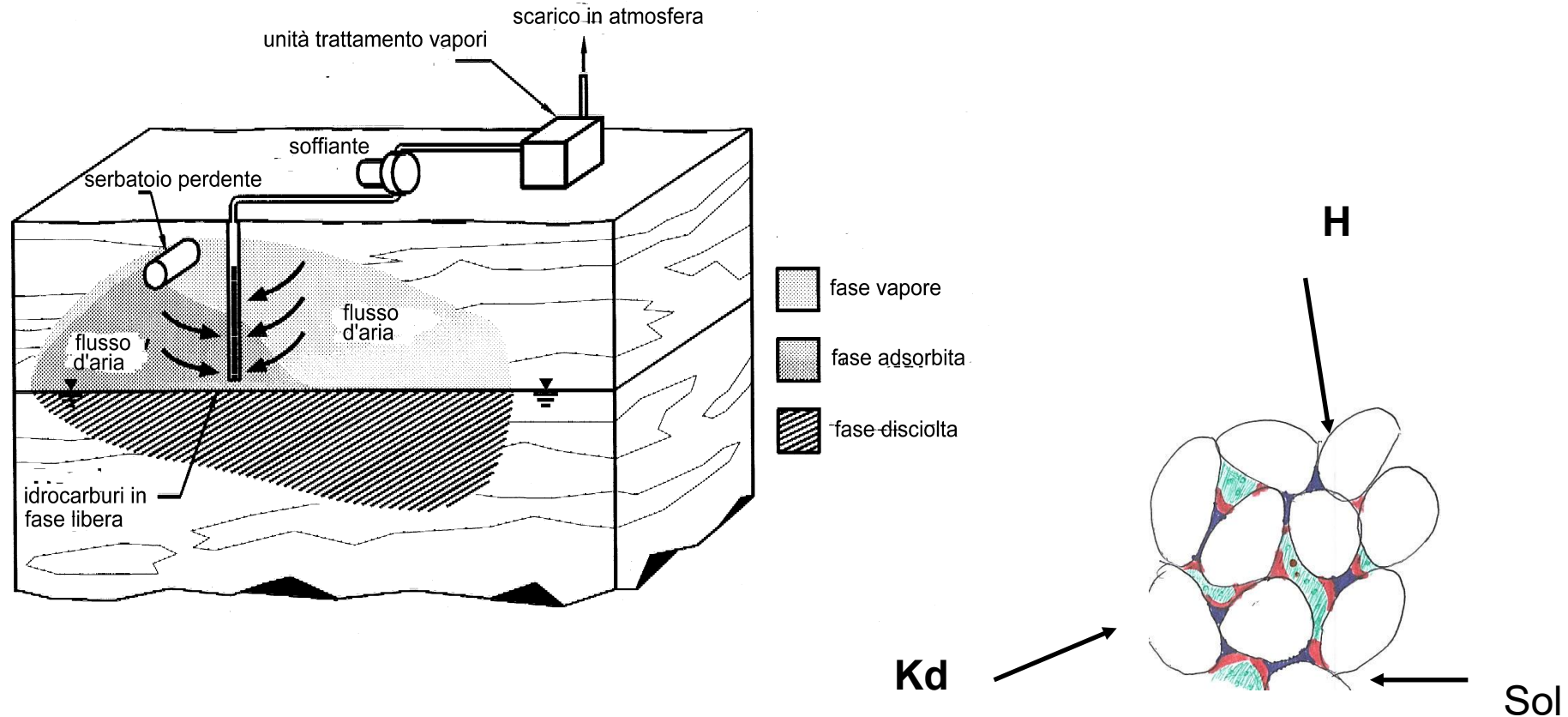


***Tradizione e innovazione tecnologica nella
caratterizzazione e bonifica di siti contaminati
e impronta ambientale – 3***

Giovanni Pietro Beretta
gipiberet@alice.it

SOIL VAPOR EXTRACTION (SOIL VENTING) SVE



VOC (composti organici volatili) presenti nella zona insatura



come vapore negli interstizi del terreno;
in fase disciolta nell'acqua di ritenzione;
in fase libera adsorbita dai grani

$$K_a = Q\mu/4\pi b\Delta$$

dove:

Q = portata d'aria estratta

b = spessore della zona satura

μ = viscosità dinamica dell'aria (NTP)

Δ = variazione di pressione per ciclo logaritmico

si ricava:

$$K_a = 5.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 = 54000 \text{ Darcies}$$

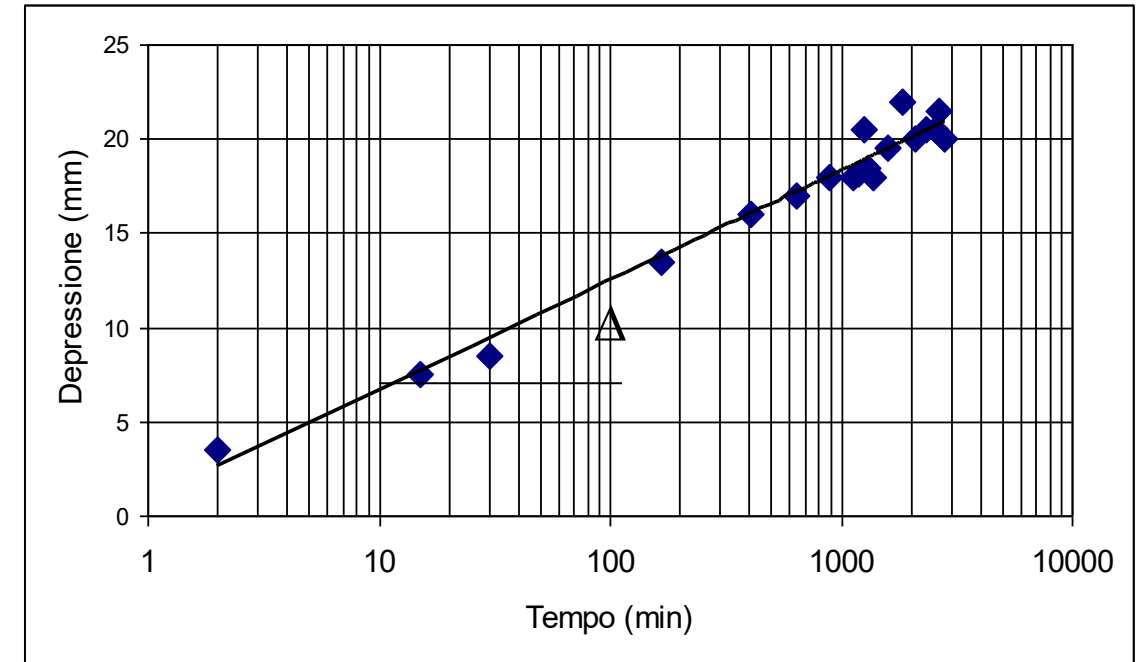
$$k_p = K_a \rho g / \mu = 3.5 \text{ cm/s}$$

dove:

ρ = densità dell'aria

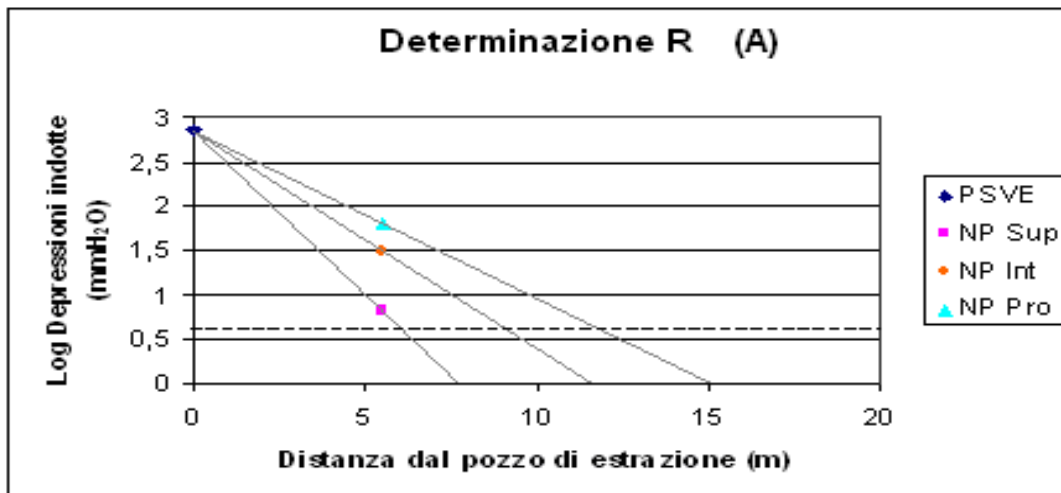
g = accelerazione di gravità

SCHEMA DI UNA PROVA DI ASPIRAZIONE CON PORTATA COSTANTE

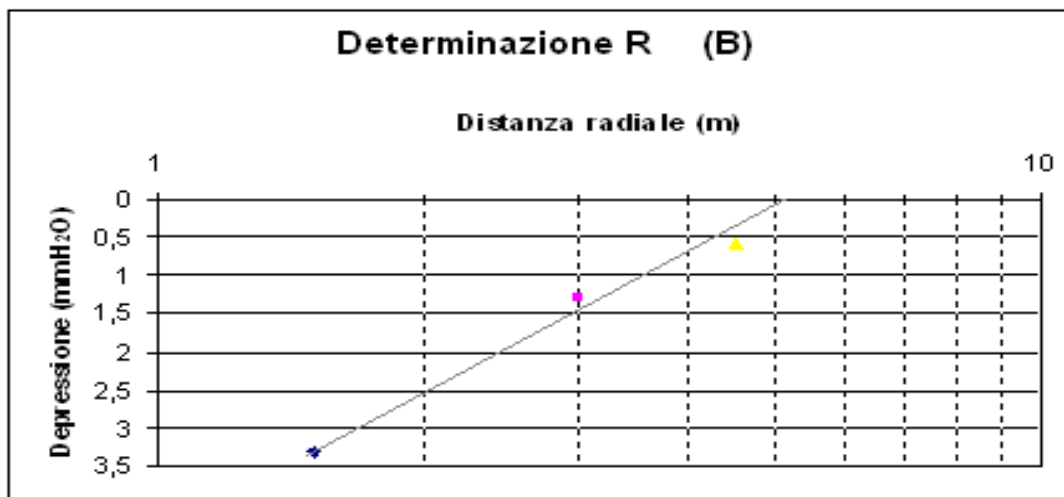


$$1 \text{ darcy} = 9.7 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$$

DETERMINAZIONE DEL RAGGIO DI INFLUENZA

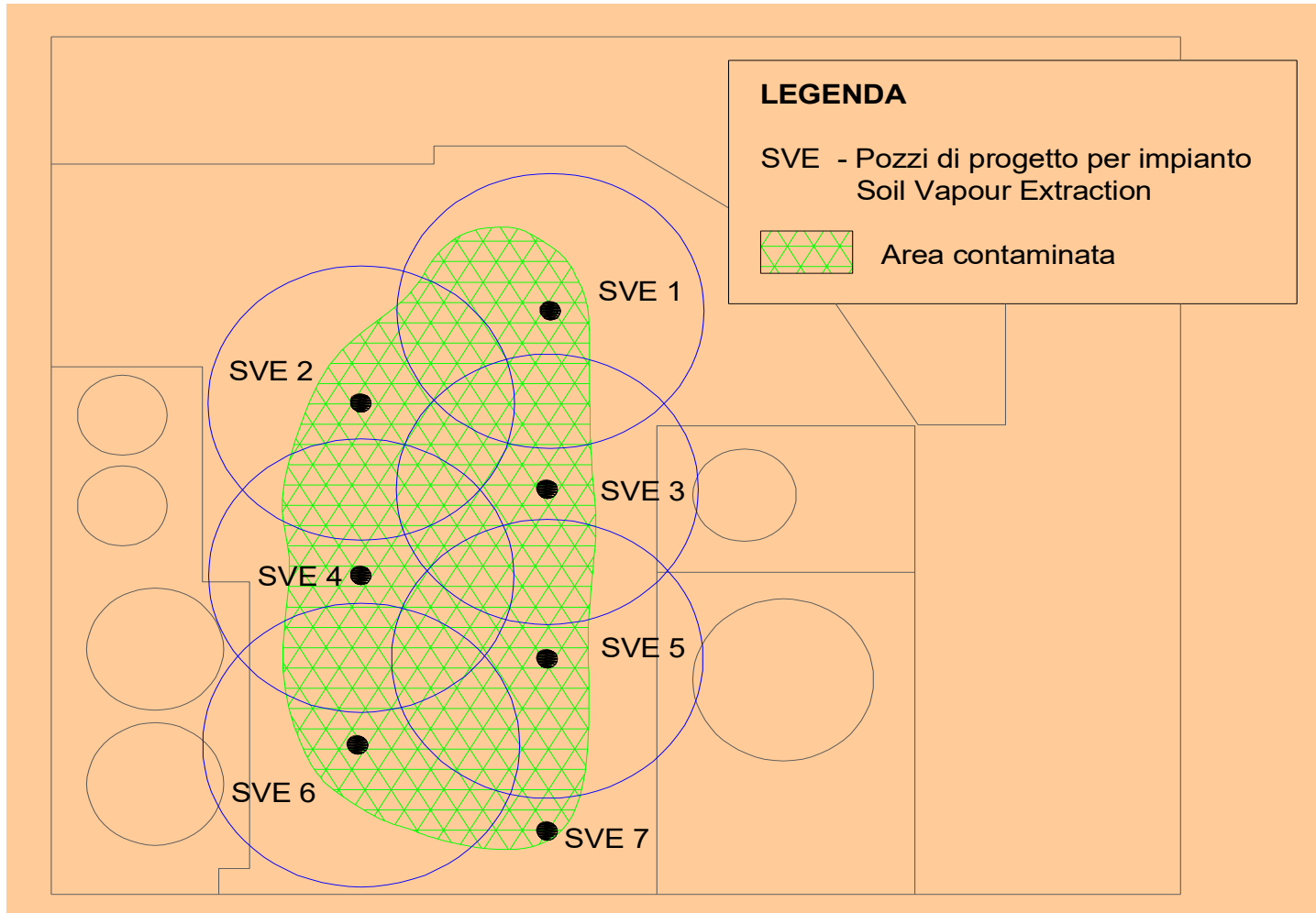


A) Approccio tecnico
(limite di significatività
2.5-5 mm H₂O)



B) Approccio rigoroso

ESEMPIO DI COPERTURA AREALE PER UN SISTEMA DI SVE



**N. POZZI NECESSARI
PER COPRIRE UN'AREA
CONTAMINATA**

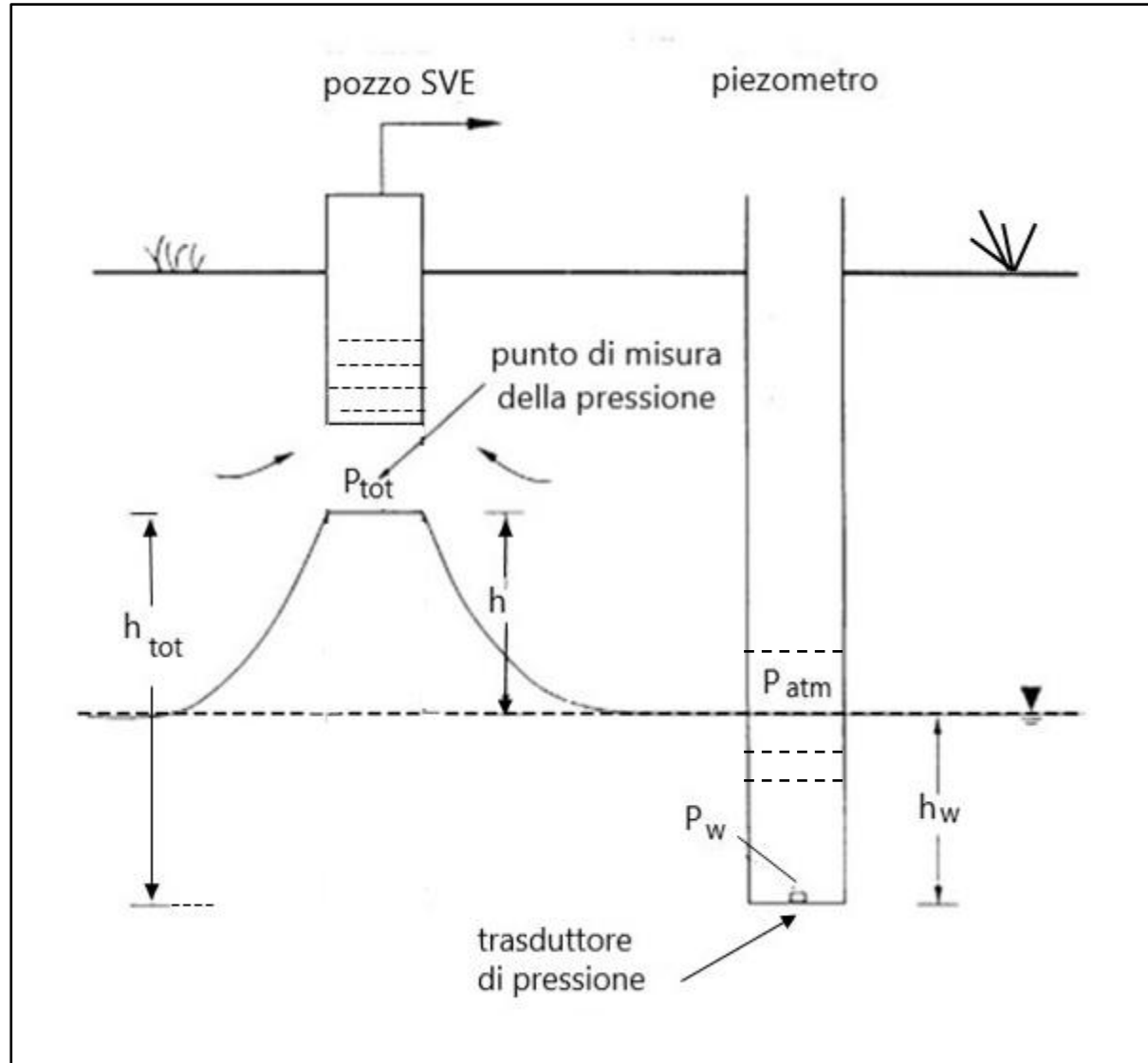
$$N = \frac{f(A_c)}{\pi R^2}$$

A_c (m²) = area contaminata

R (m) = raggio di influenza

f = fattore di sicurezza (ad esempio 1.2)

SOLLEVAMENTO DEL LIVELLO DELLA FALDA - 1



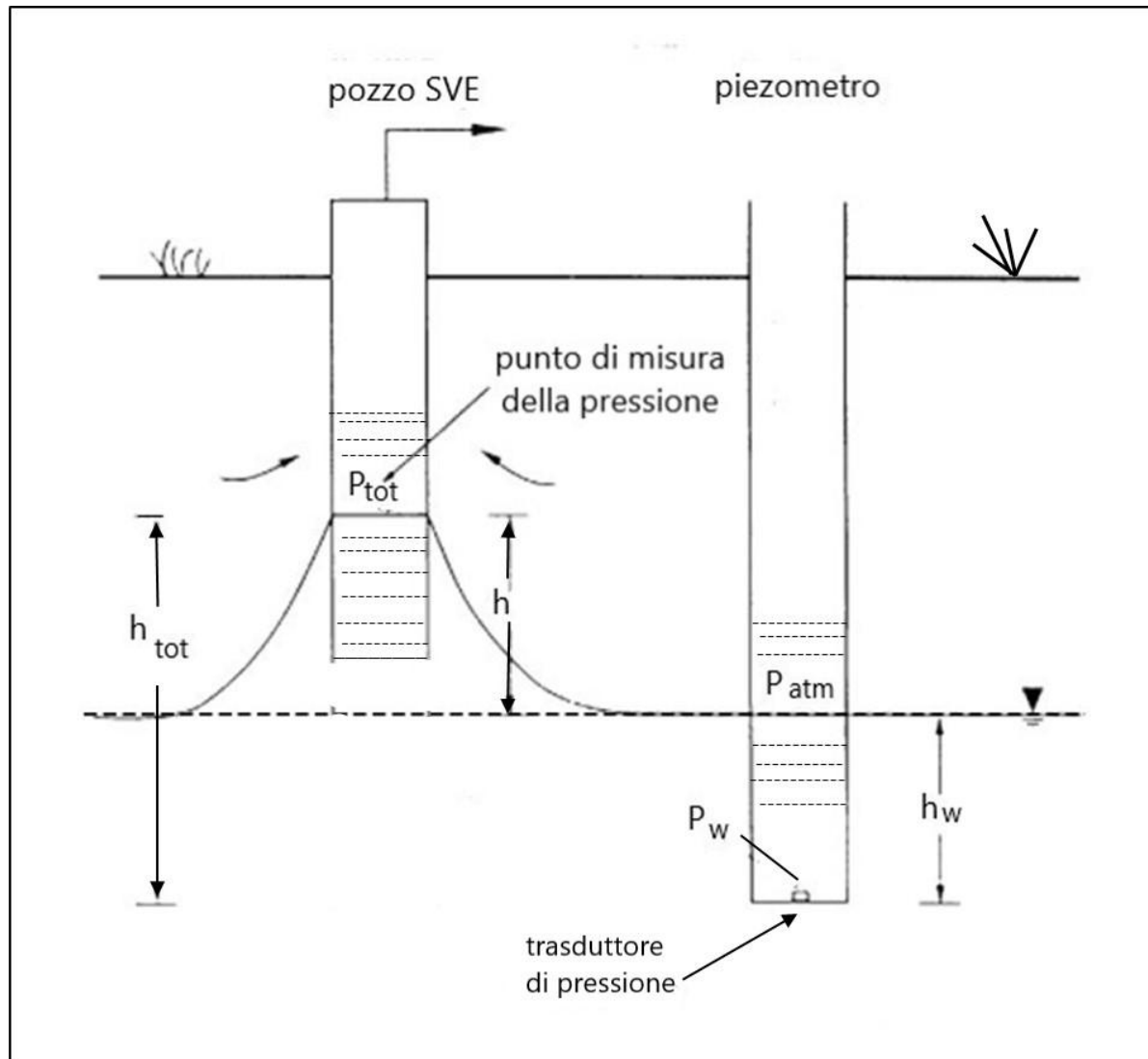
$$h_w = \frac{P_w - P_{atm}}{\rho_w g}$$

$$h_{tot} = \frac{P_w - P_{tot}}{\rho_w g}$$

$$h = h_{tot} - h_w$$

Trattamento **vapori** prima
dell'immissione nell'ambiente

SOLLEVAMENTO DEL LIVELLO DELLA FALDA - 2



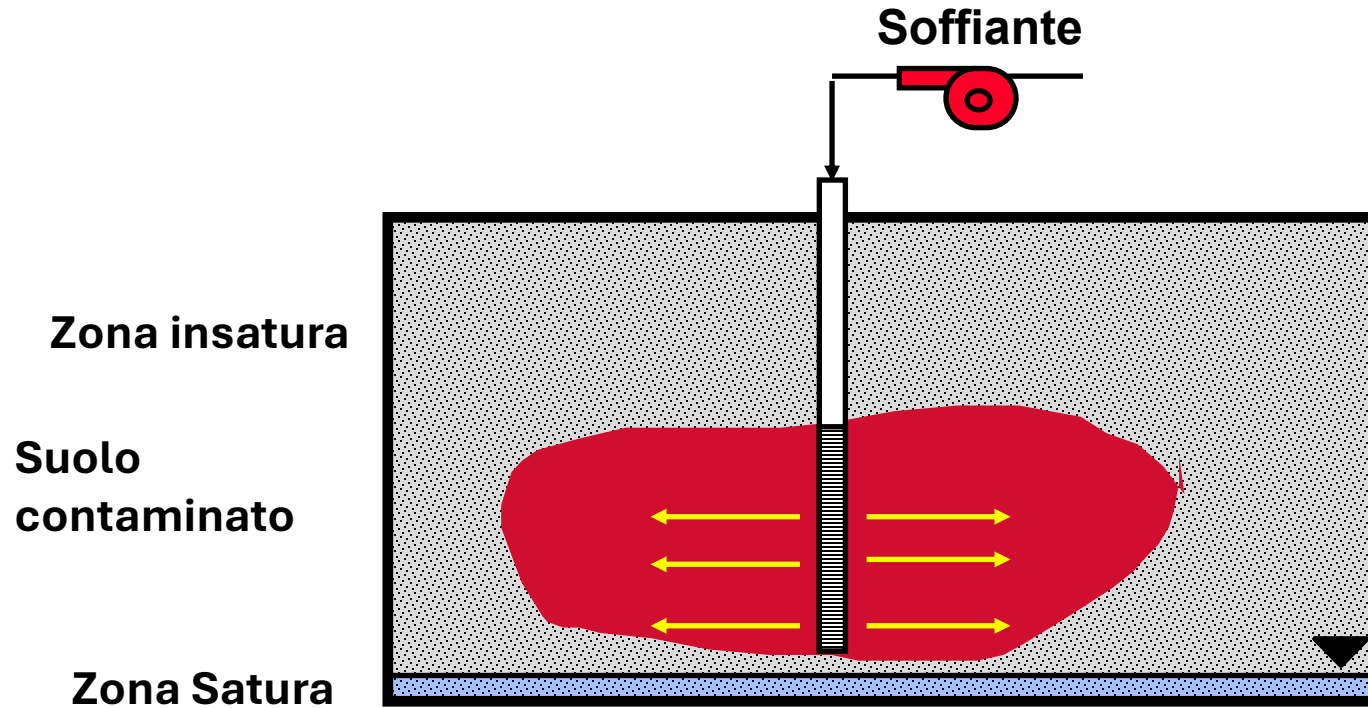
$$h_w = \frac{P_w - P_{atm}}{\rho_w g}$$

$$h_{tot} = \frac{P_w - P_{tot}}{\rho_w g}$$

$$h = h_{tot} - h_w$$

Trattamento **vapori e acqua**
prima dell'immissione
nell'ambiente

BIOVENTING - BV



TEST PILOTA

Partendo dall'estensione dell'area contaminata, ricostruita durante la caratterizzazione del sito (soil gas survey e campioni di terreno), si devono determinare:

- Raggio di influenza dei pozzi
- Tasso di biodegradazione
- Pressioni da applicare alla testa pozzo
- Portate per produrre il flusso d'aria desiderato

APPLICAZIONE DEL BIOVENTING

Il bioventing (BV) è una tecnologia di trattamento in situ che si avvale della presenza di microrganismi autoctoni nel terreno per biodegradare i costituenti organici adsorbiti dai suoli nella zona insatura.

L'attività dei batteri autoctoni viene stimolata inducendo un flusso di Ossigeno nella zona insatura (tramite pozzi di iniezione e meno spesso di estrazione) e, se necessario, con l'aggiunta di nutrienti, qualora il fattore limitante l'entità della biodegradazione dei composti non sia solo l'Ossigeno.

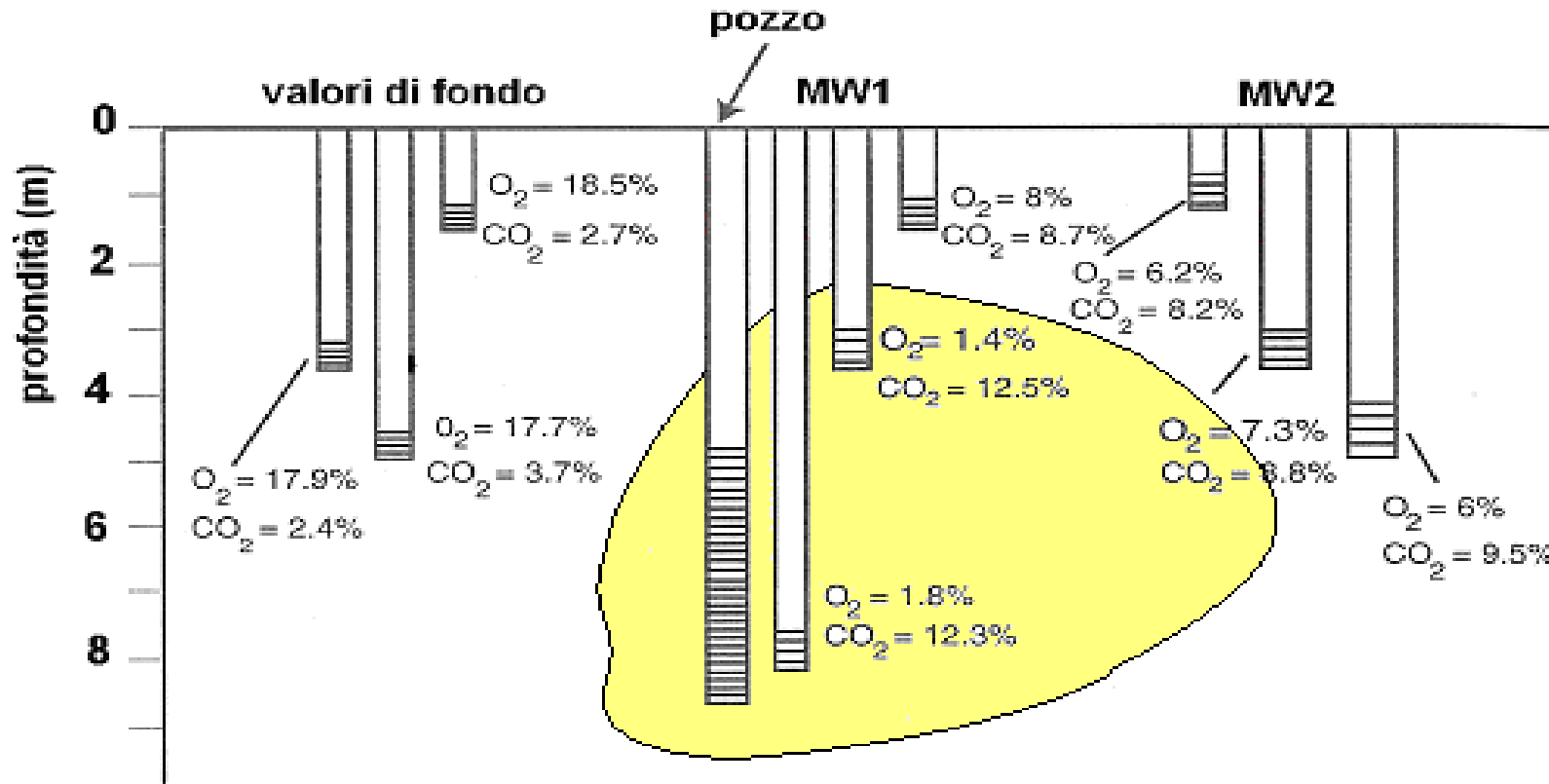
In condizioni di saturazione del mezzo insaturo:

- concentrazioni di Ossigeno di circa il 21%, pari a quelle dell'aria atmosferica.

Nelle aree non interessate da contaminazione nei gas interstiziali:

- la concentrazione dell' **Ossigeno** è dell'ordine del **15-20%**
- la concentrazione dell' **Anidride Carbonica** è del **1-5%**.

