

Geologia dell'Ambiente

Supplemento al n. 2/2019
ISSN 1591-5352

Periodico trimestrale della SIGEA
Società Italiana di Geologia Ambientale



BONIFICA DEI SITI INQUINATI

A cura di

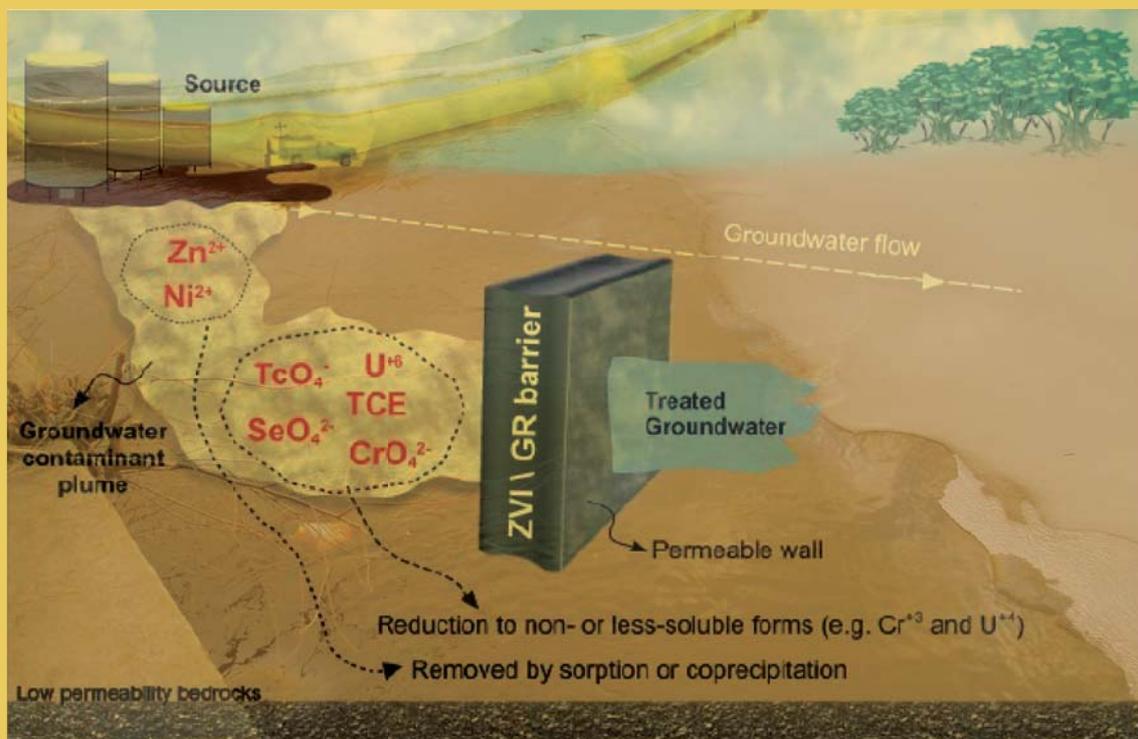
DANIELE BALDI

Responsabile scientifico

MARCO GIANGRASSO

Coordinamento con RemTech Expo

SILVIA PAPARELLA



Applicazione ad ampia scala della tecnologia EHC® Liquid per il trattamento ISCR e ERD di un acquifero contaminato da Tetraclorometano e Cloroformio

Alberto Leombruni^{(1)*}
 Michael Mueller⁽¹⁾
 Linda Collina⁽²⁾
 Matteo Avogadri⁽³⁾
 Aldo Trezzi⁽³⁾
 Patrizia Trefiletti⁽⁴⁾
 Mauro Consonni⁽⁴⁾
 Caterina Di Carlo⁽⁵⁾

(1) PeroxyChem LLC - USA

(2) SGI Ingegneria S.r.l.

(3) Ramboll

(4) TETHYS S.r.l., 5 Solvay Specialty Polymers

* E-mail: alberto.leombruni@peroxychem.com

Full-scale application of EHC® Liquid Technology for the ISCR and ERD Treatment of an Aquifer Contaminated with Tetrachloromethane and Chloroform

Parole chiave: acquifero, declorazione riduttiva, riduzione chimica, emulsione, cloroformio, tetracloruro di carbonio

Key words: Aquifer, Reductive Dechlorination, Chemical Reduction, Emulsion, Chloroform, Carbon Tetrachloride

SOMMARIO

Il reagente EHC® Liquid è un prodotto combinato per riduzione chimica in situ (ISCR) e biorisanamento anaerobico potenziato (ERD) per il trattamento di acquiferi contaminati da composti organici organo-clorurati e metalli pesanti come cromo esavalente. Una volta in falda, infatti, la tecnologia EHC® Liquid genera rapidamente condizioni riducenti potenziate, favorendo le reazioni di declorazione sia biotiche che abiotiche. Il prodotto risulta essere composto da una parte organo-ferrosa cisteinata e da un substrato fermentabile carbonioso a base di lecitina, chiamato commercialmente ELST™ Microemulsion; entrambi risultano facili da mescolare, diluire ed iniettare in falda.

Questa tecnologia è stata applicata con successo in un sito altamente industrializzato del nord Italia la cui falda risultava storicamente contaminata da tetraclorometano (>10 ppb), cloroformio (>10 ppb), cromo esavalente e, in misura minore, da PCE e TCE.

Nell'area di intervento ed a valle di essa, erano attivi 10 pozzi in pompaggio, realizzati con l'obiettivo di accelerare la rimozione di diversi contaminanti. La presenza di pompaggi attivi all'interno o nelle immediate vicinanze dell'area interessata dalle iniezioni di EHC® Liquid, avrebbe però potuto comprometterne l'efficacia, per via dell'aumento della velocità di falda e della rimozione dell'emulsione iniettata. Per tale ragione, è stata innanzitutto pianificata una

strategia di spegnimento di alcuni pozzi e rimodulazione delle portate di altri, al fine di garantire il mantenimento di un'azione adeguata di questi ultimi pur nella compatibilità con l'intervento progettato. La definizione dell'influenza dell'assetto di pompaggio e del conseguente piano di azione, si è basata su alcuni test idrogeologici effettuati in campo e sulle simulazioni eseguite attraverso un modello matematico di flusso, calibrato e validato, che ha permesso di individuare la configurazione ottimale dei pompaggi in modo da raggiungere entrambi gli scopi sopracitati.

