acque sotterranee permeano attraverso di essa sotto la sola spinta del loro gradiente naturale e con la loro velocità naturale.

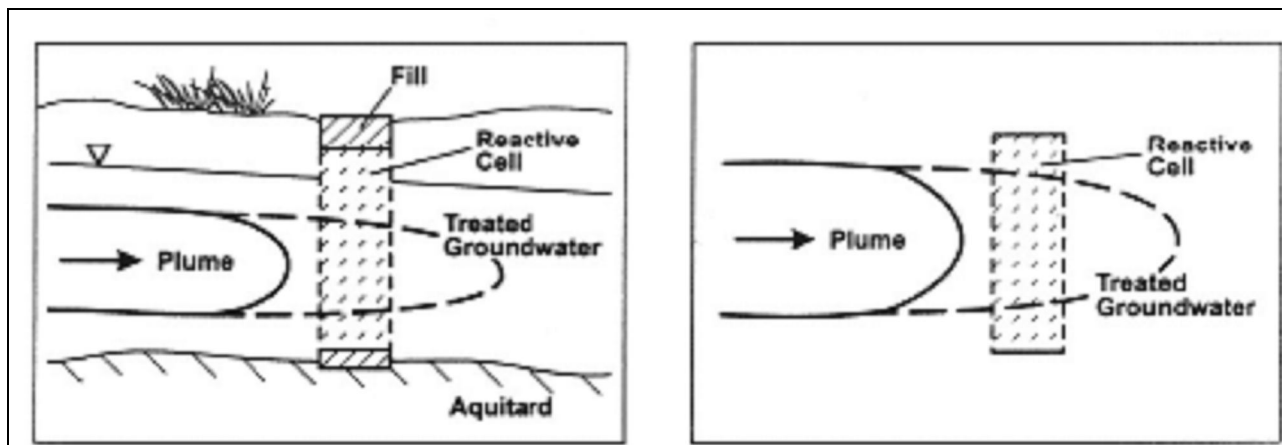


**Figura 1.2.1-1 Plume di contaminante intercettato da una barriera permeabile continua (EPA, 1998 A).**

La dimensione della barriera in direzione trasversale al flusso di falda ( $L$ ), è determinata dall'estensione trasversale della contaminazione; lo spessore ( $s$ ) in direzione del flusso, può essere determinato dal prodotto tra il tempo di residenza all'interno della barriera necessario al trattamento e la velocità delle acque sotterranee al fine di ottenere i livelli di trattamento prefissati (EPA, 1998, A).

L'altezza ( $H$ ) della barriera, in direzione verticale, solitamente fissata dalle caratteristiche idrogeologiche dell'acquifero freatico, è pari alla distanza tra il piano campagna e il substrato impermeabile (argilla o roccia). Per prevenire fenomeni di migrazione del flusso contaminato al di

sotto della barriera (*underflow*), la barriera si spinge nel substrato impermeabile fino ad una profondità compresa tra 30 e 150 cm (Gavaskar et Al., 1998).



**Figura 1.2.1-2: Sezione verticale e orizzontale di una barriera continua (Gavaskar et Al., 2000).**

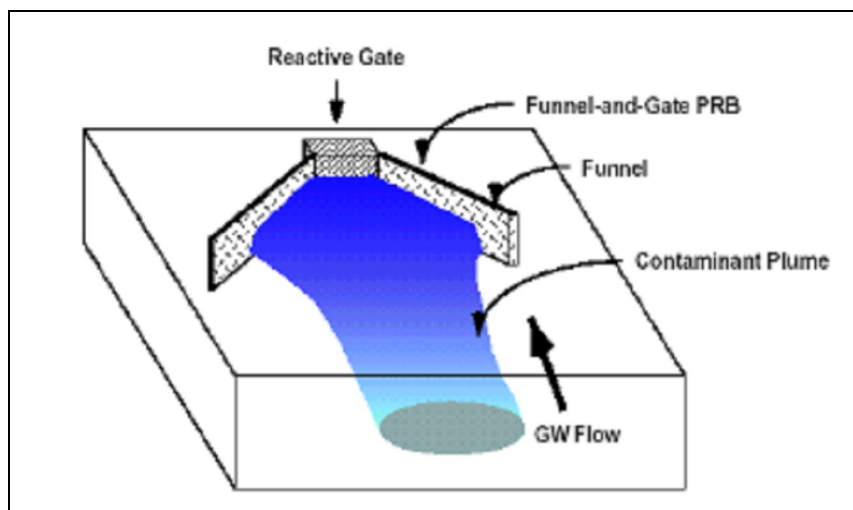
A scala reale, gli spessori delle barriere reattive realizzate finora variano da poche decine di centimetri a qualche metro, la lunghezza massima raggiunta è di circa 3 m, la profondità massima varia tra 12 15 metri e solo più recentemente si sono raggiunte profondità variabili tra 20 e 25 m (Gavaskar et Al., 1999).

In realtà, il mezzo reattivo non arriva fino al piano campagna ma si spinge circa 60 cm al di sopra della superficie freatica (Gavaskar et Al., 1998); la restante parte di trincea nella zona non satura è riempita da ghiaia minuta (*pea gravel*) spesso impiegata anche nella parte terminale della barriera all'interno del substrato impermeabile (figura 3). L'altezza utile della barriera è dunque inferiore all'altezza totale della barriera  $H$ .

### 1.2.2 Sistema Funnel & Gate

Il sistema funnel & gate, è costituito da una zona reattiva (gate) e da una parte impermeabile (funnel, letteralmente imbuto), che ha la funzione di catturare il flusso e di indirizzarlo verso la zona reattiva (gate), come illustrato in figura 4.





**Figura 1.2.2-1 Plume di contaminante intercettato da un sistema funnel and gate (EPA, 1998 A)**

Tale sistema si adatta a quei siti in cui il flusso delle acque sotterranee è molto eterogeneo e la distribuzione dei contaminanti è molto irregolare ed estesa: con la captazione e il convogliamento del plume verso la cella reattiva si opera una regolarizzazione del flusso e una omogeneizzazione delle concentrazioni di inquinante (Starr e Cherry, 1994).

Il sistema funnel and gate consente di ridurre notevolmente la lunghezza trasversale ( $L$ ) della cella reattiva e quindi la quantità totale di materiale reattivo impiegato, influenzando positivamente sui costi di investimento. La lunghezza dell'intero sistema deve essere significativamente maggiore della larghezza del plume al fine di assicurare una completa bonifica; tipicamente, il rapporto tra la lunghezza del funnel e la lunghezza del gate è inferiore a sei (EPA, 1998, A).

Il funnel, costituito da barriere di materiale impermeabile (paratie, diaframmi o palancole metalliche), forza il contaminante a transitare attraverso la superficie del gate, cioè a migrare da una sezione trasversale maggiore ad una di dimensioni inferiori; la velocità dell'acqua all'interno della cella reattiva risulta dunque superiore a quella naturale di un fattore variabile da due a cinque.

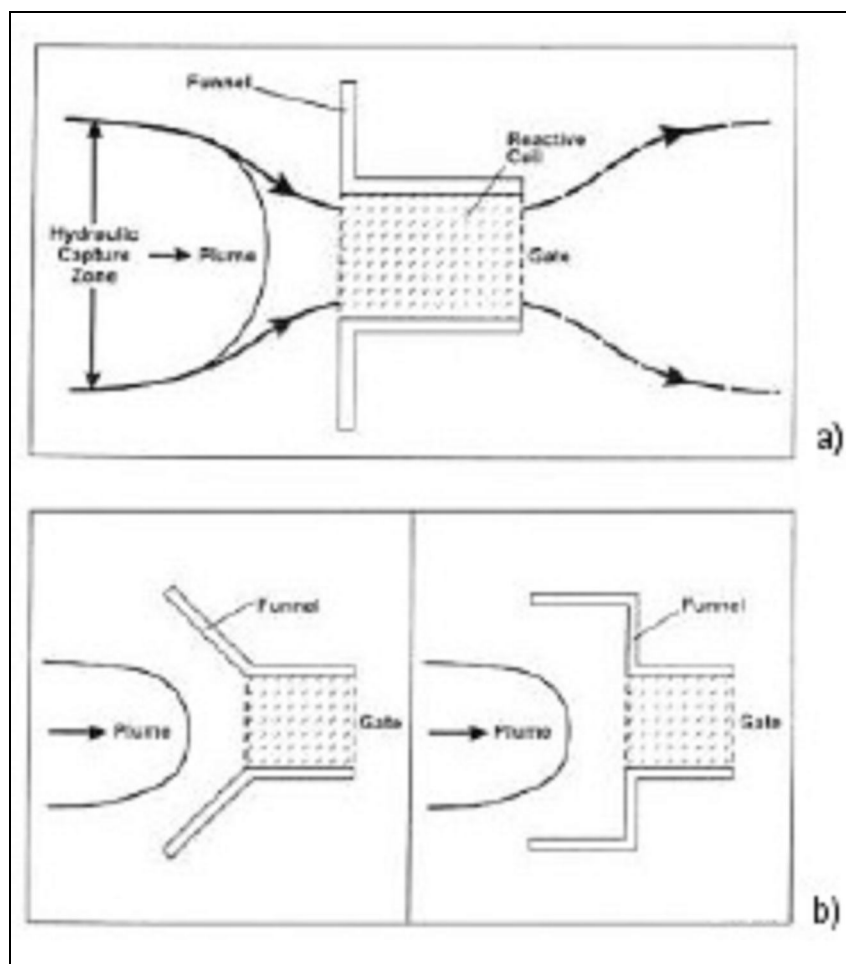
La permeabilità del materiale reattivo nel gate deve essere pari o superiore alla permeabilità del materiale acquifero onde minimizzare restrizioni del flusso; al tempo stesso, il cammino del flusso all'interno del gate deve essere sufficientemente lungo per garantire il conseguimento degli obiettivi di bonifica.

Il sistema funnel & gate, può essere realizzato con diverse configurazioni che differiscono per la forma del funnel (figura 5) e per il numero e la tipologia dei gates (figura 6).

Nel caso di acquiferi eterogenei, la cella reattiva è inserita all'interno di due strati sottili di materiale omogeneo, per esempio ghiaia, (figura 6a) allo scopo di aumentare la conducibilità idraulica intorno alla cella, consentendo una distribuzione uniforme del flusso idrico all'interno di essa. Le

dimensioni di altezza (H) e spessore (s) sono progettate seguendo gli stessi criteri validi per le barriere continue.

La scelta della forma di funnel da adottare dipende da considerazioni sulla geotecnica del sito ed è influenzata dalla presenza nel sottosuolo di manufatti (fondazioni, pozzi, etc.). Il più efficiente sistema di funnel & gate è stato dimostrato essere quello in cui le pareti di funnel sono disposte in linea con la cella reattiva (figura 6a) (Starr e Cherry, 1994).



**Figura 1.2.2-3: Tipologie di funnel**

Esistono alcune varianti: il sistema con due *gate a cassoni* (figura 6b), utilizzato in presenza di plume estesi e di velocità di flusso elevate per ottenere tempi di residenza adeguati ed un trattamento efficiente; la configurazione con più celle reattive in serie, *treatment trains* (figura 6c), separate da ghiaia, ciascuna costituita da un materiale reattivo diverso destinato al trattamento di un singolo inquinante, nel caso di contaminazione provocata da una combinazione di inquinanti (metalli pesanti, VOCs, idrocarburi del petrolio). Per quest'ultima tipologia di funnel & gate sono necessari studi per verificare la compatibilità delle diverse reazioni di rimozione (EPA, 1998, A).

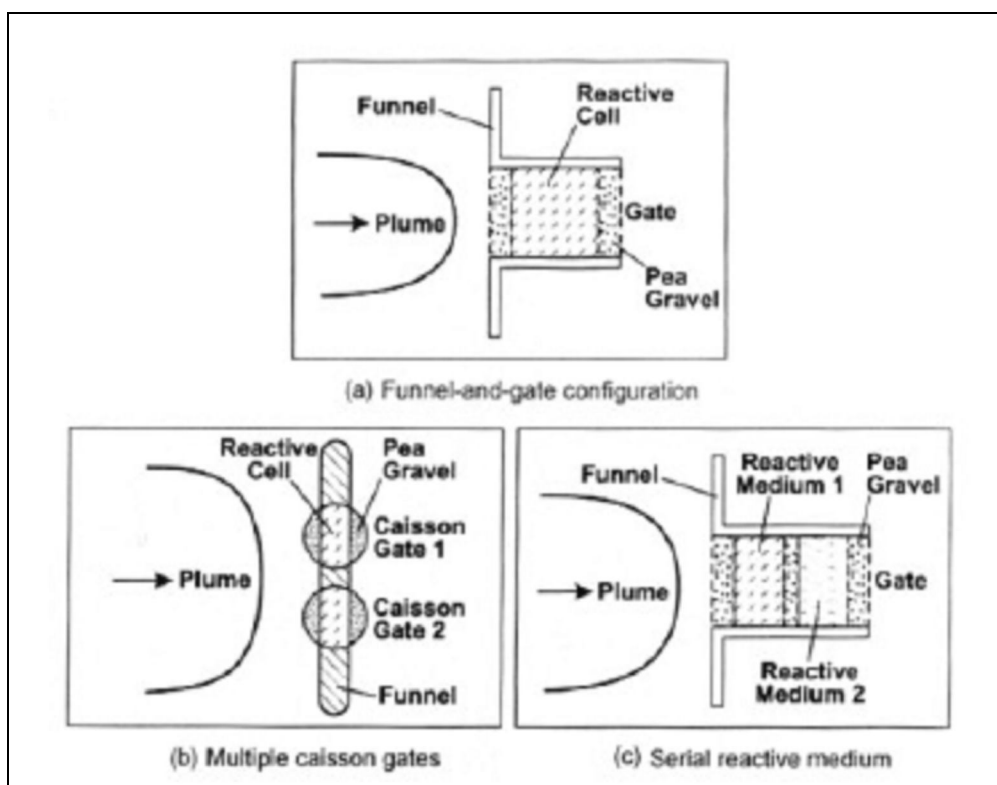


Figura 1.2.2-4 Disposizione dei gates

### 1.3 Caratterizzazione del sito

La caratterizzazione completa del sito è indispensabile come operazione preliminare alla progettazione e implementazione di una barriera permeabile reattiva.

La caratterizzazione del sito deve fornire le seguenti informazioni:

- idrogeologia del sito: è indispensabile per individuare gli schemi di flusso delle acque sotterranee e la distribuzione del plume di contaminante, il quale si deve muovere sotto l'azione del solo gradiente idraulico. Parametri idrogeologici oggetto di indagine includono la conducibilità idraulica, sia in direzione orizzontale che verticale, la porosità del terreno, le componenti laterale e verticale del gradiente idraulico, la direzione e velocità delle acque sotterranee. Importante inoltre intercettare quali siano i cambiamenti stagionali di portata e di direzione del flusso dovuti a processi di ricarica della falda e gli effetti di eventuali attività di pompaggio presenti sul sito, come pozzi per approvvigionamento idrico o tecniche di bonifica P&T.
- carico di contaminante (è necessario disporre di informazioni relative alla distribuzione spaziale dei contaminanti, caratterizzare i processi che incidono sulla diffusione del contaminante nel sottosuolo, ovvero adsorbimento, dispersione, reazioni chimiche e

movimento verticale del plume dovuto alla densità del fluido. La conoscenza dell'estensione del plume nelle tre direzioni dello spazio è essenziale onde evitare che fronti del plume di contaminante oltrepassino la barriera senza attraversarla o per evitare un dispendio di denaro in caso di sovradimensionamento della stessa.

- caratteristiche geochimiche delle acque sotterranee (i parametri chimici dell'acquifero che maggiormente influenzano il trattamento sono il pH, il potenziale redox (Eh), l'ossigeno disciolto (DO), la temperatura (T), l'alcalinità ( $[\text{HCO}_3^-]$ ) e la conduttanza specifica; la presenza di torbidità costituisce un indicatore di colloidali e comunità microbiche. La presenza di colloidali può risultare problematica qualora i contaminanti vengano da questi assorbiti e trasportati intatti a valle della barriera. La determinazione di tali parametri in situ risulta molto importante, infatti questi, influenzando le reazioni chimiche che avvengono nella cella reattiva, creano l'ambiente adatto alla formazione di precipitati inorganici, che possono ridurre la permeabilità delle barriere compromettendone l'efficienza di rimozione.
- caratteristiche micro-biologiche dell'acquifero (Le interazioni tra popolazioni microbiche native, contaminanti e mezzo reattivo sono piuttosto complesse ed hanno la potenzialità di produrre sia effetti positivi che negativi sull'attività di bonifica. Comunità microbiche indigene sono spesso responsabili di processi di attenuazione naturale del plume e risultano spesso efficaci nell'agevolare la degradazione del contaminante sia all'interno che a valle della barriera. D'altro canto, però, una crescita eccessiva di tali microrganismi può determinare problemi di biofouling, cioè di intasamento per occlusione dei pori del mezzo.

Oltre a fattori di questo tipo, la stratigrafia e la litologia del sito spesso determinano la tipologia di barriera reattiva da installare. Ad esempio, è preferibile spingere la parte inferiore della barriera in uno strato argilloso con bassa permeabilità in modo da impedire fenomeni di aggiramento da parte del flusso contaminato. Se un tale strato non è presente ad una profondità ragionevole, allora è necessario ricorrere ad una configurazione con barriera sospesa, in modo da evitare dispersione di contaminante.

Inoltre caratteristiche litologiche e stratigrafiche possono costituire fattori limitanti per la messa in opera di certe metodologie di installazione.

Un'adeguata mappatura della stratigrafia del sito è importante per la scelta delle unità stratigrafiche che saranno intercettate dalla barriera. La presenza di fratture in strati impermeabili deve essere identificata a priori in modo tale che la barriera intercetti potenziali cammini di fuga del contaminante (Gavaskar, 1998).

A ciò si aggiungono informazioni su variazioni della permeabilità legate alla stratigrafia del terreno, sulla presenza di fratture e sulla geochimica delle acque.

### ***1.3.1 Tecniche di indagine per la caratterizzazione del sito***

Le tecniche di indagine impiegate per la caratterizzazione di siti contaminati includono indagini dirette, realizzate mediante prelievi, analisi di campioni e misure strumentali in situ ed indagini indirette, basate sull'applicazione di tecniche geofisiche.

Nella compilazione di un programma di prospezioni dirette del sottosuolo, occorre definire uno schema operativo che consideri la densità, la collocazione e l'estensione in profondità dei sondaggi, nonché le modalità di estrazione dei campioni di terreno e le analisi che devono essere condotte su di essi.

Le indagini preliminari possono essere condotte tramite l'impiego di tecniche geofisiche, essendo poco costose più rapide e anche più sicure per gli operatori rispetto alle tecniche di misura diretta mediante sondaggi e perforazioni.

Le tecniche geofisiche utilizzabili per la caratterizzazione dei siti contaminati includono metodi geoelettrici, metodi sismici, metodi elettromagnetici e tecniche radar; queste consentono di localizzare oggetti interrati (quali tubazioni, fondazioni, sottoservizi) e di identificare il pennacchio di contaminate della falda sotterranea, oltre a fornire indicazioni sulla superficie piezometrica, sulla presenza di strati rocciosi e fratture del terreno, e sullo spessore degli strati litologici. Il limite principale di tali tecniche è la limitata profondità di investigazione: all'aumentare della profondità, diminuisce la risoluzione e quindi il dettaglio delle informazioni ottenute. In tabella 1 sono elencate in sintesi le principali caratteristiche dei suddetti metodi di indagine.

| Metodo geofisico           | Geoelettrico  | Sismico   | Elettromagnetico  | Georadar  |
|----------------------------|---|---|---|---|
| Profondità di esplorazione | > 30 m  | > 30 m  | > 30 m  | 1÷5 m (fino a 30 m in ghiaie e sabbie pulite)   |
| Strutture individuate      | Distribuzione sabbie, ghiaie e argilla, substrato roccioso, fratture, acque sotterranee, pennacchio di contaminante | Spessore unità litologiche, substrato roccioso, fratture, oggetti interrati | Distribuzione sabbie, ghiaie e argilla, substrato roccioso, fratture, oggetti interrati, pennacchio di contaminante | Spessore unità, substrato roccioso, fratture, oggetti interrati, pennacchio di contaminante |
| Interferenze antropiche    | Calcestruzzo, superfici metalliche  | Rumore urbano, calcestruzzo   | Superfici metalliche, linee elettriche, cavi e condotte interrate   | Armature metalliche   |
| Interferenze naturali      | Litotipi molto conduttivi   | Suoli gelati  |   | Litotipi conduttivi   |
| Risoluzione                | 1,5 m (verticale ed orizzontale)  | 0,5÷1 m   | Variabile   | < 0,3 m   |
| Tempo                      | Lento-moderato  | Lento-moderato  | Moderato-rapido   | Lento-rapido  |
| Costo                      | Medio-alto  | Medio-alto  | Medio-basso   | Medio-basso   |

Tabella 1.3.1-1 Metodi geofisici per il riconoscimento di condizioni geologiche ed idrogeologiche (Beretta, 2000)

Sulla base delle informazioni derivanti dalla prima fase investigativa, si procede ad una fase di perforazioni in cui assume particolare significato la localizzazione e la densità dei sondaggi in relazione alla caratteristiche idrogeologiche. I sondaggi vengono eseguiti mediante sonde campionatrici posizionate sulla parte terminale di un asta di perforazione.

La misura della conducibilità idraulica delle diverse unità litologiche presenti nell'area è condotta tramite prove in situ (slug tests e prove di pompaggio), che forniscono dati maggiormente attendibili,

ed eventualmente tramite test di laboratorio prove con permeametro e prove edometriche). I risultati di prove in foro di sondaggio vengono solitamente integrati con i risultati di analisi chimiche di laboratorio su campioni prelevati in situ (quali test di cessione o analisi con gas cromatografi e spettrometri di massa) per ottenere una più completa caratterizzazione dell'intera area in esame.

#### **1.4 Metodologie di installazione delle Barriere Permeabili Reattive**

I metodi comunemente impiegati fino ad oggi per l'installazione di barriere permeabili reattive sono le tecniche utilizzate nelle fondazioni speciali. La scelta della tecnologia dipende dalla profondità e dallo spessore della zona di trattamento, dalle caratteristiche geologiche del sito, dalla profondità di installazione, da considerazioni di sicurezza per gli operai e dai costi di costruzione.

Al fine di contenere i costi, la tecnologia di installazione dovrebbe:

- 1) non alterare le dimensioni del reattore onde evitare dispendio di materiale reattivo;
- 2) evitare l'estrazione delle acque di falda contaminate e conseguentemente il trattamento delle stesse nel corso della fase di messa in opera;
- 3) contenere la produzione di materiale di risulta per ridurre i costi di smaltimento dello stesso e per non interferire con attività che si svolgono in prossimità del sito;
- 4) assicurare fasi esecutive semplici e rapide.

Per installazioni in suoli stabili e a profondità inferiori ai 4 metri, praticamente qualsiasi tecnologia risulta applicabile; a profondità maggiore si richiedono generalmente un maggiore impiego di personale specializzato, tempi di costruzione più lunghi e pertanto costi più elevati (Day et Al., 1999).

Le tecnologie di installazione delle barriere si dividono in due categorie: convenzionali ed innovative; di seguito verranno elencate le principali tecniche correntemente in uso.

##### ***1.4.1 Tecnologie tradizionali***

Le installazioni convenzionali prevedono lo scavo di trincee nel terreno mediante:

- *Escavatore a braccio rovescio (backhoe)*
- *Benna mordente (clamshell)*
- *Cassoni*
- *Mandrino*
- *Escavatore a braccio continuo o escavatore a fresa (continuous trenching)*

Durante lo scavo di una trincea nella zona satura è necessario garantire un sostegno alle pareti della stessa ed un temporaneo isolamento idraulico; questo può essere realizzato ricorrendo all'impiego o

di miscele stabilizzanti ed impermeabilizzanti o di palizzate in pannelli di acciaio. Le principali tecniche sono: sheet piling (palancole infisse), slurry walls (diaframmi plastici).

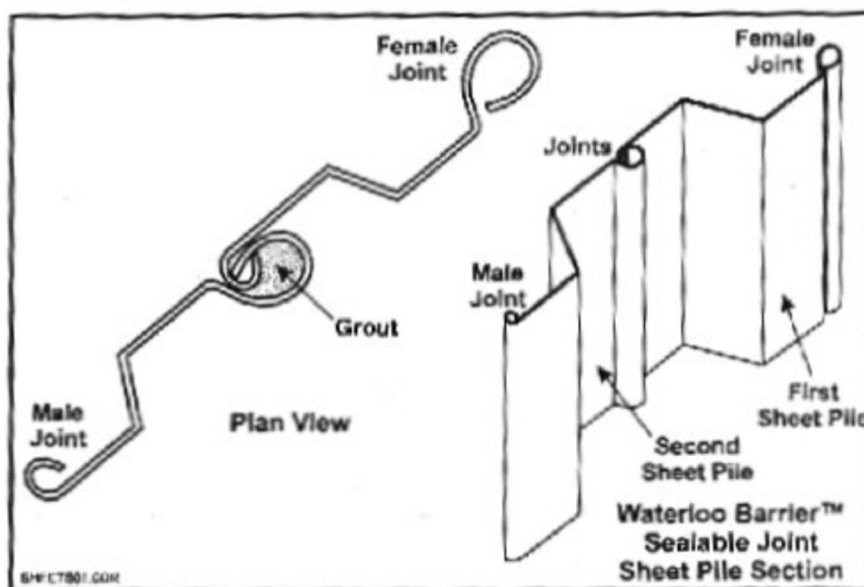


Figura 1.4.1-1 Sheet pilings

#### 1.4.2 Tecniche di installazione innovative

Queste tecniche non richiedono lo scavo di trincee e consentono di raggiungere, a fronte di costi più elevati, profondità maggiori rispetto alle tecniche tradizionali, evitando inoltre rischi per la salute dei lavoratori. Le principali tecniche innovative sono: jetting, hydraulic fracturing, deep soil mixing.

- *Jetting (jet-grouting)*: o gettiniezione, è una tecnica in situ comunemente usata nei lavori geotecnici per migliorare le caratteristiche fisico-chimiche di un terreno; essa utilizza l'effetto di getti fluidi in pressione ad altissima velocità per disgregare il terreno e miscelarlo o anche sostituirlo parzialmente con un fluido stabilizzante formato da una miscela cementizia (acqua-cemento, cemento-bentonite, etc.). I procedimenti esecutivi di disgregazione e miscelazione del terreno sono classificabili in tre categorie: sistema monofluido, sistema bifluido e sistema trifluido (Andreottola e Tatano, 1997).
- *Hydraulic Fracturing (HF)*: solo recentemente adottata per l'implementazione di PRBs. La sequenza operativa prevede anzitutto la perforazione di pozzi di iniezione lungo il profilo della barriera da realizzare, all'interno dei quali viene pompata una miscela gelatinosa fratturante (acqua-gomma guar) impiegata come un fluido di frantumazione per separare il terreno. Le fratture, una volta aperte e propagatesi verticalmente rispetto al foro, vengono riempite con una seconda miscela di materiale reattivo, costituita solitamente da ferro in polvere, acqua e un gel biodegradabile. La viscosità del gel consente al ferro granulare di



restare in sospensione durante le fasi esecutive; ma una volta degradato, il gel lascia le fratture completamente riempite di materiale reattivo. Un insieme di più fratture reattive affiancate e parzialmente sovrapposte, ciascuna di spessore di 8-10 cm, costituisce la barriera reattiva (Gavaskar, 1999).

- *Deep Soil Mixing*: modifica della tecnica a cassoni, prevede la perforazione del terreno tramite un sistema multiplo di alberi rotanti cavi (generalmente tre) e successivamente, mediante pale ad elica solidali al sistema, il mescolamento del terreno con una miscela introdotta, simultaneamente al mescolamento, attraverso l'albero cavo (Day et al., 1999). Iterando le volte necessarie la sequenza esecutiva è possibile ottenere una barriera continua formata da una serie di colonne circolari contigue. L'applicazione del deep soil mixing non comporta dunque la sostituzione del suolo con il materiale reattivo, ma la creazione di colonne circolari costituite in parte da materiale reattivo e in parte da suolo (Gavaskar et al., 1998).

#### 1.4.2 Costi di installazione

I costi di installazione delle BPR dipendono strettamente dalla geologia del sito, dalle dimensioni della barriera da realizzare, dalla tipologia di mezzi impiegati e dai tempi di lavoro richiesti.

In fase di progettazione è opportuno effettuare una valutazione costi-benefici per verificare se la tecnologia delle PRBs sia implementabile nel sito in esame a costi sostenibili e competitivi rispetto ad altre tecnologie di risanamento. Un riepilogo dei soli costi di installazione è riportato nella seguente tabella.

| Typical reactive barrier installation costs |                    |                       |                   |                                       |
|---|--------------------|-----------------------|-------------------|---------------------------------------|
| Installation method                         | Mobilization costs | Minimum thickness (m) | Maximum depth (m) | Range in costs (US\$/m <sup>2</sup> ) |
| Sheet and shore                             | Medium             | 1.3                   | 12                | 150–400                               |
| Trench box                                  | Low                | 1.3                   | 6                 | 50–125                                |
| Continuous trencher                         | High               | 0.3                   | 7.5               | 50–300                                |
| Jet grouting (columns)                      | Low                | 0.6                   | 30                | 200–1000                              |
| Deep soil mixing                            | Very High          | 0.75                  | 30                | 90–200                                |
| Biopolymer trench                           | Medium             | 0.5                   | 25                | 40–125                                |

Tabella 1.4.2-1: Costi delle principali tecniche di installazione (DAY ET AL., 1999)

I costi relativi all'installazione delle barriere permeabili, possono essere suddivisi in due categorie: costi di investimento o di capitale, costi di esercizio e di manutenzione (Gavaskar et al., 1998).

### Costi di investimento

- Costi del materiale reattivo
- Costi di installazione
- Costi per la concessione delle licenze sui brevetti delle tecnologie utilizzate
- Costi di trattamento e/o smaltimento dei terreni di risulta e di ripristino ambientale del sito

Tra tutti i materiali utilizzati nelle barriere, il ferro granulare è quello più economico (350 650\$/tonn) e più facilmente reperibile (negli Stati Uniti) (Gavaskar et al., 1998). La quantità di materiale reattivo impiegato dipende essenzialmente dalle dimensioni della barriera (correlate a loro volta alla concentrazione iniziale di inquinante, ai tempi di residenza necessari per conseguire gli obiettivi di bonifica prefissati, alla velocità delle acque sotterranee, all'estensione del plume e alla profondità del substrato impermeabile) (Gavaskar et al., 1998).

### Costi di esercizio e di manutenzione

- Costi di monitoraggio a breve e a lungo termine
- Costi di manutenzione periodica

## **1.5 Analisi comparativa dei costi tra PRB e P&T nelle applicazioni a scala reale**

I costi di una PRB, se paragonati con quelli del P&T, sono molto bassi in quanto non sono richieste spese energetiche né frequenti interventi di manutenzione, data la longevità (5 10 anni per il Fe<sup>0</sup>) del materiale reattivo.

Per effettuare un'analisi comparativa dei costi delle due metodologie, si riportano (nella tabella successiva) le spese effettuate nel 1998 per la bonifica di una falda contaminata da TCE, presso il sito Allen Bradley nello stato del New Jersey, mediante una barriera permeabile continua. La barriera, realizzata con una miscela di ferro granulare e sabbia, ha uno spessore di 1,5 m, una lunghezza di 38,7 m ed un'altezza variabile dai 4,8 ai 7,6 m ed è stata posizionata ad una profondità di circa 6 m.

Oltre alle spese effettivamente sostenute, è riportata una stima dei costi relativi alle operazioni di esercizio e manutenzione ed alle attività di monitoraggio a lungo termine. Le spese da sostenere per realizzare la barriera sono confrontate con una stima nel caso in cui fosse stata adottata la tecnologia del P&T.

| Elementi di costo                                | Barriera Reattiva<br>Per anno e totale | Pump-and-Treat<br>per anno e totale | Differenza di costi<br>totale |
|--|--|-------------------------------------|-------------------------------|
| Costi Capitali                                   | \$685.000                              | \$350.000                           | \$+335,000                    |
| O&M, Monitoraggio:                               |  |                                     |                               |
| 1° anno  | 90.000 90.000                          | 250.000 250.000                     | -160.000                      |
| 2°-5° anno                                       | 40.000 160.000                         | 110.000 440.000                     | -280.000                      |
| 6°-30° anno                                      | 20.000 500.000                         | 90.000 2.250.000                    | -1.750.000                    |
| Totale Costi                                     | 1.435.000                              | 3.290.000                           | -1.855.000                    |
| Valore netto presente @<br>7% di tasso di sconto | \$1.056.000                            | \$1.670.000                         | \$-614.000                    |

**Tabella 1.5-1: Confronto dei costi per la barriera continua e la tecnologia P&T (EPA, 2002).**

Come emerge dai dati in tabella, le barriere permeabili reattive offrono un notevole risparmio sia in termini di costi di investimento che di spese annuali di esercizio, risultando una valida alternativa rispetto alle tecnologie di bonifica tradizionali.

### 1.6 Monitoraggio delle Barriere Permeabili Reattive

È importante effettuare controlli mirati a verificare una corretta installazione della barriera reattiva. I metodi di indagine variano in funzione della tecnologia di installazione impiegata, ma soprattutto sono fortemente legati alla possibilità di impostare il programma di controlli già in corso d'opera. Dispositivi di prova consentono infatti di raccogliere quei dati utili alla comprensione delle possibili anomalie di funzionamento in modo tale da indirizzare i successivi controlli di qualità verso le zone del sistema potenzialmente più critiche.

Le tecniche di indagine geofisiche includono metodi geoelettrici, metodi elettromagnetici e tecniche radar. Test con tracciante e tecniche standard di caratterizzazione idrogeologica forniscono informazioni altrettanto utili, specialmente qualora tali dati vengano integrati e confrontati con quelli raccolti nel corso di prove geofisiche.