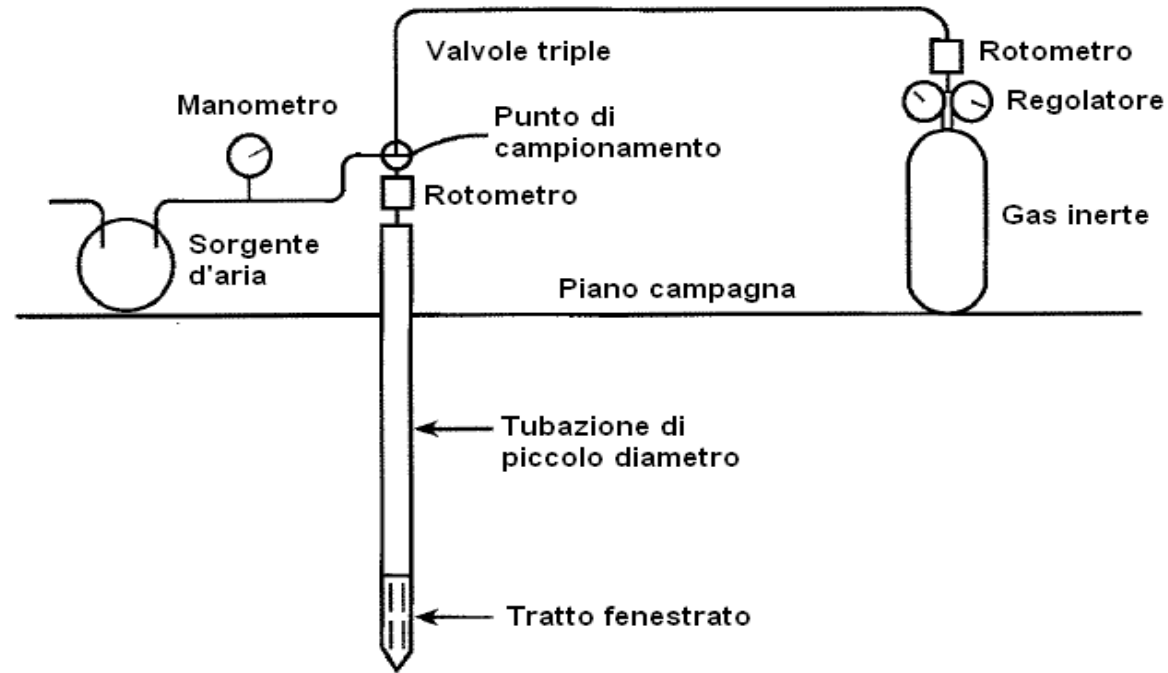
DISTRIBUZIONE DI OSSIGENO E ANIDRIDE CARBONICA IN UN SITO CONTAMINATO DA IDROCARBURI



Nelle aree non interessate da contaminazione nei gas interstiziali:

- la concentrazione dell' **Ossigeno** è dell'ordine del **15-20%**
- la concentrazione dell' **Anidride Carbonica** è del **1-5%**.

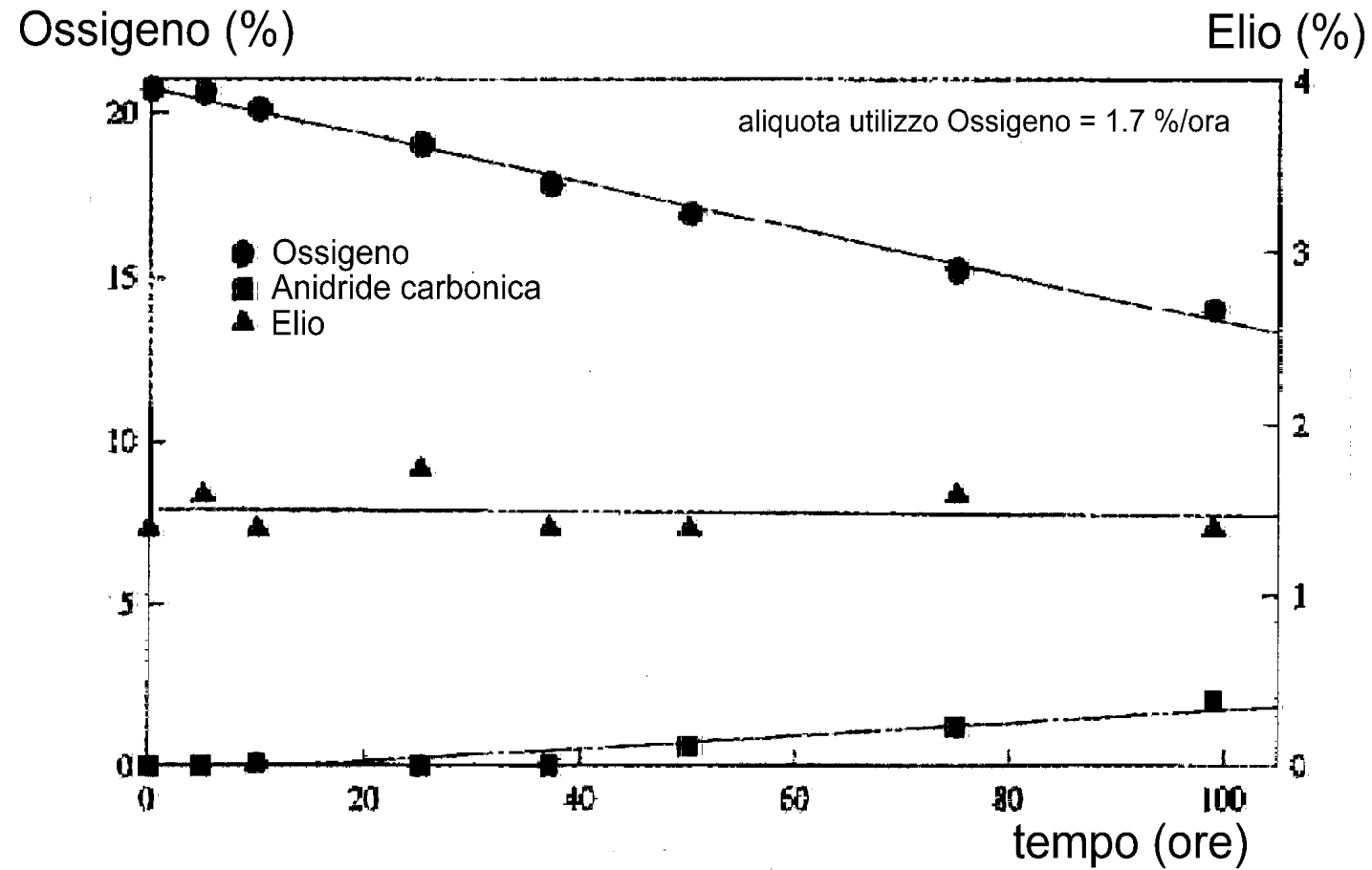
SCHEMA DI ESECUZIONE DI UNA PROVA RESPIROMETRICA



La prova consiste nel posizionare un cluster di tre o quattro sonde per la misura dei gas interstiziali nel terreno contaminato in esame.

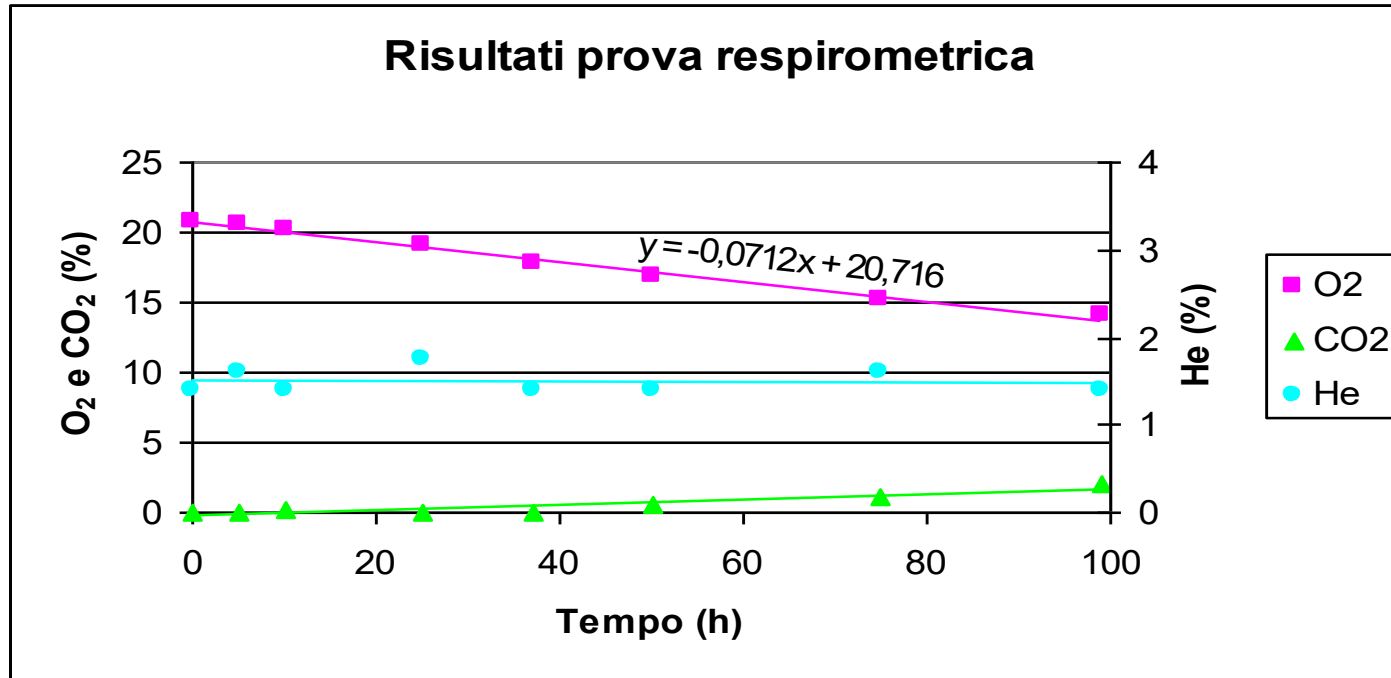
Le sonde devono essere posizionate nel centro delle aree contaminate, dove si sono misurate concentrazioni basse di Ossigeno ed alte di Idrocarburi.

SCHEMA DI RISULTATI DI UNA PROVARESPIROMETRICA (dimensionamento Bioventing)



k_o = tasso di utilizzo dell'Ossigeno (%/ora)
ricavabile dalle prove respirometriche
 k_B = tasso di biodegradazione basato sul
tasso di utilizzo di Ossigeno (mg/kg/giorno)

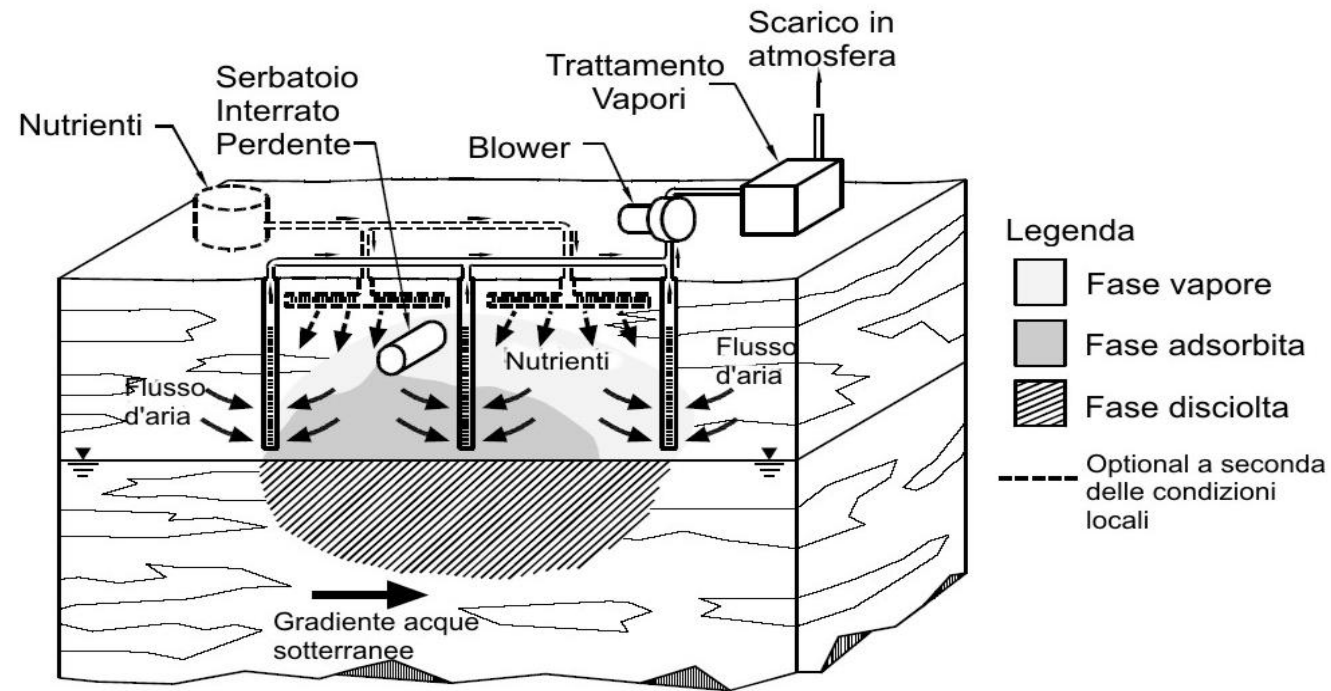
$$k_B = -0.68k_o$$



Generalmente si considera fattibile l'intervento di bioventing se si ha un tasso di respirazione maggiore di 1.0%/giorno; a quel punto si possono effettuare i test di permeabilità del terreno all'aria.

Se i tassi di utilizzo dell'Ossigeno sono inferiori all'1%/giorno ed è presente una forte contaminazione, allora è possibile che esistano altri fattori limitanti il consumo di Ossigeno.

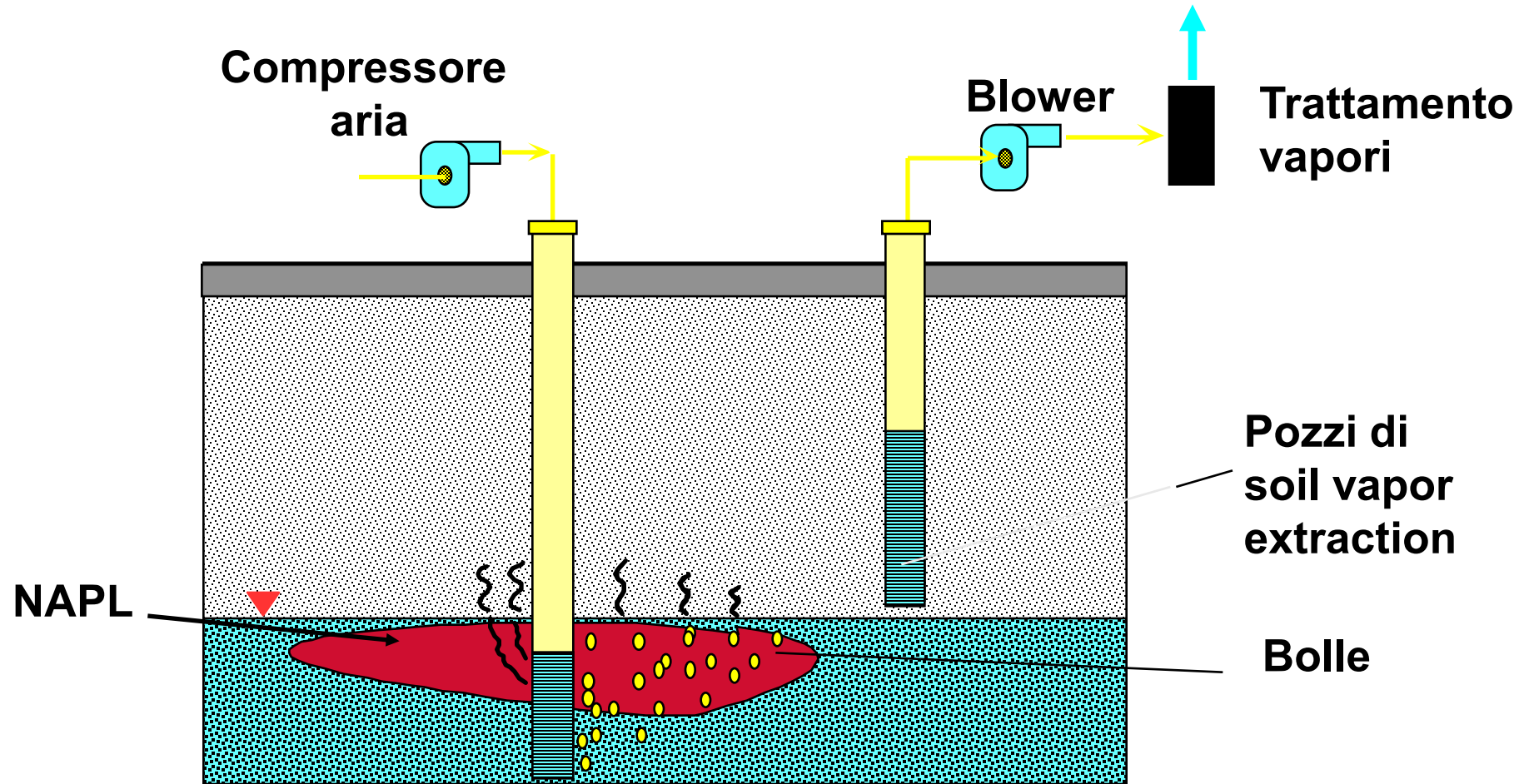
SCHEMA DI BIOVENTING CON AGGUNTA DI NUTRIENTI



Per questi nutrienti viene generalmente utilizzato un rapporto molare rispetto al Carbonio di circa $C:N:P=100:10:1$

Ad esempio si utilizzano fosfato di Sodio - $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ e solfato d'ammonio - $(NH_4)SO_4$

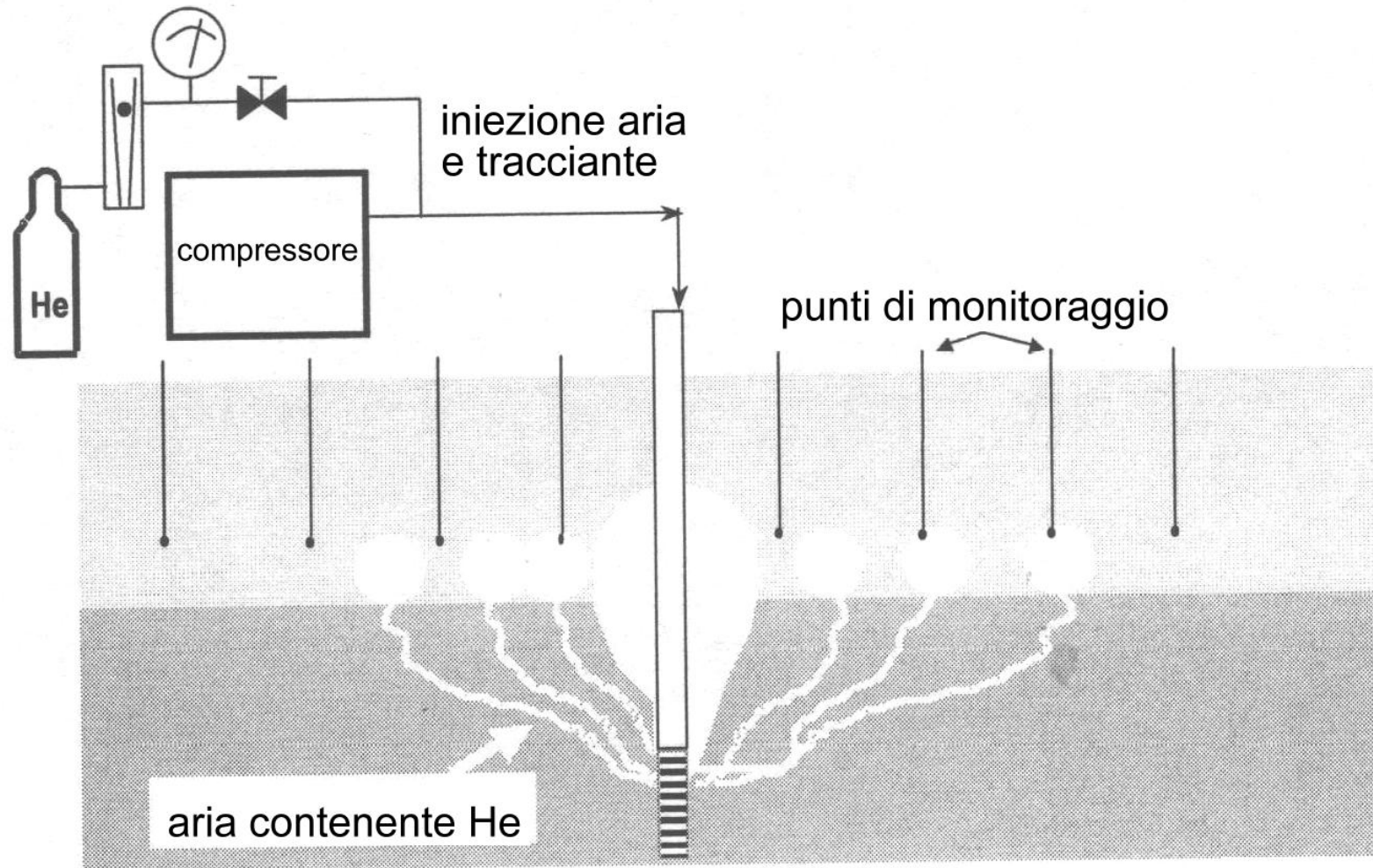
Air sparging (AS)



PARAMETRI TIPICI PER IL DIMENSIONAMENTO DEI SISTEMI DI AS (MARLEY E BRUELL, 1995)

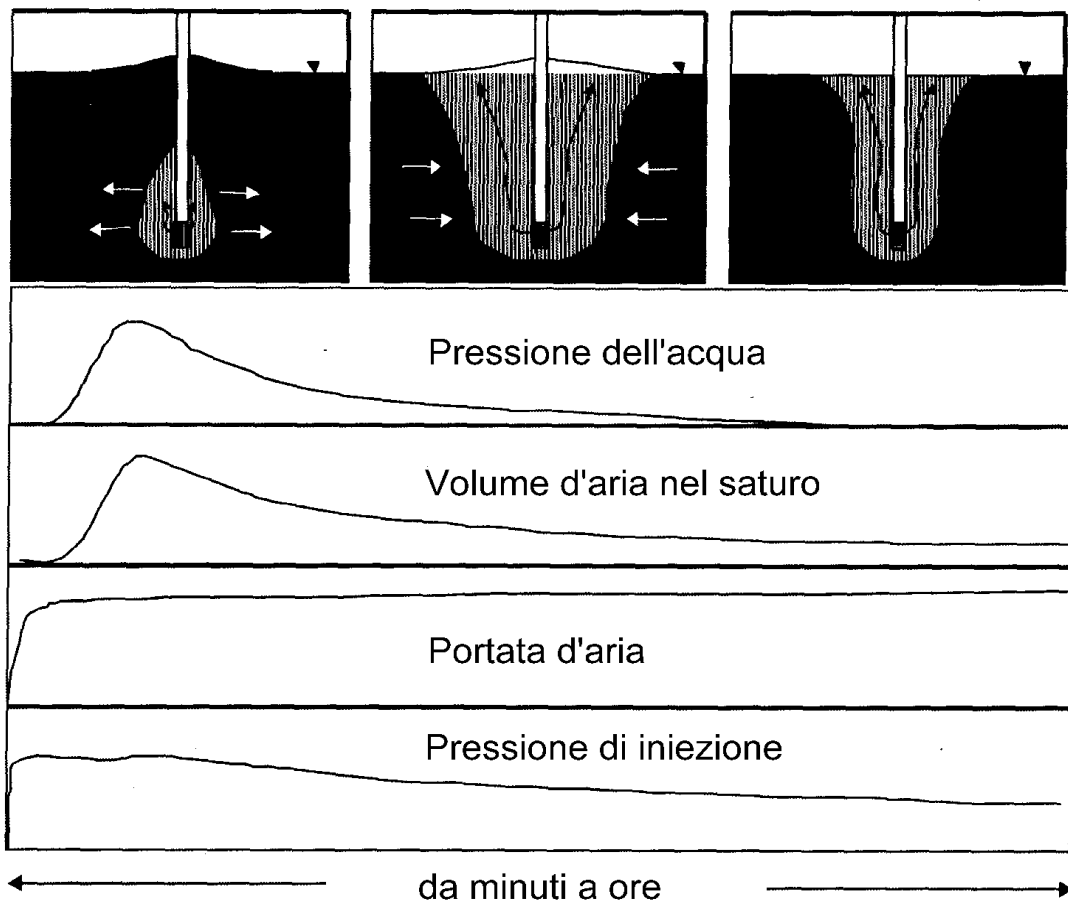
Parametro e intervallo di valori	Valore più utilizzato	Secondo valore più utilizzato	Terzo valore più utilizzato
Lunghezza del tratto filtrante (0.15 – 2 m)	~ 0.60 m	~ 0.90 m	~ 1.50 m
Diametro del pozzo (2.54 – 10.16 cm)	5.08 cm	10.16 cm	2.54 cm
Sovrapressione (38-1970 kPa)	38-540 kPa	540-1080 kPa	1080-1620 kPa
Profondità del tratto filtrante sotto il livello di falda (0.6 – 8 m)	~ 1.5 – 3 m	~ 3 – 4.5 m	~ 0.6 – 1.5 m
Portata di iniezione d'aria (2.2 – 68 m³/ora)	2.2 –8. 5 m³/ora	8.5 – 17 m³/ora	25 –34 m³/ora
Pressione di iniezione (380-2700 kPa)	540–1080 kPa	1080–1620 kPa	2160-2700 kPa
Rapporto fra raggio di influenza SVE e raggio di influenza AS (0.16 – 7.42)	1 – 2	0.16 – 1	3 – 4

SCHEMA DI PROVA PER IL DIMENSIONAMENTO DELL'AIR SPARGING

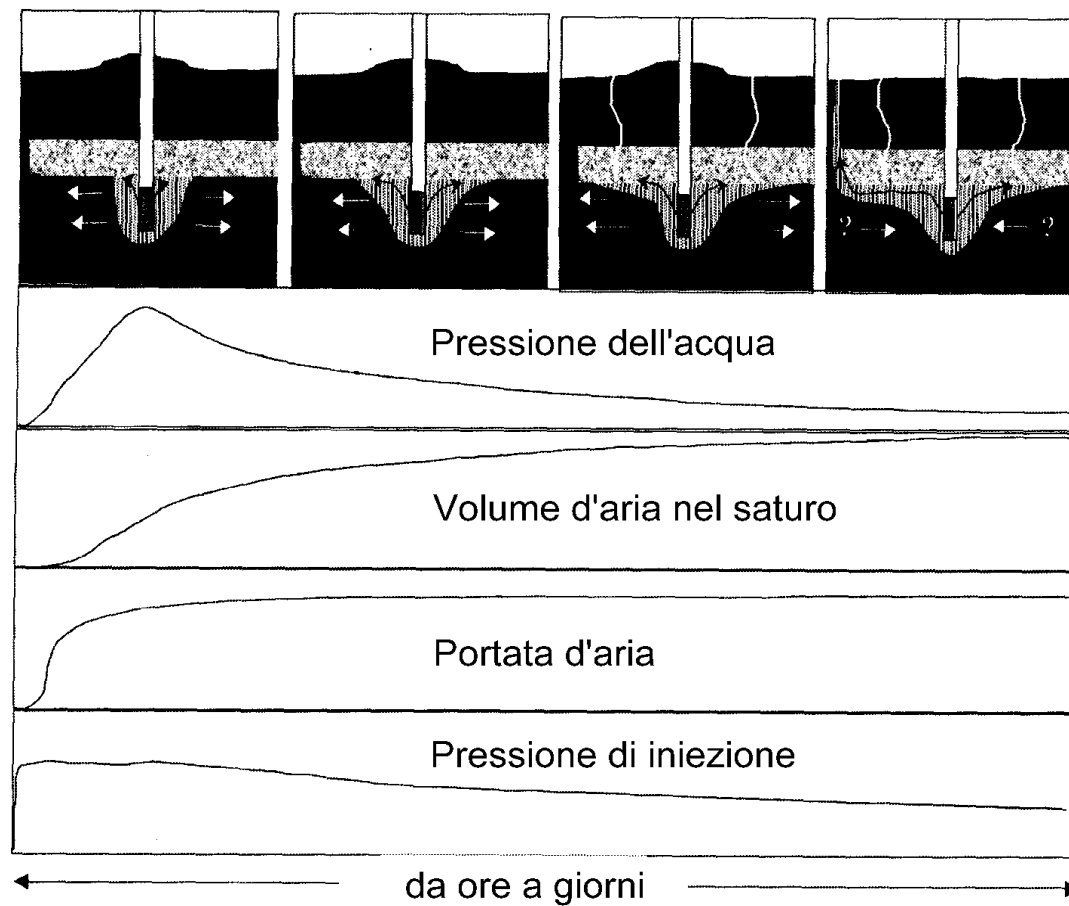


SCHEMA DI FUNZIONAMENTO DELL'AIR SPARGING

MEZZO OMOGENEO



MEZZO STRATIFICATO



ELEMENTI DIMENSIONAMENTO AIR SPARGING

Pressione dell'aria di iniezione

$$P_{\min} = \gamma_w H_h + P_{\text{dreno}} + P_{\text{formazione}}$$

$$P_{\max} < 17 \text{ (kN/m}^3\text{) D} \quad \text{(evitare la fratturazione)}$$

Essendo:

γ_w = peso di volume dell'acqua

H_h = profondità al di sotto del livello della falda del tetto
dei filtri (pressione idrostatica)

P_{dreno} = pressione di entrata dell'aria nel filtro+dreno

$P_{\text{formazione}}$ = pressione di entrata dell'aria nella formazione

(P_{dreno} e $P_{\text{formazione}}$ trascurabili rispetto ad H_h)

D = profondità dal piano campagna del tetto dei filtri

Pressione del compressore in grado di fornire circa 100 kPa in più rispetto alla pressione teorica.