Dopo circa 15 mesi dall'iniezione di EHC® Liquid in falda nella zona sorgente principale, le concentrazioni dei contaminanti risultano aver raggiunto i valori sito-specifici obiettivo di bonifica in tutti i piezometri di monitoraggio presenti nell'area, evidenziando anche l'instaurazione di evidenti e potenziate condizioni riducenti biotiche ed abiotiche.

INQUADRAMENTO DELL'AREA TRATTATA

Sulla base dei risultati dell'Analisi di Rischio, l'area oggetto di intervento è risultata contaminata sia per quanto riguarda la falda acquifera sia per i terreni insaturi, per un totale di circa 2000 m² e 17 metri di spessore fra saturo ed insaturo. In particolare, le acque di falda sono risultate interessate da elevate concentrazioni di cloroformio e tetraclorometano, mentre i terreni insaturi sono risultati impattati solamente da cloroformio.

Nell'ambito del POB, sono state selezionate, in una prima fase d'intervento, le seguenti azioni:

- Barrieramento idraulico di contenimento (Pump&Treat);
- Tecnologia di Soil Vapour Extraction (SVE) per la MiSO e la bonifica dei terreni insaturi contaminati da Cloroformio.

L'andamento nel tempo delle concentrazioni di CT e CF nelle acque sotterranee dell'area ha messo in evidenza una significativa riduzione nei primi anni di funzionamento degli interventi realizzati (P&T e SVE); tuttavia, a settembre 2017, i valori rilevati in soluzione risultavano ancora superiori alle CSR calcolate per il CT (66 µg/L) ed il CL (65 µg/L). Inoltre, erano presenti in soluzione anche limitate evidenze di cataboliti anaerobici di degradazione (es. DCM e CM) unitamente a concentrazioni di TCE e CrVI.

Pertanto, in considerazione dell'andamento asintotico delle concentrazioni contaminanti in soluzione con valori al di sopra delle CSR calcolate, è stato ritenuto opportuno applicare in falda il reagente EHC® Liquid, una tecnologia innovativa di trattamento in situ in grado di favorire l'instaurazione di processi di declorazione riduttiva sia biotici che abiotici.

