Università degli studi di Napoli Federico II
Scuola Politecnica e delle Scienze di Base
Tesi di Laurea in
Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio
Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale

«Applicazione del ferro zerovalente nel trattamento delle acque»

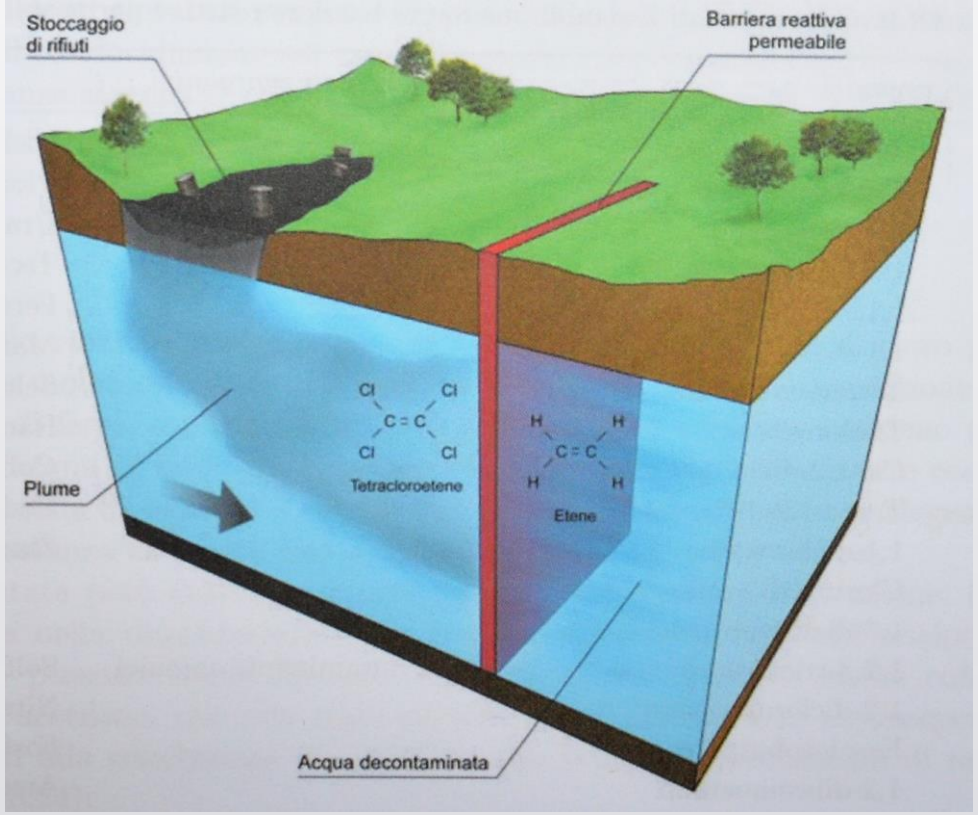
Relatore:
Prof. Ing.
Bruno de Gennaro

Candidato:
Luigi Esposito
matr: N49/228

Anno Accademico 2015-2016

La bonifica delle acque contaminate rappresenta oggi un obiettivo fondamentale, per garantire la salvaguardia delle risorse naturali e l'eliminazione di rischi inaccettabili per la salute umana e per l'ambiente.

Le **barriere reattive permeabili** sono una tecnologia di bonifica consolidata per intervenire su acquiferi contaminati, che ha generato, fin dagli anni '90 un notevole interesse.



Il nome della tecnologia è esplicativo delle sue modalità di funzionamento.

