

## Trattamento a lungo termine di un acquifero a bassa permeabilità contaminato da 1,2-Dicloropropano attraverso l'uso di ferro zero valente alla micro-scala (ZVI) ed un substrato organico carbonioso

### Sintesi

A seguito di un incidente stradale avvenuto lungo una delle principali autostrade dell'Italia del Nord, sono stati rilasciati nel terreno circa 3.000 litri di 1,2-dicloropropano, causando un'immediata contaminazione dei terreni e delle acque di falda. Come azione di messa in sicurezza di emergenza, sono stati rimossi e smaltiti in discarica circa 900 m<sup>3</sup> di terreno superficiale. Successivamente, l'acquifero contaminato è stato fisicamente delimitato attraverso l'infissione di palancole metalliche fino a una profondità di 6 metri dal piano campagna per limitare l'ulteriore migrazione della contaminazione. Infine, è stato iniettato in falda un totale di circa 55.000 kg di reagente EHC® attraverso una griglia triangolare regolare di 42 punti di iniezione tra 1 m e 6 m di profondità al fine di trattare la contaminazione residua presente. Durante il periodo di trattamento con il prodotto EHC, è stato, inoltre, mantenuto attivo un sistema di ricircolo al fine di favorire la diffusione del substrato iniettato in falda. L'obiettivo principale stabilito nel Piano di Bonifica era quello di ottenere un'efficienza di rimozione di 1,2-dicloropropano pari ad almeno il 90%, rispetto alle concentrazioni iniziali, nei punti di conformità. In questo articolo vengono descritti l'implementazione del sistema di trattamento ed i risultati conseguiti, che hanno permesso di ottenere la chiusura del procedimento di bonifica nel 2015.

### Introduzione

La riduzione chimica *in situ* combinata con la dechlorazione riduttiva potenziata (ERD) è un metodo di bonifica efficace e ampiamente utilizzato per il trattamento di falde acquifere contaminate da solventi clorurati. La bonifica *in situ* di acquiferi è spesso ottenuta attraverso l'iniezione di substrati reattivi liquidi o particellari, che hanno lo scopo di stimolare i meccanismi di degradazione biotica e/o abiotica. Tale approccio risulta di difficile applicazione in matrici sature a bassa permeabilità a causa della difficoltà di distribuzione dei reagenti stessi nelle zone oggetto di trattamento. Infatti, la bonifica *in situ* di suoli a bassa permeabilità mediante l'uso di comuni reagenti è spesso ostacolata da almeno due fattori: (1) le formazioni di tipo argilloso generalmente contengono una quantità maggiore di contaminazione adsorbita alla matrice solida, e (2) è spesso difficile ottenere una distribuzione efficace dei reagenti in suoli a bassa permeabilità. Di conseguenza, la rimozione del contaminante risulta spesso carente e si osserva frequentemente un ritorno delle concentrazioni in soluzione alle condizioni pre-trattamento. Una volta che il reagente iniettato è stato consumato, l'ulteriore desorbimento di composti organici clorurati volatili (CVOCs), ancora adesi alla matrice solida satura, tende prevedibilmente a contaminare di nuovo la falda acquifera. Poiché le reazioni di degradazione dipendono dalla fase acquosa e, quindi, le cinetiche di rimozione sono essenzialmente limitate dai tassi di desorbimento, i tassi di rimozione totale risultano ampiamente governati dalla longevità del reagente utilizzato nel processo di bonifica.



Figura 1: Miscela di EHC per iniezione DP

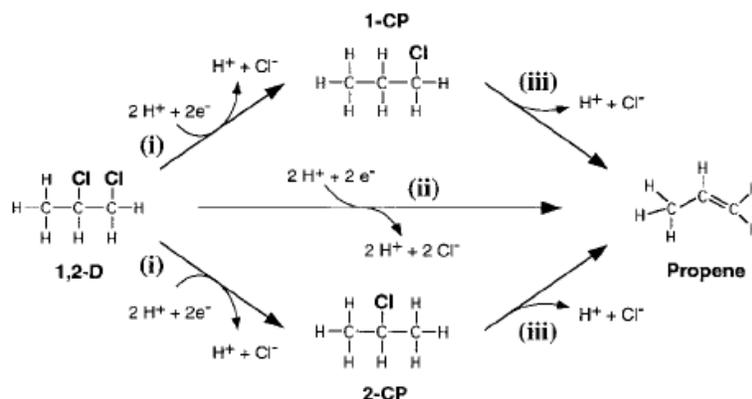


Figura 2. Trasformazione anaerobica di 1,2-DP mediante (i) idrogenolisi di 1,2-DP con conseguente formazione di propani monoclorurati (1-CP e 2-CP), (ii) dicloro-eliminazione (riduzione vicinale) di 1,2-DP con formazione di propani