La distribuzione delle concentrazioni, nella zona sorgente, di CT e CF in

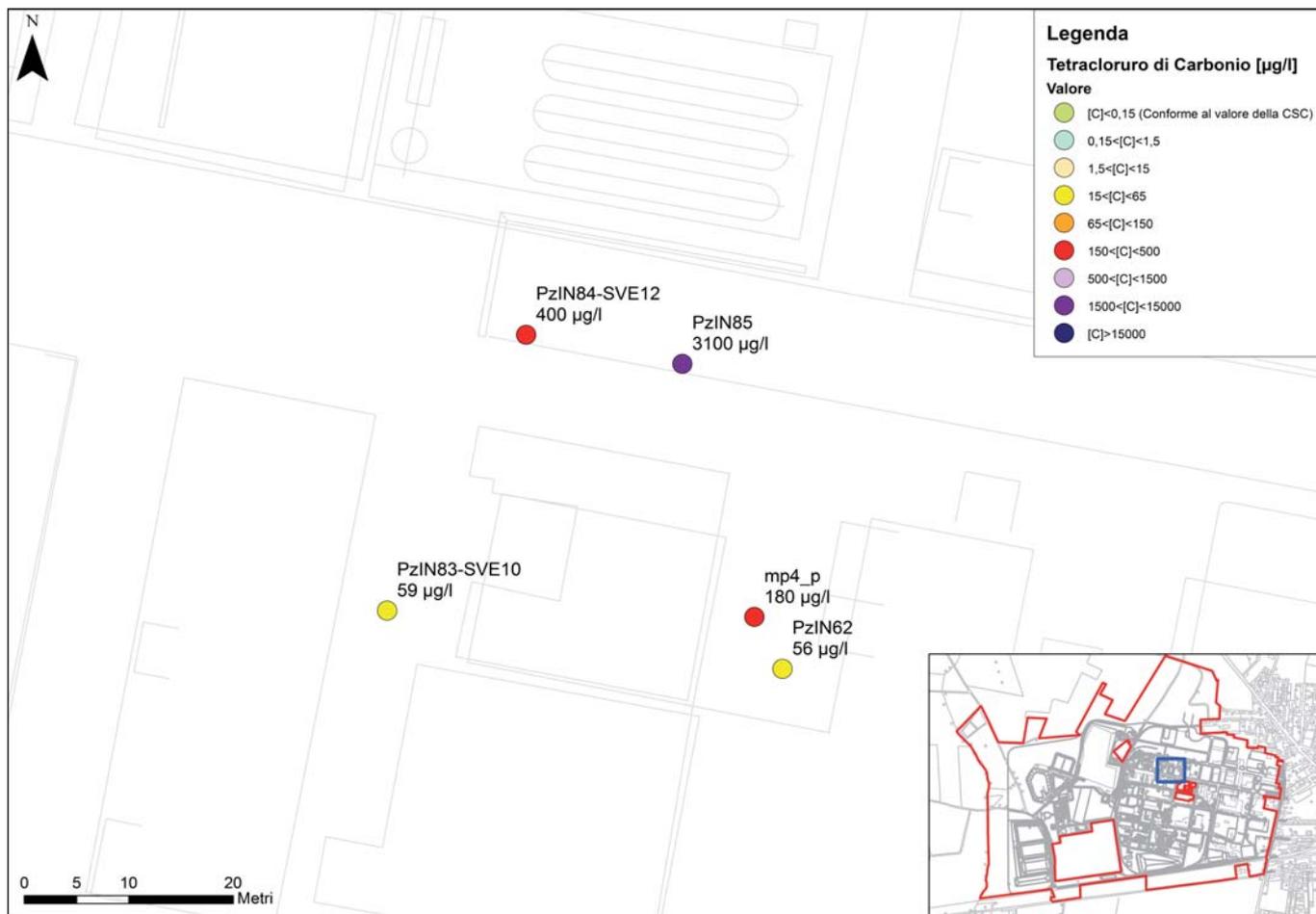


Figura 1. Concentrazioni di CT nella zona sorgente prima del trattamento

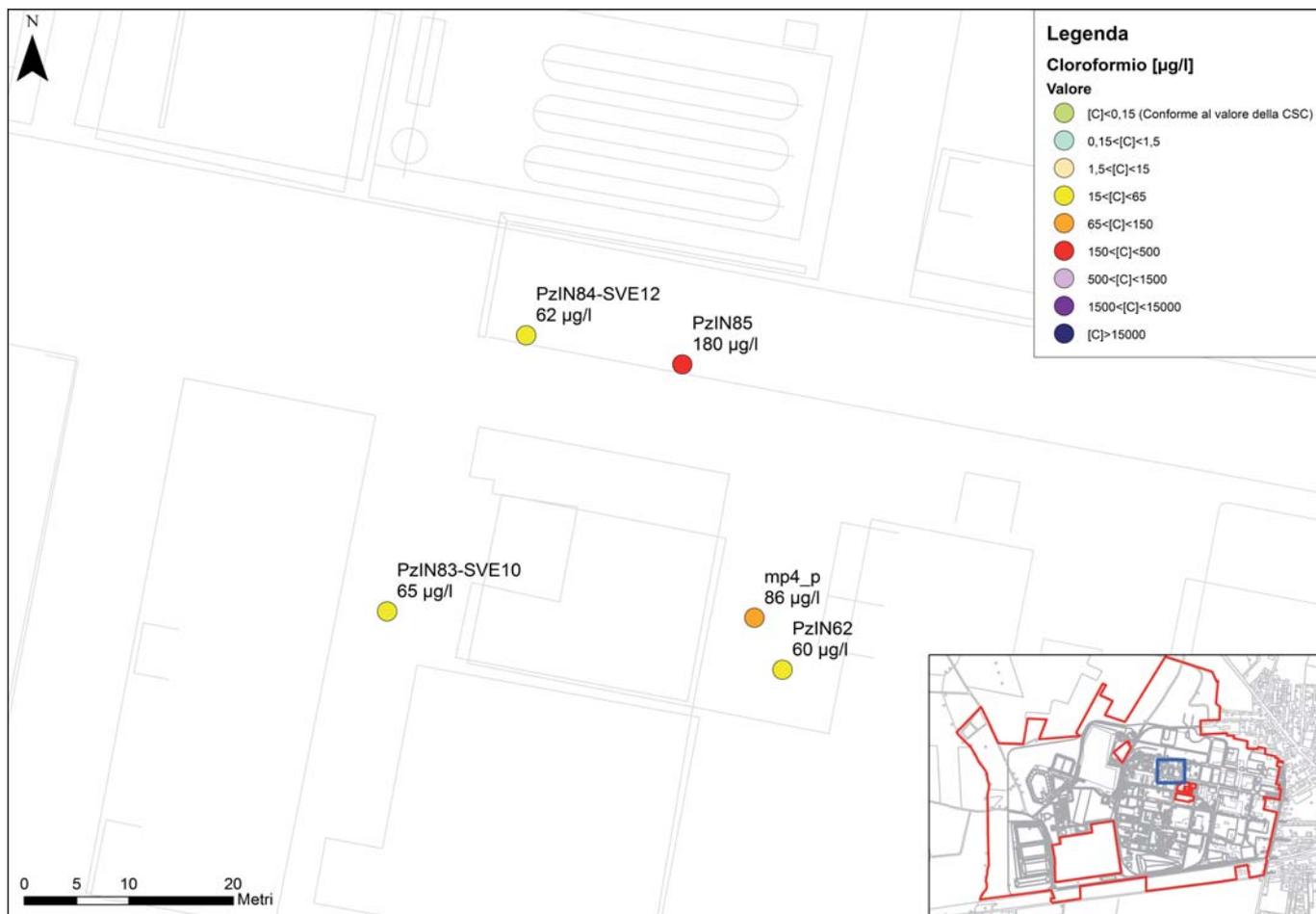


Figura 2. Concentrazioni di CF nella zona sorgente prima del trattamento



Figura 3. Barile di ELS Concentrato (sinistra) e fustini con il composto organo-ferroso (destra)

falda prima della attività di trattamento (settembre 2017) è mostrata rispettivamente in Fig. 1 e Fig. 2.

L'acquifero superficiale contaminato è costituito da una sabbia grossolana la cui permeabilità risulta essere compresa nell'intervallo da $3,6 \times 10^{-4}$ a 1×10^{-4} m/s; conseguentemente la velocità lineare del flusso di falda risulta essere pari a circa 284 m/anno, considerando un gradiente idraulico pari a circa 0.3% ed una porosità efficace del mezzo saturo di circa 12%. La superficie piezometrica si colloca a circa 8 metri dal piano campagna, mentre la base dell'acquifero, rappresentato da una stratificazione di argilla compatta, a circa 17 m dal p.c.

Inoltre, prima del trattamento, l'acquifero mostrava delle condizioni naturali tendenzialmente aerobiche ($E_h \approx 50$ mV, $DO \approx 7$ mg/L), un contenuto medio di solfati pari a circa 70 mg/L e dei valori di pH nel range della neutralità ($pH \approx 7.3$).

LA SCIENZA ALLA BASE DI EHC® LIQUID

Il reagente EHC Liquid si compone di due parti, miscelabili direttamente in sito con acqua:

- La *microemulsione ELS™* a base di lecitina, che rappresenta un substrato organico per il lento e prolungato rilascio in falda di elettro-donatori.

ELS™ concentrato viene spedito in fusti da circa 210 L, riempiti fino a 200 L / 204 kg, e presenta un aspetto ed una viscosità simile al miele (circa 3.700 centipoise (cP), a 20 °C) (Fig. 3).

- *Iron Reagent Mix* a base di un composto organo-ferroso cisteinato, che si presenta in forma di polvere secca solubile e viene generalmente confezionato in sacchi da 11.7 kg (Fig. 3); In particolare ELS™ è una microemulsione, a base di un substrato carbonioso ingegnerizzato estratto dalla lecitina di soia, utilizzata per il biorisanamento anaerobico potenziato di acquiferi contaminati da solventi clorurati e/o cromo esavalente. Tale microemulsione risulta essere stata appositamente ingegnerizzata per una facile gestione in sito e per poter essere applicata in falda attraverso sistemi fissi d'iniezione, sistemi di iniezione idraulica o tecnologie di tipo "Direct Push". Una volta in falda, ELS genera rapidamente condizioni riducenti e funge da elettro-donatore, favorendo i processi di dechlorurazione riduttiva potenziata (ERD). L'aggiunta di un substrato organico carbonioso, nella zona satura di un acquifero, risulta, infatti, una tecnica ben conosciuta per favorire le reazioni enzimatiche riduttive convenzionali; questo fenomeno accade dal momento che nel sottosuolo il sub-