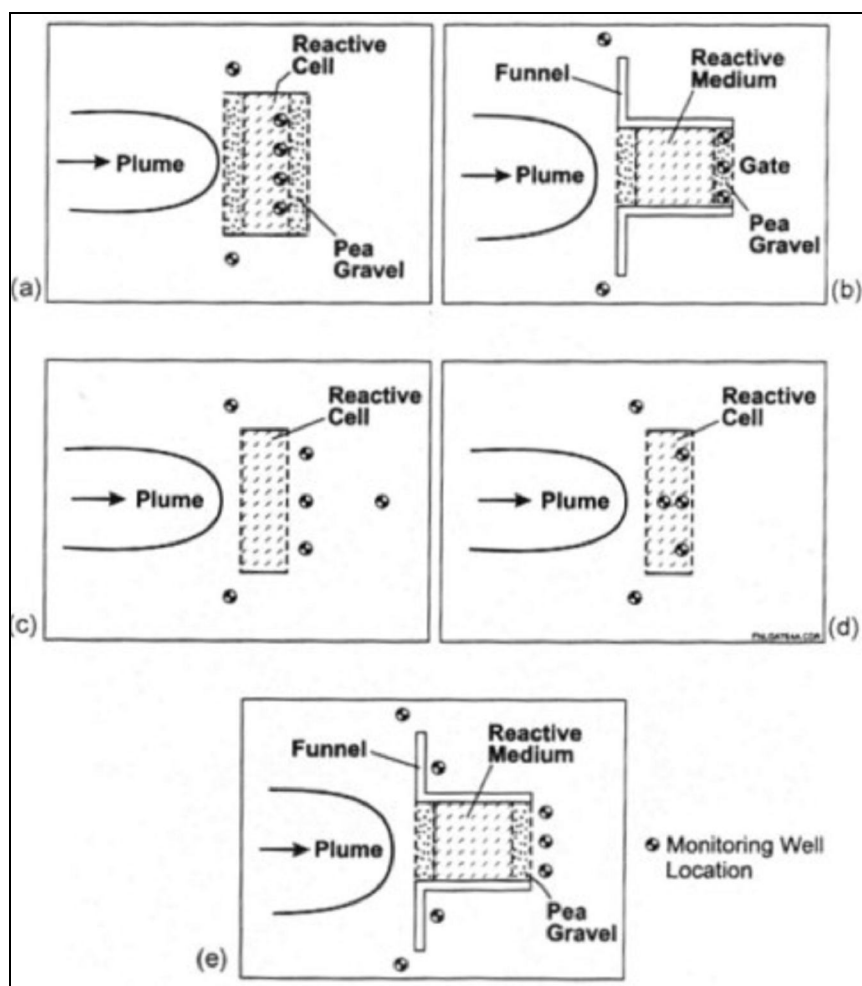
#### *Controlli in corso d'opera*

In fase di esercizio di una barriera permeabile occorre verificare:

- la cattura del plume da parte della barriera come da progetto (per evitare fenomeni indesiderati quali bypass del flusso come underflow, overflow e aggiramento laterale della barriera);
- il rispetto dei parametri progettuali fondamentali per la rimozione degli inquinanti (tempi di residenza all'interno della cella reattiva e zona di cattura idraulica);
- l'efficienza di trattamento dei contaminanti presenti e di eventuali composti intermedi;
- il funzionamento della barriera a lungo termine mediante monitoraggio (longevità).

A tale scopo si effettua una campagna di monitoraggio mediante dei pozzi, disposti nella trincea prima dell'inserimento del materiale reattivo in posizioni diverse a seconda di ciò che si vuole monitorare: ai lati della barriera o dei funnel per monitorare fenomeni di bypass laterale, all'interno e in uscita della cella reattiva per verificare la presenza di fenomeni di underflow e overflow, a monte e a valle delle barriere di funnel per controllare la perfetta tenuta impermeabile di tali barriere, in entrata e in uscita della barriera per monitorare le concentrazioni dei contaminati, dei prodotti intermedi e finali, a valle della barriera per valutare i potenziali effetti di compromissione della qualità delle acque sotterranee, indotti dalle barriere stesse (effetti secondari delle barriere, Gavaskar et Al., 1998).

Alcune delle possibili configurazioni di tali pozzi di monitoraggio sono riportate in figura 12.



**Figura 1.6-1: Configurazione dei pozzi di monitoraggio**

### **Controlli post-operam**

Il progetto di un intervento di bonifica deve definire in dettaglio il piano di investigazione post-operam, ovvero tutte le misure e le azioni con cui verificare l'efficacia degli interventi realizzati finchè è accertata l'esistenza del pennacchio di contaminante. Nel caso specifico di BPR, il monitoraggio viene effettuato per (Gavaskar et Al., 1998):

- (1) garantire che il plume di contaminante sia adeguatamente intercettato e trattato,
- (2) valutare la conformità tra le indicazioni di progetto della barriera e la sua realizzazione,
- (3) per stimare la longevità della barriera.

Nel primo caso si eseguono i controlli già effettuati in fase preliminare e di esercizio mediante pozzi di monitoraggio, a cui si è già accennato.

Le caratteristiche del mezzo reattivo possono essere monitorate mediante l'esecuzione di prove in foro di sondaggio o di prove non distruttive sulla barriera (prove sismiche cross-hole, GPR, prove con traccianti,...) allo scopo di valutare lo stato di degradazione del ferro e le sue caratteristiche di

permeabilità. I fori di sondaggio dai quali sono state prelevate le carote da analizzare, vengono riempiti con materiale reattivo nuovo.

Qualora, dalle varie operazioni di monitoraggio, si registri una completa perdita di reattività e una forte diminuzione della permeabilità del mezzo, non compatibile con gli obiettivi progettuali, si procederà allora al recupero dello stesso mediante trattamento con reagenti o, se lo stato di passivazione è irreversibile, alla sostituzione totale del materiale esausto.

Dopo la fase di costruzione, il flusso idraulico all'interno e all'esterno della barriera tende ad assestarsi verso nuove condizioni di equilibrio, motivo per cui i risultati dei campionamenti iniziali sono spesso non rappresentativi delle prestazioni del sistema. Lo stadio di assestamento ha una durata di circa 13 mesi. In questa fase è importante monitorare il flusso idrico sia a monte che a valle della barriera onde accertare che il sistema si assesti sui valori di portata conformi alle indicazioni di progetto (EPA, 1998 A).

Il monitoraggio volto a stimare la longevità di una barriera si basa sull'analisi di serie temporali relative a misure di parametri chimico-fisici (quali ossigeno disciolto, pH, potenziale di ossidoriduzione, specie ioniche) ed idrogeologici (conducibilità idraulica, porosità); i processi responsabili di una eventuale diminuzione di efficacia nel tempo del sistema sono così individuati permettendo di effettuare stime sulla durata del mezzo reattivo.

### **1.7 Materiali reattivi impiegati**

La tipologia dei contaminanti presenti ed i meccanismi di rimozione degli stessi dalla fase liquida determinano la scelta del mezzo reattivo da impiegare.

Attualmente il ferro zero valente costituisce il materiale reattivo più frequentemente utilizzato, essendo presente nel 45% delle barriere reattive operanti in scala reale. Il materiale reattivo prescelto per la barriera deve soddisfare una serie di requisiti (Gavaskar et Al., 1998; EPA, 1998):

- non deve rivelarsi potenziale fonte di contaminazione, originando reazioni chimiche indesiderate o dando vita a prodotti intermedi di reazione pericolosi;
- per minimizzare i costi, deve godere di caratteristiche di stabilità nel tempo ed essere facilmente reperibile;
- deve essere costituito da particelle di dimensioni uniformi onde evitare occlusioni negli spazi intergranulari e per consentire previsioni accurate qualora venga fatto ricorso all'uso di modelli;
- deve garantire sicurezza per i lavoratori addetti;

- la conducibilità idraulica del mezzo reattivo deve essere superiore, o quanto meno paragonabile, a quella dell'acquifero in modo che il flusso idrico contaminato attraversi la barriera e non sia soggetto a fenomeni di diversione del flusso (underflow, aggiramento della barriera, percorsi preferenziali);
- non deve introdurre fenomeni di inquinamento all'interno del sistema acquifero; a tal proposito vengono condotti dei test di cessione spinti sul materiale, per valutarne la compatibilità ambientale.

Il materiale reattivo più frequentemente impiegato nella realizzazione di barriere permeabili reattive è senza dubbio il ferro zero-valente (ZVI), nelle sue varie tipologie. Tuttavia sono state utilizzate anche altre tipologie di materiali reattivi quali:

- metalli zero-valenti e sistemi bimetallici granulari, polverizzati o in forma colloidale;
- matrici organiche per la rimozione di metalli pesanti (compost, residui legnosi, ecc.);
- materiali calcarei (sabbia e/o ghiaia calcarea);
- zeoliti e resine a scambio ionico;
- matrici adsorbenti (carboni attivi, residui organogeni o vegetali, ecc.);

I meccanismi di rimozione impiegati nelle barriere reattive sono quindi essenzialmente quattro, classificabili in base alla tipologia di materiale reattivo impiegato:

- riduzione abiotica ( $\text{Fe}^0$ , metalli zero-valenti, sistemi bimetallici);
- riduzione biotica (matrici organiche)
- precipitazione chimica (materiali calcarei)
- adsorbimento e scambio ionico (matrici adsorbenti, zeoliti e resine a scambio ionico)

### ***1.6.1 Ferro Zero-Valente (ZVI)***

Recenti studi e test di laboratorio hanno dimostrato l'efficacia del ferro elementare nel promuovere la degradazione relativamente rapida di un'ampia categoria di alifatici clorurati, incluso il tricloroetilene (TCE), il percloroetilene (PCE), il dicloroetilene ed il cloruro di vinile.

Il comportamento dello ZVI nei confronti del TCE, è stato indagato mediante prove batch e prove in colonna; da tali prove si sono estrapolati i comportamenti del ferro zero valente nei confronti del TCE all'interno delle BPR, per spiegare i meccanismi (o percorsi) di degradazione (pathways) del TCE mediante  $\text{Fe}^0$ , che risultano tutti abbastanza complessi. Le tabelle seguenti riportano i contaminanti rimossi mediante barriere permeabili in ZVI e/o altri materiali reattivi, quelli che non sono risultati trattabili da  $\text{Fe}(0)$  e infine la cui trattabilità deve essere ancora valutata.

| Organic Compounds |  | Inorganic Compounds |   |
|-------------------|--|---------------------|---|
| Methanes          | tetrachloromethane<br>trichloromethane<br>dichloromethane  | Trace Metals        | Chromium<br>Nickel<br>Lead<br>Uranium<br>Technetium<br>Iron<br>Manganese<br>Selenium<br>Copper<br>Cobalt<br>Cadmium<br>Zinc |
| Ethanes           | hexachloroethane<br>1,1,1-trichloroethane<br>1,1,2-trichloroethane<br>1,1-dichloroethane   | Anion Contaminants  | Sulphate<br>Nitrate<br>Phosphate<br>Arsenic   |
| Ethenes           | tetrachloroethene<br>trichloroethene<br>cis-1,2-dichloroethene<br>trans-1,2-dichloroethene<br>1,1-dichloroethene<br>vinyl chloride |                     |   |
| Propanes          | 1,2,3-trichloropropane<br>1,2-dichloropropane  |                     |   |
| Aromatics         | benzene<br>toluene<br>ethylbenzene   |                     |   |
| Other             | hexachlorobutadiene<br>1,2-dibromoethane<br>freon 113<br>N-nitrosodimethylamine  |                     |   |

**Tabella 1.6.1-1 Composti ridotti dal ferro zero-valente**

| Organic Compounds  | Inorganic Compounds     |
|--|-------------------------|
| dichloromethane<br>1,2-dichloroethane<br>chloroethane<br>chloromethane | chloride<br>perchlorate |

**Tabella 1.6.1-2 Composti non ridotti dal ferro zero-valente**

| Organic Compounds   | Inorganic Compounds |
|---|---------------------|
| chlorobenzenes<br>chlorophenols<br>certain pesticides<br>PCBs | mercury             |

**Tabella 1.6.1-2 composti la cui trattabilità con ZVI deve essere ancora valutata**

### 1.7 Vantaggi e potenziali limiti dell'impiego di barriere permeabili reattive

La tecnologia delle BPR è una tecnologia di bonifica in situ ed in quanto tale offre numerosi vantaggi rispetto ai metodi tradizionalmente impiegati per la bonifica delle acque sotterranee (P&T):



- non altera il campo di flusso delle acque sotterranee in modo incisivo come di fatto avviene nel corso delle operazioni di pompaggio;
- esclude la possibilità di miscelazione di acque contaminate ed incontaminate;
- non richiede il trasporto dei contaminanti in superficie, evitando così il rischio di potenziale contaminazione trasversale dei mezzi;
- non comporta lo smaltimento di ingenti volumi di acqua contaminata con un conseguente abbattimento dei costi.

Confrontate con altre tecnologie di bonifica in situ, le PRBs mostrano diversi vantaggi: rappresentano una tecnologia di bonifica passiva, e cioè, non richiedono energia per il funzionamento e comportano bassi costi di gestione; consentono il trattamento del plume di contaminante anche qualora la sorgente di contaminazione non possa essere localizzata; una volta installate non necessitano di strutture permanenti in superficie se non fori di sondaggio ed offrono pertanto la possibilità di usufruire del sito nel corso della bonifica.

Tale tecnologia ha inoltre il vantaggio di poter agire su alcuni LNAPLs e DNAPLs, nella misura in cui questi vengano trasportati dalle acque sotterranee attraverso il mezzo reattivo. Laddove tali categorie di contaminanti si muovano così lentamente da non poter interagire con la barriera, le PRBs non offrono alcun vantaggio aggiuntivo rispetto ai metodi tradizionali di P&T.

Ulteriore fattore che ha decretato il crescente interesse verso tale tecnologia è la possibilità di poter trattare contaminanti eterogenei sia per composizione che per concentrazione. Ad oggi sono disponibili molti dati che documentano la versatilità nei campi di applicazione delle PRBs.

A fronte dei numerosi benefici, l'impiego di PRBs presenta alcuni limiti potenziali. Poiché la tecnologia fa leva sul naturale gradiente idraulico per il trasporto dei contaminanti, occorrono lunghi periodi di tempo per bonificare acquiferi dotati di bassa conducibilità idraulica. Inoltre, soltanto la parte del plume che attraversa il mezzo reattivo è sottoposta a bonifica. Allo stato attuale non esistono dati relativi ad applicazioni su scala reale per il trattamento delle sorgenti di contaminazione che, tra l'altro, risultano nella maggior parte dei casi immobili.

Ulteriore limite consiste nel fatto che la PRB è una struttura permanente ed i parametri operativi della stessa non possono essere modificati in fase di esercizio, motivo per cui occorre effettuare una buona caratterizzazione del plume in fase di progettazione.

La barriera deve essere dimensionata in modo tale da trattare efficacemente non solo i contaminanti di interesse ma anche eventuali prodotti tossici di trasformazione.

La realizzazione di PRBs a profondità elevate è ad oggi condizionata dalle tecnologie di installazione disponibili che consentono il raggiungimento di profondità in media non superiori ai 15 metri.

Essendo l'impiego di PRBs relativamente recente, non esistono allo stato attuale molti dati estrapolati da applicazioni su scala reale relativi alla longevità del mezzo reattivo.

La diminuzione di permeabilità del mezzo reattivo, indotta dalla formazione di precipitati all'interno dello stesso, può avere diverse implicazioni sulle prestazioni del sistema a lungo termine. Anzitutto, l'occlusione dei pori comporta un aumento della velocità delle acque attraverso la barriera, con conseguente diminuzione del tempo di contatto del contaminante con la superficie del ferro. In secondo luogo, l'effetto combinato della corrosione del ferro e dei fenomeni di precipitazione può causare la formazione di layers passivanti, inibendo così il trasferimento di elettroni che governa i meccanismi di reazione redox. Infine, una occlusione dei pori su larga scala comporta una diminuzione del flusso attraverso la barriera con il rischio che le acque aggirino la stessa. Ulteriore potenziale problema è costituito dal fenomeno del biofouling, vale a dire, intasamento dei pori del mezzo reattivo causato dalla crescita di biomassa. Sembra comunque che le condizioni di elevato pH indotte dalla corrosione del ferro non favoriscano la crescita microbica.

### 1.8 Calcolo delle grandezze di progetto

Una delle grandezze di progetto delle PRBs è il tempo di residenza del contaminante all'interno del reattore; per via grafica o per via analitica viene calcolato il tempo necessario affinché la concentrazione di contaminante venga ridotta fino al valore stabilito negli obiettivi di bonifica del sito o al valore di concentrazione limite in acque sotterranee. Tale computo viene effettuato sia per il contaminante in esame che per i vari composti intermedi di reazione; il valore maggiore, tra i vari tempi, costituisce il tempo di residenza necessario per la completa degradazione del contaminante, al quale sono poi apportate delle opportune correzioni per tenere conto delle discrepanze tra condizioni di laboratorio e condizioni operative.

Gli studi in colonna vengono di norma eseguiti a temperature di 20-25 °C, mentre le temperature presenti nel sottosuolo variano tipicamente dai 10 ai 15 °C. Al diminuire della temperatura diminuisce la velocità di reazione e di conseguenza aumenta il tempo di residenza. Le costanti cinetiche determinate sperimentalmente possono essere corrette per tener conto dell'effetto di una minore temperatura tramite l'equazione di Arrhenius.

Inoltre, la porosità della cella reattiva nelle implementazioni in scala reale è inferiore a quella misurata in laboratorio a causa delle diverse condizioni di impaccettamento del mezzo. A ciò consegue una minore superficie specifica del ferro per unità di volume. Poiché i ratei di degradazione dei solventi clorurati sono proporzionali alla superficie specifica del ferro, il tempo di residenza calcolato sperimentalmente deve essere incrementato per tener conto di tale discrepanza.

Una volta calcolato il tempo di residenza  $t$  all'interno del mezzo reattivo e stimata la velocità delle acque  $v_w$  all'interno dello stesso, lo spessore  $b$  della barriera può essere calcolato come:

$$b = v_w \times t$$

Fattori correttivi possono essere applicati al valore così calcolato per tener conto di variazioni stagionali di portata, potenziali perdite di reattività del ferro nel tempo ed ulteriori incertezze sui dati.

## 2. IMPIEGO DEL FERRO ZERO-VALENTE PER LA RIMOZIONE DEL TCE

### 2.1 Introduzione

Nel presente capitolo saranno riportati e discussi i risultati relativi alla sperimentazione eseguita per lo studio dei meccanismi di rimozione del TCE da parte del ferro zero-valente. Si riporta nel seguito una descrizione degli aspetti teorici relativi al processo.

### 2.2 Aspetti teorici

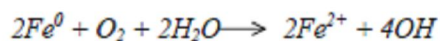
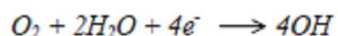
#### 2.2.1 Meccanismi di rimozione del TCE dalle acque mediante ZVI

Il ferro zerovalente, a contatto con il flusso idrico contaminato da TCE, viene ossidato (reazione di corrosione ossidativa) e a sua volta riduce il TCE (reazione di idrogenolisi e *-elimination*) (Orth e Gillham, 1996, Matheson e Tratnyek, 1994).

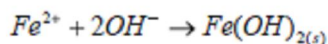
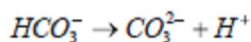
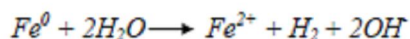
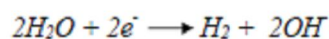
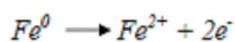
##### 2.2.1.1 Reazione di corrosione ossidativa del ferro

La reazione di corrosione ossidativa o di dissoluzione, può avvenire secondo due modalità di seguito schematizzate (Matheson e Tratnyek, 1994).

1. Condizioni aerobiche: il ferro si ossida da Fe<sup>0</sup> a Fe<sup>2+</sup>, l'ossigeno, che risulta in queste condizioni l'agente ossidante, si riduce da O<sub>2</sub> a O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Con una concentrazione sufficiente di O<sub>2</sub>, lo ione ferroso si ossida a ione ferrico e può precipitare come idrossido ferrico o goetite (FeOOH), sotto condizioni di pH elevati tipici degli ambienti di corrosione del ferro.



2. Condizioni anaerobiche: il ferro si ossida da Fe<sup>0</sup> a Fe<sup>2+</sup> e l'H<sub>2</sub>O, in queste condizioni agente ossidante, si riduce. In queste condizioni Fe<sup>2+</sup> può precipitare come idrossido ferroso, sotto opportune condizioni di pH.



L'aumento del pH (fino a valori superiori a 9-10 unità) provoca come conseguenza indiretta la precipitazione del ferro sotto forma di idrossidi di ferro (ferrosi e ferrici) insolubili e/o di siderite ( $FeCO_3$ ) e/o, di calcite  $CaCO_3$  (in presenza di acque carbonatiche), che possono dar vita al fenomeno di *coating* (rivestimento) dei granuli di ferro, con perdita di reattività del mezzo e riduzione della conducibilità idraulica e della porosità della barriera, per via del progressivo intasamento (Mackenzie et Al., 1999, Gavaskar et Al., 1998).

Per rimuovere l'ossigeno disciolto nelle acque di falda prima che entrino nel mezzo reattivo vero e proprio, presente solitamente in concentrazioni piuttosto basse, si può ricorrere ad una zona di pretrattamento costituita da sabbia mescolata con il 10-15% di  $Fe^0$  in peso può essere posizionata immediatamente a monte del mezzo reattivo (Gavaskar et Al., 1998). L'alta percentuale di sabbia crea inoltre condizioni di alta permeabilità tali che i precipitati formati non interferiscono con il flusso del plume verso la barriera. In condizioni anaerobiche, i precipitati possono essere calcite ( $CaCO_3$ ), siderite ( $FeCO_3$ ), magnesite ( $MgCO_3$ ) e idromagnesite ( $Mg_4(CO_3)_3(OH)$ ). Esauriti gli ioni carbonato in soluzione, l'acqua può risultare satura di idrossido ferroso, che essendo relativamente insolubile, precipita. La formazione di questi precipitati può occludere la superficie del ferro ed incidere così sulle sue proprietà riducenti.

La reazione di corrosione del ferro tramite ossigeno risulta più rapida dato che l'ossigeno è un agente ossidante più forte rispetto all'acqua. Quindi, nelle applicazioni delle PRB in situ, il meccanismo di corrosione prevalente è quello ad opera dell'acqua; tale meccanismo, risultando più lento e quindi meno aggressivo per il materiale reattivo, porta però alla formazione dell'idrogeno gassoso che si accumula nell'acquifero (o nelle colonne durante le prove di laboratorio), rendendo necessario la realizzazione di sistemi di captazione del gas in situ.

### 2.2.1.2 Riduzione del TCE tramite ZVI

La reazione di riduzione del TCE mediante ZVI, secondo quanto documentato in letteratura, può avvenire secondo due meccanismi:

- 1) idrogenolisi: sostituzione successiva degli alogeni con atomi di idrogeno, fino alla formazione di etilene (etene) ed etano;
- 2) *-elimination*: rapida riduzione del TCE ad etilene ed etano, passando attraverso due composti intermedi a vita molto breve, il cloroacetilene e l'acetilene.

#### 1) Reazione di idrogenolisi

La reazione complessiva di idrogenolisi promossa da Fe(0) può essere vista come la somma di una reazione anodica e di una reazione catodica che si svolgono sulla superficie metallica del ferro nel mezzo acquoso (EPA, 1998). In presenza di acqua il ferro zero valente, reattivo, si ossida e rilascia elettroni. Le molecole di acqua si dissociano per produrre atomi di idrogeno e ossidrili. Gli elettroni e gli ioni idrogeno reagiscono con gli idrocarburi clorurati presenti nell'acqua, sostituendo atomi di cloro con atomi di idrogeno. la reazione completa produce idrocarburi e cloruri.

Il TCE, diffondendosi nella soluzione, si adsorbe sulla superficie dello ZVI; qui ha luogo il trasferimento di elettroni dal ferro (che si ossida) al TCE (che si riduce). Il percorso completo di idrogenolisi del TCE prevede la successiva sostituzione di un atomo di cloro con un atomo di idrogeno; i prodotti intermedi della reazione di riduzione (1,1DCE, cDCE, tDCE, VC), caratterizzati da un numero di atomi di cloro sempre minore (declorurazione), vengono a loro volta degradati sulla superficie stessa del ferro a prodotti non tossici quali, etene gassoso (che a sua volta può essere ulteriormente trasformato in etano) e cloruri (Cl<sup>-</sup>) che sono rilasciati in soluzione (Chen et Al., 2001)

Il processo di riduzione del TCE, avviene in seguito al trasferimento di 6 elettroni dal Fe<sup>0</sup> al TCE; le molecole di composto organico quindi devono rimanere sulla superficie del ferro per un periodo di tempo sufficiente al trasferimento di elettroni. Questo è assicurato dalla formazione di forti legami tra il TCE e il Fe<sup>0</sup>, che consentono al composto di rimanere a contatto superficiale col mezzo reattivo fino al termine della reazione di declorurazione (Sivavec e Horney, 1995). Questo comportamento suggerisce che la rimozione del TCE mediante ZVI è un fenomeno di superficie e come tale è governato dalla superficie specifica del materiale reattivo (m<sup>2</sup>/g).

#### 2) *B-elimination*

Questa reazione consta nella rapida riduzione del TCE che si trasforma in cloroacetilene, il quale subisce poi un processo di idrogenolisi per formare acetilene e poi rapidamente etene ed etano. I prodotti principali della riduzione di TCE sono etano, etene e acetilene, con una distribuzione relativa che è funzione della concentrazione di reagente, della temperatura, del pH e delle condizioni superficiali del ferro.

Tipicamente le barriere permeabili reattive sono progettate in modo tale da fornire un tempo di contatto sufficiente alla degradazione del contaminante e di tutti i composti tossici intermedi che vengono generati.

## **2.3 Materiali e metodi**

### **2.3.1 Premessa**

L'obiettivo principale della sperimentazione svolta dall'ingegner Laura D'Aprile nel corso della sua esperienza di dottorato di cui in questa sezione si riporta una sintesi, è stato quello di valutare, mediante prove di laboratorio, le potenzialità riduttive nei confronti del TCE di tre tipologie di ferro zero valente: il ferro distribuito dalla Pometon S.p.A. di Mestre, il ferro Masterbuilders<sup>TM</sup> ed il ferro Peerless<sup>TM</sup> (Detroit, MI USA) e quindi il loro potenziale impiego come materiale reattivo all'interno di barriere permeabili per la bonifica di falde contaminate da TCE.

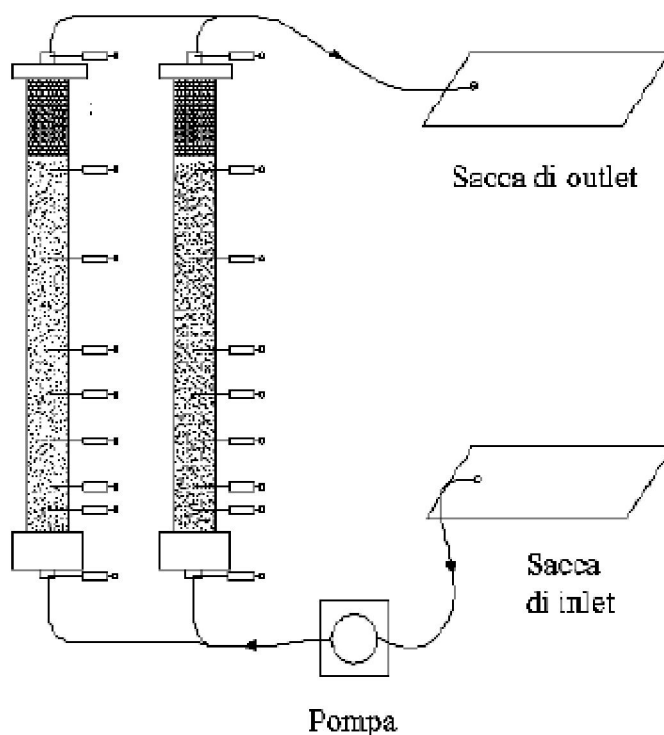
L'attività di ricerca si è svolta presso i laboratori di Ingegneria Sanitaria Ambientale e Geologia Tecnica della facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma La Sapienza, per la fase inerente allo svolgimento delle prove, al campionamento e alle restanti determinazioni analitiche sui campioni, e presso il laboratorio di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università di Roma Tor Vergata, per quanto riguarda le analisi sui campioni.

### **2.3.2 Apparato sperimentale**

L'apparato sperimentale impiegato, illustrato schematicamente in Figura 2.3.2-1, è costituito da colonne in Plexiglass, materiale che assicura scarse perdite di TCE (Gavaskar, 1999), di forma cilindrica ( $H = 100$  cm,  $D_i = 5$  cm) dotate di 9 porte di campionamento delle quali una posizionata in corrispondenza dell'inlet e le altre rispettivamente a distanza di 10, 15, 20, 30, 40, 50, 70, 90 e 100 cm (outlet) dalla prima.

Le porte di campionamento sono isolate dall'esterno mediante un setto circolare in Teflon, onde minimizzare le perdite per volatilizzazione dei composti organici (Orth e Gillham, 1996); il setto teflonato è a sua volta rivestito con uno strato di sigillante siliconico (ripristinato periodicamente), onde assicurare una perfetta tenuta idraulica.

Alla base di ciascuna colonna è saldata una piastra forata circolare in acciaio inox, di diametro pari al diametro interno della colonna, con funzione di sostegno del materiale di riempimento sovrastante; i fori hanno un diametro tale ( $< 0,1 \text{ mm}$ ) da trattenere il materiale granulare contenuto in colonna e consentire il transito dell'acqua. Le colonne sono dotate inoltre di un capillare con rubinetto, per il controllo dell'altezza della soluzione influente in colonna, e di un vaso di espansione, per il controllo del gas prodotto; il problema di raccogliere i campioni in corrispondenza dell'outlet, nato dalla tendenza naturale dei gas ad accumularsi nella parte superiore della colonna, è stato così risolto.



**Figura 2.3.2-1: Schema dell'apparato sperimentale impiegato per le prove in colonna**

Le colonne sono state alimentate dal basso verso l'alto con la soluzione contaminante, al fine di eliminare gli effetti sul flusso idraulico della gravità e, dunque, per simulare meglio il flusso delle acque di falda. A tale scopo è stata impiegata una pompa peristaltica multicanale ISMATEC IP (Figura 23) in grado di erogare portate bassissime, paragonabili con quelle di falda, variabili da  $Q_{min} = 0,25 \text{ cm}^3/\text{min}$  a  $Q_{max} = 2,5 \text{ cm}^3/\text{min}$  con una precisione di  $0,005 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

L'alimentazione delle colonne è stata effettuata utilizzando sacche in Tedlar (materiale impermeabile ed ghiaia consigliato dall'EPA) contenenti la soluzione di contaminante da trattare, con capacità massima di 12 litri dotate di una valvola di apertura in polipropilene rivestita internamente con un setto forabile. Le *Tedlar bags* consentono la contaminazione diretta dell'acqua



evitando il contatto dell'inquinante con l'aria, la conservazione nel tempo della concentrazione iniziale di TCE (il Tedlar è un materiale impermeabile, che preserva da perdite di campione e non comporta alterazioni chimiche della soluzione) ed inoltre non permettono la formazione di uno spazio di testa all'interno della sacca quando, durante l'erogazione del liquido in essa contenuto, essa viene progressivamente svuotata (pertanto è adatta a contenere soluzioni di composti chimici volatili come il TCE).

Tutte le tubazioni di raccordo tra colonne, pompa e sacche sono state realizzate in Viton (Di = 2 mm, De = 4mm), materiale che, oltre ad essere flessibile, risulta non permeabile al TCE e non comporta fenomeni di adsorbimento del contaminante alle pareti.

### **2.3.3 Tipologie di ferro zero-valente impiegate**

Nella sperimentazione, sono state impiegate tre tipologie di ferro zero-valente: il ferro POMETON, polvere di Fe ridotta, prodotta dalla POMETON S.p.A di Mestre e due tipologie di ferro commerciale (Masterbuilder e Peerless) diffusamente impiegate negli U.S.A. per la realizzazione di barriere reattive.

Il ferro Masterbuilder (FeM) ed il ferro Peerless (FeP) sono recuperati da processi di triturazione dei rottami di autovetture e da lavorazioni metalliche; la loro efficienza di rimozione nei confronti dei composti clorurati è stata osservata sia mediante studi in laboratorio (Farrell, 2000; Buecker, 2001), sia in alcune barriere permeabili realizzate negli Stati Uniti come quella implementata nel Massachusetts Military Reservation, Falmouth (MA), o quella nel Moffett Field, Mountain View (California) (EPA, 1999 B).

#### **2.3.3.1 Caratterizzazione chimico-fisica**

Le caratteristiche chimiche, sono state rilevate mediante la determinazione della composizione elementare dei due ferri ed effettuando test di cessione su questi.

| <b>Elemento</b>  | <b>%</b>   |            |
|------------------|------------|------------|
|                  | <b>FeM</b> | <b>FeP</b> |
| <b>Ferro</b>     | 97.4       | 96.76      |
| <b>Silicio</b>   | 1.94       | 2.66       |
| <b>Manganese</b> | 0.66       | 0.58       |

**Figura 2.3.3.1-1**Composizione chimica del materiale reattivo impiegato

Le due tipologie di ferro commerciale si differenziano dal ferro Pometon (Fe) che è costituito da ferro per il 99.74% e manganese per lo 0.26%.

*Test di cessione* sono stati effettuati per verificare la compatibilità ambientale delle tre tipologie di Fe° impiegate e per scongiurare il rilascio di eventuali composti tossici durante l'esercizio all'interno di PRBs, rilascio che aggraverebbe quindi lo stato di contaminazione della falda. I test di cessione condotti sul ferro sono di due tipologie:

uno con acqua deionizzata (secondo le specifiche contenute nell' Allegato 3 del decreto Ronchi) e uno in condizioni più aggressive all'acido acetico (TCLP). Sugli eluati ottenuti sono state determinate le concentrazioni di una serie di metalli (Cd, Ni, Zn, Mn, Cr, Cu, Pb, Fe), alcuni dei quali tossici per le acque sotterranee e per l'uomo, e confrontate con i limiti di legge previsti.

Il test di cessione Ronchi consiste, una volta introdotto il campione di material solido da testare di volume VP sul fondo di un recipiente a contatto con un volume costante V di acqua deionizzata, tale che  $V = 5VP$ , in condizioni statiche ad una temperatura di  $20 \pm 5$  °C, nel raccogliere campioni della fase liquida ad intervalli di tempo prestabiliti (2h, 8h, 24h, 48h, 72h, 102h, 168h, 384h). Il campione così ottenuto viene filtrato, acidificato con acido nitrico 1M, e quindi analizzato per determinare le concentrazioni dei microinquinanti di interesse. I risultati ottenuti vengono quindi confrontati con le concentrazioni limite riportate nell'Allegato 3 del decreto. Dopo ogni campionatura, il materiale rimane lo stesso mentre l'acqua viene cambiata.