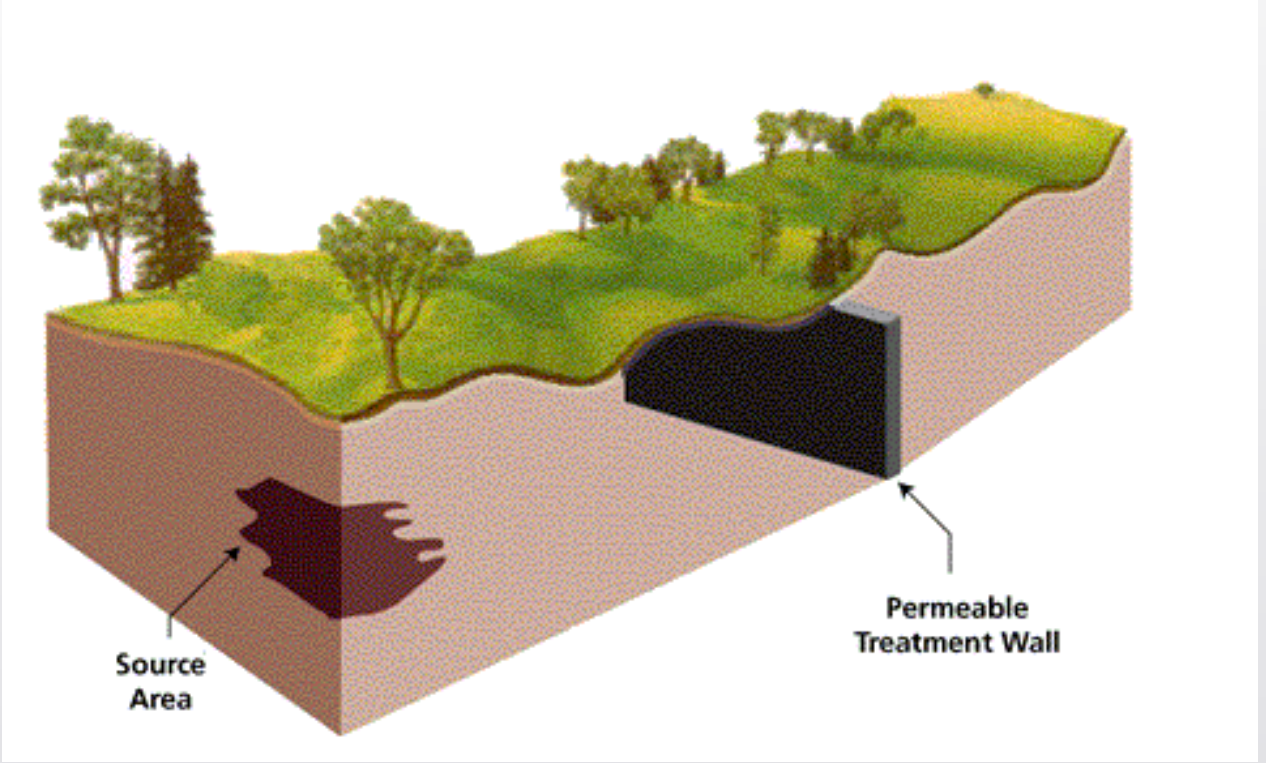
Barriera indica un ostacolo fisico alla diffusione degli inquinanti.

Permeabile indica la proprietà di lasciarsi attraversare dal plume

Reattiva indica la capacità, propria del materiale di riempimento, di reagire con i contaminanti.

PRB - Principio di funzionamento

Del materiale reattivo viene posto all'interno del sistema acquifero, in modo da essere attraversato dall'acqua contaminata che si muove per effetto del gradiente naturale. Le reazioni che si instaurano all'interno della barriera permeabile consentono di degradare o di immobilizzare il contaminante nella fase di attraversamento.