strato carbonioso tende a supportare la crescita di batteri autoctoni in falda: in questo modo, nutrendosi del substrato in soluzione, i batteri consumano l'ossigeno disciolto e gli altri elettro-accettori, generando una riduzione del potenziale ossido-riduttivo dell'acquifero. Inoltre, fermentando la microemulsione ELS, i batteri liberano anche una varietà di acidi grassi volatili (VFAs), come l'acido lattico, propionico e butirrico, i quali tendono poi a diffondersi dalla zona di fermentazione al pennacchio di contaminazione, fungendo da elettro-donatori per altri batteri, compresi quelli dealogenatori. La molecola stessa della lecitina risulta composta prevalentemente da fosfolipidi, che presentano nella propria struttura sia una parte idrofilica che una idrofobica; conseguentemente la microemulsione ELS tende ad essere maggiormente stabile rispetto ai composti costituiti dalla sola parte idrofobica. Inoltre, i fosfolipidi favoriscono ulteriormente il biorisanamento della falda attraverso il rilascio anche di nutrienti altamente biodisponibili, come carbonio, azoto e fosforo, elementi essenziali alla crescita batterica.

Allo stesso tempo l'aggiunta di un composto organo-ferroso cisteinato alla nano-scala favorisce anche il potenziamento dei processi biologici stessi dal momento che funge da veicolo di scambio elettronico. In particolare, il

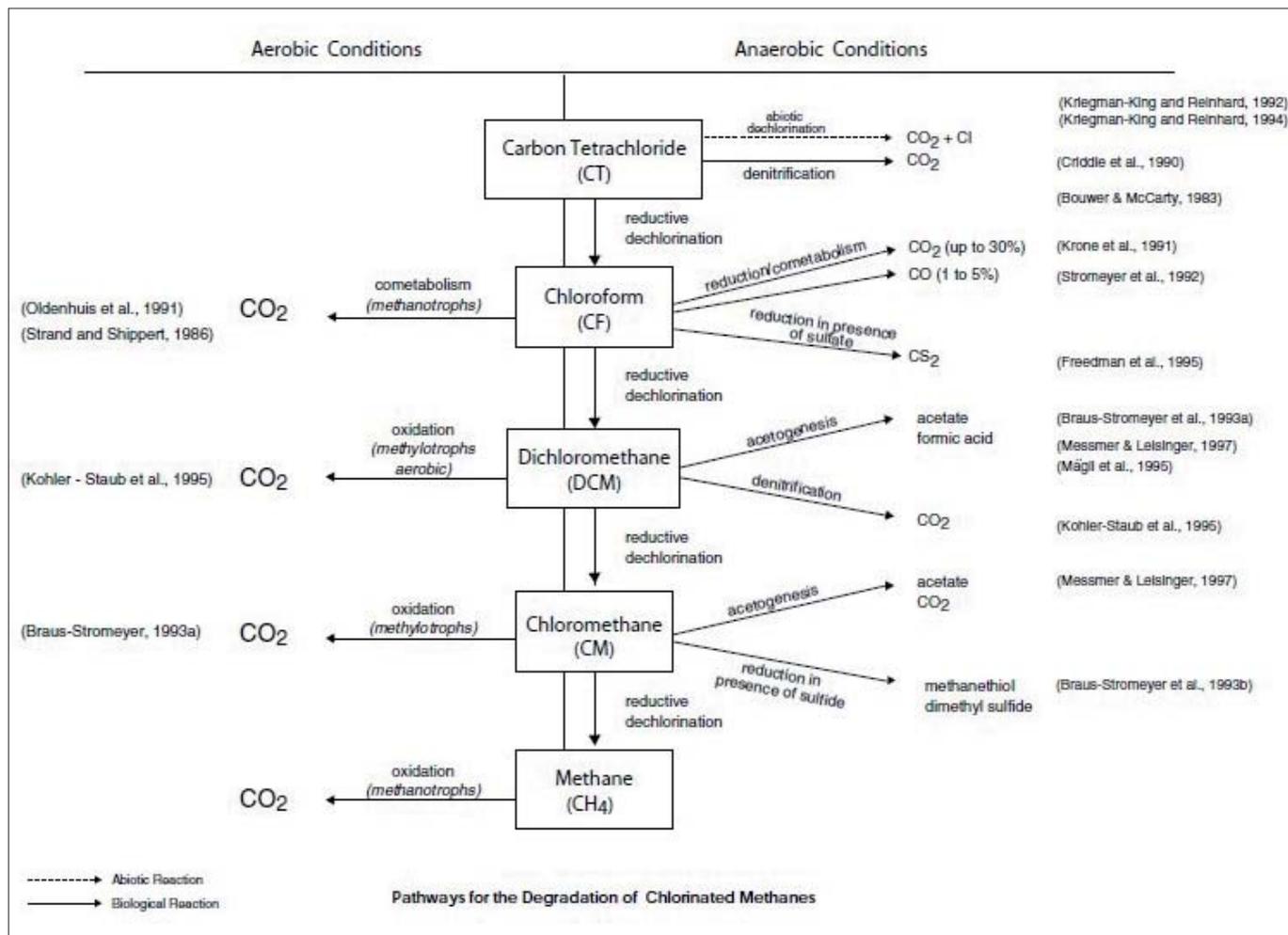


Figura 4. Percorsi di degradazione ERD per i metani clorurati (Force, U. A. 2007)