Il test di cessione TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) è un test standardizzato dall'US EPA, applicato per la caratterizzazione chimica del materiale reattivo utilizzato nelle barriere permeabili (EPA, 1999, A). Si tratta di un test di cessione dinamico all'acido acetico, tamponato a pH 2.88 o 4.93, della durata di 20 ore, durante le quali il campione da analizzare è tenuto in agitazione all'interno di una soluzione estraente, costituita da un reagente appropriato che viene determinato secondo una procedura standardizzata.

La determinazione delle concentrazioni dei metalli nei campioni acquosi ricavati, sono state effettuate tramite lo spettrofotometro ad assorbimento atomico Perkin Elmer 3030 B, e confrontate con le concentrazioni limite accettabili relative a ciascun test.

La *caratterizzazione morfologica* del mezzo reattivo, eseguita mediante microscopio elettronico a scansione (SEM), ha consentito di indagare la superficie dei granuli dei ferri FeM e FeP; essa si presenta da scabra a molto rugosa, fittamente microfessurata, striata, spesso gli elementi hanno forma di lamine allungate più o meno contorte. Questo incide sui valori di superficie specifica che, secondo dati di letteratura (EPA, 1997; Su, 1999) hanno valori piuttosto alti pari a  $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$  per FeM, e  $0.81 \text{ m}^2/\text{g}$  per FeP.

La morfologia dei due ferri FeM e FeP si differenzia molto da quella del ferro Fe il quale, è risultato di forma più regolare, con elementi tondeggianti, più o meno appiattiti, a volta saldati fra di loro.

La caratterizzazione fisica dei materiali è stata finalizzata alla determinazione delle dimensioni dei granuli, della densità, della porosità e della permeabilità.

|                                  | FeM    | FeP    |
|----------------------------------|--------|--------|
| $\rho_s \text{ (g/cm}^3\text{)}$ | 6.8724 | 6.9721 |

**Figura 2.3.3.1-2 Valori di densità misurati del FeM e FeP**

Le prove di permeabilità sono state eseguite a carico variabile e a carico costante, i due metodi di laboratorio principalmente utilizzati a questo scopo. Tali prove hanno consentito di testare le potenziali variazioni di conducibilità idraulica dei due mezzi reattivi; tale parametro idrogeologico è di fondamentale importanza ai fini della progettazione delle PRBs, essendo necessario garantire sempre una permeabilità della barriera superiore o al più pari alla permeabilità dell'acquifero onde evitare bypass del plume di contaminante.

I valori di permeabilità ricavati all'inizio e alla fine di questo studio saranno riportati successivamente.

#### **2.3.4 Preparazione della soluzione contaminata di TCE**

La soluzione di TCE in acqua distillata, utilizzata per inquinare la sacca di inlet e per tarare la fibra utilizzata nell'analisi al gascromatografo, è stata preparata per diluizioni successive, partendo da una soluzione originaria in metanolo.

Il ricorso al metanolo come agente solubilizzante si è reso necessario data la tendenza del TCE puro a separarsi dalla soluzione acquosa sotto forma di DNAPL. Gli step eseguiti nella preparazione della soluzione contaminante sono di seguito esposti.

##### Step I: Soluzione madre in metanolo

In una vial di vetro da 15 mL, munita di setto teflonato, sono stati iniettati 13 mL di metanolo e 2 mL di TCE.

##### Step II: Soluzione stock in metanolo

Il secondo step prevede una diluizione in metanolo della soluzione madre con rapporto di diluizione 1:15.

Tale soluzione è stata impiegata per la contaminazione dell'acqua distillata contenuta nella sacca di alimentazione delle colonne, in cui è stato di volta in volta iniettato un certo volume.

Le soluzioni di TCE in metanolo degli step I e II, una volta preparate, sono state conservate in freezer ( $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

### 2.3.5 Realizzazione delle prove

Nella immagine seguente, sono riportati i parametri fisici d interesse per le due colonne contenenti il ferro Masterbuilder e Peerlees.

|                                 | <b>FeM</b>           | <b>FeP</b>            |
|---------------------------------|----------------------|-----------------------|
| $\rho_d\text{ (g/cm}^3\text{)}$ | 2.62                 | 2.63                  |
| <b>n (%)</b>                    | 61.8                 | 62.3                  |
| <b>PV (cm<sup>3</sup>)</b>      | 849                  | 856                   |
| <b>K (cm/s)</b>                 | $9.0 \times 10^{-2}$ | $1.02 \times 10^{-3}$ |

**Figura 2.3.5-1 parametri fisici del ferro Masterbuilder e Peerless**

Un pore volume (PV [cm<sup>3</sup>]) è il volume disponibile in colonna al passaggio dell'acqua, tenuto conto della porosità; viene calcolato come il prodotto tra la porosità del mezzo e il suo volume.

Una volta riempite le colonne ed alloggiare verticalmente su un supporto, si è provveduto alla loro saturazione fluendo circa 20 PV di H<sub>2</sub>O distillata

Una volta saturate le colonne, sono cominciate le prove con acqua distillata contaminata da TCE. L'acqua distillata, a differenza dell'acqua di sito, assicura l'assoluta riproducibilità degli esperimenti pertanto, volendo simulare in scala di laboratorio la contaminazione delle acque di falda da TCE, si è provveduto ad una contaminazione artificiale dell'acqua distillata.

Le prove con acqua contaminata sulle colonne sono state condotte in due cicli:

- variando le concentrazioni iniziali di TCE (tra 1 ÷ 8 mg/L) ad una portata costante di 360 cm<sup>3</sup>/d, che simula in maniera verosimile la velocità del flusso di falda (EPA, 1999, A);
- variando la portata per uno stesso valore di concentrazione iniziale di TCE (circa 8 mg/L). Le portate di flusso adottate, e i conseguenti valori di velocità percentuale impostati nella pompa peristaltica, sono di seguito riportati:

$Q = 360\text{ cm}^3/\text{d}$   $v = 5\%$ ,

$Q = 720\text{ cm}^3/\text{d}$   $v = 10\%$ ,

$Q = 1440\text{ cm}^3/\text{d}$   $v = 20\%$ ,

$Q = 3600\text{ cm}^3/\text{d}$   $v = 50\%$ .

Effettuando queste scelte, si è potuto valutare:

- 1) l'efficienza di rimozione al variare della concentrazione iniziale a parità di portata e di mezzo reattivo;
- 2) l'efficienza di rimozione al variare del mezzo reattivo a parità di portata e di concentrazione iniziale;
- 3) l'efficienza di rimozione al variare della portata a parità di concentrazione e di mezzo reattivo.

Nota la portata erogata  $Q$  è stato possibile calcolare i tempi di residenza ( $PV$ ) e le velocità di flusso ( $v_{PV}$ ), attraverso i mezzi in esame, corrispondenti ad 1 pore volume.

La velocità di flusso così calcolata rappresenta una velocità fittizia rettilinea costante in un tubo di flusso ideale, il cui valore prescinde pertanto dalla tortuosità del reale percorso di filtrazione delle particelle liquide.

I valori di tali parametri sono riportate nella figura seguente:

| v % pompa | Q [cm <sup>3</sup> /d] | FeM          |                      | FeP          |                      |
|-----------|------------------------|--------------|----------------------|--------------|----------------------|
|           |                        | $v_f$ [cm/d] | $\vartheta_{PV}$ [h] | $v_f$ [cm/d] | $\vartheta_{PV}$ [h] |
| 5         | 360                    | 29.66        | 56.6                 | 29.4         | 57                   |
| 10        | 720                    | 59.33        | 28.3                 | 58.8         | 28.5                 |
| 20        | 1440                   | 118.6        | 14.15                | 117.7        | 14.3                 |
| 50        | 3600                   | 296.6        | 5.6                  | 294.3        | 5.7                  |

**Figura 2.3.5-2 Velocità di flusso e tempi di residenza di 1 PV corrispondenti alle portate erogate**

Il prelievo dei campioni dalla colonna è stato effettuato esclusivamente per le porte rappresentative in corrispondenza del mezzo reattivo.

La quantità di liquido estratto per le analisi è stato ridotto al minimo necessario per evitare di perturbare il regime della colonna, specialmente nella zona ove le porte risultano molto ravvicinate. Ad ogni campionamento, ad ogni singola porta, sono stati prelevati circa 15 ml, di cui 5 destinati alle analisi con gascromatografo, circa 3 destinati all'analisi con cromatografo ionico ed i restanti da sottoporre ad analisi di assorbimento atomico.

Le operazioni di campionamento relative a ciascuna prova sono state di volta in volta effettuate dopo il passaggio di circa 10 PV di soluzione contaminante in colonna, al fine di garantire il raggiungimento di condizioni di regime. Trascorso questo intervallo, il profilo di concentrazione di contaminante può essere considerato stazionario (Orth e Gillham, 1996; EPA, 1997; Gavaskar et al.,

1998), ovvero la velocità di degradazione del TCE è pari alla velocità con la quale il TCE viene introdotto in colonna.

Tutti i campioni estratti, prima di essere iniettati nelle apposite vials, sono stati filtrati con una membrana in acetato di cellulosa, (avente pori del diametro di 0,45  $\mu$ m) per consentire la rimozione di particelle solide e colloidali la cui presenza avrebbe potuto interferire con i risultati delle analisi di laboratorio, ed i filtri sono stati conservati per il successivo studio dei precipitati estratti durante il prelievo. Per ogni campionamento, sono state effettuate le seguenti analisi:

- determinazione della concentrazione di TCE (quantitativa) mediante il metodo combinato SPME/GC-FID;
- determinazione della concentrazione di ioni metallici disciolti in soluzione, più precisamente, di ioni ferro e manganese mediante spettrofotometria ad assorbimento atomico;
- il valore del pH: è stato controllato, sia in corrispondenza dei prelievi che durante tutto il tempo della sperimentazione;

#### **2.3.8 Campionamento dei gas**

Sono state effettuate misure qualitative/quantitative, su campioni gassosi prelevati dalla sacca di outlet, per identificare i composti generati durante il processo di dechlorurazione del TCE.

Per l'identificazione dei gas presenti sono state utilizzate una pompa di campionamento per i gas, modello 800 della Gastec, e filtri detector standard della Gastec. Ogni tubo contiene un reagente ed un indicatore che permettono la individuazione del composto di interesse; la reazione con il gas dà luogo rapidamente ad un cambiamento di colore del filtro che è in genere proporzionale alla concentrazione del gas individuato.

### **2.4 Risultati e discussione**

In questo capitolo sono riportati i risultati ottenuti dalla presente sperimentazione: saranno prima esposti i dati relativi alla caratterizzazione del materiale e poi di seguito i risultati delle analisi effettuate sui campioni prelevati dalle colonne.

Sono infine riportate le considerazioni conclusive emerse da questo studio sperimentale.

Dall'analisi dei dati riportati nelle tabelle e nei grafici precedenti, emergono alcuni risultati interessanti: per le due tipologie commerciali di ferro zero-valente, all'aumentare della concentrazione i valori di  $k$  variano di poco mentre, all'aumentare della velocità, il valore della costante cinetica di reazione aumenta, vale a dire che a parità di tempo di residenza del TCE in colonna, la percentuale di rimozione del contaminante risulta maggiore. Questo trend si può

spiegare considerando che la riduzione del TCE da parte del ZVI avviene sulla superficie di quest'ultimo, dunque il parametro più importante per determinare il rateo di degradazione risulta la superficie specifica del ferro; è probabile che velocità elevate in colonna riducano la presenza di percorsi preferenziali di flusso mobilitando un maggior numero di particelle di materiale reattivo e dunque incrementando l'effettiva superficie di contatto tra ferro e contaminante; da ciò deriva un incremento del valore della costante di reazione che è funzione della superficie specifica del ferro.

Al variare della concentrazione i valori di  $k$  si mantengano pressoché costanti (0.11 0.19 per FeP, 0.11 0.28 per FeM), mentre all'aumentare della portata, la concentrazione di TCE pari a metà della concentrazione iniziale ( $C=C_0/2$ ) corrisponda a valori di  $k$  maggiori e si raggiunga quindi in un tempo sempre minore. La reazione di degradazione dipende dunque dalla portata e segue una cinetica del primo ordine.

Risulta inoltre confermata la maggiore efficienza del ferro FeM, sia al variare della portata che della concentrazione iniziale rispetto a FeP e Fe; per quest'ultimo si sono elaborati in questa sperimentazione solo i dati, ricavati da uno studio precedente, al variare della portata.

Durante il funzionamento delle colonne è stato possibile osservare in dettaglio il comportamento dei mezzi reattivi e l'evoluzione dello sviluppo di idrossidi nella colonna. Si è registrata una riduzione del coefficiente di permeabilità causata dalla formazione di precipitati che occludono i pori.

La riduzione del grado di permeabilità non ha interferito sulla reattività dei due ferri per i quali, in tutte le prove svolte, si sono ottenuti valori più che soddisfacenti. La presenza di fenomeni di precipitazione chimica lungo la colonna è testimoniata dai valori di concentrazione di ioni metallici. I composti prevalentemente presenti, per le condizioni di pH in cui si sono svolte le esperienze e le concentrazioni degli ioni metallici registrate, sono gli ossidi e gli idrossidi di ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ed  $\text{FeO}(\text{OH})$ ).

Durante il periodo di sperimentazione si è notata una variazione di colore nelle colonne, variazione progressiva e crescente. Nella colonna FeM a partire da una colorazione grigio nerastra si è passati ad un colore lievemente giallo aranciato; mentre in quella con FeP si è passati da un colore bruno scuro ad una colorazione arancione-giallastra.

Nei primi centimetri della colonna, la zona più reattiva, avviene lo scambio di elettroni dal ferro zero valente al TCE adsorbito sulla superficie, reazione che determina una sottrazione di  $\text{H}^+$  e un rilascio di ioni  $\text{Fe}^{2+}$ ; lungo il resto della colonna continua la formazione dei precipitati, come confermato dalle più basse concentrazioni di ioni metallici, che tamponano i valori di pH. Le immagini delle figure seguenti ritraggono rispettivamente il ferro Masterbuilder e Peerless all'inizio (a) e alla fine (b) della sperimentazione.

I granuli di FeM e FeP si presentano allungati e di dimensioni irregolari con trucioli. I valori di pH, registrati nel corso della sperimentazione, sono diminuiti all'aumentare dei pore volumes. La diminuzione di pH ha un duplice effetto nella dechlorurazione del TCE ad opera dello ZVI: da un lato aumenta la costante cinetica di reazione, dall'altra agevola la scomparsa dello ZVI per corrosione del ferro.

I valori del pH influiscono naturalmente sui precipitati che si vanno a depositare sulla superficie del ferro; in particolare a pH minori la solubilità è ridotta e questo ha comportato una precipitazione chimica di maggiore entità nelle prime porte della colonna. Questo comportamento risulta evidente dall'osservazione dei filtri utilizzati, per ogni set di campioni ricavati durante la sperimentazione, al fine di inserire nelle vials di campionamento una soluzione prelevata dalla colonna in corrispondenza di ogni porta quanto più possibile priva di impurezze. Sui filtri si andava dunque a depositare tutto il materiale in sospensione, precipitati, microparticelle di ferro ecc.; in prima approssimazione, il colore dei precipitati della colonna FeM si presentava, in particolare per i filtri corrispondenti alle prime porte, di colore grigio più scuro dei filtri della colonna FeP con sfumature tendenti alla gradazione del bruno. In concomitanza della riduzione di pH registrata e dell'aumento delle portate, i filtri hanno assunto colorazioni decisamente più tenui. La colorazione più decisa dei filtri è stata riscontrata nelle prime porte, dove appunto maggiore è stata la reattività del mezzo.



### **3. IMPIEGO DI MATRICI ORGANICHE PER LA RIMOZIONE DI METALLI PESANTI IN SOLUZIONE**

#### **3.1 Aspetti teorici**

La rimozione dei metalli in soluzione può avvenire attraverso una serie di processi biotici e/o abiotici, che dipendono dalle condizioni geochimiche in situ. In particolare i microrganismi giocano un importante ruolo nel destino dei metalli attraverso una molteplicità di meccanismi che hanno come risultato finale la loro trasformazione in specie mineralogiche scarsamente reattive, capaci di coprecipitare e/o adsorbire ulteriori cationi in soluzione. L'utilizzo di microrganismi capaci di abbattere la concentrazione di metalli pesanti disciolti in soluzione, è di primaria importanza per il ripristino degli equilibri geochimici di zone interessate soprattutto da reflui minerari, con pH acidi e ricchi di solfati e metalli pesanti disciolti.

##### ***3.1.1 Rimozione biologicamente mediata***

Alla base del processo di rimozione biologica dei metalli, vi è la produzione di idrogeno solforato,  $H_2S$ , prodotto finale della mineralizzazione anaerobica o in condizioni anossiche in ambienti ricchi di solfati; può essere prodotto dai batteri solfatoriduttori, SRB, dai clostridi solfito-riduttori ma anche in seguito all'attività di tutti quei batteri che possono sopravvivere in condizioni anossiche o addirittura anaerobiche perché anaerobi facoltativi.

Nel metabolismo dei batteri solfato-riduttori si nota che  $H_2S$  è il prodotto finale della riduzione dei solfati. In condizioni riducenti, infatti, in presenza di solfati e di un substrato carbonioso, i batteri solfato-riduttori producono l'idrogeno solforato, il quale a sua volta permette ai metalli presenti di precipitare come solfuri. Il processo è regolato dal pH.

Perché il processo biologico descritto abbia luogo nell'eventuale barriera costituita da compost verde e ghiaia, oggetto di studio della presente sperimentazione, e quindi affinché si mantenga il metabolismo dei batteri interessati, sono quindi necessari una sorgente di carbonio, ovvero di substrato non limitante, un tempo di ritenzione adeguato, un accettore di elettroni, costituito dai solfati, e un ambiente riducente.

Il potenziale redox svolge, infatti, un importante ruolo ecologico: le condizioni sono di tipo ossidante se il potenziale è positivo, di tipo riducente se il potenziale è negativo: gli organismi aerobi richiedono un ambiente ad alto potenziale redox, mentre gli anaerobi richiedono un basso potenziale.

In particolare i batteri solfato riduttori, in particolare del genere *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum*, sono organismi eterotrofi che utilizzano forme di zolfo ossidate, che possono quindi essere ridotte,

come accettori terminali di elettroni. Richiedono un substrato organico che usualmente è un acido a catena corta, a sua volta prodotto dall'attività fermentativa di altri ceppi batterici su composti organici più complessi.

Per quanto riguarda i batteri solfitoriduttori, dalle analisi preliminari risulta la presenza di loro spore; in seguito alle analisi sui 2 batch preparati con compost verde e soluzioni contaminanti, sono risultate presenti anche le forme vegetative.

Nella presente sperimentazione queste condizioni sono tutte presenti dal momento che le analisi microbiologiche hanno dimostrato la presenza di gruppi batterici e spore (ossia forme di resistenza di batteri a condizioni di stress), l'accettore di elettroni è stato introdotto con la soluzione contaminante, i solfati (conseguentemente tutti i prodotti intermedi che si sono potuti produrre, solfiti e tiosolfiti), le condizioni ambientali riducenti sono state ricreate tramite la saturazione dell'ambiente. L'odore sgradevole tipico dell'H<sub>2</sub>S è il risultato di questa attività batterica.

È da tenere in considerazione la capacità di queste associazioni di microrganismi di vivere in ambienti apparentemente difficili caratterizzati da pH acidi e concentrazioni elevate di metalli tossici.

Il processo biologico descritto rappresenta un processo naturale di distruzione dei solfati dalle acque e di rimozione dei metalli pesanti per precipitazione degli stessi come solfuri.

La formazione dei solfuri e la conseguente loro precipitazione è comunque strettamente dipendente dal pH, dalla solubilità che compete allo specifico tipo di solfuro e dalla concentrazione dei reagenti.

Nella presente attività sperimentale, accanto alla rimozione dei metalli pesanti sotto forma di precipitati, quindi insolubili, si assiste ad un aumento del pH dovuto in parte all'azione tamponante della ghiaia presente, prevalentemente calcarea (CaCO<sub>3</sub> circa 55%), che riporta la soluzione a pH neutri, una diminuzione del potenziale redox, legato ai valori del pH, un aumento dei solidi totali disciolti e conseguentemente della conducibilità della soluzione.

### ***3.1.2 Il processo di adsorbimento***

L'efficienza di rimozione del processo oggetto di studio non può non tenere conto del fenomeno dell'adsorbimento, attraverso cui l'inquinante si lega alla matrice solida, in questo caso rappresentata dal compost verde.

L'adsorbimento è, infatti, il processo di accumulazione del composto chimico all'interfaccia solido/liquido; il fenomeno fa riferimento ad un processo reversibile che comporta l'attrazione di un composto chimico verso la superficie delle particelle di solido e la ritenzione dello stesso per un tempo che dipende dall'affinità esistente tra il solido ed il composto. È difficile tuttavia distinguerlo

dalla precipitazione chimica o dall'assorbimento nelle particelle del compost verde e da parte dei microrganismi stessi ivi presenti (bioaccumulazione).

L'adsorbimento è un processo che avviene all'interfaccia tra due fasi diverse, in quanto all'interfaccia le interazioni molecolari non sono compensate in tutte le direzioni, cosicché è possibile la formazione di legami più o meno intensi fra tali superfici e particelle mobili eventualmente presenti (ad es. i contaminanti). Il fenomeno è particolarmente rilevante quando la massa adsorbente è caratterizzata da un'elevata estensione superficiale in rapporto alla massa. Le forze che si instaurano sono di tipo diverso a seconda delle caratteristiche del contaminante e della massa adsorbente, per lo più identificabile con la frazione colloidale del suolo, sia quella organica con i composti umici che spesso presentano una certa affinità strutturale, che quella inorganica, in particolare i fillosilicati, caratterizzati da un'elevata superficie specifica e da una carica elettrica.

L'adsorbimento può essere di tipo fisico o chimico; nel primo caso il processo è reversibile e rapido, indipendentemente dalle temperature alle quali avviene, ed il legame che si instaura fra l'adsorbato e l'adsorbente è prevalentemente dovuto a forze di Van Der Waals. Si possono formare anche legami idrostatici, idrogeno o anche legami idrofobi fra contaminanti non polari e parti idrofobe delle sostanze organiche nel terreno, che si uniscono per esporre all'acqua la minore superficie possibile.

L'adsorbimento chimico è invece irreversibile ed è dovuto a legami covalenti con ridistribuzione degli elettroni tra adsorbente e adsorbito: il composto chimico che ne deriva si forma in tempi lunghi e a basse temperature essendo necessaria una discreta energia di attivazione, ed è resistente all'idrolisi, sia in ambiente acido che basico, e alla degradazione microbica. I contaminati adsorbiti fisicamente alla matrice solida del terreno possono essere rimossi, essendo, come già detto, il fenomeno reversibile, ma più a lungo rimangono adsorbiti e maggiore sarà la loro resistenza all'estrazione e quindi alla degradazione.

Il fenomeno dell'adsorbimento può essere studiato, da un punto di vista quantitativo, mediante la determinazione delle isoterme di adsorbimento, relazioni matematiche ottenute sia per via teorica che per via empirica che mettono in relazione, a temperatura costante, le concentrazioni di adsorbato all'equilibrio per unità di massa adsorbente e la relativa concentrazione della sostanza adsorbibile presente in fase fluida.

La relazione tra quantità di soluto fissato all'equilibrio per grammo di solido dipende dalla quantità di soluto in soluzione, dalla temperatura e dalla natura del prodotto fissato al solido.

Sono stati proposti diversi tipi di isoterme ma quelle che vengono comunemente usate per quantificare l'adsorbimento che avviene nel suolo sono quelle di Langmuir e Freundlich.

Visti i processi che entrano in gioco nella rimozione dei metalli pesanti dalla soluzione, sono stati monitorati parametri come:

- pH che tende ad aumentare sia perché aumenta l'alcalinità grazie al processo biologico, sia grazie al potere tampone della ghiaia calcarea
- Potenziale redox, dove positivo sono processi chimico fisici che hanno maggior peso, mano a mano però tende ad assumere valori più bassi fino a diventare negativo.
- TDS e conducibilità strettamente correlati tra loro e da tenere sotto controllo risultando anch'essi parametri di legge da rispettare, dipendenti dai solidi totali disciolti che aumentano per la formazione di sali in soluzione.
- Ossigeno disciolto per verificare l'effettiva esistenza di un ambiente riducente.

### **3.2 Materiali e metodi**

Nel presente paragrafo sono descritti materiali e metodi impiegati per la caratterizzazione e lo studio dell'efficienza di rimozione della miscela compost-ghiaia indagata per l'impiego come mezzo reattivo in barriere permeabili.

#### ***3.2.1 Determinazione della stabilità biologica del compost verde***

##### **3.2.1.1 Introduzione**

È possibile definire come stabilità biologica quello stato in cui, garantite le condizioni ottimali per l'esplicarsi delle attività microbiologiche in condizioni aerobiche (ottimizzazione dei parametri chimico-fisici), i processi di biodegradazione si presentano alquanto rallentati.

Da un punto di vista matematico, da studi effettuati presso il DIFCA (Genevini et al., 1997; Adani et al., 1997), una cinetica di degradazione dei solidi volatili di primo ordine (fase d'intensa degradazione - tratto A - B della curva riportata in figura) individua uno stato di non stabilità biologica. Al contrario, cinetiche di degradazione d'ordine superiore (secondo e terzo) individuano il raggiungimento della stabilità biologica (tratto B-C della curva proposta in figura).

Un substrato è maturo quando non presenta fenomeni di fitotossicità. Il raggiungimento della maturità è indipendente dalla stabilità biologica, come erroneamente si crede.

Il raggiungimento della maturità suggerisce l'assenza di fitotossicità, mentre quello della stabilità biologica che i processi demolitivi della sostanza organica sono

alquanto rallentati. Una volta che il compost è maturo e ha raggiunto la stabilità biologica, ai processi di degradazione si sostituiscono man mano quelli di trasformazione delle molecole organiche che trovano la loro massima espressione nella formazione delle sostanze umiche.

In sintesi, il processo di compostaggio è caratterizzato da una fase d'intensa degradazione delle molecole organiche (fase attiva) sino al raggiungimento della stabilità biologica e da una successiva fase di umificazione. I due eventi, insieme, rappresentano l'evoluzione della sostanza organica (Neyroud e Schnitzer, 1976; Soltner, 1988) e il grado di evoluzione della sostanza organica la sua misura.

La stabilità è funzione dell'attività biologica e perciò la sua misura dovrà essere strettamente legata alla determinazione di quest'ultima.

Il consumo di ossigeno riferito all'unità di peso (solidi totali: ST, solidi volatili: SV o solidi potenzialmente fermentescibili: SPf) e all'unità di tempo prende il nome di Indice di Respirazione.

Si fa riferimento, nella presente relazione, alla metodica analitica individuata per la definizione di un indice per la misura della stabilità delle frazioni organiche contenute negli RSU, della FORSU, di RDF e assimilabili, prodotti stabilizzati e compost. Tale indice, che prende il nome di Indice di Respirazione (IR), viene determinato valutando il consumo di

ossigeno richiesto per la biodegradazione delle frazioni fermentescibili contenute nella massa nell'unità di tempo.

A seconda delle condizioni operative adottate per l'esecuzione del test respirometrico si definisce Indice di Respirazione Reale (IRR) quando il test viene eseguito su di un campione tal quale, così come si presenta al laboratorio, e Indice di Respirazione Potenziale (IRP) se la determinazione avviene su un campione standardizzato per quanto attiene i principali parametri di processo (ciò consente di operare in condizioni controllate a vantaggio della confrontabilità dei risultati derivanti dai diversi campioni testati). Il dato respirometrico potrà esprimersi sull'unità di peso dei Solidi Totali (ST) e/o dei Solidi Volatili (SV), ma anche sull'unità di peso dei Solidi Potenzialmente Fermentescibili (SPF).

Quest'ultima permette di discriminare tra i solidi volatili non fermentescibili (quali plastiche, gomme ecc.) e fermentescibili, offrendo così un approccio più corretto nella espressione della stabilità per le matrici prima indicate.

#### 3.2.1.2 Preparazione del campione

Il campione rappresentativo da sottoporsi alla determinazione dell'Indice di Respirazione viene ottenuto seguendo la metodica UNI relativa al campionamento degli RDF (UNI, 1992). L'obiettivo è l'ottenimento di un campione da sottoporre al test respirometrico di circa 20-50 litri di materiale tal quale.

Su un campione si procede alla determinazione dell'Indice di Respirazione reale.

Il campione viene essiccato fino a peso costante in stufa ventilata a 25-30°C. Si procede quindi alla macinazione del materiale essiccato sino al raggiungimento di una pezzatura omogenea (tutto il campione deve passare attraverso un vaglio a maglie di 5 cm). Su un aliquota di campione (4-5 litri) si procede alla determinazione della capacità di ritenzione idrica massima, il resto viene conservato a 4°C.

### 3.2.1.3 Esecuzione del test

Il test di respirazione viene effettuato in un respirometro aerobico a flusso continuo, denominato Respirometer 3022 e realizzato dalla Costech International S.p.A.

Il respirometro consta di:

- un corpo reattore adiabatico della capacità non inferiore ai 50 litri con cestello interno per il contenimento della biomassa;
- un sistema di aerazione munito di regolatore di flusso, misuratore di portata e sistema di umidificazione dell'aria;
- un sistema di rilevamento in/out delle concentrazioni di ossigeno;
- una sonda termometrica per la misura della temperatura esterna a interna alla biomassa in fermentazione;
- un sistema di registrazione in continuo di concentrazioni di ossigeno, temperature e portate d'aria.

L'Indice di Respirazione (IR) viene determinato quantificando il consumo orario di ossigeno del materiale da testare mediante l'utilizzo di un respirometro a flusso continuo di aria come prima indicato.

Il campione preparato viene immesso nel respirometro e sottoposto ad aerazione continua adottando flussi d'aria (aria al 100% di umidità relativa) tali da garantire valori di concentrazione di ossigeno in uscita dal respirometro superiori al 15% (v/v).

La prova viene condotta tenendo il campione in osservazione nel fermentatore per un periodo di 96 ore (4 giorni), rilevando in automatico il valore dell'indice ad intervalli di 2 ore. La misura della quantità di ossigeno consumato per l'attività biologica aerobica viene desunta dalla differenza di concentrazione di ossigeno tra l'aria in ingresso e in uscita dal respirometro.

La legislazione riguardante la stabilità biologica non è ancora ben chiara e non esiste ancora una normativa europea o nazionale; esistono invece normative a livello regionale, normative in fase di studio a livello europeo e indicazioni da parte di enti come l'ASTM o l'UNI che possono essere un riferimento per nuove norme tecniche.

In Italia, la Regione Lombardia con le Linee guida per la costruzione e l'esercizio di impianti di produzione di compost del 1999 e la Regione Veneto con il DRGV n°766 del 10 Marzo 2000 .

Sulla base di queste normative regionali si definisce fresco un compost che presenta un indice respirometrico dinamico minore di 1000 mg O<sub>2</sub> (kg SV h)<sup>-1</sup>, e maturo un compost con IRD minore di 500 mg O<sub>2</sub> (kg SV h)<sup>-1</sup>.

### **3.2.2 Analisi microbiologiche**

Le analisi microbiologiche sono state eseguite presso l'Istituto Superiore di Sanità seguendo il protocollo per lo svolgimento dei campionamenti di prodotti di compostaggio, da considerarsi quale fase fondamentale e indispensabile per lo sviluppo delle successive procedure analitiche. I metodi analitici utilizzati sono di diversa concezione:

- per i parametri batteriologici: tecnica della filtrazione su membrana (Membrane Filtration, MF) e quella dei tubi multipli (noto come Most Probabile Number, MPN);
- per le spore: tecniche diverse per la produzione di condizioni anaerobiche;
- per i patogeni: tecniche diverse di concentrazione.

La procedura analitica è stata sviluppata secondo lo schema seguente:

- omogeneizzazione del campione;
- determinazione dei parametri microbiologici.

#### **3.2.2.1 Omogeneizzazione del campione**

È stata pesata una quantità di compost di almeno 20 g ed è stata effettuata una diluizione. La sospensione è stata sottoposta per alcuni minuti ad agitazione magnetica su piastra o tramite Stomacher al fine di renderla omogenea.

Il campione è stato sottoposto quindi, per circa 15 s, a omogeneizzazione meccanica con omogeneizzatore elettrico, del tipo per coltura di tessuti con regolatore di velocità da 1000 a 10000 g/min e pestello in teflon, mantenendo la sospensione in un bagno di ghiaccio.

#### **3.2.2.2 Determinazione dei parametri microbiologici**

Per l'analisi dei parametri selezionati sono stati adottati metodi diversi, per individuare il più idoneo in funzione della produttività, della qualità della risposta e della più semplice esecuzione e lettura dei risultati. Opportune diluizioni del campione sono state analizzate per la determinazione dei seguenti parametri microbiologici:

- Coliformi totali

- Coliformi fecali
- E. coli
- Streptococchi fecali
- Salmonella
- Batteriofagi anti-E. coli
- Clostridi solfitoreducitori
- Protozoi patogeni
- Uova di elminti

### ***3.2.3 Caratterizzazione chimica dei materiali impiegati***

Per completare la caratterizzazione, sono stati eseguiti, secondo quanto richiesto dalla normativa, i test di cessione all'acqua deionizzata (previsto dal D.M. 5 febbraio 98) e all'acido acetico (TCLP, Toxicity Characteristic Leaching Procedure).

### ***3.2.4 Caratterizzazione fisico-meccanica dei materiali impiegati***

In aggiunta alle analisi per stabilire l'eventuale rilascio di metalli pesanti, sono state effettuate anche delle determinazioni di natura geotecnica sui materiali impiegati nella presente sperimentazione, allo scopo di darne una caratterizzazione preliminare riguardo: granulometria, densità, prestazioni geotecniche, permeabilità, eventuale natura rigonfiante. Per tale ragione sono state eseguite delle prove atte a determinare queste caratteristiche: valutazione della densità media, valutazione della permeabilità, prova edometrica, prova triassiale.

#### ***3.2.4.1 Prova edometrica***

Le caratteristiche di compressibilità sono determinate mediante la prova di compressione edometrica. Le condizioni al contorno sono caratterizzate da uno stato di simmetria radiale e dall'assenza di componenti radiali della deformazione che è quindi monodimensionale.