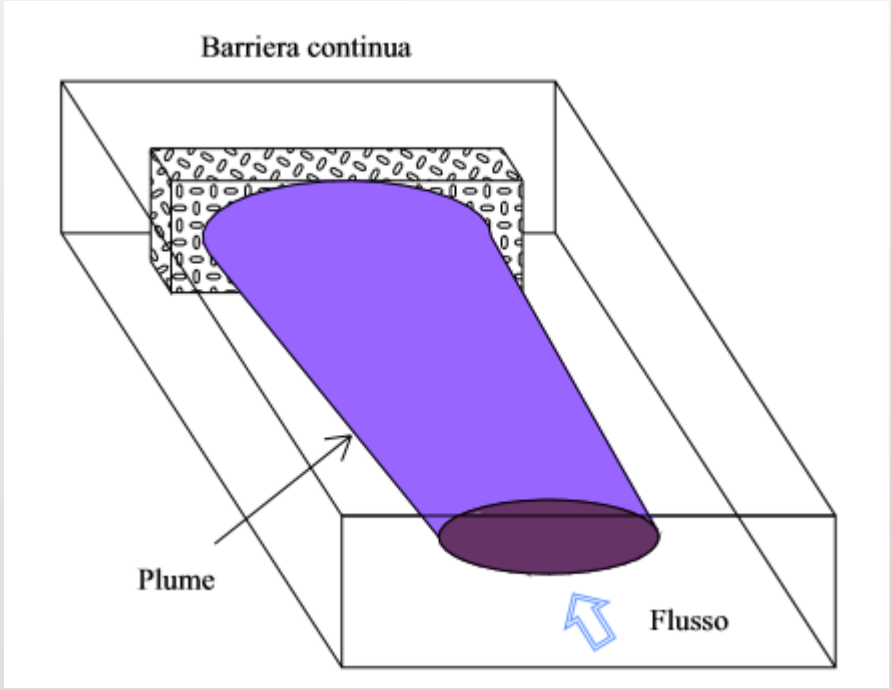


- l'impianto completamente interrato;
- è possibile trattare aree molto vaste;
- sistema passivo;
- dopo l'installazione, il sito torna ad essere fruibile;
- i costi di gestione sono ridotti.