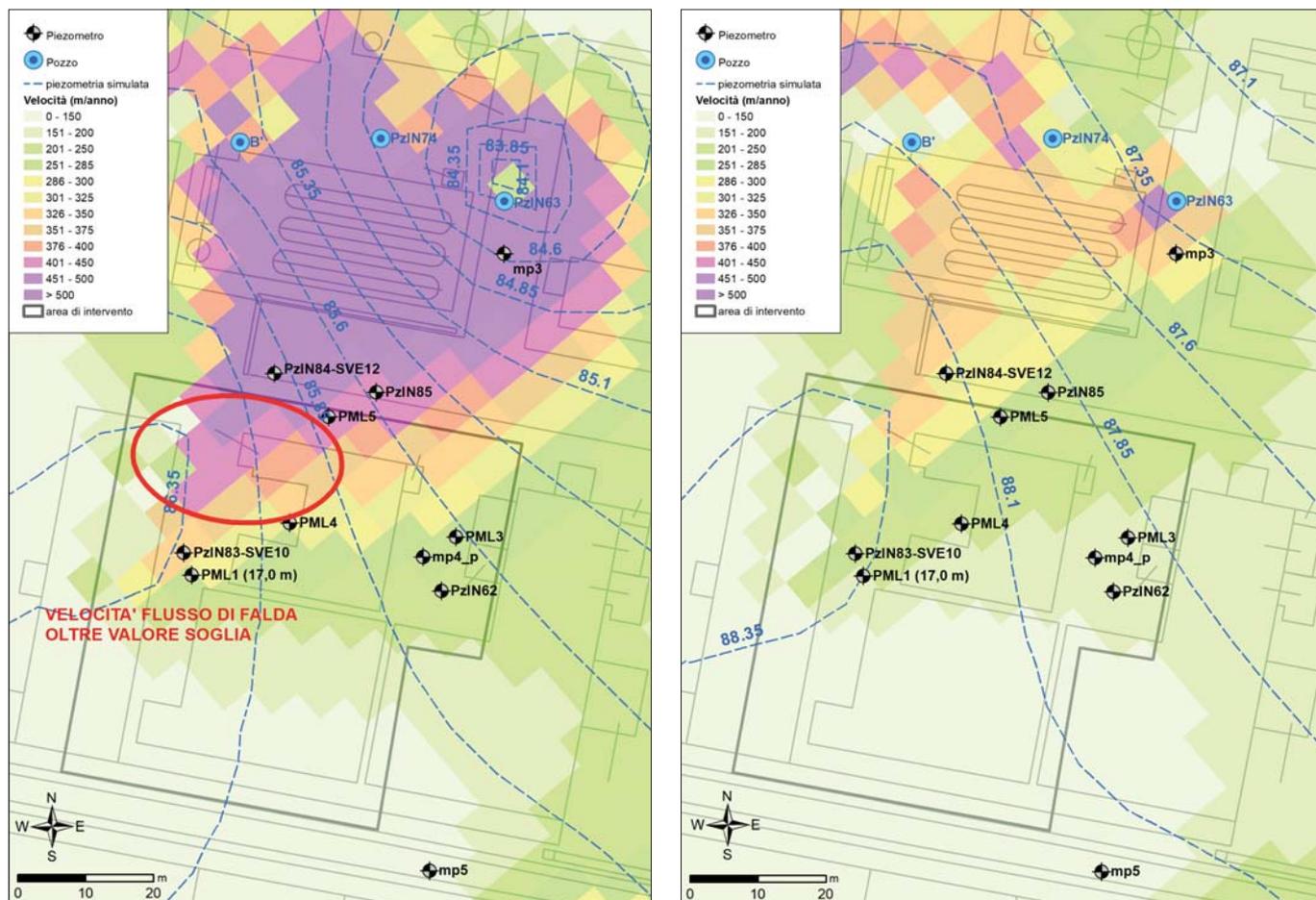


Figura 5. Velocità di flusso della falda (m/anno), calcolate tramite il modello matematico di flusso, con i pozzi attivi nella configurazione originaria (a sinistra) e dopo la rimodulazione delle portate (a destra). La zona sorgente oggetto di trattamento con la tecnologia EHC® Liquid in rosso

composto organo-ferroso genera, in combinazione con i solfuri che derivano dalla riduzione dei solfati, solfuri di ferro come pirite e macknowite; quest'ultimi presentano la proprietà di degradare abioticamente i solventi clorurati attraverso i percorsi di β -eliminazione. Infine, la cisteina, un aminoacido naturalmente presente nelle proteine umane, presenta la naturale proprietà di potenziare la riduzione del redox dell'acquifero e, quindi, favorire ulteriormente la trasformazione del CrVI in forme stabili e non tossiche come la cromite.

La reazione di biogenolisi/idrogenolisi per la riduzione di CT in falda è mostrata nella seguente Fig. 4.

MODELLAZIONE IDROGEOLOGICA PRELIMINARE DEL SITO

Nell'area di intervento e nelle zone a valle, erano presenti 10 piezometri in pompaggio, realizzati con l'obiettivo di accelerare la rimozione di diversi contaminanti e, quindi, di contenerne idraulicamente la migrazione in falda. La presenza di pompaggi attivi all'interno o nelle immediate vicinanze dell'area interessata dalle iniezioni di

EHC® Liquid, avrebbe potuto, d'altra parte, comprometterne l'efficacia a causa dell'aumento della velocità di falda e, conseguentemente, della possibile rimozione dell'emulsione iniettata. Per tale ragione, è stata pianificata una strategia di spegnimento dei pozzi ubicati all'interno dell'area di intervento e di rimodulazione delle portate per quelli posti a valle idrogeologica, in modo da garantire il mantenimento di un'azione adeguata di contenimento, pur nella compatibilità con l'intervento di iniezione progettato. La definizione dell'influenza dell'assetto di pompaggio e del conseguente piano di azione si è basata su alcuni test idrogeologici effettuati in campo e sulle simulazioni eseguite attraverso un modello matematico di flusso implementato con il codice di calcolo alle differenze finite MODFLOW 2000 (Harbaugh, 2000), calibrato e validato, che ha permesso di individuare la configurazione ottimale dei pompaggi in modo da pervenire ad entrambi gli scopi sopracitati.

I risultati delle simulazioni modellistiche hanno evidenziato come la nuova configurazione di pompaggio avesse consentito di mantenere valori di velo-

cià di deflusso accettabili e compatibili con gli obiettivi prefissati di residenza idraulica in tutta l'area interessata dall'iniezione (Fig. 5). Inoltre, con il nuovo assetto di portate proposto, i pozzi in esercizio, collocati a valle, sarebbero stati comunque in grado di esercitare un effetto di contenimento idraulico e di recupero, e conseguente trattamento delle acque di falda, su un esteso areale, garantendo un efficace presidio dell'area in cui erano previste le iniezioni.

L'utilizzo del modello matematico ha permesso, inoltre, di ottimizzare l'ubicazione dei punti di iniezione in relazione alle direzioni di deflusso locali della falda.

