

Università degli Studi di Napoli “ Federico II ”

Scuola Politecnica e delle Scienze di Base

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale



Corso di Laurea:

INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

Tesi di Laurea Triennale:

Trattamento di acque sotterranee contaminate da composti organici clorurati mediante Barriere Permeabili Adsorbenti

Relatore:

Chiar.mo prof. Amedeo Lancia

Correlatore:

Ing. Alessandro Erto

Candidato: Nicolella Anita

N49/220

Anno Accademico 2013 / 2014

Introduzione

La contaminazione delle acque sotterranee rappresenta un problema ambientale di crescente preoccupazione, in quanto nelle acque sotterranee vengono frequentemente ritrovate concentrazioni di sostanze, sia organiche che inorganiche, notevolmente superiori rispetto al loro livello naturale. Le cause principali di tale contaminazione sono da ricercare in sorgenti di natura antropica quali scarichi industriali e percolato prodotto nelle discariche per rifiuti solidi. Le sostanze inquinanti comunemente presenti nelle acque sotterranee sono di diversa tipologia e includono composti inorganici (principalmente metalli pesanti e alogenuri) e la vasta classe di microinquinanti organici tra cui ritroviamo i composti organici clorurati. Le tecnologie messe a punto per il trattamento delle acque contaminate comprendono trattamenti *in-situ*, effettuati senza l'estrazione dell'acqua contaminata dal sottosuolo e trattamenti *ex-situ*, effettuati in impianti installati in loco (on site) o lontani dal sito (off site) che prevedono la preventiva estrazione dell'acqua (tecnologia pump & treat). In base poi alle caratteristiche chimiche e fisiche dell'inquinante è possibile scegliere tra un'ampia gamma di trattamenti di bonifica: biodegradazione con acqua ossigenata, bioventing e biosparging, fitotecnologie, air Stripping, processi termici, processi ossidativi, confinamento, precipitazione, scambio ionico, processi riduttivi, adsorbimento. Tra tutti i processi indicati, l'adsorbimento trova numerose applicazioni, può essere applicato infatti sia come trattamento *ex-situ*, mediante pump & treat, che come trattamento *in-situ* mediante l'uso di Barriere Permeabili Adsorbenti (PAB), particolare tipologia di Barriere Reattive Permeabili. Le PAB, di seguito analizzate nello specifico, sono costituite da materiale adsorbente e vengono installate nei sistemi acquiferi di falda a valle del sito contaminato, perpendicolarmente al flusso d'acqua in movimento per effetto del gradiente naturale, con la possibilità quindi di evitare il pompaggio attivo dell'acqua contaminata a valle della zona contaminata. Esse hanno visto crescere il loro interesse applicativo e questo grazie ad una serie di peculiarità da esse possedute che analizzeremo nei prossimi paragrafi.

Capitolo 1

Barriere Reattive Permeabili

Le PRB sono sistemi di trattamento *in situ* di acque sotterranee contaminate, rappresentate barriere di materiale reattivo. Attraverso questa tecnica di trattamento *in-situ* si sfrutta il naturale gradiente idraulico che governa il flusso dell'acqua di falda e la differenza di permeabilità tra la barriera (maggiormente filtrante) e il terreno dell'acquifero. In questo modo l'inquinante viene convogliato verso la barriera senza costi di pompaggio. Esse rappresentano una delle tecnologie più recenti sviluppate per il trattamento delle acque sotterranee. Il meccanismo generale di funzionamento è relativamente semplice: l'acqua contaminata, che si muove per effetto del gradiente idraulico naturale, viene intercettata e trattata dal materiale reattivo che è più permeabile del materiale dell'acquifero. Esse vengono installate nel sottosuolo all'interno dell'acquifero contaminato interagendo con gli inquinanti attraverso differenti fenomeni tra cui ossidazione/riduzione, degradazione, precipitazione e adsorbimento.

In base al principio di funzionamento del materiale reattivo di riempimento le PRB si suddividono in diverse categorie (Aglietto, 2001): barriere chimiche, barriere biologiche, barriere adsorbenti.