Il reagente EHC per riduzione chimica *in situ* (ISCR) è una formulazione originale brevettata costituita da carbonio organico idrofilico a lento rilascio e da ferro zero valente (ZVI) alla micro-scala e risulta utilizzato per il trattamento di terreni saturi ed acquiferi contaminati da composti alogenati persistenti, tra cui i solventi clorurati, pesticidi e gli esplosivi organici (Figura 1). Una volta iniettato nel sottosuolo, diversi processi di tipo fisico, chimico e microbiologico si combinano fra loro per creare condizioni fortemente riducenti che stimolano la dechlorurazione di molti composti ossidati come gli eteni, gli etani clorurati ed altri solventi clorurati. Ciò produce generalmente un'eliminazione sicura, rapida ed efficace dei contaminanti di interesse senza produrre un accumulo dei tipici sottoprodotti di degradazione. Il reagente EHC degrada gli eteni clorurati seguendo percorsi sia di tipo biotico che abiotico, tra i quali la dealogenazione, la beta-eliminazione e l'idrogenazione. Il percorso di degradazione riduttiva in falda dell'1-2 DP fino a propene, grazie all'uso di EHC, è mostrato in Figura 2.

Relativamente al presente caso applicativo in Italia, i dati di monitoraggio post-applicazione hanno confermato un effettivo periodo di vita del reagente EHC superiore a tre anni in falda. È stato, quindi, realizzato con successo un trattamento a lungo termine delle formazioni argillose saturate contaminate, osservando anche una distribuzione uniforme della miscela di EHC all'interno delle fratture della matrice solida. Il monitoraggio a lungo termine ha dimostrato, infatti, come i fenomeni di diffusione, di avvezione e di dispersione siano riusciti a favorire una distribuzione efficace dei costituenti del reagente ben oltre tali fratture nel sottosuolo. Di conseguenza, non si richiede di effettuare necessariamente una distribuzione omogenea di EHC nella matrice satura al fine di ottenere un trattamento efficace, come invece può essere necessario per altri reagenti.

## Inquadramento del sito

Nel 2005, a seguito di un incidente stradale avvenuto lungo una delle principali autostrade dell'Italia del Nord, sono stati rilasciati nel terreno circa 3.000 litri di 1,2-dicloropropano, causando un'immediata contaminazione dei terreni superficiali e delle acque di falda per oltre 18.500 m<sup>2</sup> di superficie (Figura 3). Il sito si trova vicino Portogruaro, in provincia di Venezia. I CVOCs primari riscontrati nel sito prima del trattamento includevano il 1,2-dicloropropano a concentrazioni fino a 10.196 µg/L nell'acqua di falda e 61 mg/kg nei terreni superficiali.