APPLICAZIONE AD AMPIA SCALA

A dicembre 2017, circa 8568 kg di prodotto ELS concentrato sono stati prima emulsionati con acqua al 10% di diluizione unitamente a 1960 kg di un composto organo-ferroso cisteinato e, quindi, iniettati in pressione (≈ 7 bar) in falda attraverso 28 piezometri iniettivi fissi (Fig. 6) distribuiti nell'area sorgente di contaminazione. L'obiettivo principale stabilito nel Piano di Bonifica era stato quello di ottenere il rispetto dei

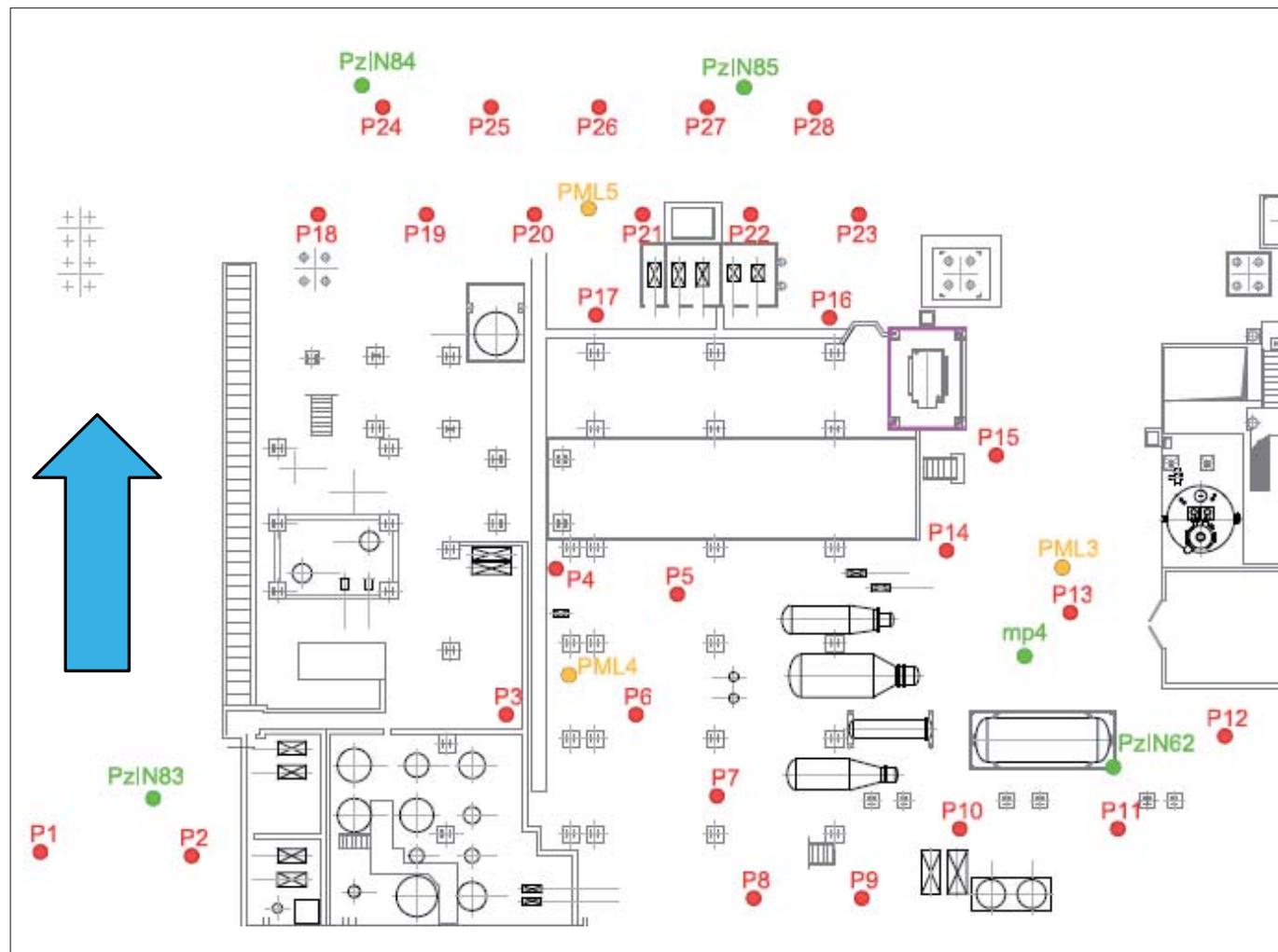


Figura 6. Griglia dei punti iniettivi (in rosso) e punti di monitoraggio (in verde ed arancione) unitamente alla direzione di falda



Figura 7. Vasca di pre-miscelazione (a sinistra) e vasca di miscelazione finale con sistema di ricircolo in linea (a destra)

limiti CSR sito-specifici ($CT = 66 \mu\text{g/L}$, $CF = 65 \mu\text{g/L}$) nei punti di monitoraggio presenti nell'area di trattamento.

La fase iniettiva è durata circa 15 giorni lavorativi ed ha previsto l'utilizzo di specifica strumentazione (Fig. 7). In particolare, il concentrato ELS viene generalmente emulsionato direttamente in campo attraverso l'uso di comuni pompe centrifughe ad alta velocità. Prima della miscelazione, l'apposita vasca di pre-miscelazione viene riempita con il quantitativo di acqua necessaria alla diluizione del concentrato; tale acqua viene spesso pre-condizionata al fine di rimuovere l'ossigeno disciolto presente. Dopo questa prima fase, vengono aggiunti in sequenza, nella vasca di

pre-miscelazione, il concentrato ELS e il composto organo-ferroso sotto forma di polvere secca, i quali, dopo una prima mescolatura, vengono trasferiti all'interno di una vasca di miscelazione più grande che presenta la mandata d'iniezione collocata sul fondo a forma conica, al fine di evitare zone di sedimentazione, ed un sistema di ricircolo con pompa centrifuga in linea per l'agitazione continua dei reagenti al suo interno (Fig. 7).

Per il trasferimento del concentrato ELS dai fusti alla vasca di pre-miscelazione, viene generalmente utilizzata una pompa di trasferimento (Fig. 8) volumetrica ad alta viscosità, con 5000 – 10000 RPM, in grado di gestire una

viscosità massima di 20000 cP. In particolare, la viscosità del concentrato ELS aumenta significativamente nel caso in cui la temperatura del substrato scenda al di sotto dei 10°C . Pertanto, qualora non fosse possibile una conservazione del prodotto all'interno di edifici riscaldati, possono essere utilizzate resistenze esterne per il riscaldamento dei barili al fine di mantenere la temperatura e la viscosità all'interno di un intervallo di valori ($\approx 25\div 35^\circ\text{C}$) tali da rendere facile la gestione e, quindi, la miscelazione del concentrato ELS.