La prova edometrica standard viene eseguita incrementando con progressione geometrica il carico assiale applicato; ad ogni gradino il carico viene mantenuto costante per un tempo sufficiente a completare il fenomeno della consolidazione del provino mentre si registrano le deformazioni subite dal materiale.

La durata della prova è fortemente condizionata dai livelli di carico che si vogliono raggiungere e quindi dall'entità dei cedimenti che si intendono valutare relativamente all'opera considerata.



L'edometro consiste in un macchinario in grado di trasferire un carico sul provino di materiale da testare. Per poter realizzare ciò vengono collocati dei pesi, standardizzati, su di un braccio oscillante che per reazione sposta il carico sul provino, applicandogli quindi uno sforzo normale.

La trasmissione del carico è ottenuta per reazione; infatti i pesi collocati sul bilanciere vanno a fare leva sul piatto ove si trova la fustella con il materiale da testare.

Questo piatto viene spinto contro un punto fisso del telaio dell'edometro, di forma sferica: in questo modo lo sforzo normale applicato è di tipo puntuale e il trasferimento di carico voluto avviene in modo uniforme su tutta la superficie superiore del cilindro di materiale.

Il campione viene posto in un anello metallico, cosicché è impedito ogni movimento laterale, mentre sulle facce superiori e inferiori sono poste delle piastre porose che permettono il drenaggio dell'acqua in direzione verticale; quindi viene caricato verticalmente e si misurano i cedimenti nel tempo a carico costante.

Una volta raggiunto l'ultimo livello di carico si procede alla fase di scarico seguendo la stessa lo stesso ordine utilizzato per il carico (naturalmente in senso inverso); le modalità di scarico sono uguali a quelle di carico, la sola differenza risiede nella frequenza di registrazione dei dati. Il particolare edometro utilizzato per la prova permette di valutare anche la permeabilità. La valutazione della permeabilità viene fatta alla fine della sequenza di scarico della prova edometrica, con carico residuo rappresentato dal primo valore del carico imposto.

A tale scopo viene utilizzata la relazione:

$$k = [2.3 \log( h_0/h_f ) * (A_{bhedom})] / (A_{prov} t)$$

ove si è indicato con:

- $h_0$  altezza livello idrico iniziale nella buretta
- $h_f$  altezza livello idrico finale nella buretta
- $A_b$  area della buretta utilizzata
- $h_{edom}$  altezza del provino
- $A_{prov}$  area della sezione del provino
- $t$  intervallo di tempo scelto per la misura

#### 3.2.4.2 Prova triassiale CU

Questa prova è utilizzata principalmente per determinare la resistenza al taglio poiché, pur presentando alcuni svantaggi, dà la possibilità di studiare il problema in un grande campo di combinazioni di tensioni e di controllare e misurare sia la pressione dei pori che la variazione di volume del provino di materiale.

Nella prova triassiale il provino cilindrico di terra è racchiuso lateralmente da una sottile membrana di gomma; è separato dalla base e dal cappello di carico mediante piastre porose ed è posto in una cella cilindrica riempita d'acqua.

Alcuni collegamenti all'estremità del campione permettono il drenaggio dell'acqua o dell'aria dei pori del provino, la misura della pressione neutra e, inoltre, consentono di procedere alla saturazione del provino con l'applicazione di una pressione (back pressure) al fluido interstiziale.

Le prove triassiali si distinguono principalmente in relazione alle condizioni di drenaggio che si hanno durante ogni stadio.

Si dividono in:

- TxUU, in queste prove non è permessa in alcuna fase della prova il drenaggio, e quindi la dissipazione di pressione dei pori.
- TxCU, consolidate non drenate, viene permesso il drenaggio durante l'applicazione della pressione di contenimento 3 finché il campione è completamente consolidato sotto questa pressione, mentre durante l'applicazione della pressione verticale 1- 3 non è permesso alcun drenaggio e si misura la pressione neutra.
- TxCD, consolidata drenata, il drenaggio è consentito durante tutta la prova, cosicché si ha consolidazione completa sotto la pressione 3, durante l'applicazione della pressione verticale 1- 3 non si ha formazione di pressione neutra in eccesso e si misurano le variazioni di volume del provino.

#### 3.2.4.3 Misura dei parametri di processo

Per la misura dell'ossigeno disciolto (OD), pH, potenziale redox, conducibilità e solidi disciolti delle soluzioni in esame è stata usata la sonda multiparametrica della CORNING CheckmateII. La sonda dispone di tre sensori intercambiabili per la misura dell'ossigeno disciolto, del pH e potenziale redox e l'ultimo per la misura di conducibilità e solidi disciolti.

Per ogni misura lo strumento riporta il valore misurato sul display e la relativa unità di misura, accompagnata anche dalla temperatura in °C.

Le caratteristiche di range, risoluzione e accuratezza della misura sono riportate di seguito.

| Grandezza        | Range          | Risoluzione            | Accuratezza |
|------------------|----------------|------------------------|-------------|
| pH               | 0,000 – 14,000 | 0,1, 0,01, 0,001(sel.) | ±0,01       |
| Potenziale redox | 0,0 – ±600,0mV | 0,1mV                  | ±1,0mV      |
| Temperatura      | -5,0 – 105,0°C | 0,1°C                  | ±0,2°C      |

**Figura 3.2.4.3-1 Dati sull'accuratezza della misura**

#### 3.2.4.4 Determinazione della calcimetria

La determinazione della calcimetria viene fatta con il calcimetro Dietrich- Fruhling e si basa sulla determinazione gasvolumetrica della CO<sub>2</sub> sviluppata nell'attacco acido del materiale in esame. Con questo metodo, però, non si determina solo la CO<sub>2</sub> legata al CaO sotto forma di CaCO<sub>3</sub>, ma praticamente tutta la CO<sub>2</sub> dei carbonati e dei bicarbonati eventualmente presenti nel materiale analizzato.

### 3.2.5 *Descrizione delle prove sperimentali*

#### 3.2.5.1 Test in batch

I test in batch vengono effettuati principalmente per selezionare il mezzo reattivo da impiegare nella barriera. Il materiale impiegato è costituito da una miscela di compost verde e ghiaia.

Prima di procedere alla sperimentazione vera e propria è necessario verificare la compatibilità ambientale di entrambi i materiali per il loro possibile utilizzo in situ per interventi di bonifica. Le prove in batch sono state eseguite utilizzando dei contenitori della capacità di 500 ml in HDPE provvisti di doppio tappo. Stabilito il rapporto solido/liquido ritenuto più idoneo, dai dati di letteratura, come detto, si sono ricavati i rapporti in volume e le relative quantità in peso dei materiali da utilizzare per il riempimento dei contenitori.

Nello svolgimento della presente attività sperimentale sono stati presi in considerazione due metalli, il rame e lo zinco, e dal confronto dei risultati ottenuti si è potuto stabilire le diverse efficienze di rimozione in relazione ai diversi inquinanti.

I test eseguiti hanno portato a risultati soddisfacenti, tenendo anche conto del fatto che nei test in batch sono di solito presenti quantità di materiale reattivo molto più basse rispetto le prove in colonna e le implementazioni in scala reale.

#### 3.2.5.2 Preparazione dei materiali e delle soluzioni contaminanti

Il rapporto solido/liquido è stato fissato a circa 1:10, mentre i dati di letteratura proponevano un rapporto in volume tra compost verde e ghiaia tale che il compost fosse presente con il 15% e la ghiaia con l'85%. Una volta determinato il peso specifico di entrambi i materiali si sono pesate le seguenti quantità di compost e ghiaia da introdurre nei singoli batch:

- 3,9 g di compost verde
- 54,45 g di ghiaia

I valori delle concentrazioni iniziali utilizzati nei batch sono stati fissati a 100 volte il limite stabilito dalla normativa per le acque sotterranee; in particolare, per il rame, il limite di legge è pari a 1 mg/l e la concentrazione di partenza nei batch è stata posta pari a 100mg/l; per lo zinco, il cui limite è pari a 3 mg/l, la concentrazione di partenza è stata di 300 mg/l.

#### 3.2.5.3 Tempi e modalità di campionamento

Sono stati preparati 2 batch per il bianco, per controllo a inizio e fine della prova, e 12 batch con i materiali e le soluzioni di riempimento, tanti quanti i tempi di campionamento, considerando ciascun batch a perdere dopo il prelievo dei necessari campioni. Si è ritenuto opportuno procedere in tal modo per poter mantenere, per ciascun tempo e in ogni batch, le condizioni riducenti richieste dal metodo.

Ad intervalli di tempo stabiliti, dal corrispondente batch, sono stati prelevati i campioni in triplo da analizzare, ottenendo l'andamento della concentrazione nel tempo. La scelta del campionamento in triplo ha portato ad una maggior precisione nell'acquisizione dei dati dato che è stato possibile calcolare la media dei dati con le relative deviazioni standard, riducendo dunque la possibilità di errore casuale o di dati anomali non utilizzabili.

I campioni prelevati sono stati filtrati con filtri da 0.45  $\mu$ m e acidificati per permettere la lettura delle concentrazioni dei metalli pesanti residue ed evitare eventuali fenomeni di precipitazione degli stessi. L'apparecchiatura utilizzata è stata lo spettrofotometro ad assorbimento atomico.

#### 3.2.5.4 Misura dei parametri

Per ogni batch, al momento del prelievo dei campioni sono stati anche analizzati altri parametri, il cui andamento conferma il verificarsi delle reazioni ipotizzate per il processo di rimozione dei metalli pesanti per precipitazione degli stessi.

Come già esposto nella descrizione del processo combinato in atto, il pH deve salire, il potenziale redox deve scendere, la conducibilità aumenta così come i solidi disciolti.

Dall'andamento dei parametri nel tempo si è potuto, quindi, seguire l'evoluzione della rimozione.

#### 3.2.6 Studi in colonna

Sebbene siano più costosi e più lunghi rispetto ai test in batch, i test in colonna forniscono risultati più realistici in quanto simulano condizioni dinamiche e non statiche e, per di più, consentono di testare le caratteristiche di reattività del materiale a lungo termine e quindi l'efficienza del metodo a lungo termine.

L'apparato sperimentale impiegato è costituito da tre colonne in Plexiglass<sup>TM</sup> identiche

a quelle impiegate per la sperimentazione eseguita con il ferro zero-valente.

Alla base di ogni colonna è saldata una piastra forata circolare in acciaio inox, di diametro pari al diametro interno della colonna, con funzione di sostegno del materiale di riempimento sovrastante; i fori hanno un diametro tale da trattenere il materiale più fine contenuto in colonna e consentire il transito dell'acqua ( $< 0,1$  mm).

Il materiale di riempimento delle colonne è costituito per due di esse da compost verde e ghiaia, mentre la terza è stata riempita con compost verde e sferette di vetro inerti per testare il comportamento del compost; i materiali si trovano nello stesso rapporto in volume considerato per i batch.

Le colonne sono state alimentate con la soluzione contaminante in senso ascendente al fine di eliminare gli effetti sul flusso idraulico della gravità e, dunque, per meglio simulare le condizioni di flusso reali delle acque di falda.

Le soluzioni contaminanti di rame e zinco sono state stoccate in delle sacche in Tedlar<sup>TM</sup> (materiale impermeabile e ghiaia) aventi una capacità massima di 12 L e dotate di una valvola di apertura in polipropilene rivestita internamente con un setto forabile in PTFE/Neoprene.

L'effluente delle colonne è stato raccolto in ulteriori sacche in Tedlar<sup>TM</sup>, una per colonna.

Il campionamento non è stato effettuato da ogni porta poiché ogni estrazione comportava necessariamente l'ingresso di aria; dovendo dunque ridurre al minimo questo fattore di disturbo per l'ambiente riducente che invece si doveva mantenere, sono state scelte tre porte lungo la colonna: una in basso, una al centro ed una in alto. Il campionamento è stato effettuato con siringhe collegate alle porte scelte per il campionamento stesso tramite aghi ipodermici in acciaio inox, la cui rigidità e consistenza hanno permesso una buona penetrazione nel mezzo reattivo ed una buona resistenza alle condizioni operative. Gli aghi sono stati posizionati, in ciascuna colonna, all'inizio della prova e mantenuti per tutta la sua durata nella loro posizione ad una distanza tale da consentire il campionamento lungo l'asse medio della colonna, ottenendo così il prelievo dei campioni maggiormente rappresentativi.

Ad intervalli di tempo stabiliti e dalle porte scelte per il campionamento, sono stati allora prelevati le quantità di soluzione necessarie per le analisi delle concentrazioni residue dei metalli pesanti, opportunamente filtrate e acidificate.

Inoltre, nel corso della prova, sono inoltre stati periodicamente misurati i profili, nel tempo e lungo la colonna stessa, degli stessi parametri rilevati negli studi in batch, tramite la stessa strumentazione.

### 3.2.6.1 Campionamento

I suddetti prelievi sono stati eseguiti a distanza di tempo sufficiente onde evitare un eccessivo depauperamento di liquido in colonna e per consentire il ripristino di condizioni di equilibrio.

Le quantità prelevate, come già detto, sono state:

- n° 3 campioni da 5 ml per le analisi relative alla concentrazione residua di metalli pesanti;
- n° 3 campioni da 5 ml per le analisi dell'arsenico rilasciato dal compost;
- n° 3 campioni da 5 ml per le analisi del mercurio, fin quando ritenuto opportuno;
- n° 1 campione da 15 ml per le analisi dei parametri.

### 3.2.6.2 Determinazioni analitiche sui campioni

Le analisi effettuate sui campioni di soluzioni prelevati dalle colonne includono:

- analisi di assorbimento atomico per la determinazione della concentrazione residua di ioni metallici disciolti in soluzione, più precisamente, di ioni rame e zinco;
- analisi degli idruri eventualmente rilasciati dal compost verde, più precisamente arsenico e mercurio;
- misure di pH, potenziale redox, ossigeno disciolto (in % e in mg/l), conducibilità, solidi totali disciolti, eseguite con la sonda multiparametrica

## 3.3 Conclusioni

La sperimentazione condotta ha consentito di trarre originali considerazioni conclusive di seguito riportate.

Per quanto riguarda le prove condotte su varie tipologie di ferro zero-valente, si può osservare che i due materiali commerciali (Peerlees<sup>TM</sup> e Masterbuilder<sup>TM</sup>) mostrano, sulla base dei dati analitici, una maggiore efficienza di rimozione nei confronti del TCE, rispetto alla polvere di ferro ridotta POMETON. Infatti, a differenza di quest'ultimo, per il quale si è notato un limite superiore nell'efficienza alla rimozione ad elevate concentrazioni di inquinante, le due tipologie di ferro commerciale, o esplicano l'azione riducente lungo l'intera colonna di materiale reattivo e in particolare il Masterbuilder<sup>TM</sup>, fa registrare una quasi completa rimozione già nei primi centimetri di percorso nella colonna.

Una possibile spiegazione del fenomeno può essere ritrovata nelle differenze riscontrate nella superficie specifica dei tre materiali, sia in termini di estensione (superficie specifica maggiore per il ferro Masterbuilder) che di morfologia (ridotta presenza nel ferro POMETON di difetti di superficie, quali fessure e microcavità). La forte dipendenza della reazione del TCE con il ferro

zerovalente dalle caratteristiche di superficie è stata confermata dallo studio delle costanti cinetiche del fenomeno. Mentre per il ferro POMETON, non è stato possibile interpretare i dati con un modello cinetico, per le due tipologie di ferro commerciale, è stato possibile ricavare costanti cinetiche del primo ordine. Lo studio della variazione di tali costanti al variare della concentrazione iniziale e della velocità di flusso ha confermato che la reazione di riduzione del TCE in presenza di ferro zero-valente è controllata da fenomeni di trasferimento di massa dalla superficie del materiale alla fase liquida, infatti le costanti cinetiche aumentano all'aumentare della velocità di flusso. Si può quindi affermare che la reazione di riduzione del TCE in presenza di ferro zero-valente è meglio descritta da una costante cinetica apparente del primo ordine che in realtà include l'influenza dei fenomeni di trasferimento di massa. Dal punto di vista pratico, in fase di progettazione preliminare di una barriera reattiva occorre porre attenzione non solo alle caratteristiche di purezza del ferro zero-valente impiegato, allo scopo di evitare fenomeni di rilascio di sostanze pericolose nelle acque sotterranee, ma anche alle caratteristiche della superficie dei materiali impiegati, in termini di dimensioni e morfologia.

Occorre inoltre sottolineare che durante le fasi in cui si è sviluppata la ricerca, si è registrata per i materiali reattivi Masterbuilder e Peerless una variazione delle caratteristiche fisiche. Ciò ha causato, a livello macroscopico, una sensibile diminuzione di permeabilità e, a livello microscopico, una minima cementazione dei granuli e la formazione di precipitati che è stato possibile quantificare, in un arco temporale necessariamente limitato, in circa l'1.8% ogni 100 g di materiale, e qualificare, mediante analisi IR, come idrossidi del tipo goetite  $[\text{FeO}(\text{OH})]$ . Nonostante ciò, i due materiali hanno mantenuto invariate le buone caratteristiche reattive. In particolare i requisiti per l'implementazione in scala reale di una barriera permeabile, al fine di realizzare zone di trattamento con valori di permeabilità superiori a quella dell'acquifero contaminato, sono garantiti dal valore di conducibilità idraulica registrato alla fine della sperimentazione che risulta dell'ordine di 10-2 cm/s. Per quanto riguarda la sperimentazione condotta per la rimozione di metalli pesanti in soluzione mediante sistemi compost-ghiaia, il lavoro sperimentale condotto ha consentito di trarre le osservazioni riportate di seguito. Il processo di rimozione è la combinazione di diversi processi: un processo biologicamente mediato di precipitazione dei metalli pesanti come solfuri, uno chimico di precipitazione dei metalli come carbonati ed infine un processo di adsorbimento.

La miscela di compost verde e inerte impiegata è risultata così idonea all'impiego come mezzo reattivo nella realizzazione di barriere permeabili per la rimozione dei metalli pesanti in soluzione. La miscela, infatti, presenta caratteristiche fisico-meccaniche buone, anche se l'aggiunta del compost verde All'inerte, seppur in piccole percentuali, ne comporta una variazione in termini di

compressibilità. Inoltre possiede una conducibilità idraulica compatibile con l'esigenza di realizzare zone di trattamento che abbiano una permeabilità superiore a quella dell'acquifero contaminato. Nel caso di impiego di matrici

organiche per l'utilizzo in interventi di bonifica in situ, particolarmente importante è la caratterizzazione mediante dei test di cessione, determinazione della stabilità biologica (mediante prove respirometriche dinamiche) e della presenza di biomassa. potenzialmente attiva in grado di contribuire, in condizioni riducenti, al processo di rimozione dei metalli. Per i materiali investigati (compost verde e ghiaia calcarea) l'efficienza di rimozione nei confronti di Zn e Cu in soluzione è stata superiore al 99% anche se la concentrazione residua di rame è stata dell'ordine dei microgrammi, mentre quella dello zinco è stata dell'ordine dei milligrammi. Questo è stato interpretato pensando ad una maggiore affinità del rame nei confronti dei processi di rimozione in atto. I dati sperimentali relativi all'andamento della concentrazione in soluzione nel tempo sono stati ben interpolati da un modello cinetico del secondo ordine: tuttavia si ritiene che la costante cinetica apparente ottenuta sia il risultato di più fenomeni combinati: complessazione biologica dei metalli ad opera del compost, precipitazione chimica ad opera della ghiaia calcarea e adsorbimento sulle due matrici. L'impiego di materiali reattivi a basso costo, quali il compost verde e la ghiaia, rappresenta un'alternativa economica ed efficace all'utilizzo dei materiali tradizionalmente usati per il trattamento di acque sotterranee contaminate da metalli pesanti di origine industriale.



#### **4. CASI STUDIO**

Nel seguito sono riportati i casi studio esaminati in relazione alle Barriere Permeabili Reattive. Si desumono da ciascuna scheda le informazioni sui casi di contaminazione, una breve descrizione della tecnologia, gli obiettivi di bonifica previsti e raggiunti, una stima dei costi ed infine ciò che dallo studio e dall'analisi del caso si è dedotto.

1.

|  |  |
|--|--|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | Former Intensil – Sunnyvale, California  |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | Intersil ha prodotto semi-conduttori in sito dal 1970 al 1983.<br><br>In 1972, Intersil ha installato una linea di trattamento acque reflue prima di scarico in fognatura  |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | Solventi clorurati presenti a causa di perdita da tubazione<br><br>TCE nel 1986 13,000 µg/L,<br>cis-1,2-DCE 19,000 µg/L,<br>Cloruro di Vinile 1,800 µg/L,<br>Freon-113 16,000 µg/L   |
| <b>Matrici trattate</b>  | suolo<br>v <b>acque sotterranee</b><br>sedimenti<br>acque superficiali<br>rifiuti<br>fanghi<br>altro   |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Pump and Treat; Barriere Permeabili Reattive   |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | - acque sotterranee estratte usando tre pozzi e una trincea e trattate mediante air stripping<br>- le BPR erano in ferro granulare al 100%, spesse 1,2 metri, larghe 12 metri, profonde circa 4 metri<br>- utilizzati 2 slurry walls per direzionare l'acqua attraverso la BPR<br>- P&T applicata per 3 anni, seguita dalle BPRs, utilizzate per più di 3 anni |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>  | scala pilota<br>v full-scale;  |
| <b>Fattori che hanno condizionato la</b>   | efficienza/efficacia della tecnologia;   |

|  |   |
|--|---|
| <b>selezione della tecnologia</b>                    | <p>v raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa;</p> <p>tempi di applicazione</p> <p>scarsa produzione di rifiuti</p> <p>richieste specifiche della P.A.</p> <p>riduzione del rischio sanitario-ambientale</p> <p>riduzione del rischio ecologico</p> <p>disponibilità della tecnologia</p> <p>costi della tecnologia</p> <p>costi sociali</p> <p>applicabilità tecnica</p> <p>accettazione sociale</p> <p>benefici a breve termine</p> <p>benefici a lungo termine</p> <p>vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</p> <p>altro (specificare):.....;</p> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>      | <p>L'obiettivo era quello di ridurre le concentrazioni dei contaminanti entro i limiti previsti dallo stato della California e rispettare gli standard previsti per le acque potabili.</p> <p>cloruro di vinile 0.5 µg/L,</p> <p>cis-1,2-DCE (6 µg/L),</p> <p>TCE (5 µg/L),</p> <p>Freon-113 (1,200 µg/L)</p> <p>- le concentrazioni di contaminante sono state ridotte da 1,609 µg/L in 1986 a 31 µg/l in 1997.</p> <p>- a febbraio 95, il sistema P&amp;T ha rimosso 56 kg di contaminante; da febbraio 95 a agosto del 96, le BPR hanno rimosso 7 kg di contaminante</p>           |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b> | 1.36*10+8 di litri trattati   |

|   |  |
|---|--|
| <b>Durata dell'intervento</b>   | P&T: novembre 87 – febbraio 95<br>BPR: febbraio 95 – novembre 97   |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  | industriale  |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | Per P&T dal 1987 al 1995 circa 900.000 euro<br>Per le BPR circa 500.000 euro   |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | <p>Il plume di contaminante è stato ridotto e ridimensionato ma la contaminazione rimane elevata in 3 hot spots a causa di concentrazioni più elevate.</p> <p>Le PRB, a fronte di un costo più elevato per libbra di contaminante rimosso (il costo per gallone di acqua estratta è lo stesso che per il P&amp;T), si sono dimostrate più efficaci rispetto agli obiettivi di bonifica previsti.</p> <p>Per gli hot spots, si suggerisce l'adozione di una tecnologia più "forte", per esempio l'ossidazione chimica in sito, air sparging</p> |

2.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | Fry Canyon– Sud Est Utah  |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | Fry Canyon, situato nel Sud Est dello Utah è il sito abbandonato di una fabbrica di uranio e trattamento rame. Scarti di questi trattamenti, sono stati depositati in sito. Il Dipartimento della Salute dello Utah ha effettuato dei controlli tra il 1984 e il 1986: elevati livelli di uranio sono stati ritrovati in campioni di acque prelevate dal Fry Creek. Il sito è stato selezionato dall'EPA insieme ad altri Enti, per una dimostrazione dell'efficienza delle BPR nella rimozione dell'uranio dalle acque di falda. |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | Radionuclidi (uranio) e metalli, provenienti da perdite da tubazioni<br>- concentrazioni di uranio rilevate superiori a 16,300 ug/L<br>- concentrazioni di ferro e manganese rilevate pari a 90 ug/l and 180 ug/L   |
| <b>Matrici trattate</b>  | suolo<br>v <b>acque sotterranee</b><br>sedimenti<br>acque superficiali<br>rifiuti<br>fanghi<br>altro  |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Barriere Permeabili Reattive  |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | - utilizzati tre tipi di BPR dimostrative utilizzando come materiale reattivo fosfato ( $\text{PO}_4$ ), ferro zero-valente, ossiidrossidi ferrici amorfi (AFO)<br>- le BPR hanno operato   |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>contemporaneamente</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- utilizzato sistema funnel &amp; gate; ciascuna BPR è stata ammorsata nel substrato arenario al di sotto dell'acquifero</li> <li>- utilizzato uno strato di ghiaia di 0.45 metri per facilitare l'uniformità del flusso attraverso le BPR</li> <li>- ogni BPR contiene un totale di 22 pozzi di monitoraggio, distinti in due file parallele, Fila 1 e Fila 2</li> <li>- velocità stimata delle acque attraverso le BPR - 0.06 – 0.8 metri/giorno</li> </ul>   |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <p><b>scala pilota</b></p> <p>full-scale;</p>  |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p><b>efficienza/efficacia della tecnologia;</b></p> <p>raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative;</p> <p>tempi di applicazione</p> <p>scarsa produzione di rifiuti</p> <p>richieste specifiche della P.A.</p> <p>riduzione del rischio sanitario-ambientale</p> <p>riduzione del rischio ecologico</p> <p>disponibilità della tecnologia</p> <p>costi della tecnologia</p> <p>costi sociali</p> <p>applicabilità tecnica</p> <p>accettazione sociale</p> <p>benefici a breve termine</p> <p>benefici a lungo termine</p> <p>vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</p> <p>altro (specificare):.....;</p> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <p>Valutare l'utilizzo di tre tipi di BPR nel controllo della migrazione di uranio e di</p>  |

|   |   |
|---|---|
|   | <p>metalli nella falda</p> <p>Risultati:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sono disponibili i dati dal Settembre 1997 al Settembre 1998</li> <li>- Le ZVI PRB ha mostrato il migliore tasso di rimozione delle tre testate, rimuovendo più del 99.9% dell'uranio</li> <li>- Le PO4 PRB ha inizialmente rimosso più del 99% dell'uranio, con una diminuzione del tasso di rimozione al 60-70% nel Gennaio 1998, che è cresciuto al 92% a Settembre 1998.</li> <li>- Le AFO PRB hanno avuto il minor tasso di rimozione, pari a meno del 90% dell'uranio; il valore minimo registrato è stato del 37%</li> </ul> |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  | Circa 760.000 litri   |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Da Settembre 1997 in corso  |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  | Non riportata   |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | <p>178.000 euro per la caratterizzazione del sito e test delle BPR;</p> <p>100.000 euro per il progetto delle BPR;</p> <p>165.000 per l'installazione</p>   |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | <p>Le BPR con ferro zero-valente sono state le più efficaci, determinando una riduzione della concentrazione di uranio praticamente completa (99,9%); buoni risultati anche con il fosfato.</p> <p>Un'applicazione a scala reale però richiederebbe l'utilizzo di un più vasto sistema</p>  |

|  |  |
|--|--|
|  | <p>di monitoraggio.</p> <p>Sono stati riscontrati alcuni problemi durante l'installazione delle BPR. Per esempio, la conformazione particolare del substrato ha determinato la rotazione della barriera; questo ha portato all'entrata dell'acqua nel gate attraverso un angolo diverso da 90 gradi, come progettato.</p> <p>Per prevenire questo problema, per altre applicazioni, sarà necessario predisporre uno studio più dettagliato dell'andamento plano-altimetrico del substrato durante la caratterizzazione del sito.</p> |
|--|--|



3.

|  |  |
|--|--|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | Moffett Site – Mountain View, CA   |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | La Stazione Aerea Navale di Moffet Field, situata presso le Mountain View in California, è stata scelta dalla U.S. Navy come parte di un programma di bonifica per delle dimostrazioni di campo delle BPR. La falda è contaminata da solventi clorurati, e il sito fu posto nel National Priorities List nel 1987. In base a test di laboratorio, per le BPR è stato utilizzato della polvere di metallo ricca in ferro. |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | Solventi clorurati<br>- Falda contaminata da composti organici volatili clorurati, tra cui TCE, cis-1,2-DCE, PCE, and 1,1- DCE; TCE è il principale contaminante del sito<br>- il plume di VOCs clorurati, è situato nei pressi dell'acquifero A, largo circa 5,000 piedi e lungo più di 10,000 piedi  |
| <b>Matrici trattate</b>  | suolo<br>v <b>acque sotterranee</b><br>sedimenti<br>acque superficiali<br>rifiuti<br>fanghi<br>altro   |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Barriere Permeabili Reattive   |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | - Sistema funnel and gate; aggiunta di ghiaia per aiutare il passaggio del flusso attraverso la cella eattiva<br>- BPR è lunga 3 metri (1.9 metri di materiale reattivo) e spessa 3 metri; installata ad una   |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>profondità compresa tra 1.5 e 4.26 metri dal piano campagna; ammorsata in sedimenti a bassa permeabilità</p> <p>- Materiale reattivo: polvere di metallo ricca in ferro;</p>  |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <p><b>scala pilota</b></p> <p>full-scale;</p>  |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p><b>efficienza/efficacia della tecnologia;</b></p> <p>raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative;</p> <p>tempi di applicazione</p> <p>scarsa produzione di rifiuti</p> <p>richieste specifiche della P.A.</p> <p>riduzione del rischio sanitario-ambientale</p> <p>riduzione del rischio ecologico</p> <p>disponibilità della tecnologia</p> <p>costi della tecnologia</p> <p>costi sociali</p> <p>applicabilità tecnica</p> <p>accettazione sociale</p> <p>benefici a breve termine</p> <p>benefici a lungo termine</p> <p>vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</p> <p>altro (specificare):.....;</p> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <p>Concentrazioni limite previste per:</p> <p>PCE (5 mg/l),</p> <p>TCE (5 mg/l),</p> <p>cis-1,2- DCE (70 mg/l),</p> <p>cloruro di vinile (2 mg/l)</p> <p>Risultati:</p> <p>- le BPR sono state monitorate da Giugno 1996 a Ottobre 1997</p> <p>- entro Ottobre 1997, TCE, PCE, DCE, e VC</p>   |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>sono stati riportati entro i limiti di concentrazione previsti</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- le concentrazioni di TCE in due pozzi sono rientrate nei limiti sempre, ad eccezione che nel Giugno 1996; questo può dipendere da fenomeni adsorbimento-desorbimento sulla superficie del ferro e da contaminazioni residue derivanti dalle attività di installazione delle BPR</li> <li>- le concentrazioni di DCE in entrambi i pozzi indagati sono sempre rimaste entro i limiti normativi</li> <li>- le concentrazioni di TCE si sono sempre mantenuti costanti nei due pozzi indagati;</li> <li>- variazioni elevate delle concentrazioni di DCE nei due pozzi indagati; questo indica che il DCE si degrada più lentamente del TCE nel mezzo reattivo.</li> </ul> |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>                                | <p>Acquifero A1: spesso 6 metri e delimitato da strati argillosi di vario spessore;</p> <p>Acquifero A2: spesso 6 metri ed esteso per 12 metri sotto il livello del mare</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- entrambi erano contaminati, ma la BPR ha interessato solo l'A1 (gradiente idraulico variabile tra 0.005 a 0.009; conduttività idraulica da 0.01 a 193 metri/giorno, velocità dell'acqua compresa tra 0.06 e 1.5 metri/giorno</li> </ul>  |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Da Aprile 1996 a Dicembre 1997   |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>      | Non riportata  |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica,</b> | Totale = 536.000 euro, inclusi 436.000 di costi di investimento e 100.000 euro per   |

|  |   |
|--|---|
| <b>comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b>   | progetto/installazione  |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b> | Le BPR, applicate a scala pilota, hanno riportato le concentrazioni dei contaminanti entro i limiti normativi; sono quindi molto efficaci per i solventi clorurati. |

4.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | Moffett Site – Mountain View, CA  |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | <p>Moffett Federal Airfield è un sito che gestiva in passato le operazioni di supporto, esercitazioni e manutenzione dei velivoli della Navy americana.</p> <p>Riparazioni e manutenzioni si sono svolte in sito per parecchi anni. Individuazione di contaminanti e attività di bonifica sono state avviate dal 1987.</p> <p>Il dipartimento Americano per la difesa dell'ambiente (ESTCP) ha avviato il trattamento con BPR come studio pilota volontario per il trattamento di una porzione di un plume molto esteso che interessava l'area.</p> |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | <p>Solventi clorurati derivanti da perdite da serbatoi di stoccaggio migrazioni on site di contaminanti da plume provenienti dalla Silicon Valley</p> <p>Massime concentrazioni rilevate durante le investigazioni del 1991:</p> <p>TCE (20,000 mcg/l)</p> <p>PCE (500 mcg/l)</p>   |
| <b>Matrici trattate</b>  | <p>suolo</p> <p>v <b>acque sotterranee</b></p> <p>sedimenti</p> <p>acque superficiali</p> <p>rifiuti</p> <p>fanghi</p> <p>altro</p>   |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Barriere Permeabili Reattive  |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | <p>- Sistema funnel and gate</p> <p>- la BPR è composta al 100% da ferro</p>  |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>granulare, è spessa 1,83 m, lunga 3 m e alta 5,48 m a partire da una profondità di 1,5 m dal piano campagna</p> <p>- la velocità dell'acqua attraverso la cella è stimata pari a 0,15 m/giorno (sono disponibili stime alternative)</p>   |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <p><b>scala pilota</b></p> <p>full-scale;</p>  |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p><b>efficienza/efficacia della tecnologia;</b></p> <p>raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative;</p> <p>tempi di applicazione</p> <p>scarsa produzione di rifiuti</p> <p>richieste specifiche della P.A.</p> <p>riduzione del rischio sanitario-ambientale</p> <p>riduzione del rischio ecologico</p> <p>disponibilità della tecnologia</p> <p>costi della tecnologia</p> <p>costi sociali</p> <p>applicabilità tecnica</p> <p>accettazione sociale</p> <p>benefici a breve termine</p> <p>benefici a lungo termine</p> <p>vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</p> <p>altro (specificare):.....;</p> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <p>Gli obiettivi previsti erano:</p> <p>(1) dimostrare la validità delle BPR nella bonifica di falde contaminate con idrocarburi clorurati</p> <p>(2) valutare l'efficacia a lungo termine della barriera da un punto idraulico fisso</p> <p>(3) raccogliere dati su performance e costi.</p> <p>Risultati:</p>  |

|   |   |
|---|---|
|   | <p>- i dati degli eventi nei mesi di Gennaio, Aprile e Luglio 1997 hanno mostrato che le concentrazioni di contaminanti si sono ridotte. Ad esempio, le concentrazioni di TCE misurate in pozzi a monte della barriera si sono ridotte al di sotto dei limiti normativi, così pure per il PCE e l'1.2-DCE</p> <p>- Un test traccia svolto nel Luglio 1997 ha mostrato un flusso complesso all'interno della barriera, con alcune componenti laterali e velocità di flusso inferiori a quelle previste in base alla preliminare caratterizzazione e modellazione del sito.</p> |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  | <p>1,06 milioni di litri di acque di falda trattate fino a Luglio 1997</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- sospetta presenza di DNAPL in falda</li> <li>- falda a 1,5 metri dal piano campagna</li> <li>- pozzi di estrazione sono stati posizionati in 5 unità idrogeologiche differenti</li> <li>- conduttività idraulica variabile tra 0.09 e 122 metri/giorno</li> </ul>   |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Da Aprile 1996 a Luglio 1997  |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  | Non riportata   |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | <p>270.540 euro in totale, compresi:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 250.000 euro costi di investimento</li> <li>- 21.400 euro per progettazione/installazione (che corrispondono a 936 euro per 3790 litri di acqua trattata)</li> </ul>  |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative,</b>  | Le BPR, applicate a scala pilota, hanno riportato le concentrazioni dei contaminanti entro i limiti normativi; si sono dimostrate   |

|  |  |
|--|--|
| <b>motivazioni<br/>dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b> | <b>dell'insuccesso</b> quindi molto efficaci per i solventi clorurati. |
|--|--|