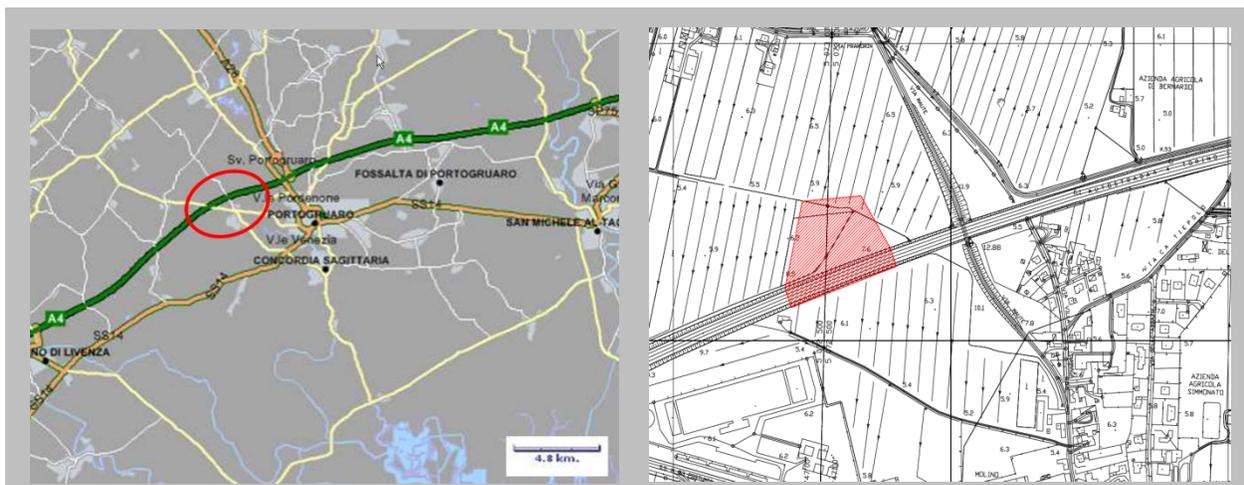


Figura 3. Luogo dell'incidente (a sinistra) e dettaglio dell'area di bonifica (a destra).

Ulteriori indagini preliminari in sito hanno mostrato come la superficie dell'acquifero fosse approssimativamente ad 1 metro di profondità dal piano campagna e come la velocità dell'acqua di falda fosse molto bassa in virtù della litologia presente e dei gradienti idraulici superficiali misurati. Infatti, la litologia nell'intervallo di profondità di interesse (da 1 m a 6 m rispetto al piano campagna) era caratterizzata da intercalazioni di strati saturi di limi ed argille limose ( $K \approx 5,6 \times 10^{-7}$  m/s).

Le autorità locali hanno, pertanto, richiesto un'azione di bonifica urgente a causa degli alti livelli di contaminazione riscontrati.

### **Applicazione a vasta scala**

Come azione di messa in sicurezza di emergenza, sono stati immediatamente rimossi e smaltiti in discarica approssimativamente 900 m<sup>3</sup> di terreno superficiale. Successivamente, l'acquifero contaminato è stato fisicamente delimitato attraverso l'infissione di palancole metalliche fino ad una profondità di 6 metri dal piano campagna al fine di limitare l'ulteriore migrazione della contaminazione (Figura 4). Infine, con lo scopo di trattare la contaminazione residua di 1,2-DP in falda, un totale di circa 55.000 kg di EHC è stato iniettato in pressione attraverso una griglia triangolare regolare di 42 punti di iniezione tra 1 m e 6 m di profondità, ottenendo un tasso di applicazione medio pari a 0.6% per massa di suolo. Il reagente EHC, fornito sotto forma di polvere secca in sacchi da 25 kg, è stato miscelato in sito con acqua in modo da formare una malta contenente circa il 29% di solidi e, quindi, iniettato in falda. In aggiunta, lo spazio anulare del pozzo, all'esterno del tubo in PVC, è stato riempito con una miscela di sabbia e EHC granulare (vedi Figura 5). Durante il periodo di trattamento con EHC, è stato anche mantenuto attivo un sistema di ricircolo appositamente progettato per favorire la diffusione del reagente nell'acquifero.