Figura 8. Dettaglio del sistema idraulico utilizzato per il trasferimento del concentrato di ELS dal fusto alle vasche di miscelazione e dalle vasche di miscelazione ai punti iniettivi. Nell'immagine è visibile anche la resistenza esterna applicata al fusto per il mantenimento del concentrato di ELS a una temperatura adeguata

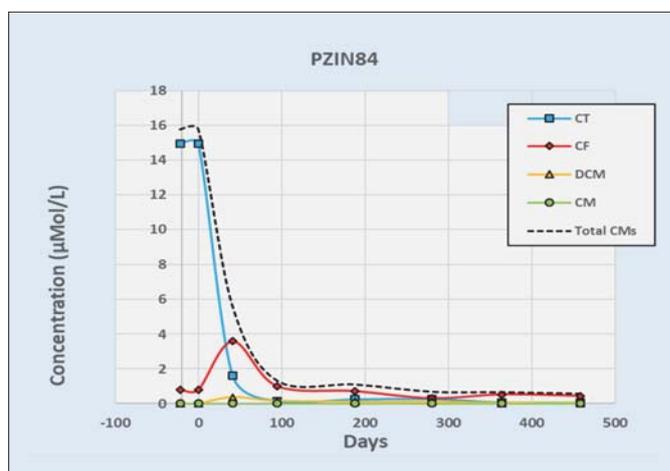
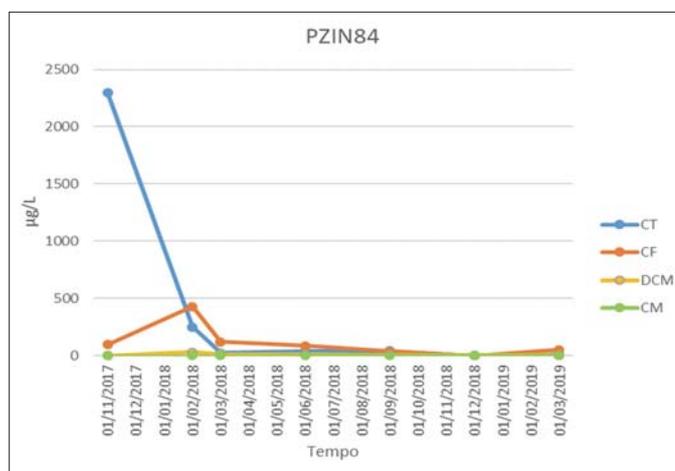
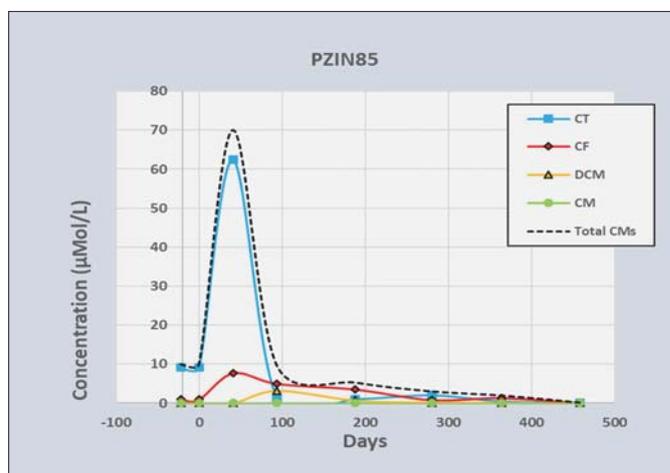
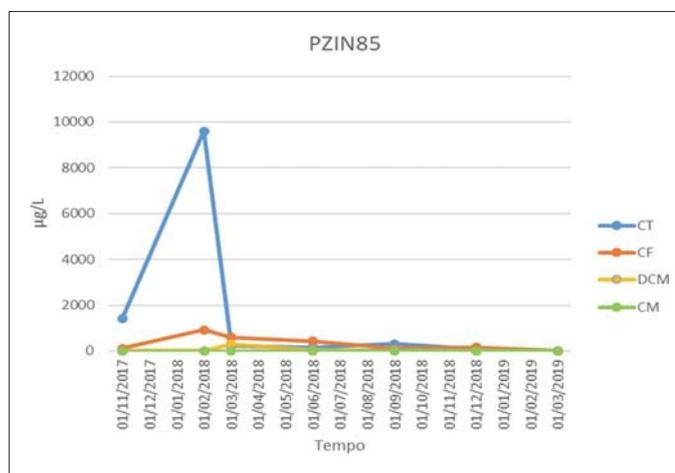


Figura 9. Andamento delle concentrazioni dei metani clorurati in falda in due punti di monitoraggio nell'area di trattamento prima e dopo l'iniezione di EHC® Liquid eseguita a dicembre 2017

RISULTATI

Dopo circa 15 mesi dal termine delle iniezioni del reagente EHC® Liquid in falda, gli obiettivi di bonifica sono stati raggiunti in tutti i piezometri di monitoraggio presenti nell'area di trattamento. Ad esempio, la Fig. 9 evidenzia come le concentrazioni di CT e CF in falda siano diminuite fino a risultare al di sotto degli obiettivi di trattamento in due dei principali piezometri di controllo, mostrando, quindi, una riduzione superiore al 90% in meno di 12 mesi di trattamento. In particolare, si può osservare come il piezometro di monitoraggio PzIN85 abbia evidenziato, in una prima fase post-iniettiva, un incremento sostanziale delle concentrazioni di CT in soluzione; questo fenomeno risulta molto comune negli acquiferi fortemente impattati da composti organo-clorurati dal momento che il trattamento con microemulsione favorisce il desorbimento della massa contaminante dalla microporosità dell'acquifero grazie ad un temporaneo e localizzato decremento del pH (da 7.3 a circa 6.3), accelerando, quindi, ulteriormente il processo di risanamento della falda.

Anche i livelli di concentrazione dei cataboliti di degradazione, come DCM e CM, si sono mantenuti al di sotto dei limiti di rilevabilità in quasi tutti i punti di monitoraggio dell'area di trattamento, ad eccezione di alcuni piezometri a valle, confermando, quindi, l'instaurazione di processi di dechlorurazione riduttiva potenziata completi in tutto l'acquifero oggetto di trattamento. Inoltre, è stato verificato anche il processo degradativo nelle diverse porzioni dell'acquifero trattato, mediante campionamenti a differenti profondità, osservando uno stesso andamento di bonifica.