CONCENTRAZIONE DI FERRO DISCIOLTO E APPLICABILITÀ DEL SISTEMA DI AIR SPARGING

Concentrazione Fe ²⁺ (mg/l)	Applicabilità air sparging
<10	Il sistema risulta efficace senza particolari limitazioni
10-20	Il sistema richiede test periodici per verificarne l'efficienza ed eventuali interventi di manutenzione straordinaria (ad esempio: sostituzioni di pozzi)
>20	Il sistema di air sparging non è raccomandato

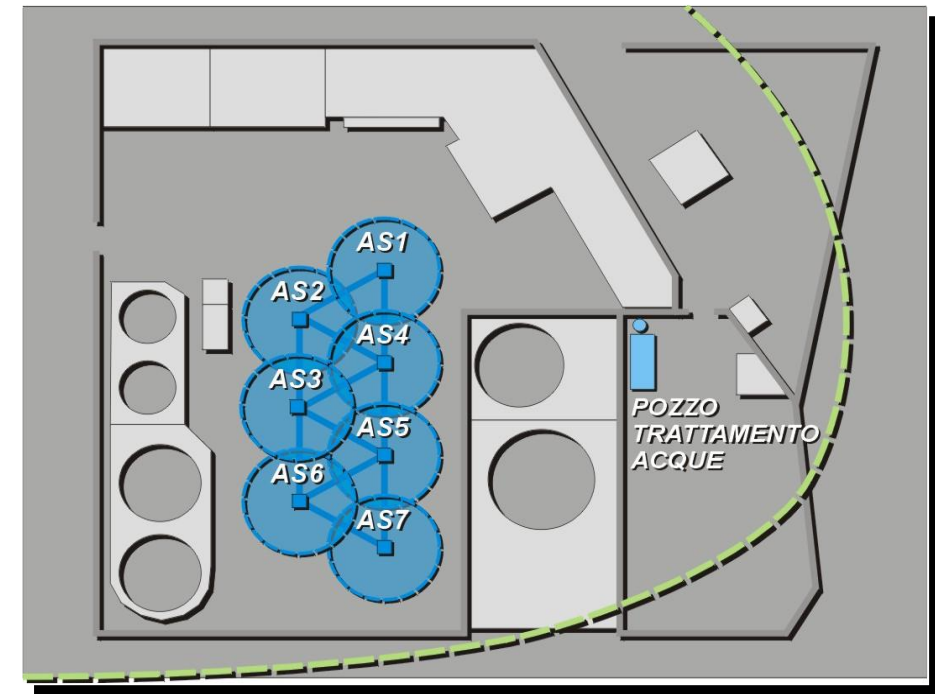
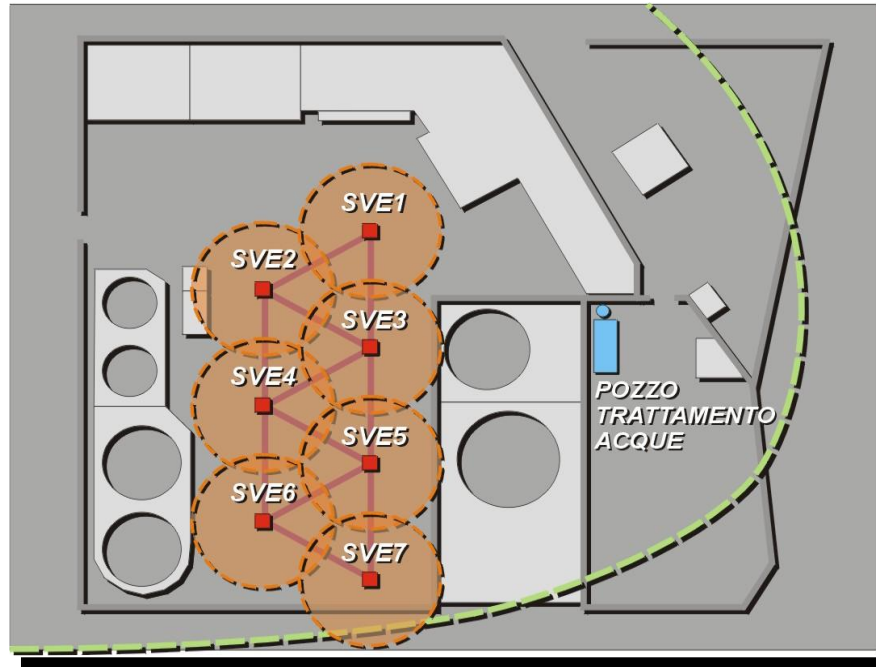
SVE + AS : IMPIANTO FULL SCALE

Raggio d'influenza
determinato: AS - 8.2 m
SVE - 11 m;

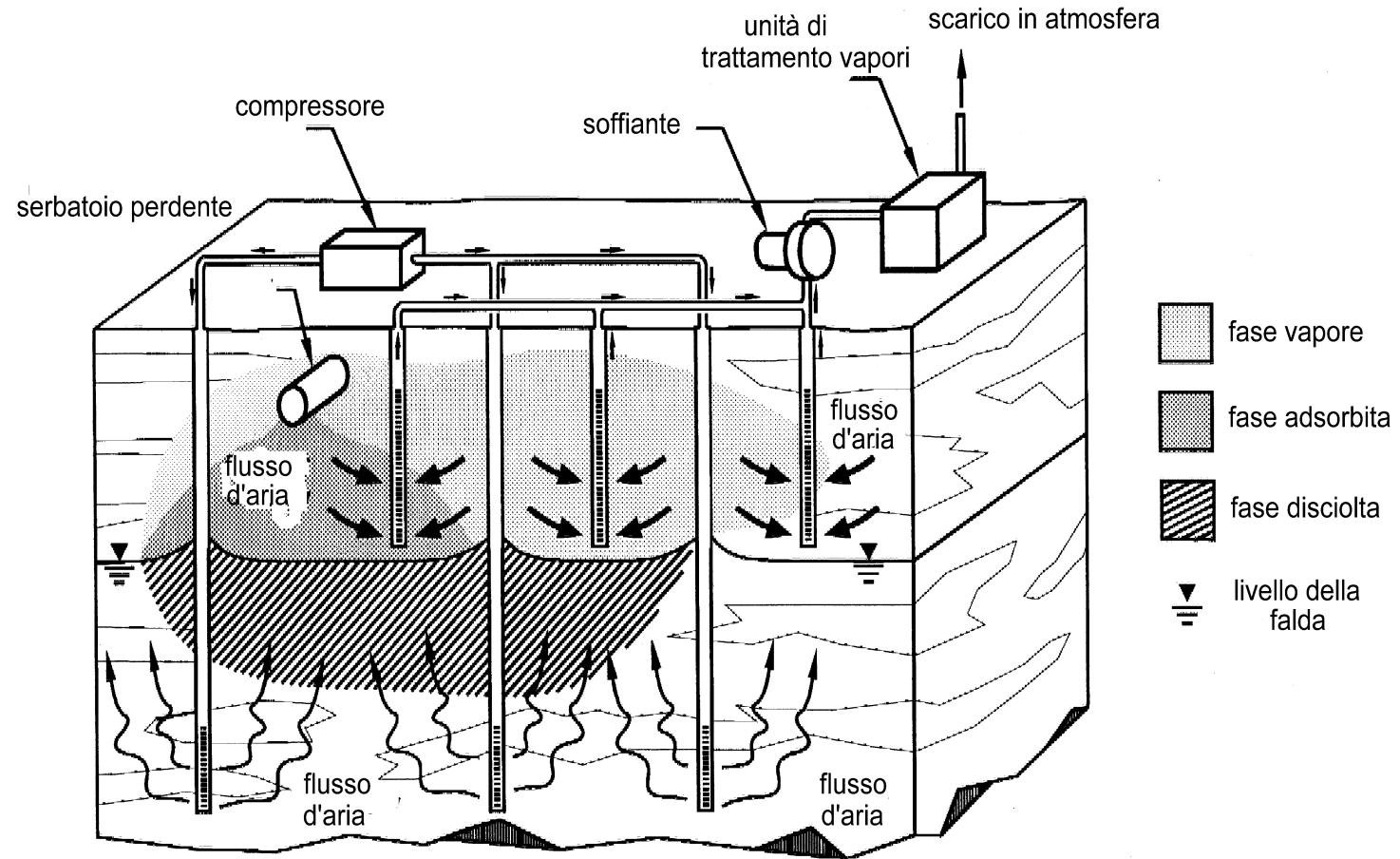
Parametri di
aspirazione 100 m³/h
per punto, depressione
50 mbar,

Parametri di iniezione
20 m³/h per punto,
pressione 1 bar

Impianto di P&T attivo
contemporaneamente



BIOSPARGING (BS)



PROVA RESPIROMETRICA



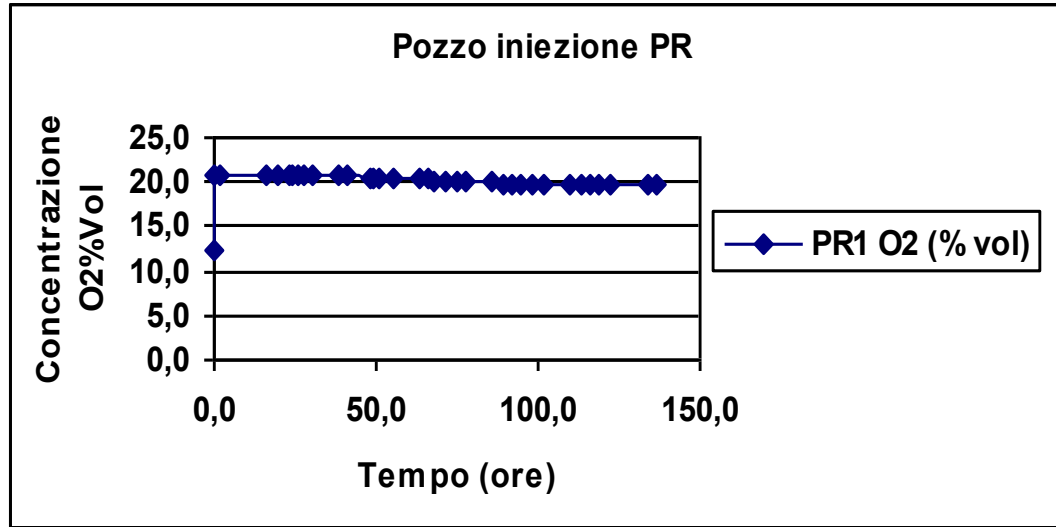
Mezzo insaturo



Mezzo saturo

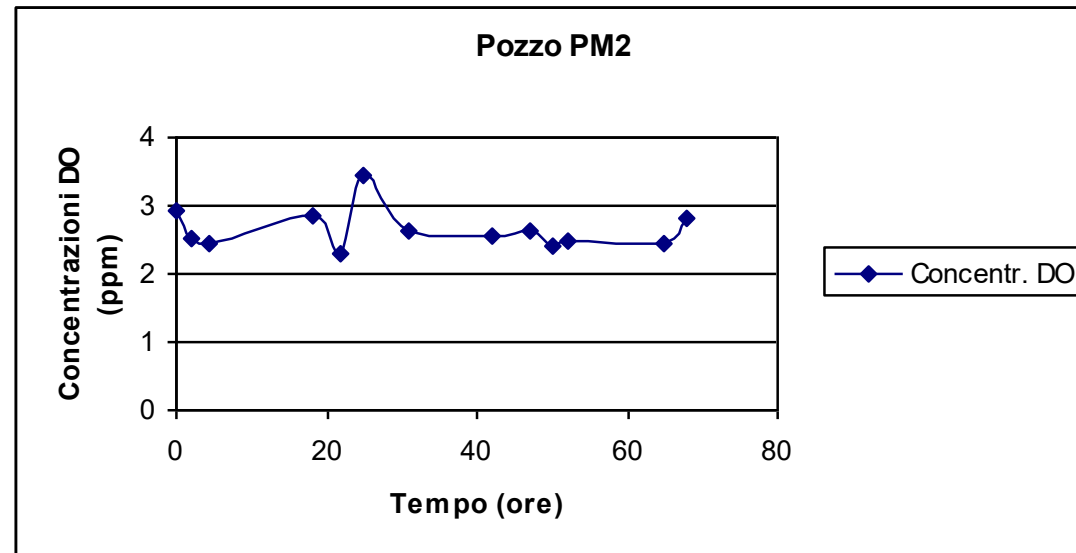
Misura ossigeno disciolto

RISULTATI PROVA RESPIROMETRICA



(mezzo insaturo)

(mezzo saturo)



Direttiva 2000/60/EC del 23 ottobre 2000

Art. 11

.....

j) divieto di scarico diretto di inquinanti nelle acque sotterranee, fatte salve le disposizioni in appresso.

Gli Stati membri possono autorizzare la reintroduzione nella medesima falda di acque utilizzate a scopi geotermici. Essi possono autorizzare inoltre, a determinate condizioni:

.....

-gli scarichi di piccoli quantitativi di sostanze finalizzati alla marcatura, alla **protezione o al risanamento del corpo idrico**, limitati al quantitativo strettamente necessario per le finalità in questione,

purché tali scarichi **non compromettano il conseguimento degli obiettivi ambientali** fissati per il corpo idrico in questione;

TEST DI TRATTABILITÀ E DI ECOTOSSICITÀ IN LABORATORIO

Per ottenere dei buoni risultati nell'applicazione dei trattamenti chimici in situ, è possibile effettuare dei test di trattabilità in laboratorio. Lo scopo di questi test è di quantificare l'efficacia del trattamento con un determinato reagente su un certo tipo di contaminante o un'associazione di contaminanti, sia nel caso si trovino adsorbiti al terreno o in fase disciolta.

In laboratorio è possibile eseguire anche dei test di tossicità del sistema sui terreni, sulle acque e sull'eluato dei sedimenti. In particolare si consiglia di effettuare dei test su parametri quali ad esempio: carica mesofila totale a 22°C, *Pseudomonas Aeruginosa*, *Aeromonas Spp*, *Escherichia Coli*, *Shigella*, test di biotossicità su *Daphnia Magna* e su *Vibrio Fischeri*.

I test devono essere eseguiti dapprima sul terreno tal quale e sulle acque non trattate e successivamente sul terreno e sulle acque trattate. Il test sulla carica mesofila dovrebbe fornire indicazioni relative alla formazione di microrganismi patogeni nelle varie fasi di trattamento. Data la breve durata dei test di laboratorio preliminari, la ripetizione di tali test durante il trattamento ed alla fine dell'intervento è necessaria per comprendere le dinamiche biologiche nel lungo termine e l'eventuale insorgere di condizioni di ecotossicità.

I risultati di questi test in laboratorio possono essere applicati (con funzione lineare) a test pilota sul terreno. Tuttavia a volte può essere necessaria una trasformazione non lineare dei risultati per il passaggio a una scala maggiore. Infatti i test di laboratorio vengono effettuati su quantità di terreno molto piccole e difficilmente in laboratorio viene riprodotta la corretta geometria del sito o le caratteristiche fisiche del terreno da trattare. Inoltre spesso le condizioni al contorno, presenti sul terreno, possono avere un effetto importante sui risultati dei test di laboratorio. Nondimeno i test sono utili per stabilire le eventuali reazioni con le sostanze iniettate da parte della matrice terreno.

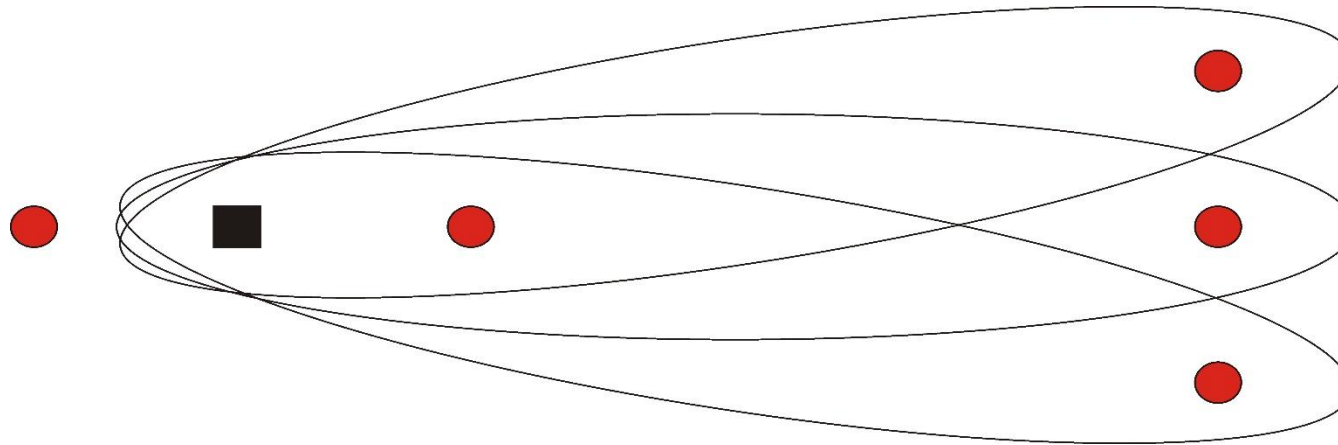
TEST DI TRATTABILITÀ IN CAMPO

I risultati di questi test in laboratorio possono essere applicati (con funzione lineare) a test pilota sul terreno.

Tuttavia a volte può essere necessaria una trasformazione non lineare dei risultati per il passaggio a una scala maggiore. Infatti i test di laboratorio vengono effettuati su quantità di terreno molto piccole e difficilmente in laboratorio viene riprodotta la corretta geometria del sito o le caratteristiche fisiche del terreno da trattare. Inoltre spesso le condizioni al contorno, presenti sul terreno, possono avere un effetto importante sui risultati dei test di laboratorio. Nondimeno i test sono utili per stabilire le eventuali reazioni con le sostanze iniettate da parte della matrice terreno.

ORGANIZZAZIONE DEL CAMPO PROVA

Esempio di ubicazione del punto di iniezione (in nero) e dei punti di monitoraggio (in rosso), con differenti ipotesi sull'effettiva direzione del flusso idrico sotterraneo, per i test pilota.



ELEMENTI DI PROGETTAZIONE

- 1) Si deve calcolare la dose totale di reagenti considerando i contaminanti presenti in fase adsorbita, disciolta e non acquosa (NAPL), oltre alle perdite di reagente dovute a reazioni con sostanze naturalmente presenti nel terreno (sostanza organica, minerali, carbonati, ecc.);
- 2) Si devono valutare i tassi di reazione dei reagenti e la persistenza nel sottosuolo, che talora possono limitare il raggio raggiunto dal reagente iniettato.
- 3) Si deve determinare il raggio di influenza desiderato.

DOSE

Il volume da iniettare è direttamente proporzionale alla frazione di volume dei pori nel terreno dell'area da trattare. Il calcolo non è però così immediato, ma deve tener conto di diversi fattori; infatti, iniettando una quantità di reagente pari al volume dei pori dell'area, è possibile che, a seguito dell'iniezione, i contaminanti vengano sospinti fuori dall'area da trattare.

La determinazione del volume di reagente da iniettare resta comunque strettamente legata al volume dei pori presenti nel terreno e generalmente si sceglie di iniettare una quantità di fluidi compresa tra il 10 ed il 50% del volume dei pori.

TASSI DI REAZIONE

La concentrazione dei reagenti iniettati dipende dal tipo di reagente specifico utilizzato, dalla massa reattiva presente e dal volume iniettato in relazione alla possibilità di distribuzione nel sottosuolo.

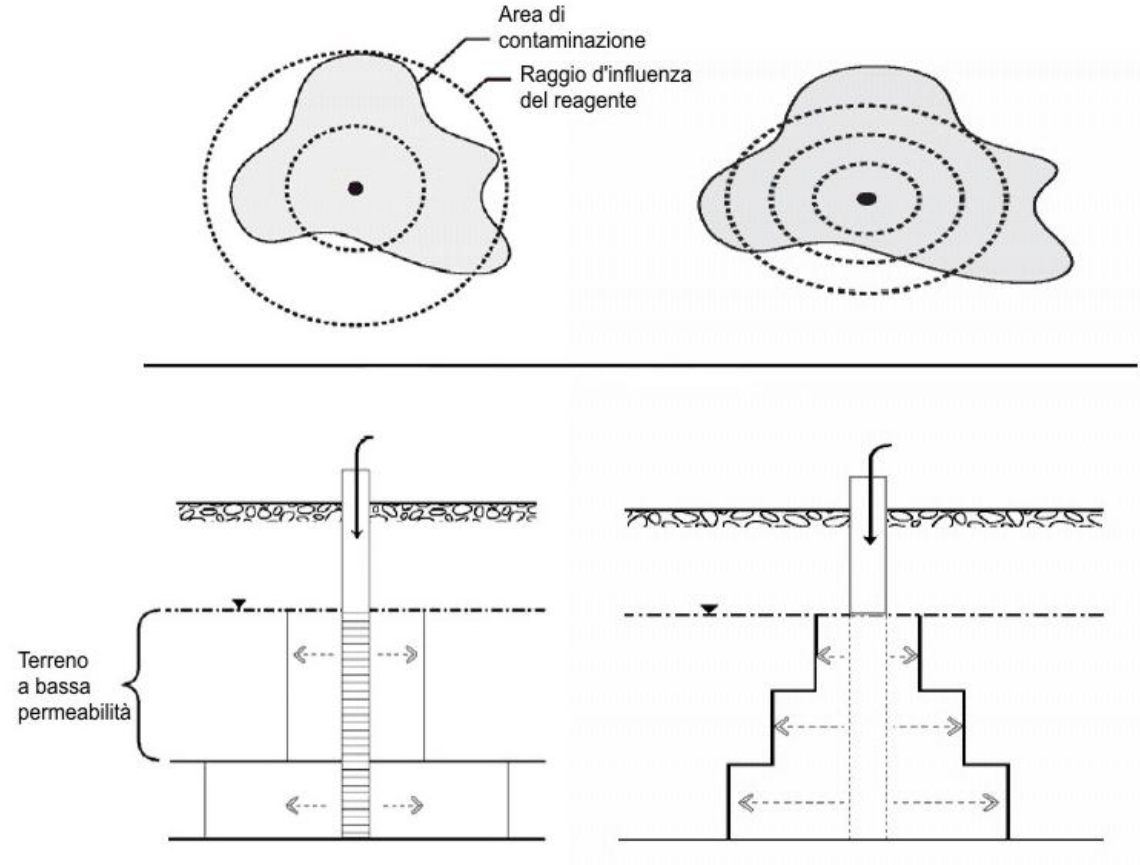
RAGGIO DI INFLUENZA

L'ubicazione dei punti di trattamento deve garantire la completa copertura dell'area contaminata, tramite una sovrapposizione delle aree di influenza dei diversi punti.

Spesso, in casi in cui i contaminanti si presentano adsorbiti al suolo o in fase libera (NAPL), può essere conveniente operare in fasi, prevedendo diverse iniezioni con riduzioni progressive della contaminazione o un prolungato funzionamento del sistema di trattamento.

Nel calcolo del raggio d'influenza del reagente si deve tener conto del fatto che il trasporto è limitato dalla reattività della sostanza, risultando pertanto minore del puro raggio d'influenza idraulico (o pneumatico nel caso si utilizzino dei gas). Sostanze con una cinetica di reazione molto alta decadono in tempi brevi e pertanto non vengono trasportate a grandi distanze.

MIGRAZIONE DEI FLUIDI INIETTATI



Esempi di raggi di influenza di iniezione di liquidi:

- a sinistra il caso di terreni con strati a diversa permeabilità;
- a destra uno schema di iniezione dal basso verso l'alto con iniezione di volumi costanti (ITRC, 2005)

**INTERVENTI DI BONIFICA CON
MODIFICA CONDIZIONI GEOCHIMICHE: RIDUZIONE**
INTERVENTI DI BONIFICA CON MODIFICA CONDIZIONI GEOCHIMICHE

Prodotti brevettati



**Sottoprodotti
(industria casearia)**

Siero di latte

***Necessità di utilizzo di permeato
per ridurre presenza Azoto***

Altri substrati

Melassa

Olio vegetale

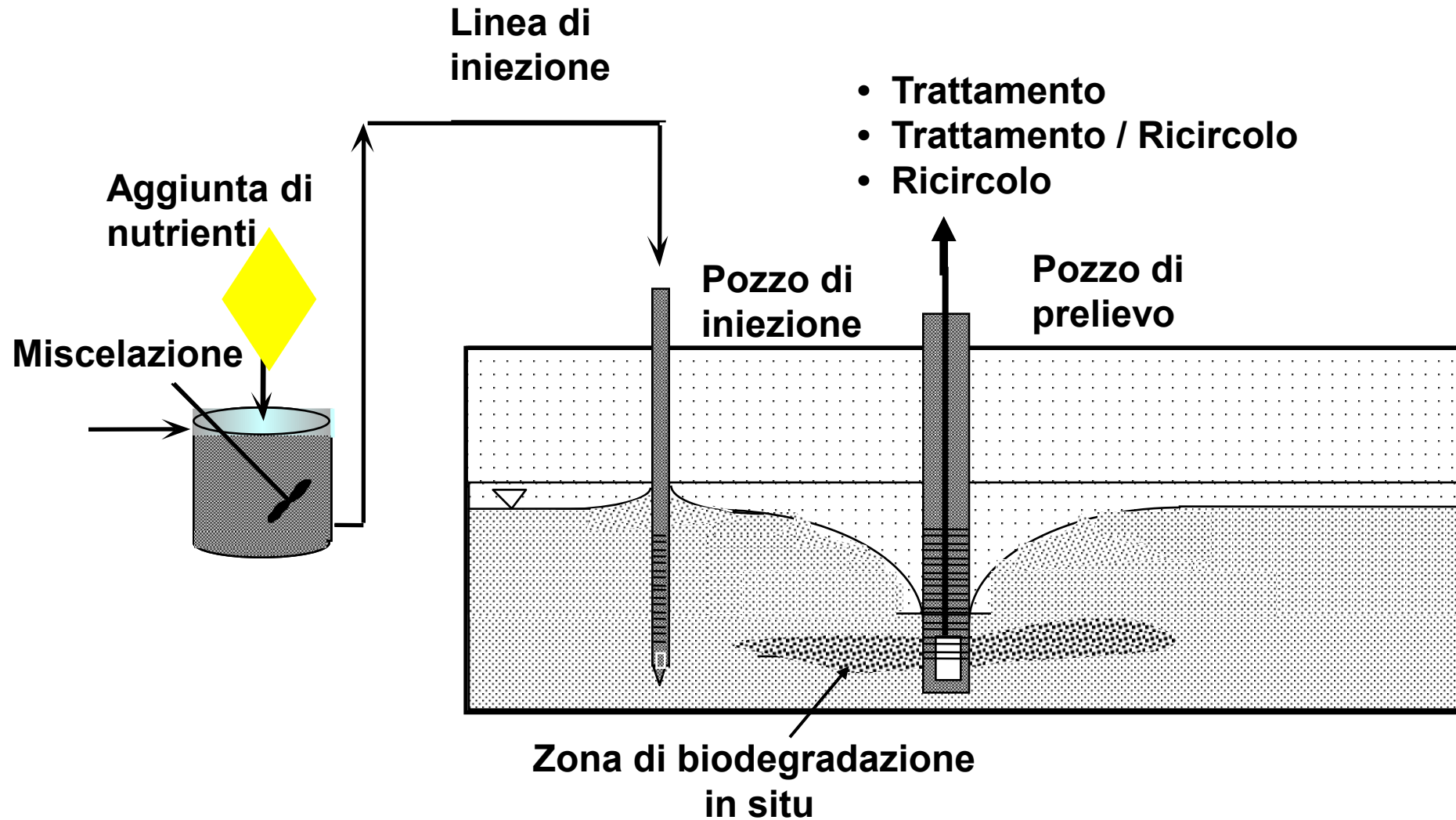
Lattato

Butirrato

Estratto di lievito

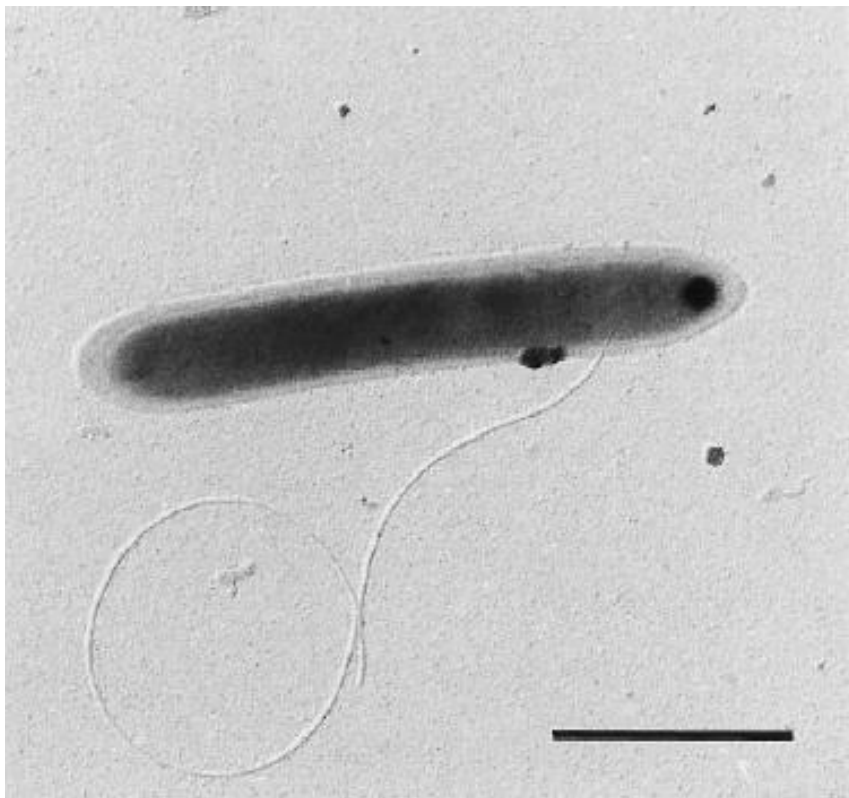
Vitamina B12

Biodegradazione in situ mediante iniezione di nutrienti (melassa, lattato, etc.)



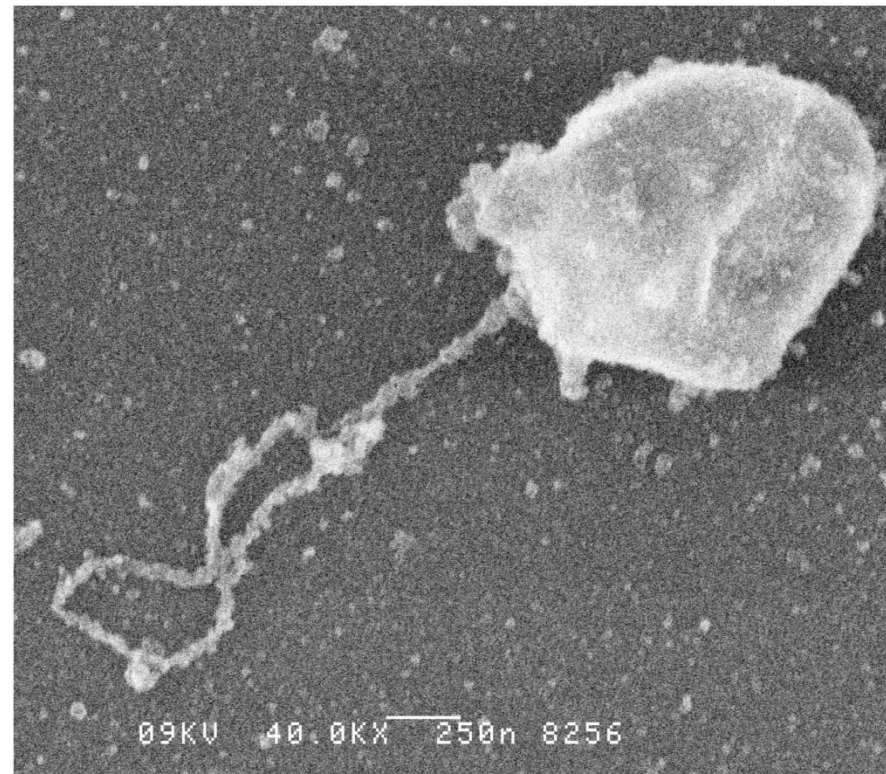
INIEZIONE DI SUBSTRATO PER INCREMENTARE DEALOGENAZIONE RIDUTTIVA









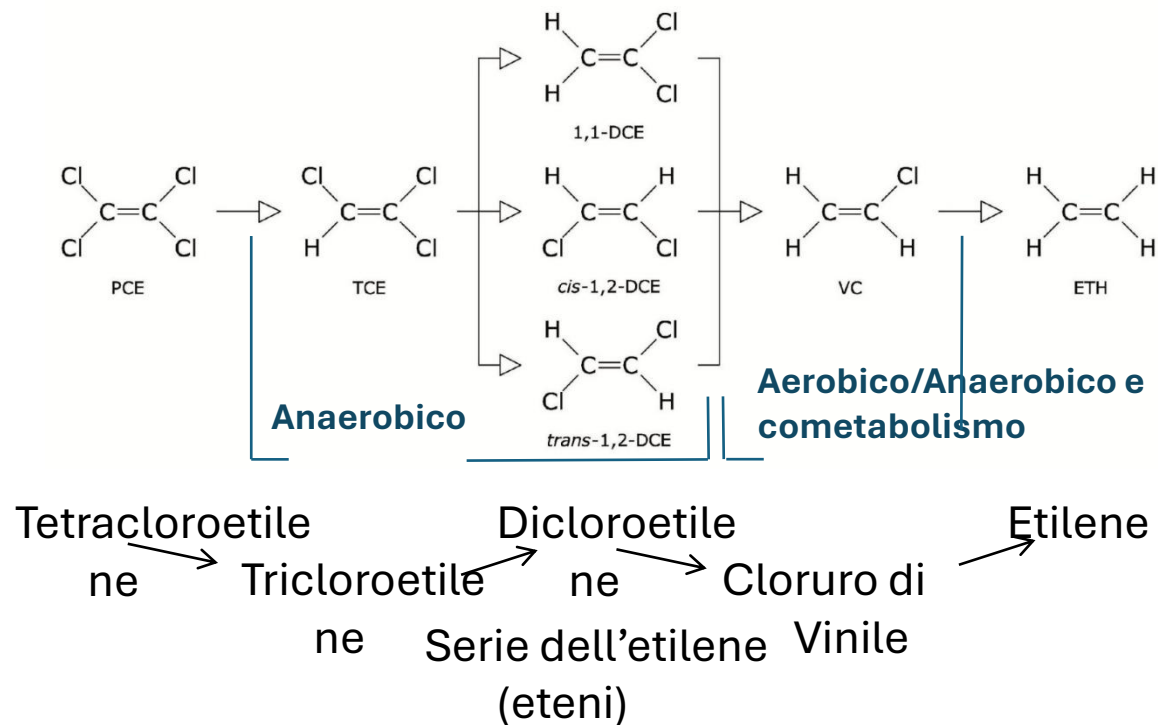
Dehalobacter restrictus

Dehalococcoides ethenogenes

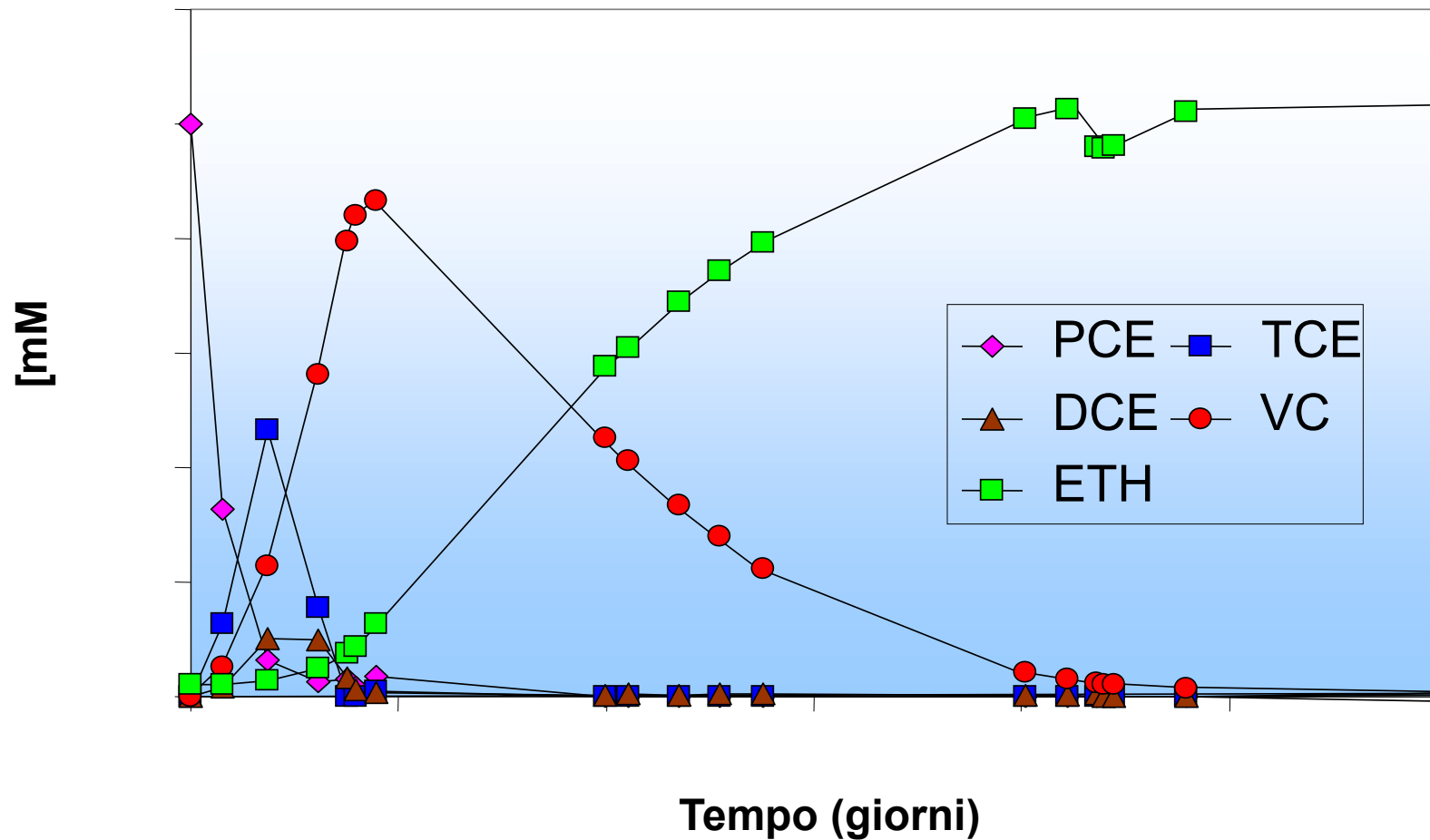


Dealogenazione riduttiva: eliminazione graduale di atomi di Cloro

4	3	2	1	0
1.1 µg/l	1.5 µg/l	60 µg/l	0.5 µg/l	
				

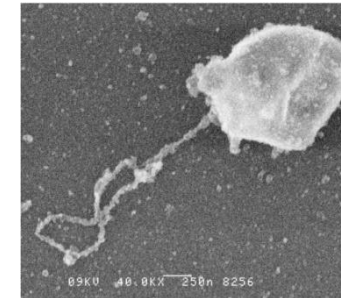
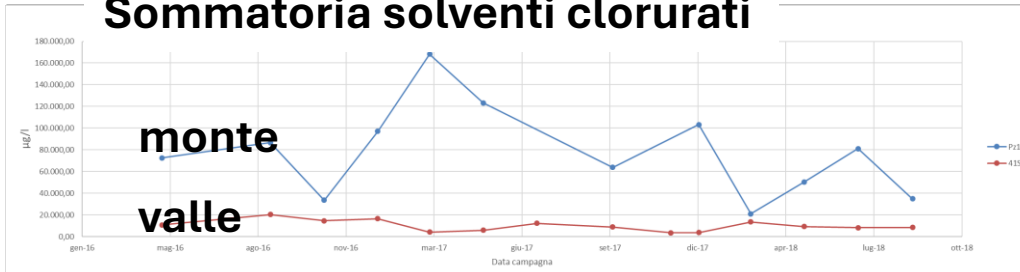