5.

|  |  |
|--|--|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | Monticello Mill Tailings Site – Monticello, UT   |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | Nell'autunno del 1997, è stata condotta una dimostrazione per l'installazione di muri a diaframmi sottili attraverso la tecnica di jet grouting ad alta pressione al Groundwater Remediation Field Laboratory (GRFL) del National Test Site alla Base Dover Air Force. Sono state realizzate due barriere, costituite da 12 muri a diaframmi sottili interconnessi di cemento-bentonite.   |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | Nessuno  |
| <b>Matrici trattate</b>  | suolo<br>v <b>acque sotterranee</b><br>sedimenti<br>acque superficiali<br>rifiuti<br>fanghi<br>altro   |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Barriere Permeabili Reattive   |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- muri a diaframmi sottili in cemento e bentonite, installati utilizzando jet-grouting ad alta pressione</li> <li>- Progetto condotto in 2 fasi</li> <li>Fase 1: è consistita nella creazione di 4 piccole barriere (per refine grouting parameters);</li> <li>Fase 2: è consistita nella creazione di due cofferdams, ognuno avente diametro di 10,36 metri, costituiti da 12 diaframmi sottili interconnessi (ciascun diaframma con lunghezza compresa tra 3,96 e 4,87 metri)</li> <li>- barriere realizzate attraverso l'iniezione di</li> </ul> |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>miscela cemento-bentonite per una lunghezza di 2,3 metri all'interno della unità di argilla confinata (profondità totale 13,1 interi dal piano campagna); una barriera è stata coperta da una geomembrana per prevenire infiltrazioni</p> <p>- L'integrità delle barriere è stata testata attraverso pump tests, pulse tests, flood tests, e tecniche geofisiche</p>  |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <p><b>scala pilota</b></p> <p>full-scale;</p>  |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p><b>efficienza/efficacia della tecnologia;</b></p> <p>raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative;</p> <p>tempi di applicazione</p> <p>scarsa produzione di rifiuti</p> <p>richieste specifiche della P.A.</p> <p>riduzione del rischio sanitario-ambientale</p> <p>riduzione del rischio ecologico</p> <p>disponibilità della tecnologia</p> <p>costi della tecnologia</p> <p>costi sociali</p> <p>applicabilità tecnica</p> <p>accettazione sociale</p> <p>benefici a breve termine</p> <p>benefici a lungo termine</p> <p>vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</p> <p>altro (specificare):.....;</p> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <p>Obiettivi del progetto:</p> <p>- Costruzione di una barriera diaframma di contenimento sottile, ad alta pressione, mediante tecnologia jet grouting</p> <p>- verifica delle performance della barriera</p>  |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>attraverso metodi di monitoraggio e svariate verifiche</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Obiettivo di conducibilità idraulica: <math>1 \times 10^{-7}</math> cm/sec</li> </ul> <p>Risultati:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Test idraulici non mostrano criticità nella parte alta (i primi 7,62 metri, ovvero la zona insatura) della barriera; un difetto è stato individuato nei 3 metri inferiori della seconda barriera dipendente dalla presenza di una sottile zona a maggiore conducibilità idraulica</li> <li>- Test idraulici dimostrano inoltre che gli obiettivi di conducibilità idraulica sono stati raggiunti in tutti i punti ad eccezione di uno</li> </ul> |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Profondità di rinvenimento della falda 7,92 metri</li> <li>- L'acquifero superiore è fatto di sabbia con lenti di ghiaia e argilla, con valori di conducibilità idraulica compresi tra <math>2.8 \times 10^{-3}</math> e <math>1.2 \times 10^{-2}</math> cm/sec</li> <li>- unità di argilla confinata presente a 10 metri dal piano campagna</li> </ul>   |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Da Aprile 1996 a Luglio 1997   |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  | Non riportata  |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- costo unitario di 6,71 dollari/piede è stato previsto per la costruzione di 2 cofferdam utilizzando diaframmi sottili di profondità pari a 13,1 metri e lunghezza di 13 metri; questo costo non include il cemento/bentonite, il montaggio e lo smontaggio</li> <li>- costo unitario di 8,21 dollari/piede è stato previsto per la costruzione di un cofferdam</li> </ul>   |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>presso il sito Dover AFB, dove si è svolto il test, includendo in questo il montaggio e lo smontaggio;</p> <p>- costi molto più elevati si sono previsti per la costruzione di un sito per rifiuti a più basso livello di radioattività (low level radioactive waste site)</p>                              |
| <p><b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b></p> | <p>Gli obiettivi della dimostrazione sono stati raggiunti in tutti i punti, ad eccezione di uno. Si può suggerire in casi come questo di approfondire gli studi sulla conducibilità idraulica verticale che deve essere trascurabile rispetto a quella orizzontale nel caso di applicazioni a larga scala;</p> |

6.

|  |  |
|--|--|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Haardkrom Site, Kolding, Denmark</li> <li>- Chalk River Laboratories, Ontario, Canada</li> <li>- Nickel Rim Mine Site, Sudbury, Ontario, Canada</li> <li>- Tonolli Superfund Site, Nesquehoning, Pennsylvania</li> <li>- U.S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina</li> </ul> |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | I cinque siti sono stati scelti per l'applicazione a scala pilota di BPR per il trattamento di acque di falda contaminata da metalli e materiali inorganici. Sono stati utilizzati molti mezzi reattivi e i risultati sono disponibili.  |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | <p>Solventi clorurati metalli, composti inorganici e radionuclidi</p> <p>per TCE massima concentrazione influente di 4,32 mg/l</p> <p>metalli e composti inorganici: cromo esavalente, nickel, ferro, solfato, piombo, cadmio, arsenico, zinco, rame</p> <p>stronzio-90</p>  |
| <b>Matrici trattate</b>  | <p>suolo</p> <p>v <b>acque sotterranee</b></p> <p>sedimenti</p> <p>acque superficiali</p> <p>rifiuti</p> <p>fanghi</p> <p>altro</p>  |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Barriere Permeabili Reattive   |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  |  |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>  | <p>scala pilota</p> <p><b>full-scale;</b></p>  |

|   |   |
|---|---|
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <b>efficienza/efficacia della tecnologia;</b><br>raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative;<br>tempi di applicazione<br>scarsa produzione di rifiuti<br>richieste specifiche della P.A.<br>riduzione del rischio sanitario-ambientale<br>riduzione del rischio ecologico<br>disponibilità della tecnologia<br>costi della tecnologia<br>costi sociali<br>applicabilità tecnica<br>accettazione sociale<br>benefici a breve termine<br>benefici a lungo termine<br>vincoli istituzionali/organizzativi/sociali<br>altro (specificare):.....; |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | In tre dei cinque casi studio (Nickel Rim Mine Site, Chalk River Laboratories, U.S. Coast Guard Support Center) si stanno raggiungendo o sono stati raggiunti gli obiettivi previsti, secondo le informazioni disponibili. In questi tre siti, le concentrazioni dei contaminati sono state ridotte entro gli obiettivi di bonifica sito-specifici. In Haardkrom Site non sono stati raggiunti gli obiettivi previsti, mentre non esisitono dati del Tonolii Superfund Site.  |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>                |   |
| <b>Durata dell'intervento</b>                                       | Date di installazione dal 1995 (Nickel Rim Site); 1999 (Haardkrom Site)   |

|   |  |
|---|--|
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  | Non riportata  |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | Informazioni sui costi di installazione (esclusi i costi del progetto dove previsto) sono disponibili per quattro dei cinque siti studio:<br>250.000 dollari (167.000 euro) Haardkrom site<br>300.000 dollari (200.400 euro) Chalk River Laboratories<br>30.000 dollari (20.400 euro) Nickel Rim Mine Site<br>500.000 dollari (334.000 euro) U.S. Coast Guard Support Center |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | I muri continui (continuous walls) sono stati utilizzati per intercettare e trattare acque di falda contaminati da metalli. In generale, l'installazione di muri continui e l'utilizzo di diversi mezzi reattivi (carbonio organico, limestone, zeolite) in diverse condizioni ambientali ha portato a buoni risultati.  |

7.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Copenhagen Freight Yard, Copenhagen, Danimarca</li> <li>- Former Manufacturing Site, Fairfield, New Jersey</li> <li>- Industrial Site, Manning, South Carolina</li> <li>- Kansas City Plant, Kansas City, Missouri</li> <li>- Shaw Air Force Base (AFB), Sumter, South Carolina</li> <li>- Borden Aquifer, Ontario Canada</li> </ul> |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | I siti sono stati scelti per l'applicazione a scala pilota di BPR per il trattamento di acque di falda contaminata da solventi clorurati.   |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | <p>Solventi clorurati</p> <p>PCE, TCE, DCE, DCA, VC</p> <p>per solventi clorurati massima concentrazione influente di 250,000 mg/l (TCE)</p>  |
| <b>Matrici trattate</b>  | <p>suolo</p> <p>v <b>acque sotterranee</b></p> <p>sedimenti</p> <p>acque superficiali</p> <p>rifiuti</p> <p>fanghi</p> <p>altro</p>   |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Barriere Permeabili Reattive  |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | <p>Utilizzo di muri continui per il trattamento di acque di falda contaminate da solventi clorurati:</p> <p>Copenhagen Freight Yard: scavo supportato, utilizzando ferro</p> <p>Former Manufacturing Site: scavo supportato, utilizzando ferro e sabbia</p> <p>Industrial Site: trincea continua, utilizzando</p>   |



|   |  |
|---|--|
|   | <p>ferro e sabbia</p> <p>Kansas City Plant: scavo supportato, utilizzando ferro e sabbia</p> <p>Shaw Air Force Base: trincea continua, utilizzando ferro e sabbia</p> <p>Borden Aquifer: scavo supportato, utilizzando ferro e sabbia</p>  |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <p>scala pilota</p> <p><b>full-scale e dimostrazioni di campo</b></p>  |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p><b>efficienza/efficacia della tecnologia;</b></p> <p>raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative;</p> <p>tempi di applicazione</p> <p>scarsa produzione di rifiuti</p> <p>richieste specifiche della P.A.</p> <p>riduzione del rischio sanitario-ambientale</p> <p>riduzione del rischio ecologico</p> <p>disponibilità della tecnologia</p> <p>costi della tecnologia</p> <p>costi sociali</p> <p>applicabilità tecnica</p> <p>accettazione sociale</p> <p>benefici a breve termine</p> <p>benefici a lungo termine</p> <p>vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</p> <p>altro (specificare):.....;</p> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <p>I limiti e gli obiettivi di bonifica variano da sito a sito, (da livelli di non contaminazione e 340 mg/l). Per i sei casi studio, si hanno dati disponibili; per 4 di questi (the Copenhagen Freight Yard, the Former Manufacturing Site, the Industrial Site, and the Kansas City Plant) si hanno informazioni anche sugli obiettivi di</p>   |

|   |   |
|---|---|
|   | bonifica. In questi, si stanno raggiungendo o sono stati raggiunti gli obiettivi previsti, secondo le informazioni disponibili. Nei siti, le concentrazioni dei contaminati sono state ridotte entro i limiti previsti dagli obiettivi di bonifica e oggi variano tra nessuna contaminazione e 340 mg/l.  |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  |   |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Date di installazione variano dal 1991 (Borden Aquifer) e il 1998 (Copenhagen Freight Yard)   |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  | Non riportata   |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | Informazioni sui costi di installazione sono disponibili per tutti i siti studio. I costi totali di installazione variarono da 30.000 dollari (20.040 euro) del Borden Aquifer 1,3 milioni di dollari per Kansas City Plant. Il progetto al Borden Aquifer era a scala pilota e i costi di installazione escludevano i costi del laboratorio e del mezzo reattivo, che era stato donato. Il progetto a Kansas City era a larga scala e prevedeva delle BPR lunghe complessivamente 40 metri. I costi del progetto variavano da 50,000 dollari (33.400 euro) per l'Industrial Site a 200.000 dollari (133600 euro) per il Kansas City. |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa,</b>  | I muri continui (continuous walls) sono stati utilizzati per intercettare e trattare acque di falda contaminati da metalli. In generale,  |

|  |  |
|--|--|
| <b>motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b> | l'installazione di muri continui e l'utilizzo di diversi mezzi reattivi in diverse condizioni ambientali ha portato a buoni risultati. |
|--|--|

8.

|  |  |
|--|--|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- F.E. Warren Air Force Base, Cheyenne, Wyoming</li> <li>- Lake City Army Ammunition Plant, Independence, Missouri</li> <li>- Seneca Army Depot, Romulus, New York</li> <li>- Somersworth Sanitary Landfill, Somersworth, New Hampshire</li> <li>- Watervliet Arsenal, Watervliet, New York</li> <li>- Rocky Flats Environmental Technology, Solar Ponds Plume, Golden, Colorado</li> <li>- Rocky Flats Environmental Technology, East Trenches Site, Golden, Colorado</li> <li>- Bodo Canyon/ Durango, Colorado</li> </ul> |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | I siti sono stati scelti per l'applicazione a scala pilota di BPR per il trattamento di acque di falda contaminata da solventi clorurati.  |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | <p>Solventi clorurati, tetracloruro di carbonio, cloroformio, cloruro di metilene, metalli, composti inorganici e radionuclidi</p> <p>Solventi clorurati compresi PCE, TCE, DCE, VC</p> <p>massima concentrazione: 21,100 mg/l (TCE) per solventi clorurati, 4,770 mg/l (VOCs) e 170,000 mg/l (nitrato) per composti inorganici</p>  |
| <b>Matrici trattate</b>  | <p>suolo</p> <p>v <b>acque sotterranee</b></p> <p>sedimenti</p> <p>acque superficiali</p> <p>rifiuti</p> <p>fanghi</p> <p>altro</p>  |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Barriere Permeabili Reattive utilizzando ferro   |

|   |   |
|---|---|
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>- F.E. Warren Air Force Base: applicazione a larga scala, scavo supportato, utilizzando ferro e sabbia</li> <li>- Lake City Army Ammunition Plant: applicazione a larga scala, scavo supportato, utilizzando ferro e sabbia</li> <li>- Seneca Army Depot: applicazione a larga scala, trince continua, utilizzando ferro e sabbia</li> <li>- Somersworth Landfill: applicazione a larga scala, scavo supportato, utilizzando ferro e sabbia</li> <li>- Watervliet Arsenal: applicazione a larga scala, scavo supportato, utilizzando ferro e sabbia</li> <li>- Rocky Flats, Solar Ponds: zona di reazione centrale del funnel and gate a grande scala, scavo supportato, utilizzando ferro e schegge di legna</li> <li>- Rocky Flats, East Trenches: zona di reazione centrale del funnel and gate a grande scala, scavo supportato, utilizzando ferro e ghiaia</li> <li>- Bodo Canyon: reazione a scala pilota, non riportato il metodo di installazione, ferro e lana di rame e acciaio</li> </ul> |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | scala pilota<br><b>full-scale e dimostrazioni di campo</b>  |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <b>efficienza/efficacia della tecnologia;</b><br>raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative;<br>tempi di applicazione<br>scarsa produzione di rifiuti  |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>richieste specifiche della P.A.</p> <p>riduzione del rischio sanitario-ambientale</p> <p>riduzione del rischio ecologico</p> <p>disponibilità della tecnologia</p> <p>costi della tecnologia</p> <p>costi sociali</p> <p>applicabilità tecnica</p> <p>accettazione sociale</p> <p>benefici a breve termine</p> <p>benefici a lungo termine</p> <p>vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</p> <p>altro (specificare):.....;</p>   |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b> | <p>Utilizzo di BPR con ferro quale mezzo reattivo con un additivo per trattare le acque di falda contaminate con solventi clorurati.</p> <p>I limiti e gli obiettivi di bonifica variano da sito a sito, (da livelli di non contaminazione a 100 mg/l).</p> <p>Dei sette casi studio, (F.E. Warren Air Force Base, Somersworth Sanitary Landfill, Watervliet Arsenal, and both Rocky Flats sites), cinque stanno raggiungendo o hanno raggiunto gli obiettivi di bonifica, riducendo le concentrazioni dei contaminanti (variabili da livelli di nessuna contaminazione a 100 mg/l).</p> <p>Nel sito Seneca Army Depot non sono stati raggiunti gli obiettivi di bonifica per il DCE, e i risultati non sono disponibili per il sito Lake City Army Ammunition Plant. Il Bodo Canyon è uno studio pilota, ma le concentrazioni di contaminanti sono state sostanzialmente ridotte.</p> |

|   |  |
|---|--|
|   |  |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  |  |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Date di installazione variano dal 1995 (Bodo Canyon) al 2000 (Lake City Army Ammunition Plant e Somersworth Sanitary Landfill)   |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  | Non riportata  |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | Informazioni sui costi di installazione sono disponibili per 4 degli 8 progetti:<br>F.E. Warren Air Force Base: \$2.400.000 (1.603.200 euro),<br>Seneca Army Depot: \$350.000 (233.800 euro),<br>-Somersworth Sanitary Landfill \$2.000.000 (1.336.000 euro)<br>-Watervliet Arsenal - \$278,000 (185.704 euro)   |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | I risultati delle presenti applicazioni (sette a larga scala e una a scala pilota) dipendono dalle diverse configurazioni della BPR aventi ferro con additivi e dall'adattabilità di tali agenti per indirizzare la contaminazione negli specifici siti. Tali agenti sono stati combinati con il ferro per diverse ragioni, incluse la verifica delle condizioni di flusso della falda all'interno della zona reattiva, il trattamento di contaminanti aggiuntivi non indirizzati dal solo ferro e la riduzione dei costi di progetto. |

9.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | <p>Aircraft Maintenance Facility, Southern Oregon</p> <p>Federal Highway Administration Facility, Lakewood, Colorado</p> <p>Former Manufacturing Site, Seattle, Washington</p> <p>Industrial Site, Coffeyville, Kansas</p> <p>Intersil Semiconductor Site, Sunnyvale, California</p> <p>Vapokon Petrochemical Work, Sonderso, Denmark</p> <p>Alameda Point, Alameda, California</p> <p>Area 5, Dover Air Force Base (AFB), Dover, Delaware</p> <p>Lowry AFB, Denver, Colorado</p> <p>Moffett Federal Airfield, Mountain View, California</p> <p>Former Mill Site, Monticello, Utah</p> <p>East Garrington, Alberta, Canada</p> <p>Fry Canyon Site, Fry Canyon, Utah</p> <p>Y-12 Site, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee</p> |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | <p>Applicazione di BPR con sistema funnel and gate per trattamento di falda contaminata</p>   |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | <p>Solventi clorurati, metalli, composti inorganici e radionuclidi</p> <p>PCE, TCE, DCE, DCA, cloruro di vinile, diclorometano</p> <p>Benzene, toluene, etilbenzene, xylene, freon</p> <p>Uranio, arsenico, manganese, selenio e vanadio</p>  |



|   |   |
|---|---|
|   | massima concentrazione: 50 mg/l (PCE); 60 mg/l (freon); 20.70 mg/l (uranio)   |
| <b>Matrici trattate</b>                     | <p>suolo</p> <p>v <b>acque sotterranee</b></p> <p>sedimenti</p> <p>acque superficiali</p> <p>rifiuti</p> <p>fanghi</p> <p>altro</p>   |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>               | <p>Barriere Permeabili Reattive configurazione funnel and gate. Essa consiste nell'utilizzo di barriere che catturano e indirizzano il flusso di acqua attraverso uno o più gates, dove avviene il trattamento. In molti casi, i funnel sono costituiti da sheet piling oppure slurry cutoff walls. Spesso tale sistema si utilizza per indirizzare il flusso di acqua verso una zona reattiva (in tal caso si parla di sistema "trench and gate").</p>   |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b> | <p>Aircraft Maintenance Facility- trincea continua, scavo supportato, ferro e sabbia</p> <p>Federal Highway Administration Facility - scavo supportato, ferro</p> <p>Former Manufacturing Site - scavo supportato, ferro e sabbia</p> <p>Industrial Site – metodo di costruzione non riportato, ferro</p> <p>Intersil Semiconductor Site – metodo di costruzione non riportato, ferro</p> <p>Vapokon Petrochemical Work – scavo supportato, ferro</p> <p>Alameda Point – scavo supportato, ferro e ossigeno</p> |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>Area 5, Dover Air Force Base (AFB) – scavo supportato, ferro</p> <p>Lowry AFB – scavo supportato, ferro</p> <p>Moffett Federal Airfield – trincea continua, ferro</p> <p>Former Mill Site - scavo supportato, ferro</p> <p>East Garrington – scavo supportato, ossigeno</p> <p>Fry Canyon Site - metodo di installazione non riportato, ferro, ossido ferrico amorfo e fosfato</p> <p>Y-12 Site, Oak Ridge National Laboratory - scavo supportato, ferro</p>  |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <p>scala pilota</p> <p><b>larga scala e dimostrazioni di campo</b></p>   |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p><b>efficienza/efficacia della tecnologia;</b></p> <p>raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative;</p> <p>tempi di applicazione</p> <p>scarsa produzione di rifiuti</p> <p>richieste specifiche della P.A.</p> <p>riduzione del rischio sanitario-ambientale</p> <p>riduzione del rischio ecologico</p> <p>disponibilità della tecnologia</p> <p>costi della tecnologia</p> <p>costi sociali</p> <p>applicabilità tecnica</p> <p>accettazione sociale</p> <p>benefici a breve termine</p> <p>benefici a lungo termine</p> <p>vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</p> <p>altro (specificare):.....;</p> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <p>I limiti e gli obiettivi di bonifica variano da sito a sito.</p> <p>Dati sui casi studio sono disponibili per sette</p>   |

|   |   |
|---|---|
|   | progetti a larga scala inclusi nel report (Aircraft Maintenance Facility, Federal Highway Administration Facility, Former Manufacturing Site, Industrial Site, Intersil Semiconductor Site, Vapokon Petrochemical Work, and Former Mill Site). Per cinque dei sette casi suddetti, i dati riportano quanto segue: per i composti organici volatili (VOCs) si sono raggiunti gli obiettivi di bonifica, le concentrazioni per gli altri contaminanti si sono ridotte da valori superiori a 50 mg/l a concentrazioni inferiori ai massimi livelli di contaminante consentiti (MCL).       |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  |   |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Date di installazione variano dal 1995 (Intersil and East Garrington) al 2000 (Alameda Point)   |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  | Non riportata   |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | <p>Informazioni sui costi di installazione sono disponibili per 13 dei 14 progetti. Non disponibili informazioni riguardo ai costi di manutenzione.</p> <p>Costi per la progettazione variano tra 20.000 e 160.000 euro (30.000 e 240.000 dollari) per 4 siti (Former Manufacturing Facility, Vapokon Petrochemical Work, Moffett Federal Airfield, and Fry Canyon Site). I costi di installazione (escluso il costo del progetto se previsto) variano da 45.000 per East Garrington a 670.000 euro (da 67.200 a 1 milione di dollari) per Federal Highway Administration Facility,</p> |

|  |   |
|--|---|
|  | Intersil Semiconductor, and Y-12 sites.   |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b> | I risultati delle presenti applicazioni (sette a larga scala e una a scala pilota) dipendono dalle diverse BPR aventi una configurazione funnel and gate ferro utilizzate per il trattamento di acque di falda contaminate da solventi clorurati, altri contaminanti organici e/o contaminanti inorganici. L'efficacia di tale configurazione dipende dalle diverse condizioni ambientali e dalla adattabilità di molti mezzi reattivi. |

10.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | <p>Caldwell Trucking, Northern New Jersey</p> <p>Former Dry Cleaning Facility, Westphalia, Germany</p> <p>Former Industrial Site, Brunn Am Gebirge, Austria</p> <p>Arrowhead Associates Former Metal Plating Operation</p> <p>Superfund Site, Montross, Virginia</p> <p>Marzone Inc., Chevron Chemical Company, Tifton, Georgia</p> <p>Tacony Warehouse, Philadelphia, Pennsylvania</p> <p>100D Area, Hanford Site, Hanford, Washington</p> <p>Cape Canaveral Air Force Station, Cape Canaveral, Florida</p> <p>Launch Complex 34, Cape Canaveral Air Force Station, Cape Canaveral, Florida</p> <p>DuPont, Oakley, California</p> <p>DuPont, Kinston, North Carolina</p> <p>Industrial Site, Belfast, Northern Ireland</p> <p>Massachusetts Military Reservation (MMR) CS-10 Plume, Falmouth, Massachusetts</p> <p>SAFIRA Test Site, Bitterfeld, Germany</p> <p>Savannah River Site TNX Area/ Aiken, South Carolina</p> <p>X-625 Groundwater Treatment Facility, Portsmouth Gaseous Diffusion Plant, Piketon, Ohio</p> |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> |   |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | <p>Solventi clorurati, BTEX, pesticidi, freon, metalli e radionuclidi</p> <p>PCE, TCE, DCE, DCA, VC, diclorometano, cloro benzene, cloroformio e diclorobenzene</p> <p>massima concentrazione: 390 mg/l (TCE); 94 mg/l per gli</p>  |

|   |  |
|---|--|
|   | xileni   |
| <b>Matrici trattate</b>                     | <p>suolo</p> <p>v <b>acque sotterranee</b></p> <p>sedimenti</p> <p>acque superficiali</p> <p>rifiuti</p> <p>fanghi</p> <p>altro</p>  |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>               | <p>Barriere Permeabili Reattive utilizzando iniezione e altre tecnologie di installazione emergenti per il trattamento di acque di falda contaminate</p>   |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b> | <p>Caldwell Trucking – Larga scala, fratturazione idraulica, utilizzando ferro</p> <p>Former Dry Cleaning Facility – Larga scala, mandrino, utilizzando ferro con spugne di ferro</p> <p>Former Industrial – Larga scala, jetting, utilizzando carbone attivo</p> <p>Arrowhead Associates Former Metal Plating Operation – Larga scala, fratturazione idraulica, utilizzando ferro</p> <p>Marzone Inc./Chevron Chemical Company – Funnel and gate a larga scala, utilizzando carbone attivo</p> <p>Tacony Warehouse – Larga scala, casse trivellate, utilizzando ferro</p> <p>100D Area, Hanford Site – Scala pilota, iniezione, utilizzando ditonito di sodio</p> <p>Cape Canaveral Air Force Station – Scala pilota, jetting, utilizzando ferro</p> <p>Launch Complex 34, Cape Canaveral Air Force Station – Scala pilota, deep soil mixing, utilizzando ferro e ghiaia</p> <p>DuPont/ Oakley – Scala pilota, fratturazione idraulica, utilizzando ferro granulare</p> <p>DuPont/ Kinston – Scala pilota, fratturazione idraulica, utilizzando ferro granulare</p> |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>Industrial Site – Scala pilota, metodo di installazione non riportato, utilizzando ferro</p> <p>Massachusetts Military Reservation (MMR) CS-10 Plume – Scala pilota, fratturazione idraulica, utilizzando ferro</p> <p>SAFIRA Test Site – Reazione a scala pilota, pozzi di largo diametro, utilizzando sistemi di attivazione all'idrogeno</p> <p>Savannah River Site TNX Area – Reazione a scala pilota, metodi di installazione non riportato, ferro</p> <p>X-625 Groundwater Treatment Facility – Reazione a scala pilota, pozzi orizzontali, ferro</p>   |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <p>scala pilota</p> <p><b>larga scala e dimostrazioni di campo</b></p>   |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p><b>efficienza/efficacia della tecnologia;</b></p> <p>raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative;</p> <p>tempi di applicazione</p> <p>scarsa produzione di rifiuti</p> <p>richieste specifiche della P.A.</p> <p>riduzione del rischio sanitario-ambientale</p> <p>riduzione del rischio ecologico</p> <p>disponibilità della tecnologia</p> <p>costi della tecnologia</p> <p>costi sociali</p> <p>applicabilità tecnica</p> <p>accettazione sociale</p> <p>benefici a breve termine</p> <p>benefici a lungo termine</p> <p>vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</p> <p>altro (specificare):.....;</p> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <p>I limiti e gli obiettivi di bonifica variano da sito a sito, da valori trascurabili o nulli a 2.13 mg/l.</p> <p>Di sei progetti a larga scala, in due casi (Marzone and Tacony) si sono raggiunti o si stanno raggiungendo gli</p>  |

|   |   |
|---|---|
|   | obiettivi di bonifica, in un caso (Caldwell Trucking) non sono stati raggiunti. Per i restanti progetti a larga scala, gli obiettivi non sono stati raggiunti o non sono disponibili dati. Informazioni quantitative rispetto a tali obiettivi non sono disponibili per tutti i siti. In quei siti per i quali si hanno informazioni, le concentrazioni di contaminante sono state ridotte al di sotto degli obiettivi di bonifica sito-specifici in intervalli compresi tra concentrazioni trascurabili e 2.13 mg/l. |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  |   |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Date di installazione variano dal 1995 (Industrial site) al 2002  |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  | Non riportata   |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | Informazioni sui costi di installazione sono disponibili per 14 dei 16 progetti. Disponibili costi di installazione e progettazione ma non costi per la manutenzione. Costi per la progettazione variano tra 20.000 e 200.000 euro (30.000 e 292.000 dollari) per sito. Costi per l'installazione variano tra 90.000 e 3.300.000 milioni di euro (130.000 e 5 milioni di dollari) per sito.   |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | Iniezioni e altre tecnologie sono state utilizzate nel recente passato per molte ragioni, incluse la possibilità di evitare un importante disturbo del materiale e consentire il posizionamento diretto del mezzo reattivo nelle zone contaminante.   |



11.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | Oak Ridge National Laboratory<br>Oak Ridge, Tennessee   |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | L'S-3 Ponds al Oak Ridge National Laboratory, l'Oak Ridge Reservation Y-12 Plant in Oak Ridge, Tennessee, sono stati usati come siti di stoccaggio di rifiuti contenenti uranio. Questo ha portato a tre percorsi di migrazione di contaminanti nel sito – due nella falda superficiale, uno in quella profonda. Sono state quindi condotte delle dimostrazioni di campo in situ per il trattamento dei contaminanti presenti nella falda superficiale. |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | Composti radioattivi<br>concentrazioni di uranio in sito comprese tra 1.7 mg/l e 2.6 mg/l.<br>La contaminazione è derivata dalla presenza di liquidi contenenti uranio nelle acque superficiali   |
| <b>Matrici trattate</b>  | suolo<br>v <b>acque sotterranee</b><br>sedimenti<br>acque superficiali<br>rifiuti<br>fanghi<br>altro  |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | 2 BPR per il trattamento di acque di falda contenenti uranio, una con sistema funnel and gate (FGBPR) e una con trincea (TBPR)  |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | FGBPR<br>Trincea costituita da 2 pareti di sabbia lunghe 67 metri (220 piedi) e profonde 7.6 m (25 piedi) utilizzata per indirizzare il contaminante verso la zona di trattamento; le due zone separate da una barriera verticale impermeabile in HDPE sistemata nel mezzo della trincea. Due diversi sistemi:  |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>55 contenitori da 208 litri (55 galloni) ciascuno in serie; regolazione pH attraverso idrossido di magnesio, ferro e sabbia; ferro zerovalente per la rimozione dell'uranio; ferro e torba per la rimozione dei nitrati.</p> <p>Cella elettrochimica; una batteria da 208 litri (55 galloni) equipaggiata con elettrodi e riempita di ferro zerovalente; corrente applicata per incrementare il pH dell'acqua al fine di aumentare la capacità reattiva del ferro; installati dei pozzi nella zona reattiva per indirizzare l'acqua da trattare attraverso il sistema</p> <p>TBPR</p> <p>Trincea lunga 68 metri (225 piedi) e profonda 9 metri, (30 piedi) installata sub-parallelamente al flusso con una barriera impermeabile sistemata nel lato a valle della trincea stessa; il flusso attraversa una sezione del mezzo reattivo (ferro) nel mezzo della trincea (8 x 0.6 x 9 metri) (26 x 2 x 30 piedi) poi attraversa lo strato di ghiaia.</p> |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <p>scala pilota</p> <p><b>dimostrazioni di campo</b></p>   |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p><b>efficienza/efficacia della tecnologia;</b></p> <p>raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa;</p> <p>tempi di applicazione</p> <p>scarsa produzione di rifiuti</p> <p>richieste specifiche della P.A.</p> <p>riduzione del rischio sanitario-ambientale</p> <p>riduzione del rischio ecologico</p> <p>disponibilità della tecnologia</p> <p>costi della tecnologia</p> <p>costi sociali</p> <p>applicabilità tecnica</p> <p>accettazione sociale</p> <p>benefici a breve termine</p>  |

|   |  |
|---|--|
|   | benefici a lungo termine<br>vincoli istituzionali/organizzativi/sociali<br>altro (specificare):.....;  |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>   | Ridurre la contaminazione della falda presso il Bear Creek; non individuati degli obiettivi di bonifica  |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  | falda superficiale - zona non consolidata; basso gradiente idraulico<br>falda profonda – substrato impermeabile<br>terreno (thick) 6-9 metri (20-30 piedi); bassa permeabilità ad eccezione della zona di transizione<br>FGBPR: 500.000 litri (133.000 galloni)<br>TBPR: 758.000-1.516.000 litri(200.000-400.000 galloni)  |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Dall'Agosto 1997 all'Agosto 1999   |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  | Non riportata  |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | Costi attuali di installazione per FGBPR: 630.000 euro (943.000 dollari)<br>Costi per TBPR non sono riportati  |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | I dati mostrano che la concentrazione di uranio è stata ridotta del 99.6% con le FGBPR e del 90% dalla TBPR. Durante le dimostrazioni, si sono avuti dei problemi a causa dell'aumento del carico piezometrico nella parte a valle della trincea, che hanno influenzato l'efficacia del sistema; sono state quindi adottate delle modifiche del sistema per risolvere il problema. |