Le Barriere Permeabili Adsorbenti (PAB) si sono dimostrate essere un'ottima alternativa alle tradizionali tecniche di bonifica delle acque sotterranee, poiché generalmente più economiche e funzionali. Esse sono costituite da un solido poroso, generalmente in forma granulare, avente proprietà adsorbenti. Il successo dei materiali adsorbenti è dovuto al vantaggio di non rilasciare nella falda nessun prodotto chimico, come accade nel caso di utilizzo di barriere reattive a base di ferro zerovalente e alla loro buone proprietà di adsorbimento nei riguardi di diverse sostanze inquinanti, sia organiche che inorganiche. I materiali adsorbenti maggiormente utilizzati sono le zeoliti, naturali o modificate, e i carboni attivi, aventi entrambi una conducibilità idraulica superiore rispetto a quella dei terreni circostanti, il che costringe le acque sotterranee contaminate a passare attraverso la barriera per effetto del naturale gradiente idraulico. La scelta tra l'uno o l'altro materiali dipende dal tipo di inquinante da rimuovere; le zeoliti sono da preferire nel trattamento dei contaminanti polari, come ad esempio i metalli, poiché in questo caso un adsorbimento con attrazione elettrostatica risulta essere più efficiente; i carboni attivi invece si preferiscono nel trattamento di composti organici apolari (quali Tetracloroetilene, Tricloroetilene).

Le configurazioni planimetriche delle barriere possono essere del tipo: barriera continua, funnel and gate e Geo - Siphon. Nella configurazione a trincea continua, il plume viene intercettato per intero dal materiale reagente; a tal fine l'estensione della barriera deve

essere comparabile a quella della sezione trasversale del plume. Tale struttura viene quindi preferita se si utilizzano materiali reattivi a basso costo. La configurazione del funnel-and-gate prevede l'utilizzo di una barriera a bassa permeabilità a forma di imbuto (funnel), per indirizzare il flusso di acqua contaminata ad una zona di trattamento contenente il materiale reagente (gate), che deve avere una permeabilità maggiore o uguale a quella dell'acquifero. Si preferisce questo sistema in caso di siti in cui il flusso delle acque sotterranee è molto eterogeneo e la distribuzione dei contaminanti è irregolare. I funnel infatti svolgono anche un'azione di regolazione della velocità e una omogeneizzazione delle concentrazioni di inquinanti, favorendone la cattura. È possibile avere una configurazione a single gate oppure a multiple gate, realizzata quando il pennacchio contaminato è particolarmente esteso e la velocità del flusso di falda è elevata. Il GeoSiphon è una tecnologia innovativa per il trattamento dell'acqua sotterranea. È un sistema progettato per indurre, in maniera passiva, il flusso d'acqua attraverso un mezzo di trattamento permeabile, sfruttando la differenza naturale di gradiente idraulico tra due punti. La differenza di carico viene accentuata realizzando un pozzo di grande diametro collegato ad un sifone che come si evince dalla figura aiuta a convogliare l'acqua trattata al discharge point generando in questo modo una perdita di carico e un conseguente aumento di velocità del flusso d'acqua.

Per il dimensionamento di una Barriera Permeabile Adsorbente, si utilizzano dei codici commerciali in 3D (ad es. MODFLOW, COMSOL), fondamentali per poter simulare il flusso delle acque sotterranee, la dinamica degli inquinanti all'interno del corpo di falda, il comportamento dinamico della barriera e il processo di adsorbimento degli inquinanti al suo interno. L'obiettivo finale è quello di verificare se le dimensioni ipotizzate sono tali da assicurare il raggiungimento dei valori prefissati dalla legge sulla qualità delle acque.