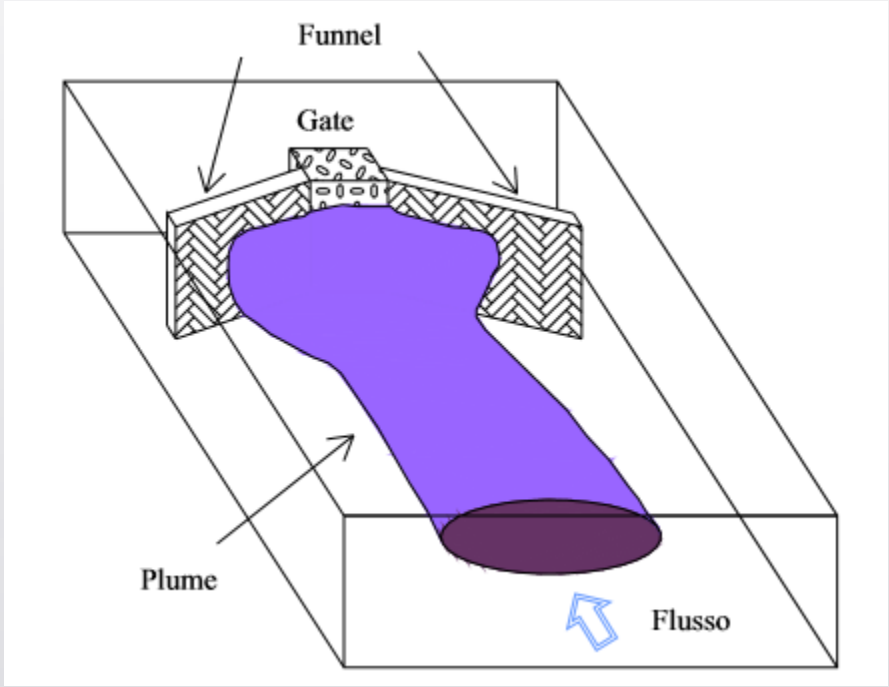
Tipologie di configurazione delle PRB

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

- (A) Sistema continuo



- (B) Funnel & Gate

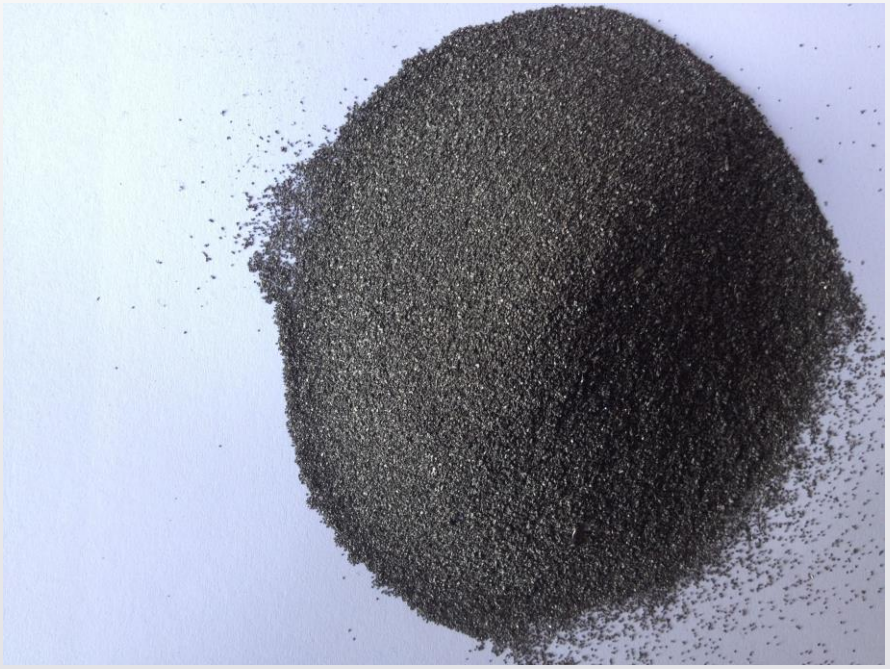


Requisiti dei materiali reattivi impiegati nelle PRB

- non deve rivelarsi potenziale fonte di contaminazione, originando reazioni chimiche indesiderate;
- deve essere stabile nel tempo e reperibile a costi bassi;
- deve essere costituito da particelle di dimensioni uniformi per evitare occlusioni negli spazi intergranulari;
- deve garantire sicurezza per i lavoratori;
- la conducibilità idraulica del mezzo reattivo deve essere maggiore o uguale a quella dell'acquifero per evitare fenomeni di diversione del flusso;

Il materiale reattivo più utilizzato nelle PRB è il **ferro zerovalente** granulare

Deriva dalla macinazione del ***proler*** ovvero da carcasse di automobili e apparecchiature meccaniche attentamente selezionate. Il ferro granulare è il metallo più a buon mercato disponibile e tra i meno costosi materiali reattivi in genere.



Caratteristiche:

- superficie dei granuli priva di strati ossidati;
- composizione in peso superiore al 95% di ferro zerovalente;
- range granulometrico compreso tra 0,1 – 4 mm;
- assenza di oli o altre sostanze.

Efficacia del ferro zerovalente

Principalmente il ferro zerovalente è utilizzato per decontaminare falde da solventi clorurati e solo secondariamente per bonificare acquiferi contaminati da sostanze inorganiche. (Tabella 1)

Tabella 1 *- Contaminanti trattabili mediante barriere reattive permeabili a ferro zerovalente (Di Molfetta et al. 2005)*