12.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | U.S. Coast Guard; Elisabeth city, North Carolina  |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | L'SCEC è un centro per le operazioni di supporto, esercitazione, e manutenzione dell'USCG flotta aerea. Nella base, durante la demolizione di un ex area per la cromatura, che aveva funzionato per 30 anni, si è trovato del terreno contaminato da cromo in elevate concentrazioni. Indagini successive hanno individuato oltre al cromo la presenza di solventi clorurati. Diverse sono le fonti. La BPR a larga scala installata era parte di un insieme di misure associate a un insieme di indagini svolte sull'area. |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | Solventi clorurati e metalli pesanti; massime concentrazioni rilevate: TCE (>4.32 mcg/l) e cromo esavalente (>3.43 mcg/l). Fonti della contaminazione: perdite e sversamenti da tubazioni e buchi nel pavimento   |
| <b>Matrici trattate</b>  | suolo<br>v <b>acque sotterranee</b><br>sedimenti<br>acque superficiali<br>rifiuti<br>fanghi<br>altro  |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | BPR   |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | Dimensioni della BPR: 100% ferro granulare, larghezza 0.6 metri (2 piedi), lunghezza 46 metri (152 piedi), (da 4-8 piedi a 24 piedi) da 1.2, 2.4 a 7.3 metri sotto il piano campagna.<br><br>La BPR costituita da circa 450 tonnellate di ferro zerovalente posizionato in uno strato a bassa conducibilità alla profondità di circa 6.7 metri. Il tempo necessario è stato stimato in 21 ore. La velocità attraverso la barriera si è mantenuta su valori di 0.06 e  |

|   |  |
|---|--|
|   | 0.12 metri/giorno.   |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | scala pilota<br><b>larga scala</b>   |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <b>efficienza/efficacia della tecnologia;</b><br>raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative;<br>tempi di applicazione<br>scarsa produzione di rifiuti<br>richieste specifiche della P.A.<br>riduzione del rischio sanitario-ambientale<br>riduzione del rischio ecologico<br>disponibilità della tecnologia<br>costi della tecnologia<br>costi sociali<br>applicabilità tecnica<br>accettazione sociale<br>benefici a breve termine<br>benefici a lungo termine<br>vincoli istituzionali/organizzativi/sociali<br>altro (specificare):.....;  |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | Trattare acque di falda contaminate da TCE e cromo esavalente. Gli obiettivi di bonifica sono gli standard per le acque potabili, oltreché le seguenti concentrazioni per l'acquifero a valle della barriera: TCE (5 ug/l) e Cr+6 (0.1 ug/l). Un obiettivo secondario era di contenere la parte di plume contaminato a monte della zona reattiva.<br>Concentrazioni di cromo esavalente sempre inferiori agli obiettivi di bonifica in tutti i pozzi di monitoraggio a valle nel Novembre 96 e Novembre 97. Per il TCE, le concentrazioni erano inferiori agli obiettivi sono il 4 dei 6 pozzi di monitoraggio a valle nel Settembre 1997.<br>Uno studio pilota effettuato nel 1994 e 1995 ha dimostrato l'efficacia della tecnologia scelta |

|   |   |
|---|---|
|   | I dati indicano comunque che il plume di TCE non è stato ridotto; non è stata individuata precisamente la ragione delle elevate concentrazioni di TCE in alcuni pozzi di monitoraggio a valle del sistema   |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  | 9.854.000 litri di acque trattate (stimati)<br>Sospettata la presenza di DNAPL in sito<br>Falda a 1.8 metri (6 piedi) dal piano campagna<br>La BPR è stata posizionata all'interno di un acquifero  |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Luglio 96 - Luglio 97   |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  | Non riportata   |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | Costi stimati per la BPR: 390.000 euro (585.000 dollari), ovvero 150 euro per 3.79 litri (225 dollari per 1,000 galloni) di acqua trattata<br>Circa 2.672.000 euro (4.000.000 dollari) per costruzione e manutenzione per un classico sistema P&T |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | Le concentrazioni di cromo esavalente sono state ridotte entro gli standard previsti, mentre in alcuni pozzi di monitoraggio le concentrazioni di TCE rilevate erano ad essi superiori.   |

13.

|  |  |
|--|--|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | Marshall Space Flight Center; Huntsville, ALABAMA  |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | L'MSFC è un centro federale di ricerca e sviluppo localizzato all'interno del Redstone Arsenal ad Huntsville (ALABAMA). Negli anni '40, l'RSA produceva munizioni e dal 1949 al 1960 per lo sviluppo di sistemi teleguidati di missili. Dal 1960, l'MSFC è stato utilizzato per supportare il programma spaziale USA, compreso lo sviluppo di navicelle spaziali e missili. Contaminazione da solventi è stata individuata sia nel terreno che nella falda, in particolare composti organici volatili clorurati. Sono stati individuati 5 plume di cVOC lungo 14 aree contaminate che probabilmente continuano a contaminare la falda presente |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | Composti organici volatili clorurati (cVOCs)<br>Concentrazioni di TCE in falda superiore a 72.8 ug/l<br>Contaminazione derivante da rifiuti contenenti solventi delle operazioni di testing di missili   |
| <b>Matrici trattate</b>  | suolo<br>v <b>acque sotterranee</b><br>sedimenti<br>acque superficiali<br>rifiuti<br>fanghi<br>altro   |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Riduzione chimica in situ  |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | riduzione chimica in situ utilizzando ferro zerovalente con fratturazione pneumatica è stata testata al SA-2<br>fratturazione pneumatica utilizzata con iniezione di gas nitrogeno nel terreno; il gas è servito per creare dei percorsi preferenziali nella frangia capillare a bassa permeabilità al di sotto della zona di rifiuti<br>a seguito della fatturazione, la polvere di ferro zerovalente   |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>è stata miscelata con acqua in pressione per creare uno (slurry)</p> <p>(11.000 pounds) di ferro zerovalente sono stati iniettati per ridurre (55 pounds) di TCE; la quantità di ferro per TCE (in peso) era 200:1; average slurry delivery pressure - 60 psi</p>   |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <p>scala pilota</p> <p><b>dimostrazioni di campo</b></p>   |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p><b>efficienza/efficacia della tecnologia;</b></p> <p>raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative;</p> <p>tempi di applicazione</p> <p>scarsa produzione di rifiuti</p> <p>richieste specifiche della P.A.</p> <p>riduzione del rischio sanitario-ambientale</p> <p>riduzione del rischio ecologico</p> <p>disponibilità della tecnologia</p> <p>costi della tecnologia</p> <p>costi sociali</p> <p>applicabilità tecnica</p> <p>accettazione sociale</p> <p>benefici a breve termine</p> <p>benefici a lungo termine</p> <p>vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</p> <p>altro (specificare):.....;</p> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <p>Dimostrazioni di campo della riduzione chimica in situ utilizzando iniezione e barriere reattive per trattare acqua di falda contaminata da composti organici volatili clorurati in un sito contenente esplosivi. L'obiettivo era quello di valutare l'efficacia della riduzione chimica in situ utilizzando il processo "ZVI Ferox SM" per trattare il TCE in SA2. Per lo studio pilota non sono stati individuati obiettivi specifici di bonifica.</p>  |



|   |   |
|---|---|
|   | <p>Tra Luglio 2000 e Marzo 2002, il test pilota in SA-2 ha ridotto le concentrazioni di TCE in due aree dove sono stati sistemati dei pozzi di monitoraggio del 52 e del 90%, rispettivamente:</p> <p>le concentrazioni di TCE si sono ridotte nei primi 13 mesi successivi all'iniezione e poi hanno iniziato a crescere (indicando un rimbalzo); il monitoraggio è continuato per valutare questo effetto;</p> <p>Dal Marzo 2002, i prodotti di degradazione del TCE, inclusi DCE, VC e cloruri erano presenti in falda, e il potenziale redox per la falda andava verso condizioni sempre più di riduzione, indicando che la riduzione chimica stava modificando la qualità della falda.</p> |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  | Approssimativamente (55 pounds) di contaminanti localizzati in falda nell'area scelta per i test  |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Luglio 2000 – Marzo 2002  |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  | Non riportata   |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> |   |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa, motivazioni dell'insuccesso)</b>   | Le concentrazioni di cromo esavalente sono state ridotte entro gli standard previsti, mentre in alcuni pozzi di monitoraggio le concentrazioni di TCE rilevate erano ad essi superiori.   |

|  |              |  |
|--|--------------|--|
| <b>dell'applicazione<br/>tecnologia, ecc.)</b> | <b>della</b> |  |
|--|--------------|--|

## **5. OSSIDAZIONE-RIDUZIONE CHIMICA IN SITU**

### **Introduzione**

Lo stimolo per la ricerca e sviluppo di tecnologie in grado di aggredire in situ la contaminazione delle falde idriche nacque già verso la fine degli anni '80, a seguito della constatazione dell'inefficacia dei sistemi di pump&treat nel raggiungere gli obiettivi di bonifica richiesti in tempi e costi ragionevoli, particolarmente in presenza di fase libera, di adsorbimento dei contaminanti sulla matrice solida o di eterogeneità dell'acquifero.

Gli scopi principali delle tecnologie di trattamento abiotico in situ consistono nella modifica della mobilità dei composti – sia in aumento, per rendere i contaminanti disponibili per la successiva rimozione o distruzione, sia in diminuzione, per ridurre le concentrazioni in fase disciolta – e nella distruzione degli stessi attraverso processi chimici, ossia non mediati da organismi biologici. In molti casi, le singole tecnologie di trattamento tendono ad integrare più di uno tra gli effetti elencati. A causa di presenza di zone con flusso stagnante o non raggiunte dal flusso d'acqua o da processi di P&T, cosiddetti effetti di eterogeneità del mezzo, si sono ricercate delle tecnologie differenti.

In tale sezione si riporta uno sguardo sintetico sugli Advanced Oxidation Processes (AOPs); essi sono tutti basati sul principio di generare un sistema di specie ossidanti, che si differenziano solo nel modo in cui questi vengono generati.

### Principali tecnologie:

- *perossido di idrogeno (Reattivo di Fenton);*
- *permanganato di potassio;*
- *persolfato di sodio attivato;*
- *ozono.*

### **5.1 Processi abiotici di bonifica degli acquiferi**

L'esecuzione di trattamenti in situ per la bonifica delle falde idriche costituisce in alcuni casi un'opzione preferibile rispetto all'applicazione di un pump&treat, grazie alla minore invasività dell'intervento ed ai costi generalmente più contenuti. In altri casi, invece, il ricorso a trattamenti in situ non rappresenta una scelta quanto piuttosto una necessità, in particolare laddove la scarsa mobilità della contaminazione non consente un efficace recupero della stessa ai fini di un trattamento soprasuolo.

In caso di presenza di elevate eterogeneità del sottosuolo, zone a bassa conducibilità idraulica, sacche di prodotto libero scarsamente mobile, etc., il recupero dei contaminanti in forma disciolta mediante estrazione delle acque di falda comporta quasi sempre la difficoltà di ottenere in tempi ragionevoli concentrazioni in falda al di sotto degli obiettivi di bonifica a causa dei fenomeni di:

- tailing, ossia il raggiungimento di concentrazioni quasi asintotiche dopo un periodo iniziale di trattamento, con un rate di diminuzione estremamente ridotto;
- rebounding, ossia l'aumento delle concentrazioni in fase disciolta a seguito della sospensione del trattamento.

Entrambi i fenomeni sono da ascrivere principalmente al fatto che i sistemi di pump&treat rimuovono i contaminanti dal sottosuolo in forma disciolta all'interno dell'acqua estratta.

L'efficacia di questo processo dipende tuttavia dalla propensione dei contaminanti stessi a trovarsi in forma disciolta invece che in fase libera oppure adsorbita sul terreno, ed alla possibilità di migrazione attraverso la matrice solida in funzione della conducibilità idraulica dell'acquifero. Conseguentemente, i trattamenti di pump&treat risultano efficaci nei confronti della frazione di contaminazione disciolta presente nelle porzioni di acquifero a conducibilità idraulica medio-alta, mentre i fenomeni di tailing e rebounding diventano preponderanti nel caso di un'elevata frazione immobile o scarsamente mobile, la quale viene rilasciata dall'acquifero lentamente ma per periodi di tempo anche molto elevati.

Al fine di trattare la frazione scarsamente mobile della contaminazione, sono state pertanto sviluppate numerose tecniche di trattamento in situ, finalizzate principalmente a:

- aumentare la mobilità e solubilità della fase libera, al fine di consentirne il recupero diretto o in forma disciolta (es. trattamenti termici);
- favorire la solubilità o il desorbimento dei contaminanti (es. surfattanti) al fine di renderli di disponibili in fase disciolta per una successiva rimozione o distruzione;
- favorire la precipitazione o adsorbimento dei contaminanti (es. precipitazione, complessazione, etc.) per ridurre le concentrazioni in forma disciolta;
- distruggere i contaminanti direttamente in situ, trasformandoli in sostanze più semplici e non nocive.

Nel caso dei contaminanti inorganici, i processi di ossidazione e riduzione hanno in generale lo scopo di modificarne lo stato di ossidazione, favorendone la precipitazione e quindi la riduzione delle concentrazioni in fase disciolta; nel caso dei composti organici, i processi di ossido-riduzione sono tipicamente finalizzati alla distruzione dei contaminanti, con la formazione di composti più semplici non tossici, fino all'eventuale completa mineralizzazione.

La selezione del tipo di intervento da applicare deve essere effettuata a seguito della individuazione del fattore o dei fattori che limitano la cinetica di rimozione o distruzione dei contaminanti nel singolo caso in esame, e conseguentemente quali meccanismi si intende sfruttare per aumentare la cinetica complessiva del processo.

In alcuni casi, il trattamento dovrà necessariamente prevedere l'utilizzo di più di uno dei meccanismi sopra elencati al fine di massimizzare la velocità di bonifica del sito. Ad esempio, l'utilizzo di surfattanti può essere previsto in combinazione con trattamenti di distruzione in situ della contaminazione mediante ossido-riduzione, al fine di accelerare il trasferimento dei contaminanti in fase liquida e quindi la disponibilità nei confronti dello step di trattamento successivo.

Nei paragrafi successivi sono descritti i principali processi di ossidazione e riduzione applicabili per il trattamento di contaminazioni sia di tipo organico sia inorganico, a partire dai composti e dalle sostanze tipicamente impiegate nell'ambito dei trattamenti di bonifica dei siti contaminati.

## **5.2 Ossidazione chimica in situ**

L'ossidazione chimica in situ è emersa come metodo di trattamento di contaminazioni da composti organici a partire dagli anni '90. Numerosi composti organici possono infatti essere rapidamente e completamente mineralizzati in presenza di opportune condizioni ossidanti, o quantomeno essere degradati parzialmente in composti più semplici, successivamente trattabili con tecniche di bioremediation.

I reagenti tipicamente impiegati per l'ossidazione chimica in situ dei contaminanti organici sono:

- il perossido di idrogeno;
- il permanganato di potassio;
- l'ozono.

Negli ultimi anni, si sta inoltre indagando l'utilizzo del persolfato di sodio in aggiunta agli ossidanti tradizionali.

In Tabella 1 sono riportate le reazioni di riduzione dei composti elencati, con il rispettivo potenziale standard di riduzione ( $E^\circ$ ).

In Tabella 2 sono invece evidenziate le principali caratteristiche del perossido di idrogeno, del permanganato di potassio e dell'ozono, con particolare riferimento al campo di applicazione ed all'efficacia di trattamento.

**Tabella 1 Reazioni di riduzione dei composti ossidanti utilizzati per la bonifica da contaminazioni organiche e rispettivi potenziali standard di riduzione.**

| Composto                 | Reazione   | Potenziale standard di riduzione (Volt) |
|--------------------------|--|---|
| Perossido di idrogeno    | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$               | 1,78                                    |
| Permanganato di potassio | $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,70                                    |
| Ozono                    | $\text{O}_{3(g)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}$   | 2,07                                    |
| Persolfato di sodio      | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$                          | 2,01<br>2,60                            |

**Tabella 2: Principali caratteristiche del perossido di idrogeno, del permanganato di potassio e dell'ozono nella ossidazione chimica dei composti organici**

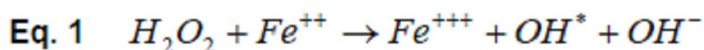
| Caratteristica                              | Perossido di idrogeno   | Permanganato   | Ozono  |
|---|---|--|--|
| <b>Caratteristiche del reagente:</b>        |   |  |  |
| Forma                                       | Liquida   | Liquida o solida   | Gas  |
| Luogo di generazione                        | Offsite, trasportato onsite   | Offsite, trasportato onsite  | Onsite   |
| <b>Ossidazione in situ:</b>                 |   |  |  |
| Metodo di introduzione                      | Piezometri, lance di iniezione  | Piezometri, fratturazione, lance di iniezione  | Piezometri per air sparge  |
| Concentrazione                              | 5-50% <sub>p</sub>  | 0.02-4 % <sub>p</sub>  | Variabile  |
| Ammendanti                                  | Fe <sup>2+</sup> e acido  | Nessuno  | Spesso aria  |
| Trasporto nella matrice                     | Advezione   | Advezione e diffusione   | Advezione  |
| Rate di reazione/trasporto                  | Alto o molto alto   | Da medio ad alto   | Molto alto   |
| <b>Efficacia di ossidazione</b>             |   |  |  |
| Composti organici trattabili                | BTEX, IPA, fenoli, alcheni  | BTEX, IPA, alcheni   | BTEX, IPA, fenoli, alcheni   |
| Composti recalcitranti                      | Alcuni alcani, PCB  | Alcani, PCB  | Alcani, PCB  |
| Ossidazione diretta NAPL                    | Possibile   | Possibile  | Possibile  |
| Prodotti di reazione                        | Acidi organici, sali, O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub><br>Consistente produzione di gas | Acidi organici, sali, MnO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub><br>Minima produzione di gas | Acidi organici, sali, O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub><br>Minima produzione di gas |
| <b>Effetti del sistema sull'ossidazione</b> |   |  |  |
| Materia organica naturale                   | Consumo di ossidanti  | Consumo di ossidanti   | Consumo di ossidanti   |
| pH  | Più efficace per pH acidi   | Efficace a pH 3.5 – 12   | Più efficace per pH acidi  |
| Temperatura                                 | Basse efficienze a basse T  | Basse efficienze a basse T   | Basse efficienze a basse T   |
| <b>Effetti dell'ossidazione sul sistema</b> |   |  |  |
| pH  | Riduzione   | Riduzione  | Riduzione  |
| Temperatura                                 | Da basso ad elevato aumento   | Da nessuno a basso aumento   | Da basso ad elevato aumento  |
| Mobilità dei metalli                        | Possibile ossido-riduzione dei metalli  | Possibile ossido-riduzione dei metalli   | Possibile ossido-riduzione dei metalli   |
| Perdita di permeabilità                     | Possibile a causa della produzione di gas e di colloid                                  | Possibile a causa della produzione di colloid  | Possibile a causa della produzione di gas e di colloid                             |

### 5.2.1 Trattamenti con perossido di idrogeno (Fenton e Fenton-like)

L'impiego di perossido di idrogeno come agente ossidante in trattamenti di bonifica in situ fu inizialmente indirizzato al trattamento di prodotti petroliferi, quali IPA e fenoli.

Successivamente, è stata dimostrata la possibilità di utilizzo anche per la degradazione dei composti organici clorurati, quali il TCE od il cloroformio.

In presenza di ioni ferrosi  $Fe^{2+}$ , il perossido di idrogeno si scompone in radicali ossidrili ( $OH^\bullet$ ), secondo la reazione di Fenton (Eq. 1).



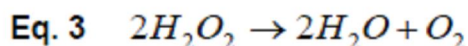
I radicali ossidrili sono successivamente in grado di ossidare, non selettivamente, tutti i composti organici presenti nella matrice contaminata. La cinetica di degradazione del contaminante può essere descritta da una cinetica del secondo ordine complessivo:

$$\text{Eq. 2} \quad \frac{dc}{dt} = k_{OH^\bullet} [c][OH^\bullet]$$

Il valore della costante cinetica  $k_{OH^\bullet}$  può variare in relazione al contaminante ed è generalmente una funzione dello stato di ossidazione del carbonio nella molecola del composto organico. Tale valore è comunque limitato superiormente dalla velocità di diffusione dei radicali ossidrili stessi.

La reazione Fenton è fortemente esotermica e può portare ad una produzione significativa di gas e calore. Dalla Eq. 1 emerge che l'ossidazione dei composti organici mediante la reazione di Fenton richiede la presenza di ioni ferrosi. Qualora essi non siano naturalmente presenti nel sito, essi devono essere introdotti nel sistema, tipicamente mediante l'aggiunta di solfato ferroso.

Oltre alla reazione di ossidazione del ferro e produzione di radicali ossidrili (Eq. 1), il perossido di idrogeno può autodecomporsi secondo l'Eq. 3, con cinetiche di decomposizione anche molto elevate in presenza di ossidi metallici o carbonati e bicarbonati.



Al fine di limitare la decomposizione del perossido di idrogeno in favore della reazione Fenton, il pH del sistema deve essere mantenuto in condizioni acide, possibilmente in un range compreso tra 2 e 4. La riduzione del pH può essere effettuata mediante l'introduzione di acido acetico o acido solfidrico.

In molti casi, tuttavia, l'acidificazione spinta della falda può non essere praticabile. Per tale motivo, è stata elaborata una modifica del processo Fenton al fine di poter operare anche in condizioni di pH maggiormente prossimo alle condizioni di neutralità, in particolare mantenendosi in un range compreso tra 5 e 7. Tali processi prevedono l'introduzione di composti stabilizzanti che inibiscono la reazione di decomposizione del perossido di idrogeno (Eq. 3). Il processo così modificato prende il nome di Fenton-like.

Il composto stabilizzante che mostra una maggiore efficacia è il fosfato di potassio monobasico.

E' infine presente un'ulteriore variante del processo di Fenton, basata sull'impiego di sali di ferro (III) invece di ferro (II). In questo caso, il Fe (III) catalizza la formazione di radicali ossidrili

attraverso un ciclo redox che coinvolge il perossido di idrogeno, instaurando una concentrazione bassa ma costante di Fe (II). La tendenza del Fe (III) a precipitare come idrossido costituirebbe tuttavia un ostacolo per l'applicazione di tale processo: per tale motivo, il processo è comunemente realizzato con l'aggiunta di sostanze chelanti, le quali sono in grado di mantenere in soluzione il ferro, complessandolo.

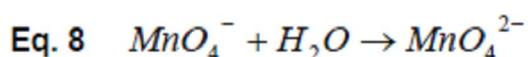
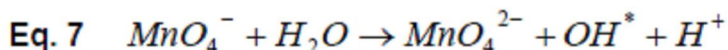
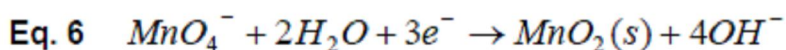
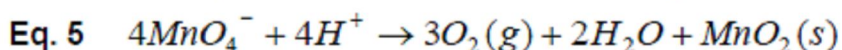
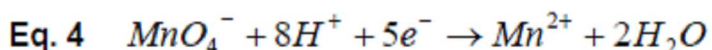
Per l'applicazione di perossido di idrogeno in situ sono disponibili tre prodotti commerciali brevettati, e specificatamente:

- CleanOX® - basato sull'utilizzo di acqua ossigenata, solfato ferroso ed un acido per modificare il pH;
- Isotec® - acqua ossigenata, ferro (probabilmente nella forma di un sale ferrico) ed agenti chelanti;
- GeoCleanse® - acqua ossigenata, un catalizzatore contenente ferro ed un acido.

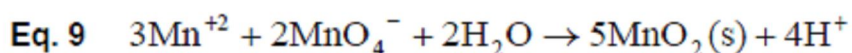
### 5.2.2 Trattamenti con permanganato di potassio

Il permanganato, tipicamente di potassio, ma potenzialmente anche di sodio, calcio o magnesio, reagisce in acqua secondo relazioni che dipendono in larga parte dal pH del sistema. La stechiometria e le cinetiche che intercorrono sono piuttosto complesse e difficilmente individuabili in via univoca nei singoli sistemi.

A livello esemplificativo, sono riportate di seguito le principali reazioni di riduzione del permanganato in acqua in corrispondenza dei vari livelli di pH. In particolare, l'Eq. 4 ha luogo per valori di pH compresi inferiori a 3.5; in caso di soluzioni leggermente acide, si verifica la reazione descritta dall'Eq. 5; tra pH 3.5 e 12 ha luogo la reazione Eq. 6; in condizioni leggermente alcaline è inoltre possibile la reazione Eq. 7, con la produzione di radicali ossidrilici; a pH maggiore di 12 si osserva infine la reazione Eq. 8.

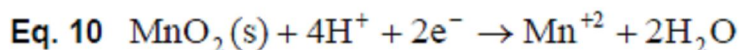


I cationi Mn<sup>+2</sup> formati in condizioni di pH < 3.5 possono essere ossidati in presenza di un eccesso di permanganato.





In soluzioni acide il Mn<sup>+4</sup> presente negli ossidi di Mn può essere lentamente ridotto a Mn<sup>+2</sup> come mostrato dalla seguente equazione:



Altre due reazioni che possono avvenire sono la decomposizione del MnO<sub>4</sub> - e la reazione di disproporzione. Queste però hanno una velocità apprezzabile solo in condizioni di pH molto elevato.

Le diverse reazioni di riduzione del permanganato in funzione del pH (equazioni da 3 a 5) costituiscono il potenziale di ossidazione di altre sostanze quali metalli in forma ridotta (ad es. Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>), materia organica o contaminanti specifici (TCE, DCE, etc.).

Il permanganato di potassio può essere rapidamente miscelato in concentrazioni di circa il 3-4%. La reale concentrazione ottenibile in sito può variare in dipendenza della temperatura e dell'ossigeno disciolto nell'acqua di miscelazione. Anche il permanganato di sodio (NaMnO<sub>4</sub>), disponibile sul mercato in forma liquida al 40% in peso, può essere applicato come ossidante. Nel corso della reazione, il pH del sistema può subire un'acidificazione anche molto intensa. I principali prodotti di decomposizione osservati includono acidi organici e ossidi di manganese (solidi).

### **5.2.3 Trattamenti con ozono**

L'ozono viene introdotto nel sistema mediante pozzi di iniezione per air sparging, con o senza la contemporanea introduzione di aria. L'installazione richiede tipicamente la realizzazione di pozzi di SVE per la cattura e l'estrazione di eventuali vapori di VOC strippati dalla falda.

L'ozono è in grado di ossidare i contaminanti direttamente, oppure mediante la formazione di radicali ossidrilici OH\*, i quali costituiscono dei potenti ossidanti aspecifici. I contaminanti ossidabili includono i composti organici aromatici, IPA, cloroeteni, pesticidi, idrocarburi alifatici ed alogenati.

La reazione di ossidazione mediante ozono è estremamente rapida. A causa dell'elevata instabilità dell'ozono, esso deve essere prodotto sul posto al momento dell'utilizzo mediante generatori elettrici di O<sub>3</sub>. L'elevata reattività comporta la rapida degradazione dell'ozono già a brevi distanze dai pozzi di iniezione, richiedendo pertanto un interesse dei pozzi piuttosto limitato. La presenza di altre sostanze ossidabili (es. composti organici naturali) riduce inoltre l'efficienza del trattamento. La decomposizione dell'ozono porta alla produzione di ossigeno, con un positivo effetto di ossigenazione della falda e della zona vadosa, il quale può contribuire alla biodegradazione dei contaminanti organici intorno alla zona di trattamento.

### 5.2.4 Trattamenti con persolfato di sodio

I persolfati sono dei composti chimici che trovano largo impiego in diversi settori industriali.

In campo ambientale i persolfati sono molto apprezzati per il loro notevole potere ossidante e vengono impiegati per la bonifica di suoli e acque di falda.

L'ossidazione tramite ioni persolfato ( $S_2O_8^{2-}$ ) è generalmente condotta con l'ausilio di un attivante quale la luce ultravioletta (UV) od il calore, per incrementare sia la velocità che il potere di ossidazione. La presenza di uno di questi agenti attivanti consente infatti di promuovere la reazione di decomposizione del persolfato in soluzione acquosa, generando specie dalle spiccate proprietà ossidanti come, i radicali solfato ( $SO_4^{\cdot-}$ ) e i radicali ossidrilici ( $OH^{\cdot}$ ).

In alternativa all'attivazione termica o all'attivazione tramite raggi ultravioletti, si può operare a temperatura ambiente tramite l'utilizzo di ioni metallici, come, argento, rame o ferro. Questi catalizzatori accelerano il processo di decomposizione del persolfato andando ad incrementare la quantità di radicali liberi  $SO_4^{\cdot-}$ .

La decomposizione del persolfato in soluzione acquosa evolve attraverso le seguenti reazioni riportate in Tabella 3.

**Tabella 3** Equazioni di riduzione del persolfato in soluzione acquosa in funzione del pH del sistema.

| Reazioni  | pH                   |
|---|----------------------|
| $S_2O_8^{2-} + OH^- \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{2-} + \frac{1}{2}O_2$ | >13                  |
| $S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + \frac{1}{2}O_2$            | 3-7                  |
| $S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + H_2O_2$                   | >0,3 $[H^+] > 0.5 M$ |
| $S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow HSO_4^- + HSO_3^-$                    |                      |

### 5.2.5 Aspetti critici nella selezione di un trattamento di ossidazione chimica

Nell'ambito del processo di selezione e progettazione di un intervento di ossidazione chimica, vi sono alcuni aspetti di primaria importanza che devono essere attentamente valutati. Tra questi si sottolineano:

- la capacità della sostanza ossidante selezionata a degradare i contaminanti di interesse fino ai livelli richiesti con un rate adeguato anche in funzione delle caratteristiche della matrice, ossia tenuto conto dei fattori limitanti la cinetica complessiva del processo;
- la richiesta di ossidante da parte delle sostanze naturali presenti nel sistema;
- la disponibilità di una tecnica efficace di introduzione degli ossidanti nel sistema, date le caratteristiche fisiche e geologiche del sito;

- la possibilità di effetti secondari negativi causati dall'introduzione dei composti ossidanti, quali la produzione di sottoprodotti tossici, la formazione di gas e calore, la modifica del pH del sistema, la presenza di impurità nel prodotto iniettato, la mobilitazione dei metalli, la perdita di permeabilità della matrice solida, etc.;
- la compatibilità dell'ossidazione chimica con altre tecnologie che si intende implementare congiuntamente o successivamente il trattamento con ossidanti e la destinazione d'uso successiva del sito.

### 5.3 Riduzione chimica in situ

I trattamenti di riduzione chimica prevedono l'introduzione nel sistema di composti che sono in grado di degradare i contaminanti oppure trasformarli in specie meno tossiche e/o meno mobili, mediante reazione diretta con le sostanze da trattare oppure a seguito della modifica del potenziale redox del sistema verso valori negativi.

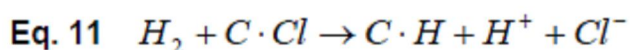
Le possibilità di trattamento, in termini di reagenti e di contaminanti trattabili, sono molteplici. Nel presente capitolo si intende presentare le applicazioni e le tecnologie maggiormente diffuse.

Relativamente alla tipologia di contaminanti tipicamente trattati mediante interventi di riduzione chimica in situ, è possibile evidenziare i seguenti:

- idrocarburi alogenati, particolarmente nel caso di stati di ossidazione elevati e quindi molecole molto stabili in ambiente neutro o mediamente ossidante (es. PCE);
- metalli pesanti, con particolare riferimento alle contaminazioni da cromo esavalente.

Per quanto riguarda gli idrocarburi alogenati, la riduzione chimica in situ si basa tipicamente su meccanismi di abbattimento del potenziale redox al fine di favorire la degradazione dei composti di partenza mediante dealogenazione (perdita di uno o più atomi di cloro). I prodotti della reazione consistono in composti a minore grado di alogenazione, fino ad arrivare a composti organici semplici non alogenati e non tossici.

La reazione di degradazione dei solventi clorurati, denominata declorurazione riduttiva, è descrivibile mediante l'Eq. 11



laddove C-Cl rappresenta un legame carbonio-cloro all'interno di un solvente clorurato, sostituito dal un legame carbonio-idrogeno. In generale, i solventi con un maggiore numero di atomi di cloro sono passibili di declorurazione riduttiva in ambiente fortemente riducente, mentre molecole meno clorate sono generalmente degradabili per via ossidativa.

Studi recenti hanno valutato la possibilità di procedere all'ossidazione diretta di composti altamente alogenati, mostrando la possibilità di ottenere qualche abbattimento in condizioni di laboratorio, a fronte di un consumo di ossidanti estremamente elevato. La fattibilità tecnica di ottenere risultati apprezzabili in campo è incerta, ed i costi associati ad un simile trattamento appaiono poco concorrenziali rispetto ad altre tecnologie, tra cui anche gli interventi di riduzione chimica o biologica.

La dechlorurazione riduttiva degli eteni clorurati può avvenire mediante due meccanismi differenti:

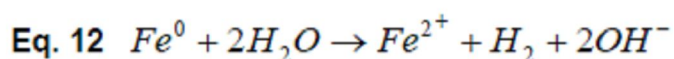
- Idrogenolisi sequenziale, in cui due elettroni e uno ione idrogeno attaccano la molecola con eliminazione di uno ione cloruro e la formazione di composti sempre meno clorurati fino ad etene ed etano; l'idrogenolisi dei composti meno clorurati è più lenta;
- Eliminazione  $\beta$ -riduttiva: due elettroni sono trasferiti dal donatore di elettroni al composto clorurato con eliminazione di due atomi di cloro dalla molecola e formazione di un legame triplo; il prodotto di degradazione è il cloroacetilene che è trasformato in acetilene mediante idrogenolisi.