Capitolo 2

Caso Studio

Al fine di valutare l'efficienza di una Barriera Permeabile Adsorbente è stata presa in considerazione la bonifica del sito contaminato situato nei pressi della discarica di rifiuti solidi urbani di "Masseria del Pozzo- Schiavi", in Giugliano in Campania (NAPOLI). L'area in esame ricopre una superficie di 2.25 Km² e si stima che al suo intero negli ultimi venti anni sono stati depositati, legalmente e illegalmente, circa otto milioni di tonnellate di rifiuti urbani e speciali. La contaminazione dei suoli e delle acque nell'area in esame è da attribuirsi essenzialmente alla fuoriuscita incontrollata delle emissioni liquide (percolato) dal volume confinato delle discariche e dai siti di deposito di ecoballe e rifiuti in genere presenti nelle aree limitrofe. A seguito delle indagini ambientali eseguite nell'area per la

redazione del Piano di Caratterizzazione (Di Nardo et al., 2010), sono stati rilevati i valori di alcune classi di inquinanti, sia organici che inorganici, che superano i limiti previsti dal D.Lgs. 152/06.

Le sostanze inquinanti rilevate nel sito sono numerose: Manganese, Ferro, Arsenico, Piombo, Fluoruri, Nitrati, Nitriti, Nichel, Cromo appartenenti al solo gruppo degli inquinanti inorganici a cui vanno poi sommati: Dicloropropano, Tricloropropano, Benzene, Cloruro di vinile, Tricloroetilene, Tetracloroetilene, appartenenti al gruppo degli inquinanti organici.

I dati rappresentati di seguito fanno riferimento ad alcune delle specie chimiche più rappresentative presenti nel sito e cioè al Tetracloroetilene (PCE) e al Tricloroetilene (TCE). In figura 1, sono riportate le curve di isoconcentrazione del PCE (a) e del TCE (b) nelle condizioni iniziali realizzate utilizzando dati di campagne sperimentali disponibili (Di Nardo et al., 2010) e attraverso l'ausilio di AmbSIT, un sistema di rappresentazione ed analisi spazio-temporale dei dati ambientali realizzato dal Centro Interdipartimentale di Ricerca Ingegneria Ambientale (C.I.R.I.A.M.).

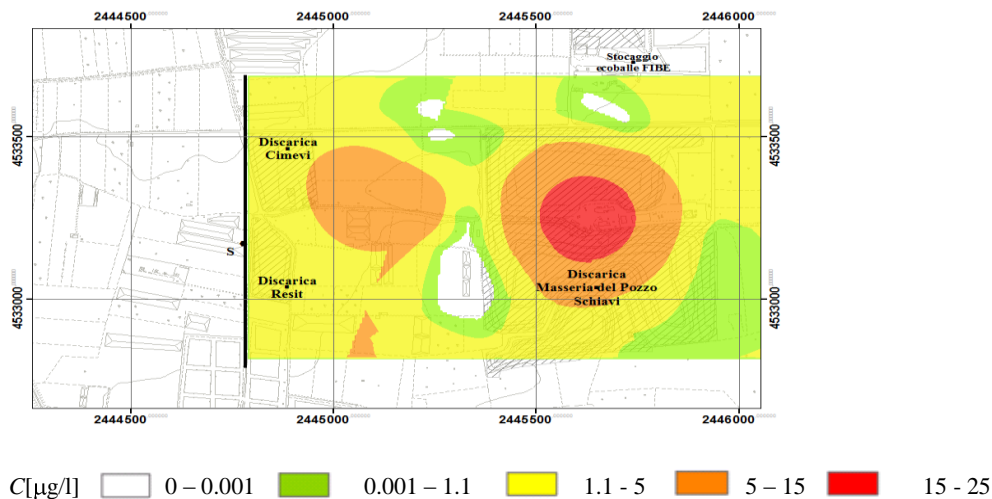


Figura 1(a) – Livelli di concentrazione iniziale di Tetracloroetilene (PCE)