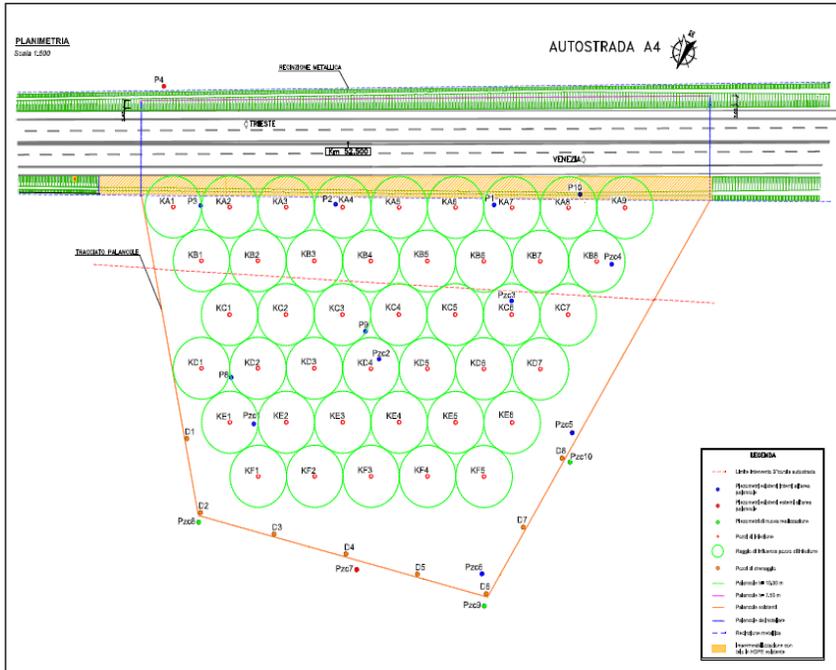


Figura 4. Griglia dei punti di iniezione e confine del sito, visti dall'alto

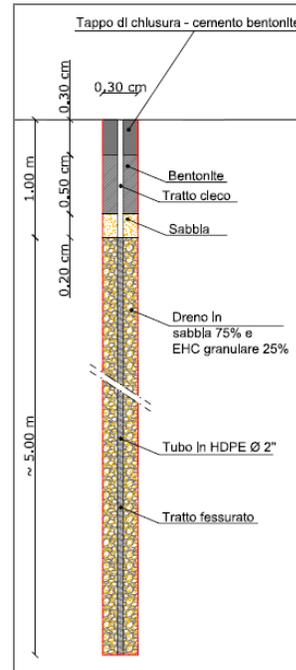


Figura 5. Dettagli del piezometro di iniezione (Scala 1:20)

L'obiettivo principale stabilito nel Piano di Bonifica sviluppato per il sito era quello di ottenere, nell'area d'intervento, un'efficienza di rimozione di 1,2-dicloropropano pari ad almeno il 90% rispetto alle concentrazioni pre-trattamento, valore corrispondente a 0,16 µg / L nei punti di conformità (Pzc6), come illustrato in Figura 6.

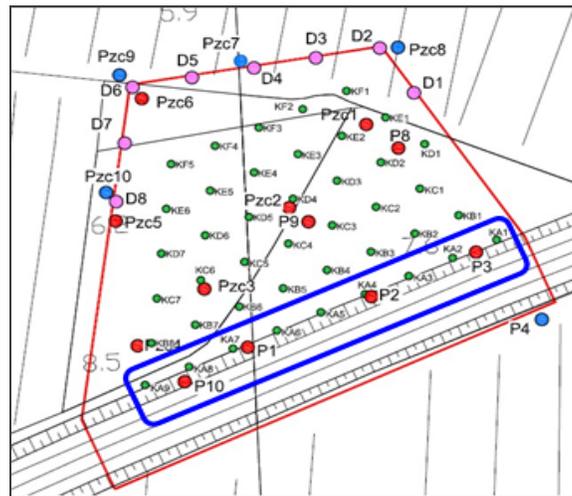


Figura 6. Mappa dei punti di monitoraggio ed iniezione (Scala 1:20)

## Risultati dell'applicazione ad ampia scala

A seguito dell'iniezione di EHC nell'acquifero, dopo circa 15 mesi dall'inizio delle attività di bonifica, sono stati rilevati, in falda, abbattimenti delle concentrazioni contaminanti di 1,2-dicloropropano superiori all'89% rispetto ai valori pre-trattamento. Due anni dopo l'applicazione, tali decrementi di concentrazione sono risultati attestarsi intorno a circa il 96%, in modo costante per oltre 9 mesi, dimostrando il continuo processo di trattamento delle acque di falda attraverso EHC (Figura 7). La chiusura del procedimento di bonifica del sito è stata raggiunta nel 2015.