Mentre la trasformazione da PCE a TCE segue sempre il primo meccanismo, la dechlorurazione riduttiva dei composti meno clorurati può seguire percorsi alternativi, quali appunto l'eliminazione  $\beta$ -riduttiva o reazioni di ossidazione.

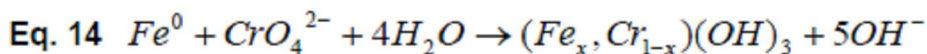
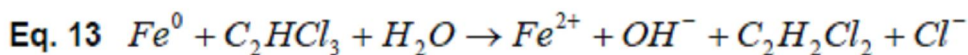
Nel caso dei metalli, invece, la reazione di riduzione comporta tipicamente una variazione dello stato di ossidazione del metallo stesso, favorendo lo spostamento degli equilibri di ripartizione verso specie meno tossiche, meno mobili e/o meno solubili, quali ossidi, idrossidi, solfuri, etc. come descritto in maggiore dettaglio nei singoli paragrafi successivi.

### **5.3.1 Trattamenti con ferro zero-valente**

Il ferro zero-valente, ossia in forma metallica, in ambiente acquoso si ossida (corrosione) liberando idrogeno (Eq. 12), il quale rappresenta il donatore di elettroni nella successiva reazione di riduzione dei contaminanti da trattare.



In Eq. 13 ed Eq. 14 sono riportate a titolo esemplificativo le reazioni di riduzione nel caso del TCE, tipicamente accompagnata dalla successiva precipitazione di idrossidi di ferro, e del cromo esavalente con formazione di idrossidi di ferro e cromo, i quali precipitano in quanto scarsamente solubili. Analoghe reazioni intervengono nel caso di riduzione di altri composti organici alogenati e metalli pesanti.



Il ferro zero-valente viene introdotto in situ sottoforma di limatura o polvere di ferro, sia in corrispondenza della zona sorgente, sia come materiale reagente nell'ambito della realizzazione di una PRB, con o senza accoppiamento con altri materiali (es. carbone attivo).

In corrispondenza della zona di trattamento si assiste tipicamente alla riduzione del potenziale redox e dell'ossigeno disciolto, all'aumento del pH e dell'idrogeno molecolare disciolto, fattore conseguenti alle reazioni di ossidazione del ferro metallico.

I fattori maggiormente critici nella gestione di un trattamento con PRB di ferro zero-valente consistono nella progressiva perdita di permeabilità della barriera a causa della precipitazione di idrossidi metallici e/o fenomeni di biofouling, oltre alla eventuale perdita di efficacia del ferro a seguito dell'ossidazione della superficie esterna dello stesso e quindi una riduzione delle cinetiche di ossidazione dello stesso. Tali fattori, qualora non valutati con sufficiente attenzione in fase di progettazione, possono comportare una rapida diminuzione dell'efficienza di trattamento, con la necessità di procedere ad interventi di manutenzione o rigenerazione della PRB anche dopo pochi mesi dall'installazione.

In altri casi, è stato invece registrato il mantenimento di un'efficienza di trattamento quasi costante per numerosi anni.

### **5.3.2 Trattamenti con idrogeno molecolare in presenza di catalizzatore al palladio**

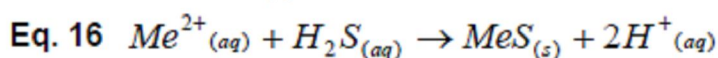
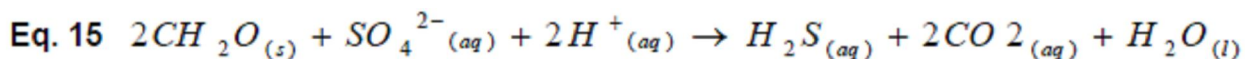
Una serie di studi indica la possibilità di una rapida dechlorurazione dei composti clorurati in presenza di idrogeno disciolto e piccole quantità di palladio. Nonostante si tratti di una reazione di riduzione, tale processo può essere applicato anche in presenza di condizioni aerobiche, in quanto è stato osservato che il rate di degradazione dei composti clorurati è maggiore della velocità di diffusione dell'ossigeno in falda.

Test pilota mostrano efficienze di rimozione comprese tra il 90% ed il 98% nel caso di cloroformio ed eteni clorurati (PCE e TCE) rispettivamente. Tale tecnologia può essere impiegata in situ mediante l'utilizzo di una PRB in configurazione funnel&gate.

### **5.3.3 Rimozione dei metalli mediante riduzione di solfati**

La rimozione dei metalli dalla fase disciolta è stata osservata a seguito dell'introduzione in falda di solfati, grazie alla preliminare riduzione degli stessi per via biologica e la successiva reazione con

gli ioni metallici disciolti a formare solfuri metallici, i quali precipitano da ultimo come solidi (Eq. 15 ed Eq. 16).

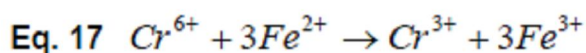


Il processo, parzialmente differente rispetto a quelli precedentemente presentati a causa dell'intervento nella reazione complessiva di una componente biologica, può comunque essere considerato di tipo abiotico in relazione alla reazione che porta alla formazione dei solfuri metallici ed alla loro precipitazione.

Oltre a consentire la rimozione dei metalli, il processo descritto consente anche l'abbattimento degli eventuali solfati presenti in falda. L'implementazione pratica in situ prevede la realizzazione di una PRB costituita da materiale organico (tipicamente compost) mescolato a ghiaia per consentire una conducibilità idraulica non inferiore a quella dell'acquifero.

#### **5.3.4 Rimozione del cromo esavalente mediante solfato ferroso**

Il cromo esavalente Cr (VI) è un potente ossidante e si riduce in presenza di donatori di elettroni quali il ferro ferroso Fe(II). La riduzione del cromo esavalente mediante ioni ferrosi può essere descritta dall' Eq. 17.



Tale reazione interviene nel caso di pH < 10, mentre per pH superiori la velocità di ossidazione del ferro ferroso ad opera dell'ossigeno disciolto è maggiore di quella relativa al cromo esavalente.

L'introduzione del ferro avviene tipicamente mediante l'aggiunta di solfato ferroso. Rispetto ad altri possibili reagenti, quali ad esempio il cloruro ferroso, il solfato ferroso presenta il vantaggio che, mentre il ferro riduce il cromo, i solfati favoriscono la mobilizzazione del cromo dalla matrice solida, rendendolo disponibile in soluzione in un tempo minore e accelerando quindi i tempi della bonifica.

Sia il cromo trivalente che il ferro trivalente tendono a formare idrossidi solidi piuttosto stabili, i quali precipitano nella forma di idrossidi misti. I precipitati di cromo trivalente appaiono stabili in condizioni di neutralità, e comunque per pH non eccessivamente acidi, in modo tale che le concentrazioni di Cr(III) si mantengono tipicamente al di sotto dei limiti di rilevabilità al termine del trattamento.

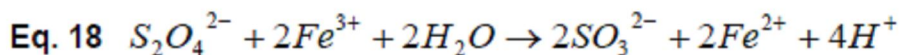
### 5.3.5 Altre sostanze riducenti utilizzabili per la modifica del potenziale redox

Una variazione del processo sopra descritto può essere effettuata introducendo in falda sostanze in grado di modificare il potenziale redox del sistema al fine di distruggere o rimuovere contaminanti sensibili alle condizioni riducenti. Tale tecnica prende il nome di ISRM, In Situ Redox Manipulation.

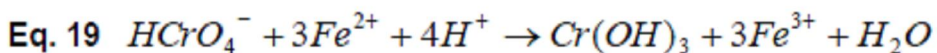
Il processo consiste fondamentalmente nell'introdurre una sostanza riducente che riduce il Fe(III) in Fe(II). Quest'ultimo reagisce a sua volta con i contaminanti presenti in forma ossidata, riducendoli.

Rispetto alle tecniche più classiche di PRB, in cui la zona di reazione è condizionata dalla possibilità che tutto il flusso da trattare entri in contatto con il materiale reagente, la ISRM si basa sulla creazione di un'area riducente all'interno della falda la quale può essere realizzata anche mediante la semplice iniezione dei reagenti all'interno dei piezometri.

Sulla base degli studi di laboratorio e di campo effettuati, tra i composti riducenti potenzialmente utilizzabili – tra cui il diossido di zolfo, acido ascorbico, idrossilammina, etc. – appare particolarmente favorevole l'utilizzo della ditionite di sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ). Si tratta di un solfuro contenente ossianioni, il quale si scioglie velocemente in acqua liberando dei radicali  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ . Tali radicali sono i responsabili della riduzione del Fe(III) ad Fe(II) secondo l'Eq. 18.



L'Eq. 19 descrive invece la successiva reazione di riduzione del cromo esavalente in presenza di ioni ferrosi con la formazione di idrossidi di cromo. Tali idrossidi sono estremamente stabili in condizioni di pH alcalino o leggermente acido, mentre possono rilasciare il metallo in forma disciolta in caso di pH fortemente acido. Per favorire la precipitazione degli idrossidi, il trattamento prevede tipicamente l'aggiunta di composti che aumentino l'alcalinità del sistema. In presenza di un eccesso di ferro, è inoltre possibile la formazione di idrossidi di cromo e. Simili reazioni di precipitazione coinvolgono gli altri metalli presenti in forma ossidata.



### 5.3.6 Aspetti critici nella selezione di un trattamento di riduzione chimica in situ

In merito alle differenze tra i meccanismi che intervengono nel caso di trattamento degli idrocarburi alogenati rispetto a quelli relativi ai metalli pesanti, è importante sottolineare che nel primo caso il trattamento comporta la distruzione delle molecole di partenza e quindi l'effettiva rimozione dei composti dal sistema; nel caso dei metalli pesanti, la rimozione dei contaminanti si basa su equilibri

di ripartizione ed è principalmente legata alla creazione di specie meno solubili o meno mobili in condizioni di potenziale redox negativo.

In linea di principio, quindi, è possibile un'inversione del processo di sottrazione della fase disciolta nel caso di ripristino delle condizioni ossidanti presenti prima del trattamento. I trattamenti tipicamente applicati consentono in realtà la formazione di composti piuttosto stabili anche nel caso di inversione del potenziale redox, con un'eventuale ri-ossidazione dei composti molto lenta e tale da non comportare un aumento apprezzabile degli ioni ossidati in fase disciolta anche dopo la sospensione del trattamento. E' comunque importante valutare tale aspetto in fase di progettazione dell'intervento, particolarmente nel caso di utilizzo di composti sperimentali e/o nel caso di condizioni geochimiche particolarmente ossidanti. Un altro fattore che può comportare la mobilizzazione dei metalli è la presenza di pH molto bassi. In tal caso, è possibile la dissoluzione degli idrossidi ed il rilascio degli ioni metallici, seppure generalmente nella loro forma ridotta.



## **6. CASI STUDIO**

Di seguito si riportano i casi di applicazione dell'ossidazione chimica in situ per la bonifica di falde contaminate secondo lo schema già presentato nel capitolo 4.

1.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | Stazione aerea navale – Pensacola, Florida  |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | La stazione aerea navale (5800 acri) di Pensacola è situata nella parte occidentale della Florida. L'unità operativa 10 si trova nel Magazine Point Peninsula (26 acri) nell'angolo nord-orientale della stazione aerea; lì era localizzata l'ex impianto per il trattamento di reflui industriali (IWWTP), che trattava reflui provenienti da pitturazioni e galvanostegia, composti da solventi organici e acidi. Un sistema di ricognizione della falda ha funzionato per più di 10 anni nell'ambito di un programma di azione detto RCRA che doveva controllare la contaminazione della falda. E' stato utilizzato in sito un sistema di ossidazione chimica con il processo Geo-Cleanse per valutare la sua efficacia nel ridurre le concentrazioni di solventi clorurati, oltreché un sistema di attenuazione naturale per capire se potesse essere un rimedio efficace per la falda a monte. |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | Solventi clorurati presenti a causa di un letto di essiccazione non confinato<br>- TCE, con massima concentrazione di 3.600 ug/l  |
| <b>Matrici trattate</b>  | <input type="checkbox"/> suolo<br><input checked="" type="checkbox"/> <b>acque sotterranee</b><br><input type="checkbox"/> sedimenti<br><input type="checkbox"/> acque superficiali<br><input type="checkbox"/> rifiuti<br><input type="checkbox"/> fanghi<br><input type="checkbox"/> altro  |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Ossidazione chimica in situ utilizzando   |

|   |   |
|---|---|
|   | reagenti fenton   |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Il processo Geo-Cleanse per l'ossidazione chimica in situ è stato utilizzato in due fasi</li> <li>- Reagente fenton – Perossido di idrogeno (50%) e un volume equivalente di catalizzatore ferroso</li> <li>- Fase 1: iniettati (4.089 galloni) 15.500 litri di perossido di idrogeno e un volume simile di reagenti attraverso 14 pozzi di iniezione alla profondità di 3-12.2 metri dal piano campagna</li> <li>- Fase 2: iniettati (6.038 galloni) 22.800 litri di perossido di idrogeno e un volume simile di reagenti attraverso 10 pozzi di iniezione (9 vecchi, uno nuovo), in tutto (10.127 galloni) 38.381 litri; aggiunto acido fosforico ai reagenti per stabilizzare il perossido di idrogeno</li> <li>- Tasso di iniezione di 0.25-3 gpm, pressione di iniezione di 5</li> <li>- pH&lt;8 e evoluzione del CO<sub>2</sub> di 5%-&gt;25%</li> </ul> |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <input type="checkbox"/> scala pilota<br><input checked="" type="checkbox"/> dimostrazioni di campo;  |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <input checked="" type="checkbox"/> efficienza/efficacia della tecnologia; raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative; <ul style="list-style-type: none"> <li>o tempi di applicazione</li> <li>o scarsa produzione di rifiuti</li> <li>o richieste specifiche della P.A.</li> <li>o riduzione del rischio sanitario-ambientale</li> <li>o riduzione del rischio ecologico</li> <li>o disponibilità della tecnologia</li> <li>o costi della tecnologia</li> <li>o costi sociali</li> <li>o applicabilità tecnica</li> <li>o accettazione sociale</li> <li>o benefici a breve termine</li> <li>o benefici a lungo termine</li> <li>o vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</li> <li>o altro (specificare):.....;</li> </ul>  |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <p>Valutare l'efficacia dell'ossidazione chimica in situ per trattare solventi clorurati.</p> <p>Non identificati obiettivi specifici di bonifica.</p>  |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>La fase I ha ridotto le concentrazioni di TCE da valori maggiori di 3.600 ug/l a 485 ug/l nel pozzo nell'area della sorgente di contaminazione. Questo non è stato considerato sufficiente e tale performance è stata attribuita ad elevate concentrazioni di ferro nell'area di trattamento, probabilmente a causa di sversamenti passati di acido solforico.</p> <p>La fase II ha ridotto le concentrazioni da 460 ug/l a valori inferiori a 5 ug/l</p> |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 62500 litri di acqua di falda</li> <li>- Profondità falda 0-1.2 metri; contaminanti rilevati a 10.6-13.7 metri dal piano campagna</li> <li>- Terreno classificato come sabbia quarzosa fine-media</li> <li>- Proprietà: porosità &gt;15%; pH 3-6; conducibilità idraulica 0.6-13.41 metri/giorno; ferro disciolto &gt;500 mg/l</li> </ul>   |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Da Novembre 1998 a Maggio 1999   |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  |  |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | Costo attuale per questa dimostrazione è stato di (178.338 dollari) 120.00 euro, escluso i costi per la fornitura di energia e acqua.  |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | La prima fase del trattamento non è stata ritenuta sufficiente, probabilmente a causa di elevate concentrazioni di ferro nella zona del trattamento, derivante da perdite di acido solforico passate non tenute in considerazione. La seconda fase ha invece   |

|  |                         |
|--|-------------------------|
|  | risposto adeguatamente. |
|--|-------------------------|

2.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | Stazione aerea navale – Pensacola, Florida  |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | La stazione aerea navale (5800 acri) di Pensacola è situata nella parte occidentale della Florida. L'unità operativa 10 si trova nel Magazine Point Peninsula (26 acri) nell'angolo nord-orientale della stazione aerea; lì era localizzata l'ex impianto per il trattamento di reflui industriali (IWWTP), che trattava reflui provenienti da pitturazioni, composti da solventi organici e acidi. Un sistema di ricognizione della falda ha funzionato per più di 10 anni nell'ambito di un programma di azione detto RCRA che doveva controllare la contaminazione della falda. E' stato utilizzato in sito un sistema di ossidazione chimica con il processo Geo-Cleanse per valutare la sua efficacia nel ridurre le concentrazioni di solventi clorurati, oltreché un sistema di attenuazione naturale per capire se potesse essere un rimedio efficace per la falda a monte. |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | Solventi clorurati presenti a causa di un letto di essiccazione non confinato<br>- Massime concentrazioni: 3.600 ug/l (TCE), 520 ug/l (DCE), 63 ug/l (VC)   |
| <b>Matrici trattate</b>  | <input type="checkbox"/> suolo<br><input checked="" type="checkbox"/> <b>acque sotterranee</b><br><input type="checkbox"/> sedimenti<br><input type="checkbox"/> acque superficiali<br><input type="checkbox"/> rifiuti<br><input type="checkbox"/> fanghi<br><input type="checkbox"/> altro  |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Ossidazione chimica in situ utilizzando   |

|   |  |
|---|--|
|   | reagenti fenton con iniezione pressurizzata di perossido concentrato di idrogeno e catalizzatori ferrosi per ossidare i composti organici in falda.  |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>                         | <p>Un trattamento di due fasi è stato utilizzato: nella prima, 6 iniettori sono stati installati tra 3.35 e 9.44 metri di profondità dal piano campagna e 8 iniettori sono stati installati a 10.66-12.2 metri di profondità dal piano campagna a valle del letto; un totale di 15.500 litri del 50% di perossido di idrogeno e un volume simile di catalizzatori ferrosi sono stati iniettati per 5 giorni nel Dicembre 1998; nella seconda fase, sono stati iniettati per oltre 6 giorni nel Maggio 1999 22900 litri del 50% di perossido di idrogeno e un volume simile di catalizzatori con acido fosforico.</p> <p>Dal Febbraio 1987 è stato utilizzato un sistema P&amp;T; nel 1995, le indagini hanno dimostrato che la contaminazione era limitata nell'intorno del pozzo GM-66 ad una profondità intermedia, e il numero di pozzi di ricognizione è stato ridotto da 7 a 3 in un'area vicina al pozzo GM-66; dal 2000, il Florida DEP ha autorizzato l'interruzione del sistema P&amp;T ed è stato utilizzato un sistema di Attenuazione Naturale Monitorata (MNA).</p> |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | - larga scala  |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p>v efficienza/efficacia della tecnologia;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa;</li> <li>- tempi di applicazione</li> <li>- scarsa produzione di rifiuti</li> <li>- richieste specifiche della P.A.</li> </ul>   |

|   |  |
|---|--|
|   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- riduzione del rischio sanitario-ambientale</li> <li>- riduzione del rischio ecologico</li> <li>- disponibilità della tecnologia</li> <li>- costi della tecnologia</li> <li>- costi sociali</li> <li>- applicabilità tecnica</li> <li>- accettazione sociale</li> <li>- benefici a breve termine</li> <li>- benefici a lungo termine</li> <li>- vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</li> <li>- altro (specificare):.....;</li> </ul>   |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                                     | <p>Valutare l'efficacia dell'ossidazione chimica in situ.</p> <p>Non identificati obiettivi specifici di bonifica.</p> <p>La rete di monitoraggio era costituita da 8 pozzi di conformità, 10 di valutazione e 1 di (background).</p> <p>I risultati della prima fase di trattamento hanno dimostrato che nei pressi del pozzo GM-66 c'è stata una riduzione delle concentrazioni di solventi clorurati dell'81% e che c'è stato un rimbalzo in altri pozzi.</p> <p>I risultati della seconda fase hanno mostrato, invece, una riduzione delle concentrazioni di solventi clorurati, anche per quei pozzi che avevano subito un rimbalzo nella Fase II e che c'è stata una sostanziale riduzione</p> |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Geologia relativamente omogenea da fine a media; uno strato di argilla localizzato tra 12.2 e 18.3 metri</li> <li>- Profondità falda 1.5 metri, con una direzione di flusso verso Est.</li> </ul>   |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Da Novembre 1998 a Maggio 1999 (per l'ossidazione)   |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>      |  |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica,</b> | Il costo per le due fasi dell'ossidazione chimica in situ e successiva attenuazione  |



|   |  |
|---|--|
| <p><b>comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b></p>   | <p>naturale monitorata è stato di 167.000 euro per trattamento e di 66.800 euro per anno di monitoraggio; il costo totale è stato di 500.000 euro per un periodo di oltre 5 anni.</p> <p>Il sistema P&amp;T ha avuto un costo di 46.760 euro per anno di monitoraggio; il costo totale per la tecnologia P&amp;T per un periodo di oltre 20 anni è stato di 2.271.000 euro.</p> <p>L'utilizzo dell'ossidazione chimica in situ è stato previsto per salvare milioni di dollari rispetto all'uso continuato del sistema P&amp;T.</p>  |
| <p><b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b></p> | <p>L'ossidazione è stata condotta in due fasi e ha incluso un totale di 38.380 litri di perossido di idrogeno e un volume simile di reagenti iniettati sottopressione alla profondità di 3.35-9.45 metri dal piano campagna. Alla fine delle due fasi, le concentrazioni di TCE sono state ridotte in modo sostanziale. Elevate concentrazioni di ferro nella falda hanno limitato l'efficacia durante la prima fase delle iniezioni. L'utilizzo dell'ossidazione ha consentito di risparmiare milioni di dollari che sarebbero stati spesi continuando ad applicare il sistema P&amp;T.</p> |

3.

|  |  |
|--|--|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | Base navale sottomarina di Base Kings Bay – Camden County, GA  |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | <p>La base navale sottomarina di Kings Bay (16.000 acri) a Camden County, GA, è il porto della Flotta americana dei missili sottomarini di nuova generazione e opera nel campo dell'amministrazione e del supporto al personale. Il sito 11 (25 acri), utilizzato come discarica, è stato in funzione dalla metà degli anni '70 al 1980. diverse tipologie di rifiuti, inclusi solventi e rifiuti urbani. Indagini in sito hanno individuato tra i contaminanti dell'area PCE, TCE, DCE e VC.</p> <p>Dal Marzo 1994, il sito è entrato in un programma di azioni di bonifica con il Georgia Environmental Protection Division per eliminare le fonti di contaminazione dal sito 11. L'ossidazione chimica in situ con reagente fenton selezionato per questo sito è stata utilizzata anche per la rimozione dei solventi clorurati dalla falda presso il Savannah River dal DOE (Dipartimento di Energia americano).</p> |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | <p>Solventi clorurati derivanti da sversamenti di una discarica:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- la fonte di PCE era uno strato compreso tra 9.15 e 10.2 metri dal pc, lungo 36.6 metri e largo 12.2 metri; concentrazioni di PCE rilevate superiori a 8.5 mg/l</li> <li>- all'interno della discarica rilevate concentrazioni di DCE, TCE e VC superiori a 9 mg/L</li> <li>- a causa delle concentrazioni di PCE</li> </ul>  |

|   |   |
|---|---|
|   | maggiori del 5% ritrovate nella fase solubile, si è dedotta la presenza di DNAPL  |
| <b>Matrici trattate</b>   | <input type="checkbox"/> suolo<br>v <b>acque sotterranee</b><br><input type="checkbox"/> sedimenti<br><input type="checkbox"/> acque superficiali<br><input type="checkbox"/> rifiuti<br><input type="checkbox"/> fanghi<br><input type="checkbox"/> altro  |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>                                       | Ossidazione chimica in situ utilizzando reagenti fenton   |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Processo Geo-Cleanse per l'ossidazione chimica in situ utilizzando reagenti Fenton</li> <li>- Totale di 44 iniezioni: 23 per la Fase 1, inclusi pozzi profondi 12.8 metri dal pc e pozzi superficiali a 9.75 m dal pc; 21 iniettori aggiunti nella Fase 2, inclusi pozzi profondi 12.2 metri dal pc e pozzi superficiali a 10.7 m dal pc;</li> <li>- Fase 1: 2 iniezioni di reagente Fenton per un totale di 45650 litri di soluzione iniettata;</li> <li>- Fase 2: 2 iniezioni di reagente Fenton per un totale di 42626 litri</li> </ul>   |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | - larga scala   |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | v efficienza/efficacia della tecnologia; <ul style="list-style-type: none"> <li>- raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative;</li> <li>- tempi di applicazione</li> <li>- scarsa produzione di rifiuti</li> <li>- richieste specifiche della P.A.</li> <li>- riduzione del rischio sanitario-ambientale</li> <li>- riduzione del rischio ecologico</li> <li>- disponibilità della tecnologia</li> <li>- costi della tecnologia</li> <li>- costi sociali</li> <li>- applicabilità tecnica</li> <li>- accettazione sociale</li> <li>- benefici a breve termine</li> <li>- benefici a lungo termine</li> <li>- vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</li> <li>- altro (specificare):.....;</li> </ul> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | Utilizzo di reagenti Fenton per la rimozione di   |

|  |  |
|--|--|
|  | <p>solventi clorurati dalla falda</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- obiettivi di bonifica fissati dallo stato per il sito 11: 100 aeg/l per composti alifatici clorurati (CAC), definiti come la somma delle concentrazioni di PCE, TCE, cis-1,2 DCE e VC.</li> <li>- Fase 1: dopo la prima iniezione, le concentrazioni di CAC sono state ridotte al di sotto degli obiettivi di bonifica in cinque dei sette pozzi di monitoraggio, incluso un pozzo nei pressi della fonte della contaminazione dove le concentrazioni sono state ridotte di più del 97%. In due pozzi di monitoraggio a valle, comunque, le concentrazioni di CAC sono rimaste al di sopra degli obiettivi; dopo la seconda iniezione, la concentrazione di CAC è rimasta al di sopra degli obiettivi nei due pozzi suddetti ed è aumentata in altri pozzi. E' stata allora prevista una seconda fase.</li> <li>- Fase 2: dopo la prima iniezione, la concentrazione totale di CAC è stata ridotta al di sotto dei limiti in tutti i pozzi di monitoraggio ad eccezione di uno; sono aumentate, però, le concentrazioni al di sopra dei limiti in due pozzi iniettori a valle. Dopo la seconda iniezione, la concentrazione di CAC è stata ridotta al di sotto dei limiti nei pozzi iniettori e rimane al di sotto dei limiti in tutti i pozzi ad eccezione di un pozzo a valle (elevate concentrazioni di DCE)</li> <li>- Risultati dall'Agosto 1999 hanno mostrato elevate concentrazioni di CAC totali in un pozzo iniettore posto nella parte orientale dell'area. La Marina ha individuato una precedente e sconosciuta fonte di contaminazione in quest'area e ha previsto la bonifica di quest'area differenziandola dal sito 11. Dati su questa bonifica non sono disponibili.</li> </ul> |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Volume stimato di falda durante la prima fase: 300.000 litri</li> <li>- Informazioni non disponibili sul volume</li> </ul>  |

|   |   |
|---|---|
|   | trattato durante la seconda fase  |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Da Novembre 1998 ad Agosto 1999   |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  |   |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Costo totale: circa 149.000 euro per la Fase 1, incluso i costi di reagenti, mobilitazione, tempo per il trattamento on site, attrezzatura per iniezione e monitoraggio, documentazione e costruzione degli iniettori</li> <li>- Non disponibili altri costi</li> </ul>  |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | <p>Dopo la prima iniezione, le concentrazioni di CAC sono state ridotte al di sotto degli obiettivi di bonifica in cinque dei sette pozzi di monitoraggio. In due pozzi di monitoraggio a valle, comunque, le concentrazioni di CAC sono rimaste al di sopra degli obiettivi; dopo la seconda iniezione, la concentrazione di CAC è rimasta al di sopra degli obiettivi nei due pozzi suddetti ed è aumentata in altri pozzi. E' stata allora prevista una seconda fase. Dopo la seconda iniezione, la concentrazione di CAC è stata ridotta al di sotto dei limiti nei pozzi iniettori e rimane al di sotto dei limiti in tutti i pozzi ad eccezione di un pozzo a valle (elevate concentrazioni di DCE). Risultati dall'Agosto 1999 hanno mostrato elevate concentrazioni di CAC totali in un pozzo iniettore posto nella parte orientale dell'area. La Marina ha individuato una precedente e sconosciuta fonte di contaminazione in quest'area e ha previsto la bonifica di quest'area differenziandola dal sito 11. Dati su questa bonifica non sono</p> |

|  |   |
|--|---|
|  | <p>disponibili.</p> <p>E' quindi evidente che, in tal caso, la tecnica individuata non è stata sufficiente per eliminare la contaminazione o ridurla fortemente, probabilmente anche a causa di una contaminazione pregressa molto elevata.</p> |
|--|---|

4.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | Base navale sottomarina di Base Kings Bay – Camden County, GA   |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | <p>La base navale sottomarina di Kings Bay (16.000 acri) a Camden County, GA, è il porto della Flotta americana dei missili sottomarini di nuova generazione e opera nel campo dell'amministrazione e del supporto al personale. Il sito 11 (25 acri), utilizzato come discarica, è stato in funzione dalla metà degli anni '70 al 1980. diverse tipologie di rifiuti, inclusi solventi e rifiuti urbani. Indagini in sito hanno individuato tra i contaminanti dell'area PCE, TCE, DCE.</p> <p>Nel 1994, è stato installato un sistema di P&amp;T che ha ridotto le concentrazioni di solventi clorurati; si è previsto che con questo sistema vengano raggiunti gli obiettivi di bonifica dopo oltre 50 anni.</p> <p>La Marina ha proposto l'ossidazione chimica in situ con reagente Fenton per ridurre la concentrazione dei contaminanti in falda, seguita dall'attenuazione naturale.</p> |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | <p>Solventi clorurati:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- massima concentrazione: 8.500 ug/l (PCE), 550 ug/l (TCE), 24 ug/l per cis-1, 2-DCE</li> </ul>   |
| <b>Matrici trattate</b>  | <div> <input type="checkbox"/> suolo<br/> <input checked="" type="checkbox"/> <b>acque sotterranee</b><br/> <input type="checkbox"/> sedimenti<br/> <input type="checkbox"/> acque superficiali<br/> <input type="checkbox"/> rifiuti<br/> <input type="checkbox"/> fanghi<br/> <input type="checkbox"/> altro </div>   |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Ossidazione chimica in situ utilizzando reagenti fenton   |

|   |  |
|---|--|
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>- l'ossidazione è consistita nell'iniezione pressurizzata di perossido di idrogeno concentrato e catalizzatore ferroso per ossidare i composti organici in falda</li> <li>- Un trattamento di due fasi è stato svolto utilizzando 23 iniettori in due livelli verticali; la Fase 1 ha interessato la parte centrale del plume e la Fase 2 nelle aree a valle</li> <li>- Un sistema P&amp;T è entrato in funzione dal Marzo 1994; dal Luglio 1998, cinque pozzi di ricognizione hanno funzionato con flusso combinato di 55 gpm ed è stato aggiunto un sistema a luce UV per sostituire un serbatoio di aerazione; il sistema ha smesso di funzionare nell'Aprile 1999.</li> </ul>                 |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>- larga scala</li> </ul>  |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p>v efficienza/efficacia della tecnologia;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa;</li> <li>- tempi di applicazione</li> <li>- scarsa produzione di rifiuti</li> <li>- richieste specifiche della P.A.</li> <li>- riduzione del rischio sanitario-ambientale</li> <li>- riduzione del rischio ecologico</li> <li>- disponibilità della tecnologia</li> <li>- costi della tecnologia</li> <li>- costi sociali</li> <li>- applicabilità tecnica</li> <li>- accettazione sociale</li> <li>- benefici a breve termine</li> <li>- benefici a lungo termine</li> <li>- vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</li> <li>- altro (specificare):.....;</li> </ul> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <p>Utilizzo di reagenti Fenton per la rimozione di solventi clorurati dalla falda.</p> <p>Per i composti organici volatili obiettivo di bonifica è stato fissato in 100 ug/l.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- La concentrazione di composti organici volatili totali è stata ridotta al di sotto degli obiettivi nella parte centrale e nelle aree a valle del plume dopo le due fasi di</li> </ul>   |



|   |  |
|---|--|
|   | <p>trattamento;</p> <p>- una aggiuntiva fonte di contaminazione è stata individuata nella parte settentrionale dell'area; una terza fase del trattamento con l'ossidazione è stata pianificata per indirizzare le fonti della contaminazione sia a monte che a valle delle precedenti aree interessate.</p>  |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- sabbia fine interconnessa con sabbia fine limosa e/o argillosa e un po' di sabbia a granulometria media</li> <li>- profondità di rinvenimento della falda 1.8 metri, con una direzione di flusso prevalente verso Nord-Est</li> <li>- acquifero superficiale non confinato spesso circa 27.5 metri, conducibilità idraulica di 9.15 metri/giorno</li> </ul>   |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Da Novembre 1998 ad Agosto 1999  |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  |  |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Costo per le prime due fasi di ossidazione chimica in situ e ossidazione UV: circa 700.000 euro, ovvero 600.000 euro per l'implementazione, 43.420euro per la manutenzione, 26.720 euro per il monitoraggio e 10.000 euro per il report</li> <li>- Costo stimato per la fase 3: 190.000 euro</li> <li>- Il sistema P&amp;T ha avuto un costo iniziale di capitale di 1.000.000, con un costo ulteriore di 267200 euro per anno per la manutenzione</li> </ul> |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | <p>- La concentrazione di composti organici volatili totali è stata ridotta al di sotto degli obiettivi nella parte centrale e nelle aree a valle del plume dopo le due fasi di trattamento; avendo individuato una aggiuntiva fonte di contaminazione, è stata pianificata una terza fase del trattamento con l'ossidazione. E' evidente che si tratta di una</p>   |

|  |  |
|--|--|
|  | scelta necessaria per ridurre l'elevata contaminazione con una tecnica che è, comunque, piuttosto forte. |
|--|--|

5.