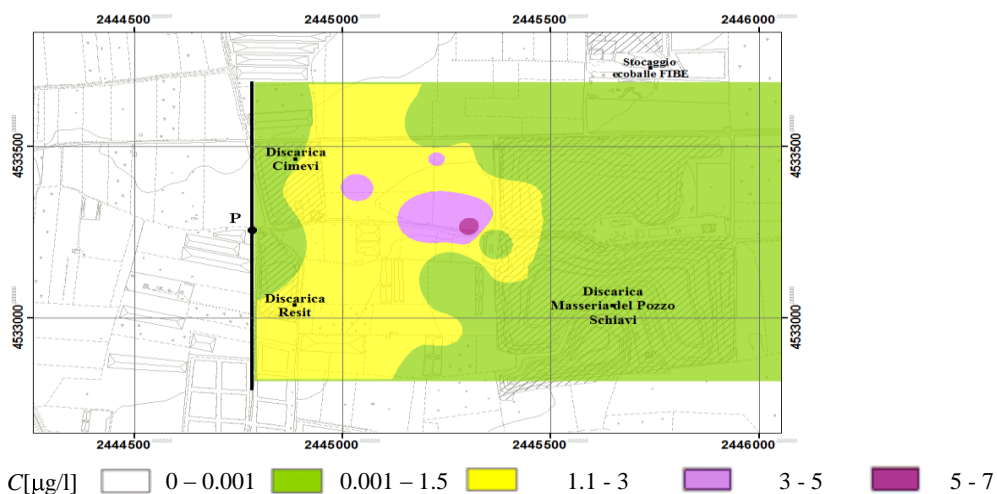


Figura 1 (b) – Livelli di concentrazione iniziale di Tricloroetilene (TCE)

L'area d'interesse è caratterizzata dalla presenza di una falda in pressione, alla profondità di 35-40 m dal piano campagna (50 m s.l.m.). Attraverso una serie di misure eseguite grazie all'installazione di pozzi di misura nell'area (Figura 2), è stato possibile ricavare le altezze piezometriche e le direzioni di flusso della falda.

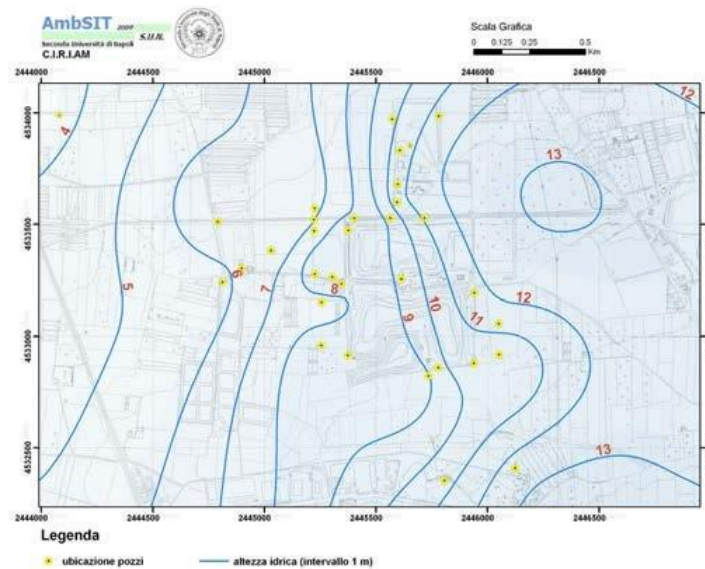


Figura 2 - Piezometria del sito di Masseria del Pozzo-Schiavi e localizzazione dei pozzi di misura.

Come si evince dalla figura, le altezze piezometriche variano tra 5 e i 12.5 m s.l.m. e il flusso è governato da un gradiente piezometrico di 0,01 m/m, con direzione da est verso ovest.

La litologia del terreno può essere approssimata con un unico tipo di materiale, il Tufo Giallo, la cui conduttività idraulica è di circa $5 \cdot 10^{-5}$ m/s.

Una volta noto lo scenario iniziale e le caratteristiche idrauliche e geologiche del sito, è possibile pianificare e progettare l'intervento di bonifica attraverso l'installazione di una Barriera Permeabile Adsorbente.

La Barriera Permeabile Adsorbente è stata inizialmente dimensionata prendendo in considerazione il solo inquinamento da PCE che, come visto, rappresenta il composto a maggior criticità.

Il materiale adsorbente scelto è il carbone attivo granulare (GAC). La Barriera ottimale risultante, in grado di trattare il PCE, è una barriera continua, che penetra interamente lo spessore della falda (50 m), di lunghezza (L) pari a 900m, distante (E) 6m dal plume di inquinante, di spessore (W) pari a 3m e posizionata perpendicolarmente al flusso dell'acqua sotterranea per massimizzare l'efficienza del trattamento.