Infine, è stato osservato anche il completo abbattimento delle concentrazioni di cromo esavalente in soluzione in tutti i punti di monitoraggio collocati nella zona di trattamento anaerobica potenziata (Fig. 10).

PARAMETRI DI VALUTAZIONE DELL'EFFICACIA DI EHC® LIQUID

Al fine di determinare se i piezometri si trovavano realmente sotto l'influenza del reagente EHC® Liquid e, quindi, dimostrare l'effettiva distribuzione del reagente in tutte le zone oggetto di bonifica, si è proceduto a campionare i parametri di campo dell'acquifero, inclusi Fe(II) e Mn. È stato, quindi, osservato un significativo incremento delle concentrazioni di Fe (II) e Mn in soluzione in tutti i piezometri di monitoraggio presenti nella zona di trattamento, confermando la corretta distribuzione del reagente in falda e l'instaurazione di condizioni anaerobiche potenziate. In particolare, sono state monitorate concentrazioni massime di Mn e Fe(II) rispettivamente pari a 8.1 e 36 mg/L.

Inoltre, è stata anche osservata una sensibile diminuzione del potenziale ossido-riduttivo (ORP) fino a valori negativi in tutti i punti di monitoraggio della zona di trattamento, così come un decremento delle concentrazioni dei solfati in soluzione, mediamente pari ad un ordine di grandezza rispetto ai valori pre-trattamento compresi fra 50 e 100 mg/L, dimostrando l'instaurazione di condizioni solfato-riducenti. Analogamente decrescente è stato monitorato anche per le concentrazioni di ossigeno disciolto.

DISCUSSIONE E

CONCLUSIONI

Nel 2017, è stato eseguito con successo in Italia un risanamento anaerobico potenziato di un acquifero storicamente contaminato da Tetraclorometano e Cloroformio mediante l'utilizzo del reagente EHC® Liquid, un composto ingegnerizzato a lento rilascio di elettro-donatori in falda. Una volta terminata la fase iniettiva nella zona satura, in meno di 15 mesi è stato osservato, in tutti i piezometri di monitoraggio presenti nell'area di trattamento, un rapido decremento delle concentrazioni di CT e CF in soluzione fino al raggiungimento degli obiettivi di bonifica previsti, contemporaneamente, è stato monitorato un temporaneo incremento delle concentrazioni di DCM e CM, fase seguita da una successiva rapida degradazione degli stessi fino a valori al di sotto del limite di rilevabilità in tutti i piezometri. Non sono stati osservati nuovi incrementi delle concentrazioni di CT e CF, dimostrando l'avvenuto processo di dechlorurazione riduttiva. Inoltre, è stata osservata anche la completa riduzione per il cromo esavalente in tutti i punti di monitoraggio collocati nella zona di trattamento.

BIBLIOGRAFIA

- ADAMSON D.T., PARKIN G.F. (1999), *Bio-transformation of mixtures of chlorinated aliphatic hydrocarbons by an acetate-grown methanogenic enrichment culture*, Water Res 33: 1482-1494.
- FORCE, U. A. (2007), *Protocol for in situ bioremediation of chlorinated solvents using edible oil*.
- HARBAUGH, A.W., BANTA, E.R., HILL, M.C., AND McDONALD, M.G. (2000), *MODFLOW-2000, The U.S. Geological Survey modular ground-water model—User guide to modularization concepts and the ground-water flow process*, U.S. Geological Survey Open-File Report 00-92, 121 p.
- LEWIS T.A., CORTESE M.S., SEBAT J.L., GREEN T.L., LEE C.H., CRAWFORD R.L., *A Pseudomonas stutzeri gene cluster encoding the biosynthesis of the CCl₄-dechlorination agent pyridine-2,6-bis(thiocarboxylic acid)*, Environ Microbiol. 2000 Aug;2(4):407-16.
- LEE C.H., LEWIS T.A., PASZCZYNSKI A., CRAWFORD R.L., *Identification of an extracellular agent [correction of catalyst] of carbon tetrachloride dehalogenation from Pseudomonas stutzeri strain KC as pyridine-2, 6-bis(thiocarboxylate)*, Biochem Biophys Res Commun. 1999 Aug 11;261(3):562-6.
- PENNY C., VUILLEUMIER S., BRINGEL F., *Microbial degradation of tetrachloromethane: mechanisms and perspectives for bioremediation*, Departement Micro-organismes, Genomes, Environnement, Université de Strasbourg, UMR 7156 CNRS, Strasbourg, France.

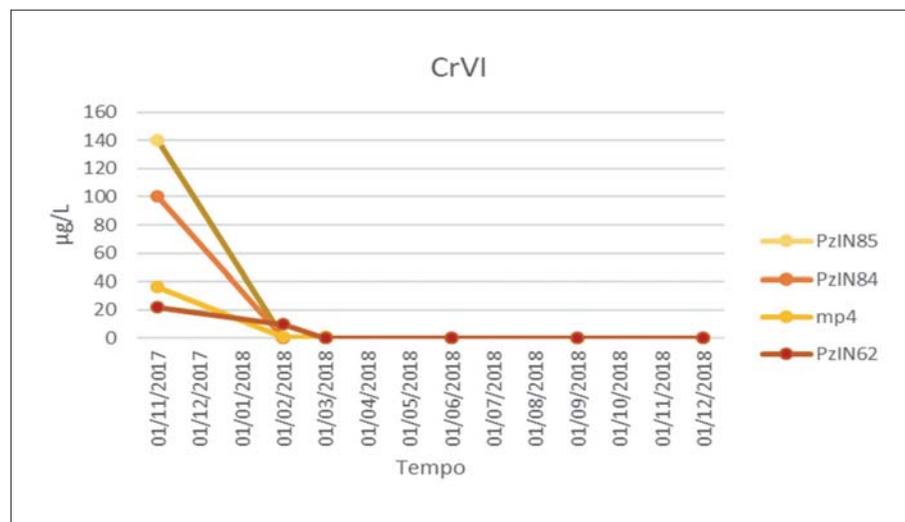


Figura 10. Andamento delle concentrazioni del cromo esavalente in falda nei principali punti di monitoraggio nell'area di trattamento prima e dopo l'iniezione di EHC Liquid eseguita a dicembre 2017