|  |  |
|--|--|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | Portsmouth Gaseous Diffusion Plant- Piketon, OH  |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | L'impianto per la diffusione del Gas di Portsmouth, una riserva del DOE, si trova a 80 miglia a sud di Columbus, Ohio. Costruito tra il 1952 e il 1956, utilizza uranio per la generazione di energia elettrica. Il sito X-701B, situato nell'area nord-orientale, contiene un bacino (15.24-61 metri) utilizzato dal 1954 al 1988 per la neutralizzazione di reflui di metalli acidi e soluzioni contaminate da solventi.   |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | Solventi clorurati derivanti da sversamenti dall'USTs: <ul style="list-style-type: none"> <li>- concentrazione iniziale di TCE in falda pari a 176.7 mg/l</li> </ul>   |
| <b>Matrici trattate</b>  | <input type="checkbox"/> suolo<br><input checked="" type="checkbox"/> <b>acque sotterranee</b><br><input type="checkbox"/> sedimenti<br><input type="checkbox"/> acque superficiali<br><input type="checkbox"/> rifiuti<br><input type="checkbox"/> fanghi<br><input type="checkbox"/> altro   |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Ossidazione chimica in situ  |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- utilizzati due pozzi paralleli orizzontali, uno per estrarre l'acqua (6 gpm) e uno per iniettarla dopo l'addizione di permanganato di potassio</li> <li>- ogni pozzo ha una sezione di screening di 61 metri posto in uno strato limoso spesso 1.5 metri e un acquifero ghiaioso nel mezzo del plume</li> <li>- permanganato di potassio cristallino è stato aggiunto all'acqua estratta e re iniettata nel pozzo a valle a 27.5 metri dal pozzo di estrazione; sono stati iniettati 780.000 litri di permanganato</li> </ul> |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>in totale</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- soluzione ossidante (2% di permanganato) in circolo per un mese</li> <li>- si è scoperta una disuniformità nella soluzione ossidante attraverso il pozzo orizzontale; si è quindi provveduto ad una iniezione di permanganato presso un pozzo verticale nei pressi per 8 giorni</li> </ul>   |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>- larga scala</li> </ul>  |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p>v efficienza/efficacia della tecnologia;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa;</li> <li>- tempi di applicazione</li> <li>- scarsa produzione di rifiuti</li> <li>- richieste specifiche della P.A.</li> <li>- riduzione del rischio sanitario-ambientale</li> <li>- riduzione del rischio ecologico</li> <li>- disponibilità della tecnologia</li> <li>- costi della tecnologia</li> <li>- costi sociali</li> <li>- applicabilità tecnica</li> <li>- accettazione sociale</li> <li>- benefici a breve termine</li> <li>- benefici a lungo termine</li> <li>- vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</li> <li>- altro (specificare):.....;</li> </ul> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <p>Dimostrazione in sito della tecnica di ossidazione chimica in situ per il trattamento di solventi clorurati al fine di valutare l'efficacia della stessa nella degradazione del TCE.</p> <p>Non individuati specifici obiettivi di bonifica.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- concentrazione di TCE prima del trattamento di 176.7 mg/l, 110 mg/l alla fine del trattamento, e 41 mg/l dopo 2 settimane dalla fine del ricircolo: le concentrazioni sono aumentate a 65 mg/l dopo 8 settimane, e a 103 mg/l dopo 12 settimane dalla fine del ricircolo</li> <li>- subito dopo la fine del ricircolo, le concentrazioni di TCE erano basse nei pozzi di monitoraggio dove era stato trovato del permanganato</li> </ul>    |

|   |   |
|---|---|
|   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Residue concentrazioni di permanganato ritrovate in 9 postazioni 19 mesi dopo la fine della dimostrazione</li> </ul>   |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Per la dimostrazione è stata utilizzata l'unità di sabbia e ghiaia "Gallia"</li> <li>- Composti DNAPL (principalmente TCE) sono stati ritrovati a tra i 7.62 e 10.66 metri dal pc, 3.65 metri al di sotto della superficie piezometrica</li> <li>- Dimensioni approssimative dell'area contaminata 27.4 x 67 x 1.83 metri (3.360 mc) contenenti 123 kg di TCE</li> </ul>   |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Primavera del 1997 (in funzione per un mese)  |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  |   |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Costo stimato per la dimostrazione di 376.000 euro, compreso i costi per il project management (45.000 euro), la caratterizzazione pre-dimostrazione (109.000 euro), remediation/ricircolo ossidante (109.000 euro), monitoraggio della resistività (45.000 euro) e la caratterizzazione post-dimostrazione e mobilitazione (67.500 euro)</li> <li>- Costi previsti per l'applicazione della tecnologia a larga scala di 345.000 euro, per trattare un'area spot di 22.9 acri nella parte centrale del plume X-701B</li> </ul> |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | Dai risultati del trattamento di può concludere che il numero e la tipologia di pozzi di estrazione e di iniezione devono essere progettati per assicurare la totale copertura della zona di trattamento.   |

6.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ineeda Cleaners, Hutchinson, KS</li> <li>- Swift Cleaners, Jacksonville, FL</li> </ul>   |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | 2 siti dove si svolgevano operazioni di pulizia a secco contaminati da solventi clorurati provenienti dalla pulizia a secco   |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- contaminanti principali della falda TCE e PCE. Le concentrazioni variavano tra i due siti, variando da 4.400 a 10.000 ug/l per il PCE e da 24 a 382 ug/l</li> <li>- è stata riportata anche la presenza di cis 1,2- DCE a 134 ug/l</li> <li>- Le aree dei plume variavano tra 91 mq e 3.750.000 mq (con profondità variabili tra 15.24 e 17 metri dal pc)</li> <li>- in entrambi i siti presenti i DNAPL</li> </ul> <p>Contaminazione derivante da rifiuti e reflui derivanti da pulizia a secco.</p>  |
| <b>Matrici trattate</b>  | <input type="checkbox"/> suolo<br><input checked="" type="checkbox"/> <b>acque sotterranee</b><br><input type="checkbox"/> sedimenti<br><input type="checkbox"/> acque superficiali<br><input type="checkbox"/> rifiuti<br><input type="checkbox"/> fanghi<br><input type="checkbox"/> altro  |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Ossidazione in situ per la bonifica della falda contaminata da solventi clorurati   |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- a Ineeda Cleaners, 3 pozzi KVA C-Sparger sono stati installati per circondare l'area maggiormente contaminata ed è stato iniettato ozono per ossidare i contaminanti.</li> <li>- A Swift Cleaners, da 1516 a 2270 litri di 14-15% di perossido di idrogeno (più catalizzatori) sono stati iniettati in due aree distinte, IA e IB. Nell'area IA sono stati usati 12 pozzi, con 2 iniezioni per pozzo. Nell'area IB sono stati utilizzati 13 pozzi, con 2 iniezioni per pozzo. Raggio di influenza per entrambi di 2.3 metri. Durante una terza iniezione nelle aree, un totale di 2274 litri di 15% di perossido di idrogeno è stato iniettato in 11 pozzi.</li> </ul> |

|   |   |
|---|---|
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | - larga scala   |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p>v efficienza/efficacia della tecnologia;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa;</li> <li>- tempi di applicazione</li> <li>- scarsa produzione di rifiuti</li> <li>- richieste specifiche della P.A.</li> <li>- riduzione del rischio sanitario-ambientale</li> <li>- riduzione del rischio ecologico</li> <li>- disponibilità della tecnologia</li> <li>- costi della tecnologia</li> <li>- costi sociali</li> <li>- applicabilità tecnica</li> <li>- accettazione sociale</li> <li>- benefici a breve termine</li> <li>- benefici a lungo termine</li> <li>- vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</li> <li>- altro (specificare):.....;</li> </ul>  |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <p>Obiettivi di bonifica basati sulle concentrazioni massime fissate dall'EPA (MCL) che riportavano per Swift Cleaners 3 ug/l per PCE e TCE; obiettivi non riportati per Ineeda Cleaners.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- A Ineeda Cleaners, concentrazioni in falda non sono state ridotte significativamente e il sistema ha presentato dei problemi di manutenzione, che possono aver influenzato la performance</li> <li>- A Swift Cleaners, i livelli di contaminanti non sono stati ridotti al di sotto degli obiettivi. Il primo quarto ha mostrato una riduzione di TCE al di sotto dei 200 ug/l; un secondo quarto ha mostrato un rimbalzo in diversi pozzi, con concentrazioni di PCE che hanno raggiunto livelli di 1.050 ug/l. Risultati della terza iniezione hanno continuato a mostrare un aumento delle concentrazioni.</li> </ul> |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Le aree dei plume variavano tra 91 mq e 3.750.000 mq (con profondità variabili tra 15.24 e 17 metri dal pc)</li> <li>- Per Swift Cleaners, attualmente l'area di trattamento è di 1370 mq e le</li> </ul>  |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>profondità variano tra 10.66 e 13.71 metri dal pc.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Informazioni non disponibili per Ineeda Cleaners</li> </ul>   |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ineeda Cleaners dall'Agosto 1998</li> <li>- Swift Cleaners dal dicembre 2000 all'Aprile 2002</li> </ul>   |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  |  |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | <p>Riportati costi per progettazione e implementazione:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ineeda cleaners: 67.400 euro</li> <li>- Swift cleaners: 163.660 euro</li> </ul>   |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | <p>Gli obiettivi di bonifica dell'EPA non sono stati raggiunti in entrambi i siti.</p> <p>A Ineeda cleaners a causa di problemi con i pozzi scelti.</p> <p>A Swift cleaners, si sono avuti dei rimbalzi delle concentrazioni di PCE. Sono state quindi scelte delle tecniche di remediation in tre fasi ulteriori procedendo da valle.</p> |



7.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | - Cape Canaveral Air Force Station, Launch Complex 34   |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | Un'indagine in sito del 1998 alla Stazione di Cape Canaveral ha identificato un'ampia sorgente di DNAPL presso il Launch Complex 34. Le attività in sito hanno incluso lo stoccaggio di rifiuti della ingegneria missilistica e operazioni di pulizia. Solventi clorurati, inclusi TCE, venivano utilizzati nel corso di queste operazioni di pulizia. Il Consorzio Interagency DNAPL ha selezionato questo sito per una dimostrazione delle tecnologie di trattamento dei DNAPL. Una di queste è stata l'ossidazione chimica in situ.                              |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | Composti organici volatili alogenati <ul style="list-style-type: none"> <li>- TCE: massa stimata di 6,122 kg nel test pilota</li> <li>- DNAPL: 5.039 kg di TCE sono DNAPL</li> </ul>  |
| <b>Matrici trattate</b>  | <input type="checkbox"/> suolo<br><input checked="" type="checkbox"/> <b>acque sotterranee</b><br><input type="checkbox"/> sedimenti<br><input type="checkbox"/> acque superficiali<br><input type="checkbox"/> rifiuti<br><input type="checkbox"/> fanghi<br><input type="checkbox"/> altro  |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Ossidazione chimica in situ   |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dimostrazione di campo: zona test pilota di dimensioni 22.86 x 15.24 x 13.71 metri di profondità</li> <li>- 3.200.000 litri di permanganato di potassio è stato iniettato nel test pilota in 3 fasi per un periodo di oltre 8 mesi; per la dimostrazione è stato progettato e fornito un sistema a mix continuo e alimentazione automatica</li> <li>- Prima iniezione tra Settembre e Ottobre 1999; è stato iniettato un totale di 1.155.000 litri di soluzione, prima nell'unità più in alto, poi in quella di</li> </ul> |

|   |  |
|---|--|
|   | <p>mezzo, infine in quella più in basso; GeoProbe è stato utilizzato per iniettare la soluzione; raggio di influenza stimato di 3.05-3.66 metri; localmente alcune eterogeneità hanno limitato la distribuzione dell'ossidante in alcune aree</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- La seconda (Novembre 1999) e la terza (Marzo-Aprile 2000) iniezione sono state localizzate solo in quelle porzioni in cui risultati interni avevano mostrato una insufficiente ossidazione durante il ciclo precedente; durante il secondo ciclo sono stati iniettati un totale di 331500 litri, 1.7080.000 litri durante la terza</li> <li>- Un uragano nel settembre del 1999 ha interrotto la dimostrazione</li> </ul>                     |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dimostrazione di campo</li> </ul>   |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p>v efficienza/efficacia della tecnologia;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa;</li> <li>- tempi di applicazione</li> <li>- scarsa produzione di rifiuti</li> <li>- richieste specifiche della P.A.</li> <li>- riduzione del rischio sanitario-ambientale</li> <li>- riduzione del rischio ecologico</li> <li>- disponibilità della tecnologia</li> <li>- costi della tecnologia</li> <li>- costi sociali</li> <li>- applicabilità tecnica</li> <li>- accettazione sociale</li> <li>- benefici a breve termine</li> <li>- benefici a lungo termine</li> <li>- vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</li> <li>- altro (specificare):.....;</li> </ul> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- L'obiettivo era quello di ridurre la massa di contaminante del 90%</li> <li>- La massa di TCE e DNAPL è stata ridotta rispettivamente del 77 e del 76%; anche se inferiore all'obiettivo, la percentuale di rimozione è stata ritenuta significativa</li> <li>- Maggiori livelli di rimozione sono stati rilevati nella parte superiore della sabbia, questo indica una distribuzione di ossidante più efficace nei terreni più spessi dell'area</li> </ul>   |

|   |  |
|---|--|
|   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- TCE e DNAPL rimossi attraverso distruzione attraverso ossidazione, migrazione verso l'acquifero circostante e verso la zona vadosa e l'atmosfera</li> <li>- Livelli di TCE diminuiti in molte parti del test pilota, con diversi pozzi di monitoraggio che hanno mostrato livelli inferiori alle concentrazioni limite di 5 ug/l</li> </ul>   |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dimensioni del test pilota: 22.86 x 15.24 x 13.71 metri di profondità</li> </ul>  |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Dall'8 Settembre 1999 al 17 Aprile 2000  |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  |  |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Costo totale stimato di 670.000 euro, inclusi costi per il progetto, l'attrezzatura, l'ossidazione, la mobilitazione/mobilizzazione e il processo di monitoraggio</li> <li>- Circa il 15% del costo è stato causato dall'utilizzo della tecnologia per una dimostrazione di campo piuttosto che per un'applicazione a larga scala.</li> </ul> |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | Migliore distribuzione dell'ossidante si è avuta nei terreni sabbiosi più superficiali, più difficile nei terreni a grana più fine. La distribuzione dello stesso è stata limitata da locali eterogeneità geologiche e da naturali contenuti organici di alcune regioni. La percentuale di rimozione è stata comunque ritenuta un buon risultato.                                      |

8.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | - Morses Pond Culvert, Wellesley, Massachusetts   |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | La parte più a Sud del sito include una diga in terra, suddivisa da una fognatura in una porzione a est ed una a ovest. Si sospetta che una tintura carica di pigmenti di cromo derivante da una ex fabbrica di colori sia stata usata come materiale di riempimento della diga in terra e che sia la fonte di contaminazione dell'area.  |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | Cromo, zinco e piombo<br>1994: concentrazione di cromo nel terreno di 100.000 mg/kg e di 210 ug/l di cromo esavalente nella superficie piezometrica. Concentrazioni di zinco al di sopra dei limiti di qualità per l'acqua.<br>1999: concentrazione di cromo totale nel terreno superiore a 129.000 mg/kg e di cromo esavalente superiore a 31.000 mg/kg in terreni di una zona residenziale, livelli di cromo totale superiori a 10.800 mg/kg in terreni e sedimenti nella fognatura e nelle aree coperte. |
| <b>Matrici trattate</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>○ <b>suolo</b></li> <li>○ acque sotterranee</li> <li>○ sedimenti</li> <li>○ acque superficiali</li> <li>○ rifiuti</li> <li>○ fanghi</li> <li>○ altro</li> </ul>  |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Riduzione chimica in situ usando polifosfato di calcio  |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | - 40 pozzi di iniezione installati lungo la diga ogni 10 piedi per consentire una distribuzione radiale di 1.5 metri di reagente per ogni pozzo.  |

|   |   |
|---|---|
|   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Pozzi installati a profondità variabili tra 1.5 e 7.6 metri</li> <li>- Trattamento applicato prima nella porzione occidentale, poi in quella orientale</li> <li>- 215.000 litri di reagente di polifosfato di calcio (18% di soluzione) iniettato.</li> <li>- Area addizionale (4 punti di iniezione) sulla parte occidentale della diga aggiunta all'area di trattamento in situ.</li> </ul>  |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Larga scala</li> </ul>   |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p><b>v efficienza/efficacia della tecnologia;</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa;</li> <li>- tempi di applicazione</li> <li>- scarsa produzione di rifiuti</li> <li>- richieste specifiche della P.A.</li> <li>- riduzione del rischio sanitario-ambientale</li> <li>- riduzione del rischio ecologico</li> <li>- disponibilità della tecnologia</li> <li>- costi della tecnologia</li> <li>- costi sociali</li> <li>- applicabilità tecnica</li> <li>- accettazione sociale</li> <li>- benefici a breve termine</li> <li>- benefici a lungo termine</li> <li>- vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</li> <li>- altro (specificare):.....;</li> </ul> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <p>Trattamento in situ di terreni contaminati da cromo nella zona di una diga in cui lo scavo a profondità superiori a 1.2 metri era complesso e non sicuro per problemi strutturali e di stabilità dei pendii.</p> <p>Cromo esavalente: 200 mg/kg e 1 mg/kg usando la procedura TCLP.</p> <p>Concentrazioni post-trattamento nella parte occidentale della diga:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- cromo esavalente: da zero a 5.600 mg/kg (concentrazioni pre-trattamento superiori a 11.400 mg/kg)</li> <li>- cromo totale: da 140 a 67.000 mg/kg (concentrazioni pre-trattamento superiori a 97.000 mg/kg)</li> </ul>  |

|   |  |
|---|--|
|   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- piombo totale: da 24 a 11.000 mg/kg (con concentrazioni pre-trattamento superiori a 32.3000 mg/kg)</li> </ul> <p>Concentrazioni post-trattamento nella parte orientale della diga:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- cromo esavalente: da zero a 5.000 mg/kg (concentrazioni pre-trattamento superiori a 11.700 mg/kg)</li> <li>- cromo totale: da 92 a 35.000 mg/kg (concentrazioni pre-trattamento superiori a 59.000 mg/kg)</li> <li>- piombo totale: da 23 a 220 mg/kg (con concentrazioni pre-trattamento superiori a 440 mg/kg)</li> </ul> |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>  | Terreno;   |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | Da Settembre a Ottobre 2001  |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  |  |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | <p>Costo totale: 80.000 euro</p> <p>- l'EPA ha posto 46.300 euro per le iniezioni di polifosfato di calcio, più circa 9.300 euro per le iniezioni di reagente, in aggiunta a 24.400 euro per l'installazione di pozzi di iniezione.</p>  |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | Si sono avute riduzioni elevate delle concentrazioni di contaminante; in tal caso, il polifosfato di calcio è stato selezionato al posto di solfato ferroso per diverse ragioni, incluso il fatto che ne serve una minore quantità.  |

8.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | Hunter's Point Ship Yard, Parcel C, Remedial Unit C4, San Francisco, CA   |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | <p>Hunter's Point Ship Yard, localizzato nella parte sud-orientale di San Francisco (928 acri), ha funzionato dal 1869 al 1986 come area commerciale e per riparazioni e manutenzione di imbarcazioni.</p> <p>Parcel C, nella parte orientale dell'HPS, è stata indagata a fondo e si è scoperto che risulta contaminata da diversi plume, con un plume di solventi clorurati (principalmente TCE) localizzato nella RU-C4.</p>   |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | <p>Alogeni volatili, tricloroetano (TCE), DNAPL</p> <p>- Composti organici volatili (VOCs), principalmente TCE; concentrazioni in falda superiore a 88.000 ug/l</p>   |
| <b>Matrici trattate</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>○ suolo</li> <li>○ <b>acque sotterranee</b></li> <li>○ sedimenti</li> <li>○ acque superficiali</li> <li>○ rifiuti</li> <li>○ fanghi</li> <li>○ altro</li> </ul>  |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Ossidazione chimica utilizzando iniezioni FEROXSM   |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- 4 iniezioni profondi 3.75 metri; iniezioni lungo tutto lo spessore per minimizzare la migrazione potenziale del DNAPL in orizzontale e verso il basso; iniezioni condotte in ognuna delle 4 buche; intervalli di 0.9 metri tra -3 e -9.1 metri dal pc</li> <li>- Iniezione integrata con fatturazione pneumatica e Feroxsm, con utilizzo di gas nitrogenon sia nel fluido di iniezione che in quello di fatturazione; ZVI (1 kg di polvere di ZVI per 3.8 litri di acqua) iniettato a pressioni variabili da 40 a 180 psig; circa 72500 kg di ZVI</li> </ul> |

|  |  |
|--|--|
|  | iniettati durante la dimostrazione.  |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                                  | - Dimostrazioni di campo   |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b>            | <b>v efficienza/efficacia della tecnologia;</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa;</li> <li>- tempi di applicazione</li> <li>- scarsa produzione di rifiuti</li> <li>- richieste specifiche della P.A.</li> <li>- riduzione del rischio sanitario-ambientale</li> <li>- riduzione del rischio ecologico</li> <li>- disponibilità della tecnologia</li> <li>- costi della tecnologia</li> <li>- costi sociali</li> <li>- applicabilità tecnica</li> <li>- accettazione sociale</li> <li>- benefici a breve termine</li> <li>- benefici a lungo termine</li> <li>- vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</li> <li>- altro (specificare):.....;</li> </ul> |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                                | <p>Dimostrazioni di campo per valutare l'utilizzo di iniezioni Feroxsm per trattare composti organici clorurati clorurati.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- valutare la percentuale di riduzione di TCE, PCE, 1,2-DCE, cloruro di vinile, eteni clorurati totali, cloroformio e tetracloruro di carbonio; non sono stati identificati obiettivi di bonifica specifici.</li> <li>- Percentuale di riduzione all'interno della zona di trattamento per i composti organici volatili: TCE (99.2 %), PCE (99.4 %), cis-1,2-DCE (94.2 %), cloruro di vinile (99.3 %), eteni clorurati totali (99.1%), cloroformio (92.6 %) e tetracloruro di carbonio (96.4 %).</li> </ul>  |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b>                           | <p>Falda</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Volume trattato stimato in 1683 yards<sup>3</sup></li> <li>- Due acquiferi (A e B) e un substrato; idrogeologia caratterizzata</li> </ul>  |
| <b>Durata dell'intervento</b>  | Da Settembre a Ottobre 2001  |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b> |  |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi</b>                                  | Costo totale: 80.000 euro  |



|  |   |
|--|---|
| <b>dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b>                           | - l'EPA ha posto 46.300 euro per le iniezioni di polifosfato di calcio, più circa 9.300 euro per le iniezioni di reagente, in aggiunta a 24.400 euro per l'installazione di pozzi di iniezione.                                     |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b> | Si sono avute riduzioni elevate delle concentrazioni di contaminante; in tal caso, il polifosfato di calcio è stato selezionato al posto di solfato ferroso per diverse ragioni, incluso il fatto che ne serve una minore quantità. |

10.

|  |   |
|--|---|
| <b>Nome ed ubicazione del sito</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Former Market Place Shopping Center Site, Hilton Head, SC</li> <li>- Denver Colorado Dry Cleaner, Denver, CO</li> <li>- United Cleaners Site #1973, Lemont, IL</li> </ul>  |
| <b>Informazioni generali (storia del sito, caratteristiche geologiche ed idrogeologiche, ecc.)</b> | Sono stati condotti dei trattamenti in sito in tre siti contaminati da solventi clorurati, principalmente TCE e PCE provenienti da operazioni di pulizia a secco. Tra le tecnologie implementate ISCO e HSVE.   |
| <b>Contaminanti di interesse</b>   | <p>Tetracloroetene (PCE); Tricloroetene (TCE); Dicloroetene (DCE); composti volatili alogenati</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Former Market Place: PCE (27.000 g/l); area del plume: 8.72 mq</li> <li>- Denver Colorado: PCE (18.2 g/l); TCE (12.6 g/l)</li> <li>- United Cleaners 1973: PCE (4.300.000 g/kg); TCE (170.000 g/kg); cis-1,2-DCE (144.000 g/kg); trans-1,2-DCE (865 g/kg); 1,1,1-tricloroetano (5.61 g/kg); 1,1-dicloroetano (306 g/kg)</li> <li>- Contaminazione derivante da rifiuti e reflui di operazioni di pulizia a secco</li> </ul> |
| <b>Matrici trattate</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>o suolo</li> <li>o <b>acque sotterranee</b></li> <li>o sedimenti</li> <li>o acque superficiali</li> <li>o rifiuti</li> <li>o fanghi</li> <li>o altro</li> </ul>  |
| <b>Tecnologia/e applicate</b>  | Ossidazione chimica in situ (ISCO); Heat Soil Venting Extraction (HSVE)   |
| <b>Breve descrizione della/e tecnologie</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- al sito Former Market Place: ISCO con ozono seguito da attenuazione naturale monitorata; la tecnologia ha incluso air sparging con ozono e C-sparging con iniezione di ozono</li> <li>- al sito Denver Colorado: ISCO utilizzata con la tecnica ISOTEC (reagenti Fenton); due fasi con due iniezioni per l'area interna all'ex edificio</li> </ul>   |

|   |   |
|---|---|
|   | <p>dove si svolgeva la pulizia a secco; tre iniezioni per trattare l'intero plume contaminato; un totale di 1.000.000 litri di reagenti ISOTEC sono stati iniettati attraverso 244 iniezioni temporanee; prima fase: punti di iniezione localizzati al centro e lateralmente alle zone di contaminazione; seconda fase: punti di iniezione localizzati con un raggio di influenza di 4.5 metri; nella seconda e terza iniezione i punti sono stati spostati rispetto alla prima iniezione per assicurare la copertura completa da parte del reagente di tutto il sito</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Al sito United Cleaners utilizzata tecnologia HSVE; utilizzati dei rotoli in serie nel terreno per trasferire il calore, aumentare la volatilità dei composti organici e rendere più facile la rimozione dei solventi volatili dal suolo utilizzando un sistema di estrazione di vapore; dopo 120 giorni di trattamento, il sistema è stato modificato, aggiungendo dei punti di calore e un pozzo di estrazione.</li> </ul> |
| <b>Scala di applicazione della tecnologia</b>                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dimostrazioni di campo e applicazione a larga scala</li> </ul>   |
| <b>Fattori che hanno condizionato la selezione della tecnologia</b> | <p><b>v efficienza/efficacia della tecnologia;</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normativa;</li> <li>- tempi di applicazione</li> <li>- scarsa produzione di rifiuti</li> <li>- richieste specifiche della P.A.</li> <li>- riduzione del rischio sanitario-ambientale</li> <li>- riduzione del rischio ecologico</li> <li>- disponibilità della tecnologia</li> <li>- costi della tecnologia</li> <li>- costi sociali</li> <li>- applicabilità tecnica</li> <li>- accettazione sociale</li> <li>- benefici a breve termine</li> <li>- benefici a lungo termine</li> <li>- vincoli istituzionali/organizzativi/sociali</li> <li>- altro (specificare):.....;</li> </ul>   |
| <b>Obiettivi di bonifica previsti/raggiunti</b>                     | <p>Dimostrare l'efficacia dei trattamenti in sito per la bonifica di falde contaminate da solventi clorurati.</p>   |

|  |  |
|--|--|
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Former Market Place; in falda: &lt;5 g/l di PCE; &lt;70 g/l di cis-1,2-DCE, &lt;100 g/l di trans-1,2-DCE, &lt;2 g/l di vinil cloruro</li> <li>- Denver Colorado: non disponibili;</li> <li>- United Cleaners; obiettivi specifici di bonifica: 1,1-DCA (1.830.000 g/kg); cis-1,2-DCE (1.900.000 g/kg); PCE (100.000 g/kg); TCE (440.000 g/kg); cloruro di vinile (250 g/kg)</li> </ul> <p>Risultati</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Former Market Place: pozzo intermedio con la maggiore concentrazione iniziale “MW-21” ha mostrato una riduzione di PCE da 26.800 g/l a 704 g/l</li> <li>- Denver Colorado: dopo le iniezioni iniziali, le concentrazioni di PCE sono diminuite da 70 g/l a valori trascurabili; la concentrazione di PCE è stata ridotta da 3.267 g/l a 39.6 g/l (99%); nel pozzo MW-5 concentrazione ridotta del 94%. Le concentrazioni di TCE sono state ridotte da 170 g/l a valori trascurabili, variando in particolare da 1.387.8 g/l a 64.9 g/l (95%). Nel pozzo MW-5 riduzione del 90% (da 550 g/l a 52 g/l). In tutti pozzi, inclusa l’area in cui era localizzata la sorgente di contaminazione, la concentrazione di TCE è stata ridotta del 98%.</li> <li>- United Cleaners: concentrazione di PCE nel terreno ridotta da 4.300.000 g/kg a 2.400.000 g/kg. Inoltre, una delle due aree in cui è stato installato il sistema di bonifica è stata completamente bonificata. Il sistema HSVE è stato interrotto in quest’area. L’estrazione è stata portata avanti solo in quelle aree in cui gli obiettivi di bonifica non sono stati ancora raggiunti.</li> </ul> |
| <b>Quantità di matrice trattata (in m3, t, ecc.)</b> | <p>Falda, terreno, DNAPL</p> <p>Former Market Place:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- profondità di rinvenimento della falda: 3 metri</li> <li>- geologia: sabbia limosa fine e argilla</li> <li>- gradiente idraulico: 0.018 m/m</li> </ul> <p>Denver Colorado:</p>   |

|   |   |
|---|---|
|   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- profondità di rinvenimento della falda: 2.7 metri</li> <li>- geologia: sabbie, limi e argille giacenti su substrato. Argilla, 0-2.7 metri dal pc; sabbia permeabile e ghiaia, 2.7-3.6 dal pc; siltite a 3.6 metri dal pc; le condizioni del substrato appaiono uniformi attraverso l'area del plume; falda confinata alla zona permeabile giacente sulla siltite;</li> <li>- gradiente idraulico in falda: 0.037 m/m verso est</li> </ul> <p>United Cleaners:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- terreni nelle vicinanze sono Wadsworth e Haeger Members della formazione Wedron (tillite con intercalazioni di sabbia e limo). Substrato di Dolomite del Siluriano</li> </ul> |
| <b>Durata dell'intervento</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Former Market Place: 1 Giugno 2002</li> <li>- Denver Colorado: Aprile 2001</li> <li>- United Cleaner: 26 Agosto 2002</li> </ul>  |
| <b>Utilizzo finale del sito (industriale, residenziale, commerciale, ecc.)</b>  |   |
| <b>Valutazione dei Costi in Euro (analisi dettagliata dei costi della bonifica, comprensivi delle attività di manutenzione, monitoraggio, dei costi sociali ed ambientali, ove disponibili, ecc.)</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Former Market Place: operazione e manutenzione 33.400 euro</li> <li>- Denver Colorado: costi hanno incluso test pilota, trattamento a larga scala ed attrezzatura per le iniezioni in situ</li> <li>- United Cleaners: non disponibile</li> </ul>  |
| <b>Note (vantaggi/limiti dell'intervento, raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti dalla normative, motivazioni dell'insuccesso dell'applicazione della tecnologia, ecc.)</b>              | <p>Nel sito Former Market Place, le concentrazioni di PCE sono state sostanzialmente ridotte, ma rimangono comunque superiori agli obiettivi di bonifica di 5 ug/l. Nel sito Denver Colorado, le concentrazioni di PCE sono state ridotte complessivamente del 99%, quelle del TCE del 90%. Inoltre, una delle due aree in cui era stato installato il trattamento è stata</p>  |

|  |  |
|--|--|
|  | <p>completamente bonificata. Nel sito United Cleaners, era in uso una capacità di accesso remoto per controllare il sistema durante le operazioni.</p> <p>Sostanzialmente le tecniche utilizzate hanno dato dei vantaggiosi risultati.</p> |
|--|--|

## **BIBLIOGRAFIA**

- Mentore Vaccari (2004) - Recenti sviluppi nelle tecnologie di bonifica di siti contaminati; Dipartimento di Ingegneria civile, Università degli Studi di Brescia;
- M. R. Boni, S. Sbaiffoni – Trattamento di acque sotterranee mediante barriere permeabili reattive. Individuazione di mezzi reattivi alternativi, Dipartimento di Idraulica Trasporti e Strade - Università “La Sapienza” di Roma;
- I. Aglietto, A. Di Molfetta, R. Sethi – Barriere permeabili reattive, Dipartimento di Georisorse e Territorio – Politecnico di Torino;
- M. R. Boni, L. D’Aprile – Bonifica delle acque sotterranee mediante l’impiego di barriere permeabili reattive, Dipartimento di Idraulica, Trasporti e Strade, Università di Roma "La Sapienza";
- M. R. Boni, L. D’Aprile – Impiego di compost verde e ghiaia come materiali reattivi per la rimozione di metalli pesanti in soluzione, Dipartimento di Idraulica, Trasporti e Strade, Università di Roma "La Sapienza";
- L. D’Aprile, M.R. Boni, R. Baciocchi, G. De Casa - Use of green compost for heavy metals treatment in organic permeable reactive barriers, Dipartimento di Idraulica, Trasporti e Strade, Università di Roma "La Sapienza";
- L. D’Aprile – Applicazione delle barriere permeabili reattive alla bonifica delle acque sotterranee, Dottorato in Ingegneria Ambientale, Facoltà di Ingegneria, Università di Roma "La Sapienza";
- C. Ciotti – Criteri di progettazione di interventi di ossidazione chimica – Corso di bonifica di siti contaminati, Dipartimento di Ingegneria Civile, Università degli Studi di Roma “Tor Vergata”;
- L. L. Bretti– Ossidazione-riduzione chimica in situ (2006), IDRA Associati;
- [www.isprambiente.it](http://www.isprambiente.it)
- [www.minambiente.it](http://www.minambiente.it)
- [www.epa.gov](http://www.epa.gov).

Ringraziamenti d'obbligo per questo lavoro vanno a:

- i meravigliosi ragazzi dell'ISPRA: , ing. Laura d'Aprile, dott. Marco Falconi, ing. Antonella Vecchio, per il loro appoggio e sostegno, per i loro consigli tecnici e non, per la loro disponibilità e il loro affetto! Mi avete insegnato moltissimo;
- la mia famiglia, che mi ha appoggiato, come sempre, in questa splendida follia di lavorare in una città e svolgere lo stage in un'altra;
- a Romualdo Marrazzo, Maristella Zingrillo e Angela Fiore, che hanno sempre fatto sentire a casa "la ragazza con la valigia".