Composti organici		**Composti inorganici**	
Metani	Tetraclorometano Triclorometano Tribromometano	*Metalli in traccia*	Cromo Nichel Uranio Ferro Manganese Zinco Tecnezio Selenio Rame Cobalto Cadmio
Etani	Esacloroetano 1,1,2,2-tetracloroetano 1,1,1,2-tetracloroetano 1,1,1-tricloroetano 1,1,2-tricloroetano 1,1-dicloroetano 1,2-dibromoetano		
Eteni	Tetracloroetene Tricloroetene Cis-1,2-dicloroetene Trans-1,2-dicloroetene 1,1-dicloroetene Cloruro di vinile	*Contaminati anionici*	Solfati Nitrati Fosfati Arsenico
Propani	1,2,3-Tricloropropano 1,2-Dicloropropano		
Altri	Esaclorobutadiene Freon 11 Freon 113 Lindano		

I composti non trattabili con il ferro zerovalente appartengono alla classe dei **BTEX** e alcuni composti alifatici clorurati (Tabella 2).

Tabella 2 *- Contaminanti non trattabili mediante barriere reattive permeabili a ferro zerovalente (Di Molfetta et al. 2005).*

Composti organici	**Composti inorganici**
Diclorometano 1,2-dicloroetano Cloroetano Clorometano BTEX Idrocarburi petroliferi	Cloro Perclorato

Ad oggi non esistono dati sufficienti per valutare l'efficacia del Fe^0 per i materiali della tabella 3

Tabella 3 *– Contaminanti per cui non è nota la trattabilità mediante barriere reattive permaebili a ferro zerovalente (Di Molfetta et al. 2005).*

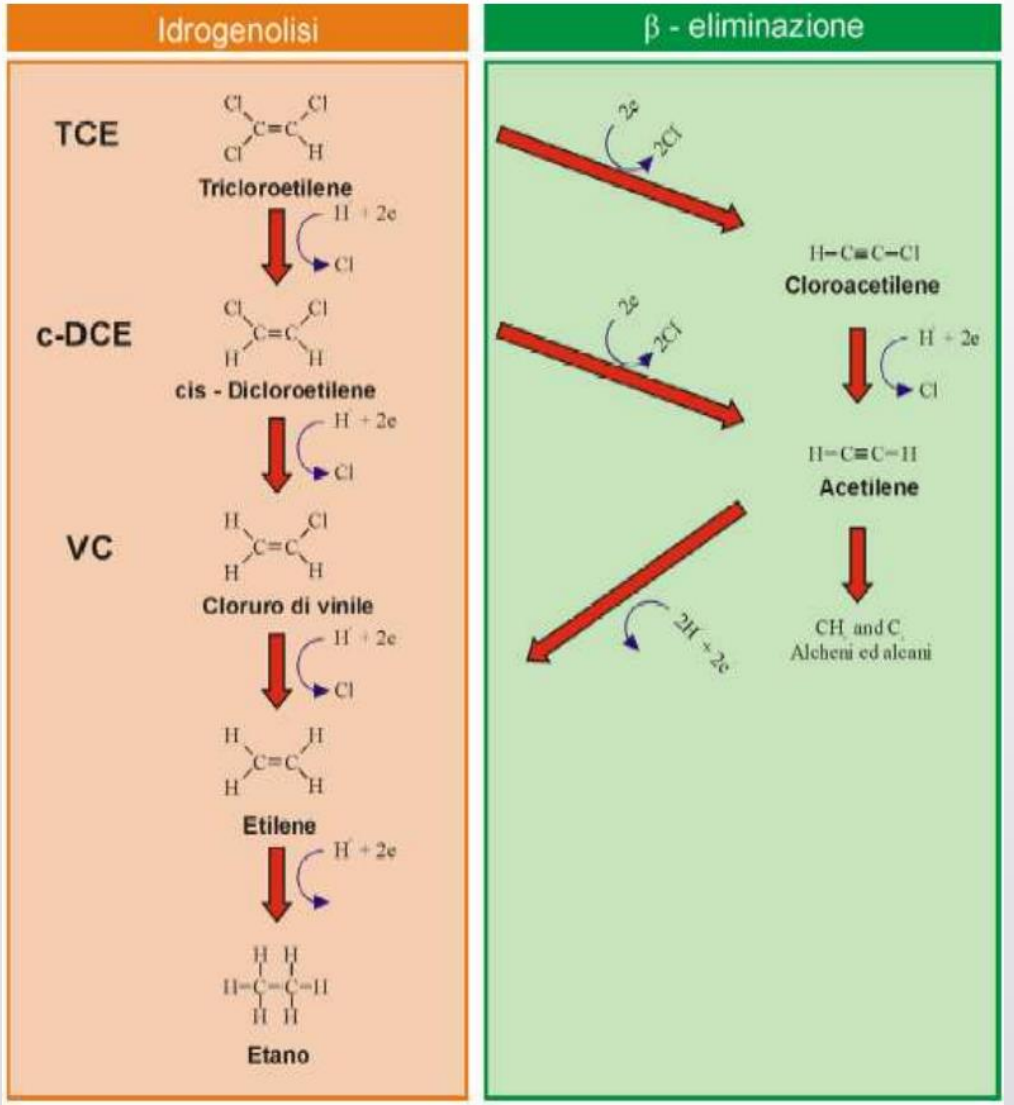
Composti organici	**Composti inorganici**
Clorobenzeni **Clorofenoli** **Alcuni pesticidi** **PCB**	**Mercurio**