Le immagini in figura 3 mostrano la riduzione di concentrazione del tetracloroetilene dopo 30 e 60 anni dall'istallazione della PAB. La rimozione, quasi completa, del contaminante si ha per un funzionamento a regime di 60 anni.

C[$\mu\text{g/l}$] 0 – 0.001 0.001 – 1.1 1.1 - 5 5 – 15 15 - 25

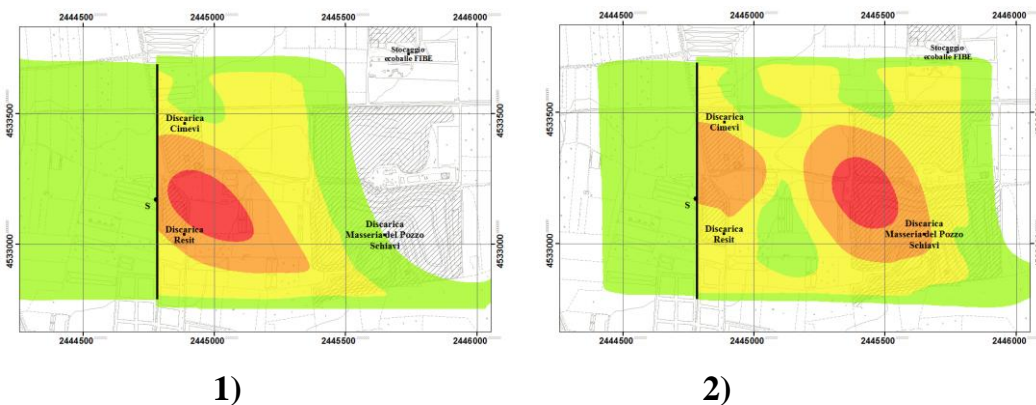


Figura 3 - Evoluzione delle curve di isoconcentrazione del PCE in funzione del tempo:
 1) Concentrazione tetracloroetilene dopo 30 anni di funzionamento della PAB;
 2) Concentrazione tetracloroetilene dopo 60 anni di funzionamento della PAB

Successivamente, la stessa PAB dimensionata nelle ipotesi di presenza del solo PCE è stata testata ipotizzando la simultanea presenza anche del TCE. A tal fine, la descrizione dei fenomeni di adsorbimento avviene ipotizzando un sistema binario, regolata dall'isoterma di Langmuir multicomponente (Erto et al., 2013).

C[$\mu\text{g/l}$] 0 – 0.001 0.001 – 1.5 1.1 - 3 3 - 5 5 - 7

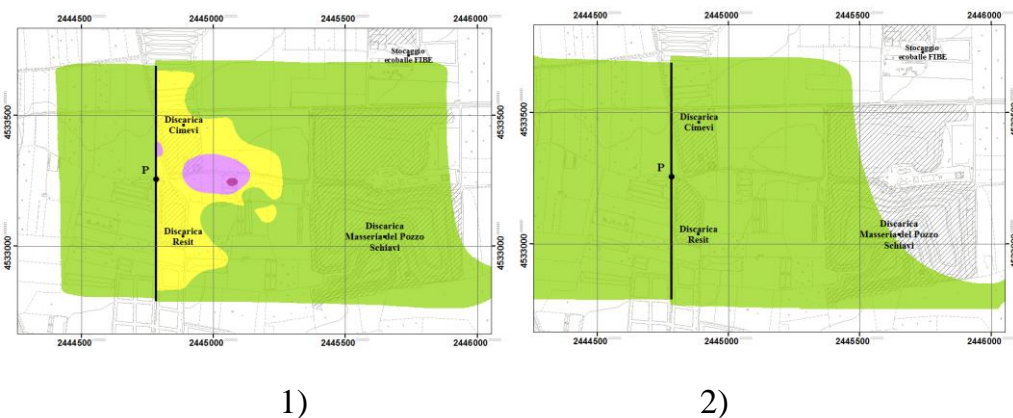


Figura 4 - Evoluzione delle curve di isoconcentrazione del TCE in funzione del tempo:
1) Concentrazione tricloroetilene dopo 10 anni di funzionamento della PAB;
2) Concentrazione tricloroetilene dopo 30 anni di funzionamento della PAB.