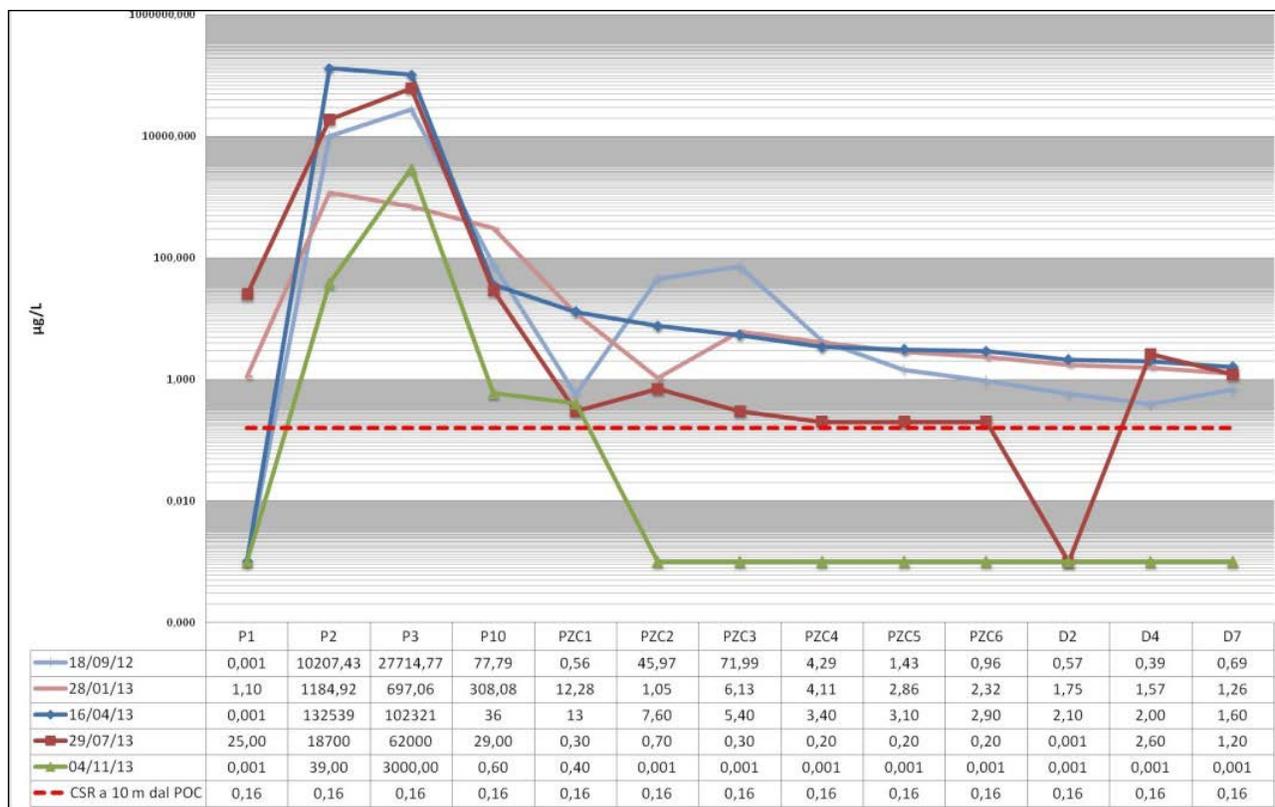


Figura 7. Dati di concentrazione di 1,2-dicloropropano nei piezometri della zona di trattamento

## Parametri di valutazione dell'efficacia di EHC

Si è proceduto a monitorare i livelli di carbonio organico totale disciolto (TOC) e del contenuto di ferro ferroso in soluzione (Fe(II)), osservando un significativo incremento in tutti i punti di campionamento e, quindi, confermando l'effettiva distribuzione del prodotto. Il TOC e il Fe(II) sono stati rilevati a concentrazioni massime di 2,800 e 5 mg/L rispettivamente (Figura 8). Le concentrazioni di TOC sono poi gradualmente diminuite nel tempo stabilizzandosi leggermente al di sopra dell'intervallo di fondo compreso fra 0.8 mg/L e 1.8 mg/L; nell'ultimo campionamento, effettuato 24 mesi dopo l'applicazione, il TOC è stato misurato a concentrazioni variabili comprese fra 3.3 e 18.6 mg/L.

Inoltre, anche il potenziale redox (ORP) è diminuito all'interno della zona di iniezione così come le concentrazioni di ione solfato, passando quest'ultime da un intervallo di fondo fra 11 e 632 mg/L fino al di sotto del limite di rilevabilità di 0.1 mg/L, suggerendo l'instaurazione di condizioni di solfato-riducenti all'interno della zona di trattamento.