PERCORSO DI DECLORAZIONE RIDUTTIVA DEL PCE (PCE→ETH)

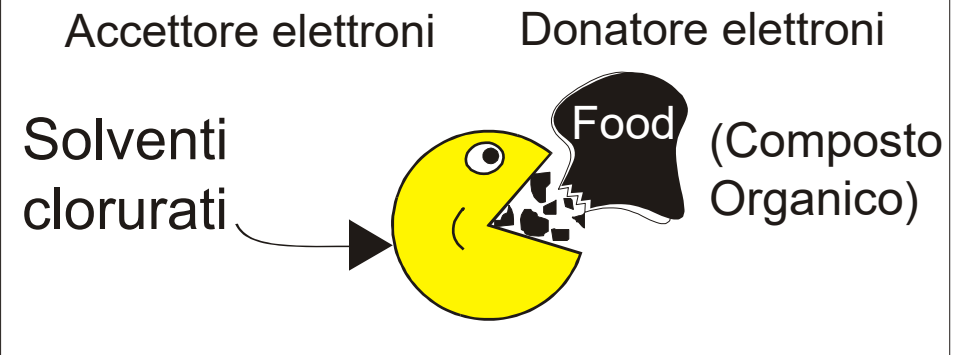


Dogaletto (VE) - Barriera anaerobica

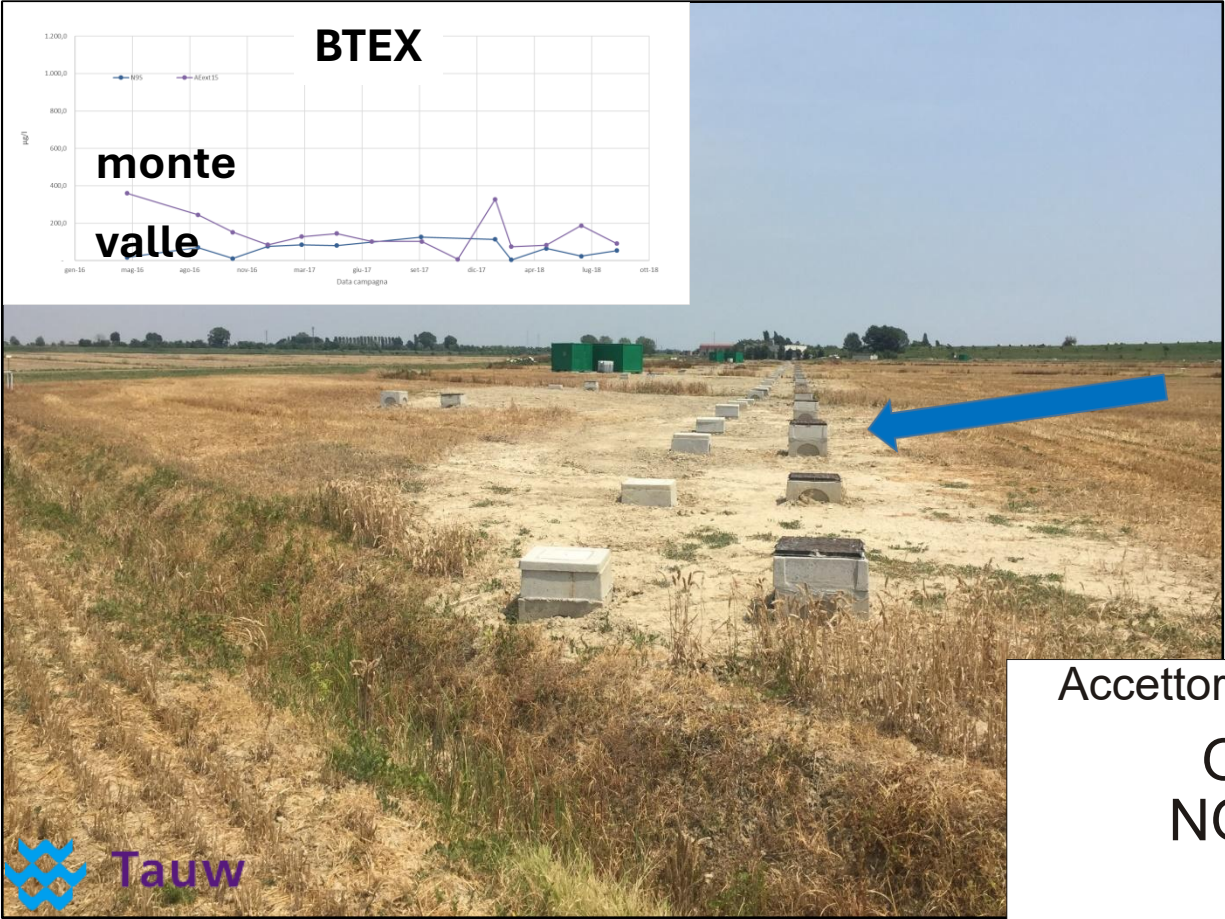
Sommatoria solventi clorurati



Dehalococcoides ethenogenes

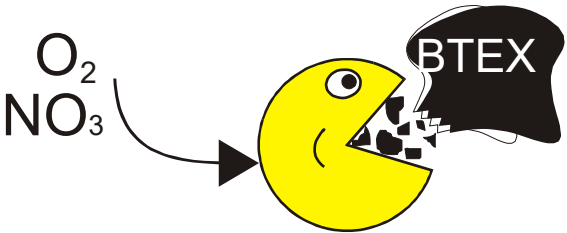


Dogaletto (VE) - Barriera aerobica



Campione	Settembre 2017(MPN/ml)		
	Toluene*	Benzene*	Cl-benzene*
AE ext 4	45	25	2.5
AE ext 8	9,5	45	20
AE ext 11	45	95	45

Accettore elettroni Donatore elettroni

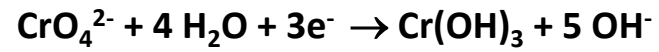
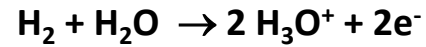


RIDUZIONE CROMO ESAVALENTE - INIEZIONE IDROGENO (CONSEQUENTE FISSAZIONE GEOCHIMICA)

metodo brevettato

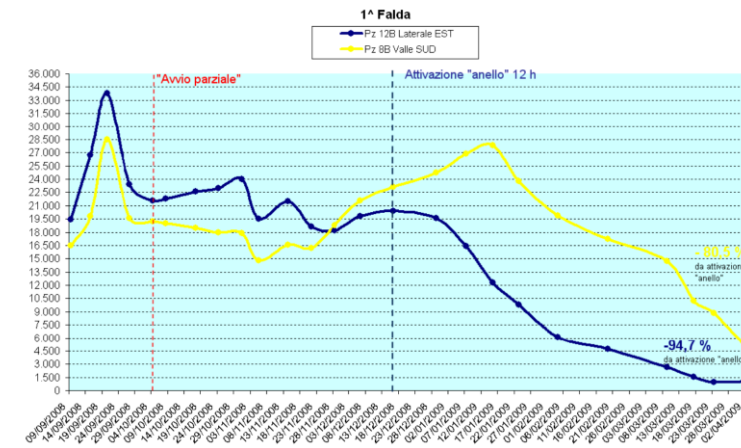
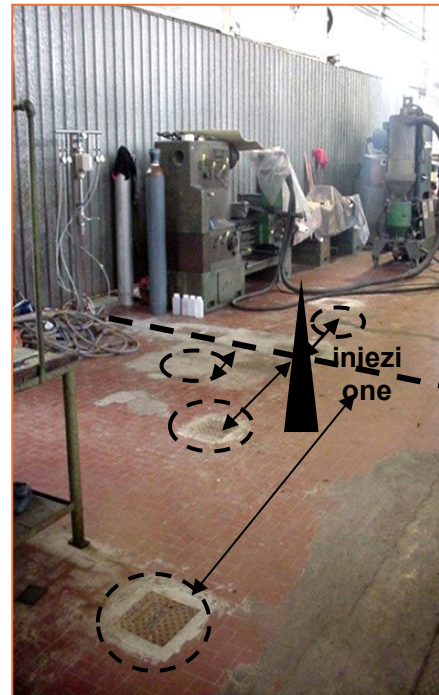
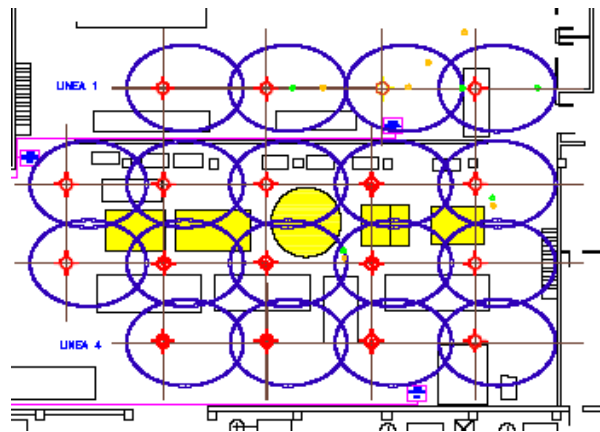
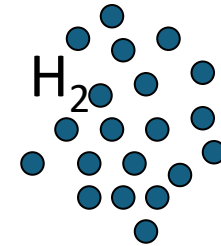
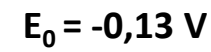


Soilution

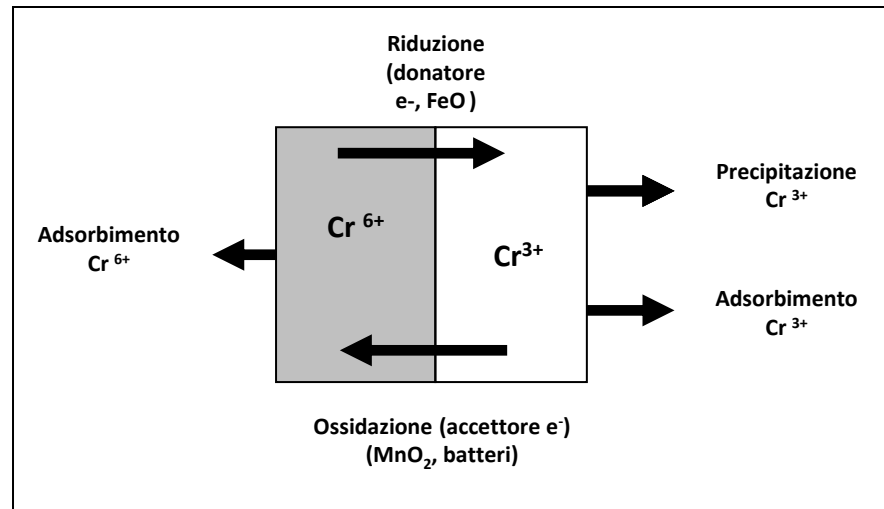
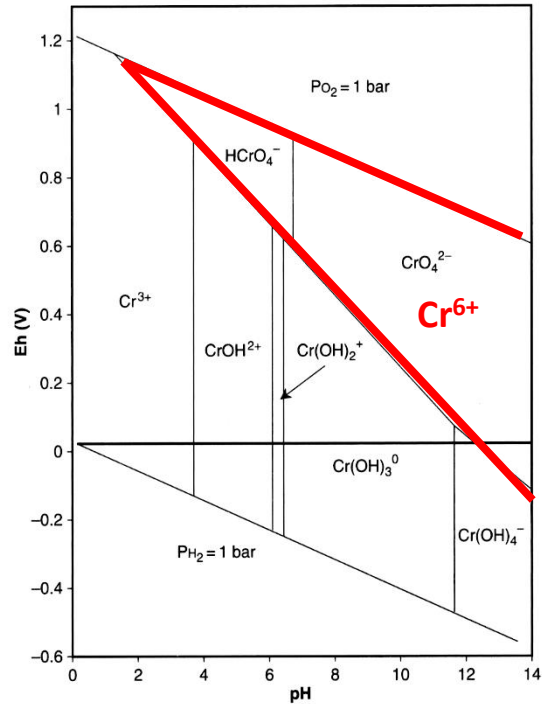


$$E_0 = 0 \text{ V}$$

$$E_0 = 1,23 \text{ V}$$

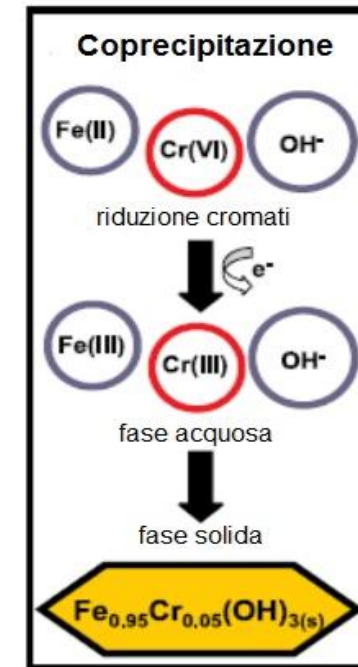


CONDIZIONI GEOCHIMICHE DI BASE E PRESENZA DI CROMO TRIVALENTE ED ESAVALENTE



La presenza di **batteri** e di **MnO_2** consente l'ossidazione da Cr^{3+} a Cr^{6+} ; in alcuni trattamenti circa il 15% di Cr^{3+} precipitato si può riossidare in presenza di ossidi di Mn (Hawley E.L., et al., 2004)

La presenza di ossidi di **FeO** può determinare la precipitazione di un minerale di Fe e Cr



INTERVENTI DI BONIFICA CON MODIFICA CONDIZIONI GEOCHIMICHE: **OSSIDAZIONE**

Prodotti brevettati



Altri composti specifici

Ozono

Persolfati

Perossido di Idrogeno (Fenton)

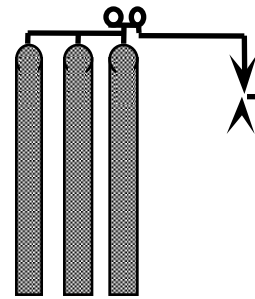
Permanganato



campo prova

IN SITU CHEMICAL OXIDATION (ISCO)

Ozono
Persolfato di Sodio
Perossido di Idrogeno
Permanganato (Potassio / Sodio)

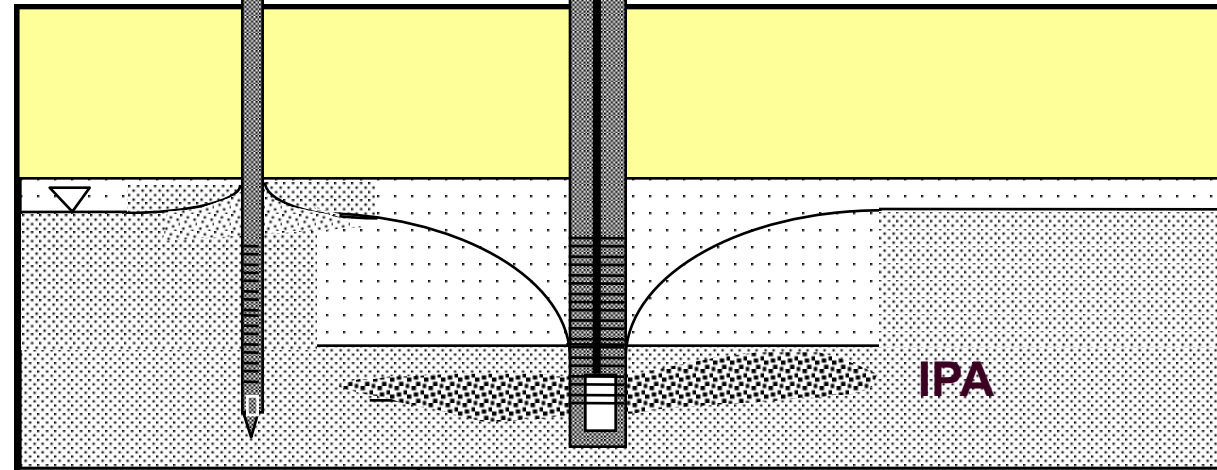


**Pozzo di
iniezione**

**Pozzo di
prelievo**

AI :

- Trattamento
- Trattamento / Ricircolo
- Ricircolo

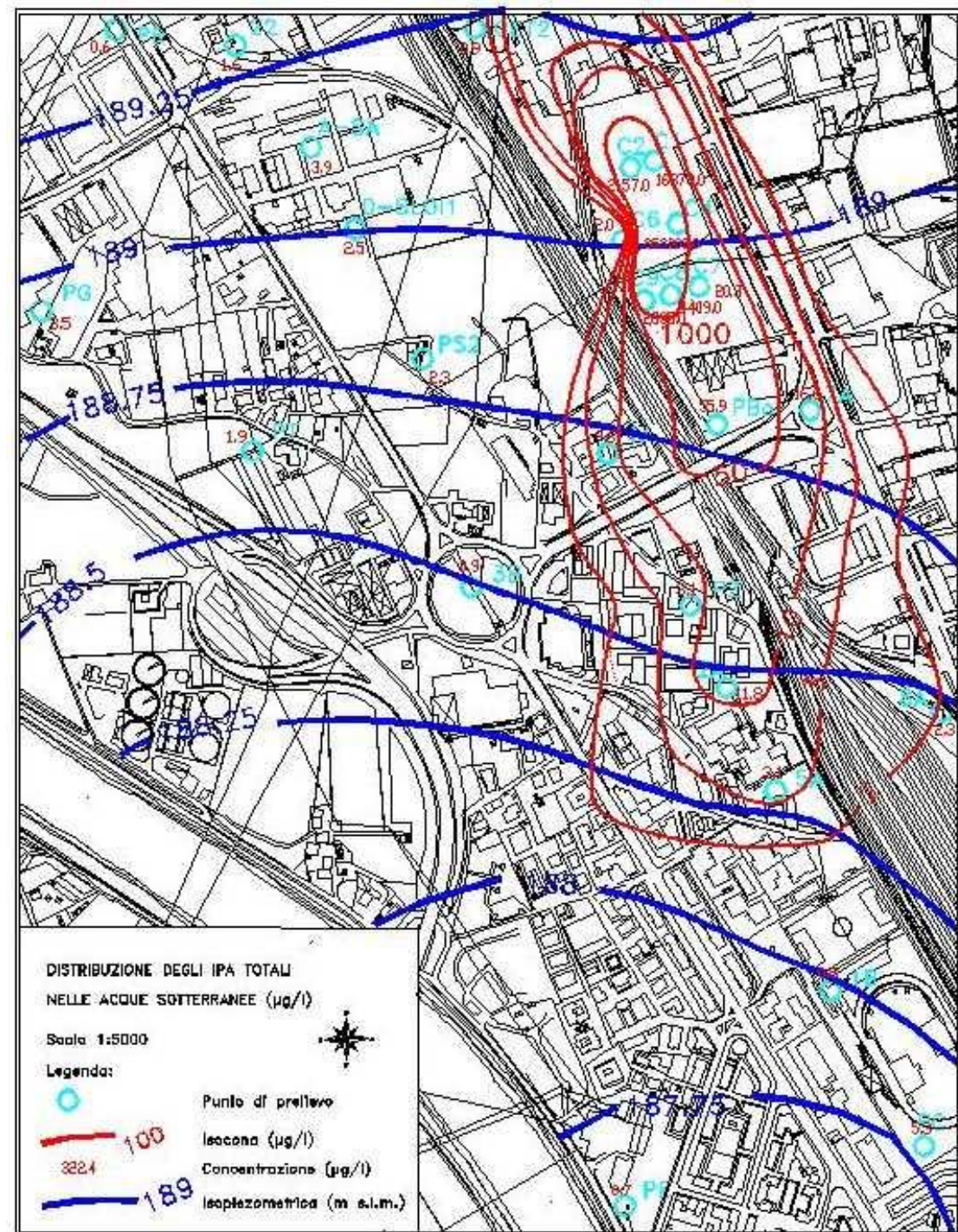


Zona di trattamento In-Situ

CONDIZIONI DI FATTIBILITA'
(Protocollo n.28220 del 20/7/05
APAT-ISS-ARPAV, Porto Marghera)

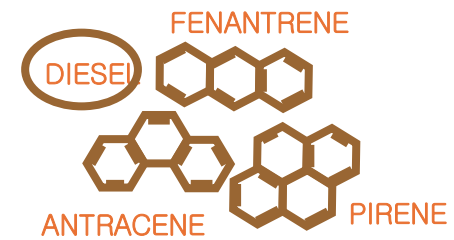
- 1) Lo scopo dell'operazione è il risanamento dell'acquifero
- 2) Il quantitativo di sostanze da iniettare è strettamente quello necessario per il risanamento dell'acquifero ed è definito da un progetto da approvare da parte delle Autorità di controllo
- 3) L'immissione nell'acquifero delle sostanze non deve pregiudicare gli obiettivi di risanamento fissati per il corpo idrico sotterraneo
- 4) L'immissione deve avvenire in condizioni controllate in modo tale da evitare l'eventuale migrazione di sottoprodotti verso bersagli sensibili

**DISTRIBUZIONE
DEGLI
IDROCARBURI
POLICICLICI
AROMATICI ($\mu\text{g/l}$)
NELLE ACQUE
SOTTERRANEE**



OSSIDAZIONE CHIMICA IN SITU

Iniezione di Ozono



Ossidazione chimica in situ - ISCO

- Iniezione di sostanze chimiche ossidanti (perossido di idrogeno, permanganato di potassio, ozono) in presenza o meno di catalizzatori

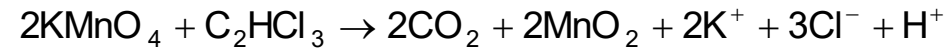


Si ottengono come prodotti finali **acqua e anidride carbonica** oppure composti più semplici, come **intermedi di reazione**

- Composti trattati: solventi aromatici, TCE, TeCA, DCE, VC, MtBE, IPA e prodotti petroliferi

Ossidazione chimica in situ

- Agenti ossidanti:
 - Permanganato di potassio



- Perossido di Idrogeno (genera radicali liberi). Per ottenere livelli di efficienza in un tempo rapido si utilizzano catalizzatori metallici, il più utilizzato dei quali è il Ferro



- ozono: O_3 agisce direttamente o generando radicali liberi intermedi

Ossidazione chimica in situ



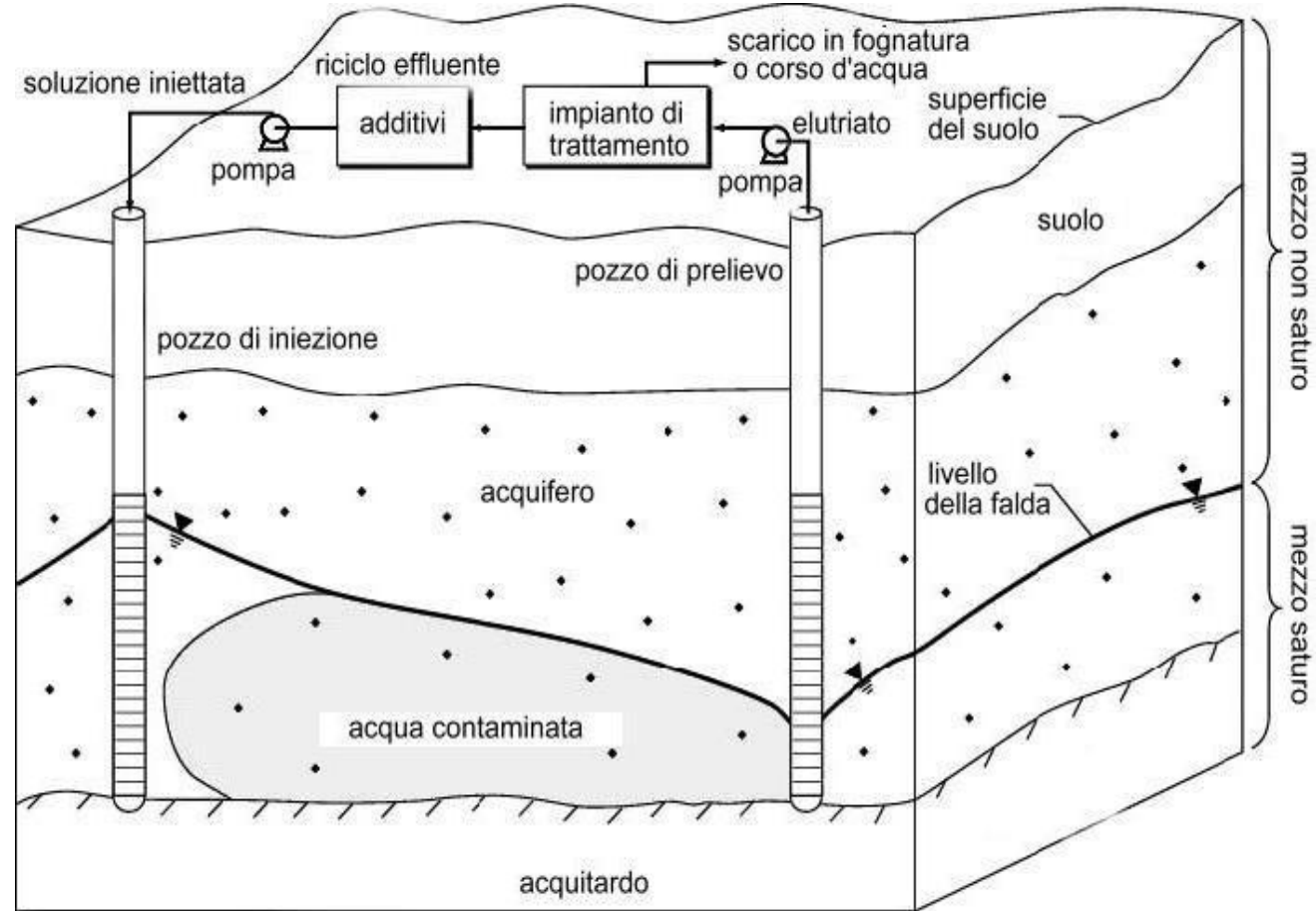


Iniezione di persolfato di sodio

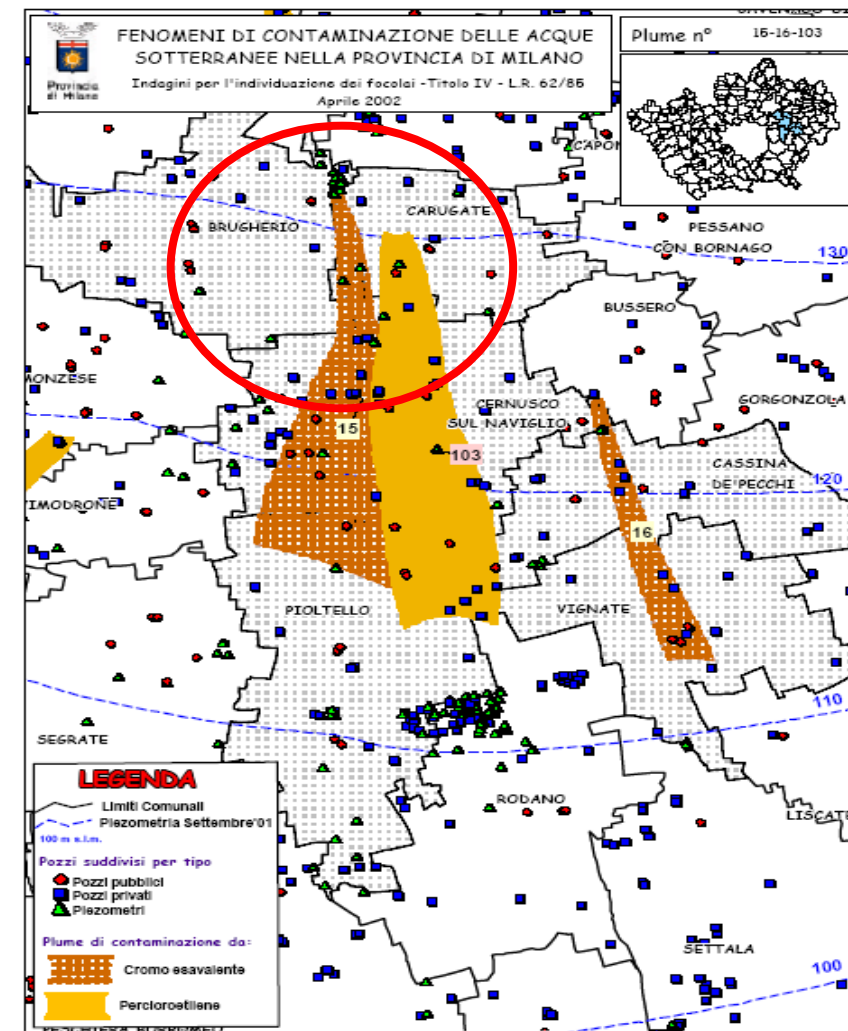
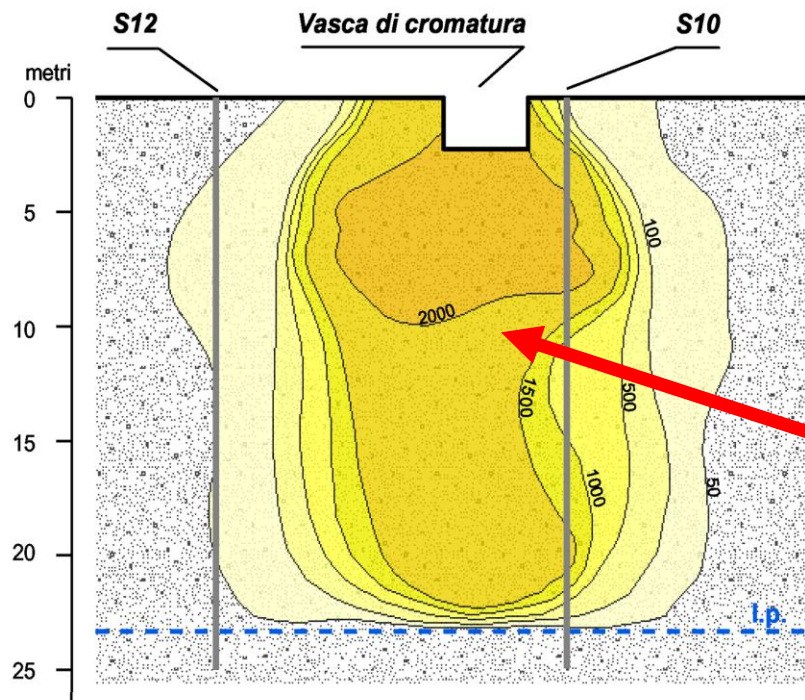
Composto	Potenziale di ossidazione (V)
Ozono	2.1
Persolfato di Sodio	2.0
Perossido di Idrogeno	1.8
Permanganato (Potassio / Sodio)	1.7