Meccanismi di rimozione del TCE

Uno dei più comuni contaminanti organici è il tricloroetilene (**TCE**), che è molto utilizzato per il trattamento sgrassante dei metalli. Il ferro zerovalente funge da donatore di elettroni nei confronti del **TCE** e di altri contaminanti che vengono ridotti ad Etano.

I meccanismi di degradazione del tricloroetilene sono:

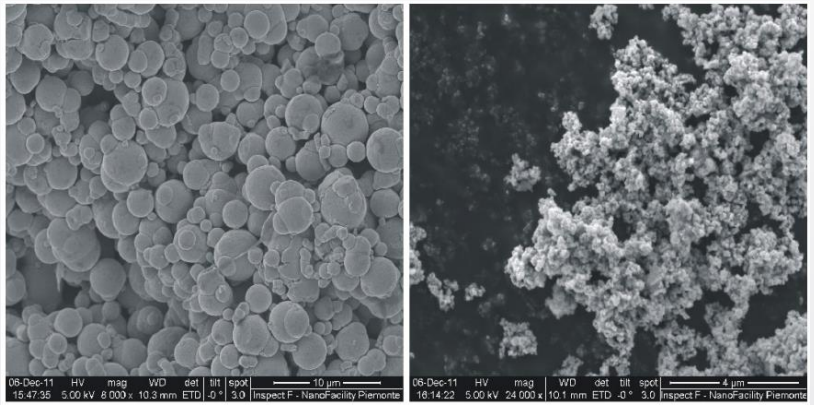
- ***idrogenolisi sequenziale***
- ***β-eliminazione riduttiva***