I risultati delle simulazioni numeriche mostrano che la stessa PAB dimensionata nel paragrafo precedente risulta essere efficace anche nel caso di adsorbimento multicomponente. La presenza contemporanea di PCE e TCE non compromette infatti il corretto funzionamento della barriera che anzi riesce ad operare efficacemente anche nella rimozione del TCE. Prendendo in considerazione i risultati delle simulazioni numeriche, rappresentati come curve di isoconcentrazione nel tempo (Figura 4), è possibile osservare l'evoluzione nel tempo del plume di TCE.

Esse evidenziano che per la rimozione dell'intero plume di TCE occorre un periodo di 25 anni, essendo il plume di inquinante meno esteso rispetto al PCE

Conclusioni

Le Barriere Permeabili Adsorbenti sono una delle tecnologie più efficaci e promettenti per il trattamento in situ delle acque sotterranee contaminate. Esse rappresentano una tecnologia di trattamento passiva in cui l'acqua è trattata sfruttando il suo naturale gradiente idraulico. Il materiale utilizzato è un solido adsorbente, in grado di catturare l'inquinante sulla sua superficie. Nel presente lavoro sono state messe in evidenza le caratteristiche principali, la classificazione secondo le modalità di utilizzo e la procedura per il corretto dimensionamento delle PAB.

Al fine di testarne l'efficacia, è stato analizzato un caso studio nel quale viene applicata una PAB per il trattamento depurativo di un acquifero, nel caso di contaminazione multipla da tricloroetilene (TCE) e tetracloroetilene (PCE). Gli obiettivi di tale studio sono stati rappresentati dalla verifica di efficacia della PAB nella cattura degli inquinanti in esame, valutando le concentrazioni degli stessi a valle del trattamento e durante un tempo di funzionamento dell'ordine delle decine di anni a partire dall'installazione. In particolare, si è voluto verificare se la PAB, efficace nel trattamento monocomponente (ipotizzando la presenza del solo PCE) risulta essere parimenti valida anche nel caso multicomponente (ipotizzando la simultanea presenza di PCE e TCE), rappresentativo di situazioni reali più comuni.

Il sito preso in esame è la discarica di Masseria del Pozzo-Schiavi sita nel comune di Giugliano in Campania. Al suo interno, dopo una preliminare analisi delle caratteristiche idrauliche, geologiche e di contaminazione della falda, è stato riscontrato un forte

inquinamento da PCE e da TCE. Per la rimozione di tali sostanze si è scelto di trattare il sito mediante PAB. La Barriera ottimale risultante, in grado di trattare il PCE, è una barriera continua, che penetra interamente lo spessore della falda (50 m), di lunghezza (L) pari a 900m, distante (E) 6m dal plume di inquinante, di spessore (W) pari a 3m e posizionata perpendicolarmente al flusso dell'acqua sotterranea per massimizzare l'efficienza del trattamento.

Dai risultati ottenuti si è potuto osservare che per entrambi gli inquinanti la stessa barriera riesce a ridurre il livello di concentrazione al di sotto dei limiti fissati dalla normativa vigente in tempi che vanno da 25 anni per il TCE a 60 anni per il PCE.

Di notevole interesse è quindi il risultato che in presenza di adsorbimento multicomponente la stessa PAB dimensionata per il trattamento del solo PCE riesce a trattare contemporaneamente anche il TCE, senza alcun aggravio di costi.

Bibliografia

I. Aglietto, A. Di Molfetta, R. Sethi, “ Barriere reattive Permeabili”, scheda tecnica, 1 gennaio-febbraio 2001, Ranieri Editore.

Erto A., Lancia A., Bortone I., Di Nardo A., Di Natale M., Musmarra D., “A procedure to design a Permeable Adsorptive Barrier (PAB) for contaminated groundwater remediation”, *Journal of Environmental Management* 92 (2011).

Di Nardo A. et al., “Studio del sito contaminato di Masseria del Pozzo-Schiavi nel comune di Giugliano in Campania. Considerazione quantitative sull'efficacia della tecnologia di bonifica pump and treat”, 2010.