SOIL FLUSHING (SF)



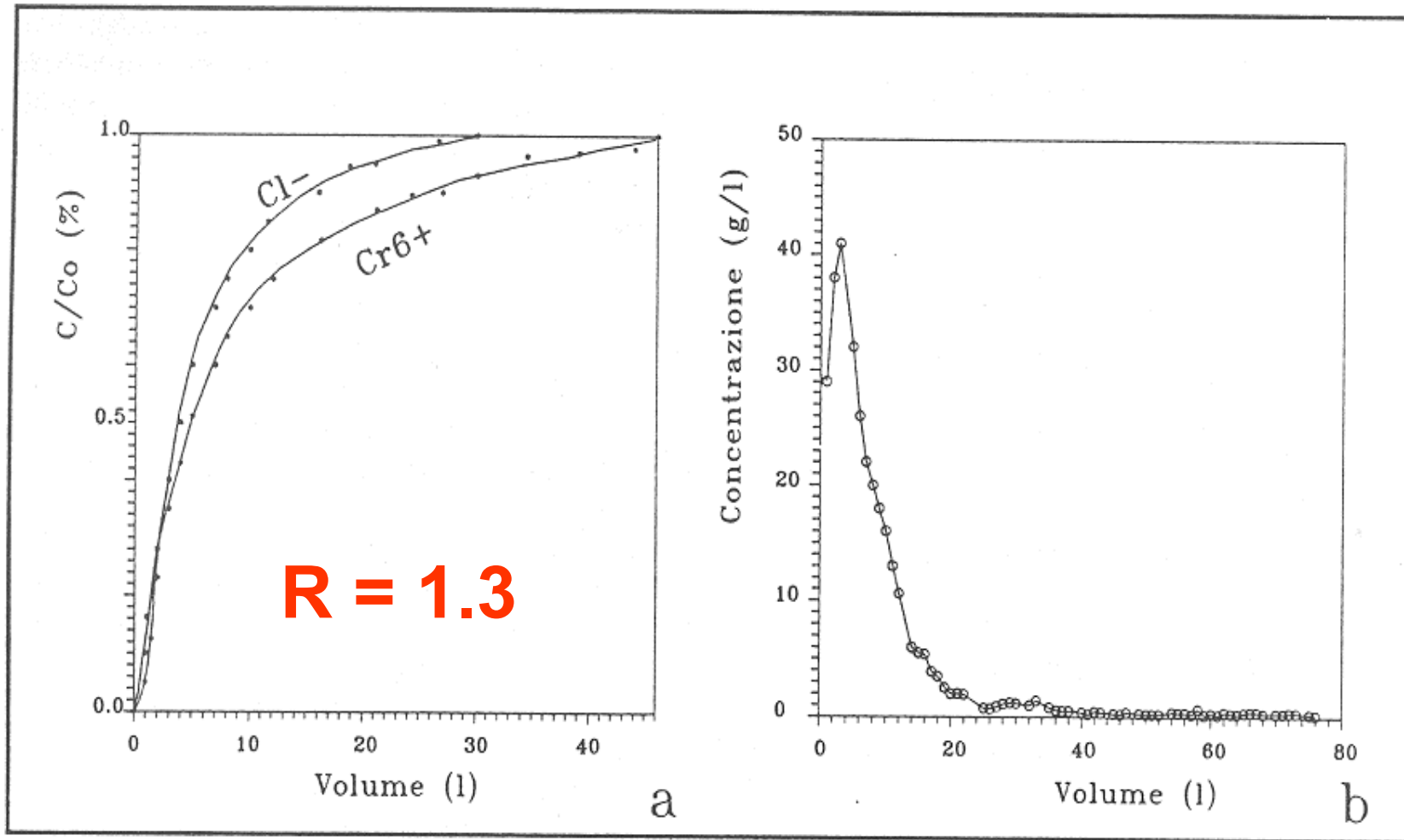
BONIFICA INQUINAMENTO DA CROMO ESAVALENTE DI ACQUE SOTTERRANEE (CPI BRUGHERIO - MILANO)



Soil fushing
Geochemical fixation

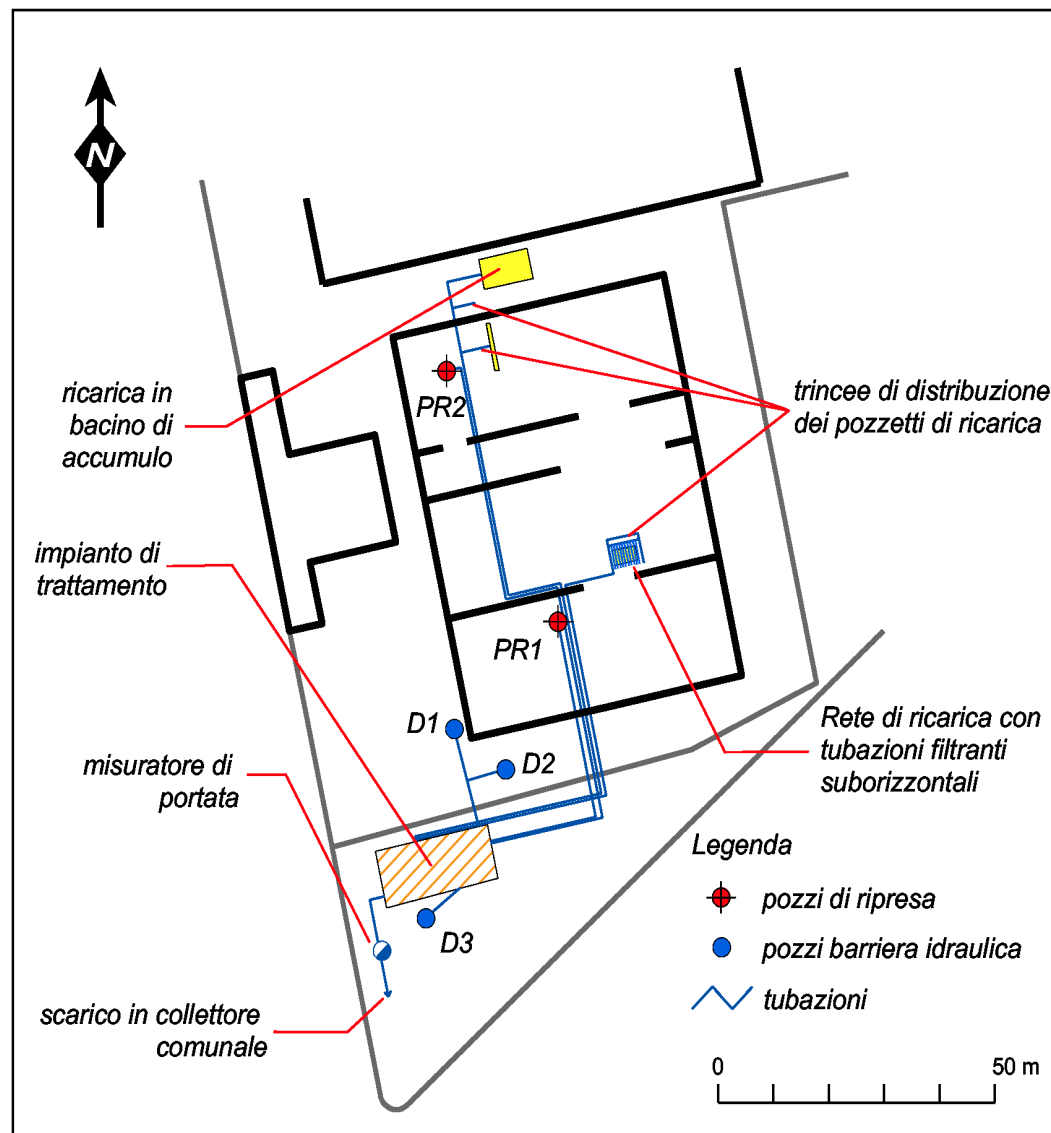
BONIFICA CPI BRUGHERIO (MILANO)

Test di lisciviazione in colonna



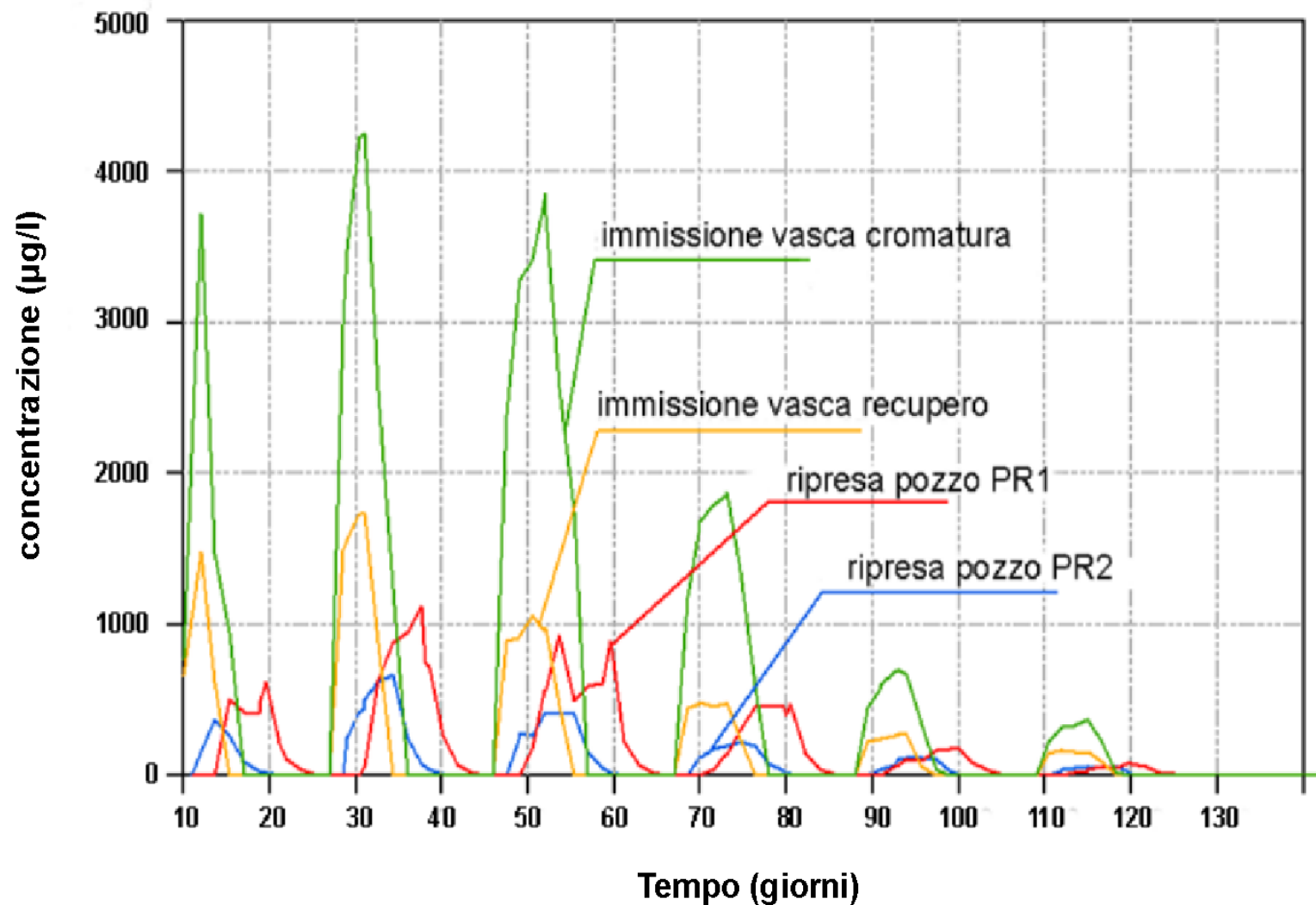
Bonifica CPI Brugherio (Milano)

Layout degli impianti di
bonifica
Progetto 1994



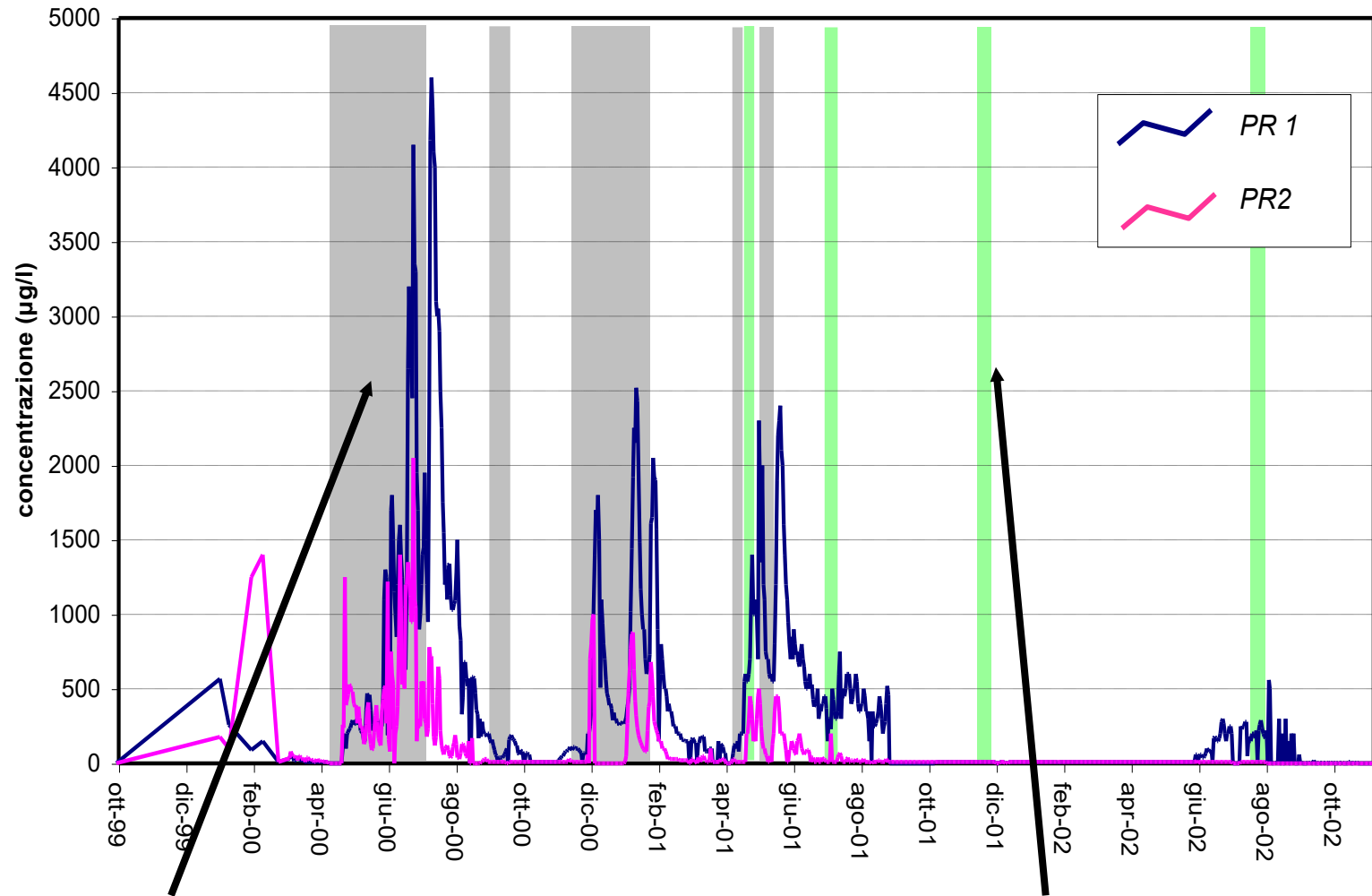
Bonifica CPI Brugherio (Milano)

Concentrazioni simulate di Cromo esavalente



SOIL FLUSHING E FISSAZIONE GEOCHIMICA

Concentrazioni misurate di Cromo esavalente nei pozzi di ripresa

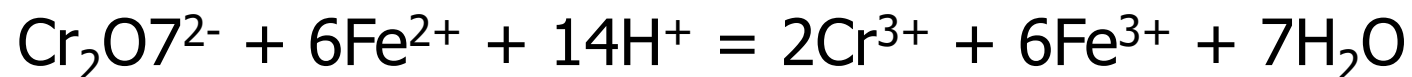


Lavaggio con acqua

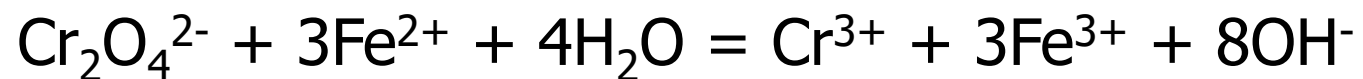
Lavaggio con solfato ferroso

Le reazioni di ossidoriduzione del Cr^{6+} a Cr^{3+} , in presenza di Fe^{2+} , sono le seguenti:

ambiente acido:



ambiente basico o neutro:



Bonifica CPI Brugherio (Milano)

Risultati

<i>Sintesi dei dati caratteristici della bonifica</i>	
<i>acqua utilizzata per il lavaggio del terreno</i>	<i>12.383 m³;</i>
<i>acqua scaricata in fognatura</i>	<i>727.610 m³;</i>
<i>quantitativi di CrVI abbattuti</i>	<i>162 Kg (circa);</i>
<i>quantitativi di fango smaltito (proveniente dalla linea chimico-fisica)</i>	<i>40.880 Kg.</i>

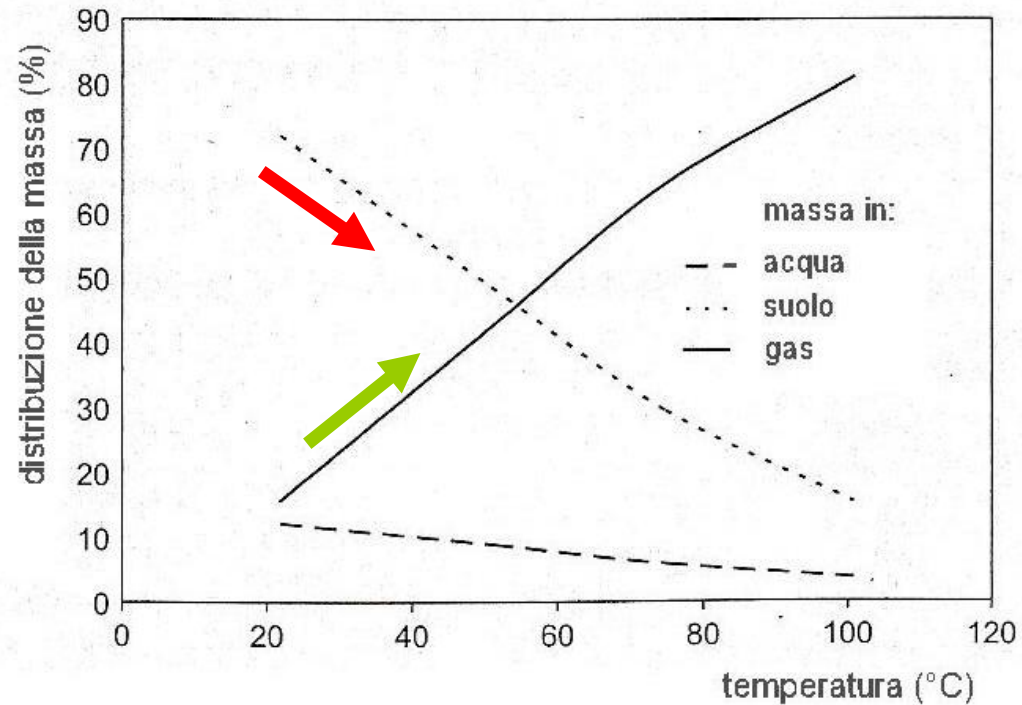
Costo unitario di bonifica per il suolo contaminato = 130 Euro/m³

o

Costo unitario di bonifica per l'acqua trattata = 0.15 Euro/m³

DESORBIMENTO TERMICO IN SITU

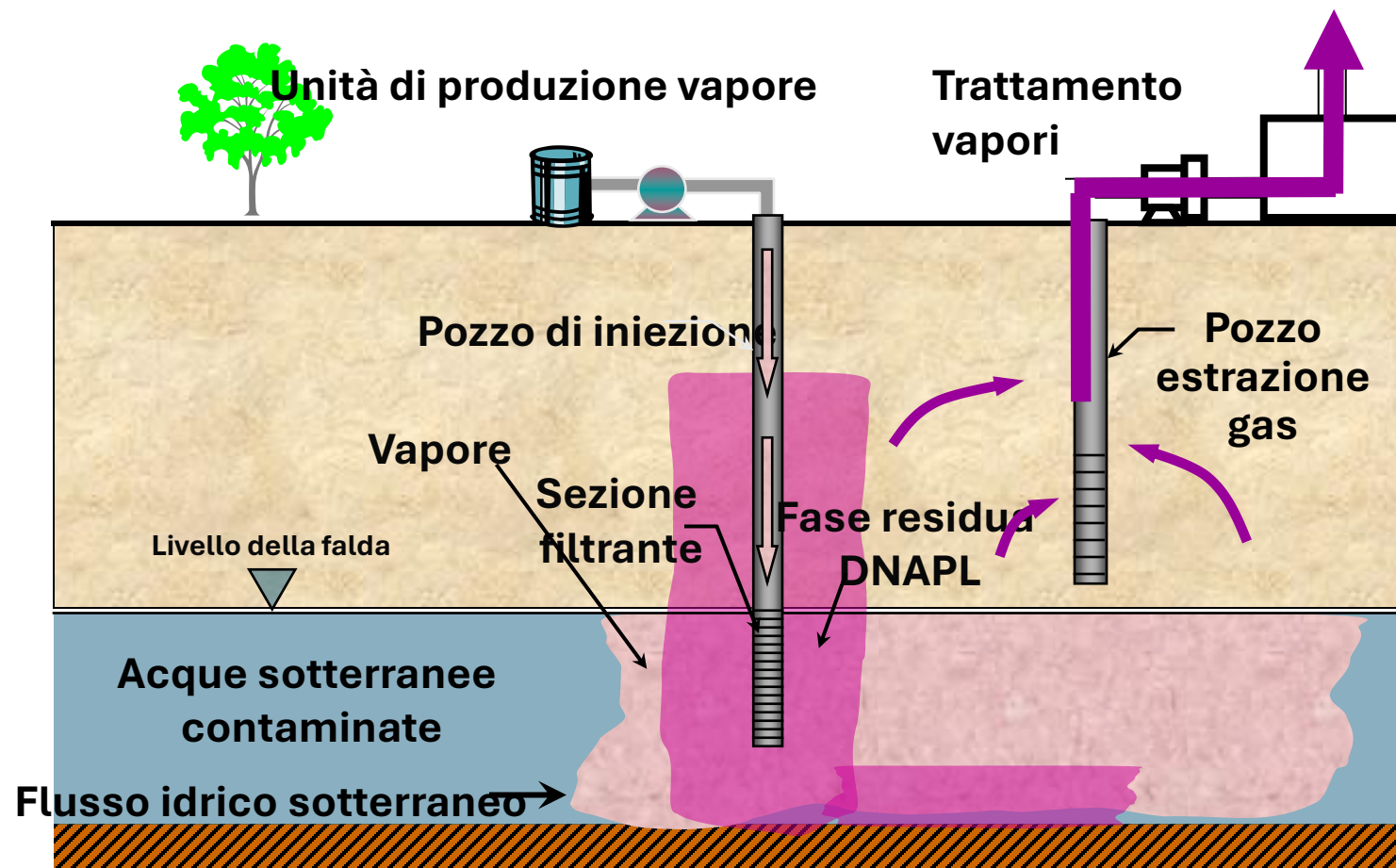
Distribuzione della massa disciolta, adsorbita e gassosa del Tricloretilene in relazione alla temperatura



(Burghardt, Keuper, 2008)

DESORBIMENTO TERMICO IN SITU

Utilizzo di vapore

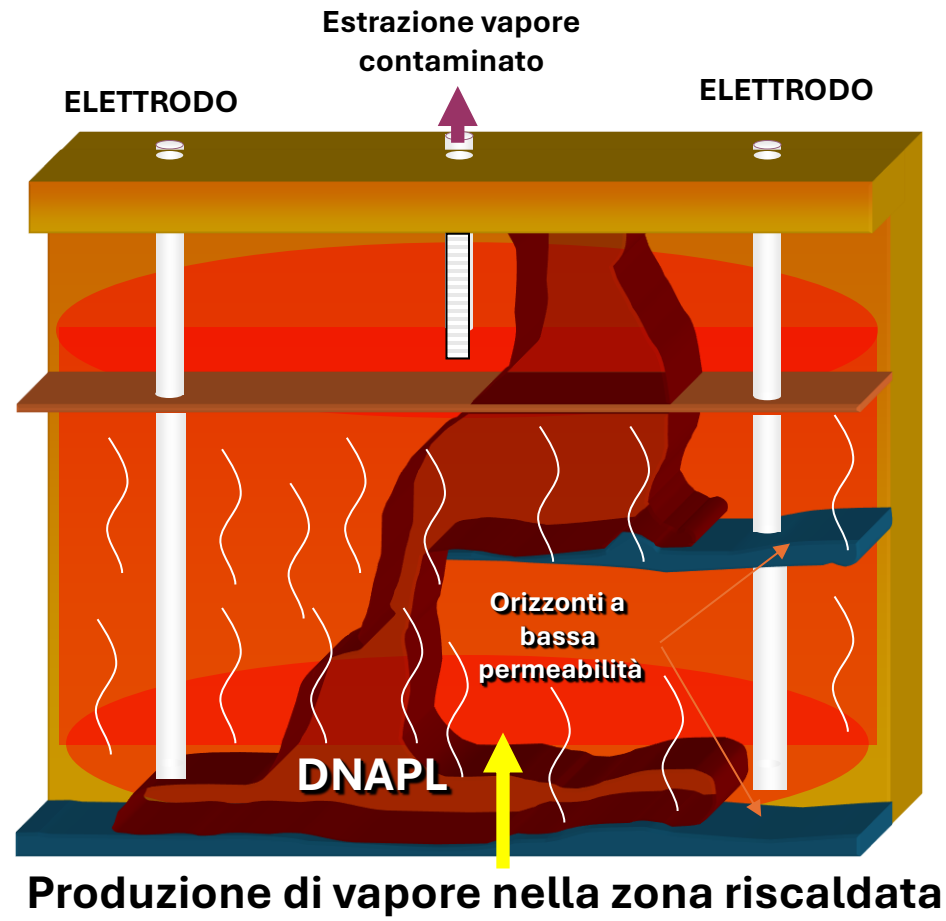


IMPIANTO DI STEAM INJECTION (Composti clorurati)

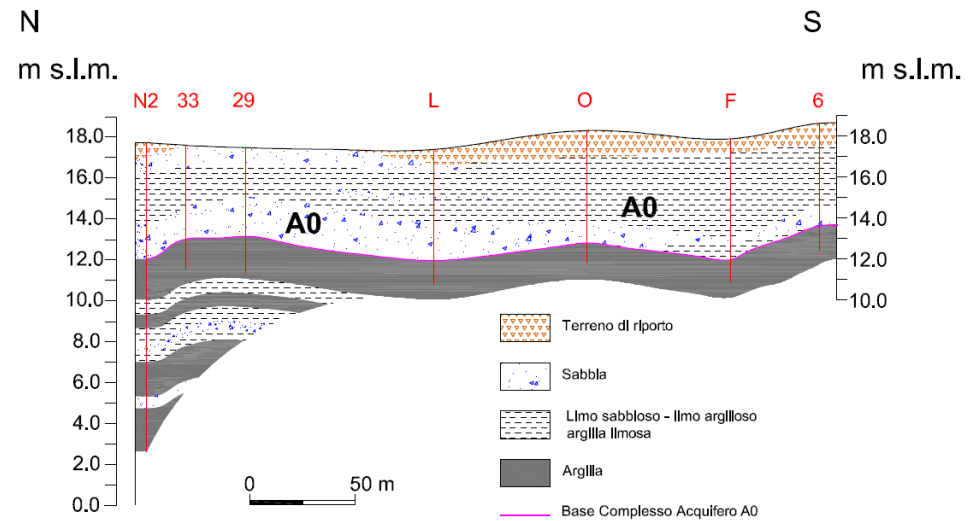


DESORBIMENTO TERMICO IN SITU

Riscaldamento del terreno con elettrodi



CARATTERIZZAZIONE DI UN ACQUIFERO POCO PRODUTTIVO



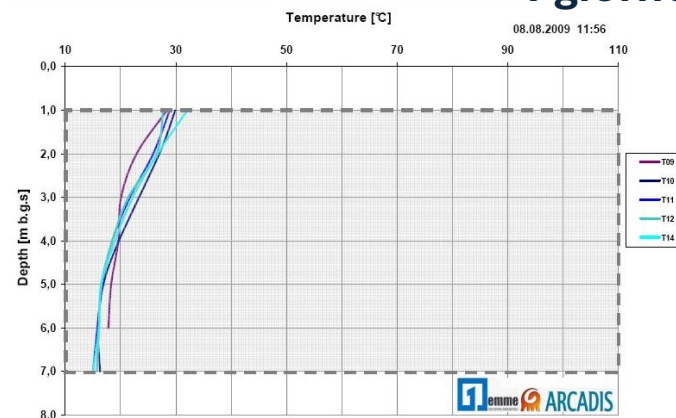
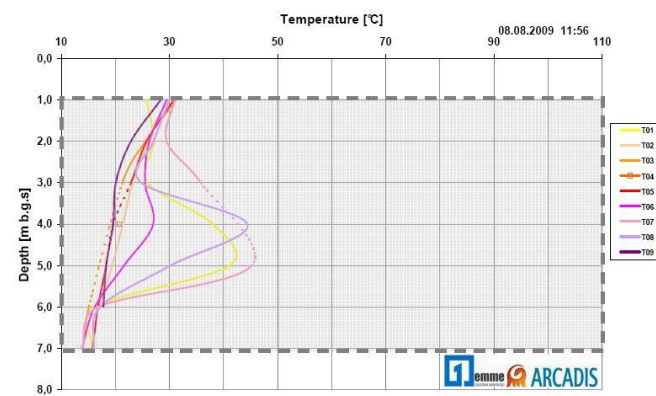
Posa HDPE 2mm