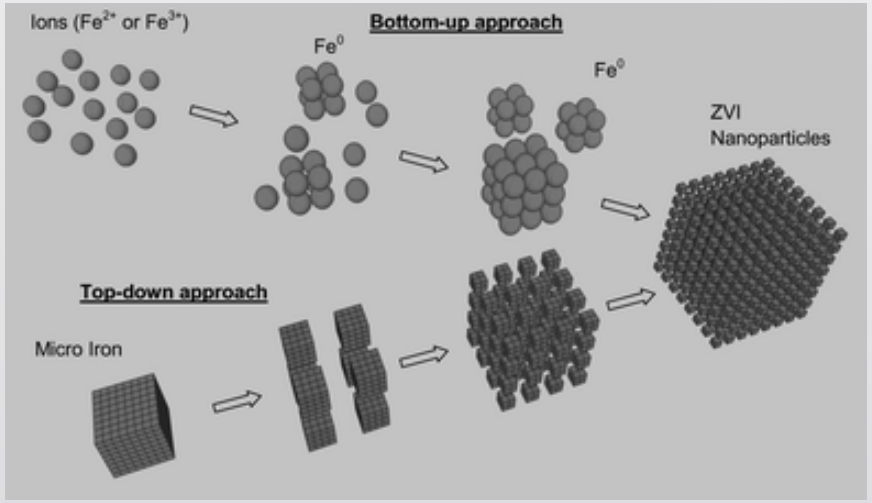
NZVI e MZVI

L'uso di micro e nanoparticelle di Ferro zerovalente (**MZVI** e **NZVI**, rispettivamente) si è dimostrato essere una delle tecniche più promettenti sviluppate negli ultimi anni per la bonifica di acquiferi contaminati.

I nanomateriali si ottengono attraverso due principali tecniche: **bottom-up** e **top-down**



MZVI 1-5 µm NZVI 5-100nm



- Le NZVI e MZVI sono significativamente più reattive delle particelle più grandi a causa della loro maggiore superficie specifica;
- La velocità di reazione delle nano e microparticelle di ferro zerovalente è 25-30 volte maggiore della velocità del ferro granulare;
- La capacità di assorbimento è molto più alta rispetto alle particelle più grandi.

Rimozione contaminanti con NZVI: Risultati (Karn et al. 2009)

Il nanoferro è stato sperimentato in vari paesi europei.

- Presso il sito Spolchemie nella Repubblica Ceca, le concentrazioni di contaminanti sono rimasti bassi per 6 mesi dopo il trattamento di NZVI, ma sono aumentate in seguito rispetto alla concentrazione originale.

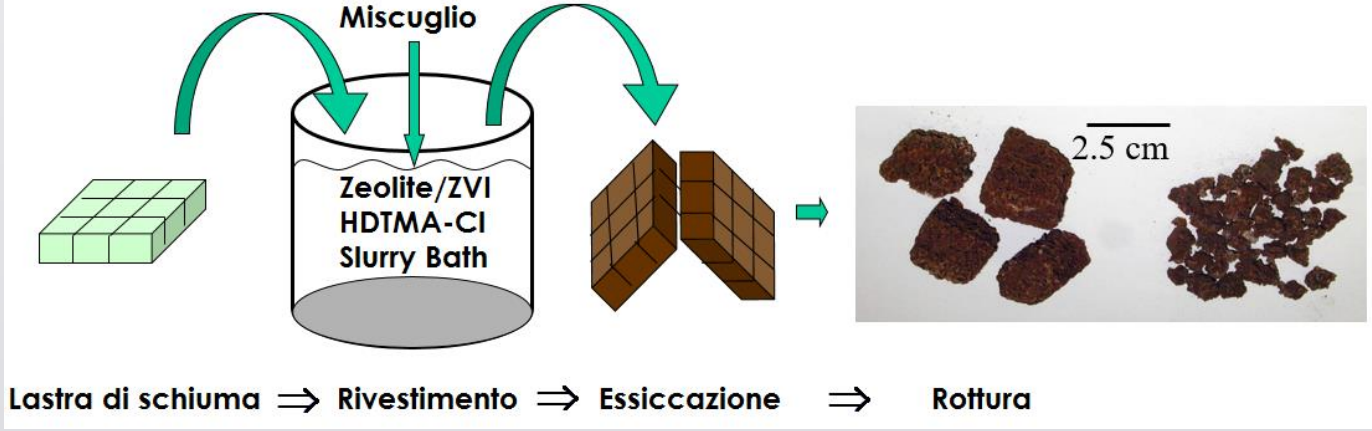
- Nel sito Kurivody (Repubblica Ceca), le concentrazioni di agenti contaminanti sono stati ridotti in modo permanente del 75-95% :
  - TCE da 1,500 mg / L a 100 mg / L
  - PCE da 2,500 mg / L a 500 mg / L
  - DCE da 1.000 mg / L a 250 mg / L.