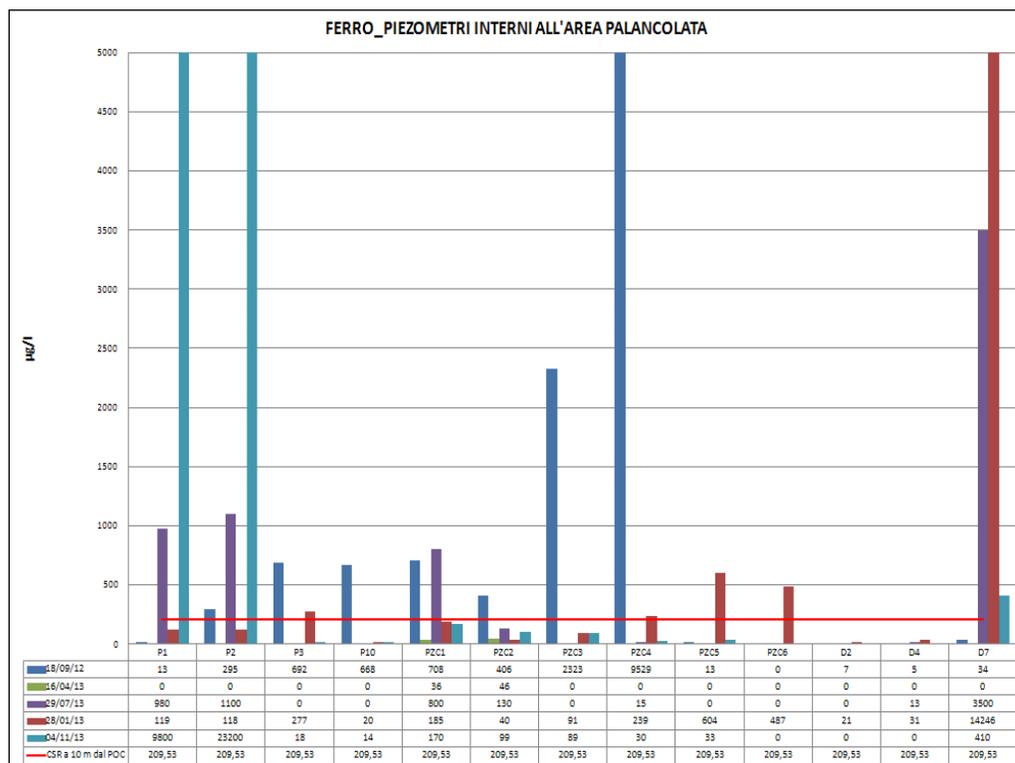


Figura 8. Dati di concentrazione di Fe(II) nei piezometri presenti nell'area di trattamento

## Conclusioni

L'EHC è stato iniettato in pressione con successo in una formazione a bassa permeabilità, ottenendo un'efficienza di rimozione superiore al 96% per il 1,2 DP in soluzione in falda. Come ipotizzato, la diffusione è stata il fattore idrogeologico primario che ha consentito la completa distribuzione del reagente nell'acquifero in condizioni di bassa permeabilità e di scarso flusso di falda. Oltre tre anni dopo le iniezioni, i parametri di campo hanno confermato come, all'interno della zona di iniezione, si siano instaurate e mantenute forti condizioni riduttive; i valori di ORP, DO e di solfati in soluzione si sono mantenuti significativamente inferiori ai valori di fondo e le concentrazioni di propene sono rimaste elevate. In conclusione, le iniezioni di EHC hanno favorito un trattamento a lungo termine della matrice solida satura contaminata in sito. Tale trattamento è stato il risultato di numerosi percorsi di degradazione per il 1,2 DP, processi che continuano a rimanere attivi anche dopo tre anni dall'applicazione grazie alla longevità del reagente. La chiusura del procedimento di bonifica è stata conseguita nel 2015.

## BIBLIOGRAPHY

1. LOFFLER "Complete Reductive Dechlorination of 1,2-Dichloropropane by Anaerobic Bacteria" APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, July 1997, p. 2870–2875

The information contained herein is presented to the best of our knowledge, PeroxyChem makes no representations or warranties regarding the accuracy, quality, or reliability of this information and shall under no circumstances be liable with respect to such information. EHC is a Trademark of PeroxyChem. © 2017 PeroxyChem. All rights reserved. Document 116-01-ESD-17-IT