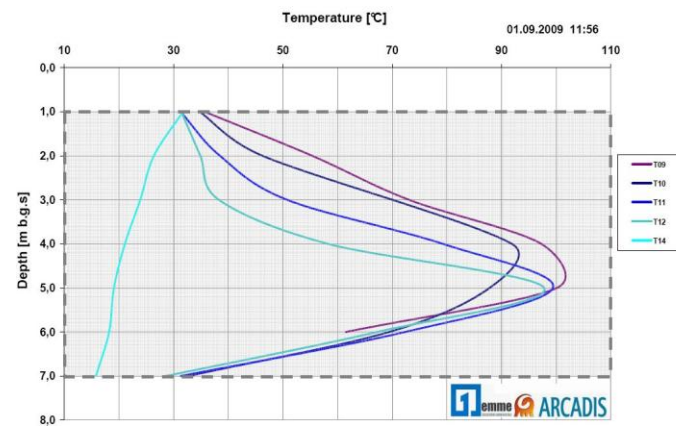
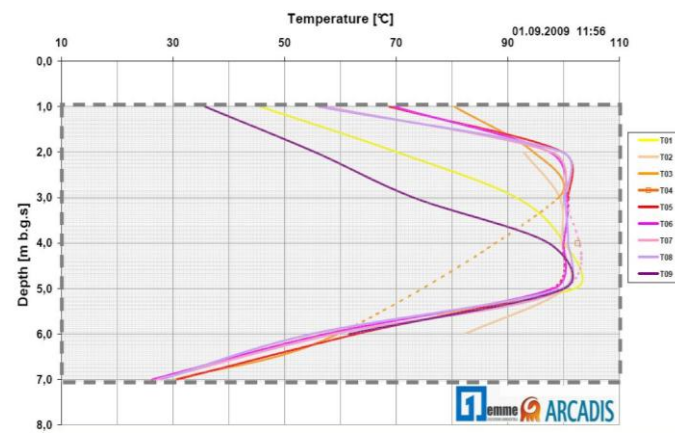
Pacchetto di chiusura

RISCALDAMENTO DEL SOTTOSUOLO

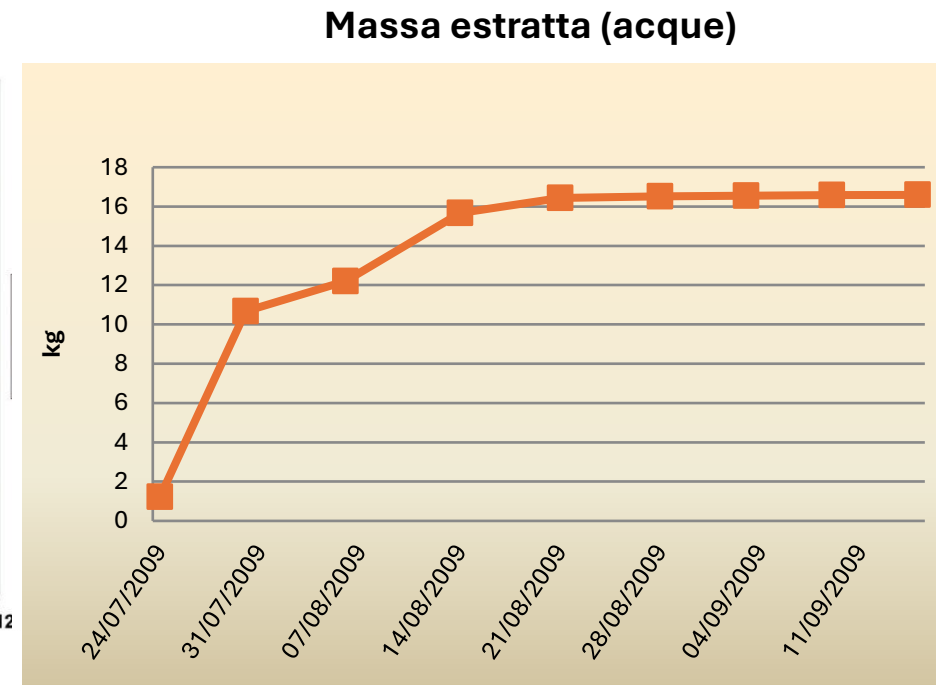
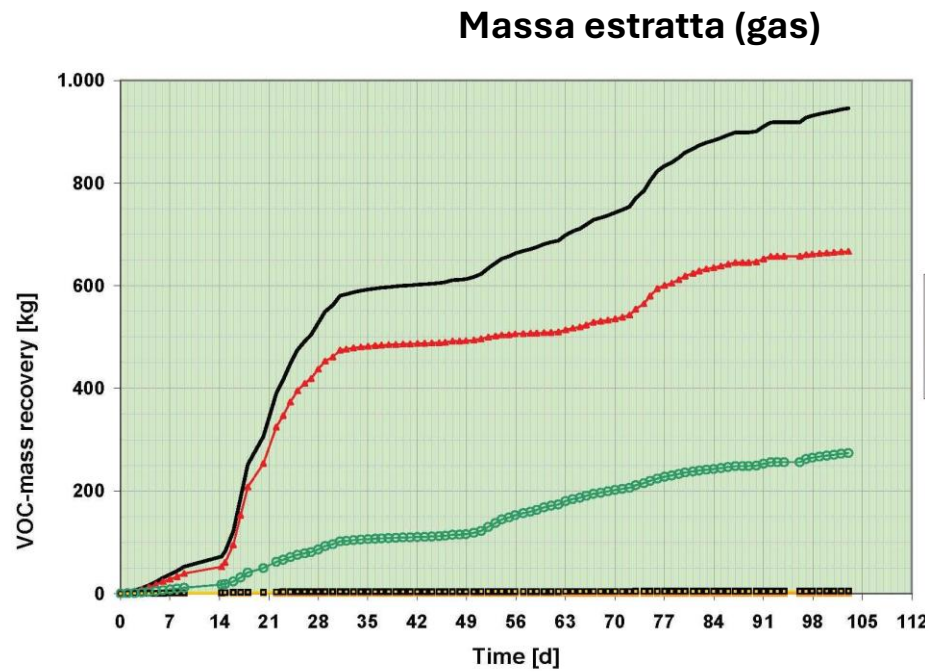
1 giorno



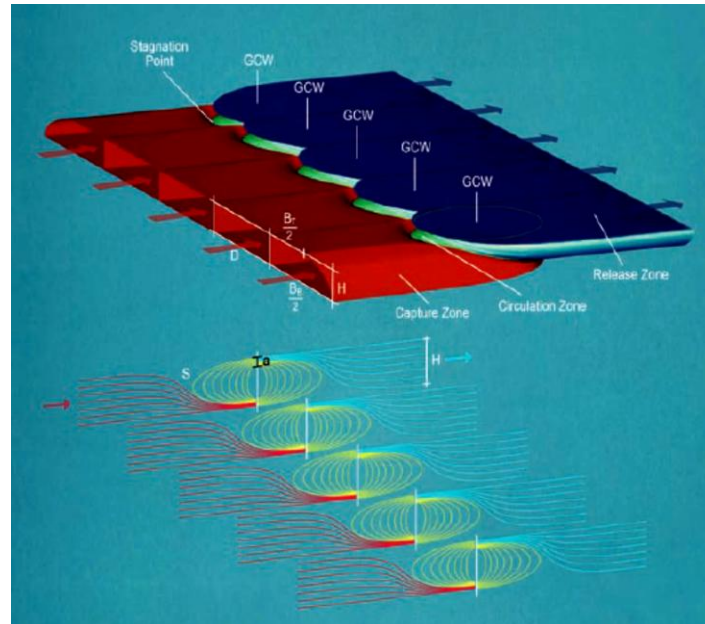
25 giorni



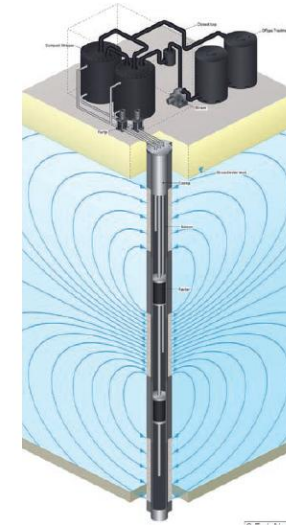
CUMULATIVO MASSA ESTRATTA CON I GAS E CON LE ACQUE



GROUNDWATER CIRCULATION WELLS - GCV

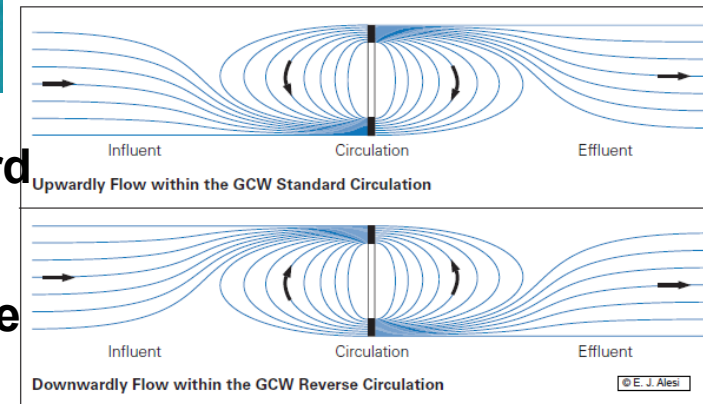


after Alesi E.J.©

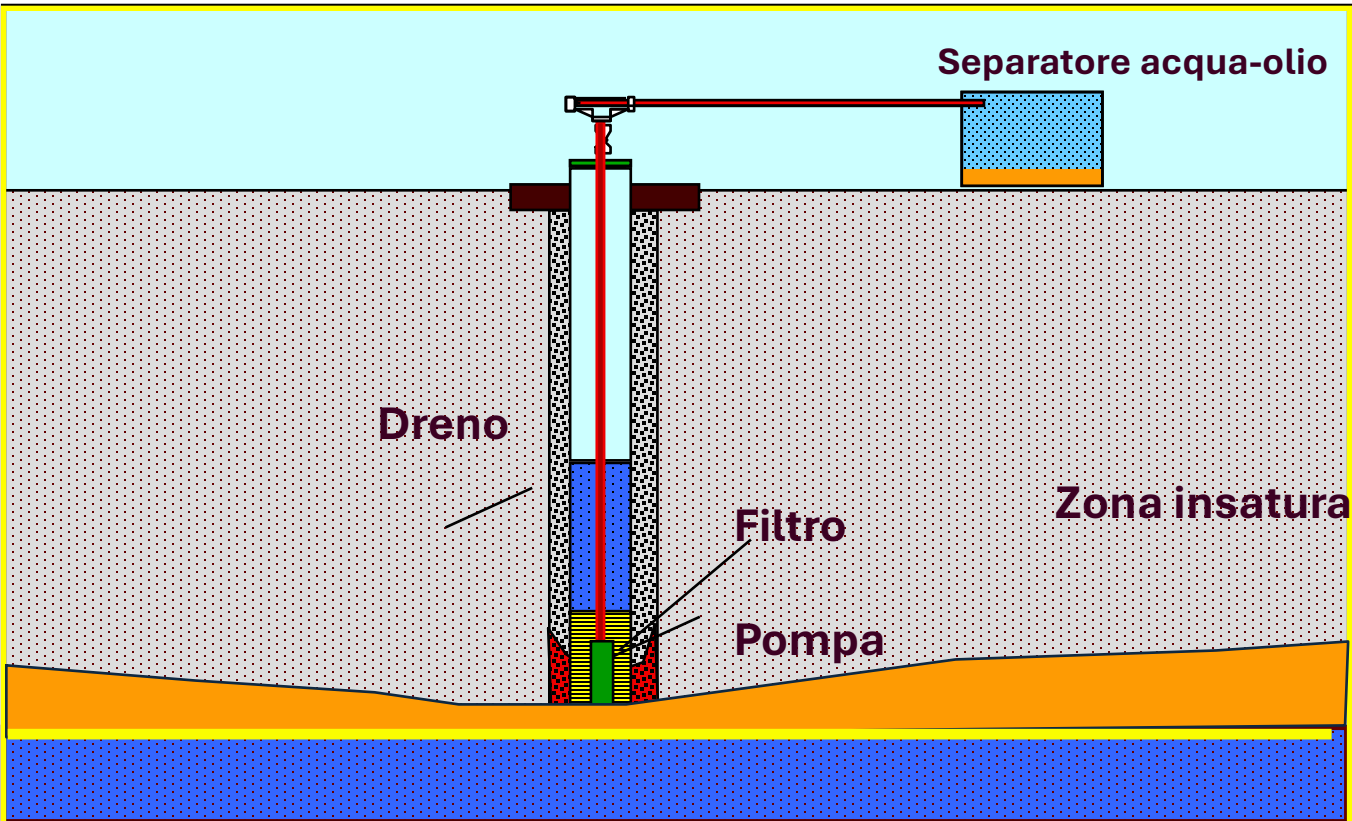


standard

reverse



MULTI-PHASE EXTRACTION (MPE) (rimozione LNAPL)



Viene applicata una depressione al pozzo di monitoraggio che rimuove i vapori e i “fluidi totali”, sia in fase separata sia in fase disciolta, dal sottosuolo

I fluidi (allo stato liquido e gassoso) vengono rimossi mediante un pozzo di monitoraggio o un sistema di pozzi di monitoraggio.

I valori della depressione sono dell'ordine 730 mmHg, con una portata fino a 250 Nm³/ora

Viene rimosso il prodotto dalla zona insatura e satura ed è molto efficace per fase libera con spessore < 15 cm

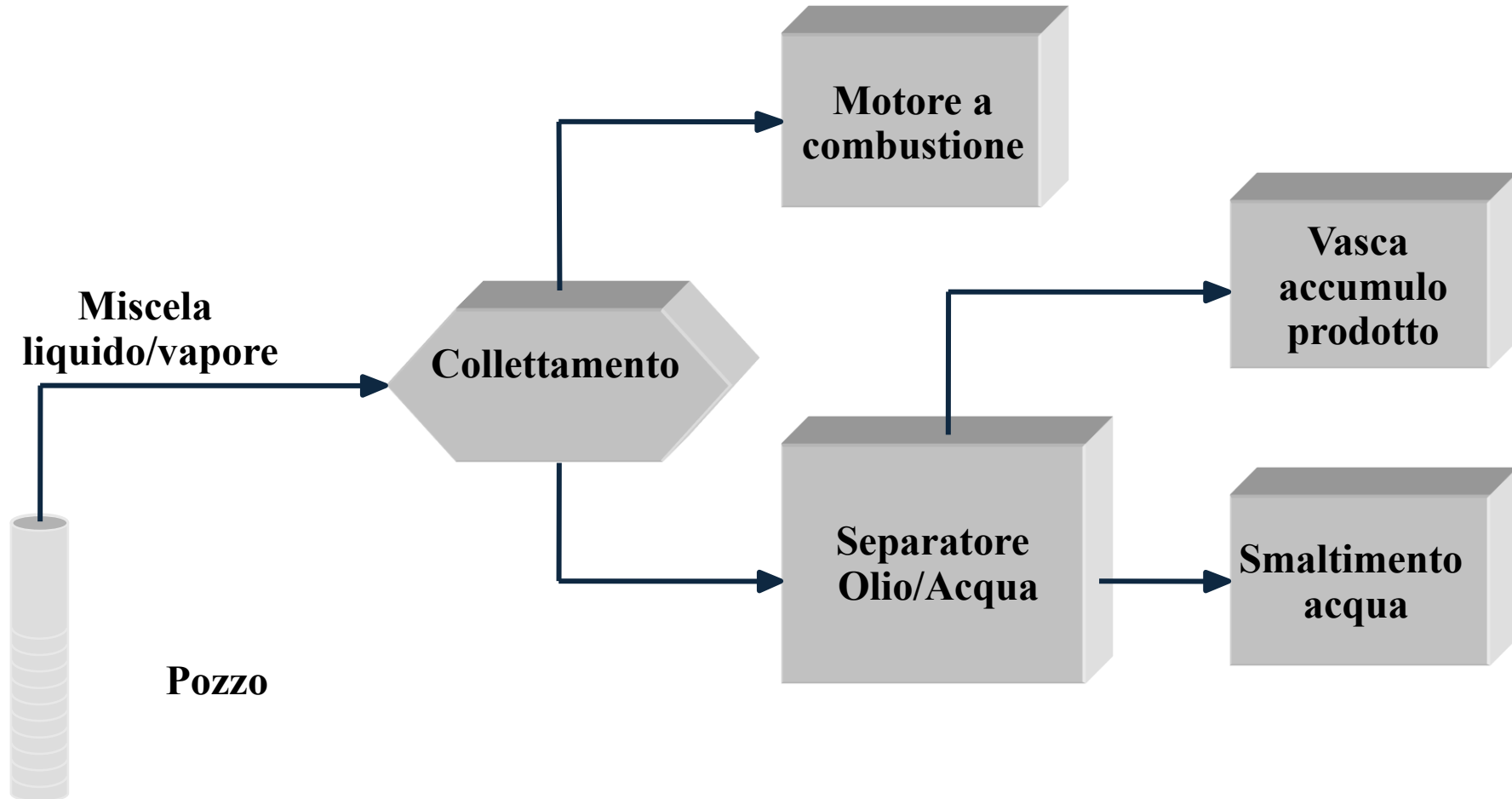
I vapori sono trattati in un motore a combustione e l'acqua e il prodotto sono smaltiti (o recuperati) off site.

Il richiamo di aria dalle zone circostanti provoca anche un incremento della biodegradazione del prodotto

SISTEMA DI MULTI-PHASE EXTRACTION



DIAGRAMMA DI FLUSSO DEL SISTEMA





Pozzo attrezzato per MPE

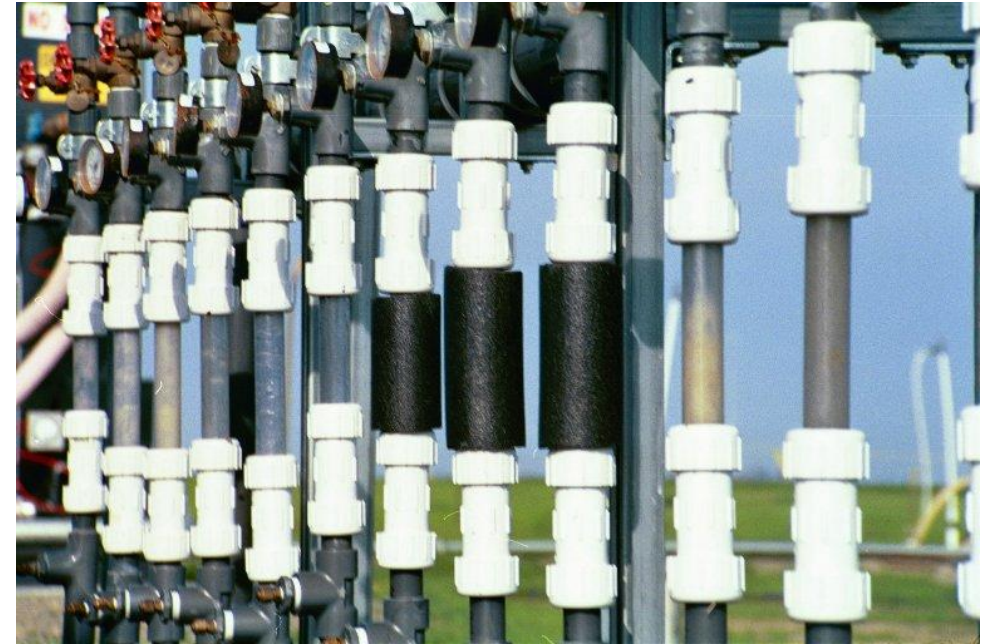
Unità di estrazione



Collettore da unità di estrazione



Collettore con indicatori a trasparenza
(valutazione presenza di gas, acqua o prodotto)



Da acque estratte, alla separazione olio/acqua a
dopo il passaggio su carbone attivo granulare





Crescita di microrganismi
nel prodotto recuperato

Occlusione del separatore
olio/acqua in seguito alla
crescita di microrganismi



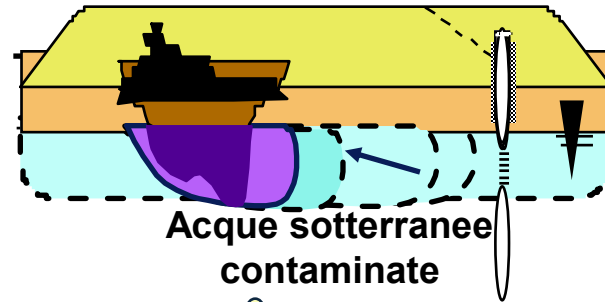
MONITORAGGIO DELL'ATTENUAZIONE NATURALE - MNA

**Livello di approccio alla valutazione del monitoraggio
dell'attenuazione naturale
(ASTM, 1999, US E.P.A., 1999)**

Livello	Attività
1	Concentrazione dei contaminanti e loro evoluzione spazio-temporale
2	Misura di indicatori idrochimici che indicano fenomeni di attenuazione naturale: a) consumo accettori/donatori di elettroni; b) incremento concentrazione dei prodotti cometabolici; c) consumo dei composti originariamente presenti; d) incremento concentrazione dei composti derivati e) stima dell'aliquota di attenuazione.
3	Studi microbiologici Modellazione del trasporto di contaminanti e dell'attenuazione naturale

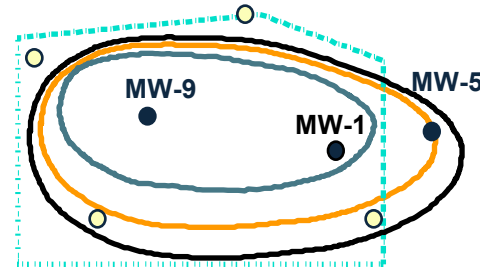
PENNACCHIO IN DIMINUZIONE

Sezione



Acque sotterranee contaminate

Pianta



Tempo 1

Tempo 2

Tempo 3

Il margine del pennacchio disciolto retrocede nel tempo verso l'area sorgente le concentrazioni decrescono nel tempo

quando

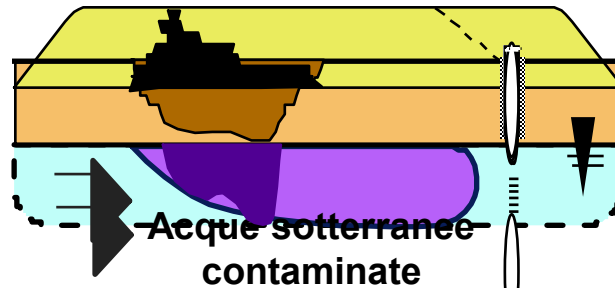
L'aliquota di massa inquinante < aliquota di attenuazione, si determina una riduzione del pennacchio nell'acquifero

perchè

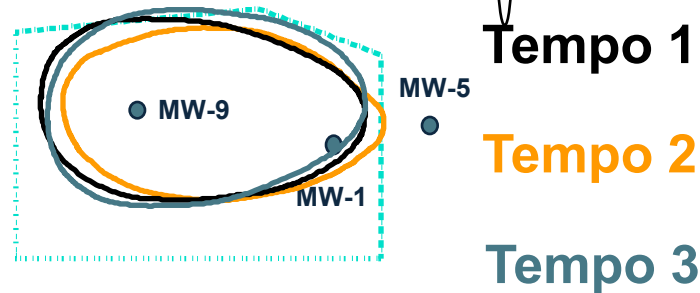
La riduzione del pennacchio è una evidenza dell'attenuazione naturale

PENNACCHIO STAZIONARIO

Sezione



Pianta



Il margine del pennacchio disciolto è stabile nel tempo e le concentrazioni al suo interno sono relativamente uniformi nel tempo o possono diminuire nel tempo

quando

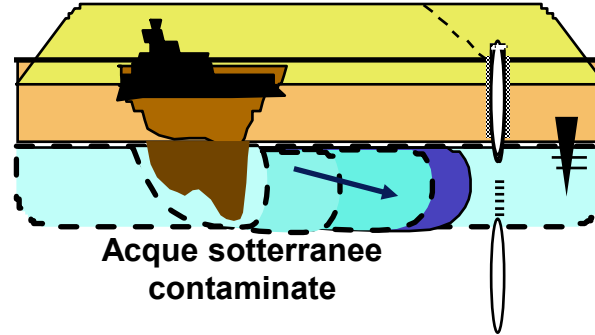
L'aliquota di massa inquinante = aliquota di attenuazione, si determina una stabilizzazione del pennacchio nell'acquifero

perchè

Il pennacchio stazionario è una evidenza dell'attenuazione naturale

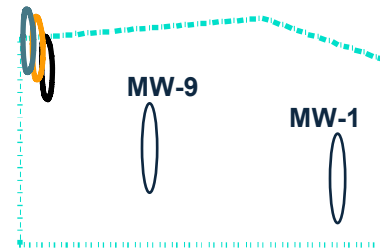
PENNACCHIO IN AUMENTO

Sezione



Il margine del pennacchio disciolto è in continuo aumento e si muove verso valle rispetto all'area sorgente

Pianta



Tempo 1

Tempo 2

Tempo 3

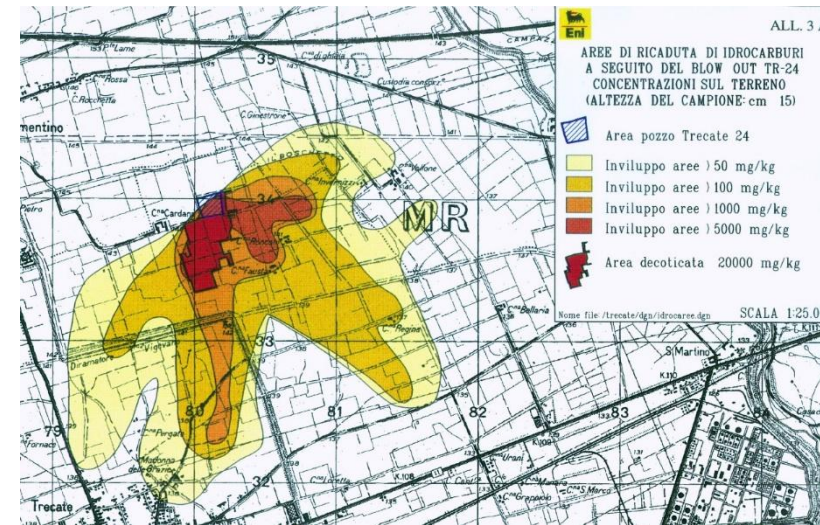
quando

L'aliquota di massa inquinante $<$ aliquota di attenuazione, si determina una riduzione del pennacchio nell'acquifero

perchè

Un pennacchio in espansione può essere una evidenza che l'attenuazione naturale è inferiore a quella attesa in abse al flusso idrico sotterraneo

CONTAMINAZIONE IDROCARBURI TRECATÉ (NO)

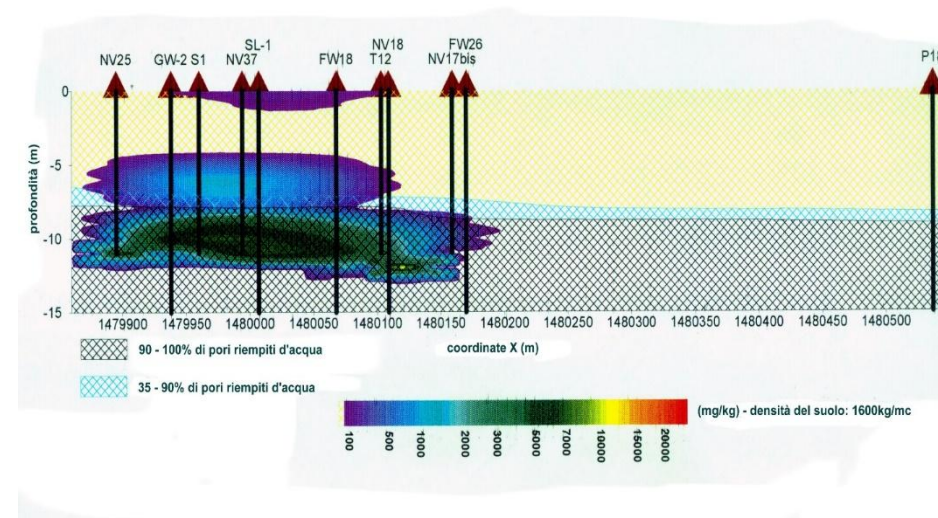
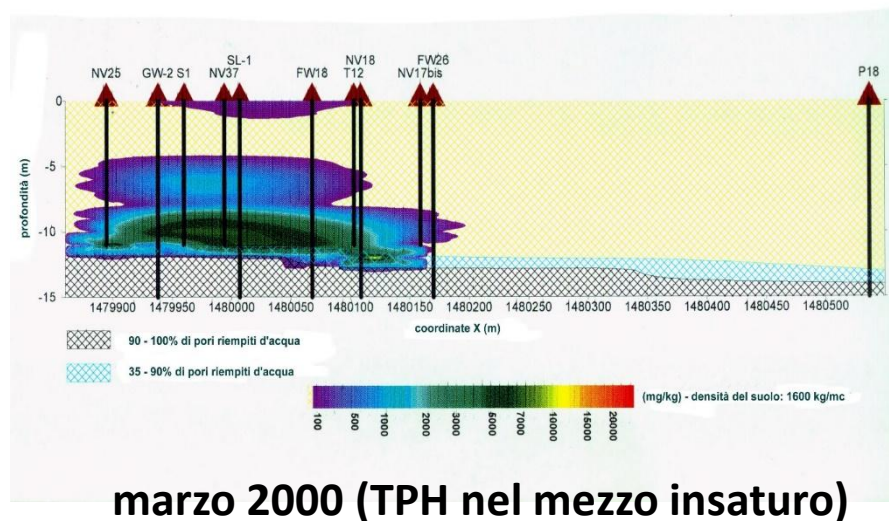


on site: biopile, soil washing-
desorbimento termico

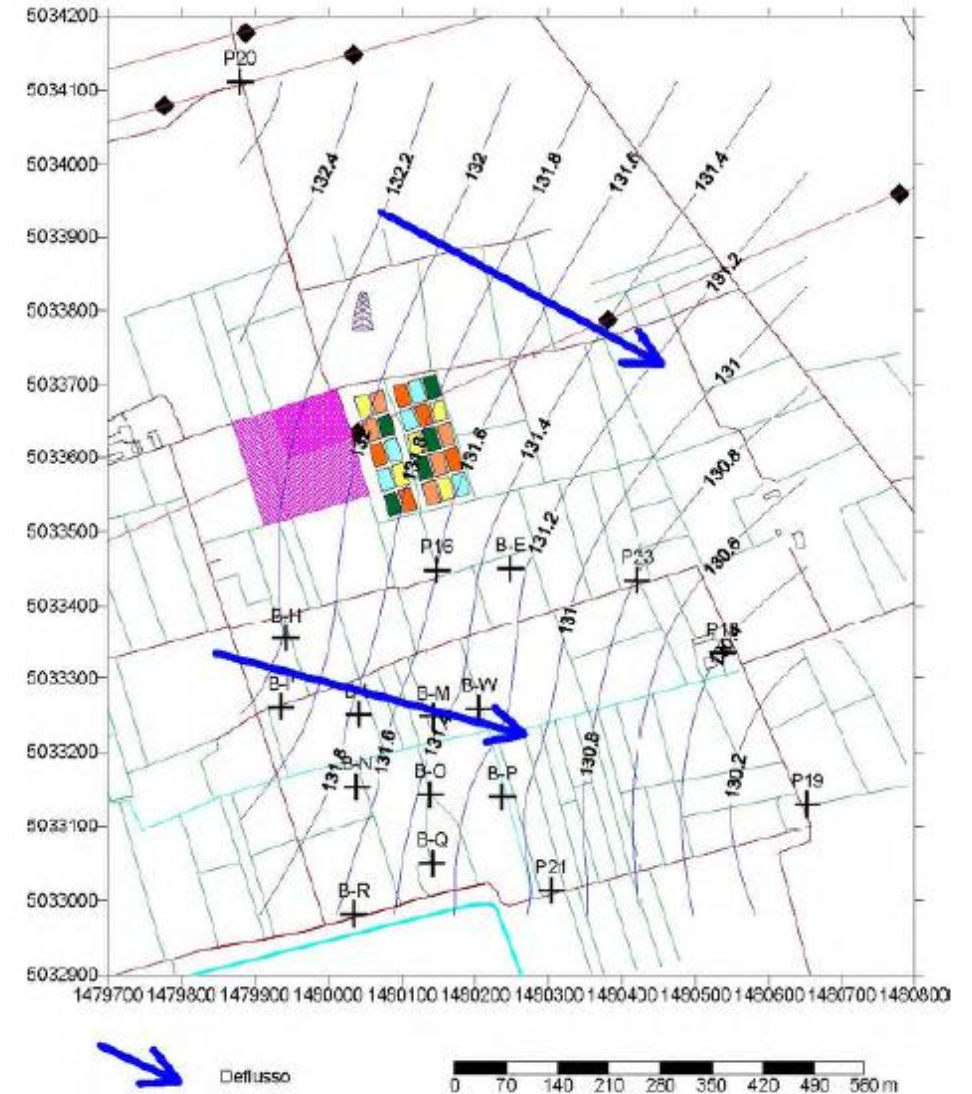
in situ: land-farming,
bioventing, bioslurping,
monitoraggio
attenuazione naturale