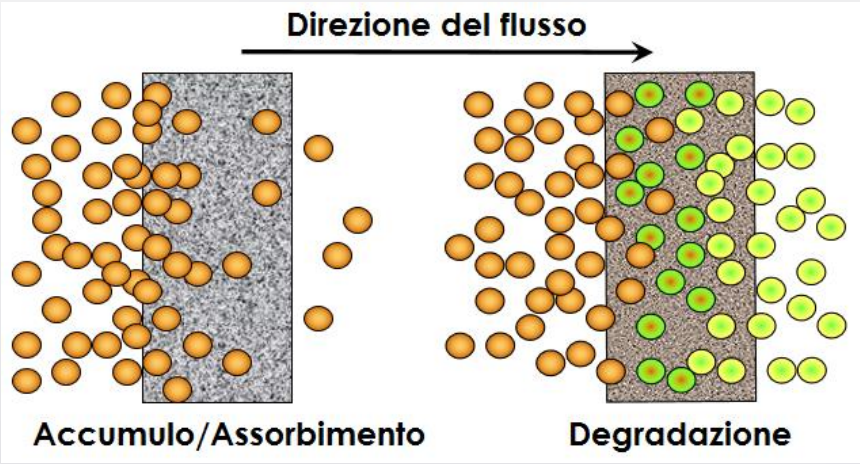
- La bonifica a Biella ha portato ad una riduzione del totale delle concentrazioni di solventi clorurati originali (20000-50000 mg / L) di circa il 20-50% entro 1 mese.

Zeoliti modificate con tensioattivo e ferro zerovalente

- L'**SMZ/ZVI** (Surfactant Modified Zeolite/Zero Valent Iron) è un materiale che è stato prodotto in laboratorio con l'intenzione di combinare gli effetti del ferro zerovalente (ZVI) e delle zeoliti modificate superficialmente con tensioattivi (SMZ) in modo da valutare la possibilità di fornirsi di un assorbente efficace ed economico sopratutto per la classe dei **BTEX**.

Zeolite (16.3% wt)	St. Cloud Mine, < 0.4 mm powder, 15.1 $m^2 g^{-1}$
ZVI (48.9% wt)	Peerless Metal, < 0.2 mm powder, 1.8 $m^2 g^{-1}$
HDTMA-Cl (0.7% wt)	Lonza Inc., 29-30% HDTMA-Cl in water
Silica Foam (34% wt)	Cercona of America, 22.9x22.9x2.5 cm slab, 2.4 $m^2 g^{-1}$





- Questo materiale combina meccanismi di assorbimento con meccanismi di degradazione degli inquinanti.

CONCLUSIONI

- Una barriera reattiva è un'alternativa economicamente e tecnicamente valida per il trattamento in situ di metalli e composti organici volatili nelle acque sotterranee, si può installare fino ai 36 m di profondità.

- Il ferro zerovalente ha mostrato di avere tutte le proprietà per essere impiegato con successo poichè è risultato:
  - a basso impatto ambientale;
  - permeabile, con una conducibilità idraulica dell'ordine di 10^{-2} cm/s;
  - altamente reattivo nei confronti degli inquinanti, in particolare per il TCE ha fatto registrare un'efficienza di rimozione maggiore del 98% alle concentrazioni testate.

- Le NZVI e MZVI presentano una maggiore reattività rispetto al ferro granulare tuttavia molti studi hanno dimostrato che tali particelle disperse in acqua sono dotate di scasa stabilità colloidale e mobilità nel mezzo poroso sia a scala di laboratorio sia in campo.

- Anche le SMZ/ZVI hanno mostrato delle buone capacità di assorbimento e un costo relativamente basso rispetto ad altri supporti, ma probabilmente non sono ancora tra le migliori opzioni per la potabilizzazione.

GRAZIE PER L'ATTENZIONE