Eruzione pozzo AGIP TR24 – volume Idrocarburi (greggio) 14500 m³
di cui 1815 m³ infiltratisi nel sottosuolo

TRECATE (NO) - Simulazione distribuzione idrocarburi risolti (modello STOMP)

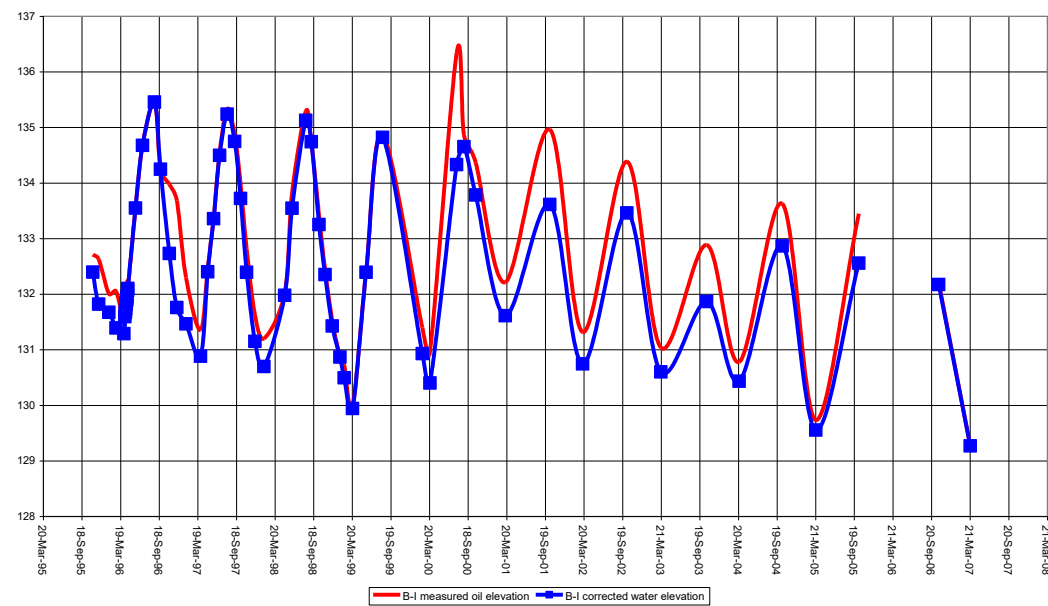


Distribuzione idrocarburi	Volume (m³)
In terreni superficiali	2.632
Aspirati	9.350
Infiltrati in profondità	1.815
Evaporati	703
TOTALE	14.500

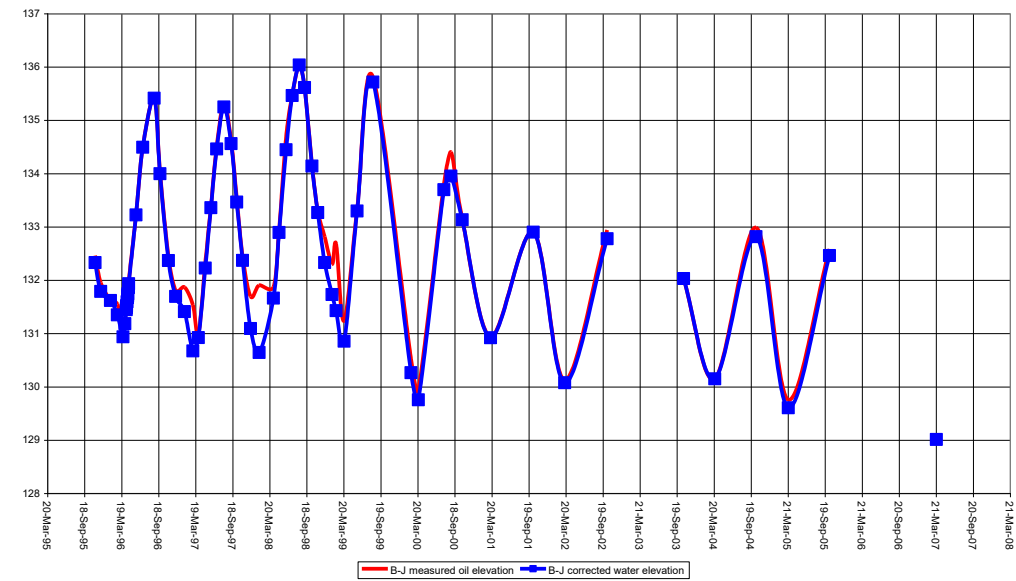


PRESENZA DI FASE SEPARATA (IN ROSSO) NEI PIEZOMETRI

Evoluzione dei livelli di olio ed acqua nel piezometro B-I

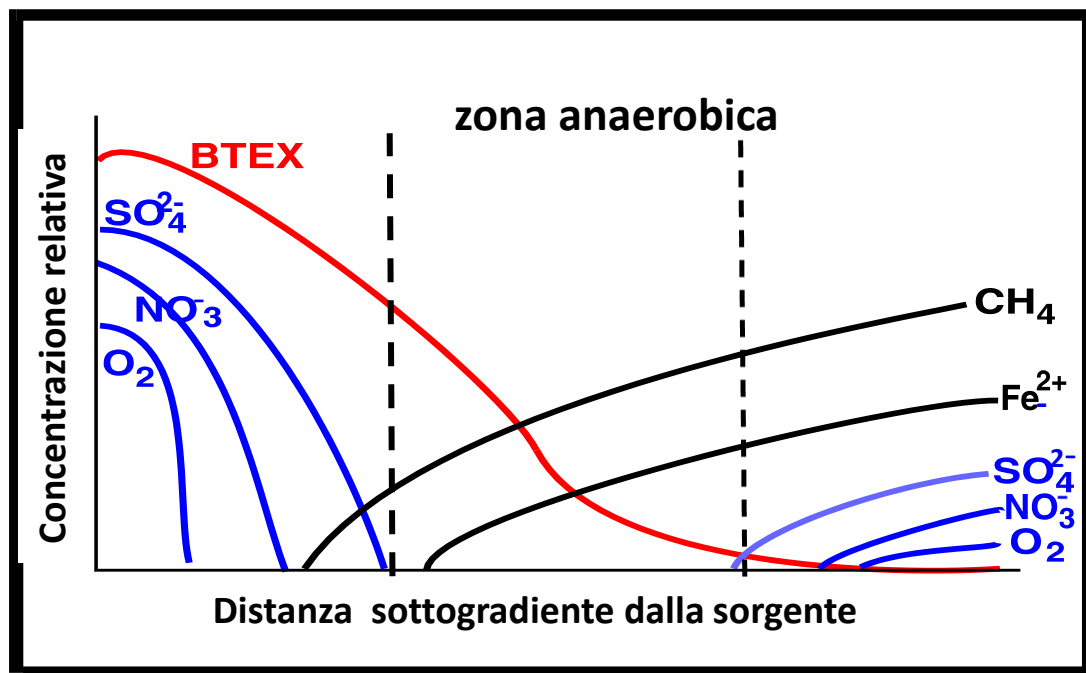


Evoluzione dei livelli di olio ed acqua nel piezometro B-J



CONTAMINAZIONE TIPICA IDROCARBURI

Accettori di elettroni e rapporto concentrazione/distanza



Accettore di elettroni	Tipo di reazione	Prodotti del metabolismo	Eh (mV) a pH=7	Fattore di utilizzazione
Ossigeno	Aerobica	Anidride carbonica	+ 820	3.14
Nitrati	Anaerobica	Azoto e anidride carbonica	+ 740	4.90
Ferro ³⁺ (solido)	Anaerobica	Ferro ²⁺ (disciolto)	- 50	21.8
Solfati	Anaerobica	Idrogeno solforato	-220	4.60
Anidride carbonica	Anaerobica	Metano	-240	2.17

*Fattore di utilizzazione =
 massa consumata
 accettore di
 elettroni/massa idrocarburo
 degradato*

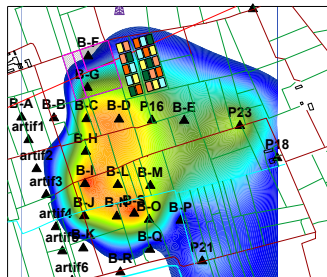
REAZIONI DI BIODERADAZIONE

Accettore di elettroni	Tipo di reazione	Prodotti del metabolismo	Eh (mV) a pH=7	Fattore di utilizzazione
Ossigeno	Aerobica	Anidride carbonica	+ 820	3.14
Nitrati	Anaerobica	Azoto e anidride carbonica	+ 740	4.90
Ferro³⁺ (solido)	Anaerobica	Ferro²⁺ (disciolto)	- 50	21.8
Solfati	Anaerobica	Idrogeno solforato	-220	4.60
Anidride carbonica	Anaerobica	Metano	-240	2.17

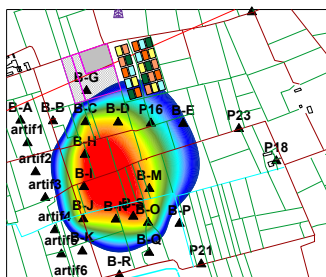
Fattore di utilizzazione = massa consumata accettore di elettroni/massa idrocarburo degradato

ACQUE SOTTERRANEE - POTENZIALE REDOX

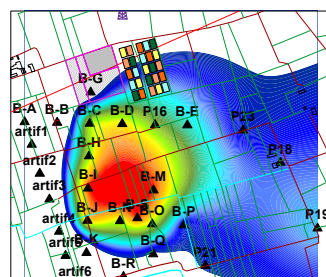
14 marzo 2001



14 ottobre 2001

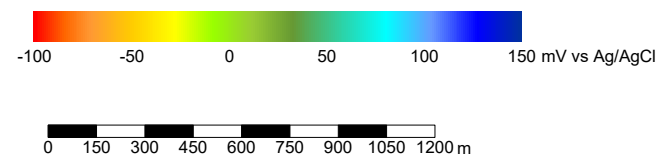


14 marzo 2002

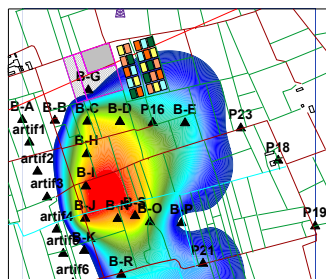


AGIP - TRECATE

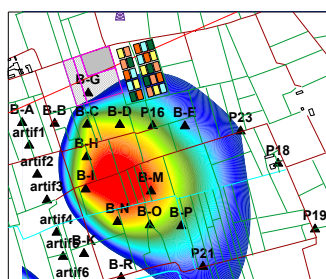
Potenziale RedOx



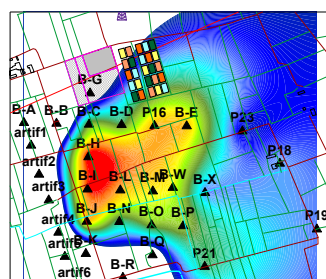
10 ottobre 2002



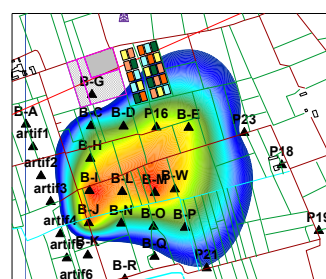
19 marzo 2003



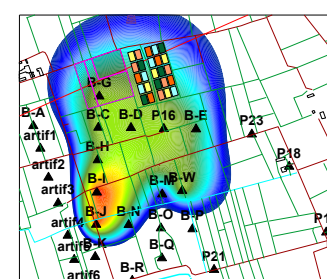
22 ottobre 2003



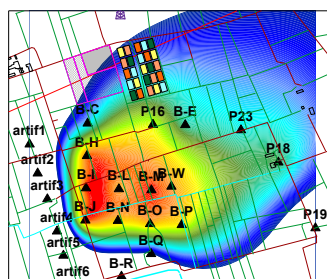
24 marzo 2004



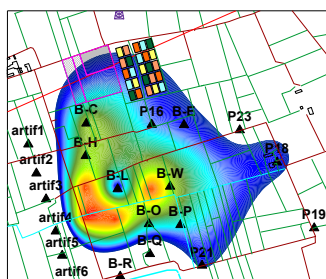
13 ottobre 2004



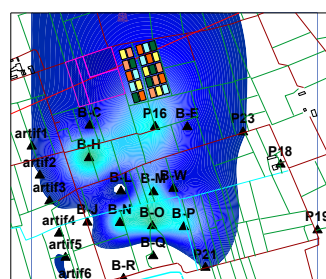
22 marzo 2005



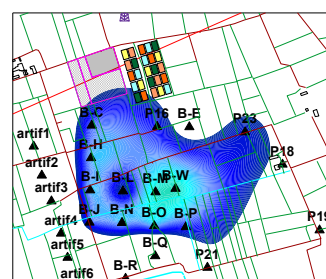
11 ottobre 2005



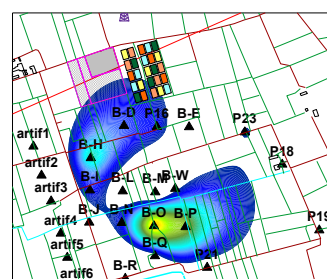
21 marzo 2006



24 ottobre 2006

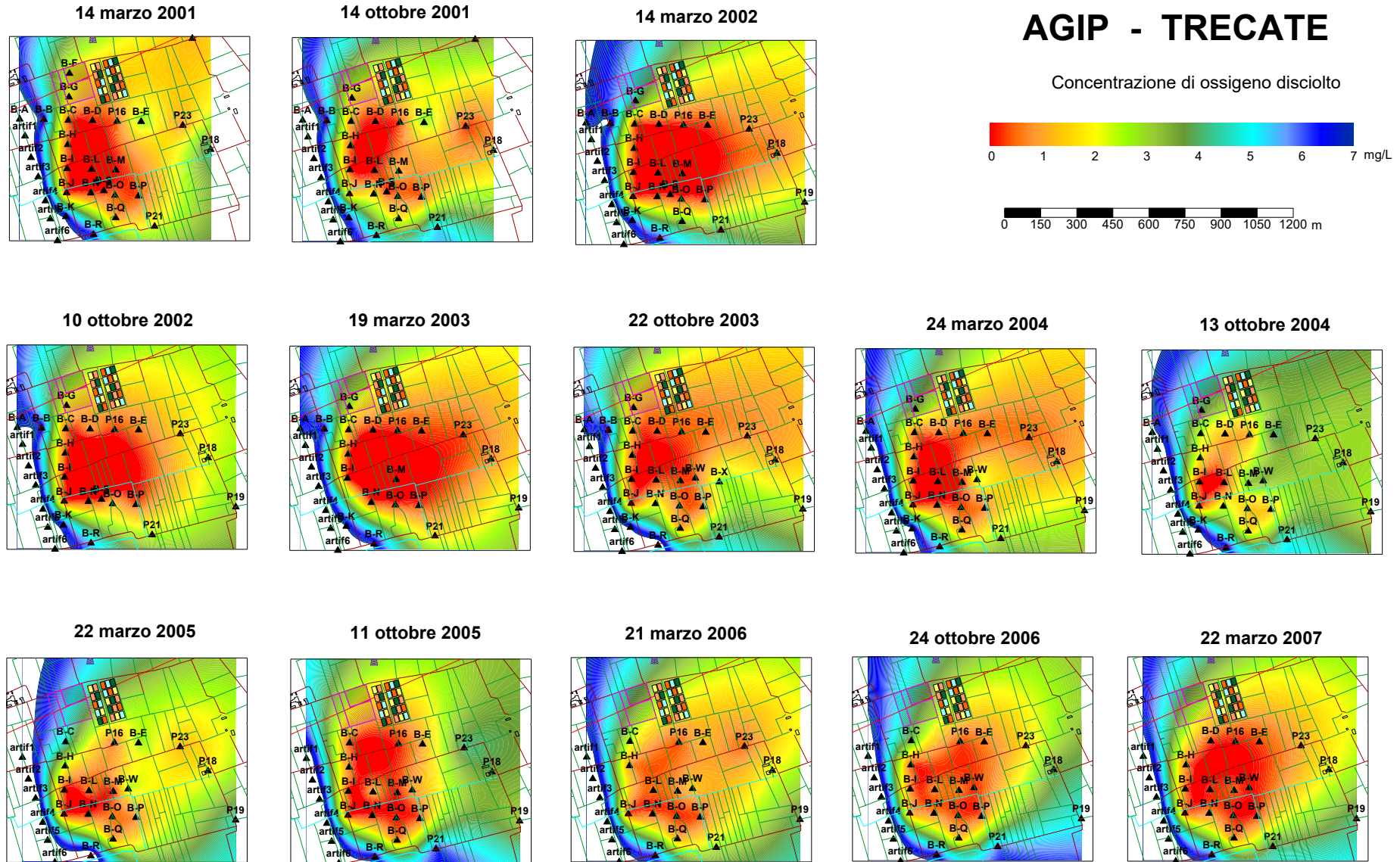


22 marzo 2007



CONCENTRAZIONE OSSIGENO DISCIOLTO

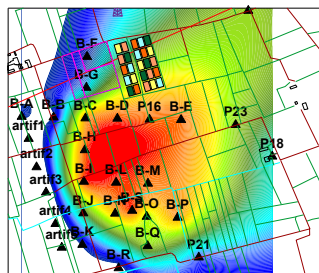
(livello 2a)



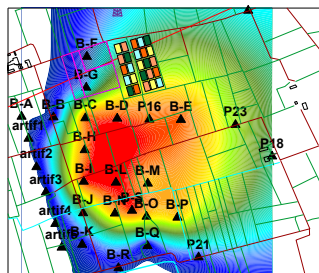
CONCENTRAZIONE SOLFATI

(livello 2a)

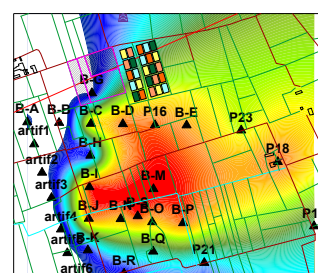
14 marzo 2001



14 ottobre 2001

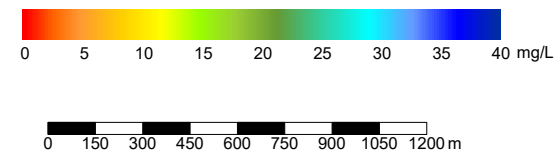


14 marzo 2002

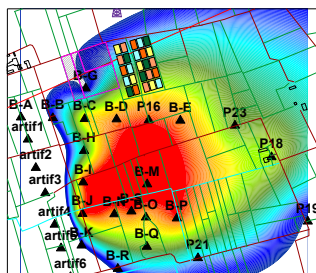


AGIP - TRECATE

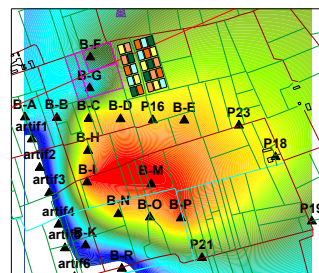
Concentrazione di solfato disciolto



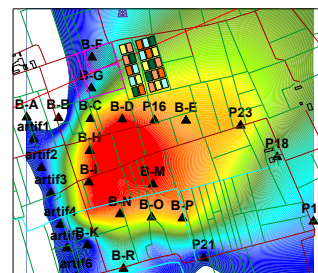
10 ottobre 2002



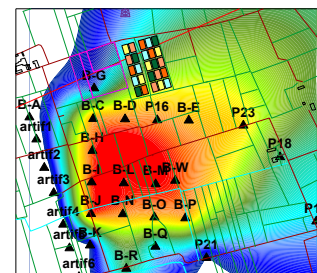
19 marzo 2003



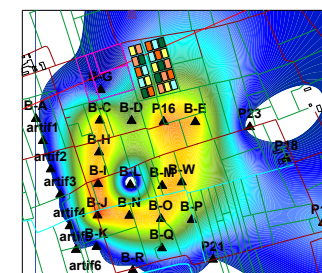
22 ottobre 2003



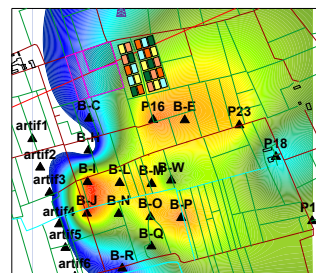
24 marzo 2004



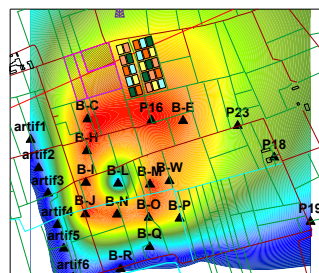
13 ottobre 2004



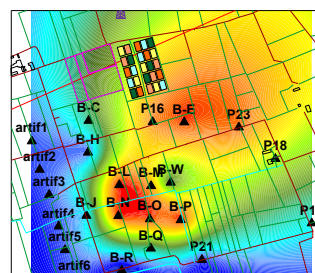
22 marzo 2005



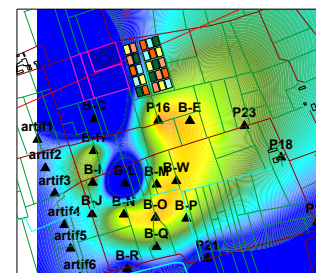
11 ottobre 2005



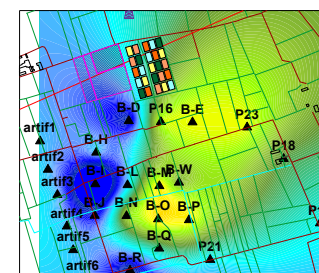
21 marzo 2006



24 ottobre 2006

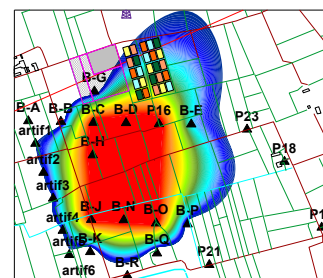
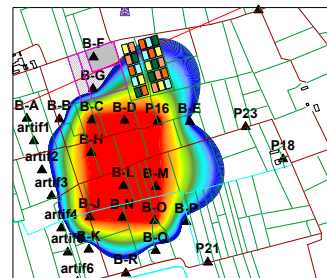
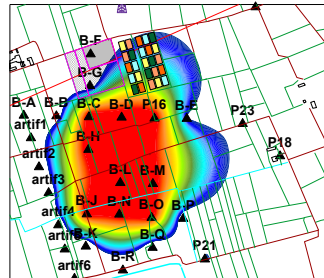
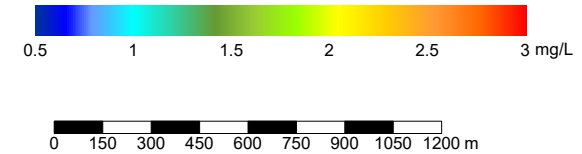


22 marzo 2007

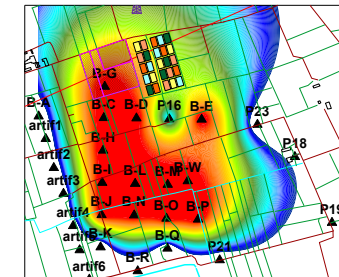
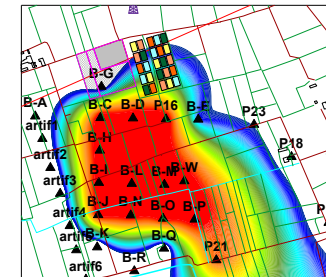
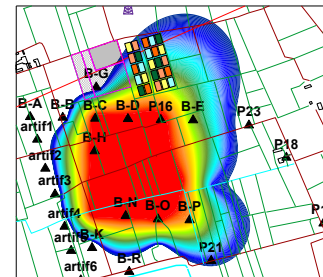
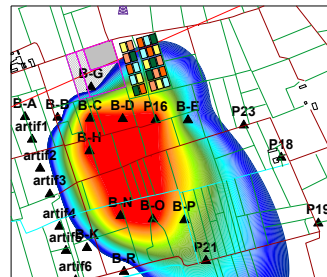
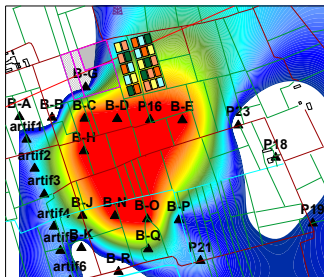


(livello 2b)

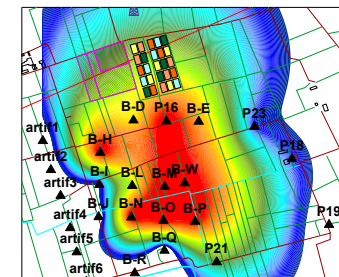
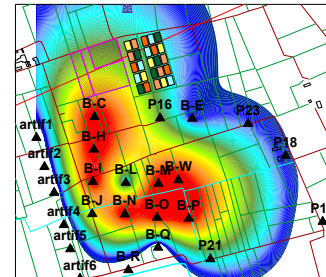
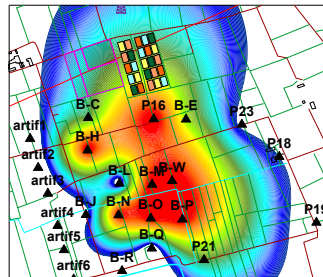
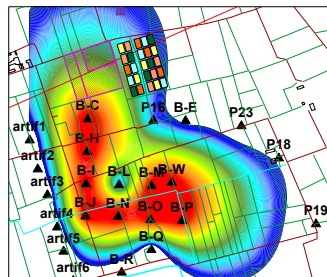
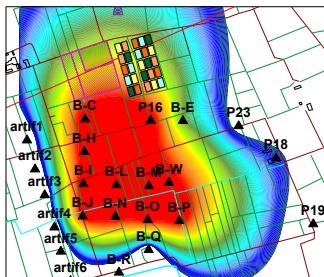
Concentrazione di ferro disciolto



13 ottobre 2004



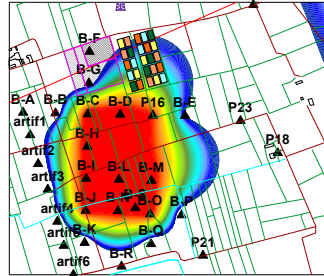
22 marzo 2007



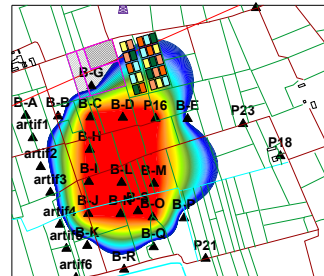
CONCENTRAZIONE FERRO⁺⁺ DISCIOLTO

(livello 2b)

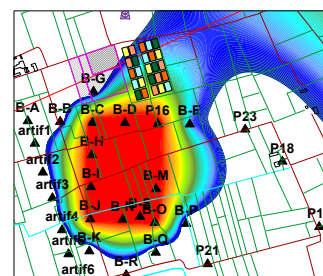
14 marzo 2001



14 ottobre 2001

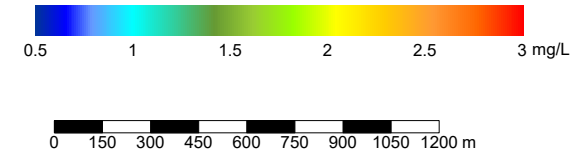


14 marzo 2002

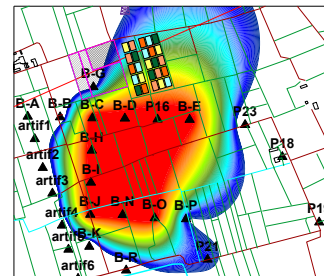


AGIP - TRECATE

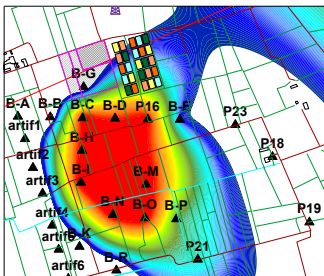
Concentrazione di ferro++ disciolto



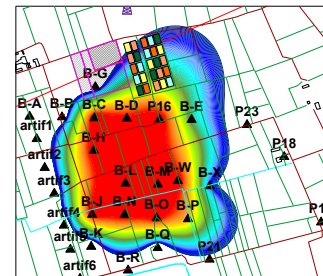
10 ottobre 2002



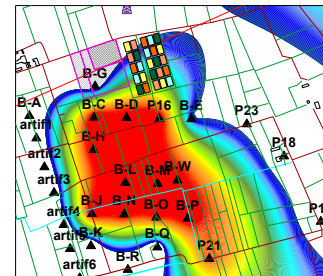
19 marzo 2003



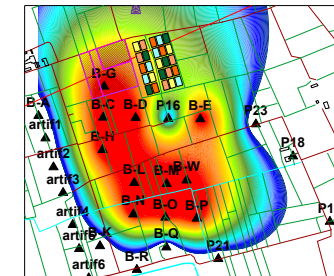
22 ottobre 2003



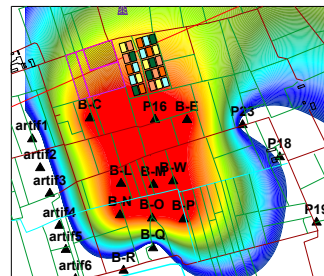
24 marzo 2004



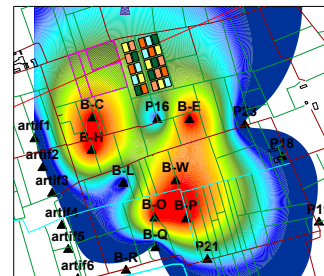
13 ottobre 2004



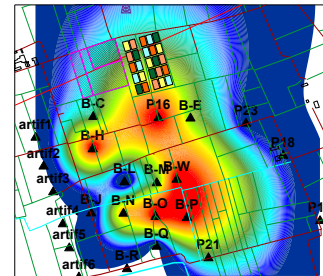
22 marzo 2005



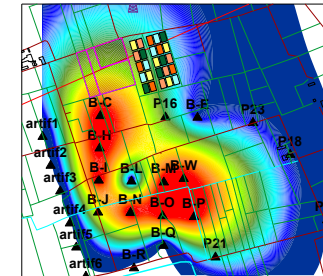
11 ottobre 2005



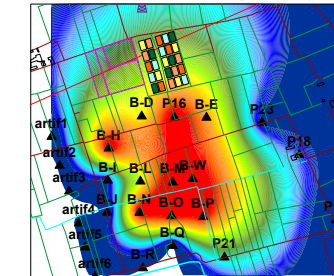
21 marzo 2006



24 ottobre 2006



22 marzo 2007



Modellazione TPH (mg/l)

Livello 3

(t=2/1994)



TPH (mg/l)

(t=2/1995)



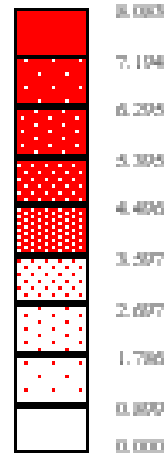
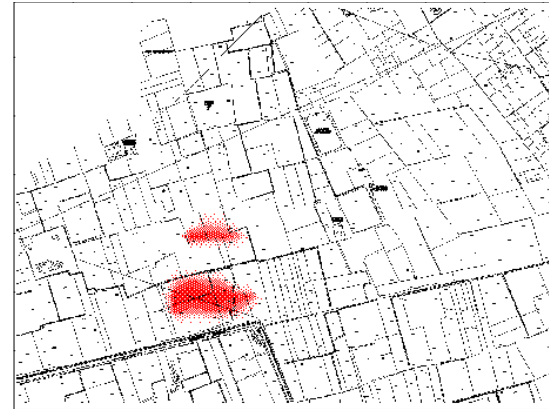
(t=2/1997)



(t=2/1996)



(t=2/1998)



TPH (mg/l)

(t=2/1999)



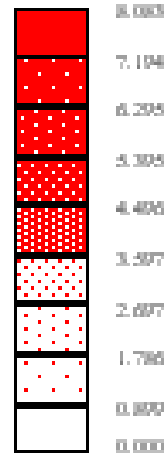
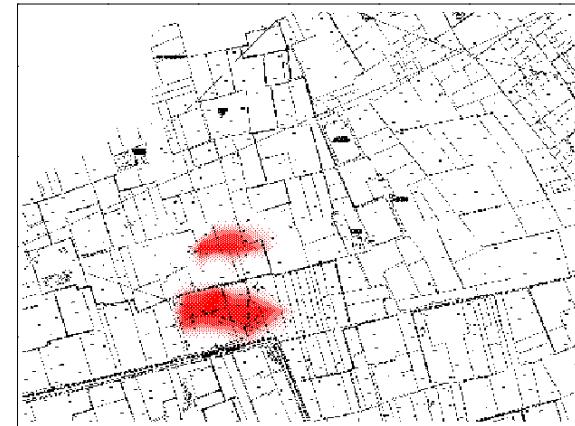
(t=2/2001)



(t=2/2000)

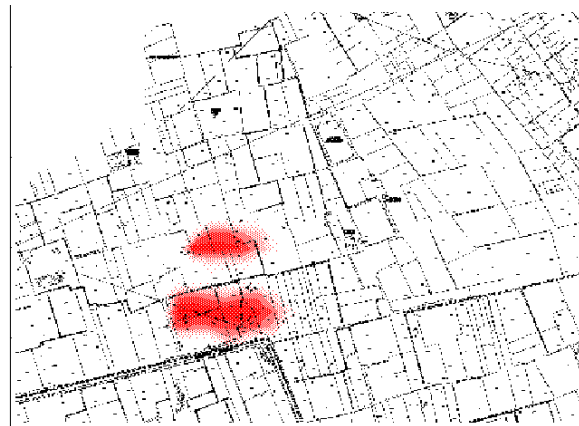


(t=2/2002)

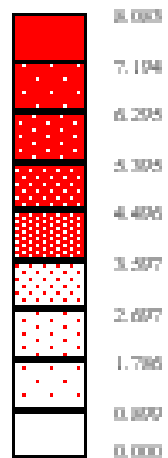
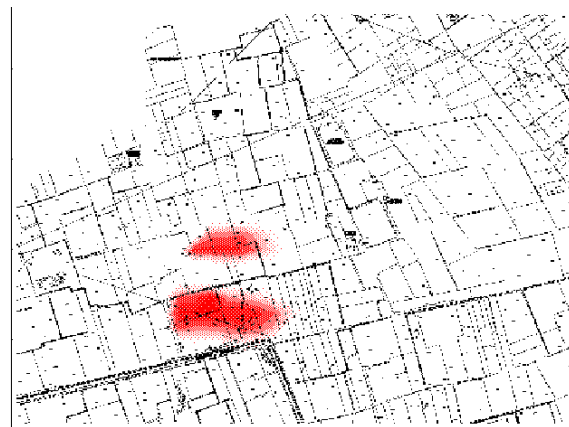


TPH (mg/l)

(t=2/2003)

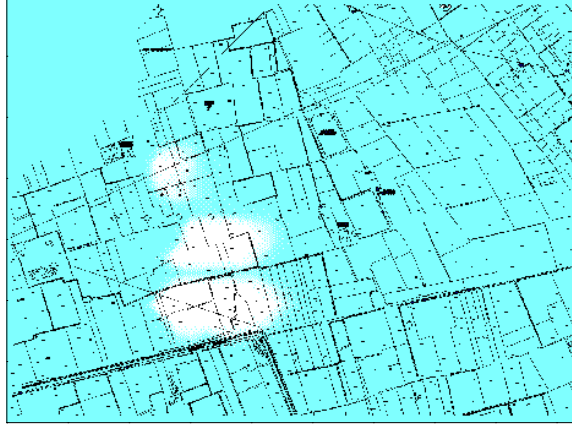


(t=2/2004)

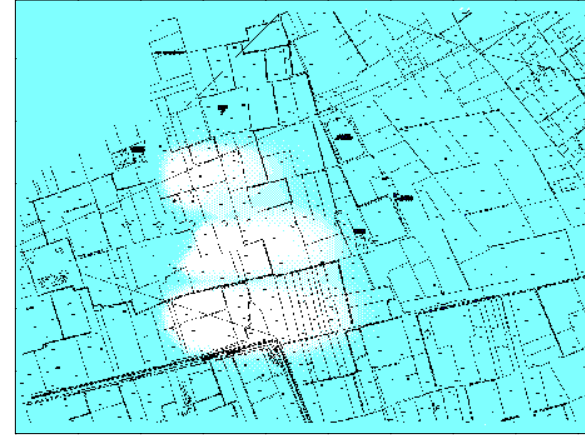


Ossigeno disciolto (mg/l)

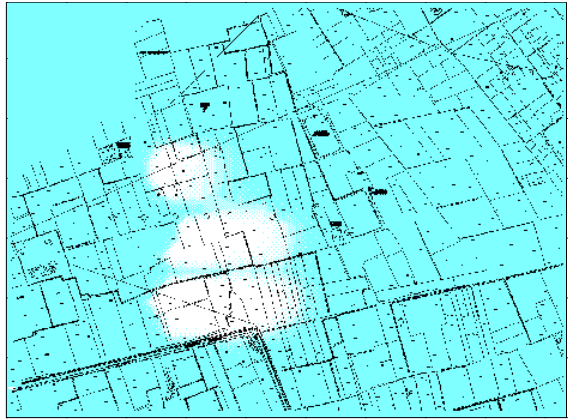
(t=2/1995)



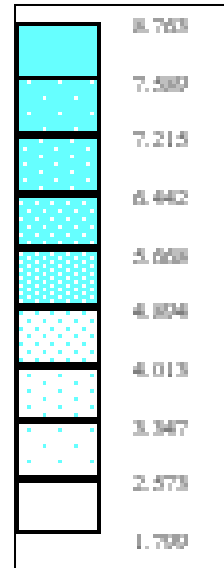
(t=2/1997)



(t=2/1996)

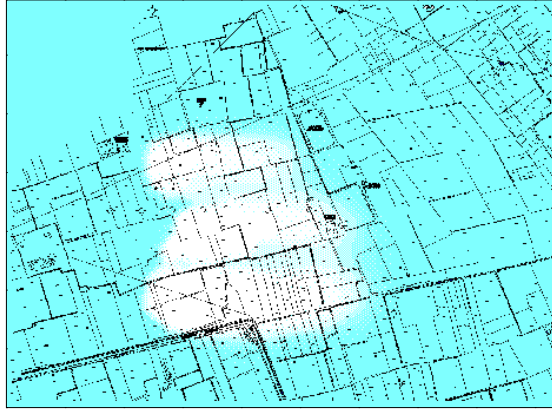


(t=2/1998)



Ossigeno disciolto (mg/l)

(t=2/1999)



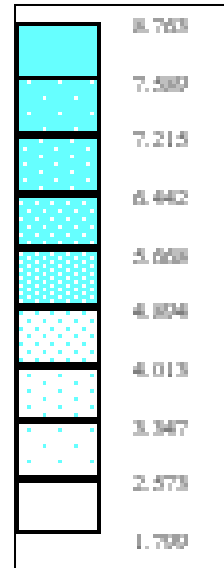
(t=2/2001)



(t=2/2000)

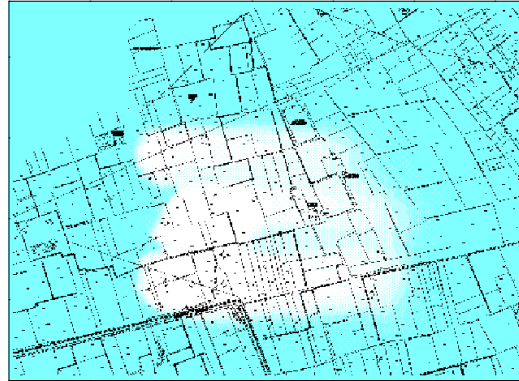


(t=2/2002)

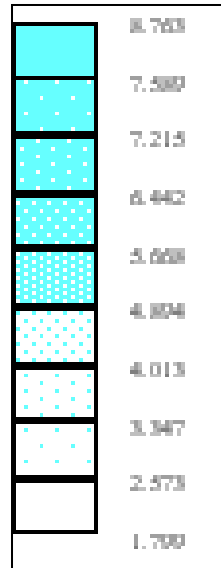
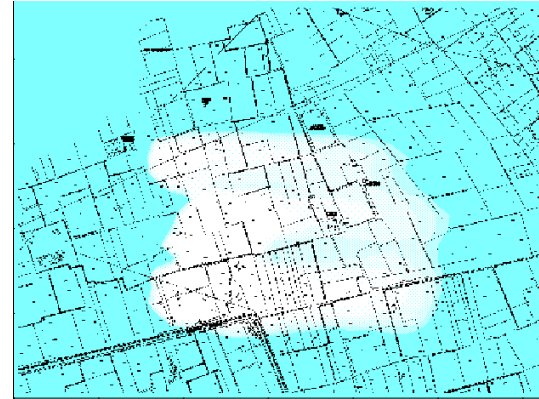


Ossigeno disciolto (mg/l)

(t=2/2003)

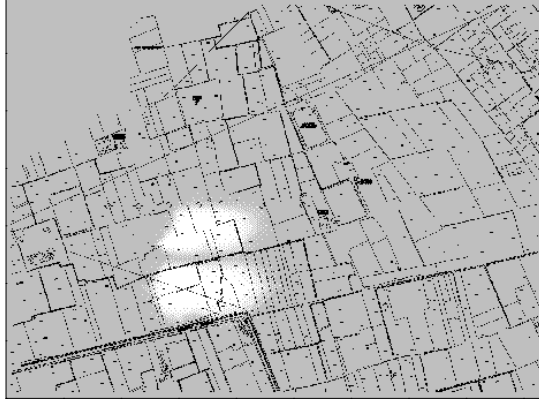


(t=2/2004)

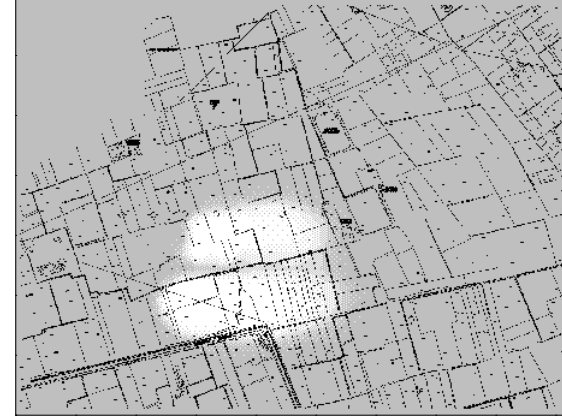


Solfati (mg/l)

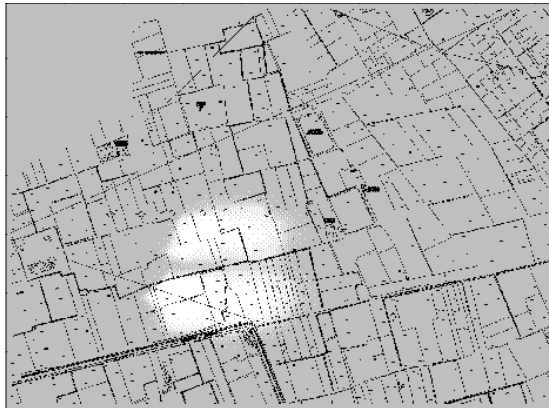
(t=2/1995)



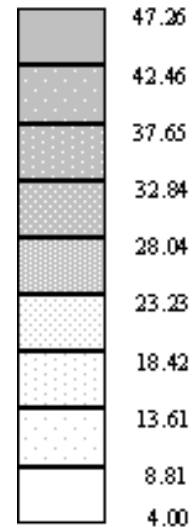
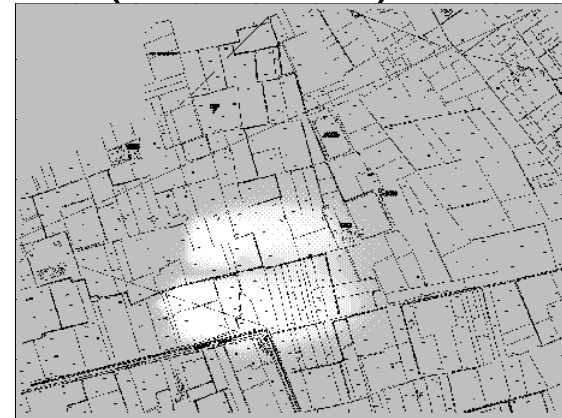
(t=2/1997)



(t=2/1996)

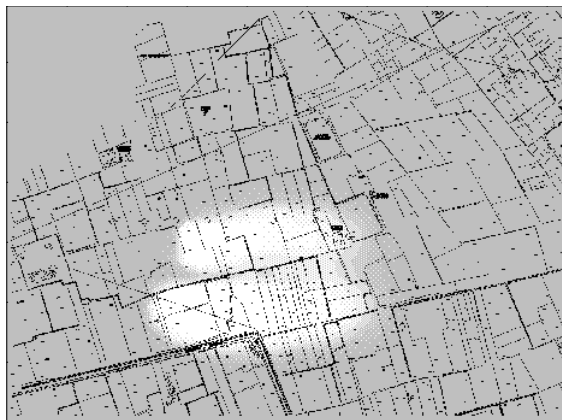


(t=2/1998)

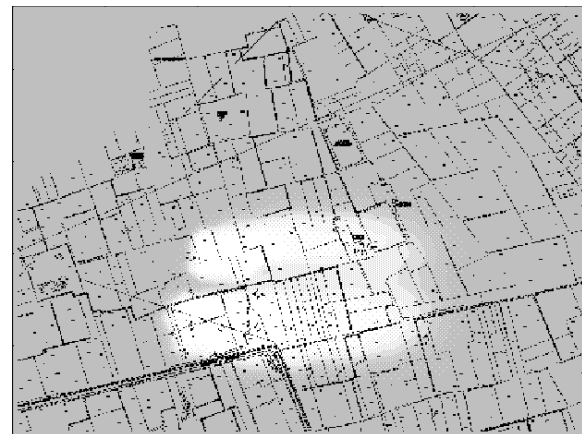


Solfati (mg/l)

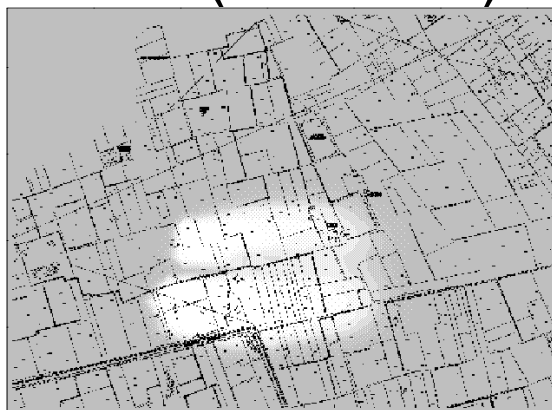
(t=2/1999)



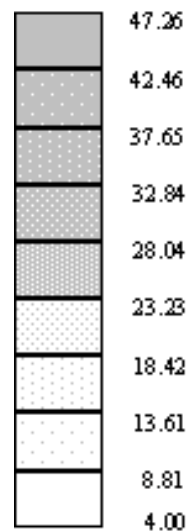
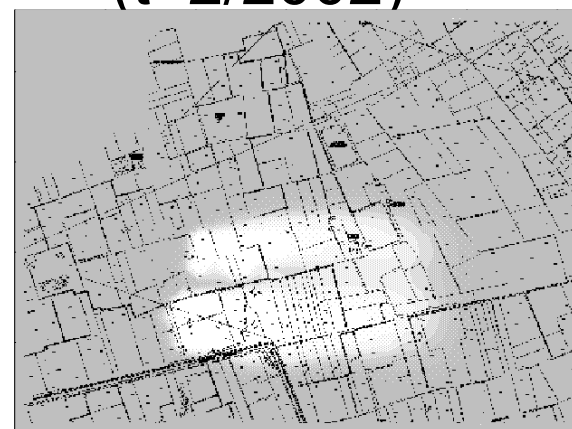
(t=2/2001)



(t=2/2000)

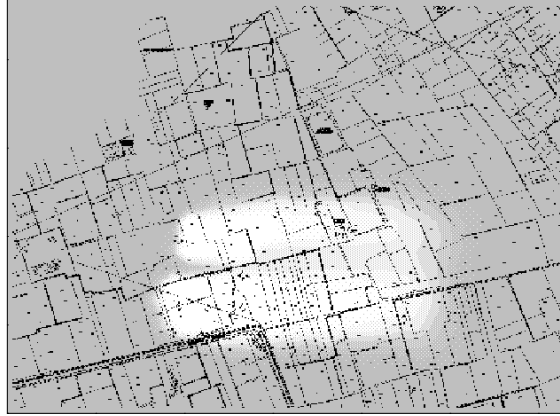


(t=2/2002)

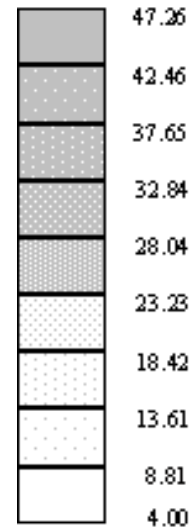
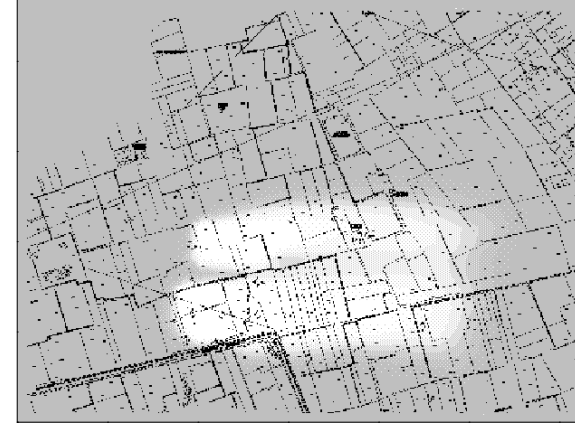


Solfati (mg/l)

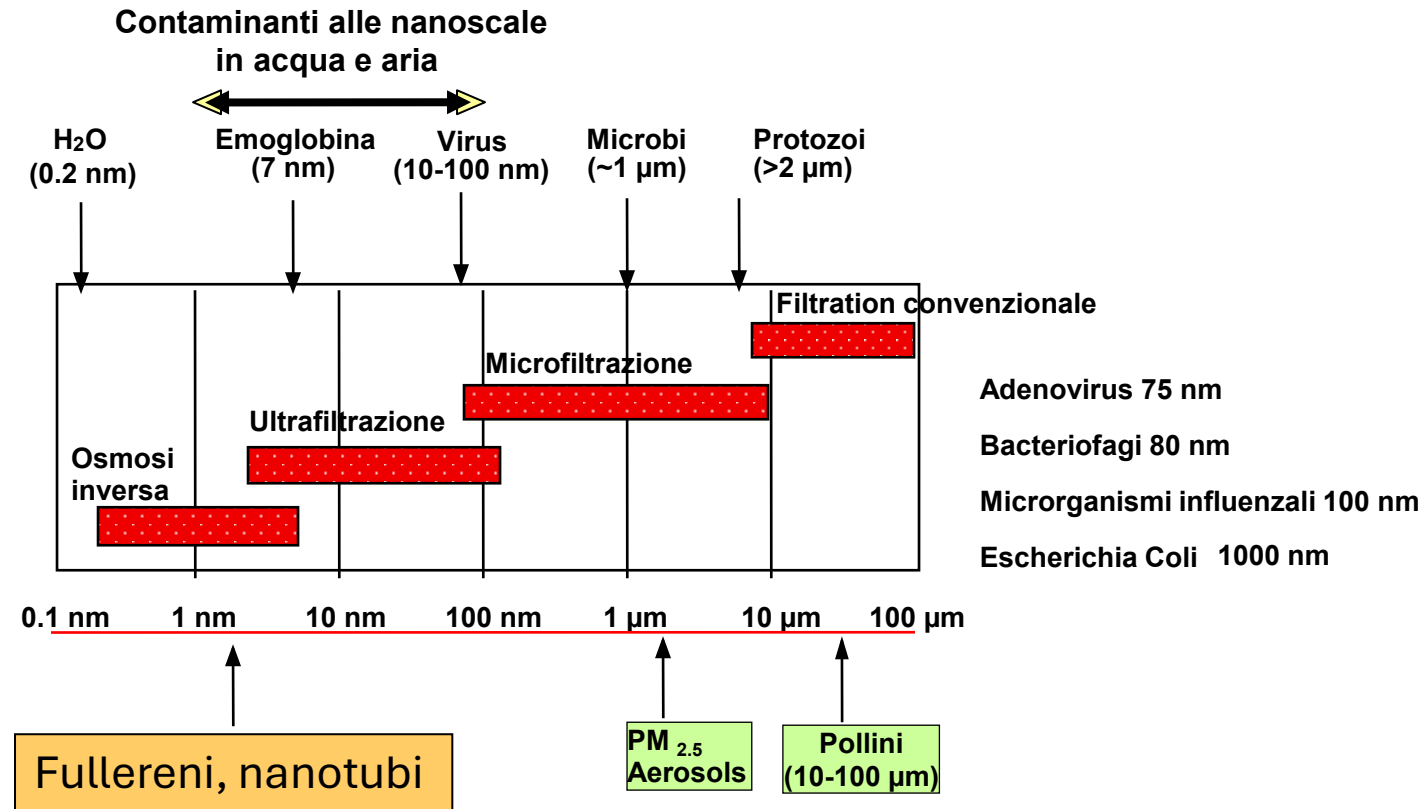
(t=2/2003)



(t=2/2004)



SPETTRO DI PARTICELLE AMBIENTALI



Definizione di nanoparticelle (ASTM E 2456-06)

Una nanoparticella ha dimensioni misurate in nanometri ($\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$) all'interno di un **intervallo di 1-100 nm in due o tre dimensioni**.

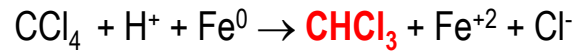
All'interno di queste dimensioni i nanomateriali hanno proprietà di possedere una grande area superficiale e altre nuove proprietà chimiche, fisiche e biologiche che le differiscono dalle altre particelle più grandi di simile composizione chimica.

SPECIFICITA' DI ALCUNE REAZIONI DI NANOPARTICELLE IN SOLUZIONE

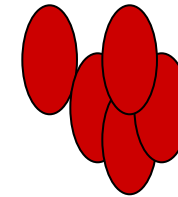
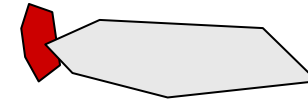
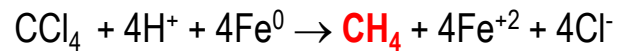
Applicazione di reazioni di nanoparticelle di Ferro zerovalente a composti organici clorurati

Esempio di reazione di riduzione di CCl_4 con rimozione parziale o progressivamente totale di Cl dalla molecola:

Partenza:



Arrivo:



PROVENIENZA DEI NANOMATERIALI

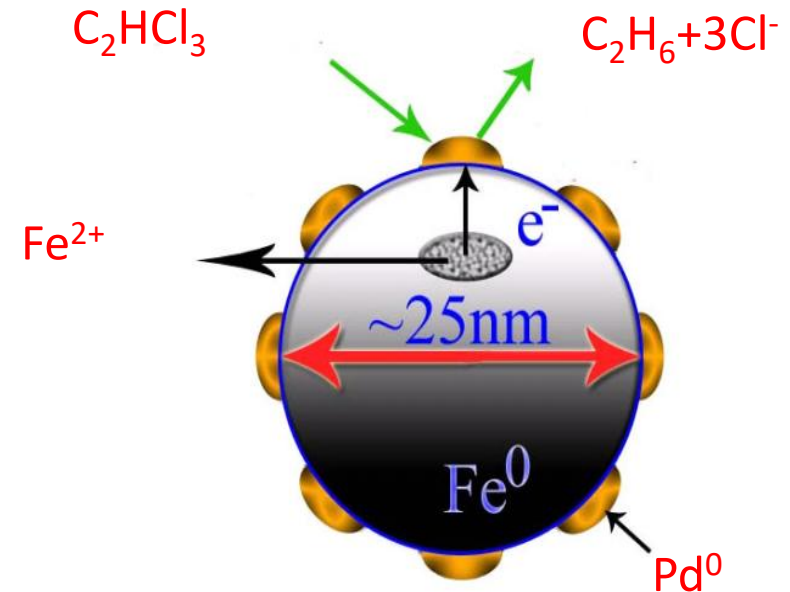
Antropogeniche o ingegnerizzate Nanoparticelle (NPS)	Produzioni accidentali	Particelle naturali
<ul style="list-style-type: none"> •A base di Carbonio •Nanotubi •Fullereni •Ossidi di metallo •Quantum Dots •Nanotubi •Nanofili •Dendrimeri 	<ul style="list-style-type: none"> •Prodotti di combustione •Processi industriali •Emissioni da veicoli •Costruzioni 	<ul style="list-style-type: none"> •Piante, alberi •Oceani e altre masse d'acqua •Erosione •Polveri

PROCESSI CHE GOVERNANO IL MIGLIORAMENTO DELLA BONIFICA CON NANOPARTICELLE

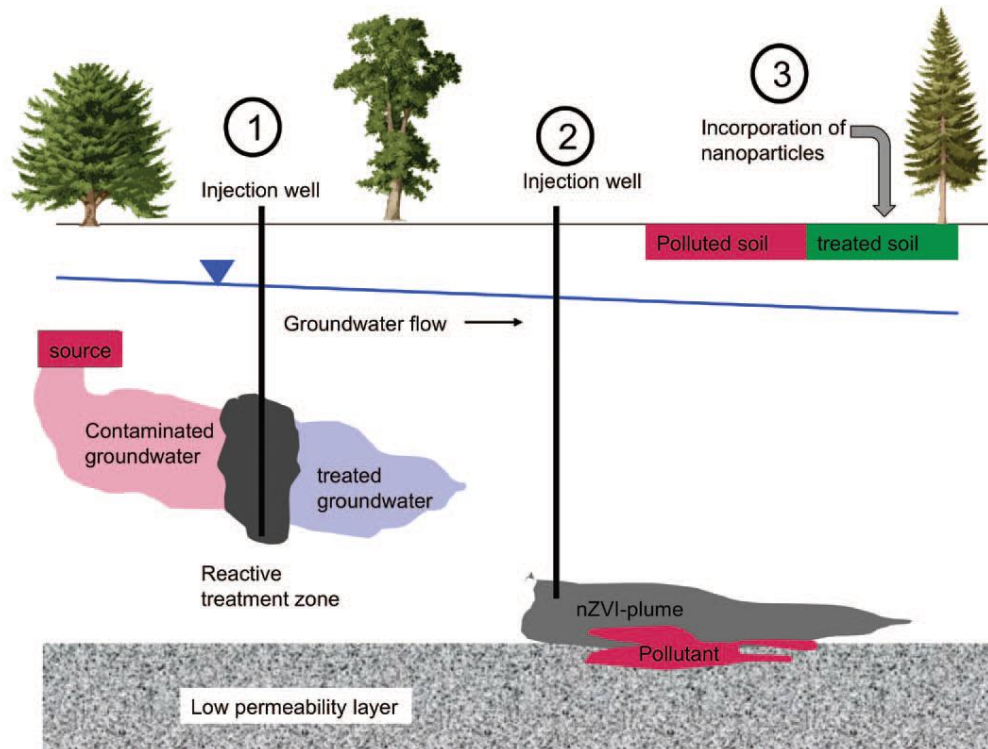
Processo	Nanomateriali utilizzati	Composti persaglio
Fotocatalisi	TiO ₂	Composti organici
Adsorbimento	Ossidi di Ferro, dendrimeri	Metalli, composti organici, Arsenico
Reazioni redox	Ferro zerovalente alla nanoscale, perossido di Calcio alla nanoscala	Composti organici alogenati, metalli, nitrati, arsenati, oli

ESEMPIO DI BONIFICA CON FERRO ZEROVALENTE IN NANOPARTICELLE (nZVI) : TRICLOROETILENE

- Strati superficiali reattivi (es. Pd, Pt, Cu, Ni, o Ag doping)
- Elevate aree superficiali (es. 150 m²/gm)
- Ferro zerovalente in nanoparticelle è 25-30 volte più veloce del Ferro in microparticelle



SCHEMA DI PROCEDURA DI BONIFICA CON NANOPARTICELLE



**Tecnologia di trattamento in situ di
acque e suoli**

- (1) Iniezione di nZVI per formare una
barriera reattiva;**
- (2) Iniezione di nZVI mobile per formare
un pennacchio di nZVI;**
- (3) Incorporazione di NP nel suolo
superficiale per adsorbire o
degradare i contaminanti.**

PROCEDURA DI PREPARAZIONE E INIEZIONE DEL FERRO IN NANOPARTICELLE

**Stazione di miscelazione delle particelle
dove le particelle nel fango sono ri-
sospese prima dell'iniezione**



**Fango nel corso dello sversamento nel
pozzo
di iniezione**



PROBLEMI DI SICUREZZA



Il Ferro zerovalente in nanoparticelle può incendiarsi spontaneamente a contatto con l'aria

APPLICAZIONI INTERVENTI IN SITU E COMPETENZA GEOLOGICA - 1

TECNOLOGIA INTERVENTO	DI	APPLICAZIONE		PROGETTAZIONE GEOLOGICA	
		Di pieno campo			Sperimentale
		Poche realizzazioni	Molte realizzazioni		
IN SITU					
<i>Barriere fisiche</i>			X	A	
<i>Pump and treat</i>			X	A	
<i>Soil vapor extraction</i>			X	A	
<i>Bioventing</i>			X	A	
<i>Air sparging</i>			X	A	
<i>Biosparging</i>			X	A	
Strippaggio in pozzo (GCW)		X		A	
<i>Multi-Phase Extraction</i>			X	A	
<i>Landfarming</i>			X	M	
Soil flushing		X		A	
Ossidazione chimica in situ		X	X	A	

APPLICAZIONI INTERVENTI IN SITU E COMPETENZA GEOLOGICA - 2

TECNOLOGIA DI INTERVENTO	APPLICAZIONE			PROGETTAZION E GEOLOGICA
	Di pieno campo		Sperimentale	
	Poche realizzazioni	Molte realizzazioni		
IN SITU				
Iniezione di vapore	X			A
<i>Biorisanamento</i>		X		M
Dealogenazione riduttiva	X		X	A
Fratturazione idraulica			X	A
Fitodepurazione	X			B
Solidificazione/stabilizzazione			X	A
Barriere permeabili reattive	X			A
Enhanced pump and treat			X	A
Elettromigrazione			X	M
Trattamento termico			X	B
Monitoraggio naturale attenuazione	X			A

APPLICAZIONI INTERVENTI IN SITU E COMPETENZA GEOLOGICA - 3

TECNOLOGIA INTERVENTO	DI	APPLICAZIONE		PROGETTAZION E GEOLOGICA	
		Di pieno campo			Sperimentale
		Poche realizzazioni	Molte realizzazioni		
EX SITU (on site)					
Biopile			X	M	
Compostaggio	X			M	
Landfarming			X	M	
Immobilizzazione				X	
Soil washing	X			B	
Desorbimento termico	X			B	
Adsorbimento su carboni			X	B	
Biofiltrazione	X			B	
Separazione			X	B	
Strippaggio			X	B	
Ossidazione termica e catalitica				X	
				B	